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

SELÜLOZ ESASLI KARBON LİF ÜRETİMİNDE ISIL KARARLILIK VE KARBONİZASYON AŞAMALARININ YERİNE GETİRİLMESİ

Hazırlayan
Abdullah GÜL

Danışman
Prof. Dr. İsmail KARACAN

Yüksek Lisans Tezi

Ocak 2014
KAYSERİ

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

SELÜLOZ ESASLI KARBON LİF ÜRETİMİNDE ISIL KARARLILIK VE KARBONİZASYON AŞAMALARININ YERİNE GETİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazırlayan
Abdullah GÜL

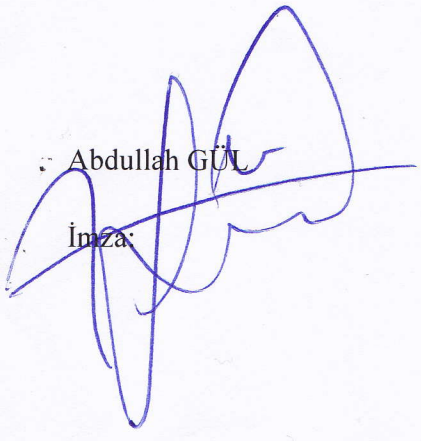
Danışman
Prof. Dr. İsmail KARACAN

Bu çalışma; Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimi tarafından FLY-2013-4770 kodlu proje ile desteklenmiştir.

Ocak 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.



Abdullah GÜL

İmza:

YÖNERGEYE UYGUNLUK

"Selüloz esaslı karbon lif üretiminde ısıl kararlılık ve karbonizasyon aşamasının yerine getirilmesi" adlı Yüksek Lisans tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Abdullah GÜL

Danışman

Prof. Dr. İsmail KARACAN

Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Abdulkadir BİLİŞİK

Prof. Dr. İsmail KARACAN danışmanlığında **Abdullah GÜL** tarafından hazırlanan **"Selüloz esaslı karbon lif üretiminde ısıl kararlılık ve karbonizasyon aşamasının yerine getirilmesi"** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

23/01/2014

(Tez savunma sınav tarihi yazılacaktır.)

JÜRİ:

Danışman :Prof. Dr. İsmail KARACAN

Üye :Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Üye :Yrd. Doç. Dr. Asım DAVULCU

ONAY:
Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 28/01/2014 tarih ve 2014/05-09 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

28 / 01 / 2014

Prof. Dr. Kâzım KEŞLİOĞLU

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sürecinde tüm bilgi ve deneyimini benimle paylaşan, destek ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. İsmail KARACAN'a teşekkür ederim. Tez çalışmalarımın yürütülmesinde deneyimlerinden dolayı Kemal Şahin TUNÇEL ve Levent ERZURUMLUOĞLU'na teşekkür ederim. Burada olmamı sağlayan ve eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatım boyunca minnettar kalacağım sevgili ailem; annem Gülnaz GÜL, babam Kadir GÜL ve kardeşlerime en içten sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Raman çalışmasında yardım eden Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN hocama, Bozok Üniversitesi Kimya Bölümü araştırma görevlisi Hatice ARI ve desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. İsmail TİYEK'e teşekkür ederim.

Son olarak merkez laboratuvarda gerçekleştirilen ölçümlerde emeği geçen ve dikkatli ölçümleri ile çalışmamın sonuca ulaşmasında katkıları olan Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma ve Uygulama Merkezi uzmanlarına da teşekkür ederim.

Abdullah GÜL

Kayseri, Ocak 2014

KARBON LİF ÜRETİMİNDE ISIL KARARLILIK VE KARBONİZASYON AŞAMALARININ YERİNE GETİRİLMESİ

Abdullah GÜL
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Ocak 2014
Danışman: Prof. Dr. İsmail KARACAN

ÖZET

Bu çalışmada rejenere selüloz esaslı viskoz rayon lifi karbon lif üretiminde hammadde olarak kullanılmıştır. Selülozun ekonomik değeri, elde edilebilirliğindeki kolaylık, çevreci yapısı ve işlenilebilirlik açısından karbon lif üretiminde son derece önemli bir konuma getirmektedir. Selüloz lifi ilk aşamada kimyasal işlemle emdirme yapılmış ve daha sonra hava ortamında stabilizasyon işlemine tabi tutularak karbonizasyon işlemine hazır hale getirilmiştir. Emdirilecek kimyasal madde olarak % 3 fosforik asit ve % 4 borik asit karışımı kullanılmıştır. Kimyasal işlemden sonra hava ortamında 150, 175, 200, 225 ve 250 °C sıcaklıklarında 30 dakika bekletme süreleri ile stabilizasyon işlemi yapılmıştır. Stabilizasyon işlemlerinde amaç numunelerin daha sonra yapılacak karbonizasyon sıcaklıklarına dayanıklı hale getirilmesidir. Ayrıca stabilizasyon aşamasında 150 °C'den 250 °C'ye kadar oksijen ortamındaki sıcaklıklarda, viskoz rayon lifine borik asit- fosforik asit karışımı emdirilerek stabilizasyon işleminden sonra yapı ve özelliklerindeki değişimler test edilmiştir. Bu test işlemleri; lif kalınlığı, iplik numarası, X-ışını difraksiyonu, termal analiz (DSC ve TGA), yoğunluk, mukavemet analizi ve IR spektroskopi çalışmalarıdır. Test işlemlerinden elde edilen tüm sonuçlar gösterdi ki stabilizasyon sıcaklığı viskoz rayon liflerinin karbonizasyon öncesi stabilize olmasında önemli bir etkiye sahiptir. Stabilizasyon sıcaklık artışı ile yanmaya karşı direnç artmış ve renk değişimleriyle birlikte iplik numara değerleri ve lif kalınlık değerlerinde azalma görülmüştür.

DSC analizi borik asit-fosforik asit karışımının emdirilmesiyle termal stabilizasyonun arttığını ve selüloz yapısında bulunan hidroksil gruplarını bloke ederek uçucu ürünlerin oluşmasını engellediğini göstermiştir. TGA termogramları artan stabilizasyon sıcaklık değerlerinde karbon verimindeki artışı göstermiştir. X-ışını difraksiyonu analizi selüloz II kristal yapısının stabilizasyon sıcaklığının artması ile beraber kaybolduğunu ve amorf

bir yapının ortaya çıktığını göstermiştir. Kristal yapının kaybolma nedeni ise moleküller arası hidrojen bağlarının giderek kaybolmasındandır. IR spektrumları ise eş zamanlı olarak meydana gelen hidroksil gruplarının uzaklaşması ve su uzaklaşması reaksiyonlarının kısmı olarak molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının kaybolmasının devam ettiğini göstermektedir. Aynı zamanda IR veri analizi X-ışını difraksiyonu ölçümlerinden elde edilen sonuçlar ile uyumlu olarak stabilizasyon sıcaklığının artması ile selüloz II kristal yapısının dağıldığını göstermektedir. Stabilizasyon sıcaklığının ilerlemesi ile C=C bağlarının oluşumu sonucu ortaya çıkan çapraz bağlı yapının varlığı IR analizleri ile teyit edilmiştir. Karbonizasyon aşaması paslanmaz ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı numune tutucu üzerine gergin bir şekilde stabilizasyon numunesinin sarılarak 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C sıcaklıklarda 30 dakika bekletme sürelerinde 2 °C/dakika ısıtma adımları ile yapılmıştır. Karbonizasyonda 600 °C'den 1000 °C'ye kadar oksijensiz ortamda 250 °C sıcaklıkta yapılan stabilizasyon numunesinin karbonizasyon sonrası oluşan karbon lifinin yapı ve özelliklerindeki değişimler test edilmiştir. Karbonizasyon işlemlerinden sonra numuneler üzerinde lif kalınlığı, iplik numarası, mukavemet, yoğunluk, X-ışını difraksiyonu, Raman spektroskopisi çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca karbonizasyon sonucu elde edilen numunelerin yüzey analizleri ise Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ile yapılmıştır.

Test işlemlerinden elde edilen sonuçlar karbon lif üretiminde gerçekleştirilecek olan karbonizasyon sıcaklığının nihai ürün özelliğine önemli bir etki ettiği gösterilmiştir. Karbonizasyon işlemleri sırasında iplik numara ve lif kalınlık değerlerinde azalmaların devam ettiği, mukavemet ve lif yoğunluk değerlerinde ise karbonizasyon sıcaklığının artması ile arttığı görülmüştür. SEM çalışmalarından elde edilen görüntülerde karbon lif yüzey görüntüsünde mükemmel bir düzgünlük olduğu gözlemlenmiştir. Bu test yöntemlerine ek olarak karbon liflerin yapısal değişimlerini daha detaylı analiz etmek için X-ışını difraksiyonu ile beraber Raman spektroskopi çalışmaları da yapılmıştır. Raman spektroskopi çalışmasından elde edilen hesaplamalarda karbon lifin grafit tabakalarının yapısı hakkında daha detaylı sonuçlar alınmıştır. X-ışını difraksiyonu analizlerine göre grafit katmanlarının karbonizasyon sıcaklığının artması ile tabakaların birbirine daha da yakınlaştığı ve grafit katman sayısının az da olsa arttığı görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Karbon Lif, Selüloz, Stabilizasyon, Karbonizasyon, Termal Analiz, IR Spektroskopisi, X-ışını difraksiyonu, Raman Spektroskopisi

THERMAL STABILIZATION AND CARBONIZATION STAGES IN THE PRODUCTION OF CELLULOSE BASED CARBON FIBER

Abdullah GÜL
Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
MSc Thesis, January 2014
Supervisor: Prof. Dr. İsmail KARACAN

ABSTRACT

In this study, regenerated cellulose based viscose rayon fibers were used as a precursor in the production of carbon fiber. Economic value, reproducibility, ecological aspects and easy processability make viscose rayon fibers very important as a carbon fiber precursor. First of all, cellulose fibers are impregnated with a chemical and afterwards stabilized in an oxygen containing atmosphere. After the stabilization stage, carbonization step is carried out. 3 % phosphoric acid and % 4 boric acid combination was used for the immersion process. After the impregnation stage, samples were stabilized in air at 150-175-200-225-250 °C for 30 minutes. The aim with the stabilization stage was to make the samples withstand high carbonization temperatures.

Also in this study, the role of boric acid–phosphoric acid (BA– PA) impregnation and oxidation on the structure and properties of viscose rayon fibers was examined in air at temperatures ranging from 150 to 250 C. The results obtained from the measurements of fiber thickness, linear density, X-ray diffraction, thermal analysis (DSC and TGA), the density of fiber, stress analysis and infrared spectroscopy showed that oxidation temperature had a significant effect on the structure and properties of oxidized viscose rayon fibers. Physical changes were characterized by fiber thickness and linear density values together with color variations and improved burning behavior with increasing oxidation temperature.

The DSC analysis showed that BA– PA impregnation improved thermal stability and prevented the evolution of volatile by-products by blocking the primary hydroxyl groups. TGA thermograms showed an improvement in the char yields. X-ray diffraction analysis showed the progressive loss of cellulose II crystalline structure caused by the decrystallization process initiated by the gradual loss of intermolecular hydrogen bonds. Analysis of IR spectra revealed gradual and continuous loss of

intramolecular and intermolecular hydrogen bonding as part of the simultaneously occurring dehydrogenation and dehyroxylation reactions. Analysis of IR data also demonstrated the disturbance of the cellulose II crystalline structure with increasing oxidation temperature in agreement with the results obtained from X-ray diffraction analysis. The formation of C=C bonds attributed to the crosslinked ladder-like structure was also confirmed by the IR spectra.

Carbonization was carried out by wrapping the stabilized samples under tension on a specially designed and made stainless steel sample holder. Carbonization process was performed in nitrogen atmosphere at temperatures of 600-700-800-900-1000 °C and a heating rate of 2 °C/min was used. During the carbonization step, a dwell time of 30 min was employed. After the carbonization process, the samples was subjected to fiber thickness, linear density, tensile testing, density, X-ray diffraction and Raman spectroscopy measurements. Morphological examination of the samples was performed using Scanning Electron Microscopy images. The results obtained from the measurements of fiber thickness, linear density, mechanical testing, density, X-ray diffraction and Raman spectroscopy showed that carbonization temperature had a significant influence on the structure and properties of viscose rayon based carbon fibers. Physical changes were characterized by decreasing fiber thickness and linear density values with increasing carbonization temperature. Mechanical properties in terms of tensile strength and tensile modulus increased with increasing carbonization temperature, Density values also showed a continuous increase with increasing carbonization temperature. X-ray diffraction and Raman spectroscopy showed distinct structural transformations with increasing carbonization temperature. X-ray diffraction results showed continuous reduction in the interlayer distances between graphite planes and an increase in the thickness of the graphite layers with increasing carbonization temperature.

Key words: Carbon Fiber, Cellulose, Stabilization, Carbonization, Thermal Analysis, Infrared Spectroscopy, X-ray diffraction, Raman Spectroscopy.

İÇİNDEKİLER

SELÜLOZ ESASLI KARBON LİF ÜRETİMİNDE ISIL KARARLILIK VE KARBONİZASYON AŞAMALARININ YERİNE GETİRİLMESİ

Sayfa

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI ii

YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI iii

KABUL VE ONAY SAYFASI İv

TEŞEKKÜR v

ÖZET vi

ABSTRACT ix

İÇİNDEKİLER xi

KISALTMALAR xvii

ŞEKİLLER LİSTESİ xviii

TABLOLAR LİSTESİ xx

GİRİŞ…… **1**

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Karbon…….. 4

1.1.1. Karbonun Kristal Formları…..……..... 4

1.1.2. Karbon kaynakları……..… 5

1.2. Karbon Lifi (Carbon Fiber) Nedir……...……..… 5

1.2.1. Karbon Lifinin Tarihi Gelişimi……..… 6

1.3. Karbon Lif Üretimi……..… 7

1.3.1. Karbon Lif Üretim Aşamaları……..... 8

1.3.1.1. Stabilizasyon (Oksidasyon veya Termal Kararlılık)……..…. 8

1.3.1.2.	**Karbonizasyon (Karbonlaşma)……..…**	**9**
1.3.1.3.	**Grafitizasyon (Grafitleşme)……**	**10**
1.4.	**Karbon Lif Hammaddeler……..…….…….…….**	**11**
1.4.1.	**PAN Esaslı Karbon Lif Üretimi…….…….……**	**13**
1.4.2.	**Pitch (Zift) Esaslı Karbon Lif Üretimi…….…..……**	**14**
1.4.2.1.	**İzotropik Zift…….…….…….**	**17**
1.4.2.2.	**Anizotropik (Mezofaz) Zift…….……**	**18**
1.4.3.	**Viskoz Rayon Esaslı Karbon Lif Üretimi…….…**	**18**
1.4.3.1.	**Viskoz Rayondan Karbon Lif Üretme Aşamaları……**	**21**
1.4.3.1.1.	**Viskoz Rayonun Stabilizasyonu…….……**	**21**
1.4.3.1.2.	**Viskoz Rayonun Karbonizasyonu…….……**	**25**
1.5.	**Karbon Lifinin Sınıflandırılması……..…….…….**	**26**
1.5.1.	**Karbon Lifinin Özelliklerine Göre Sınıflandırma……..…….**	**26**
1.5.2.	**Uygulanan Son Isıl İşlem Sıcaklığına Göre Sınıflandırma…….**	**26**
1.6.	**Stabilizasyon ve Karbonizasyon Aşamalarını Etkileyen Faktörler……...…….……...**	**26**
1.6.1.	**Stabilizasyon Aşamasını Etkileyen Faktörler…….…….**	**26**
1.6.2.	**Karbonizasyon Aşamasını Etkileyen Faktörler…….……...**	**28**
1.7.	**Karbon Lifinin Mikro Yapısı……..…….…….**	**30**
1.7.1.	**Karbon Lifinin Grafit Yapısı……..……**	**35**
1.8.	**Karbon Lifinin Mekanik Özellikleri……...……..…….**	**37**
1.9.	**Karbon Liflerin Kullanım Alanları……..…….…….**	**42**
1.9.1.	**Uçak Sanayisinde Kullanımlar…….…….**	**42**
1.9.2.	**Uzay Sanayisinde Kullanımlar…….…….**	**44**
1.9.3.	**İnşaat Sektöründeki Kullanımlar……..…….**	**44**
1.9.4.	**Otomotiv Sanayi ve Raylı Sistem Taşımacılığındaki Kullanımlar..**	**45**
1.9.5.	**Sportif Malzemelerdeki Kullanımlar……..……...**	**45**
1.9.6.	**Enerji Alanındaki Kullanımlar…….……**	**47**
1.9.7.	**Elektronik Alanlardaki Uygulamalar……..……..**	**47**
1.10.	**Karbon Lifinin Gelecekteki Yeri……..…….…….**	**47**
1.11.	**Karbon Lif Piyasası……..……..…….**	**49**
1.12.	**Karbon Lif Üreticileri…….…….**	**50**

1.13.	**Selüloz…..……**	**52**
1.13.1.	**Selüloz Maddesinin İç Yapısı…….……**	**54**
1.13.2.	**Selülozun Özellikleri…….……...**	**56**
1.13.3.	**Selülozun Kimyasal Yapısı…….……**	**58**
1.14.	**Rejenere (Yarı-Yapay) Lif ve Tarihsel Gelişimi……**	**60**
1.14.1.	**Rejenere Selüloz Lifleri Hakkında Bilgi…….……...**	**62**
1.14.2.	**Rejenere Liflerin Sınıflandırılması…….……...**	**64**
1.14.3.	**Rejenere Selüloz Lif Üretimi……..……**	**65**
1.14.3.1.	**Viskoz Yöntemi……..……..**	**66**
1.14.3.1.1.	**Yaş Çekim Yöntemi…….……**	**66**
1.14.3.1.2.	**Yaş Çekim Yöntemi ile Viskoz Üretimi…….……**	**67**
1.14.3.2.	**Bakır Yöntemi…….……**	**68**
1.14.3.3.	**Nitrat Yöntemi…….……**	**69**
1.14.3.4.	**Başlıca Rejenere Selüloz Lif Çeşitleri…….……...**	**69**
1.15.	**Modifiye Rejenere Selülozik Lifler…….……..……**	**69**
1.15.1.	**Yüksek Yaş Modüllü Rayon (Modal)…….……...**	**70**
1.15.1.1.	**Polinoz Lifi……..……..**	**70**
1.15.1.2.	**HWM (High Wet Modulus) Lifi…….……**	**71**
1.15.2.	**Asetat Lifleri…….……**	**71**
1.15.3.	**Viskoz Lifi (CV)……..…….……**	**72**
1.15.3.1.	**Viskoz Liflerinin Özellikleri……..……..**	**73**
1.15.3.2.	**Viskoz Lifinin Fiziksel Özellikleri…….……**	**75**
1.15.3.3.	**Viskoz Liflerinin Kimyasal Özellikleri…….……**	**79**
1.15.3.4.	**Viskoz Royonun Kullanım Alanları…….……..**	**80**

2. BÖLÜM
METERYAL VE YÖNTEM

2.1.	**Materyal……**	**82**
2.2.	**Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar……**	**82**
2.2.1.	**Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)……**	**82**
2.2.2.	**Termogravimetrik Analiz (TGA)……...**	**83**
2.2.3.	**Fourier Transform Infra-red Spectrometresi (FT-IR)……**	**84**

2.2.4.	**Raman Spektrofotometresi……**	**85**
2.2.5.	**XRD Cihazı ve Çalışma Prensibi (X-Işını Toz Kırınımı Cihazı…..**	**85**
2.2.6.	**Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)……**	**86**
2.2.7.	**Mukavemet Test Cihazı……..**	**87**
2.2.8.	**Yoğunluk Kolonu……**	**88**
2.2.9.	**Karbon Tüp Fırını……..**	**88**
2.2.10.	**Diğer Cihazlar……..**	**89**
2.2.10.1.	**Optik Mikroskop……**	**89**
2.2.10.2.	**Çıkrık……**	**91**
2.2.10.3.	**Elektronik Hassas Terazi……**	**91**
2.2.10.4.	**Etüv……...**	**92**
2.2.10.5.	**Stabilizasyon (Isıl işlem) Fırını……...**	**93**
2.3.	**Yöntem ve Deneysel Çalışmalar……**	**93**
2.3.1.	**DSC Deneyleri……**	**93**
2.3.2.	**TGA Deneyleri……**	**95**
2.3.3.	**SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) Deneyleri……..**	**105**
2.3.4.	**Mukavemet Deneyleri……**	**106**
2.3.5.	**Yoğunluk Deneyleri……**	**108**
2.3.6.	**Karbonizasyon Deneyleri……**	**110**
2.3.7.	**Deneysel Çalışma……**	**111**
2.3.7.1.	**Ham Viskoz Rayon Lifinin Kimyasal İşlem Öncesi Yapılan Çalışma……..**	**111**
2.3.7.2.	**Fosforik Asit (H_3PO_4), Borik Asit ($B(OH)_3$) Karışımı İle Yapılan Kimyasal İşlem……**	**111**

3. BÖLÜM
BULGULAR

3.1.	**Ham Numune Çalışmaları……..**	**115**
3.1.1.	**Ham Viskoz Rayon İplik Numarasının Belirlenmesi……...**	**115**
3.1.2.	**Ham Viskoz Rayon Lif Kalınlığının Belirlenmesi……**	**116**
3.1.3.	**Ham Viskoz Rayon İplik Mukavemetinin (Mekanik Özellik)**	

	Belirlenmesi…….	**119**
3.1.4.	**Ham Viskoz Rayon DSC Çalışması……**	**121**
3.1.5.	**Ham Viskoz Rayon TGA Çalışması…….**	**122**
3.1.6.	**Ham Viskoz Rayon X-RD Çalışması……**	**123**
3.1.7.	**Ham Viskoz Rayon FT-IR Çalışması……**	**124**
3.1.8.	**Ham Viskoz Rayon Yoğunluk Çalışması…….**	**127**
3.1.9.	**Ham Viskoz Rayon SEM Çalışması…….**	**129**
3.2.	**Ham Viskon Rayon Lifi Üzerine Yapılan Kimyasal İşlem Çalışma…….**	**130**
3.3.	**% 3 Fosforik Asit - % 4 Borik Asit Setine Ait Stabilizasyon Çalışmaları……**	**130**
3.3.1.	**İplik Numara Tayini Çalışması…….**	**131**
3.3.2.	**Lif Kalınlığı Belirleme Çalışması……...**	**132**
3.3.3.	**Numunelerin Renk Değişimi Çalışması……**	**133**
3.3.4.	**Yakma Testi Çalışması……**	**134**
3.3.5.	**Mukavemet Testi Çalışması……**	**135**
3.3.6.	**DSC Çalışması…….....**	**138**
3.3.7.	**TGA Çalışması……**	**140**
3.3.8.	**X-Işını Difraksiyon Çalışması……**	**143**
3.3.9.	**FT-IR Çalışması……...**	**147**
3.3.10.	**Yoğunluk Çalışması……**	**152**
3.3.11.	**SEM Çalışması……**	**153**
3.4.	**% 3 Fosforik asit - % 4 Borik Asit Setine Ait Karbonizasyon Çalışmaları……**	**155**
3.4.1.	**İplik Numara Tayin……**	**155**
3.4.2.	**Lif Kalınlığı Belirleme……**	**157**
3.4.3.	**Mukavemet Çalışması……**	**158**
3.4.4.	**XRD Çalışması……**	**160**
3.4.5.	**Raman Çalışması……**	**163**
3.4.6.	**Yoğunluk Çalışması……**	**166**
3.4.7.	**Porozite (gözeneklik) Değerinin Belirlenmesi……...**	**167**

3.4.8. SEM Çalışması……. 168

4. BÖLÜM
TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma ve Sonuçlar……... 170
4.2. Öneriler……. 175

KAYNAKLAR……. 176
EKLER……. 185
ÖZGEÇMİŞ…….. 227

KISALTMA ve SİMGELER

SEMBOL	ANLAMI
PAN	Poliakrilonitril
PD	Polimerleşme derecesi
OP	Ortalama polimerizayon derecesi
TGA	Termogravimetrik analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
FT-IR	Fourier dönüşümlü İnfrared spektroskopi
XRD	X-ışını difraksiyonu
SEM	Taramakı elektron mşkroskobu
HM	Yüksek modül
HT	Yüksek gerilme
P	Porozite
Å	Angström
NMMO	N-metilmorfolin-N-oksit
CV	Viskon lifi
HWM	Yüksek yaş modül
BPO_4	Borfosfat
L_C	Kristalite yüksekliği
I_G	Grafit (düzenli) pik
I_D	Amorf (düzensiz) pik
µm	Mikrometre
PA	Fosforik Asit
BA	Borik Asit

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Karbon atomuna ait fiziksel özellikler ……..…….	3
Tablo 1.2.	Çeşitli hammaddelerden üretilen karbon liflerin verimi …..……..	12
Tablo 1.3.	Üç ham madde için elde edilen mekanik özellikleri ……..……...	**13**
Tablo 1.4.	Karbon lifinin sınıflandırılması ……..……	**26**
Tablo 1.5.	Karbon liflerinin genel özellikleri …….……	**37**
Tablo 1.6.	Takviye amacıyla sık kullanılan bazı liflerin ve metallerin çekme dayanımı ve çekme modülleri ……..……..	**38**
Tablo 1.7.	PAN esaslı karbon liflerinin mekanik özellikleri ……..…….	**38**
Tablo 1.8.	Zift esaslı karbon liflerinin mekanik özellikleri ……..……...	**39**
Tablo 1.9.	Çeşitli hammaddelerden üretilen karbon liflerin özellikleri ….…….	**40**
Tablo 1.10.	Karbon liflerinin karakteristikleri ve kullanım alanları …….……	**42**
Tablo 1.11.	Yıllara göre metrik ton biriminden küresel karbon lif üretim miktarları ……..……..	**49**
Tablo 1.12.	Uzay-havacılık, endüstriyel ve tüketici açısından karbon lif tüketimi …….…….	**50**
Tablo 1.13.	Selülozun formları ve birim hücre boyutları ……..……	**57**
Tablo 1.14.	Rejenere selülozik liflerin sınıflandırılması ……..…….	**64**
Tablo 1.15.	Çeşitli selülozik liflerin lif özelliklerinin karşılaştırılması ….……...	**75**
Tablo 2.1.	Numunelere ait mukavemet işlem parametreleri …….……..	**107**
Tablo 2.2.	Kimyasal işlem parametreleri …….……...	**112**
Tablo 3.1.	Ham viskoz rayonun karbonizasyon işlem basamakları …….....	**115**
Tablo 3.2.	Ham viskoz rayon iplik numarasının belirlenmesi …….....	**116**
Tablo 3.3.	Ham viskoz rayon lif kalınlık ölçüm değerleri …….…….	**118**
Tablo 3.4.	Ham viskoz rayon mukavemet ölçüm değerleri …….…...	**120**
Tablo 3.5.	Ham viskoz rayon lifinin X-ışını yansımalarının eğri analizi pik parametreleri …….…….	**124**
Tablo 3.6.	Ham viskoz rayon lifine ait IR analiz sonucu elde edilen piklerin moleküler titreşimlerinin tanımlanması …….……	**127**
Tablo 3.7.	Ham viskoz rayon numunelerinin yoğunluk değerleri ……..…….	**128**
Tablo 3.8.	Stabilizasyon numunelerinin iplik numaraları ……..…….	**131**
Tablo 3.9.	Stabilizasyon numunelerinin lif kalınlık değerleri ……..…....	**132**

Tablo 3.10. Ham ve stabilizasyon numunelerine ait yakma testleri ……..…… **135**

Tablo 3.11. Stabilizasyon numunelerinin yoğunluk değerleri …….……. **153**

Tablo 3.12. Karbonizasyon numunelerinin iplik numaraları …….….... **156**

Tablo 3.13. Karbonizasyon numunelerinin lif kalınlık değerleri ……..…… **157**

Tablo 3.14. Karbonizasyon numunelerinin XRD çalışmalarının pik çözümlemeleri ……...…….. **161**

Tablo 3.15. Karbonizasyon numunelerinin Raman grafiklerinden elde edilen I_D/I_G oranları …….……. **165**

Tablo 3.16. Karbonizasyon numunelerinin yoğunluk değerleri ……..…….. **166**

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Karbon atomunun bağ yapısının örneklendirilmesi……	3
Şekil 1.2.	Karbonun kristalin formları a) Elmas, b) Grafit, c) Altıgen elmas, d-f) Fulleren, g) Amorf karbon, h) Karbon nanotüp……..…	4
Şekil 1.3.	Karbon lifi ve kumaşı…….……....	5
Şekil 1.4.	Karbon lifinin birim hücresi……	6
Şekil 1.5.	Selülozik hammaddeli karbonizasyon üzerine yayınlanmış araştırmaların yıllara göre dağılımı…….…	7
Şekil 1.6.	Stabilizasyon esnasındaki renk değişimi……	8
Şekil 1.7.	Grafitizasyonun sıcaklıkla gelisen mekanizması……	10
Şekil 1.8.	PAN'dan karbon lifi üretimi……...……	11
Şekil 1.9.	Poliakrilik oluşumu……	14
Şekil 1.10.	PAN lifinin stabilizasyon işlemi……..……	15
Şekil 1.11.	PAN lifinin karbonizasyon işlemi……..……	15
Şekil 1.12.	PAN esaslı karbon lif üretim adımları……	16
Şekil 1.13.	Zift esaslı karbon lif üretim işlemi……..…	17
Şekil 1.14	Mezofaz ziftin karbonizasyonu……..…	18
Şekil 1.15.	Selülozun hiyerarşik yapısı ve selüloz flamentlerinin SEM görüntüsü……	19
Şekil 1.16.	Viskoz rayonun moleküler yapısı (Selüloz)……	20
Şekil 1.17.	Selüloz polimer zinciri……	21
Şekil 1.18	Pamuk selüloz lifi için azot ortamındaki tipik TGA eğrisi…….	22
Şekil 1.19.	Selülozun karbon lifine dönüşüm aşamaları……...	24
Şekil 1.20.	PAN esaslı karbon lif üretiminde stabilizasyon stabilizasyon ortamının kimyasal büzülmeye etkisi…….	27
Şekil 1.21.	PAN esaslı karbon lif üretiminde stabilizasyon esnasındaki ısıtma oranının karbon lif mukavemetine etkisi……	28
Şekil 1.22.	Karbonizasyon ısıtma oranının verime ve kopma noktasına etkisi…….	29
Şekil 1.23.	Karbonizasyon ısıtma oranının porozite ve çıkan CO_2 oranına etkisi……..	29
Şekil 1.24.	Karbon liflerinin grafite dönüşmesi……	31
Şekil 1.25.	Karbon lifinin yapısı……...	31
Şekil 1.26.	Rayon esaslı karbon lif üretiminde düz karbon atomu zincirlerinin	

	halkalı yapıya dönüşüm adımları……	32
Şekil 1.27.	Karbon lifinin mikroskobik fotoğrafı…….	33
Şekil 1.28.	Karbon lifinin yüzey görüntüsü…….…….	33
Şekil 1.29.	PAN esaslı karbon liflerin elektron mikroskobu görüntüleri……..	34
Şekil 1.30.	Zift esaslı karbon liflerin elektron mikroskobu görüntüleri……	34
Şekil 1.31.	Suni ipek esaslı karbon liflerin elektron mikroskobu görüntüleri…..	34
Şekil 1.32.	Zayıf van der Walls kuvvetleri ile bağlanmış sıkı bağlı hekzagonal düzendeki karbon kristal tabakaları……	36
Şekil 1.33.	Karbon yapısı……..	36
Şekil 1.34.	PAN ve mezofaz esaslı karbon liflerin sıcaklığa bağlı özellikleri….	40
Şekil 1.35.	Güçlendirici, takviye malzemesi olarak kullanılan liflerin oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri……..	41
Şekil 1.36.	Spesifik gerilme, (gerilme + yoğunluk)……	41
Şekil 1.37.	Spesifik sertlik (sertlik + yoğunluk)……..	41
Şekil 1.38.	Boeing 787 uçağının üretiminde kullanılan malzeme oranları……	43
Şekil 1.39.	Hayalet savaş uçağının üretiminde kullanımı…….	43
Şekil 1.40.	Basınç tüpü…….	44
Şekil 1.41.	Karbon lifinin inşaat uygulamaları…….	45
Şekil 1.42.	Karbon liflerin otomotiv ve raylı sistem uygulamaları……..	45
Şekil 1.43.	Karbon liflerin spor amaçlı kullanılan ürünlerdeki uygulamaları…..	46
Şekil 1.44.	Karbon liflerin enerji amaçlı rüzgâr tribünlerinde kullanımı…….	47
Şekil 1.45.	Karbon lifinin 2005-2015 yılları arsındaki ticari ve uzay alanındaki payı……..	48
Şekil 1.46.	Karbon lif endüstrisinin bölgesel olarak gelecekteki büyümesi…….	49
Şekil 1.47.	Dünya karbon lif üreticileri ve 2003-2004 yılları arası küresel piyasadaki payları……...	51
Şekil 1.48.	β- Glikoz…….	52
Şekil 1.49.	Selüloz polimer zinciri……	52
Şekil 1.50.	Selüloz molekülünün önemli özelliği…….……	53
Şekil 1.51.	Kristalin ve amorf bölgeler…….……	54
Şekil 1.52.	α ve β selüloz yapıları…….……	55
Şekil 1.53.	Selüloz molekülleri arasındaki hidrojen bağları…….	56

Şekil 1.54.	Selülozun yararlanma alanları…….	58
Şekil 1.54.	Selülozdan üretilen ürünler…….	59
Şekil 1.56.	Selülozun kristal hücresinin kafes yapısı…….	60
Şekil 1.57.	Rejenere selüloz lif üretim şeması……..	65
Şekil 1.58.	Yaş lif çekim yöntemi…….	66
Şekil 1.59.	Viskoz çözelti eldesi……..	67
Şekil 1.60.	Koagulasyon banyosu…….	67
Şekil 1.61.	Rayon üretiminde germe-çekme…….....	68
Şekil 1.62.	Bakır yöntemi ile rejenere selüloz elyaf üretimi…….	68
Şekil 1.63.	Viskoz lifinin kimyasal formülü…….	72
Şekil 1.64.	Viskon lifinin SEM görüntüsü……...…….	73
Şekil 1.65.	Viskoz eldesinin blok şeması……..	74
Şekil 1.66.	Selüloz molekülünde hidrojen bağlarıyla suyun hidroksi gruplarına absorbsiyonu……...	78
Şekil 2.1.	Rejenere selüloz esaslı viskoz rayon ……	82
Şekil 2.2.	DSC cihazı……..……	83
Şekil 2.3.	TGA cihazı…….……...…….…….....	83
Şekil 2.4.	FT-IR spektrometre cihazı …….	84
Şekil 2.5.	Raman spektrofotometresi ……...……	85
Şekil 2.6.	XRD Cihazı…..……...……	86
Şekil 2.7.	Taramalı Elektron Mikroskobu ……..……	86
Şekil 2.8.	Mukavemet cihazı ……...……...……	87
Şekil 2.9.	Yoğunlu kolonu cihazı ……...……	88
Şekil 2.10.	Karbon tüp fırını……...…..…….……	89
Şekil 2.11.	Optik mikroskop……..…….…..……	90
Şekil 2.12.	Kalibrasyon merceğinin mikroskopta ölçülmesi……	90
Şekil 2.13.	İplik numarası ölçüm çıkrığ……..……..…	91
Şekil 2.14	Elektronik hassas terazi ……..…	92
Şekil 2.15.	Etüv ……	92
Şekil 2.16.	Stabilizasyon (Isıl işlem) Fırını……...……	93
Şekil 2.17.	DSC'nin şematik diyagramı ..……..……	94
Şekil 2.18	TGA şematik diyagramı …….	95
Şekil 2.19.	Moleküler titreşim çeşitleri ……..……...	97

Şekil 2.20.	IR Spektroskopisi şematik diyagramı …..…….	98
Şekil 2.21.	Raman spektrometresi şematik diyağramı ….……	99
Şekil 2.22.	Rayleigh, Stokes, anti-Stokes saçılması şiddet pikleri …….…….	100
Şekil 2.23.	Eletromanyetik spektrum ……..……..	100
Şekil 2.24.	X-ışını tüpü ……	102
Şekil 2.25.	Kristal kafes parametreleri ……...	102
Şekil 2.26.	Kristal kafes yapı çeşitleri …….……	103
Şekil 2.27.	X-ışınlarının ard arda gelen özdeş kristal düzlemlerinden saçılmas...	104
Şekil 2.28.	Mukavemet grafiği karekteristik bölgeleri……..…….	107
Şekil 2.29.	Yoğunluk kolonu içerisinde referans bilyaları ve numunenin atılması……	109
Şekil 2.30.	Karbon tüp fırını kısımları……..	110
Şekil 2.31.	Karbonizasyon numune tutucusu	111
Şekil 2.32.	% 3 fosforik asit, % 4 borik asit konsantrasyonlu çözeltinin fotoğrafı……...	232
Şekil 3.1.	Ham viskoz rayon lif kalınlığı optik mikroskop görüntüleri ……..…	117
Şekil 3.2.	Ham viskoz rayonun mukavemet grafiği ……..…….	119
Şekil 3.3.	Ham viskoz rayonun DSC grafiği ……..	121
Şekil 3.4.	Ham viskoz rayonun TGA grafiği …….	122
Şekil 3.5.	Ham viskoz rayonun X-ışını saçılma grafiği …….	123
Şekil 3.6.	Ham viskoz rayonun liflerinin 4000 -2000 cm^{-1} bölgesine ait IR spektrumu ……...	125
Şekil 3.7.	Ham viskoz rayonun liflerinin 2000 -400 cm^{-1} bölgesine ait IR spektrumu ……..	126
Şekil 3.8.	Ham viskoz rayon yoğunluk kalibrasyon grafiği……	128
Şekil 3.9.	Ham viskoz rayon filamentlerinin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri……..	129
Şekil 3.10.	Ham ve Stabilizasyon numunelerine ait iplik numara değişim grafiği ……..……	132
Şekil 3.11.	Ham ve Stabilizasyon numunelerine ait lif çapı değişim grafiği …..	133
Şekil 3.12.	Ham ve stabilizasyon numunelerinin renk değişimi ……..	134
Şekil 3.13.	Termal stabiliteyi sağlayan 250 °C'lik numunenin yanmazlık testi...	135
Şekil 3.14	Stabilizasyon numunelerinin çekme kuvveti grafiği …….	136

Şekil 3.15.	Stabilizasyon numunelerinin kopma uzama grafiği ……..	137
Şekil 3.16.	Viskoz rayonun moleküler yapısı (Selüloz)……	137
Şekil 3.17.	Ham viskoz rayon lifi (a) ve % 3 fosforik asit ve %4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 30 dk. bekletme süreleri ile farklı stabilizasyon sıcaklıklarındaki numunelerin DSC termogramları…..	138
Şekil 3.18	Ham viskoz rayon lifi (a) ve % 3 fosforik asit ve %4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 30 dk. bekletme süreleri ile farklı stabilizasyon sıcaklıklarındaki numunelerin TGA termogramları…….	140
Şekil 3.19.	% 4 borik asit-% 3 fosforik asit emdirilmiş 30 °C stabilizasyona uğramış oksidasyon sıcaklığının fonksiyonu olarak 500 °C ve 1000 °C'daki karbonlaşma verimindeki değişimler ……...	142
Şekil 3.20.	% 3 fosforik sit- % 4 borik asit ile yaş işlem yapıldıktan sonra stabilizasyon numunelerin X-ışını kırınım eğrileri……	144
Şekil 3.21.	Stabilizasyon numunelerine ait 110, $1\bar{1}0$ ve 020 pik yükseklik grafiği …….	145
Şekil 3.22.	Stabilizasyon numunelerinin amorf-kristalin faz oranları …….	146
Şekil 3.23.	X-ışını dönüşüm indeks grafiği …….	147
Şekil 3.24.	% 3 fosforik sit+ % 4 borik asit ile kimyasal işlem yapıldıktan sonra stabilizasyon numunelerin 4000-2000 cm^{-1}arası FT-IR eğrileri ……	148
Şekil 3.25.	%3 fosforik sit- %4 borik asit ile kimyasal işlem yapıldıktan sonra stabilizasyon numunelerin 2000-800 cm^{-1}arası FT-IR eğrileri …….	150
Şekil 3.26.	Stabilizasyon numuneleri için hazırlanan yoğunluk kolonu kalibrasyon grafiği …….	152
Şekil 3.27.	% 3 fosforik asit- % 4 borik asit ile kimyasal işlem gören ve daha sonra stabilizasyon işlemi yapılan numunelere ait yoğunlukların stabilizasyon sıcaklıklarına göre değişimi …….	152
Şekil 3.28.	250 °C'lik numuneye ait SEM görüntüleri…….	154
Şekil 3.29.	Karbonizasyon numunelerine ait iplik numara değişim grafiği ……	156
Şekil 3.30.	Karbonizasyon numunelerine ait lif kalınlığı değişim grafiği ……...	158
Şekil 3.31.	Karbonizasyon numunelerine ait kopma uzama değişim grafiği. …..	158
Şekil 3.32.	Karbonizasyon numunelerine ait mukavemet grafikleri ……	159
Şekil 3.33.	Ham elastik modül değeri ve düzeltilmiş elastik modül değeri	

	gösterimi ……	160
Şekil 3.34.	Karbonizasyon numunelerinin XRD çalışması ……..	161
Şekil 3.35.	Karbonizasyon numunelerine ait d-aralığı grafiği …….	162
Şekil 3.36.	Selüloz-I ve II'nin kristal yapıları …….	163
Şekil 3.37.	Karbonizasyon numunelerine ait kristal kalınlık grafiği ……...	163
Şekil 3.38.	1000 °C'lik numuneden elde edilen Raman grafiği ……..	164
Şekil 3.39.	Karbon liflerinin Raman grafiklerinden elde edilen I_D/I_G grafiği ….	165
Şekil 3.40.	600 ve 700 °C karbon lifleri için hazırlanan yoğunluk kolonu kalibrasyon grafiği …….	166
Şekil 3.41.	Karbon liflerine ait yoğunluk grafiği …….	167
Şekil 3.42.	Karbon liflerinin porozite grafiği ……..	168
Şekil 3.43.	1000 °C karbon lifinin SEM görüntüleri ……...	169

GİRİŞ

Bu çalışmada gerekli olan kimyasal işlemin ardından termal stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarının yerine getirilmesiyle rejenere selüloz esaslı karbon lif üretimi amaçlanmaktadır.

Karbon lifi yeni nesil yüksek performanslı malzemelerdendir. Karbon lifi ilk defa karbonun çok iyi bir elektrik iletkeni olduğunun bilinmesinden dolayı selülozik lifler kullanılarak üretilmiştir. 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 [5].

Karbon elementinin birbirinin allotropu olan elmas ve grafit halinde iki kristal yapısı bulunmaktadır. Grafit halinde, çok yüksek ısıl iletkenliğe sahiptir. Bakıra göre dörtte bir ağırlıkta olan grafit karbon elyafının termal iletkenliği bakırın yaklaşık üç, dört katıdır. Bu özellik yeni uygulama alanlarını da beraberinde getirmektedir. Karbon lifin diğer tüm liflere göre en önemli avantajı ise yüksek elastik modül özelliğidir. Düşük yoğunluğu, yüksek mukavemet ve yüksek başlangıç modülü özelliklerini bir araya getirerek üstün bir kombinasyon özelliği sunmaktadır. Aynı zamanda yüksek ısılarda özelliğini koruma ve yüksek yorulma dayanımı özelliklerine sahiptir. Karbon lifinden kompozit materyaller sürekli büyüyen bir alan durumundadır. Çeliğe göre % 50, alüminyuma göre % 25 daha hafif olan karbon kompozitler bunlardan daha büyük mukavemete sahiptir. Kimyasallara, korozyona ve ısıya karşı çok yüksek dayanım gösterirler. Dünyada karbon lifleri rüzgâr gücü ile elektrik üretilebilen istasyonlarda, endüstriyel uygulamalarda, uçaklar (Boeing 787 ve Airbus A350 tipi uçaklarda) ve bunlarla ilgili uygulamalarda, sporla ilgili alanlarda kullanılmaktadır. Zaman içerisinde farklı kullanım alanları keşfedilen karbon lifleri için, 2010 yılı dünya üretim tahmini 40,000 ton ve talep tahmini 50,000 ton olarak verilmektedir. Bu da 2 üretim ile talep arasındaki uçuruma işaret etmektedir. Karbon lifleri için talebin % 36'sı Asya ülkelerinden, % 35'i Kuzey Amerika'dan ve % 29'u Avrupa'dan gelmektedir [5].

AKSA tarafından Türkiye'de de üretilmeye başlamasıyla sıkça gündeme gelmeye başlayan karbon lifin katma değerinin yüksek olması bu lifin üretimini daha da çekici hale getirmiştir. Geniş bir kullanım alanı olan bu ürün çelikten 5 kat daha hafif ve 3 kat daha dayanıklıdır.

Dünyada sadece 40 bin ton üretilen ve stratejik bir öneme sahip bir ürün olarak kabul edilen karbon lif küresel pazarda bu güne kadar sadece Japonya, ABD, Almanya, İngiltere, Fransa, Macaristan, Çin ve Tayvan tarafından üretilebiliyordu. 1980'lerden beri de sektöre giren ülke olmamıştır. 2009 yılında "AKSACA" markası ile Türkiye'de AKSA Karbon Elyaf Sanayi A.Ş. tarafından üretilen karbon lifi dünyada bu grubun 9. üyesi olmayı başarmıştır. Katma değeri yüksek olan bu lif kilogramı 20 dolardan başlayarak işlenme oranına göre 60 dolara kadar çıkabilmektedir. Ayrıca karbon elyafın müşterileri arasında NASA, Airbus, Boeing, Türkiye'de TAI, Aselsan, Roketsan'ın yanı sıra spor malzemesi üreticileri vardır. NASA'nın yanı sıra Boeing ve Airbus gibi havacılık firmasında uçaklarda kullanıldığı karbon lif teknolojisi diğer ülkelerden sır gibi saklanmaktadır.

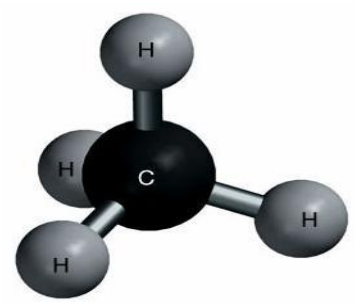
Üretilen karbon lifinin özellikleri kullanılan hammaddeye, işlem sıcaklığına ve üretim aşamasına bağlı olarak değişmektedir. Hammaddenin yüksek nitelikli karbon lifine dönüşmesi için işlem süresi, ortamın sıcaklığı ve atmosferi, son olarak ise pozisyon gibi şartların kontrol altında tutulduğu sürekli olarak ısıl işlem gerekmektedir. Rejenere selüloz esaslı karbon lif üretiminde en az üç aşama gerekmektedir. Birinci aşama hammadde kimyasal ön işlemden geçirilmektedir. Daha sonra termal stabilizasyon aşamasına (150-250 °C) maruz bırakılmaktadır. Son olarak ise yüksek sıcaklıklarda (600-1000 °C) karbonizasyon işlemi yapılmaktadır. Karbon lif üretiminde termal stabilizasyon aşaması lifin yüksek sıcaklıklarda dayanım açısından çok önemlidir. Termal stabilizasyon işlemi genel olarak oksijen bakımından zengin hava ortamında 150 °C'den başlayarak 250 °C'ye kadar devam eden sıcaklık arasında ve 30 dakikalık bekletme süreleri uygulanarak karbonizasyon işlemine hazır hale getirilmektedir. Bunun yanı sıra karbonizasyon işlemi genel olarak oksijen ortamından yoksun olarak azot ortamında 600 °C'den başlayarak 1000 °C'ye kadar 100 °C adımlar ile devam eden sıcaklık aralığında ve 30 dakika bekletme süreleri uygulanarak karbonizasyon işlemin tamamlanması sağlanmış olur ve nihai ürün ise karbon lif olarak sınıflandırılır.

1. BÖLÜM
GENEL BİLGİLER

1.1. Karbon

Simgesi C, atom numarası 6, atom ağırlığı 12.011 olan karbon periyodik tablonun 4-A grubunda yer alır ve doğada yaygın bulunan ametal bir kimyasal elementtir. En saf biçimleri elmas ve grafittir. Ayrıca bilinen elementlerin en çok yönlü olanıdır. Karbon bileşiklerinin çoğunda, bitişik bir atom, 1-3 arasında elektron verir. Buna karşılık karbonda eşit sayıda elektron katkısı yapar ve tek, çift ya da üçlü bağ oluşturur [1].

Karbonun en önemli özelliklerinden birisi, bu elementin çok sayıda atomunun bir birine bir zincir veya bir halkada bağlanmış olduğu bileşikleri oluşturabilme yeteneğidir. Bu özellik bazı elementlerde de (N, P, S, O, Si, Sn) az da olsa görülür. Ayrıca karbon zincirleri diğer elementlerin zincirlerinden çok daha kararlıdır [36].



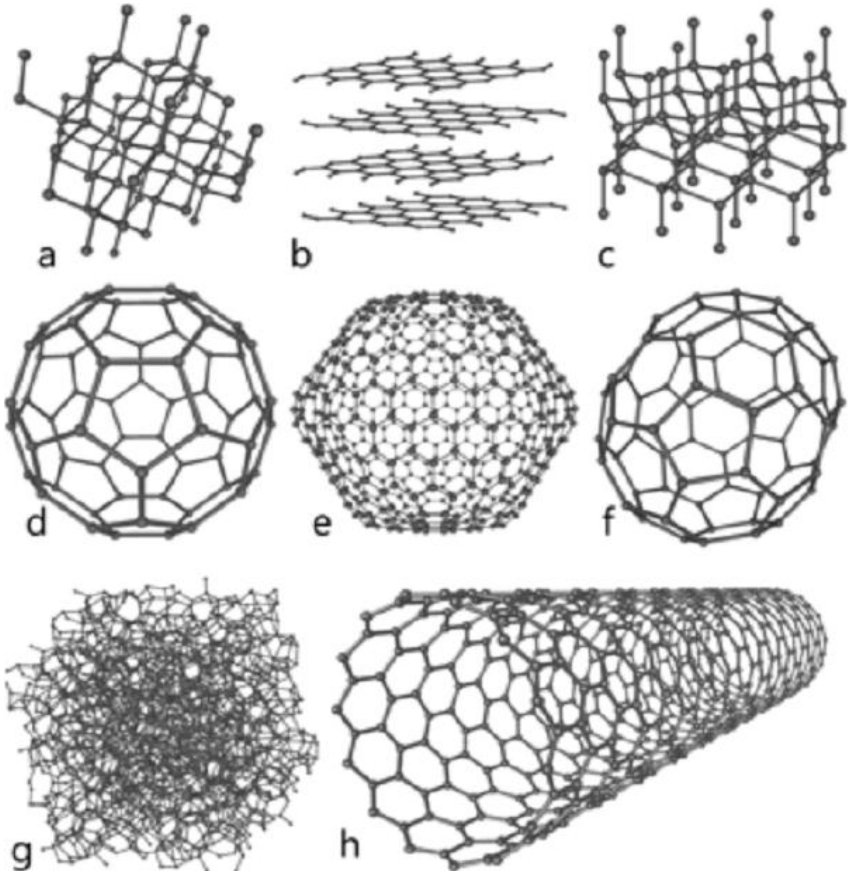
Şekil 1.1. Karbon atomunun bağ yapısının örneklendirilmesi [1]

Tablo 1.1. Karbon atomuna ait fiziksel özellikler [1]

Fiziksel Özellikleri			
Maddenin hali	Katı	Kaynama noktası	3727°C
Yoğunluk	2.267 g/cm³	Ergime ısısı	100 kJ/mol
Sıvı haldeki yoğunluğu	2.267 g/cm³	Buharlaşma ısısı	120 kJ/mol
Ergime noktası	4027-4427°C	Isı kapasitesi	8.517 (grafit) 6.115 (elmas) J/(mol·K)

1.1.1. Karbonun Kristal Formları

Karbonun en yaygın kristalin formu kübik elmas ile hekzagonal grafittir ve bunlar klasik allotropi örnekleridir. Karbinler (C=C ve C≡C içeren bileşikler) ise kronolojik olarak karbonun dördüncü allotropudur. Elmasta her karbonun atomu dört başka karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu katı bir yapı oluşturur; grafitte ise karbon atomları, üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde, iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmıştır. Bu levhalar birbirlerinin üzerinden kolayca kayar; grafitin iyi bir yağlayıcı olma özelliği de buradan gelmektedir. Grafitin kâğıt üzerinde iz bırakmasının nedeni de, bu ince atom levhalarının grafitten ayrılarak kâğıdın üzerine birikmesidir. Elmas ve grafit dışında karbon ayrıca altıgen elmas gibi doğal, camsı karbon, fullerenler kümelenmiş elmas nanoçubukları, karbon nanoköpüğü, doğrusal asetilenik karbon (LAC) gibi yapay allotropları da vardır. Karbonun belirgin, kendilerine özgü yapısı ya da biçimi olmayan bu allotropuna amorf karbon denir [5].



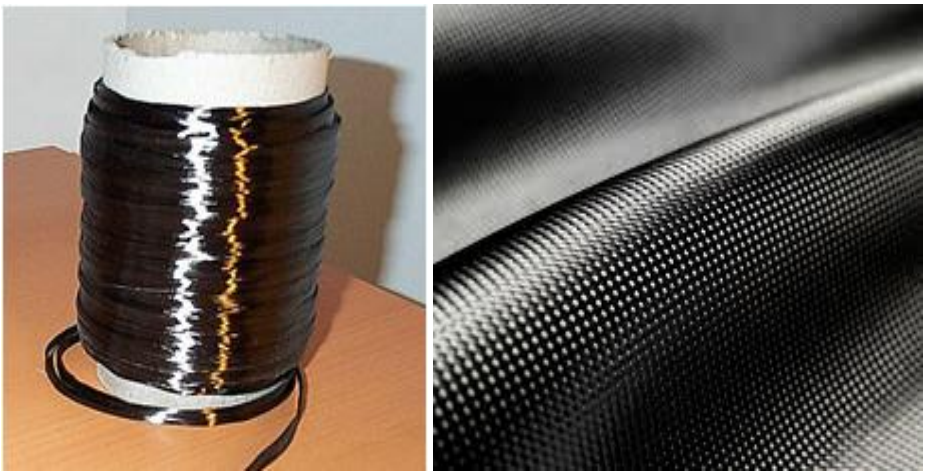
Şekil 1.2. Karbonun kristalin formları a) Elmas, b) Grafit, c) Altıgen elmas, d-f) Fulleren, g) Amorf karbon, h) Karbon nanotüp [2].

1.1.2. Karbon kaynakları

Gaz halindeki karbon, karbondioksit olarak atmosferde ve sularda erimiş haldedir. Su içerisinde bulunan karbon, mercan resifleri halinde ve suda yaşaya canlıların iç iskeletinde, midye gibi kabuklu canlıların ise dış iskeletlerinde depo edilir. Karadaki karbona gelince, kireçtaşları, kayalar ve kalkerli kabuklar, petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlarda bulunur. Canlı organizmaların kimyasal yapısının vazgeçilmez bir bileşeni olduğundan canlılar, bir karbon deposu durumundadır [1].

1.2. Karbon Lifi (Carbon Fiber) Nedir

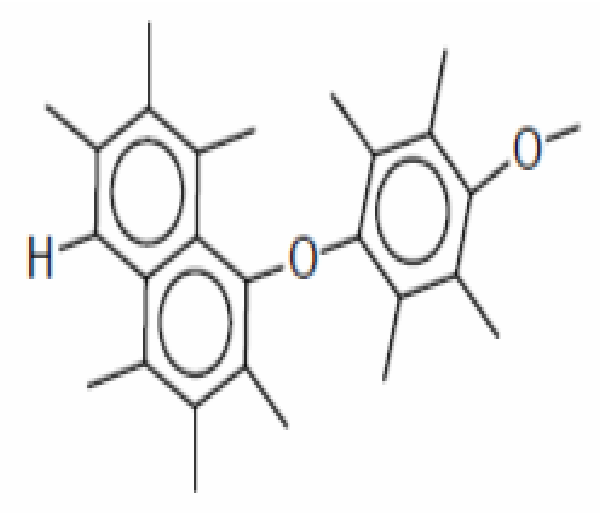
Karbon lifleri, insanların gelişen tekstil sektörünün yeni ve kullanışlı materyal arayışıyla ortaya çıkmış olan sentetik inorganik bir liftir [2]. Ayrıca karbon lifi son yıllarda yüksek performanslı kompozitlerin hazırlanmasında en çok kullanılan takviye elamanlarından biri haline gelmiştir. Bu lifler kimyasal yapılarında % 90'ndan fazla karbon ve değişen oranlarda azot, oksijen ve hidrojen elementlerini içeren malzemelerdir [3].



Şekil 1.3. Karbon lifi ve kumaşı

Tekstil liflerinin birçoğu, organik kökenli polimerlerin yapı taşları olan karbon, oksijen, azot ve hidrojen atomlarından oluşmaktadır. Organik kökenli liflerin ısıtılması ile karbon hariç diğer atomlar uzaklaşırken, karbon atomlarından meydana gelmiş lifler elde edilmektedir [35]. Karbon lifleri organik maddelerin 1000-1500 °C arasındaki ısıl işlemler ile kusurlu grafit kristal yapının lif ekseni boyunca düzenlenmesiyle elde edilir [31].

Yarım asırdır ticari olarak büyük başarı elde etmiş olan karbon lifi stratejik özelliğine sahip bir mühendislik materyalidir [4].



Şekil 1.4. Karbon lifinin birim hücresi [2]

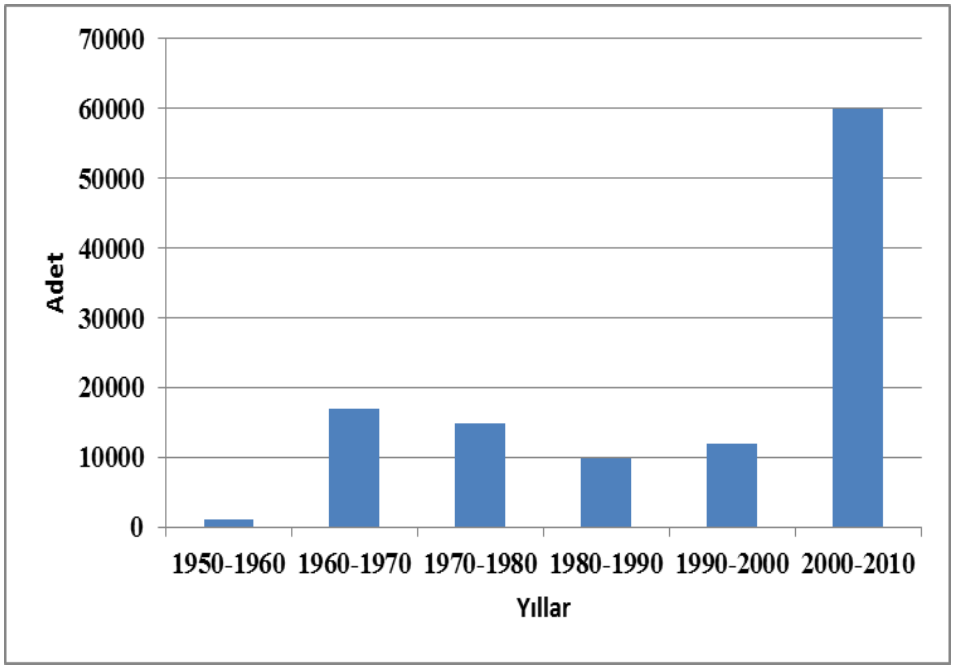
1.2.1. Karbon Lifinin Tarihi Gelişimi

Yaklaşık yarım asır önce karbon lif mükemmel bir yeni malzeme olarak müjdelenip ortaya çıksa da aşırı kullanışlı ve güçlendirici malzeme olarak tanıtılmış olmasından bu zamana kadar kesinlikle yeni malzeme olduğunu söyleyemeyiz.
Bilinen ilk karbon lifi Thomas Alva Edison tarafından selülozik hammaddelerden 1879 yılında elektrik ampulünde filament olarak kullanılmak üzere üretilmiştir [6,7].

Edison'un bulduğu karbon lif; pamuk veya bambu gibi selüloz esaslı malzemelerden yapılmıştır. Günümüzdeki gibi petrol esaslı değildir. Bambu lifleri kontrol altında tutulan atmosfer şartlarında yüksek sıcaklıklarda ısıl işlem ile karbonizasyon yapılmıştır. Bu günümüzde de kullanılan ve "piroliz (ısıl bozunma)" olarak bilinen bir metottur. Sonuç olarak karbonize edilen bambu lifleri yanmaz ve ısıya dayanıklı hale gelmiştir [8]. İlk lif yapısı 1889 yılında oluşturulmuştur [9,12]. 1950'li yılların sonlarında yüksek sıcaklığa maruz kalacak kıyafetlerin üretimi için yapay ipeğin karbonize edilmesi ile karbon liflere ilgi yeniden artmıştır [10]. 1963'de üretim metotları geliştirilmiş ve 1968'den itibaren ticarileştirilmiştir [11,12,13]. 1960'lı yılların ikinci yarısından itibaren kullanılmaya başlanmıştır [14]. Rayon ve poliakrilonitril (PAN) üretimi hemen hemen 1959-1961 yılları arasında yapılmıştır. Union Carbide tarafından rayon kullanılarak karbon lif üretimi yapılmıştır. Selüloz karbon lifi için

kullanılan ilk öncül lif olmasına rağmen bugün karbon lif üretiminde en çok PAN kullanılmaktadır. Bunu ise petrol zifti takip eder. 1963 yılında ise yüksek modüllü karbon lif ziftten üretilmiştir [7]. PAN işleminin ortaya çıkması ile 1960'ların sonlarında yüksek performanslı karbon liflerin teknik ve ticari anlamda bilinirliği artmıştır [16].

Aşağıdaki Şekil 1.5 selülozik hammaddeli karbon lif üretimi üzerine yapılan yayınlanmış araştırmaların yıllara göre dağılımını göstermektedir.



Şekil 1.5. Selülozik hammaddeli karbonizasyon üzerine yayınlanmış araştırmaların yıllara göre dağılımı [3]

1.3. Karbon Lif Üretimi

Karbon lif, sentetik liflerin ince ve sürekli bir şekilde kolaylıkla çekilmesi veya sarılmasıyla ısıl işlem boyunca lifli biçimi koruyan ve yüksek karbon yapı veren hammaddenin kontrol altında pirolize uğramasıyla oluşur. Başlangıç lifi olarak çeşitli doğal ve yapay karbonlu maddeler kullanılabilir. Başlangıç liflerinin yüksek nitelikli karbon lifine dönüşmesi için zaman, ısı, atmosfer ve gerilim gibi koşulların değerlendirilmesi gerekir [2].

Yüksek sıcaklıklar başlangıç maddesinin yapısında bulunan karbon hariç diğer elementlerin giderilmesine neden olacak şekilde organik polimerin ayrışmasını sağlar

[30]. Lifler ısıtma işleminde, molekül zincirleri arsında çapraz bağlanmaya neden olarak lifleri kararlı hale getirir [2].

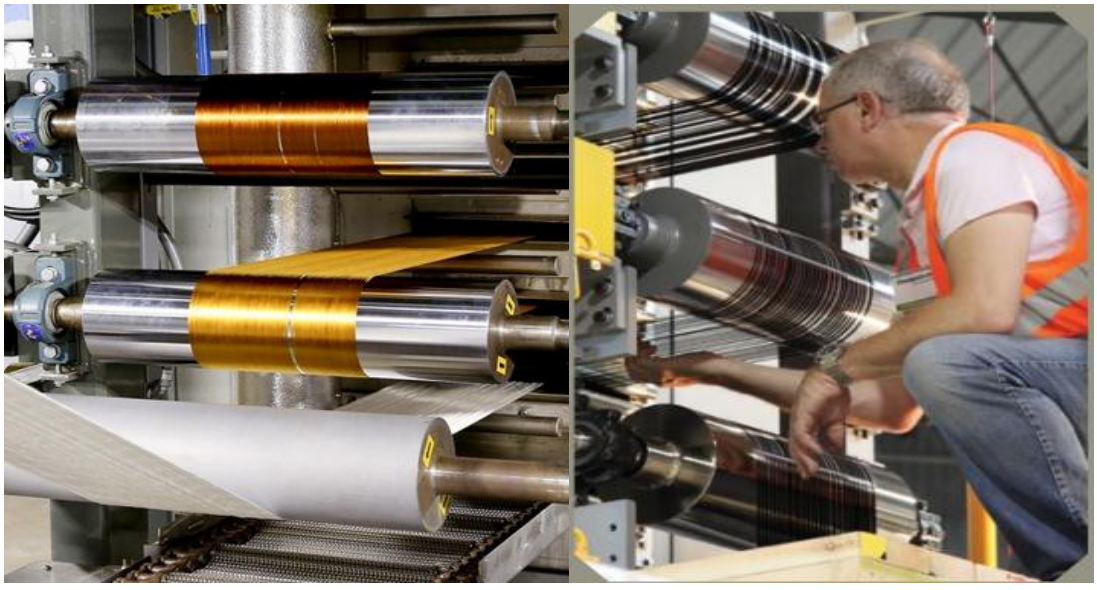
Bu bölümdeki kararlılık sadece ısıl kararlılık değil aynı zamanda mukavemet yönüyle de kararlı bir değere sahip olması gerekmektedir.

1.3.1. Karbon Lif Üretim Aşamaları

Karbon lif üretim genel olarak iki temel, bir opsiyonel aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar Şekil 1.8'de gösterildiği gibi stabilizasyon, karbonizasyon ve isteğe bağlı olarak grafitizasyon aşamalarıdır [34].

1.3.1.1. Stabilizasyon (Oksidasyon veya Termal Kararlılık)

Stabilizasyon işlemi genellikle oksijenli bir ortamda öncül liflerin ısıl işleme tabii tutulmasıyla gerçekleşir. Karbon lif üretim açısından bu aşama çok önemli olmakla birlikte buradaki numune özellikleri direkt olarak nihai karbon lifinin özelliklerini belirlemekte. Dolayısıyla karbon lif üretim sürecinin en sıkıntılı ve zorlu aşaması burasıdır. Yeterli derece termal kararlılığa ulaşmayan lifler, karbonizasyon aşamasındaki yüksek sıcaklıklara dayanamamaktadır. Bu yüzden stabilizasyon aşaması bir nevi öncül life termal kararlılık kazandırma aşamasıdır [34].



1.6. Stabilizasyon esnasındaki renk değişimi

Stabilizasyon esnasında, öncül lifler büzülmeyi önleyerek molekül yönlenmenin artmasını sağlamak için gergin bir şekilde ısıl işleme tabii tutulur. Stabilizasyon işlemi 150-300 °C aralığında gerçekleşmektedir. Öncül lifler stabilizasyon sırasında Şekil 1.6'da gösterildiği gibi sıcaklık ve ortam sürelerinin etkisiyle renk değişimine uğramaktadır. Numunedeki renk değişimi işlemleri bize lifin termal kararlığı hakkında bir ön bilgi vermektedir. Stabilizasyon aşaması çok zaman alan bir işlemdir fakat çeşitli kimyasal ön işlemlerle bu süreyi kısıtlamak mümkündür ve böylece enerji zamandan tasarruf da söz konusudur. Ayrıca stabilizasyon süresinin uzamasıyla öncül lif daha fazla oksijenle yüklenmektedir ve bu durum lifin parçalanmasına neden olmaktadır [34].

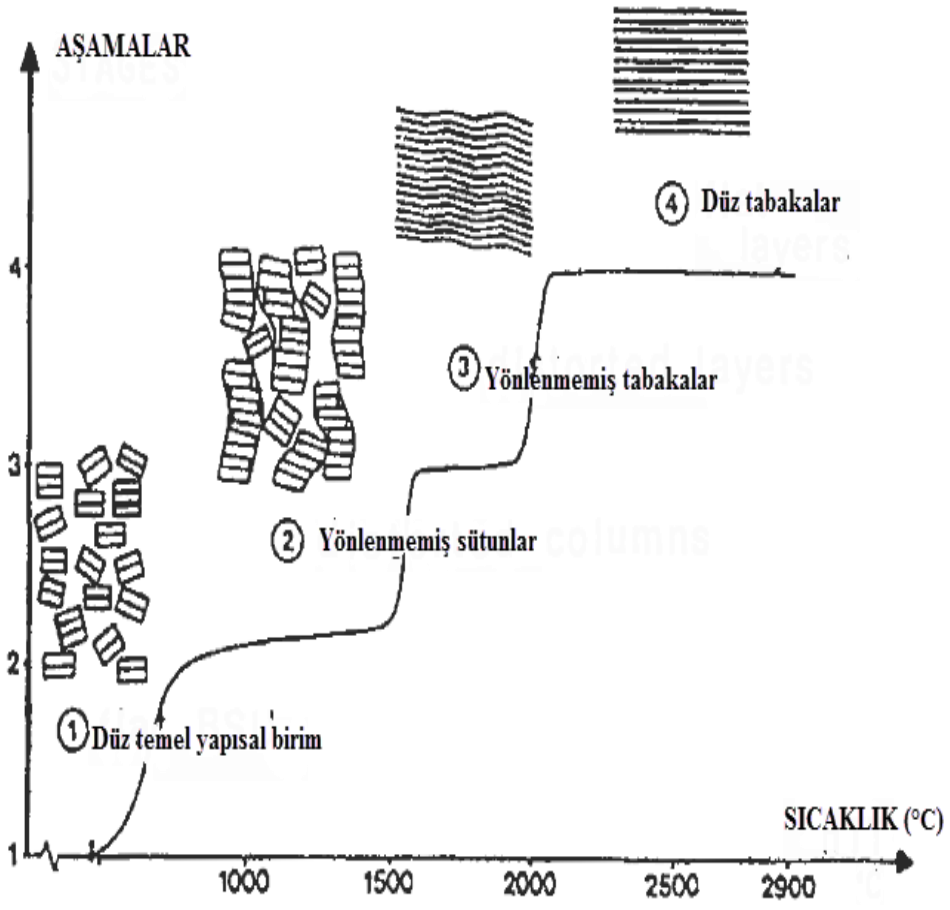
1.3.1.2. Karbonizasyon (Karbonlaşma)

Karbonizasyon işlemi, stabilize olmuş öncül lifin karbon lifine dönüşümü olarak tanımlanır. Bu aşamada stabilize olmuş lif düşük veya çok az bir gerilme ile inört bir atmosferde (azot veya argon) ısıl işleme tabi tutulur. Genellikle yaklaşık 1500 °C'ye kadar bu ısıl işlemler sürdürülür. Tüm bu işlem boyunca öncül lif yapısında bulunan karbon dışı elementler yapıdan uzaklaştırılarak grafit benzeri bir yapı elde edilir [34].

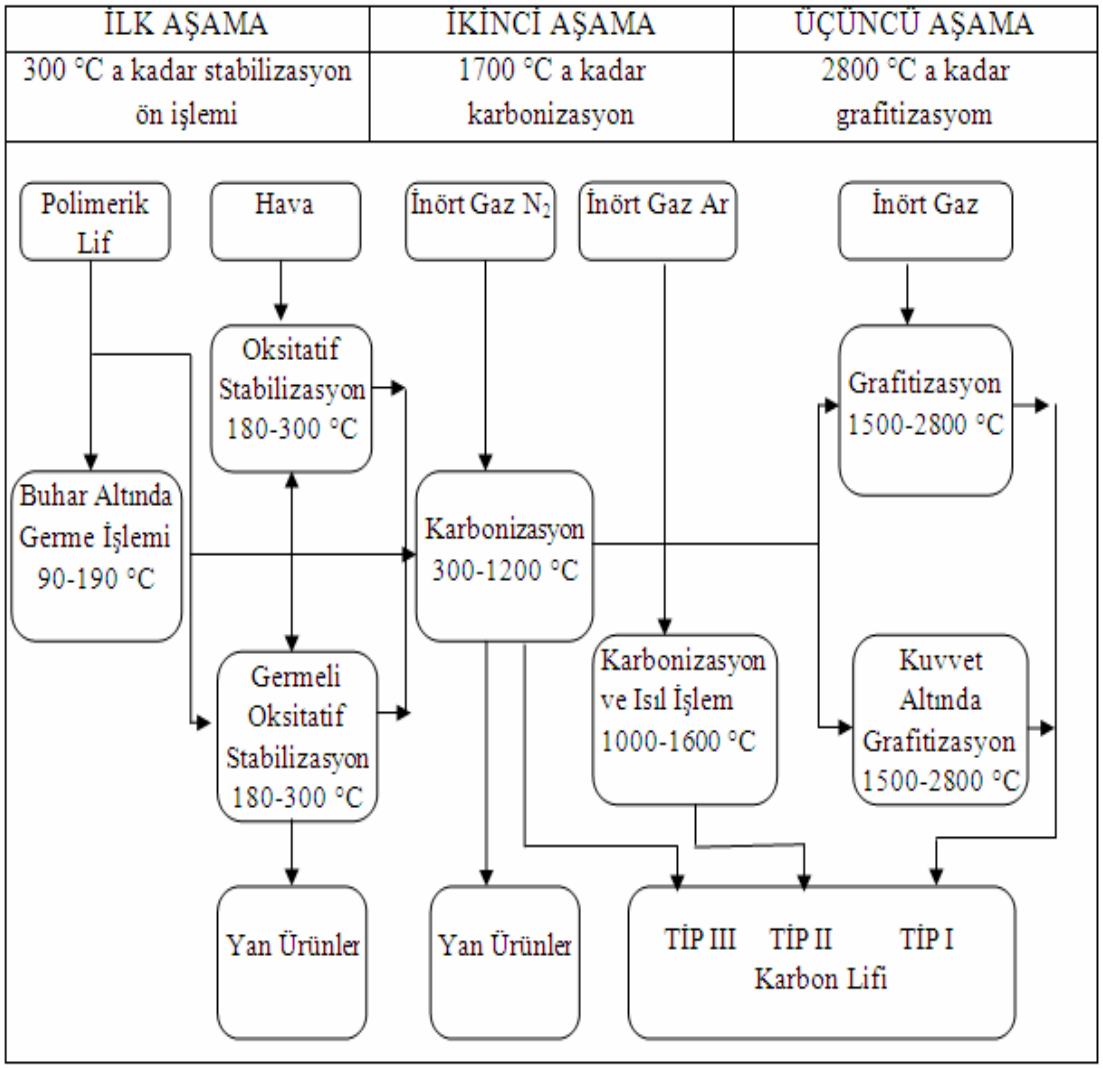
Karbonizasyon işleminde ısıtma oranı açısından iki önemli bölge vardır. Bunlardan birincisi, 600 °C'ye kadar olan kısımdır ve bu bölümde ısıtma hızı kütle transferini yavaş bir şekilde gerçekleştirmek için 5 °C/dk'dan daha az olmalıdır. Hızlı bir ısıtma oranı ve kütle transferi yüzeyde gözenekler oluşmasına sebebiyet verebilmektedir. Bu por adı verilen gözeneklerin oluşma nedeni ise sıcaklığın etkisiyle uzaklaşan gazların etkisidir. Bu birinci ısıtma bölgesi, çoğu kimyasal reaksiyonu ve uçucu ürünlerin çıkışını içerdiğinden gerçekten çok önemlidir. İkinci ısıtma bölgesi ise 600-1500 °C arasındadır. Bu kısımda daha yüksek ısıtma hızları kullanılabilmektedir, çünkü lif yüzeyinin zarar görme ihtimali çoğu gaz difüzyonun birinci ısıtma bölgesinde tamamlanmış olma nedeniyle daha da azalmıştır. Çok yüksek sıcaklıklarda stabilizasyonu önlemek için karbonizasyon işlemi azot veya argon gazı kullanılarak inört bir atmosfer altında gerçekleştirilir. Karbonizasyon sırasında, ısıl işlemin farklı aşamalarında özellikle 1500 °C'ye kadar, liflerin dayanımı ve modül değerleri hızlı bir artış gösterirken, 1500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda lif dayanımı giderek azalmaktadır buna rağmen modül değerleri yavaş bir şekilde artış göstermektedir [31].

1.3.1.3. Grafitizasyon (Grafitleşme)

Grafitleşme son aşamadır ve opsiyoneldir. Gerekli görüldüğü takdirde ısıl işlemler 3000 °C'ye kadar devam ettirilir. Bu aşamada genellikle argon gazı kullanılır ve yüksek karbon oranlı (% 99) grafit esaslı bir ürün elde edilir. Grafitizasyon sırasında azot gazının kullanılmamasının sebebi azotun 2000 °C'nin üzerinde yapı ile reaksiyona girmesinden dolayıdır. Grafit yapının artmasından dolayı grafitleşmiş karbon lifi yüksek mekanik özelliklere ulaşır [31].



Şekil 1.7. Grafitizasyonun sıcaklıkla gelişen mekanizması [85]



Şekil 1.8. PAN'dan karbon lifi üretimi [2]

1.4. Karbon Lif Hammaddeler

Karbon liflerin üretiminde pek çok hammadde kullanılmıştır. Selülozik hammaddeler (pamuk, keten, kenevir) uzun zamandır karbon lifler üretimi için kaynak olarak kullanılmaktadır. Günümüzdeki selülozik liflerden karbon lif üretimi ile ilgili araştırmaların çoğu, yıkım mekanizması üzerine yoğunlaşarak karbon verimini artırmaya yöneliktir. Fenol formaldehit reçine, polifenilen, poliasetilen, poliakrilik gibi fenolik polimerlerin karbon lifine dönüşümü ile ilgili araştırmalar da sürdürülmekte. Bu maddeler grafit yapıya kolay dönüşüm, karbon olmayan atomların uzaklaşması, yüksek karbon verimi gibi avantajlar sunmakla birlikte liflerin özelliklerinde çok büyük değişiklikler getirmemektedir. Bununla birlikte poliamit, polibezimidazol, poşibezimidazol tuzları politriazol gibi heterodöngüsel yüksek sıcaklık dirençli organik polimerler, yüksek modüllü karbon liflere kolayca dönüşürken, kimi durumlarda %

90'lara varan karbon verimlerde liflerde benzersiz mekanik özellikler de sunmaktadır. Bu polimerlerin kullanımında karşılaşılan en büyük dezavantaj ise yüksek maliyetleridir. Polietilen, polivinil alkol, polipropilen, polivinil klorid gibi termoplastik polimerlerinde karbon liflere dönüşümü araştırılmış ve bu malzemelerden çok düşük mekanik özelliklerde ve verimde lifler elde edilmiştir. Sonuç olarak karbon lifler için en çok kullanılan hammaddeler PAN, zift ve viskoz rayon (suni ipek) olmuştur [38].

Karbon lif üretimi için potansiyel hammadde olarak piroliz işlemleri boyunca erimeyen geride karbon bırakan polimerik materyaller düşünülür. İyi bir karbon lif hammaddesi aynı zamanda dairesel kesit alanına, daha ince yapıya, yüksek mukavemet ve modül gibi fiziksel karakteristiklere sahip olmalıdır. Karbon liflerin karbon içeriği ham materyale göre ağırlık olarak % 90'dan fazla karbon içermektedir [24]. Karbon lif üretimim için ideal bir hammaddenin sahip olması gereken şartlar; karbon lifine kolayca dönüştürülebilmeli, yüksek karbon verimliliğine sahip olmalı ve işlenmesinin ekonomik olması gerekmektedir.

Karbon liflerin üretiminde pek çok hammadde kullanılmıştır. Karbon lifi genel olarak üç malzemeden elde edilmektedir.

- ✓ PAN Esaslı
- ✓ PITCH (Zift) Esaslı
- ✓ RAYON Esaslı

Tablo 1.2. Çeşitli hammaddelerden üretilen karbon liflerin verimi [6]

	Karbonlaşma verimi (wt %)	**Çekme modulü (Gpa)**
RAYON	20~ 25	100[1)]
		390~ 520[2)]
PAN	55~ 60	150~ 500
İZOTROPİK ZİFT	80~ 85	30~ 80[1)]
		400~ 600[2)]
MEZOFAZ ZİFT	80~85	120 ~830

[1)]Gerdirmesiz [2)]Gerdirmeli

Tablo 1.3. Üç ham madde için elde edilen mekanik özellikleri [2]

Hammadde	Çekme gerilmesi (GPa)	Çekme modülü (GPa)	Kopma uzama (%)
PAN	2,5-7	250-400	0,6-2,5
MEZOFAZ ZİFT	1,5-3,5	200-800	0,3-0,9
RAYON	=100	=50	=2,5

1.4.1. PAN Esaslı Karbon Lif Üretimi

Karbon lif üretiminde kullanılacak PAN akrilonitrilden üretilir [17]. PAN'dan karbon lifi üretimine geçmeden, uygun hammadde olan PAN'ın polimerizasyonu ve PAN liflerinin çekimi yapılmalıdır. İlk olarak 1940'larda Dupont firması PAN liflerini tekstil lifi olarak kullanılmak üzere geliştirdi. PAN liflerinin hammaddesi çok ucuz olduğundan, bu polimerin lif üretiminde kullanılması düşünülmüş ve polimere çeşitli monomerler karıştırarak değişik ürünler elde edilmiştir [18].

PAN homopolimeri % 68 karbon içerir. Polar nitril grup moleküller arası kuvvetli bir etkileşim sağlar ve PAN'ın erime noktasını yüksek tutmasını sağlamaktadır [25].
Yüksek dayanımlı karbon liflerin üretiminde PAN lifler en önemli hammaddedir. PAN işlemi liflere yüksek dayanım özellikleri kazandırmasıyla birlikte oldukça pahalıdır [19]. PAN esaslı karbon lifler "sıcak germe" adı verilen bir işlemle, yüksek sıcaklıkta PAN tekstil ipliğinin karbonize edilmesi sırasında grafit kristallerinin sıralanması ile üretilir. Bu lifler yüksek modüllü (HM) ve yüksek gerilme dayanımlı (HT) lifler gibi üretilirler. Sıcak germe işleminin kapsamı ve malzemenin kaynağı fiziksel özelliklerini etkiler [20]. Yüksek mukavemetli lif üretmek için ihtiyaç duyularak geliştirilen karbon yapıların en uygun üç hammaddesinden biri olan PAN bu günlerde ticari üretimde önemli bir yer tutmaktadır [21]. Son çeyrek asırdır yapılan akademik ve endüstriyel çalışmalar, PAN lifinin yüksek performanslı karbon lif oluşturmak için en önemli hammadde olduğunu göstermiştir [28].

Hafif olan PAN esaslı karbon lif, kompozit malzemelerden yapılmış araçların toplam ağırlığını % 50 azaltırken, % 25 yakıt tasarrufu sağladığı görülmüştür [27]. PAN esaslı karbon lifler, zift esaslı karbon liflere nazaran daha yüksek çekme ve basınç dayanımına

sahiptir. Bunun temelinde, PAN esaslı karbon liflerinin tanecikli yapıya ve küçük kristallere sahipken, zift esaslı karbon liflerin tabakalı bir yapıya ve büyük kristallere sahip olması yatmaktadır [22].

Günümüz karbon lifi ticaretinin % 90'dan fazlasını PAN esaslı karbon lifler ve geri kalanını ise zift esaslı karbon lifler oluşturmakta. Ayrıca şunu iyi biliyoruz ki rayon esaslı karbon lif ticareti neredeyse yok denecek az miktarı oluşturmakta [25].

PAN esaslı karbon lif 1,8 g/cm^3 yoğunluğuna sahiptir [23]. PAN'dan karbon lif üretme termal stabilizasyon (150-300 °C arasında hava atmosferinde ısıl işlem), karbonizasyon (1000-1700 °C arasında inört atmosfer altında ısıl işlem), grafitizasyon (2500-3000 °C arasında ısıl işlem) işlemine tabii tutulur [24]. PAN lifinin stabilizasyon aşamasında konjuge bağ yapısı, dehidrojenasyon, kroslink ve aromatizasyon kimyasal reaksiyonları gerçekleşir [76].

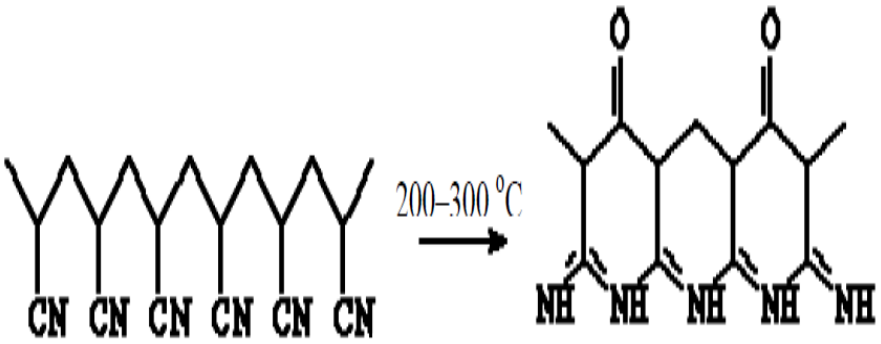
Akrilonitrilin polimerizasyonu sonrasında Şekil 1.9'da gösterildiği gibi uzun zincirli bir polimer olan poliakrilik ortaya çıkarılır [39].



Şekil 1.9. Poliakrilik oluşumu [5]

Karbon lif üretiminin birinci aşaması, polimeri sıra sıra paralel biçimde dizerek elyafın eksenini oluşturmaktır. Bu aşamadan sonra polimer hava ile temasta olacak şekilde 200-300℃'de stabilizasyona tabi tutulur. Bu yöntemde hidrojenler bileşikten uzaklaştırmak amacıyla moleküle oksijen emdirilir [39].

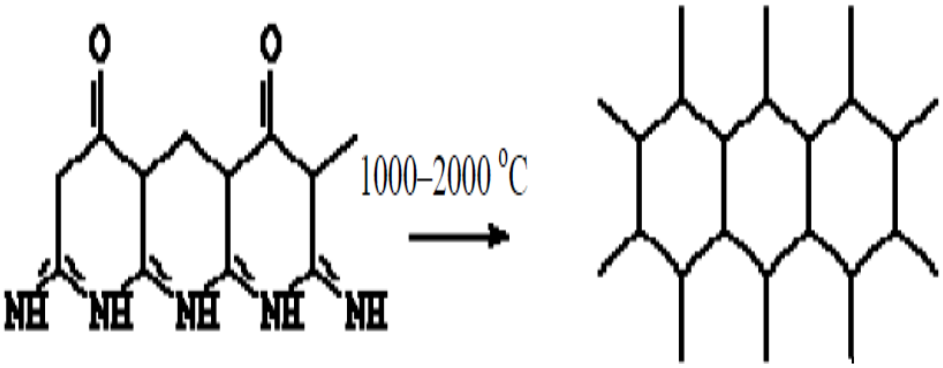
Şekil 1.10'da görüldüğü gibi ana altıgen (hekzagonal) yapı elde edilir



Şekil 1.10. PAN lifinin stabilizasyon işlemi [5]

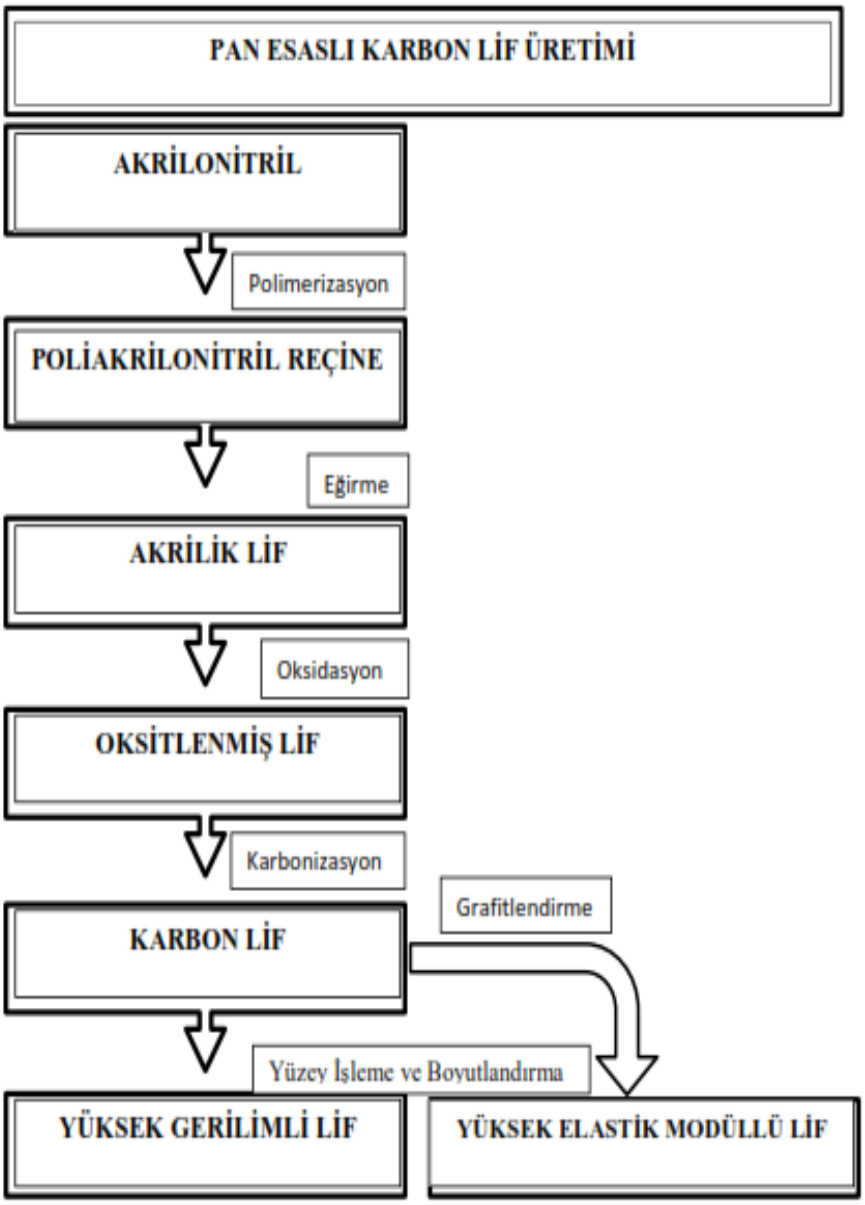
Altıgen yapıya dönüşüm işlemi sırasında bir renk değişikliği gerçekleşir. Beyaz zincirli polimer, siyah zincirli polimere dönüşür. Daha sonra Şekil 1.11'da gösterilen yapı gerçekleşerek karbonizasyon meydana gelir [39].

PAN esaslı karbon lif üretiminde hammaddenin petrol kaynaklı olduğu bilinmektedir. Petrol fiyatların gelişen dünya ekonomisinin de belirttiği gibi uzun ömrü kalmamıştır.



Şekil 1.11. PAN lifinin karbonizasyon işlemi [5]

Ayrıca tanık ettiğimiz zaman dilimi içerisinde petrol fiyatlarının sürekli arttığını şahit olmaktayız. Tüm bu nedenleri dikkate aldığımızda PAN esaslı karbon lif üretiminin gelecek yarım asır sonrası avantajını yitirebileceğini düşünebiliriz [2].



Şekil 1.12. PAN esaslı karbon lif üretim adımları [2]

1.4.2. Pitch (Zift) Esaslı Karbon Lif Üretimi

Zift ya izotropik olan petrol ve kömür gibi doğal kaynaklardan ya da sentetik polimerin pirolizi ile üretilir. Yapısında 600-1000 g/mol molekül ağırlık oranında aromatik gruplar içerir [25]. Düşük bir maliyetli olan zift, zift esaslı karbon liflerin kompozit takviye malzemesi ve ısı dayanım özellikleri bakımından çok iyi olduğu da bilinmektedir. Zift 1973'te anizotropik sıvı kristale (mezofaz) dönüştürülerek karbon lif üretilmiştir. Bu liflerin çekme mukavemetleri 690 GPa'dır [5,7].

Ziftten karbon lif üretimi, birbirini takip eden 4 adımdan oluşmaktadır;

1)-Ziftin Hazırlanması: Bu bölümde ziftin molekül ağırlık, viskozite ve kristal yönlenme gibi parametreleri ayarlanmaktadır.

2)-Lif Çekimi: Bu adımda zift filamentler halinde çekim yapılmaktadır.

3)-Stabilizasyon: Bu adımda 250-400 °C arasında stabilizasyon işlemi yapılmaktadır.

4)-Karbonizasyon: 1000-1500 °C arasında karbonizasyon işlemi yapılmaktadır [7].

İki çeşit zift hammaddesi vardır; izotropik ve izotropik olmayan (anizotropik). Bu iki tip zift değişik yollarda işleme konmaktadırlar [41].



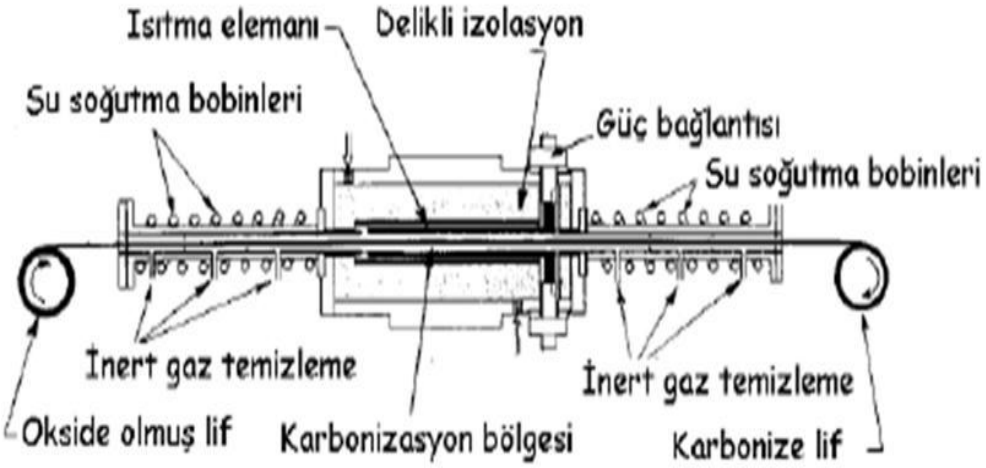
Şekil 1.13. Zift esaslı karbon lif üretim işlemi [2]

1.4.2.1. İzotropik Zift

Bu zift karbon lif hammaddesi olarak karbon kaynağı bakımından ucuz ve kolay elde edilebilmektedir. Zift düşük yumuşama noktasına sahiptir ve kolaylıkla eriyikten çekilerek lif haline getirilebilmektedir. Zift esaslı karbon lif üretiminde ilk olarak kullanılan hammadde izotropik zifttir. Fakat oryantasyonun yetersiz olmasından dolayı zayıf mekanik özellik gösteren karbon lif elde edilmiştir [5,7].

1.4.2.2. Anizotropik (Mezofaz) Zift

Anizotropik ve İzotropik zift arasındaki ilk fark eriyikten çekim için izotropik ziftin sıvı kristal forma getirilme işlemleridir. Mezofaz esaslı karbon lif yüksek başlangıç modül değerine sahiptir. Fakat çekme mukavemeti ve kopma uzama değeri çok düşüktür. PAN esaslı karbon lif ile kıyaslandığında ekonomik açıdan da tercih edilmemektedirler [7]. Mezofaz zift belirli bir miktarda anizotropik faz içerir ki bu mezofaz kaynaklı karbon liflerde yüksek düzenli yapı meydana getirir. Karbonizasyon/grafitizasyon sonrası grafitik yapıda mezofaz zift esaslı karbon liflerde PAN esaslı karbon liflerden daha yüksek modül değerine neden olur [25].

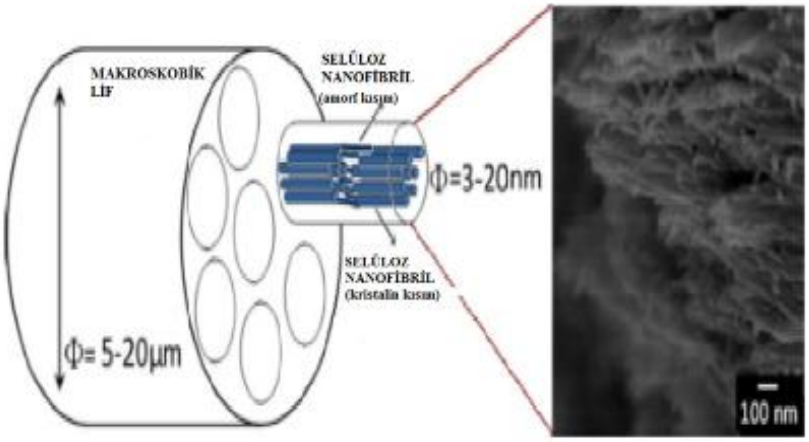


Şekil 1.14. Mezofaz ziftin karbonizasyonu [4]

1.4.3. Viskoz Rayon Esaslı Karbon Lif Üretimi

Erime olmaksızın termal bozulmaya uğrayan ve mükemmel bir kristalin yapıya sahip olan selüloz lifleri karbon lif üretimi için umut verici bir hammadde olarak değerlendirilmektedir. Selüloz liflerinin stabilizasyon boyunca kuvvetli karbon lifleri oluşturmasının yanı sıra yüksek termal iletkenlik, yüksek saflık, mekanik esneklik ve düşük maliyet gibi özelliklere sahip önemli bir karbon lifi hammaddesidir. Tekstilde rayon sınıflarından bakır amonyum rayon ve viskoz rayon rejenere selüloz esaslı karbon lif üretimi için kullanılmaktadır. Bu maddelerden yapılmış karbon lifler genellikle büyük boşluklar içerir ve filamentler arası bağ açılma gibi eksiklere sahiptir ki bu karbon lifler kırılgan ve zayıflık gibi eksik mekanik özelliklere neden olur. Litaretür çalışmalarında iyi mekanik özellikleri ile karbon liflerin üretimi için polimerizasyon

derecesi, Şekil 1.15'de gösterilen selülozun hiyerarşik yapısı içindeki bireysel nanofibrillerin oranı ve lif ekseni boyunca bu nanofibrilllerin düzeninin çok önemli parametreler olduğunu göstermiştir [37].



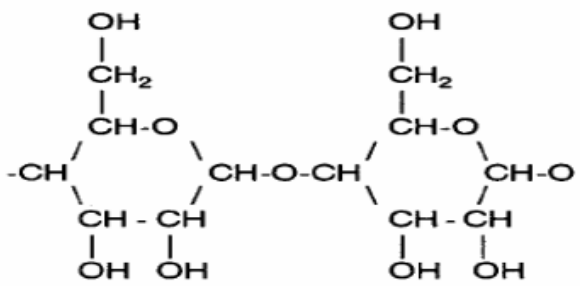
Şekil 1.15. Selülozun hiyerarşik yapısı ve selüloz flamentlerinin SEM görüntüsü [3]

Bununla beraber rayon lif geniş yüzey alanı ve gözenekli yapı neden olan karbondioksit ve buhar gibi bir atmosfer altında yüksek sıcaklık işlemi boyunca karbon liflerden üretilen aktif karbon lif üretim için önemli bir hammaddedir [24].

Selüloz hammaddeli karbon lifi ilk olarak 1880'li yıllarda elektrik ampulünde filament olarak kullanan Thomas Edison'dur [6]. Daha sonra 1959'da National Carbon Company viskoz rayon hammaddesinden karbon yapıları tanıttı ve iki yıl sonra karbon liflerini oluşturdu. Thornel karbon liflerini karbonizasyon sonrası 2500 °C germe işlemi ile özelliklerini geliştirdiğini açıkladı. Bu lif 170 GPa Young Modül ve 1,25 GPa mukavemete sahipti. Ama yüksek sıcaklık işlemlerinin maliyetinin yüksek olması, mekanik özelliklerinin ve veriminin düşük olmasından dolayı selülozik hammaddelerin üretimi ancak on yıldan fazla sürmüştür. Ancak selülozik esaslı karbon liflerinin yenilenebilir olması giderek öneminin artacağının sinyalini vermiştir. Özellikle selülozik yöntem de hem düşük maliyetli hammadde hem de yüksek termal iletkenlik, saflık ve mekanik esneklik gibi özellikleri ile bu lifleri daha da cazip duruma getirmesi düşünülmekte [24].

Rayon esaslı karbon lif ticari olarak ilk defa Union Carbide tarafından 1960'larda üretilmiştir. Günümüzde düşük karbon veriminden dolayı önemini kaybetmiştir [29].

Şuanda toplam karbon lif üretiminin sadece % 1-2'sini selülozik esaslı karbon lif oluşturmakta. Selülozik esaslı karbon liflerin başlıca üreticileri; RUE-SPA-Khimvolokno (Ripuplican Unitory Enterprise - Suetlogorsk Production Association, Belarus) ve SGL Carbon, (Almanya) [28].



Şekil 1.16. Viskoz rayonun moleküler yapısı (Selüloz) [6]

Saf selülozun teorik karbonlaşma verimi % 44 olmasına rağmen, karbonlaşma veriminin deneysel değeri ham lifin doğasına bağlı olarak % 10-30 arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu değerin çok düşük olması ile beraber atmosfer ortamında kontrollü yavaş ısıtma yapılarak stabilizasyon işleminin gerçekleşmesiyle elde edilmiştir. Karbon veriminin düşük olmasının nedeni stabilizasyon boyunca karbonmonoksit, karbondioksit, aldehitler, organik asit ve katran oluşumunun sonucunda selüloz zincirinin bozunumundan kaynaklanmaktadır. Stabilizasyon boyunca selülozun bozunumu uçucu maddelerin üretilmesinden dolayı büyük ağırlık kayıpları ile sonuçlanır [32].

Pamuk ve rami gibi doğal selüloz lifleri karbon lif üretimi açısından tercih edilmezler. Çünkü onlar doğada filament halinde bulunmazlar ve düşük moleküler yönlenme dercesine sahiptirler. Aynı zamanda bu lifler yapılarında lignin gibi safsızlık maddesi içermeleri onlar için bir başka dezavantaj oluşturmaktadır [31]. Bu yüzden rejenere selüloz liflerinden olan viskoz rayon lifleri karbon lif üretimi için tercih edilmektedir. Selüloz maddesi doğrudan karbon lif üretiminde kullanılmamaktadır. Öncelikle rejenere selüloz lifleri üretilmekte daha sonra karbon lif üretimi yapılabilmektedir [32].

Selüloz liflerine stabilizasyon işlemi karbon verimini arttırmak için uygulanmaktadır. Temelde bir stabilizasyon işlemi sırasında 25-150 °C'de yaklaşık olarak % 12'lik bir ağırlık kaybı meydana gelirken su fiziksel olarak uzaklaştırılmakta, 150-240 °C

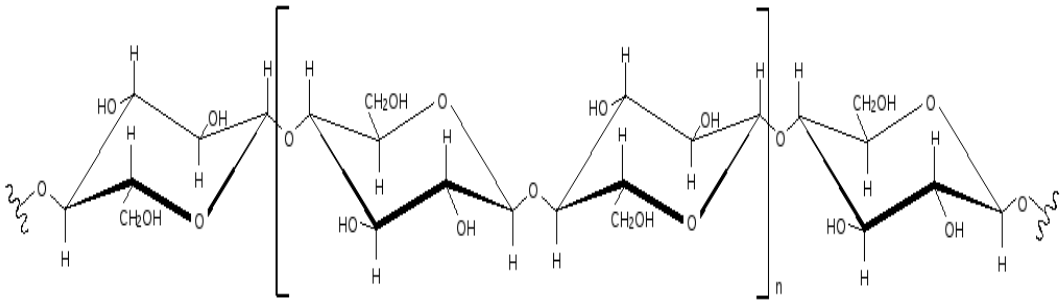
sıcaklıklarda selüloz yapıtaşındaki (hidrojen ve hidroksil gruplarındaki) su molekülü uzaklaşırken, 240-400 °C sıcaklıklarda termal bozulma başlamaktadır ve C-O ve C-C bağları koparak aromatizasyon gerçekleşmektedir [32]. Rejenere selüloz liflerin stabilizasyon işleminden sonra 1000 °C'ye kadar ısıtılarak karbonize edilir [2]. Aşağıdaki kimyasal denklem 1.1 selüloz molekülündeki su moleküllerinin varlığını daha iyi açıklamaktadır.

$$(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow 6nC+5nH_2O \quad (1.1)$$

1.4.3.1. Viskoz Rayondan Karbon Lif Üretme Aşamaları

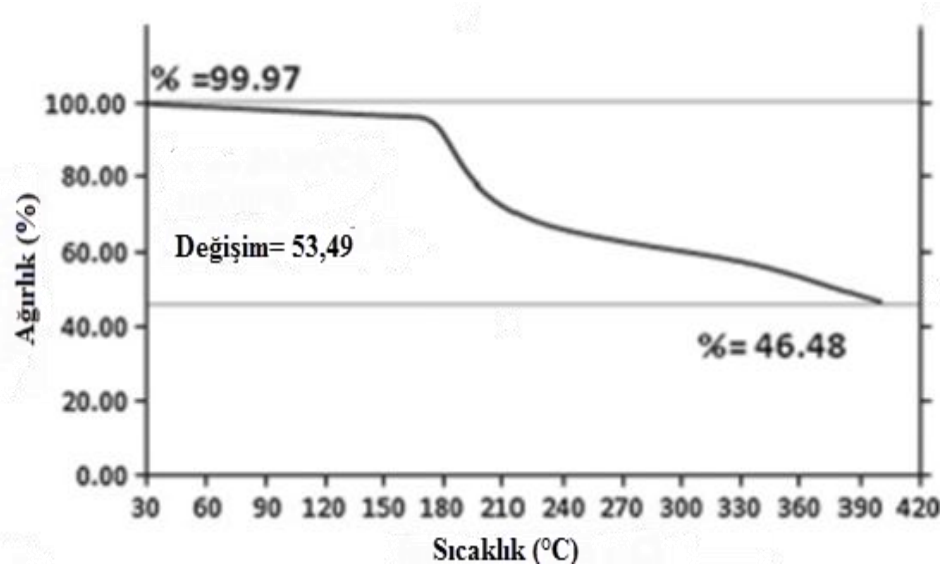
1.4.3.1.1. Viskoz Rayonun Stabilizasyonu

Selüloz Şekil 1.17'de görüldüğü gibi glukosidik bağlar ile bağlanmış lineer polimer yapılı bir glikozdur. Selülozun yapısındaki hidroksi grupların varlığı değişik düzendeki kristalin düzlemlere neden olan molekül içi ve molekül arası hidrojen bağlarını kolaylıkla oluşturur. Molekül stokiyometrisine ($C_6H_{10}O_5$) dayanarak selülozun karbonizasyon aşamasında teorik karbon verimi % 44, ancak gerçek verim sadece % 10-30 arasında olduğunu daha önce de belirtmiştik. Bu aşama makromolekül zincirlerinde karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO_2), aldehit, organik asit, katran gibi yapıları karbon oksijen depolimerizasyonu ile yapıdan uzaklaştırır. Bununla beraber stabilitik mekanizma ürünün verim ve özelliği geliştirerek kayıpları azaltmak, maliyeti düşürerek teorik verime yaklaşım ile yüksek etkiye ulaşmak için emdirme gibi uygun kimyasal kullanımıyla modifiye ederek stabilize olabilir. Bundan dolayı uygun stabilize edici maddeyi belirlemek karbonizasyon için gereklidir [24].



Şekil 1.17. Selüloz polimer zinciri [3]

Doğal selüloz liflerinin bozunumu Şekil 1.18'de görüldüğü gibi inört atmosfer altında 200 °C'de başlar ve yaklaşık 380 °C'de son bulur. Değişik selüloz kaynaklarının termal stabilizasyonu selüloz lif ürünler için işlem şartlarına bağlıdır. Tipik rayon hammaddesi 240 °C'de bozulmaya başlar [33]. Fizikokimyasal işlemlere rağmen selülozun karbona dönüşümü karmaşıktır. Makromolekül zincirlerin depolimerizasyonu farklı bir oksijenli bileşikler ortaya çıkarır. Bu uçucu maddelerin oluşumuyla geri kalan artıklarda önemli bir kütle kaybına neden olur. Selüloz hammaddeli karbon liflerin verim ve özelliklerinin geliştirilmesiyle yanma kaybını azaltmanın iki yöntem yardımcı olabilir. Yavaş ısıtma oranı ile selülozun stabilizasyonu ve uygun emdirme işlemini selüloz liflerine uygulamak [24].



Şekil 1.18. Pamuk selüloz lifi için azot ortamındaki tipik TGA eğrisi [3]

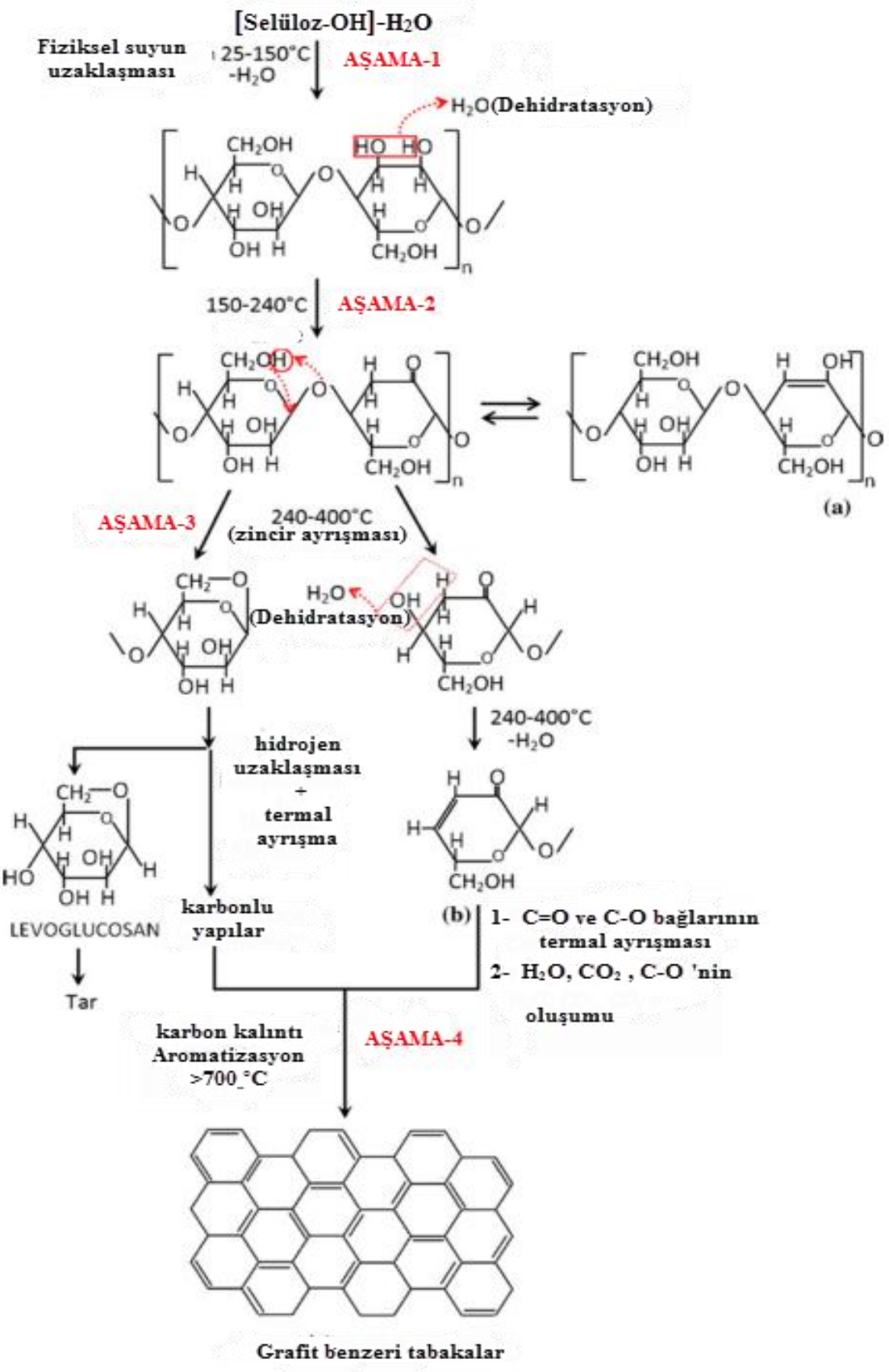
Şekil 1.19'de gösterildiği gibi selülozun stabilizasyonu dehidratasyon ve depolimerizasyon olarak iki ön işlem gözlenir. Düşük sıcaklıkta (<300 °C) önemli reaksiyon selüloz yapısını stabilize eden dehidratasyon reaksiyonudur. Dehidratasyon reaksiyonu boyunca hidroksi grupların yok olması çift bağlar, konjuge çift bağlar ve sırasıyla karbonizasyon aşamasında aromatik bir yapı ile sonuçlanır. Bir başka sonucu da selüloz zincirlerinin dehidratasyonu ilk selüloz yapısının daha az yapısal bozulmayı sağlar. Polimerik yapı dehidratasyon boyunca korunur ve bu sıcaklıkta ağırlık kaybı suyun buharlaşması ile sınırlıdır. Yüksek sıcaklıklarda buhar parçaları önemli kütle kaybına neden olur. Bu nedenle yavaş ısıtma oranlarıyla karbon veriminin arttırılması sağlanmıştır [24].

Karbon liflerin verim ve özelliklerini geliştirmenin diğer bir yolu da uygun emdirme ile selüloz liflerini kimyasal bir işleme almaktır. Selüloz hammaddelerden dönüştürülen karbon liflerinin çalışmalarda verimin arttırılmasında emdirme işleminin etkisi üzerine birçok çalışmalar mevcuttur. Rayon esaslı karbon lif için emdirici olarak kullanılan birçok kimyasal vardır. İlk seçenek zinc ve kalsiyumklorid gibi Lewis asitleridir. Bunlar aynı zaman da çok yönlü amaç için birçok yıldır çok çalışılan selülozik materyaller için alev geciktirici olarak kullanılabilir. Fakat kuvvetli alev geciktiriciler levoglukosan oluşumunu kolaylıkla arttırabiliyor. Rayon esaslı karbon lif üretiminde uçucu bileşikler karbon verimini daha da düşürmektedir [24].

Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça lifleri birbirinden ayırarak selülozun bozunmasına yol açar. Bu gibi dikkate değer bozunmalar sonucunda mukavemet kayıplarından dolayı kırılgan yüzeyler oluşur. Bu da ileriki aşamalarda daha da sorun yaratmaktadır. Tüm bu problemlerden kaçınmak için kimyasal emdirmeler yapılmaktadır [69].

Emdirme işleminde diğer seçenekler ise azot, fosfat ve sülfattır. Bunlar alev geciktiricilerdir. Fakat karbon lif üzerine bu emdirme işleminin oluşum ve mekanik özellikleri sistematik olarak rapor edilmemiştir. Fosfat ve amonyum tuzları özellikle dibazik amonyum fosfat ve amonyum dihidrojen fosfat rayon esaslı karbon lif üretiminde kullanılmaktadır. Bu tuzların karbon verimi üzerine etkisi detaylı olarak verilmemiş ve alev geciktirici tipleri üzerine etkiler parametrelerde belirtilmemiş [24].

Zeng ve arkadaşları fosfat ve sülfat tuzlarının türleri üzerine çalışmışlar ve emdirme işlemi yapılmamış olanlara nazaran yaklaşık % 50-70'e kadar karbon lif oluşum verimini emdirilmiş olanların artırdığını görmüşlerdir. Onların çalışmaları aynı zamanda hava ortamında rayondan karbon lif üretimi için ($(NH_4)HPO_4$) yüzey alanını genişlemesinde ve yüksek verim almada en iyi emdirici bileşik olduğunu gösterdiler. Ardından amonyum dihidrojen fosfat ($(NH_4)H_2PO4$) ve fosforik asit gerçek yüksek verimin olduğu iyi bir emdirici bileşik olarak sınıflandırılmaktadır. Amonyum fosfat en ideali olarak sınıflandırılır ve amonyum sülfat bütün bileşikler arasında en kötü performansı zayıf emdirici olarak sınıflandırılır [78].
Asit olarak ortofosforikasit (H_3PO_4) genelde en memnun edici sonuçlar veren Lewis asitlerindendir [70].



Şekil 1.19. Selülozun karbon lifine dönüşüm aşamaları [4]

Alev geciktirici bileşiklere ek olarak literatürdeki çalışmalar ve önceki patentlerde karbon veriminin gelişimi için organosilikon bileşikler kullanılır [24].
Metal oksitler karbon materyaller için stabilizasyon dayanımı ve termal kararlılığı geliştirici olarak bilinir. Ancak son ürün karbon liflerin özellik ve karbonizasyon işleminde organosilikon bileşiklerin etkisi stabilizasyon işlemlerinde hareket mekanizması başarılı olmadığı ve zayıf olduğu belirtilir [24].

Sonraki çalışmalar Plaisantin ve arkadaşları tarafından gerçekleşti ki bu çalışmalarda organosilikon bileşiklerin kullanımı ile bariz farklılıklar belirtildi. Eğer rayon lifleri emdirici ile işlem görmeseydi ısıtma oranlarına bakılmaksızın düşük mukavemete neden olurdu, hâlbuki karbonizasyon boyunca organosilikon emdirmenin varlığı geleneksel stabilizasyon işlemleri ile elde edilen bu liflerde yaklaşık iki katı kadar mukavemetinde önemli artışa nede olmaktadır. Emdirmenin rolü için bu hipotez mekanik özelliklerin zayıflamasına neden olan kritik yüzey bozukluluğun boyutlarının azalmasına organosilikon emdiriciler sağlamaktadır [79].

1.4.3.1.2. Viskoz Rayonun Karbonizasyonu

25 ve 150 °C arasında yer alan stabilizasyon boyunca ilk oksidatif işlemler gördüğümüz gibi 150-240 °C arasında selüloz birim zincirlerinin dehidratasyon ve fiziksel suyun uzaklaşması Şekil 1.19'de (1. ve 2. aşama) gösterilmiştir. Bu çift bağların oluşumuna neden olur. Selülozun karbonizasyonu Şekil 1.18 (aşama 3-4)'de görüldüğü dibi yaklaşık 300 °C'de başlar ve 900 °C'ye kadar devam eder. Karbonun temel mikro yapısı aşama-3 boyunca meydana gelir. Şekil 1.19'de gördüğümüz gibi 240-400 °C arasında glikosidik bağların termal bozunumu ve eter bağlarının ayrışması gerçekleşir. Bu reaksiyon aşaması boyunca depolimerizasyon monosakkarit türevlerine dönüşür. Bu dönüşüm mekanizması Şekil 1.19'de gösterilmektedir. Bu bağlar karbon olmayan (O-H) gazlar salarak aromatik yapının oluşması sağlanır. Daha sonra 400 ve 900 °C arasında yapının ısıtılmasıyla inört atmosfer altında karbon kalıntılar daha düzenli karbon yapılara dönüşümü gözlemlenir. Selülozun karışık doğasından dolayı karbonizasyonun bu aşamasında bozulma ve birçok reaksiyonun varlığı söz konusudur [24].

1.5. Karbon Lifinin Sınıflandırılması

1.5.1. Karbon Lifinin Özelliklerine Göre Sınıflandırma

Ultra Yüksek Modüllü, Tip UHM (modül >450 GPa)

Yüksek Modüllü, Tip HM (350-450 GPa)

Orta Modüllü, Tip IM (200-350 GPa)

Düşük Modüllü ve Yüksek Gerilme Mukavemetli, Tip HT (modül <100 GPa, gerilme mukavemeti >3,0 GPa)

Süper Yüksek Gerilme Mukavemetli, Tip SHT (gerilme mukavemeti >4,5 GPa)

1.5.2. Uygulanan Son Isıl İşlem Sıcaklığına Göre Sınıflandırma

Tip I, yüksek ısıl işlemli karbon lif (HTT), uygulanan ısıl işlem 2000 °C'nin üzerinde ise yüksek modüllü lif elde edilir.

Tip II, Orta ısıl işlemli karbon lif (IHT), uygulanan ısıl işlem 1500 °C ve üzerinde ise yüksek modüllü lif elde edilir.

Tip III, Düşük ısıl işlemli karbon lif, uygulanan ısıl işlem 1000 °C'den daha yüksek değil ise düşük modüllü ve düşük mukavemetli lif elde edilir [5].

Bu sınıflandırma Tablo 1.4'de verilmiştir.

Tablo 1.4. Karbon lifinin sınıflandırılması [2]

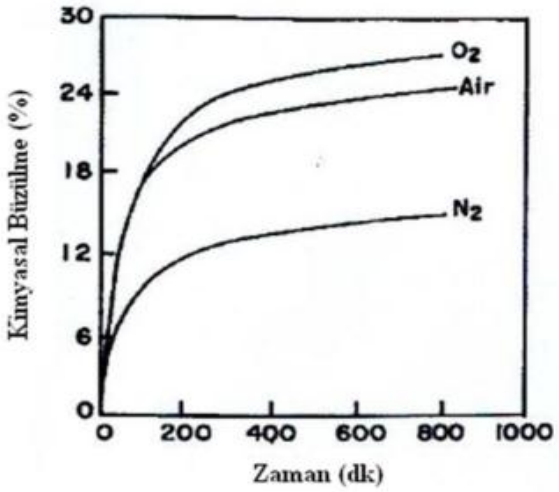
Karbon Lif Sınıfları	**Düşük Modüllü**	**Standart Modüllü**	**Orta Modüllü**	**Yüksek Modüllü**
Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	1000'e kadar	1000-1500	1500-2000	2000 ve üzeri
Başlangıç Modülü (GPa)	200'e kadar	200-250	250-325	325 ve üzeri

1.6. Stabilizasyon ve Karbonizasyon Aşamalarını Etkileyen Faktörler

1.6.1. Stabilizasyon Aşamasını Etkileyen Faktörler

Gerilmenin Etkisi: Stabilizasyon sırasında eğer herhangi bir yük uygulanmaz ise lifte büzülmeler meydana gelmektedir. Dolayısıyla bu büzülmeleri önlemek ve moleküler yönlenmeyi sağlamak için lifler bir miktar gerilim altında stabilizasyon işlemine girerler [34].

Isıtma Hızı: Kütle transferi, ısı transferi ve büzülme stabilizasyon işlemlerinin üç temel unsurudur. Kütle transferi, ortamdaki oksijenin öncül life difüzyonu ve liften dışa doğru uçucu ürünlerin çıkışı şeklinde gerçekleşir. Isı transferi, öncül life bağlı olarak gerçekleşen endotermik ve ekzotermik reaksiyonlardır. Öncül lif yüksek sıcaklıklarda ki ısınma ile parçalanabilmektedir. Bu yüzden ısıl işlem sıcaklığı iyi tespit edilmelidir. Genellikle küçük ısıtma hızıyla (1-2 °C/dakika) stabilizasyon gerçekleşmektedir [34].

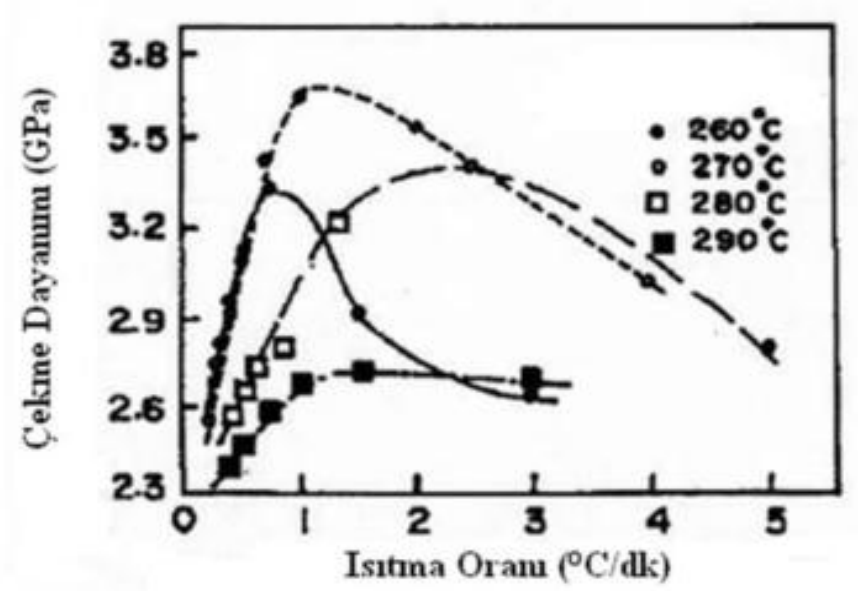


Şekil 1.20. PAN esaslı karbon lif üretiminde stabilizasyon stabilizasyon ortamının kimyasal büzülmeye etkisi [4]

Stabilizasyon aşamasında polimer yapısının bozulmasında küçük parçacıklar düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklıklara kadar sık sık yapıdan uzaklaşırlar. Yüksek sıcaklıklarda buharlaşma ile uçuşurlar. Bu bozunmayı kontrollü yapabilmek hem düşük sıcaklık adımları ile hem de iyi bir emdirici ile mümkündür. Burada ağırlık kayıpları lifin yoğunluğu, porozite, ve diğer özellikleri ile alakalıdır. Hızlı yada düşük stabilizasyon reaksiyon mekanizmasında aynı zamanda farklı lif özelliklerini de yansıtabilir. Seçilen ısıtma oranlarına göre lif yüzeyinden ayrılan reaksiyon ürünler ve bu ürünlerin hızları değişiklik gösterebilir. Böylece değişik ısıtma oranlarında fiziksel özellikleri tahmin edilebilir [71].

Stabilizasyon Ortamının Etkisi: Öncül lifin stabilizasyon işlemi hava, oksijen, sülfür dioksit, hidrojen klorür gazı, nitröz oksit, brom-oksijen karışımı ve hidrojen klorür ve oksijen karışımı gibi çeşitli ortamlarda gerçekleştirilebilir. Oksijenli ortamda yapılan stabilizasyon işlemi inört ortamda yapılan stabilizasyon işlemlerinden daha iyi sonuç

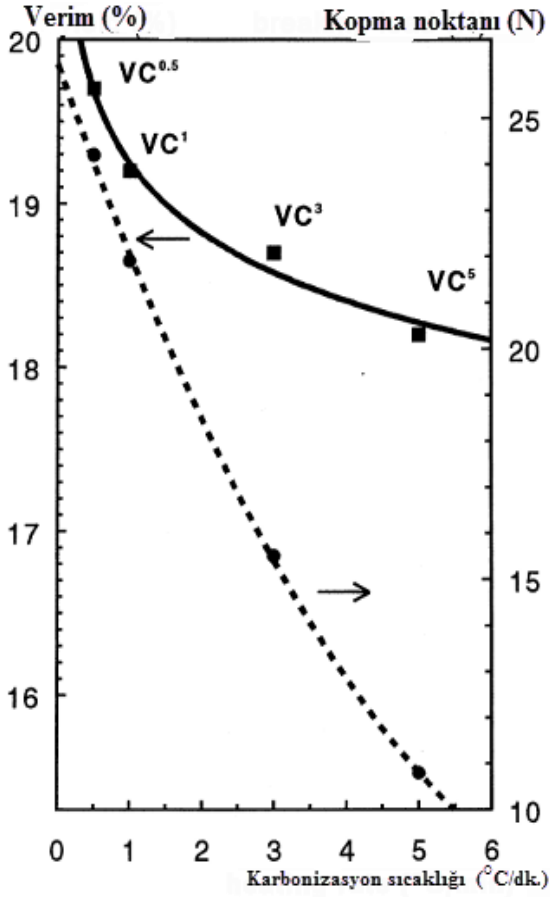
vermektedir. Öncül lif aynı zamanda oksijenli ortamdan inört ortama nazaran daha fazla kimyasal büzülme göstermektedir [34].



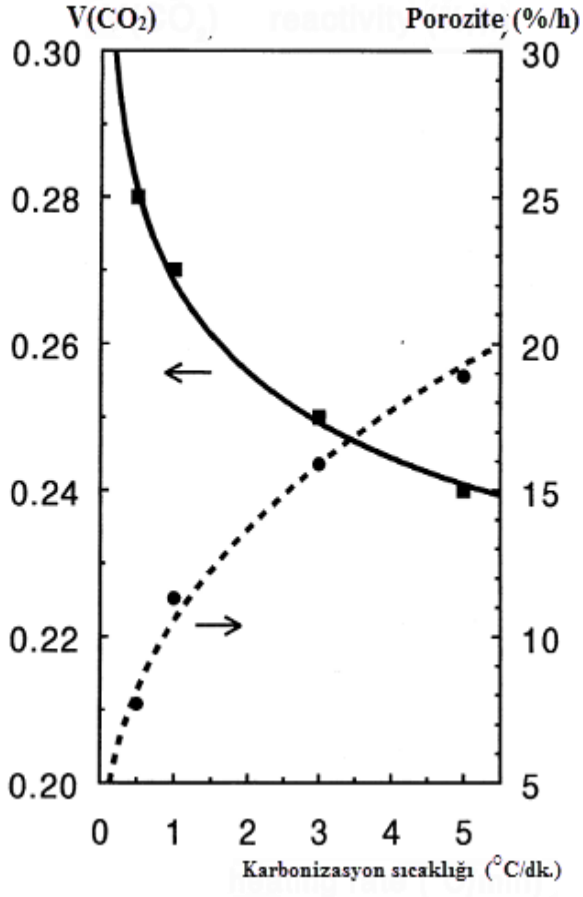
Şekil 1.21. PAN esaslı karbon lif üretiminde stabilizasyon esnasındaki ısıtma oranının karbon lif mukavemetine etkisi [4]

1.6.2. Karbonizasyon Aşamasını Etkileyen Faktörler

Karbonizasyon Isıtma Oranı: Stabilizasyon aşamasını tamamlamış olan lifin karbonizasyon aşamasını yerine getirirken aynen stabilizasyon aşamasında olduğu gibi karbonizasyonda da ısıtma işlemini kontrol etmek ve o aşamaları korumak gerekmektedir. Isıtma oranı karbonizasyonun işleminin en önemli parametrelerinden biridir. Burada ortamdaki azot gazının varlığında lifin yapısındaki gaz çıkışlarının kontrolü için ısıtma adımlarının daha yavaş olması ısıtma adımının kontrolünü daha da kolaylaştırmaktadır. Daha yavaş ısınan lif gaz çıkışının daha yoğun olduğu yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça hızlı ısıtmaya göre gaz çıkışları daha rahat ve sakin olacaktır. Yapıdan uzaklaşacak olan gaz çıkışlarının kontrollü ve daha sakin olması yapısal değişimlerin de daha sakin gerçekleşmesini sağlayacaktır. Dolayısıyla da ısıtma oranı oluşacak nihai ürün olan karbon lifinin mukavemetinin de belirlenmesinde son derece önem arz etmektedir. Çünkü yapıdan uzaklaşan gaz çıkışları lifin yüzeylerinde yer yer boşluklar oluşturacak ve böylelikle lifin yapısal bütünlüğü bozunmaya uğrayacaktır [24].



Şekil 1.22. Karbonizasyon ısıtma oranının verime ve kopma noktasına etkisi [77]



Şekil 1.23. Karbonizasyon ısıtma oranının porozite ve çıkan CO_2 oranına etkisi [77]

Şekil 1.22 ve 1.23'de gösterildiği gibi karbonizasyon işlemlerinde ısıtma oranının oluşacak nihai ürün özelliklerinin bir kısmının üzerine etkisi grafiksel olarak gösterilmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere karbonizasyon ısıtma oranının daha da yavaşlaması sadece verim ve kopma noktasına olumlu katkı sağlamıyor aynı zamanda gözenekli yapı dediğimiz porozite ve çıkan gaz oranının üzerine de etkisi vardır .

Karbonizasyon Bekletme Süresi: Genel olarak 0 ile 120 dakika arasında değişmektedir. Karbonizasyon süresi karbon lifine doğrudan etki etki etmektedir. Ayrıca karbonizasyon süresi ısıtma hızına göre değişiklik göstermektedir.

Karbonizasyon Sıcaklığı: Genel olarak 500 ile 1500 °C arasında olup kullanılan hammaddeye göre değişmektedir. Ayrıca sıcaklık kullanılan aktif edici maddeye göre ayarlanmalıdır. Çünkü düşük sıcaklıklarda bazı kimyasal maddeler, nüfuz ettikleri

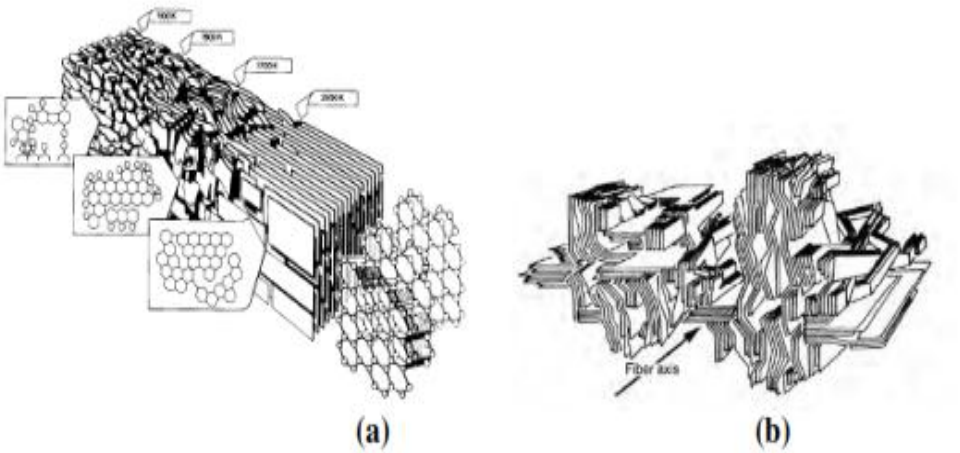
hammaddeden ayrılamamaktadır (fosforik asit gibi). Karbonizasyon sıcaklığı, yüzey alanı ve gözenek hacim oluşumlarını doğrudan etkilemektedir.

Ham Maddenin Polimerleşme Derecesi: Yoneshiga ve Teranishi polimerizasyon derecesinin selülozun mekanik özelliklerine etkisini çalıştılar. Onlar polimerizasyon derecesi 250 olan geleneksel rayonun yerine polimerizasyon derecesi 450'den daha yüksek olan selüloz kullanmak 800 °C'deki karbonizasyon işleminde yaklaşık olarak % 30 karbon lifinin mukavemetini arttırdığını bulmuşlardır [89].

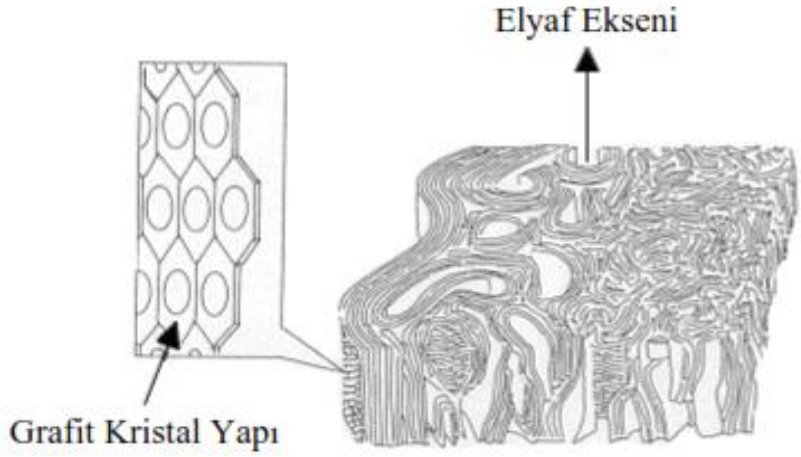
1.7. Karbon Lifinin Mikro Yapısı

Karbon liflerin mikro yapısı, grafitin mikro yapısına çok benzer. Grafitte ve karbon lifte, atomlar hekzagonal yapıda dizilmiştir [3].

PAN esaslı karbon lifi ve grafiti birbirinden ayıran mikro yapıdaki farklılıklardır. Grafit kristalinde karbon atomları paralel tabakalar halinde ve uzun mesafeli bir dizilişe sahiptir. Ayrıca, tabakalar birbirine zayıf Wander Walls bağları ile bağlıdır. Tabakalar arası bu bağların kolaylıkla kırılabilmesi ile tabakaların birbiri üzerinden kayması, grafitin geverek bir malzemeye sahip olmasına neden olur. Karbon liflerde ise atomlar grafite göre daha kısa mesafeli dizilişe sahiptir. Karbon lifler, paralel karbon tabakaları yerine lif eksenine paralel iki boyutlu karbon şeritler içerir. Bu şeritler lif yüzeyine paraleldir. Karbon şeritlerin bazıları lif ekseni boyunca uzanırken, bazıları düzensiz bir şekilde yönlenir. Liflerin iç tabakaları U biçiminde kıvrımlara sahiptir. Karbon liflerde, lif ekseni boyunca uzanan tabakalar karmaşık bir biçimde birbirine bağlıdır. Karbon liflerinin mükemmel bir mukavemete sahip olmalarının nedeni, karbon şeritlerin iç kısımlarında kıvrılması ve birbirlerine güçlü molekül içi bağlar ile bağlı olmasıdır. Bu yüzden, karbon liflerde karbon tabakaları grafitteki gibi birbiri üzerinden kayamaz [3].
Grafit sahip olduğu rezonans ve düzenli yapı sayesinde karbon liflerden daha kararlıdır. Bu yüzden, sıcaklık yükseldikçe karbon lifler daha kararlı grafit yapısını tercih ederler. Şekil 1.24'de karbon liflerin grafite dönüşmesi sırasında mikro yapı sırasında meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Mikro yapıda meydana gelen değişim sonucunda, liflerin Young modulü artar ve çekme mukavemeti düşer [3].



Şekil 1.24. Karbon liflerinin grafite dönüşmesi (a), Yüksek modüllü karbon liflerin mikroyapısı (b) [7]



Şekil 1.25. Karbon lifinin yapısı [5]

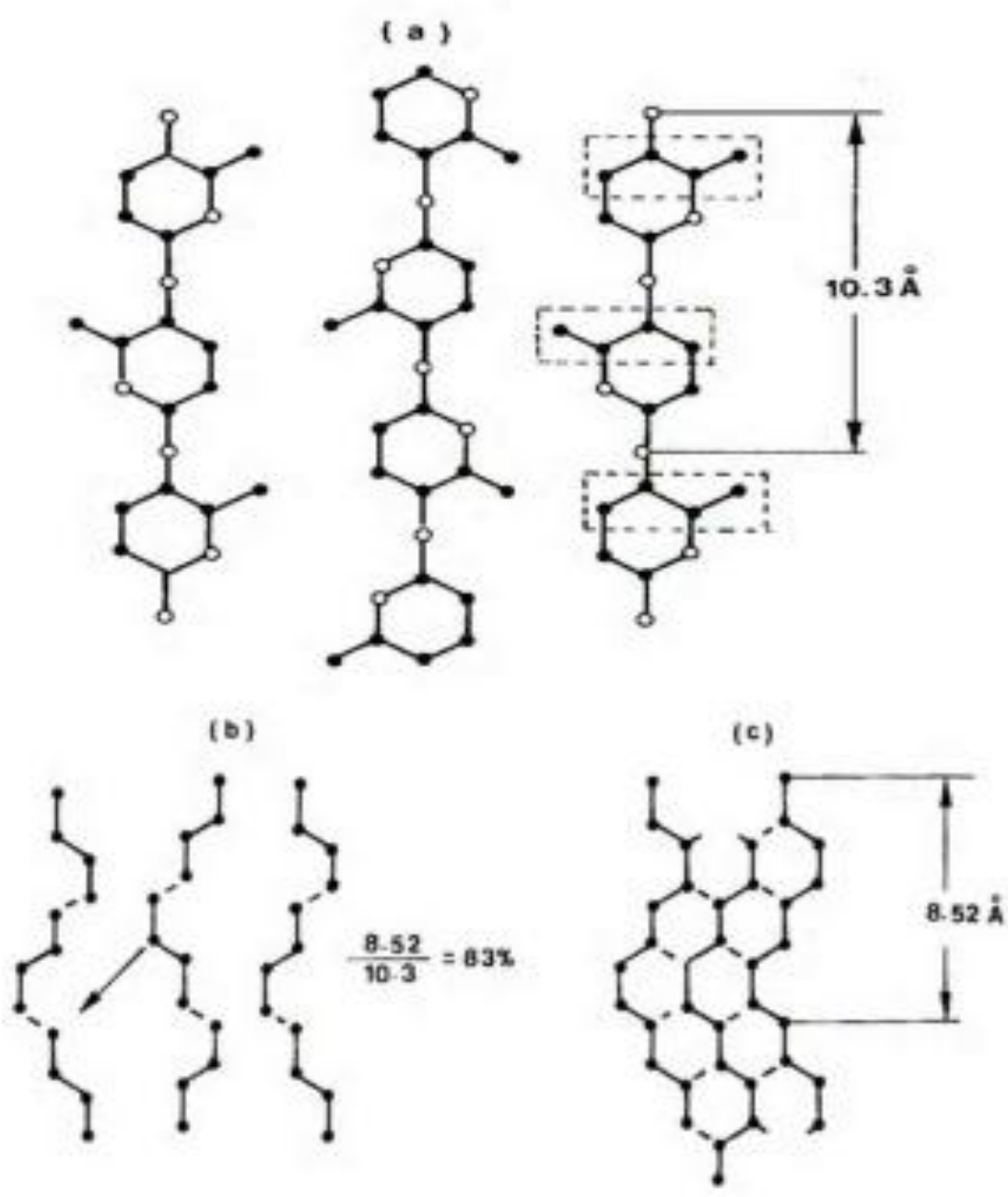
Şekil 1.25'de üretilmiş karbon elyafın yapısı gösterilmiştir. Karbon üretimi, elde edilmek istenilen mekanik özelliklere bağlı olarak planlanmalıdır [39].

Tabakalar arasında 3,35 angströmlük (Å) aralık vardır ve anizotropi (billur tanelerinin her doğrultuda farklı fiziksel özellikler taşıması) özelliği gösterir. Bugüne kadar bulunan en sağlam malzeme, ipliksi grafit billurlardır. Isıl işlem sırasında grafit yapısı yönlendirilirse, rijit ve sağlam karbon lifleri elde edilir [2].

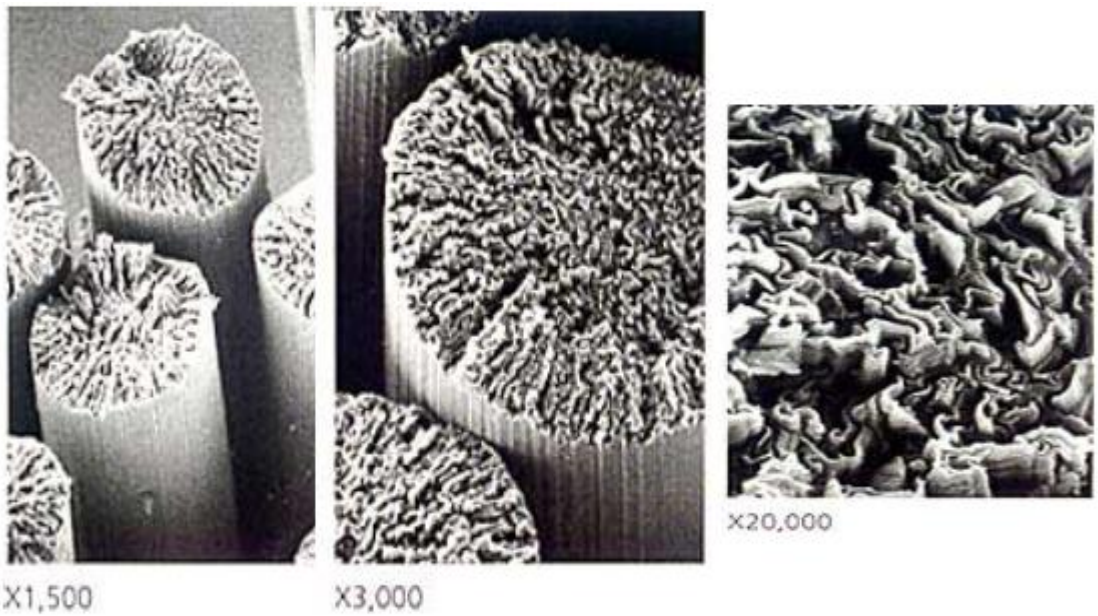
Düzgün molekül yapısı, organik başlangıç lifi kullanılarak, billur tabakalarının lif eksenine paralel olarak dizilmesi ile sağlanılabilir. Grafitleştirmeden sonra, küçük grafit lifçiklerinden oluşan ağ yapılar elde edilir. Ağ yapıların her biri 15 billur tabakası kalınlığında, 150 angstöm genişliğinde, 10 000- 100 000 angström uzunluğundadır.

Lifçikler kusurlu biçimde bir araya geldiklerinden, genelde, boylamasına uzanan boşluklar ortaya çıkar [2].

Lifin enine kesiti, düzensiz, yuvarlak hatta kemik biçiminde olabilir. Yüzey görünüşü, başlangıç lifine bağlı olarak değişir. Örneğin; poliakrilonitrilli lifte pürüzsüz; rayonda boydan boya oluklu olur. Reçinelere yapışma özelliğini arttırma amacıyla, lif yüzeyleri genellikle işlenir [2].

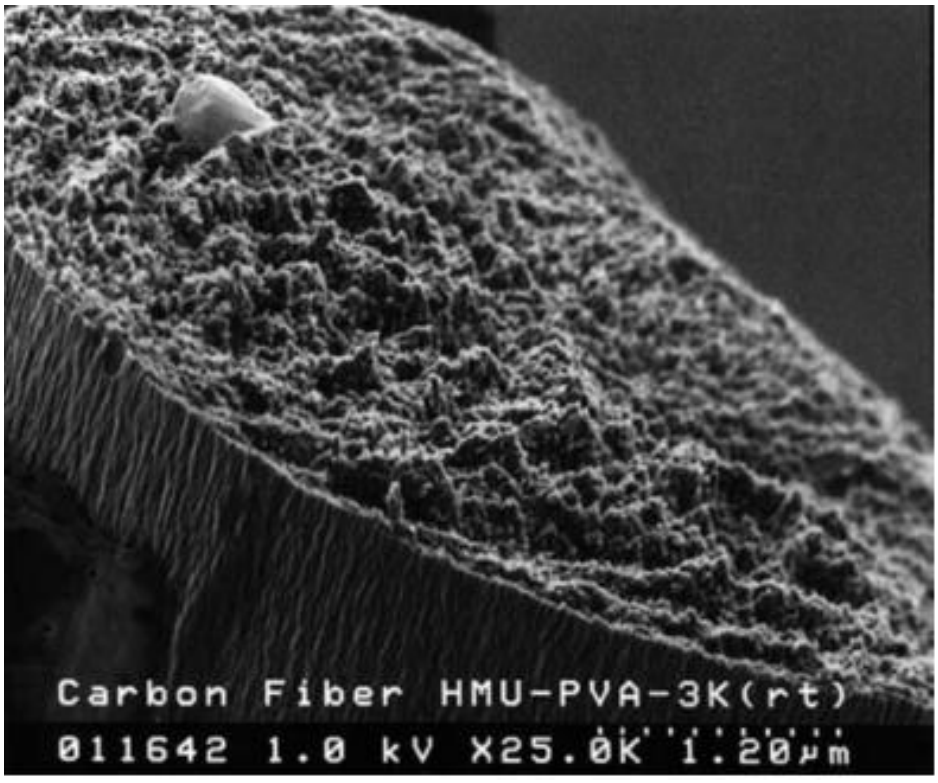


Şekil 1.26. Rayon esaslı karbon lif üretiminde düz karbon atomu zincirlerinin halkalı yapıya dönüşüm adımları [6]

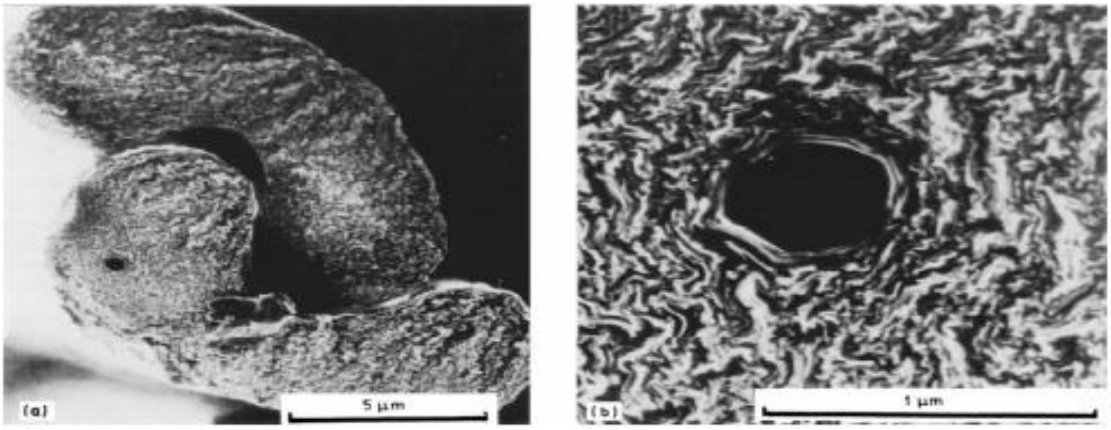


Şekil 1.27. Karbon lifinin mikroskobik fotoğrafı [5]

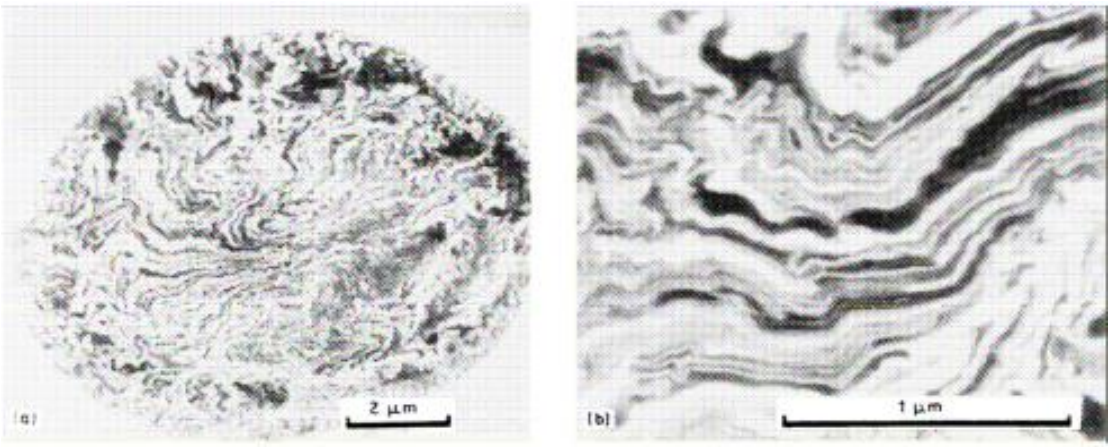
Şekil 1.27'da karbon elyafının mikroskobik fotoğrafı 1500, 3000 ve 20000 kez büyütülmüş olarak görülmektedir [39].



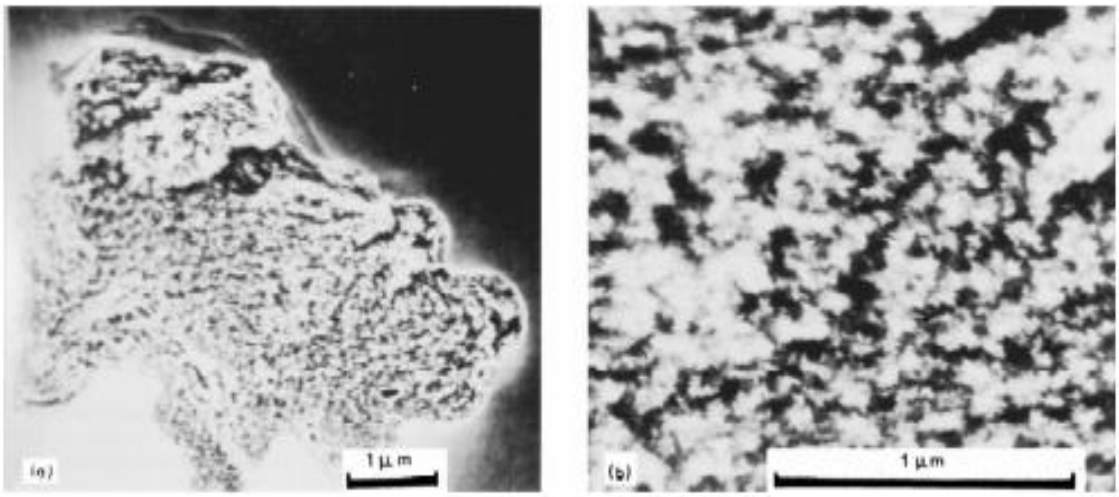
Şekil 1.28. Karbon lifinin yüzey görüntüsü [84]



Şekil 1.29. PAN esaslı karbon liflerin elektron mikroskobu görüntüleri [8]
a) Düşük büyütme b) Yüksek büyütme



Şekil 1.30. Zift esaslı karbon liflerin elektron mikroskobu görüntüleri [8]
a)Düşük büyütme b) Yüksek büyütme



Şekil 1.31. Suni ipek esaslı karbon liflerin elektron mikroskobu görüntüleri [8]
a) Düşük büyütme b) Yüksek büyütme

1100 °C ötesinde sıcaklıklara maruz kalmamalarına rağmen, bu liflerde uzatılmış küçük grafitize alanların olduğu gözlemlenmiştir. Isıl iyileştirme sıcaklığı ile birlikte lif eksenel doğrultusunda öncelikli olarak grafit tabakalarının yönelimi artmaktadır. Bu tabakaların yönelimi ve boyutları karbon liflerin yüzeylerinde içlerine oranla çok daha büyüktür. Yönelimdeki artışa bağlı olarak liflerin modülünde de yükselme görülür. Karbon liflerin lif ekseni boyunca % 20 ve üzerinde boşluğa sahip olduğu düşünülmektedir. Isıl iyileştirme sıcaklığı yükseldikçe pek çok küçük boşluktan daha az sayıda büyük boşluklara geçiş olduğu gözlenmiştir [38].

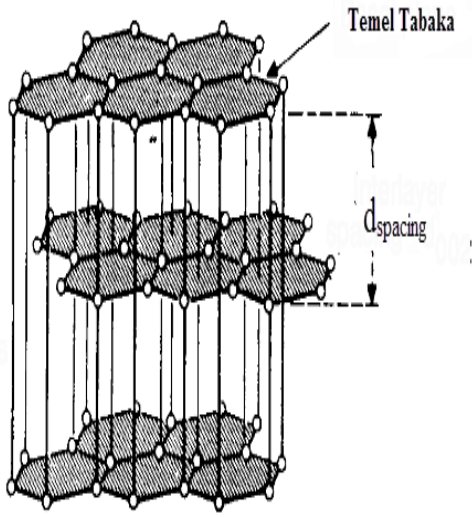
1.7.1. Karbon Lifinin Grafit Yapısı

Yüksek mukavemetli karbon lifler Şekil 1.32'de gösterilen grafit kristal latis formuna dayanan bir yapıya sahiptir. Bu iki boyutlu tabaka karbon atomlarından meydan gelir. Yapılar arasında zayıf van der Walls kuvvetleri ile bağlanmış 0,335 nm tabakalar arsı mesafelerle düzenlenmiş güçlü kovalent bağlarla oluşur [83].

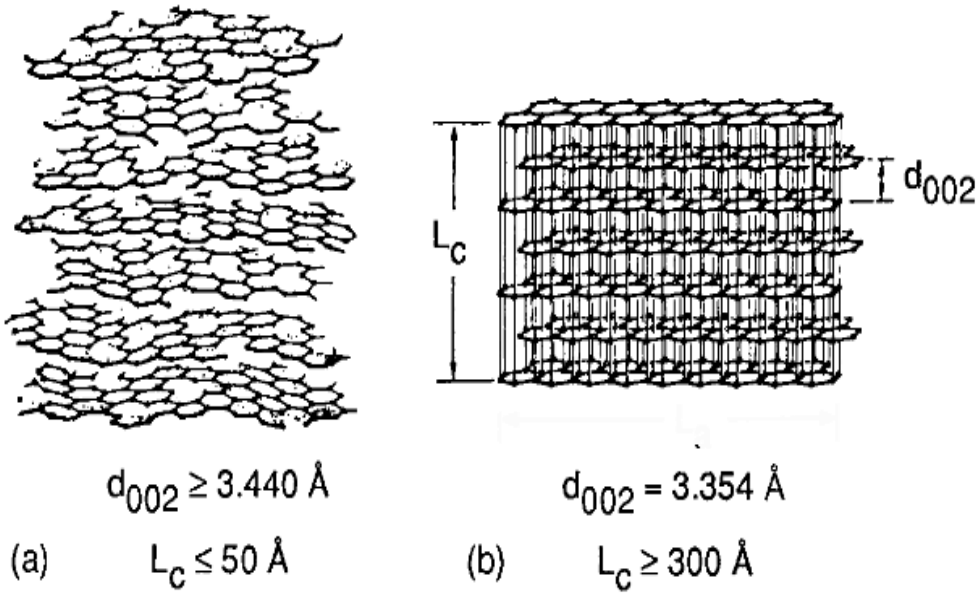
Turbostratik grafitte tabakalar düz bir yapıda değildir. Bir biri arasında düzensiz bir ilişki vardır. Tabakalar arsı boşluk 0,344 nm'ye kadar çıkar. En mükemmel kristal biçimdeki grafit kolaylıkla çok ince mikro büyüklükteki tabakalar kayganlaşır ve dolayısıyla grafit tabakaların bir biri üzerinden kaymaya başlar [83].

Karbon lifler bu derecede kusursuz bir yapıya sahip değildir. Bu bölümlerin elektron mikroskop deneylerinde saçaklanmış görüntüler görmek mümkündür. Böylelikle karbon liflerin yapısında düzensizlikten söz edilebilir. Bu düzensiz yapının formu çoğu zaman iyi anlaşılamamış ve farklı ham maddelerin kullanımı veya hammaddelerin işleme proseslerinde zaman zaman değişiklikler oluşmuştur [83].

Yüksek mukavemet ve yüksek modüllü karbon liflerde grafit tabakaların yönlenmesi lif eksenine paralel tabakalarda daha belirgin olur iken lif eksenine dik tabakalarda daha farklı bir değerde olmaktadır [83].



Şekil 1.32. Zayıf van der Walls kuvvetleri ile bağlanmış sıkı bağlı hekzagonal düzendeki karbon kristal tabakaları [83]



Şekil 1.33. Karbon yapısı (a) ile 3-D grafit yapısının (b) karşılaştırılması [83]

Şekil 1.33'de gösterilen ifadelerde tabakalar arası mesefeleri (d_{002}) ve kristalite yükseklik değerleri arasında tanımlamalar yapılmıştır. Lc < 50 Å durumlarında yapının amorf olduğunu 50 Å < L_C <300 yarı amorf-kristalin yapı L_C > 300 Å durumlarda ise kristal yapıya sahip bir düzenden bahsedebiliriz.

1.8. Karbon Lifinin Mekanik Özelliği

Karbon lifleri;

- ✓ Yüksek mukavemet/ağırlık ve modül/ağırlık oranları,
- ✓ Isıya karşı boyutsal stabilitesi,
- ✓ Yüksek yorulma mukavemeti,
- ✓ Yüksek modül,
- ✓ Yüksek erime noktası,
- ✓ Yüksek katılıkları,
- ✓ Düşük lif yoğunluğu,
- ✓ Hafiflik ve rijitlik

gibi özellikleri ile diğer materyallere göre pek çok uygulama alanında avantajlı olmaktadır. Normal sıcaklıklarda elastik olduğundan sürtünme direnci yüksektir ve çabuk yorulmazlar. Karbon lifleri güçlü stabilizasyon ortamları ya da erimiş materyallerle etkileşim haricinde kimyasal olarak ilgisizdirler. Karbon liflerinin olağanüstü termofiziksel özellikleri ve mükemmel sünümleme karakteristikleri vardır. Ancak sınırlı uzama özellikleri bazı darbe sorunlarına neden olmaktadır ve elektrik iletkenliği de kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Gevrek olması ve genleşme kat sayısının çok düşük olması dezavantajları arasındadır [2].

Karbon lifinden yapılmış kompozitlerin 1020 çelik konstrüksiyonlarından 5 kat daha dayanıklı ve bu çeliklerin 1/5 ağırlığı kadardır. Aynı şekilde 6060 alimünyum konstrüksiyonlarından 7 kat daha dayanıklı iken, 2 kat daha sert ve 1,5 kat daha hafiftir. Zift esaslı karbon liflerinin elektrik iletkenliği bakırdan 3 kat daha fazladır [40].

Tablo 1.5. Karbon liflerinin genel özellikleri.

Özgül Ağırlığı (gr/cm³)	1,75 - 2,20
Gerilme Dayanımı (MPa)	2500 - 3500
Gerilme Modülü (GPa)	200 - 900
Çekme Mukavemeti (N/mm²)	3000 - 3500
Elastisite Modülü (N/mm²)	220000

Karbon liflerinin yoğunluğu kullanılan hammadde ve işlem sıcaklığına bağlı olarak 1,6 ve 2,2 g/cm^3 arasında değişiklik göstermektedir. Elde edilen lif modülündeki artış grafitizasyon sıcaklığının artışı ile artmaktadır. PAN esaslı karbon lifleri zift esaslı karbon lifleri ile kıyaslandığında, daha yüksek germe ve sıkıştırma dayanımına, daha fazla kopma uzamasına ve daha düşük modüle sahiptir. PAN esaslı karbon lifleri kullanım sırasında optimum lif özelliklerini sağlamaktadır. Tabaka yerleşimlerinin iyi olması kristalit yığın boylarının kısa olması kayma zararını minimize etmektedir. Bu durumda sıkıştırma ve germe dayanımı iyi olmaktadır [40].

Tablo 1.6. Takviye amacıyla sık kullanılan bazı liflerin ve metallerin çekme dayanımı ve çekme modülleri [4]

Lif veya metal	Çekme dayanımı(MPa)	Çekme modülü(GPa)
Karbon lifi	2000-3500	325-440
Aramit lifi	3100-3600	60
E-cam lifi	2400	70
S-cam lifi	3450	85
Alüminyum	130-180	72
Titanyum	250-400	105
Paslanmaz çelik	206-520	196

Tablo 1.7. PAN esaslı karbon liflerinin mekanik özellikleri [5]

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

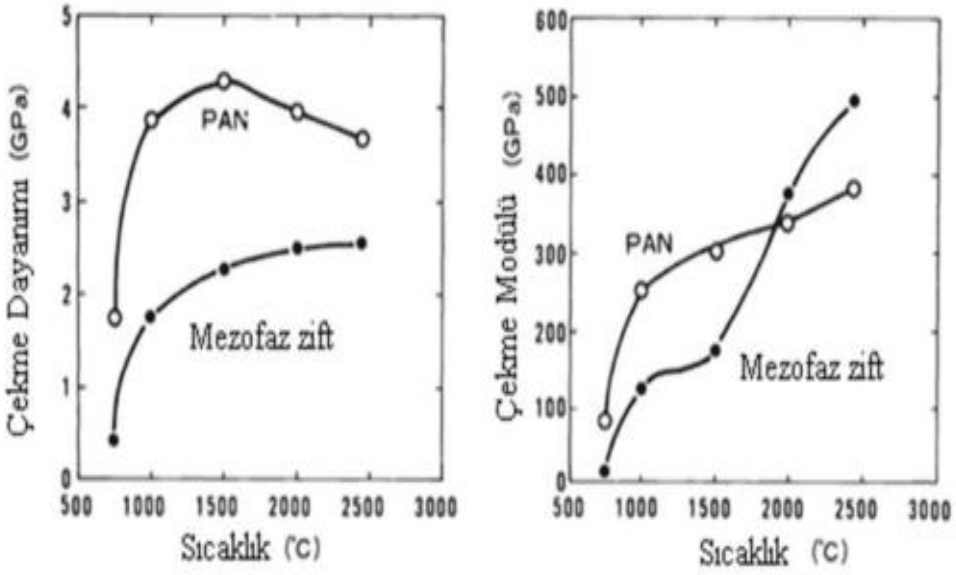
PAN liflerinden elde edilen karbon lifleri standart, orta ve yüksek modüllü olmak üzere üç kategoridedir. Kategoriler arsındaki farklar mekanik germe, ısıl işlem ve PAN liflerinin iplik eğirme sistemlerinden kaynaklanmaktadır. Daha büyük kristalitlere ve daha iyi oryantasyon derecesine sahip olmaları nedeniyle zift esaslı karbon lifleri çok yüksek modüle, iyi derece elektriksel ve termal iletkenliğe sahiptir. bu özelliklerinden dolayı uydu yapımında kullanılmaktadır [40].

Tablo 1.8 Zift esaslı karbon liflerinin mekanik özellikleri [5]

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

Karbon lifleri asla güçlü bağlar oluşturamazlar. Bu nedenle karbon liflerinin yüzeyinde hidrofil gruplar oluşturmak için yüzey işlemleri uygulanmalıdır. Lif ile reçine arsındaki adhezyon kuvvetinde bağ sayısı, bağ kuvvetinden daha etkilidir. İnorganik bir materyal olan karbon lifleri nem, açık hava, çözgen, baz ve zayıf asitlerden oda sıcaklığında etkilenmemektedirler. Ancak yüksek sıcaklıklarda stabilizasyondan oldukça fazla etkilenmektedirler [40].

Lif ile kuvvetlendirilmiş metal matriks kompozitlerde, lifler yüksek statik dayanım sağlarken metal matriks lifi dış etkilere karşı korumaktadır. Bu tür kompozitler yüksek sıcaklıklarda iyi mekanik özellikler, yüksek sertlik, yüksek dayanım, eğilme rijitliği ve iyi derecede stabilizasyon ve korozyon dayanımı göstermektedir [40].



Şekil 1.34. PAN ve mezofaz esaslı karbon liflerin sıcaklığa bağlı özellikleri [4]

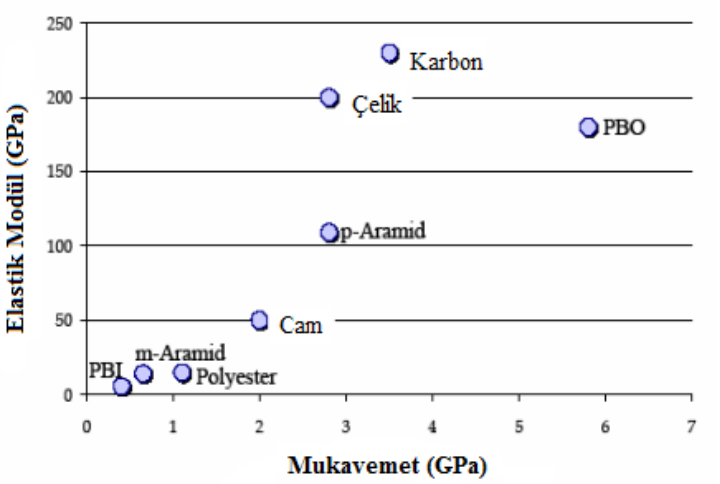
Karbon lifinin tüm diğer liflere göre en önemli avantajı yüksek modül özelliğidir. Karbon lifi bilinen tüm malzemelerle eşit ağırlıklı olarak karşılaştırıldığında en sert malzemedir [14].

Tablo 1.9. Çeşitli hammaddelerden üretilen karbon liflerin özellikleri [6]

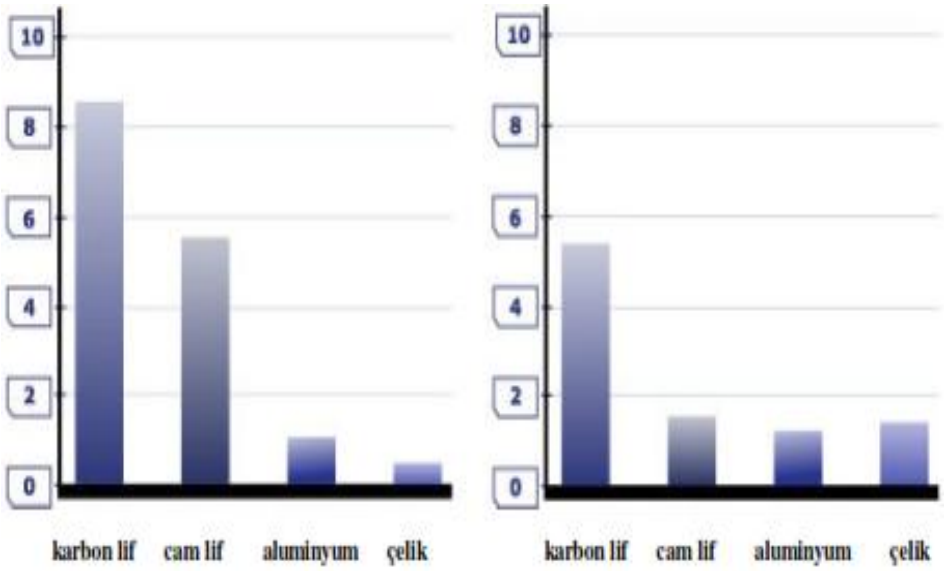
	Tip	Yoğunluk (mg/m^3)	Germe dayanımı (GPa)	Germe modülü (GPa)	Uzama (%)	Elektriksel özdirenç (µOhm*m)
Rayon	50S	1,67	1,9	390	0,5	10
	75S	1,82	2,5	520	0,5	-
PAN	T800	1,80	5,6	290	1,9	13
	M50	1,91	2,4	490	0,4	7,6
İzotropik katran	T101F	1,65	0,8	33	2,4	150
	T201F	1,57	0,7	33	2,1	50
Mezofaz katran	P25	1,90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

Karbon lifinin en önemli özellikleri düşük yoğunluğunun yanında yüksek mukavemet ve tokluk değerleridir. Karbon elyaflar, nemden etkilenmezler ve sürtünme mukavemeti çok yüksektir. Aşınma ve yorulma mukavemetleri oldukça iyidir. Bu nedenle askeri ve

sivil uçak yapılarında yaygın bir kullanım alanlarına sahiptirler. Karbon lifler çeşitli plastik matrislerle ve en yaygın olarak epoksi reçinelerle kullanılırlar. Ayrıca karbon lifler alimunyum, magnezyum gibi metal matrislerle de kullanılırlar. Karbon lifler pahalıdır, bu nedenle ileri kompozitleri hazırlanarak fiyatın önemli olmadığı uzay araçları, uçaklar, ileri teknoloji ve benzeri alanlarda kullanılırlar. Otomobil endüstri açısından karbon takviyeli kompozitlerin fiyatları henüz çelikle rekabet edecek düzeyde değildir. Karbon lifler de cam lifler gibi yüzeyleri uygun bir polimerle (genelde epoksi) ile kaplanarak kompozit yapımına kadar korunurlar [14].



Şekil 1.35. Güçlendirici, takviye malzemesi olarak kullanılan liflerin oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri [6]



Şekil 1.36. Spesifik gerilme, (gerilme + yoğunluk) [5]

Şekil 1.37. Spesifik sertlik (sertlik + yoğunluk) [5]

Karbon liflerinin; cam lifler, alüminyum ve çelik ile karakteristik özelliklerinin karşılaştırmalı grafikleri aşağıda Şekil 1.36 ve 1.37'de verilmiştir [20].

1.9. Karbon Lifinin Kullanım Alanları

Elyaflar daha çok tekstil sektöründe kullanılan bir malzeme olarak bilinmelerine rağmen günümüzde yaygın kullanım alanlarına sahiptirler. Karbon liflerin birim fiyatlarının azalmasıyla birlikte kullanım alanları her geçen gün artmaktadır [39].

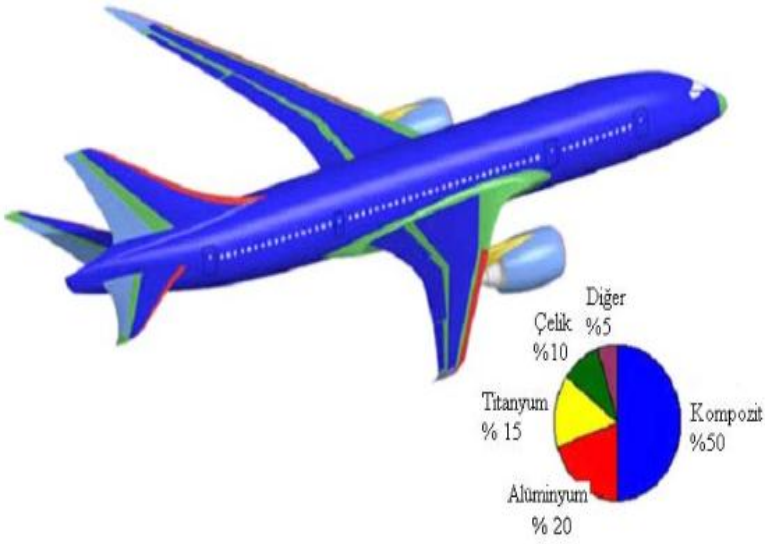
Tablo 1.10. Karbon liflerinin karakteristikleri ve kullanım alanları [5]

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

1.9.1. Uçak Sanayisinde Kullanımlar

1980'li yılların başından itibaren uçak sanayisinde elyaf takviyeli malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Karbon elyafların özellikle hafif ve yüksek mukavemete sahip olması uçak sanayinde zaman geçtikçe daha yaygın kullanılmasına neden olmuştur. Şekil 1.38'da Boeing 787 uçağında kullanılan malzemeler ve oranları

verilmiştir. Şekilden de rahatlıkla anlaşıldığı gibi % 50 kullanım oranına sahip olan elyaf takviyeli (karbon elyaf ve cam elyaf takviyeli malzemeler) kompozit malzemeler büyük bir öneme sahiptir [39].



Şekil 1.38. Boeing 787 uçağının üretiminde kullanılan malzeme oranları. [5]

.

AV-8B uçaklarında; kanatlar, yatay dengeleyiciler, ön gövde ve kontrol yüzeyleri, F-29 uçağının kanat yüzeyleri, A380 yolcu uçağının kanat panelleri ve flaplar da karbon epoksi kullanılarak yapılmaktadır.



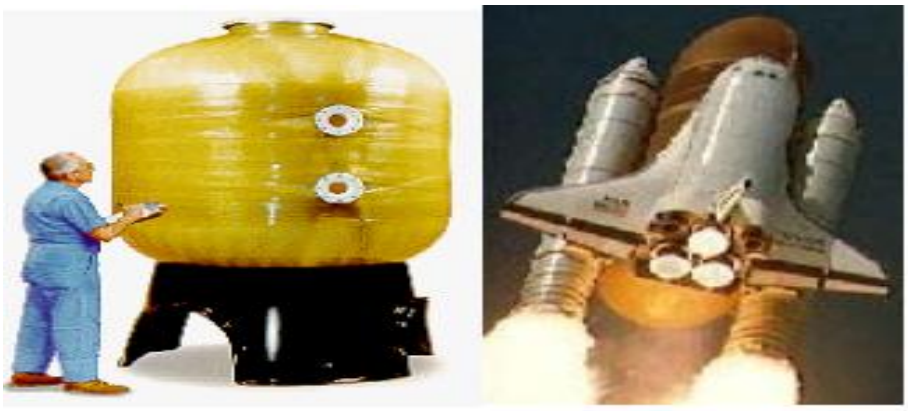
Şekil 1.39. Hayalet savaş uçağının üretiminde kullanımı[20]

Karbon elyaf takviyeli polimer kompozit yapıya sahip F-16, F-22 vb. avcı uçakları alüminyum alaşımlara oranla % 25-40 oranında daha hafiftirler. Bu hafiflik ocaklarda hız, daha uzun menzil ve daha fazla malzeme taşıma imkanı vermektedir. Airbus A320 uçaklarında, spoylerlerde, kuyruk takımlarında, silindir motor kılıflarında karbon takviyeli kompozitler kullanılmakta [2].

1.9.2. Uzay Sanayisinde Kullanımlar

Karbon elyaf takviyeli kompozit malzemeler uzay sanayisinde özellikle uzay araçların yakıt depolarının üretiminde kullanılmaktadır. Bunun en önemli nedeni karbon liflerin yüksek mukavemet ve hafiflik özelliklerinin olmasıdır. Karbon elyaf takviyeli kompozit malzemeler kullanılarak üretilmiş bir yakıt deposu veya tüp çok yüksek basınçlara karşı mukavemet gösterebilmektedir. Aynı basınca dayanabilen bir tüpün çelik veya çelik türevi malzemeler kullanılarak üretilmesi halinde üretilen bu tüpün ağırlığı nedeniyle karşılaşacak problemler çok fazla olacaktır [39].

Uzay roket motorlarında, uydularda ve füzelerde de karbon lifi kullanılmaktadır [41].



Şekil 1.40. Basınç tüpü [5]

1.9.3. İnşaat Sektöründeki Kullanımlar

Karbon elyaf takviyeli kompozit malzemelerin inşaat sektöründe özellikle güçlendirme ve yalıtım amaçlı iki çeşit kullanım amacı vardır. Bina ve köprü kolonlarında güçlendirme amaçlı kullanılmaktadır. Ayrıca inşaatların zemin duvarlarında da hem

güçlendirme hem de yalıtım amaçlı kullanılmaktadır. Şekil 1.40'da inşaat mühendisliğindeki uygulamalara ait örnek gösterilmiştir [39].



Şekil 1.41. Karbon lifinin inşaat uygulamaları [90]

1.9.4. Otomotiv Sanayi ve Raylı Sistem Taşımacılığındaki Kullanımlar

Karbon elyaf takviyeli kompozit malzemeler otomotiv sanayisinde ve raylı sistem taşımacılığında yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon liflerin hafif olması ve sahip olduğu yüksek mukavemet özelliği otomotiv sektöründe öneminin artmasına neden olmaktadır. Karbon elyaf takviyeli kompozit malzemeler özellikle otomobillerin ve trenlerin kaportalarında, şaftlarında ve yeni nesil hidrojen enerjili otomobillerin yakıt depolarının yapımında kullanılmaktadır [39].



Şekil 1.42. Karbon liflerin otomotiv ve raylı sistem uygulamaları [5]

1.9.5. Sportif Malzemelerdeki Kullanımlar

Karbon elyaf malzemelerin fiyatların düşmesiyle birlikte her geçen gün kullanım alanları artmaktadır. Bunun en güzel örneği spor amaçlı kullanılan malzemelerin

yapımında kullanılmalarıdır. Aşağıda karbon elyafların kullanıldığı uygulamalar ile ilgili birkaç örnek verilmiştir.

- ✓ Bisiklet ve kanolar
- ✓ Tenis Masaları ve Raketleri
- ✓ Golf ve Beysbol Sopaları
- ✓ Balıkçı Oltaları
- ✓ Yatlar ve Yelkenler
- ✓ Bilardo Masaları ve Sopaları
- ✓ Kayak Sporunda Kullanılan Kızaklar
- ✓ Sörf Tahtaları
- ✓ Atıcılıkta Kullanılan Oklar [39].

Özellikle ağırlığın azalması, dolayısıyla hareket kabiliyetinin ve dayanıklılığın artmasını sağlayan karbon elyaf takviyeli kompozitler spor malzemelerinde oldukça sık kullanılmaktadır [2].



Şekil 1.43. Karbon liflerin spor amaçlı kullanılan ürünlerdeki uygulamaları [5]

1.9.6. Enerji Alanındaki Kullanımlar

Rüzgârdan sağlanan güç pervane çevresiyle dorudan orantılı ve pervane kanatlarının çapının karesine bağlıdır. 90'lı yıllarda geniş türbinler 800 KW güç üretebilirken bugün bir türbin ortalama 1,5-2 MW güç üretebilmektedir. Karbon lif kullanımı ile 2,5-3,5 MW'a çıkabilir. Karbon lifinin hafif ağırlığı ve ileri aerodinamik profili kule ve motorda yükü minimize etmeye yardımcı olmaktadır. En az üç firma bunu test etmiş ve ticarileştirmiştir. Ayrıca spesifik dayanım ve sertlik rüzgar tribünlerinde çok önemlidir. Bu yüzden karbon lifi kullanımı avantajlı olmaktadır [2].



Şekil 1.44. Karbon liflerin enerji amaçlı rüzgâr tribünlerinde kullanımı [20]

1.9.7. Elektronik Alanlardaki Uygulamalar

Dijital kamera ve dizüstü bilgisayar iskeleti olarak kullanılan karbon lifi termoplastik bir reçine ile oluşturduğu kompozit malzemelerle dizüstü bilgisayar parçalarında ve elektronik parçalarda da kullanılmaktadır. Karbon lifi ile takviyelendirilmiş polimerler sensör olarak da kullanılmaktadır [2].

1.10. Karbon Lifinin Gelecekteki Yeri

Günümüz dünya genelinde otomotiv endüstrisi için karbon lif üretiminde önemli derece artış beklenmektedir. Ortalama bir otomotivde 10-100 kg. karbon lif kullanılmakta ki dünyada 50 milyon otomotiv için ne kadar kullanıma sahip olacağını hesaplamak istendiğinde karbon lif üretiminde 5-50 kat artacağı tahmin edilmektedir [24].

Karbon liflerin gelecekteki yeri, farklı endüstri dallarında olmak üzere parlaktır. Bunların arasında;

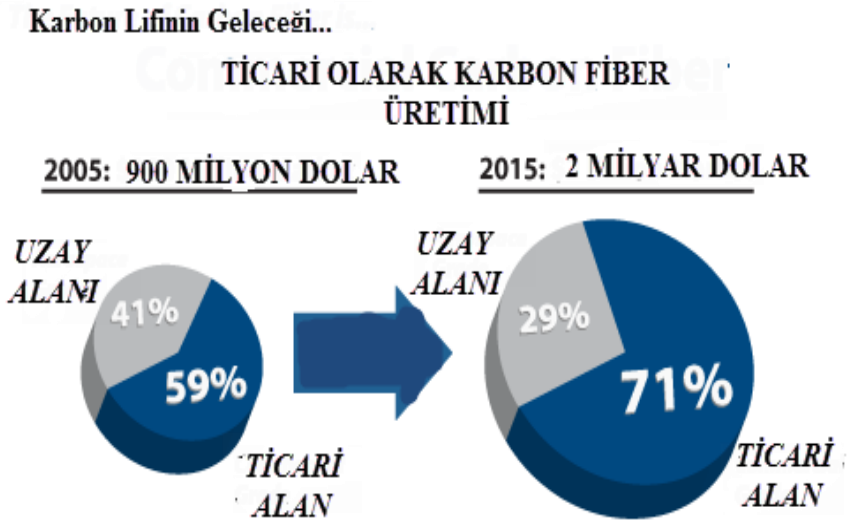
Yardımcı enerji: Rüzgâr tribünleri, sıkıştırılmış doğalgaz depolama ve ulaştırma, yakıt hücreleri.

Otomotiv yakıt: Halen küçük üretimlerde kullanılıyor, ancak yüksek performansından dolayı üretimi genişlemeye doğru ilerliyor.

İnşaat-yapı ve altyapı: Depremden koruma.

Yağ araştırma: Derin denizlerde delme platformlar, delme borular [38].

Karbon liflerin bu ve diğer endüstrilerde gelişmesinin yanında, karbon lif üreticileri de kapasitelerini arttırmalı ve ticarileşme konseptlerini geliştirmelidirler.

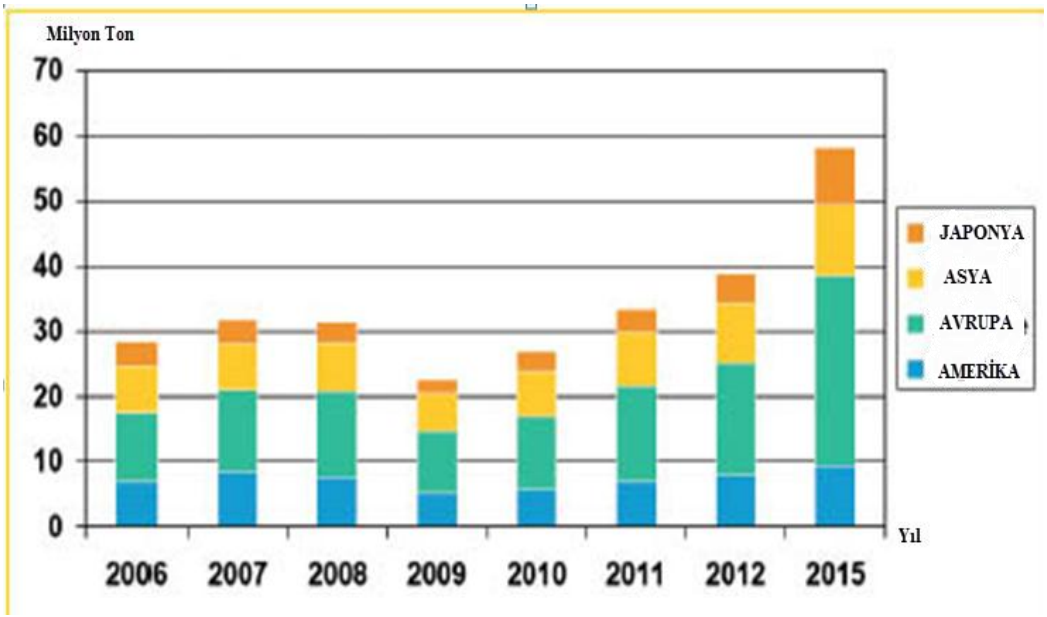


Şekil 1.45. Karbon lifinin 2005-2015 yılları arsındaki ticari ve uzay alanındaki payı [20]

Eğer üreticiler, karbon lif endüstrisinde şunlara izin verirse potansiyelini geliştirirler.

- ✓ Yeni uygulamalara hedeflenmeli,
- ✓ Yeni ve daha düşük maliyetli teknoloji geliştirmeli,
- ✓ Gelecekteki stratejisini belirlemeli,
- ✓ Pazar sahiplerini tanımlamalı ve onlara odaklanmalı,
- ✓ Maliyeti düşürmeye ısrarla çalışmalı,
- ✓ Güçsüz sahipleri birleştirerek güçlüyü güçlendirmeli,
- ✓ Karbon liflerin ilk rakibinin, karbon liflerin çeşitlerinin değil diğer materyaller olduğunu iyice anlamalı [38].

Eğer karbon lif üreticileri bu işe gerçekten odaklanır, çalışırlarsa ödül büyük olacaktır. Karbon lif endüstrisinin bölgesel olarak gelecekteki büyümesi Şekil 1.46'de gösterilmiştir.



Şekil 1.46. Karbon lif endüstrisinin bölgesel olarak gelecekteki büyümesi [8]

1.11. Karbon Lif Piyasası

Karbon lifin 2012, 2016 ve 2020 yıllarına ait üretim miktarlarına ait değerler Tablo 1.11'de verilmiştir.

Tablo 1.11. Yıllara göre metrik ton biriminden küresel karbon lif üretim miktarları [92]

KARBON LİF ÜRETİMİ	
YIL	Toplam üretim (metrik ton)
2012	111,785
2013	124,485
2014	140,545
2015	150,345
2016	156,845
2017	160,845
2018	163,845
2019	166,845
2020	169,3

2012 yılında karbon lif küresel kapasitesi 111,785 metrik ton iken bu değerin 2016 yılında 156,300 ve 2020 yılında 169,300 metrik ton olması öngörülmektedir. Bu yıllara ait teorik kapasite ve fiiliyattaki kapasite arasındaki farkı belirleyen kısım ise verim olarak değerlendirilmektedir. Bu yıllara ait verim oranları ise; 2012 yılında % 60 iken 2016 ve 2020 yıllarında bu oran sırası ile % 68 ve % 72 olması beklenmektedir. Karbon lifin piyasadaki değeri 2013 yılı itibarı ile 19,30 $/kg iken 2016 ve 2020 yıllarında karbon lifinin kilogram fiyatı sırası ile 15,90 ve 11 $ olması beklenmektedir [92].

Aşağıdaki tabloda 2012-2020 yılları arası uzay-havacılık, endüstriyel ve tüketici açısından karbon lif tüketiminin metrik ton cinsinden değerleri verilmiştir.

Tablo 1.12. Uzay-havacılık, endüstriyel ve tüketici açısından karbon lif tüketimi [92]

KARBON LİF ÜRETİMİ

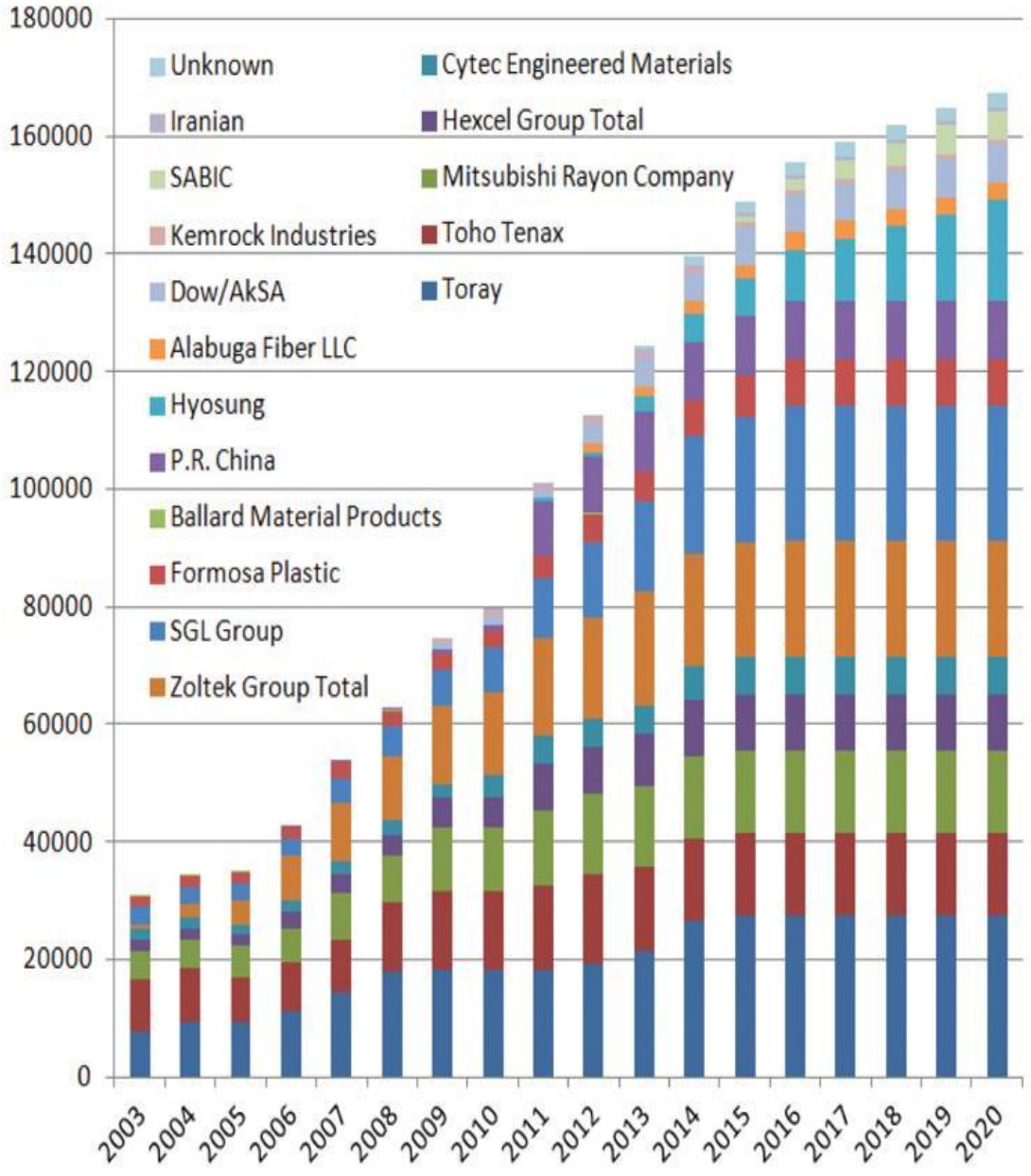
YILLAR	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
	metric tonnes								
Uzay- Havacılık	7,800	9,220	11,550	13,090	13,670	14,340	16,260	18,100	19,570
Tüketici	9,990	10,280	10,530	11,110	11,790	12,410	12,770	13,110	13,730
Endüstriyel	29,430	33,060	38,370	43,280	49,280	51,380	58,130	63,100	69,160
TOPLAM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

1.12. Karbon Lif Üreticileri

Dünyada sadece 40 bin ton üretilen ve stratejik bir öneme sahip bir ürün olarak kabul edilen karbon lif küresel pazarda bu güne kadar sadece Japonya, ABD, Almanya, İngiltere, Fransa, Macaristan, Çin ve Tayvan tarafından üretilebiliyordu. 1980'lerden beri de sektöre giren ülke olmamıştır. 2009 yılında "AKSACA" markası ile Türkiye'de AKSA Karbon Elyaf Sanayi A.Ş. tarafından üretilen karbon lifi dünyada bu grubun 9. üyesi olmayı başarmıştır. Bu ülkelerde karbon lif üreten şirketler arsında en büyük pay Japon firması Toyobo ve Alman firması SGL Grup'una aittir [92].

Aşağıdaki şekil dünya piyasasında karbon lif üretiminde söz sahibi firmaların 2012-2020 yıllarına ait üretim kapasitelerini gösteren bir grafik vardır. Bu şekle baktığımızda AKSA tarafından üretilen karbon liflerin DOW/AKSA olarak görmekteyiz [93].

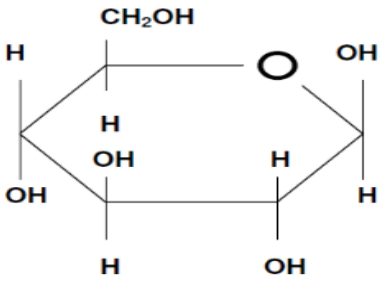
Bu şirketin kuruluş yılı 2009 yılında 1500 ton/yıl üretim kapasitesi olmuş ki bu dünya üretiminin % 3,75' i demektir. Hâlihazırda 3500 ton yıllık karbon lif üretim kapasitesine sahip ve 2020 yılında dünya karbon lif üretiminin % 10'na ulaşmayı hedeflemektedir [94].



Şekil 1.47. Dünya karbon lif üreticileri ve 2003-2020 yılları arası küresel piyasadaki payları [92]

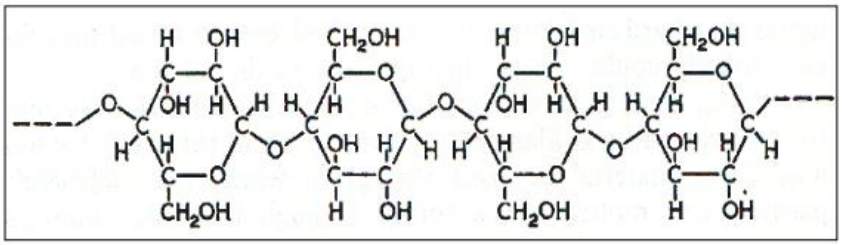
1.13. Selüloz

Selüloz, doğada bitkiler tarafından sentez yolu ile oluşturulan organik bir maddedir. Kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan lineer bir polisakkaritdir. Selülozun element analizinde % 44,44 **C**, % 6,17 **H**, % 49 **O** değerleri elde edilmiştir. Selüloz makro molekülleri 6 karbonlu bir monosakkarit olan glikoz yapıtaşlarından oluşmaktadır [34].



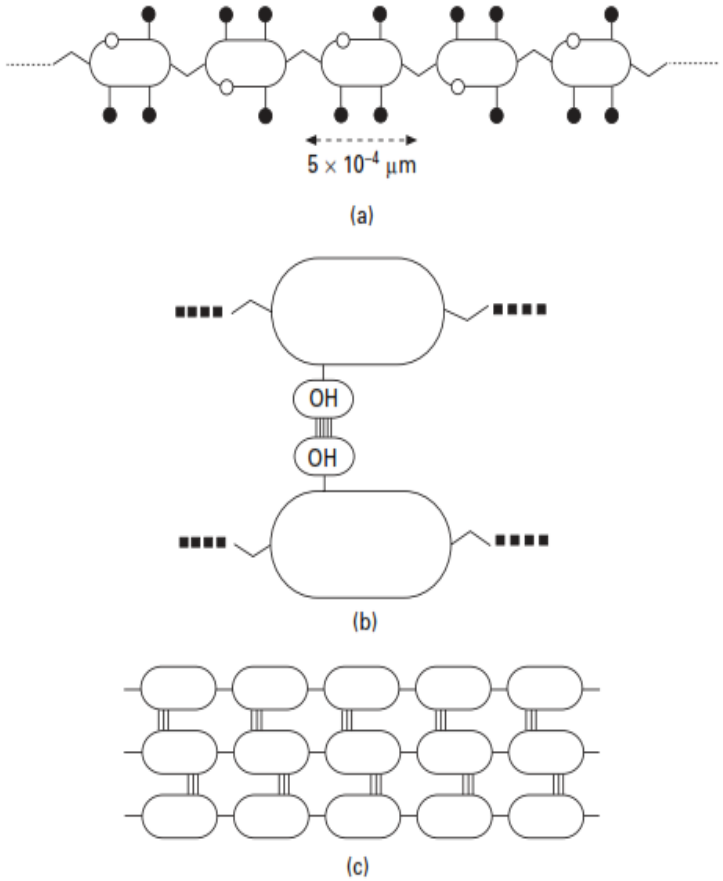
Şekil 1.48. β- Glikoz [9]

Moleküllerinde 6 veya daha az C atomu içerenlere monosakkarit, iki monosakkaritin birleşmesi ile disakkarit, çok sayıda monosakkaritin birleşmesinden oluşanlara da polisakkarit adı verilir. Selüloz, bir monosakkarit olan β–glikozun çok sayıda birbiri ile birleşmesi sonucu meydana gelmiş bir polisakkarittir [44].



Şekil 1.49. Selüloz polimer zinciri [10]

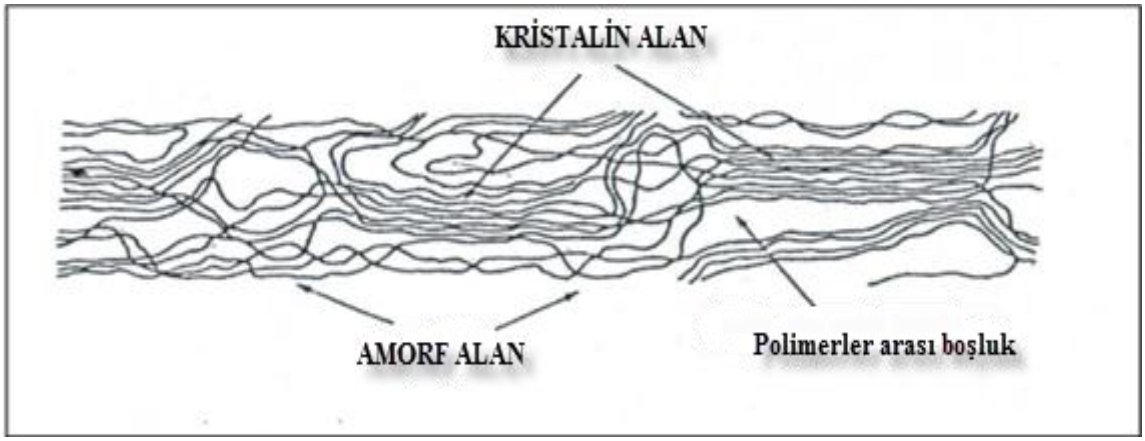
Selülozun elde edildiği kaynağa göre molekülün polimerizasyon derecesi (polimer molekülündeki polimer sayısı) de değişmektedir. Pamuk selülozunun polimerizasyon derecesi 3000-6500 arasında, keten selülozunun 2500-9200, rejenere selülozik elyafın ise 250-400 arasındadır. Bir elyafta polimerizasyon derecesi ne kadar yüksek ise, mukavemeti ve teknolojik özellikleri o kadar yüksektir. Selüloz polimeri, dallanmış uzun zincirler oluşturur. Bu zincirler üzerinde bulunan primer ve sekonder alkol grupları karşılıklı etkileşerek H- köprülerini meydana getirirler [34].



Şekil 1.50. Selüloz molekülünün önemli özelliği; (a) zincir, (b) hidrojen bağlarının kroslink yapısı, (c) şematik kristal yapısı [63]

Selüloz endüstriyel uygulamalarda ve yıllık üretim açısından en önemli polimerlerden biridir. Kâğıt, tekstil ve kompozit endüstrisi gibi birçok endüstriyel sektör gelişmeyi sürdürmekte ve selüloz lif materyaller için talepler giderek artmaktadır [41].

Selüloz zincirleri birbirine paralel bir şekilde düzenlenmiş ise yukarıda görüldüğü gibi hidrojen köprüleri oluşarak sağlam bir şekilde birbirine bağlanırlar. Bu bağlanmalar sonucunda kristalin bölgeler oluşur. Polimer zincirlerinin birbirine paralel ve düzenli bir şekilde bulunduğu alanlara kristalin bölge, düzensiz ve karmaşık olarak bulunduğu alanlara da amorf bölge denilmektedir. Doğal selülozda kristalin bölgenin alanı % 70, rejenere selülozda 35-40 kadardır [34].



Şekil 1.51. Kristalin ve amorf bölgeler [10]

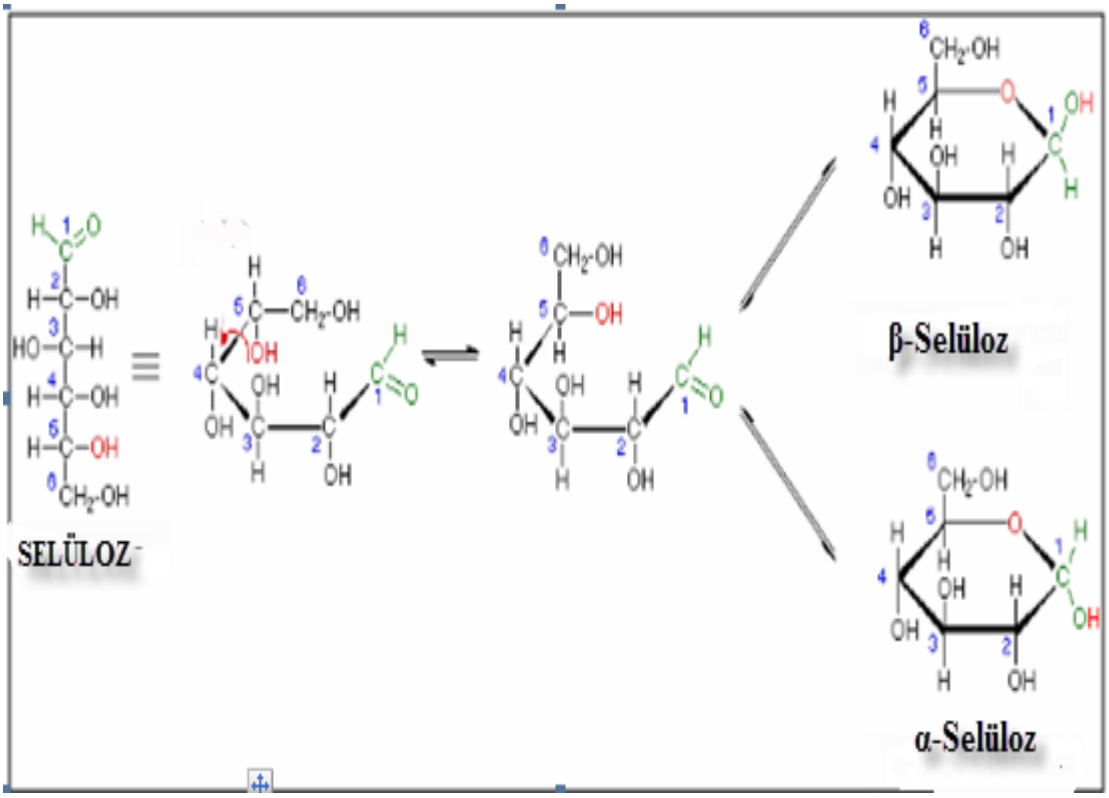
1.13.1. Selüloz Maddesinin İç Yapısı

Odunlardan ve bitkisel atıklardan elde edilen selüloz maddesi yalnız uzun selüloz makromoleküllerinden oluşmamakta, aynı zamanda kısa selüloz makromolekülleri ve başka maddelerde içermektedir. Aşağıda odunlardan sülfit yöntemine göre elde dilen normal bir selüloz maddesinde bulunan maddelerin miktarı görülmektedir. Bu miktarlar odunun cinsine ve çalışma şartlarına göre daha da farklı olabilir [45].

- ✓ α-selüloz % 87,5-89,5
- ✓ β-selüloz % 3,5-6
- ✓ γ-selüloz % 4,5-7
- ✓ Kül % 0,1-0,2
- ✓ Reçineler % 0,4-0,7
- ✓ Linyin % 0,05-0,1
- ✓ Pentosanlar % 1,8-2,5

α-Selüloz: Selüloz maddesinin % 18'lik kostik çözeltisi ile belirli koşullar altında işlem görmesi sırasında çözünmeyen selüloz kısmına denir. α-selülozu oluşturan makro moleküllerin (OP) yüksektir.

β-selüloz: Selüloz maddesinin % 18'lik kostik çözeltisi ile belirli koşullar altında işlem görmesi sırasında çözülen fakat bu çözeltiye asetik asit ilave edince tekrar çöken kısımdır. β-selülozu oluşturan makromoleküllerin OP'leri 200'ün altındadır [45].

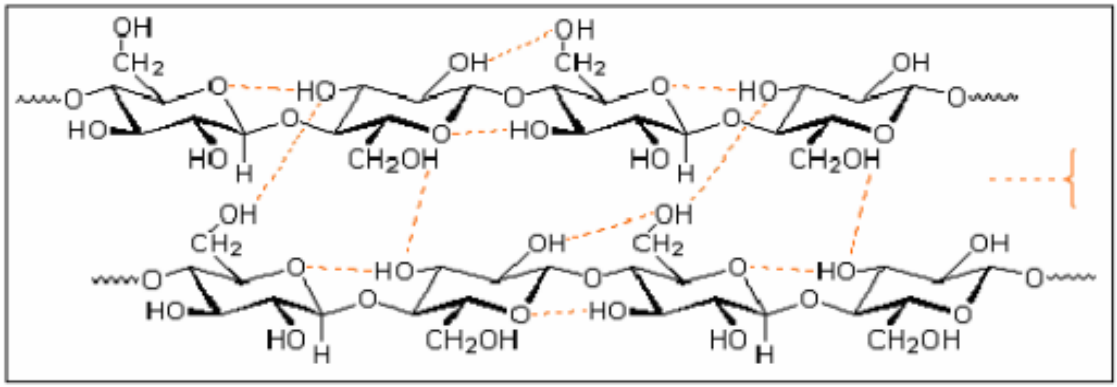


Şekil 1.52. α ve β selüloz yapıları [60]

γ-Selüloz: Yukarıda belirtildiği şekilde işlemden geçirilip asetik asit ile β-selüloz çöktürülüp filtre edildikten sonra, çözeltiye alkol ilave edilince çöken kısımdır. γ-selülozu oluşturan karbonhidrat moleküllerinin OP'leri 10'un altındadır.

Bir selüloz maddesindeki α-selüloz madde miktarı ne kadar yüksek ise o kadar değerlidir. Özellikle viskoz yöntemine göre rejenere selüloz lifi elde edilirken, ilk adımda selüloz maddesi % 18'lik sudkostik ile muamele edildiğinden β ve γ kısmı çözünerek kayba uğramaktadır. Rejenere selüloz lifi eldesi için değerli bir hammadde olan linterlerde α-selüloz oranı % 98,5-99'a kadar çıkmaktadır.

Odun içerisindeki selüloz makromoleküllerinin OP'leri, doğal selüloz liflerinde olduğu gibi yüksektir. Fakat selülozu odundaki diğer maddelerden ayırmak için yapılan işlemler (selüloz maddesi eldesi) sırasında makromoleküller kısmen parçalanmaktadır. Dolayısıyla normal selüloz maddesindeki makromoleküllerin ortalama polimerizasyon dereceleri 600-1200 civarındadır. Yüksek nitelikteki selüloz maddelerinde bu rakam 1750'ye kadar çıkmaktadır [45].



Şekil 1.53. Selüloz molekülleri arasındaki hidrojen bağları [60]

Selüloz molekülleri birbirine paralel şekilde düzenlenmiş ise yukarıda görüldüğü gibi -H köprüleri oluşturarak birbirlerine sağlam bir şekilde bağlanırlar. Bu bağlanmalar sonucunda kristalin bölgeler oluşur [60].

1.13.2. Selülozun Özellikleri

Selüloz suda çözünmeyen bir maddedir. Aslında bir andidroglikoz hücresinde üç hidroksil grubunun bulunması bu molekülün suda çözünmesini kolaylaştırmaktadır. Ancak molekül zincirlerinin birbirine paralel olarak sıralanması ve molekül zincirleri arasında, -OH gruplarının hidrojen köprüleri oluşturması selülozun suda çözünmesini engellemektedir. Bağ yapmak suretiyle bloke edilen hidroksi gruplarının (-OH) hidrofilik etkileri ortadan kaldırılmış olmaktadır. Selülozun molekül zincirleri arsında oluşan bağlar incelendiğinde, hidrojen köprüleri dışında Van der Waals Kuvvetlerinin de bulunduğu görülmektedir. Van der Waals Kuvvetleri normalde zayıf bağlar olup halkalı yapılar arasında oluştukları zaman oldukça güçlü bir yapı almaktadırlar. Bu kuvvetler sayesinde selülozun güçlü kafes yapısı oluşmaktadır. Selülozun özellikleri arasında polimerizasyon derecesinin de ayrı bir önemi vardır. Selülozun molekül ağırlığı çok büyük olmasına rağmen aslında bütün selüloz molekülleri aynı büyüklükte ve uzunlukta değillerdir. Dolayısıyla polimerizasyon derecesi de ortalama bir değer gösterir. Selüloz makro moleküllerinde polimerizasyon derecesi selüloz moleküllerinin cinsine, elde ediliş şekline ve gördüğü işlemlere bağlı olarak çok farklı olabilmektedir. Ayrıca ölçüm sırasında farklı metotların da kullanılması da bu değeri etkilemektedir. Mesela Akışkanlık Ölçme Yöntemine göre yapılan test sonuçlarında selülozun polimerizasyon derecesi 600-1000 arasında değişirken Ultra Santrifüj Yöntemine göre bu değer 3100 olarak bulunmuştur [46].

Selülozun fiziksel yapısı incelendiğinde ise, kristalin ve amorf bölgelerden oluştuğu görülmektedir. Bu kristalin ve amorf bölgelerin oranı fiziksel ve kimyasal özellikler üzerine etkilidir. Yapıda kristalin bölge oranı arttıkça sertlik derecesi artmakta, eğilme ve bükülme yetenekleri azalmakta kimyasal maddelere karşı dayanımları artmaktadır. Buna karşın, yapıda amorf bölge oranı arttıkça, yumuşaklık artmakta, eğilme ve bükülme yetenekleri yükselmekte, sulu çözeltilerin yapıya nüfuziyetinin kolaylaşmasıyla kimyasal maddelere karşı dayanıklılık azalmaktadır. Kristalin bölgelerde birbirine paralel biçimde sıralanan ve uzanan molekül zincirlerinin karşılıklı olarak bağlanmaları, geometrik biçimli küçük kristal ünitelerinin oluşmasını sağlamaktadır. Bunlar monoklin biçimde mikrokristallerdir [46].

Selüloz moleküllerin kristalleşmesi; selüloz I, selüloz II, selüloz III, selüloz IV, selüloz X, olmak üzere 5 farklı pozisyonda gerçekleşebilir. Selüloz I, II, III ve IV fibrilsel yapıda olup tekstil açısından oldukça önem taşımaktadır. Pamuk, keten, jüt, rami ve sisal gibi tüm doğal selüloz liflerinde selüloz I yapısı görülmektedir. Selüloz II yapısı ise viskoz, bakır rayonu ve polinozikler gibi rejenere selüloz liflerinde, selüloz IV yapısı ise rejenere selülozlardan olan yüksek taş modüllü rayon liflerinde ve kord rayonlarında bulunmaktadır [46].

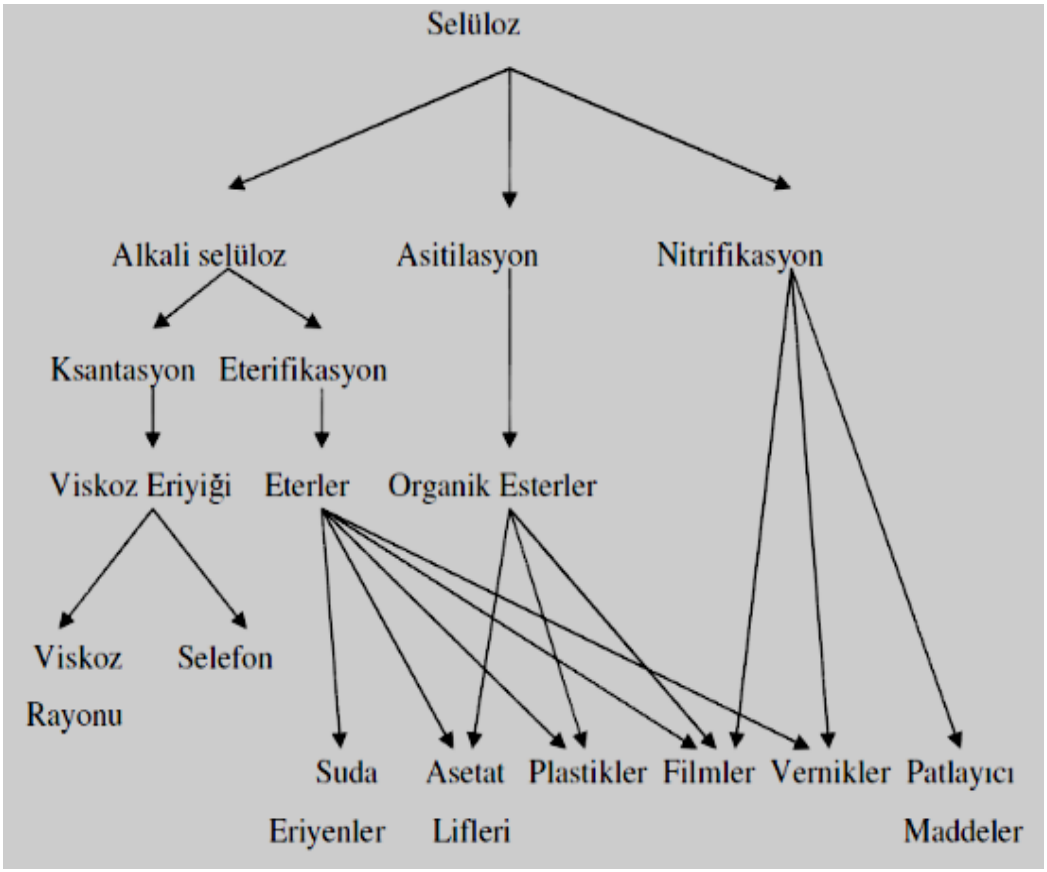
Tablo 1.13. Selülozun formları ve birim hücre boyutları [67]

	EKSENLER (nm)			
	a	**b**	**c**	**Açı (β)**
Selüloz I	**0,83**	**1,03**	**0,79**	**84°**
Selüloz II	**0,81**	**1,03**	**0,91**	**62°**
Selüloz III	**0,77**	**1,03**	**0,99**	**58°**
Selüloz IV	**0,81**	**1,03**	**0,79**	**90°**

Selüloz IV'ün birim hücre formu selüloz-I'in birim hücre formuna benzerdir. Selüloz IV'ün oluşumu genelde yüksek performanslı viskoz rayonların üretimi ile ilişkilidir. Her iki selülozun de yoğunluk değerleri 1,545-1,562 g/cm^3 aralığındadır. Ancak selüloz II ve selüloz III'ün yoğunluk değerleri 1,515-1,523 g/cm^3 olduğunu hesaba katıp kıyaslama yapar isek çok daha küçük değere sahip olduğunu anlaşılır [67].

Molekül zincirleri, birbirine olan paralelliklerini kaybederek gevşek ve karışık bir yapı durumuna geçmek suretiyle selülozun amorf bölgelerini oluştururlar. Genellikle rejenere olmuş selülozlarda amorf bölgenin oranı da yüksektir. Selülozun çeşidine göre,

oryantasyon dereceleri de farklılık gösterir. Genellikle doğal selülozlarda daha yüksektir. Bununla birlikte selülozun bazı işlemlere tabii tutulması ile selülozun oryantasyon derecesini arttırmak ya da azaltmak mümkündür. Selüloz makro moleküllerinin, farklı işlem görmeleri suretiyle pek çok alanda kullanımları söz konusudur. Bu alanlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir [46].



Şekil 1.54. Selülozun yararlanma alanları [43]

1.13.3. Selülozun Kimyasal Yapısı

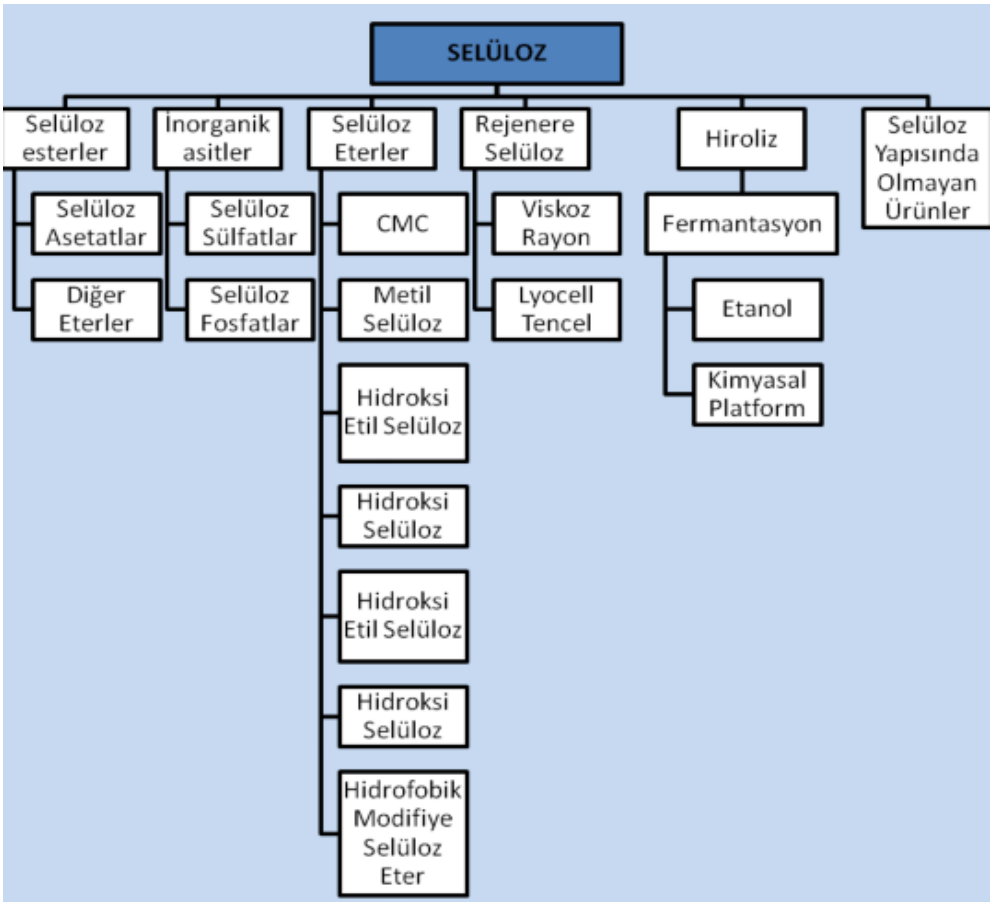
Selüloz yarı rijit bir zincir polimeri olup, selülozu meydana getiren uzun zincirli yapı, diğer molekül zincirlerine nazaran daha rijit, daha güçlü moleküller arası güçlere ve çok iyi simetrik konfigürasyona sahip bir zincirdir ve kristal kabuk kafes yapısındadır. Moleküler yapıya sahip olan selülozun karakteristik özellikleri arasında, hidrofilik yapı, bozulabilme özelliği ve yüksek reaktivite veren –OH grupları sayesinde geniş kimyasal çeşitlilik verebilmesi sayılabilir [47].

Selülozun çok büyük uygulamaları ve biyolojik fonksiyonları onun farklı lif morfolojisi üzerine dayanmaktadır. Bu morfolojik hiyerarşi elementer fibriller, mikro fibriller, ve mikrofibriler bantlar ile tanımlanabilir. Bu yapısal birimlerin boyutları;

- ✓ Elementer fibriler için 1,5 ile 3,5 nm oranında,
- ✓ Mikro fibriler için 10 ile 30 nm oranında,
- ✓ Mikrofibriler bantlar için100 nm'nin üzerindedir.

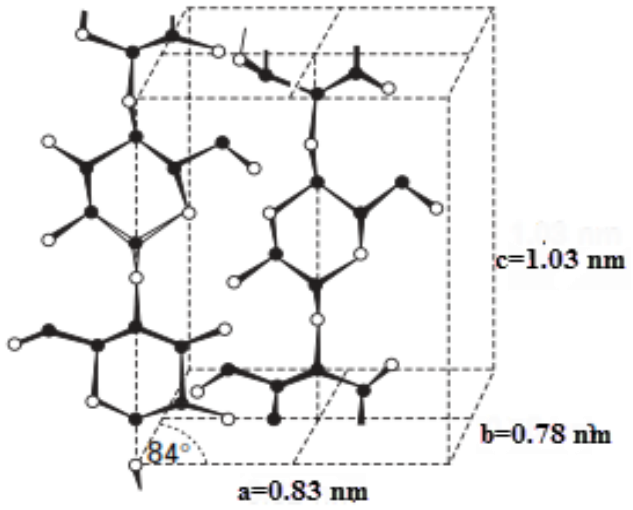
Gözenekli yapı selülozun fibril marfolojisini tamamlayan önemli bir yapıdır. Bu yapı, enzimatik bozunma ve kimyasal reaksiyonlarda faydalanmak için oldukça önemlidir [47].

Selüloza dayalı polimerler sınıfında doğal selüloz, rejenere selüloz ve selülozun kimyasal kökenli türevleri yer almaktadır. Selülozun modifikasyonu sonucu elde edilenler arasında doğal ve rejenere selülozlar endüstride en yaygın kullanım alanları olanlarıdır [47].



Şekil 1.55. Selülozdan üretilen ürünler [11]

Doğal selüloz (pamuk, rami, odun selülozu vb.) Selüloz-I kristal kafes yapısında bulunmaktadır. Selüloz-I'in yapısının paralel selüloz zincirinden oluşan kapalı kafes formunda olduğu belirtilmiştir [48].



Şekil 1.56. Selülozun kristal hücresinin kafes yapısı [63].

Birim hücrelerden yararlanılarak hesaplanmış olan selüloz-II‟ nin yoğunluğu 1,62 g/cm³‟tür. Genellikle materyal % 50‟ den daha az bir kristalin yapıya sahiptir. Selüloz-I‟ de molekül zincirleri nerdeyse tam olarak uzanmış bir şekildedir. Molekül zincirleri levhaya benzer bir yapıda "a" ekseni boyunca moleküller arası hidrojen bağları sayesinde birbirine bağlanırlarken bu levhalar ise "b" ekseni boyunca Van der Waals kuvvetleri ile bir arada tutulurlar. Selüloz-II‟de ise, hidrojen bağlarının birbirlerine tutunmaları daha uzundur. Levhaların paketlenme stilleri iki farklı formda olur. Selüloz-I‟de tüm molekül zincirleri açısal zincir boyunca paralel paketlenirken, selüloz-II‟de ise yakın levhalar içindeki zincirlerin paketlenmesi anti paralel modda olmaktadır. Selülozun kristal yapısının çalışmaları ile ilgili temel teknik X-ışınları diffraksiyon çalışmaları olup son zamanlarda Raman, İnfrared ve NMR spektroskopi yardımıyla da kristalinite tayini yapılmaktadır [47].

1.14. Rejenere (Yarı-Yapay) Lif ve Tarihsel Gelişimi

20. yüzyılın başlarında üretilmeye başlanan selülozik esaslı rejenere liflerin üretimleri 1980'e kadar hızlı bir şekilde artmış, daha sonra iseazalma eğilimi göstermiştir. Fakat bu azalma oranı filamentlerde daha yüksek, kesikli elyafta daha düşük olmuştur. Bu

azalmanın sentetik elyaf üretimindeki artıştan ileri geldiği düşünülmektedir. Çünkü 1980'de üretilen sentetik filament iplik miktarının yaklaşık üç katı 1999 yılında gerçekleşmiştir [91].

Rayon, farklı rejenere selüloz lifi eldesi işlemlerinden herhangi biri ile üretilen liflere verilen genel isimdir. Aslında uygulamada yapılan ilk yapay liftir. 1664 yıllarında İngiliz araştırmacı Robert Hooke ipek böceğini ipek yapmak için salgıladığı salgıya benzer bir maddeden yapay filament eğrilebileceği teorisini ortaya atmıştır. Sonraki yıllarda "yapay ipek" arayışında olan birçok bilim adamı tarafından bu teori gerçekleştirilmeye çalışılmıştır ve Fransız George Audemars'a kadar hiç kimse başarılı olamamıştır. Dut ağacı kabuğu cidarını nitrik asit ile işleme sokarak selüloz nitrat elde etmiş ve bunu eter-alkol karışımında çözdükten sonra bundan lif çekimi yapmış ve havada kurutarak lif elde etmeyi başarmıştır. Audemars ilk kimyasal lif patentini almış olmasına rağmen, pratik olarak uygulama olanağı bulamamıştır [91].

Pahalı ve değerli ipeğin yerini alması için üretilen daha ucuz olan rayon (kesiksiz viskon lifi, floş), ilk üretilen rejenere selüloz lifidir. Birçok bilim adamına göre bu işlem ekonomik olarak uygulanabilirliği çok zor, yavaş ve aşırı derecede beceri ve hassasiyete gerek duymaktaydı. İlk ticari sentetik lif üretimi Fransa'da Chardonet Kontu Louis-Marie-Bernigaud (1839-1924) tarafından araştırmalardan 29 yıl sonra 1884 yılındaki patent ile nitroselüloz esaslı liflerin üretimi yapılmıştır. Daha sonra İngiliz kimyacı Charles Frederick Cross ve Edward John Bevan 1891–92 yıllarında viskoz işlemini bulmuştur. Courtaulds firması ilk ticari viskoz rayonunu 1905 yılında üretmiştir. Amerika'da ise 1910 yıllarında American Viscose Company Avtex Fibers tarafından yapılmıştır [91].

İlk olarak rayona "Yapay (Rejenere) İpek" denilmiş ancak üreticiler rejenere kelimesinin ticari olarak iyi bir isim olmadığını düşünmüşlerdir. Sonunda "rayon" ismi bulunmuştur. Fransızcadan türetilmiş "rayon" kelimesi "rays of light", "ışığın hüzmeleri" anlamına gelmektedir. 1924'te "rayon" resmi isim olarak endüstriye girmiştir [34].

Başlangıçta ipeğin yerini almamasına rağmen, rayon üreticileri bu liflerin özelliklerini geliştirmeye çalışmışlar, çalışmalar daha çok Amerika, Rusya ve Japonya'da yoğunlaşmıştır [34].

1932'de kesikli lif üretimi için özel makineler tasarlanmıştır. Büyük düzelerde on kat daha fazla sayıda gözenekler kullanılmış, düzelerden çekilen lifler çekilerek bükülmüş

daha sonra kesilmiştir. Rayon, yüksek dayanımlı tipleri bulana kadar (1940'lara kadar) fiziksel özellikleri değişmeden pamuk liflerine alternatif olarak piyasada yer almıştır [43].

1950'li yılların sonunda rayon üreticileri, bu liflerin alkaliye karşı hassasiyetini, mukavemet kaybının yüksek olduğunu ve boyut stabilitesinin yetersiz kaldığını görmüş, bu dezavantajlarını elimine etmek amacıyla yüksek yaş modüllü lifler geliştirmişlerdir. Yüksek yaş mukavemetli rayonlar genellikle normal rayondan ayırt edebilmek için HWM olarak ifade etmektedir. Aslında HWM'de bir viskoz rayondur. Fakat "viskoz rayonu" ifadesi yaş mukavemeti düşük rayonlar için kullanılmaktadır. HWM, yüksek performanslı (HP) rayon olarak da adlandırılmaktadır.

1970'li yılarda, güç tutuşur liflerin araştırmalarından viskon lifleri de etkilenmiş, bu çalışmalar sonucunda Avtex Fiber'in PFR Fiber (USA), Lenzing'in Flamgard'ı (Avrupa) ve Japonya'da Daiwabo 'nun HFG Fiber ve Kenabo'nun Bell Flam'ı gibi güç tutuşur viskon lifleri geliştirilirse de önemli ticari talepler olmamıştır.

Lyocell lifleri, selüloz hammaddesinin, işlem sonrasında tamamen geri kazanılabilen N-metilmorfolin-N-oksit (NMMO) çözgeni içinde çözülerek üretilmektedir. Dolayısıyla lyocell lifleri, diğer rejenere selüloz liflerine nazaran daha ekolojik bir üretim yöntemine sahip, biyolojik olarak tamamen parçalanabilen liflerdir.

Rejenere selüloz liflerinin ilk temsilcisi olan viskon liflerinden sonra ikinci jenerasyon olarak yüksek mukavemetli modal lifleri üretilmiştir. Tekstil sanayinin son yıllarda tanıştığı üçüncü nesil rejenere selüloz ise Lyocell lifidir [43].

1.14.1 Rejenere Selüloz Lifleri Hakkında Bilgi

Bazı doğal polimerlerden özel kimyasal işlemler sonucunda rejenere lifler elde edilmektedir. Rejenere liflerini oluşturan doğal polimerlerin kimyasal özellikleri değişmemekte, sadece fiziksek özellikleri değişmektedir [43].

Doğal selüloz, yüksek mol kütlesi ve selüloz zincirleri arasında yoğun hidrojen bağları nedeniyle geleneksel çözücülerde çözünmezler. Selüloz, selüloz triasetat, selüloz nitrat gibi kimyasal türevlerine dönüştürülerek çözünür hale getirilir. Çözünür türev daha sonra lif üretim adımlarında kullanılır [65].

Lif haline dönüştürülebilen doğal polimerler, genellikle selüloz ya da protein esaslı olduklarından, rejenere lifler de "Rejenere Selüloz Lifleri" veya "Rejenere Protein Lifleri" diye ikiye ayrılmaktadır. Ancak bunların dışında, tekstil sanayinde daha az

kullanılan alginat lifleri ya da kauçuk lifleri gibi diğer doğal polimerlerden elde edilen lifler de "Diğer Rejenere Lifler" olarak üçüncü grubu oluşturmaktadır. Rejenere selüloz lifleri, diğer rejenere liflere nazaran daha çok önem kazanmış ve üretimleri daha fazladır [43].

Selüloz esaslı rejenere liflerin dikkat çeken özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir.

- ✓ İyi boyanabilme özelliği ve yüksek haslıkta boyamaların elde edilebilmesi
- ✓ Bu liflerden elde edilen tekstil ürünlerinin yumuşak tutumu ve zarif görünümü
- ✓ Kolay işlenebilme özelliği
- ✓ Liflerin parlaklığının yüksek olması ve kirlilik taşımaması dolayısıyla, bütün renk çeşitlerin elde edilebilirliği
- ✓ Pratikte bütün lif cinsleri ile karışım halinde kullanılabilmesi
- ✓ Uygun lif inceliği sayesinde, çeşitli iplik tiplerinin ve kumaş konstrüksiyonların üretilebilmesi
- ✓ Yüksek giyim konforu ve emicilik yeteneği

Yukarıda söz edilen bu avantajlarının yanı sıra, genel olarak rejenere selüloz liflerinin bazı dezavantajları da bulunmaktadır:

- ✓ Düşük yaş mukavemeti
- ✓ Kuru ve özellikle yaş durumda yüksek buruşma eğilimi
- ✓ Sulu ortamda ve özellikle alkali banyosunda çekme ve deformasyon
- ✓ Suda ve özellikle alkali flotte içerisinde yüksek şişme özelliği
- ✓ Bazı durumlarda yeterli olmayan form stabilitesi
- ✓ Uzun kurutma süresi
- ✓ Kolay tutuşabilme [43].

Rejenere selüloz liflerinin eldesinde hammadde olarak kullanılan selüloz doğada istenilen saflıkta bulunmamaktadır. Bu nedenle doğada bulunan ve yeterince selüloz içeren odun ve bitkiler, önce bir saflaştırma işleminde geçilerek selüloz polimeri elde edilmektedir.

Bu şekilde elde edilen selüloz maddesi daha ziyade düşük kaliteli kâğıt üretiminde kullanılmaktaysa da, bazı özel işlemler sonucu rejenere selüloz lif üretiminde de kullanılabilmektedir. Linterler ise iyi cins rejenere selüloz liflerinin eldesi için kullanılmaktadır [43]

1.14.2. Rejenere Liflerin Sınıflandırılması

Tablo 1.14. Rejenere selülozik liflerin sınıflandırılması [62].

A. İlk Geliştirilen Selülozik Lifler;
   1. Viskoz Lifi (CV)
   2. Bakır Lifi (CU, CC)
   3. Nitrat Lifi (CN)
   4. Selüloz Ester Lifleri
      a. Selüloz Triasetat Lifi- Primer Asetat (CT, CTA)
      b.Selüloz Asetat Lifi- 2,5 Asetat Sekonder Asetat (CA)

B. Modifiye Selülozik Lifler;
   1. Yüksek Mukavemetli Selüloz Lifleri : Tenaso, Fortizon
   2. Yüksek Yaş Mukavemetli Selüloz Lifleri (Modal Lifleri)
      a.Polinozik: Lanusa, Tufsel
      b.HWM: Modal
   3. Diğerleri
   4. Yeni Selüloz Lifleri

Daha önce de belirtildiği gibi rejenere liflerin başlıcaları hammaddeleri doğadan elde edilen selüloz ve protein polimerleridir. Bunların dışında anorganik (inorganik) liflerden elde edilen cam, silikat, metal karbon lifleri gibi lifler de vardır. Selüloz doğada en yaygın bulunan molekül zinciridir. Bitkinin, güneş ışını ve topraktaki nem yardımı ile fotosentez yapması sonucu oluşur. En bilinen selüloz glikozdur. Yapay liflerin doğal liflerden tek farkı çeşitli fiziksel ve kimyasal yollarla tekstil lif özelliği ve formasyonu kazandırılmasıdır. Temel kimyasal yapısı değişmez. Buna karşılık sentetik lifler ise, yine doğadan (petrol veya kömür) elde edilen farklı iki ya da daha fazla kimyasal maddenin inşalar tarafından laboratuvarlarda sentezlenmesi yoluyla elde edilen sentetik polimerlerdir. Doğada en saf selülozik pamuk ve ramide bulunur.

Selüloz şu kaynaklardan elde edilir:

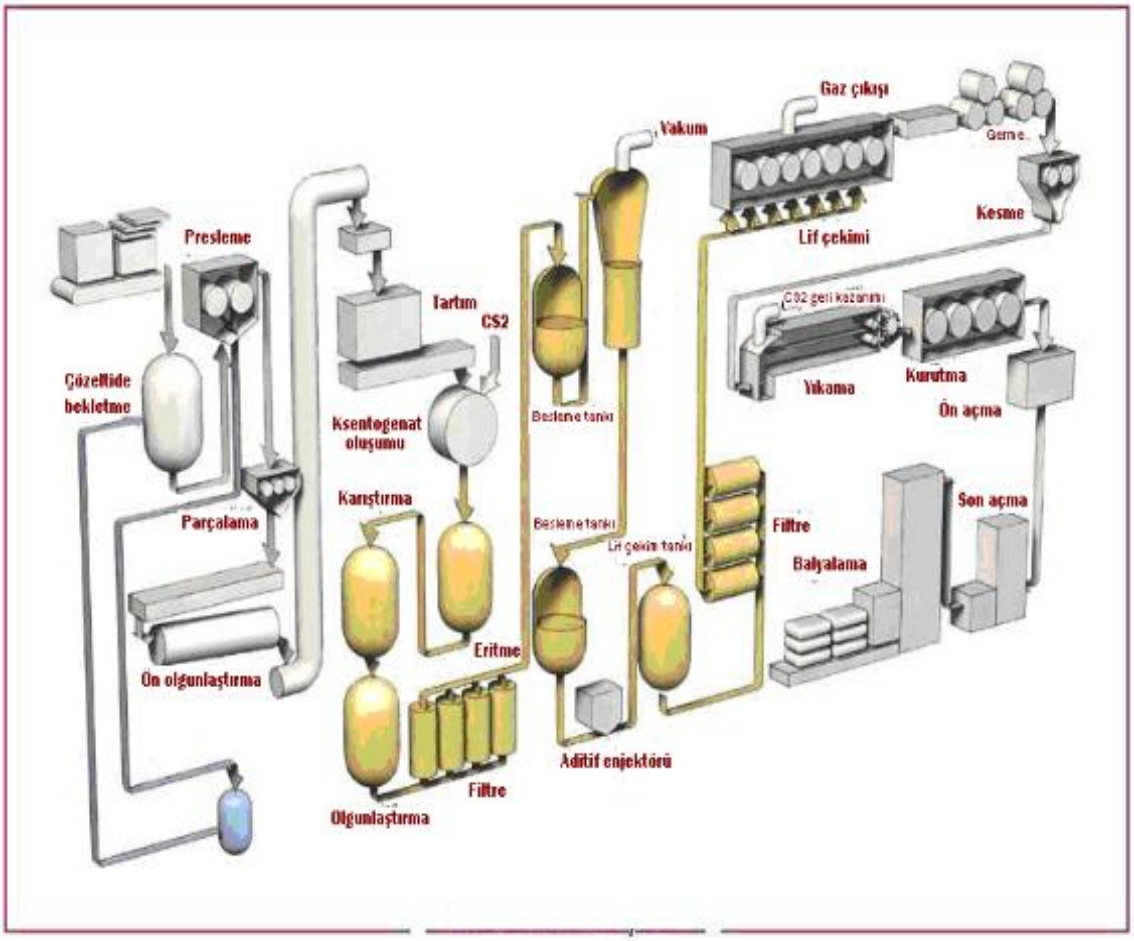
- ✓ Pamuk lif ve linteri,
- ✓ Odun (ağaç),
- ✓ Hububat sapları (buğday ve arpa),
- ✓ Keten ve kenevir sapları.

Rejenere selüloz polimeri pamuk polimerine benzemektedir. En önemli farkı, polimerizasyon derecesinin pamuktan daha düşük olmasıdır. Bundan dolayı moleküler zinciri kısa ve amorf bölgeleri fazladır. Bu nedenle su, boyar ve kimyasal maddeleri

bünyesine çok kolay alır, çabuk boyanır ve canlı renk, ipeksi görünüm verir. Buna karşılık yaş mukavemeti pamuğa göre % 55 kadar daha düşüktür. Bazlara karşı dayanıklı olmasına rağmen pamuğa göre daha azdır. Rejenere lifler dünyada % 83 kesik (ştapel), % 17 devamlı (flament) olarak üretilmektedir. Kesik olarak daha çok üretilmesinin nedeni diğer liflerle, özellikle doğal liflerle yapılan karışımlarda mükemmel bir uyum sağlamasıdır [43].

1.14.3.Rejenere Selüloz Lif Üretimi

Rejenere selüloz liflerinin hammaddesi olan selülozun elde yöntemlerine de kısaca değinmekte yarar vardır. Rejenere selüloz, akışkan haldeki selüloz çözeltisinin bir düzenin deliklerinden çekip, sonra selülozun flament halinde asit banyosu içerisinde koagulasyon sağlamak yoluyla üretilir. Filamentler düzeden çekildikten sonra moleküllerin lif eksenine paralel olarak oryantasyonu için yeterli miktarda gelir. Böylece, lifin sağlamlığı arttırılmış olur, fiziksel özelliklerinde gelişme ortaya çıkar.



Şekil 1.57. Rejenere selüloz lif üretim şeması [43]

Selüloz hammaddesinden, rejenere selüloz elyafı üetimi üç temel yönteme göre gerçekleştirilir.

- ✓ Viskoz Yöntemi
- ✓ Bakır Yöntemi
- ✓ Nitrat yöntemi

Bu yöntemlerden günümüzde geçerli olan viskoz yöntemidir. Bakır yöntemi artık kullanılmamaktadır. Nitrat yöntemi; nitrat rayonunun çabuk alevlenme ve hızlı yanma tehlikesi nedeniyle, uzun yıllar önce üretimindeki önemini yitirmiştir.

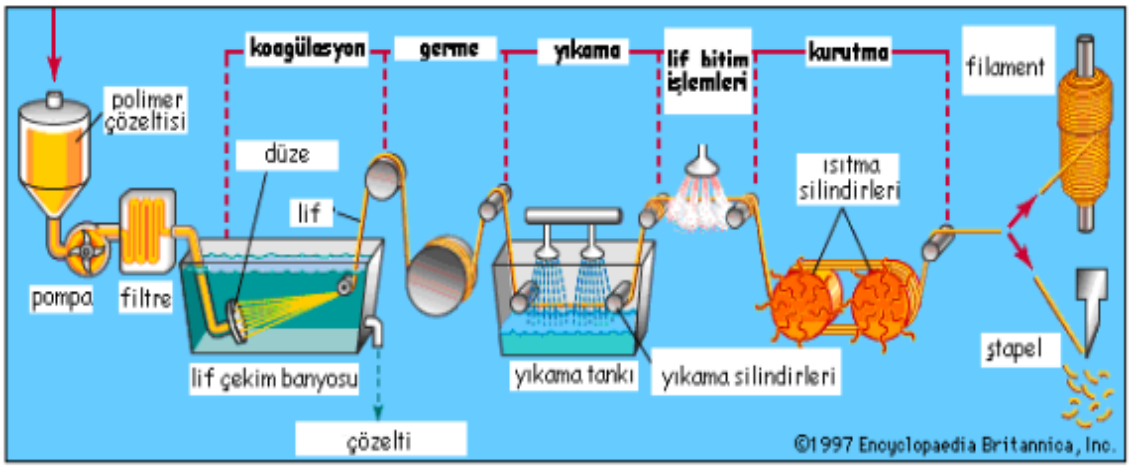
1.14.3.1. Viskoz Yöntemi

En fazla kullanılan rejenere selüloz lifi elde etme yöntemi viskoz yöntemidir. Bu yönteme göre lif eldesi şu adımlardan oluşmaktadır.

Alkali selüloz oluşturma, ön olgunlaştırma, sülfürleme, viskoz çözeltisinin hazırlanması, ard olgunlaştırma ve lif çekimi [68]. Viskoz rayonu, kimyasal lif çekim yöntemlerinden yaş çekim yöntemi ile üretilmektedir.

1.14.3.1.1. Yaş Çekim Yöntemi

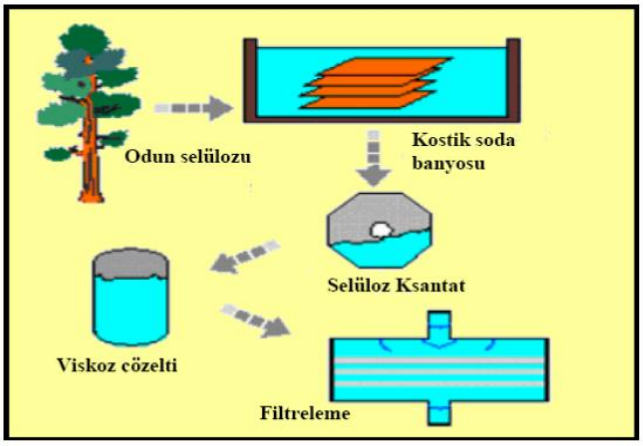
Bu yöntemde, doğal polimerin uygun bir çözücüde çözeltisi hazırlanır. Bu çözelti koagulasyon banyosu içinde bulunan düzelere (delikli püskürtme başlığı) bir pompa yardımıyla sabit basınç altında gönderilir. Polimer çözeltisi ince delikli düzelerden, yaş bir banyoya filament şeklinde çıktığından, bu biçimde pıhtılaşır ve çöker. Viskoz, modal ve akrilik lifleri yaş çekim yöntemi ile elde edilebilir [43].



Şekil 1.58. Yaş lif çekim yöntemi [43]

1.14.3.1.2.Yaş Çekim Yöntemi ile Viskoz Üretimi

Viskoz elyafı genellikle viskoz rayon (flament halde) ve viskon (ştapel halde) olmak üzere iki şekilde elde edilmektedir. Viskoz üretimi için odundan ve linterden elde edilen selüloz hammaddesi kostik soda ve sodyum bisülfit ile işlem görerek yabancı maddelerden arındırılır. Selüloz hamuru kostik soda çözeltisi (NaOH) ile işlem görerek alkali selüloz haline dönüşür. Alkali selüloza, ön olgunlaştırma işleminden sonra karbon sülfür (CS_2) ilave edilerek selüloz ksantat elde edilir. Seyreltik sodyum hidroksit ilavesi ile de ham viskoz çözeltisine dönüştürülür. Filtreleme ve ard olgunlaştırma işleminden sonra viskoz çözeltisi asitli bir banyoya düzelerden fışkırtarak, yaş çekim yöntemi ile katı halde viskoz filamentleri elde edilir [43].



Şekil 1.59. Viskoz çözelti eldesi[43]



Şekil 1.60. Koagulasyon banyosu [43]



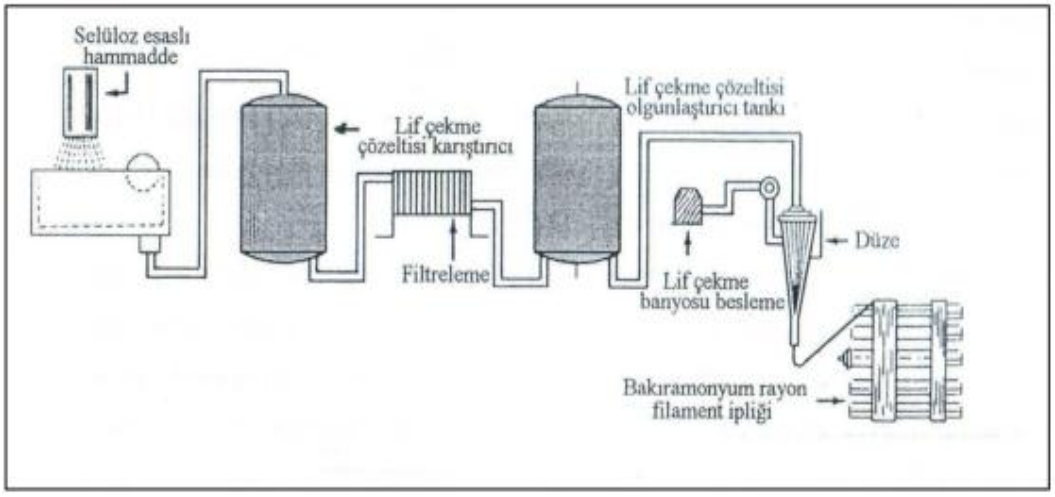
Şekil 1.61. Rayon üretiminde germe-çekme[43]

Katılaşan filamentler germe, yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra bobine sarılarak viskoz rayon iplik elde edilir.

Filamentler tow (kablo) şeklinde bir araya getirilir. Kesme işlemi ile de ştapel hale dönüştürülür. Yıkama ve urutma işlemlerinden sonra balyalanır ve viskon elyafı elde edilir daha sonra balya halinde işlemlere sevk edilir. Viskon, kesikli rejenere selüloz elyaftır ve genel özellikleri bakımından pamuğa benzemektedir.

1.14.3.2. Bakır Yöntemi

Bakır rayonu eldesi için pamuk linterleri veya odun hamurunun bakır oksit ve amonyak ile işlem görmesi yöntemidir. Linterler, bu çözeltide çözülerek düzelerden geçirildikten sonra su ve seyreltik asitler ile temas ettirerek liflerin katılaşması sağlanmaktadır. Düzeden püskürtülen lif çözeltisi veya eriyiği koagulasyon banyoda pıhtılaşarak lif haline gelir. Bu işlemde, yaş elyaf çekim işlemi uygulanmıştır [43].



Şekil 1.62. Bakır yöntemi ile rejenere selüloz elyaf üretimi [43]

1.14.3.3. Nitrat Yöntemi

Elyaf maddesi olan linterler veya selüloz maddesi önce basit işlemlerden geçirilir. Daha sonra 30-40 °C sıcaklıkta nitrolama asidi ile mamele edilir. Nitrat elyafı, nitrik asidin selüloz maddesi üzerindeki etkisi ile elde edilir.

Nitrolama sonrası selülozdinitrat oluşur. Asit fazlasının uzaklaştırılması için yıkama yapılır. Selüloz dinitratdan çözelti oluşturulur. Dinlendirme ve filtreleme sonrası kuru elyaf çekim yöntemine göre elyaf çekildikten sonra sıcak hava etkisiyle katılaştırma yapılır. Bu şekilde üretim gerçekleştirilir.

Bu yöntemin artık kullanılmamasının nedenleri; patlama tehlikesi, pahalı bir yöntem olması ve su tüketim miktarının çok yüksek oluşudur. Ayrıca; çok hızlı yanma özellii olduğundan, bu özelliğin yok edilmesi veya azaltılması gerekir. Ancak, bu işlemler deelyafın sağlamlığını oldukça azaltır. Bu da kullanım değerini yok etmektedir [43].

1.14.4. Başlıca Rejenere Selüloz Lif Çeşitleri

- ✓ Vikoz lifleri,
- ✓ Modal lifleri,
- ✓ Nitrat rayonu,
- ✓ Bakır amonyum rayonu,
- ✓ Asetat lifleri,
- ✓ Triasetat lifleri'dir.

Bunlardan nitrat rayonunun ve bakır rayonunun günümüzde üretimi yoktur. Viskoz lifleri ve modifiye viskoz liflerinin üretimi önemlidir. Asetat ve triasetat liflerinin özellikleri nitrat, viskoz ve bakırdan farklıdır. Bu iki elyafta elde edilen lif özellikleri de, selüloz liflerinden çok, hidrofob sentetik kimyasal liflere benzemektedir [43].

1.15. Modifiye Rejenere Selüloz Lifler

Selüloz hammaddelerden elyaf üretimi sırasında değişik işlemler uygulanarak, elyafa farklı fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırarak üretilmiş rejenere selüloz lifleridir. Bu modifikasyon işlemi sonrası liflerin mekanik özelliklerinde, yapılarında veya kimyasal özelliklerinde az ya da çok değişiklik meydan gelir.

Modifiye selüloz lifleri üç grupta toplanır;

- ✓ Yüksek mukavemetli viskoz lifleri,

- ✓ Yüksek yaş modüllü viskoz lifleri (modal),
- ✓ Diğer modifiye lifler [43].

1.15.1. Yüksek Yaş Modüllü Rayon (Modal)

Yüksek sağlamlık ve ıslak durumda yüksek elastikiyet modüllü kazandıran işlemlerle üretilen rejenere selüloz liflerdir. Yaş modül, yaş durumdaki bir lifi 0'dan % 5 uzunluğa kadar uzatmak için harcanan g/tex ile ölçülen kuvvettir. Teorik olarak, bu değer 20 ile çarpıldığında % 100'lük esneme için gerekli olan kuvveti verir. Yüksek yaş modüllü rayon üretimi için viskoz üretim metotlarının modifikasyonu, life viskoz liflerine nazaran kuru halde çok yüksek olmayan, fakat yaş halde oldukça yüksek yaş mukavemet kazandırır [43].

Aynı zamanda giysi için gerekli olan uzamaya sahip olmasının, ancak çok az yüklenmelerle kolay uzamasını sağlar. Modal lifleri oluşturan makro moleküllerde ortalama PD'si 450-800'dür. Normal viskoz liflerinde 250-400'dür. Bu lifler yaş durumda 22,5 g/tex değerinde kopma dayanımı ve sınırlı bir esneme göstermek zorundandır. Su emiciliği standart rayondan daha azdır ve bu nedenle yaş iken boyutsal stabilitesi daha iyidir. Bu lifler, öteden beri pamuktan yapılan kumaşlarda geniş olarak kullanılmakta ve diğer liflerle sıklıkla karıştırılmaktadır.

Çeşitli modal lifleri mevcuttur;

- ✓ Polinozik lifleri,
- ✓ HWM (High Wet Modulüs) lifler.

İkisinde de ortak olan noktalardan birincisi; manto ile çekirdek arasındaki, lif sıklığında fark olmayan homojen lif yapısıdır. İkincisi; tırtıksız olup, yuvarlağımsıdan, fasulye veya böbrek biçimine kadar giden enine kesitine sahip, pamuğa benzeyen yüksek polimer fibriler yapılarıdır. Aralarındaki fark ise; polinoziklerden daha yüksek yaş modüle sahip olmaları ile merserizasyona daha elverişli olmaları, buna karşılık HWM liflerinin de daha yüksek bükme dayanıklılığı göstermeleridir [43].

1.15.1.1. Polinoz Lifi

Selülozdan elde edilen viskon liflerinin dezavantajlarının azaltılması için yapılan çalışmalar sonucunda Polinozik lifler ortaya çıkmış ve tekstil sektöründe içerisinde kullanım alanı bulmuştur. Rejenere selüloz liflerinin dezavantajı olarak karşımıza çıkan

yaş mukavemetinin düşüklüğü ve boyut stabilitesinin kötü olması, üretim hattında ve oryantasyon aşamasında yapılan değişiklikler ile giderilmeye çalışılmış ve yaş mukavemeti iyi olan polinozik lifler üretilmiştir.

Polinozik lifler 1950 yıllarında Avrupa'da üretilmeye başlanmış, ancak 1985 yılından sonra Avrupa'da polinozik lif üretimi yapılmamıştır. 1985 yılında Toyobo polinozik bir lif olan Tufcel'i modifiye ederek bayan dış giysisi için kullanmıştır. Tufcel kumaşlar ile ipek hissi sağlanmış ve döküm kalitesinin iyi olması, parlak renkleri ve pamuktan daha iyi nem tutma özelliği ile tercih edilen lifler haline gelmiştir. 1999 yılında Toyobo firması yeni bir polinozik lif olan Arusura'yı üretmiştir. Bu lif üretilirken yeni düze tasarımıı ve filtrasyon metodu kullanılmış ve daha yumuşak tutuma sahip lifler üretilmiştir. Polinozik liflerin üretilmesinde kullanılacak selülozun α-selüloz içeriğinin oldukça fazla olması ve polimerleşme derecesi de mümkün mertebe doğal selüloza yakın olması gerekmektedir [43].

1.15.1.2. HWM (High Wet Modulus) Lifi

Yüksek yaş modüllü rejenere selüloz lifidir. Yüksek sağlamlık ve elastikiyet modülüne sahiptir. Bazlara karşı dayanıksız olamsı nedeni ile merserize edilmez. Yüksek bükme dayanıklılığı vardır. Kaynar yıkamadan sonraki çekme yüzdeleri polinozik liflerden belirgin bir derecede fazladır. HWM liflerin eldesinde; yüksek poşmerleşme derecesine sahip selüloz kullnılır. Sülfürlemede sübstitüsyon derecesi yüksek tutulur. Lif çöktürme banyosuna çinkosülfat ve modifikatör ilave edilir. HWM rayonu poliester ile karışıma çok uygundur [43].

1.15.2. Asetat Lifleri

Asetat ipeği üretimi için odun hamuru, pamuk linteri veya artıkları kullanılır. Önceden sodyum hidroksit (NaOH) ile işlem görmüş olan odun hamuru, sodyum hipoklorid (NaClO) ile ağartılır ve kurutulur. Kurutulmuş selüloz hammaddesi, asetik asit içerisinde ısıtılarak şişirilir. Bu işlemde katalizör olarak sülfirik asit ile beraber çinko klörür de kullanılır. Şişirilmiş selüloza asetik anhidrit eklenerek asetilasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu reaksiyon ekzotermik olduğundan karışımın dıştan soğuması gereklidir. 6-7 saat sonra selüloz tamamen esterleşerek jelatimsi viskoz hale dönüşür. Viskoz sıvı % 50'lik asetik asit çözeltisi ilave edilerek kısmen hidrolize edilir.

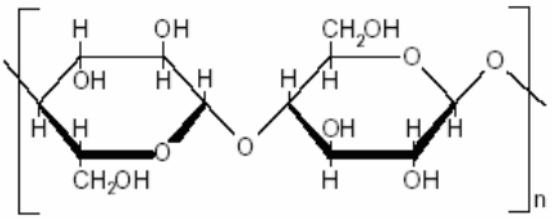
Hidrolizin derecesi karışımdaki asetat yüzdesi ile bellidir. Asetat yüzdesi % 45-55 olduğunda primer asetat, skonder asetat veya 2,5 asetat denilen bileşiğe dönüşmüş olur. Elde edilen sekonder asetat su dolu kaba dökülür ve beyaz toz halinde çöktürülür. Daha sonra süzülür, yıkanır ve kurutulur. Sekonder asetat ağırlığın üç katı asetonda çözülür. Çözünme 24 saatte tamamlanarak lif çekimine hazır hale getirilir. Önce çözelti vakumlanır ve süzülür. Kuru çekim yöntemi ile filament hale getirilir. Sekonder asetat ayrıca 230 °C' ye kadar ısıtılıp eritilerek yumuşak çekim yöntemi ile de filament halinde çekilebilir. Dayanıklılığını arttırmak için germe-çekme işlemi uygulanır ve bobine aktarılır [43].

1.15.3. Viskoz Lifi (CV)

Dünyada üretilen suni liflerin % 75 viskozdur. Önemi çok büyüktür. Viskozun kesikli haline viskon denir. Devamlı olanına da ticari hayatta viskoz (floş) denir [43].

a)- Elde Edilişi

En fazla uygulanan rejenere selüloz lifi elde etme yöntemi olan viskoz yönteminin özü; linterler veya selüloz maddesinin kostik soda ile muamelesi sonucu oluşan sodyum selülozunu, karbondisülfit ile muamele edip selülozksentojenat haline dönüştürmeye dayanmaktadır. Selüloz-ksentojenat seyreltik kostik soda içerisinde çözülebilmekte olup, bu şekilde elde edilen çözeltinin düzelerden geçirildikten sonra asitli bir banyoya sokulmasıyla çözülme sona ermekte yani katılaşmaktadır [72].



Şekil 1.63. Viskoz lifinin kimyasal formülü

Hammadde olarak pamuk linteri, pamuk telefi, kavak, ladin, çam, okaliptus, ağaçları tercih edilir. Çünkü bu ağaçlarda elde edilen selüloz % 94 oranında saflaştırılabilir. Ağaçların odunları yongalar halinde parçalanır; kostik soda ve sodtum disülfit içinde kaynatılır. Böylece yabancı maddelerden temizlenmiş olur. Yıkanır, kalın kağıt levhalar

haline getirilir ve balyalanrak viskoz elyaf fabrikalarına gönderilir. Viskoz fabrikasına gelen selüloz hammaddesi iki ana adımlı işlemlerden geçirilir.

1. Alkali selüloz eldesi: Selülozun NaOH ile çözeltilmesi,
2. Selüloz ksetogenatin: CS_2 ile lif olabilecek kıvama getirilebilmesi,

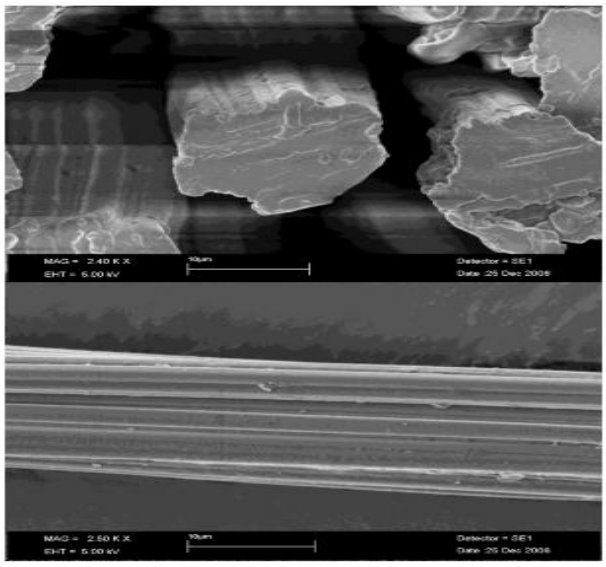
Elde edilişi aşağıda Şekil 1.65'de blok şeklinde açıklanmıştır[43].

b)- Özellikleri

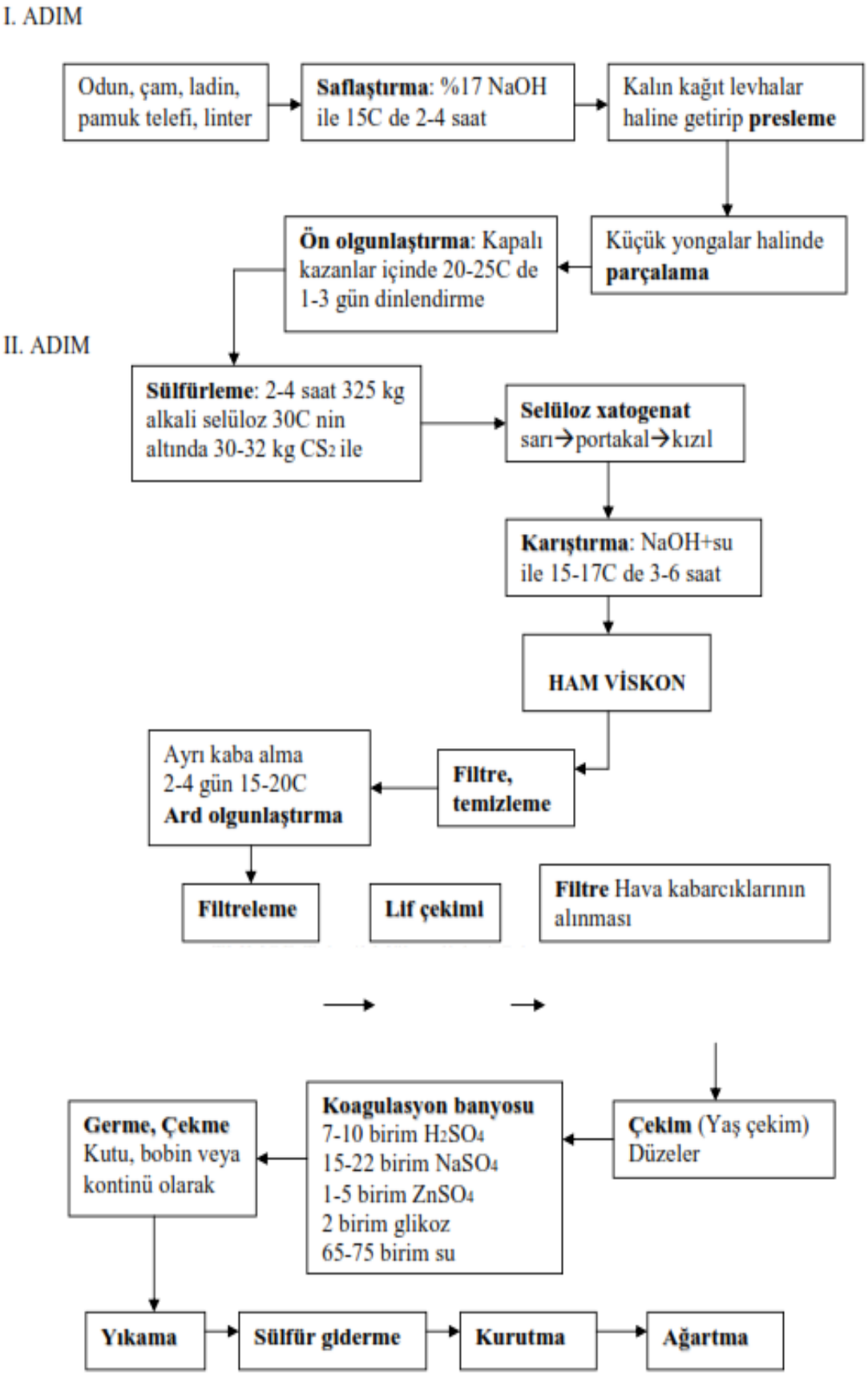
Çok parlaktır. Mat istenirse çözelti içerisine titanyumdioksit (TiO_2) atılır. Esas rengi saman sarısıdır. Ağartıldıktan sonra gümüş beyazı olur. Uzun süre güneş altında durursa mukavemeti düşer ama rengi solmaz. Asitlere dayanıksız, bazlara ise dayanıklıdır. Peroksitlerle ağartılır. Düz, yumuşak, pürüzsüz ve ipek tutumundadır. Böcek ve mikroorganizmalara karşı dayanıklıdır. Tek dezavantajı amorf bölgelerin fazla olduğu (ancak % 30-40 kristal) için fazla su emer ve mukavemeti düşer. İçine en fazla nem alan kimyasal bir liftir. Kurutulduktan sonra kendi özelliğine döner, iyi boya alır. Ucuz olmasının yanı sıra doğal liflere en yakın liftir ve ştapel halinde çok kullanılır [43].

1.15.3.1. Viskoz Liflerinin Özellikleri

Viskoz lifleri uzunlamasına birçok çizgiye sahiptir. Bu çizgiler viskon lifinin karakteristik mikroskop görüntüleri olup, viskon çözeltisinin düzensiz çekilmesi sonucu meydana gelmektedir [43].



Şekil 1.64. Viskon lifinin SEM görüntüsü



Şekil 1.65. Viskoz eldesinin blok şeması [62]

1.15.3.2. Viskoz Lifinin Fiziksel Özellikleri

Viskoz liflerinin pamuktan farklılıkları, farklı kristal kafes yapıları ile açıklanabilmektedir. Konvansiyonel viskoz lifleri, pamuk liflerine göre daha düşük mukavemet, daha yüksek su alma yeteneği, daha çok buruşma ve daha fazla esneklik özellikleri göstermektedir. Viskoz filamentlerin kendilerine has parlak bir görüntüleri vardır [43].

Tablo 1.15. Çeşitli selülozik liflerin lif özelliklerinin karşılaştırılması

Lif Özellikleri	Pamuk	Viskon	Modal	Polizonik	Bakır Lifi	Lyocell
Lif inceliği dtex	1,8	1 – 100	1 – 3,3	1,3 – 4,2	1,4 –2,2	0,9 – 3,3
Kuru Kopma Dayanımı cN/tex	24 – 28	20 – 24	34 – 36	35 – 40	15 – 20	40 – 44
Kuru Kopma Uzaması %	7 – 9	20 – 25	13 – 15	10 – 15	7 – 23	14 – 16
Yaş Kopma Dayanımı	25 – 30	10 – 15	19 – 21	27 – 30	9 – 12	34 – 38
Relatif Yaş Dayanım %	105	55	57	75	60	85
Yaş Kopma Uzaması %	12 – 14	25 – 30	13 – 15	10 – 15	16 – 43	16 – 18
Polimerizasyon Derecesi	2000–3000	250 – 350	300 – 600	500 – 600	450-550	550 – 600
İlmek Dayanımı cN/tex		10 – 14	12 – 16	8 – 12		18 – 20
Fibrilasyon Eğilimi	2	1	1	3	2-3	4-6
Su Tutma Değeri %	45 – 55	90 – 100	75 – 80	55 – 70	100	65 – 70
Kristalinite		25	25	40	25	40

Geleneksel viskoz lifleri; pamuğa göre daha düşük dayanım ve daha yüksek esneyebilme yeteneğine sahiptir. Viskozda ortalama polimerizasyon derecesi daha düşüktür. Her iki lif çeşidinde de hem başlangıç metaryali olan selüloz maddesinin (800-1200) hem de lif çekim çözeltisinin (300-700) ortalama polimerizasyon

derecesinin eşit olmasına rağmen, lif çekim çözeltisi ve çekim banyosundaki maddelerin varyasyonu sayesinde normal viskoz liflerinde (pamuk tipi) ortalama polimerizasyon derecesi 180-280 iken modal liflerde (yüksek modül yaş tipi) 250-380 değerlerindedir [73].

Viskoz rayon liflerinin yüzeyleri düz ve pürüzsüz olup yumuşak bir tutum verirler. Bazı durumlarda hafif kıvrımlığa rastlansa da pamuk liflerinde olduğu gibi bir bükümlülük görülmez [43].

Viskoz rayon nemi kolay absorblayan, hidrofilik bir lif olup bünyesine normal şartlarda % 11-13 oranında nem absorblayabilir. Bu değer yapıdaki amorf ve kristalin oranlarına göre değişir. Viskonun yapısındaki amorf bölge miktarının pamuğa göre fazla olması, viskoz elyafının pamuğa göre daha fazla nem almasını sağlar. Hatta, viskoz elyafı suya batırılarak bir süre bekletildiğinde bünyesine % 100-110 oranında su aldığı bile görülebilir. Bu durumda elyafın hacmi ve uzaması artarken, mukavemeti azalır. Bünyelerindeki fazla su uzaklaştırıldığında tekrar eski hallerine dönebilirler. Viskoz rayon kolay yanma özelliği gösterir. Termoplastik bir lif olmadığından ısıtılınca yumuşama gözlenmez [43].

İncelik: Tüm sentetik liflerde incelik düze deliklerin çapına ve uygulanan çekim işlemine bağlı olarak değişir [43].

Uzunluk: Kullanım yerine bağlı olarak kesikli yada kesiksiz olarak üretilir. Lif uzunluğu kullanım yerine göre değişebilir. Makaslar, bıçaklar ya da kopartma yöntemi ile istenilen uzunluklarda lif üretimi yapılabilir [43].

Mukavemet*:* Viskoz rayonu pamuk ile kıyaslandığında ikiside % 100 selüloz olmasına rağmen, polimerizasyon dereceleri farklıdır. Bu değerler 2000-10000 arasında, viskonda ise 200-250 arasındadır. Ayrıca kristalin oranı pamukda % 70 iken pamuk da % 40'dır. Bu farklılıklar pamuk ve viskonda fiziksel ve kimyasal farklılıklar yaratır. Bu sebepten dolayı viskoz pamuktan daha mukavemetsiz, kimyasal reaktiflere karşı da az direnç özelliği vardır. Islandığında mukavemet daha da azalır. Kuru iken 18-20 cN/tex, ıslak iken 9-11 cN/tex'tir [43].

Uzama Yeteneği: Kopmadan % 27 uzama gösterebilir. Yaş halde bu değer % 34'e çıkabilir.

Nem Alma Yeteneği: Standart nem içeriği % 10-16'dır.

Yoğunluk: Özgül ağırlığı 1,52 g/cm^3'dür.

Alev Alma Yeteneği: 150 °C'nin üzerinde dayanıklılık azalır. 185-205 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yanar. Yandığında ise ortama yanık kağıt kokusu yayılır, kolay ve çabuk yanar.

Parlaklık: Viskoz rayonu filament halde elde edildiğinde ipeğe çok benzer. Çok fazla parlaktır. Üretimde bile matlaştıcıların ilavesiyle merserize pamuk parlaklığına ulaşır. Parlaklığı nedeniyle mukavamet gerektirmeyen yerlerde ipek yerine kullanılır. Ayrıca diğer filamentlerle de karıştırılabilir [43].

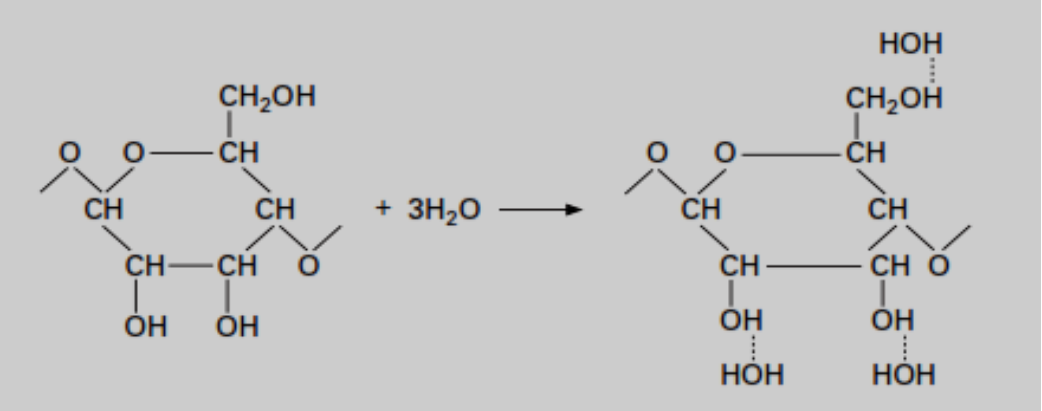
Elastik-Plastik Yapı: Viskoz yumuşak tutumlu bir lifdir. Çünkü polimer büyük oranda amorf yapıdadır ve polimer zincirleri yeterince uzun değildir. Bu yüzden fazla sayıda hidrojen köprüleri oluşmamaktadır. Dolayısıyla da lif ve tekstil metaryalinin tutumu gevrek değildir. Kesiksiz veya kesikli lif, kuvvet altında bırakıldığında polimerler birbirleri üzerinden kaymaktadır. Bunun nedeni de viskozun amorf yapısı ve pamuk ile karşılaştırıldığında daha az olan hidrojen bağlarıdır. Kuvvet kaldırıldığında ise polimerler eski durumlarına dönememektedir. Bu yüzden filamentlerin polimer sistemi bozulup, viskon metaryali tahrip edilmiş, gerilmiş, kırıştırılmış olmaktadır. Viskoz ve diğer rejenere selüloz lifleri, yaş mukavemetin azalmasına yol açan sebeplere benzer durumlardan dolayı, yaş iken daha plastik olmaktadır [75].

Higroskobik Yapı: Viskozun polar özelliği kadar, yüksek amorf yapısı da lifi hidrofil yapmaktadır. Pamuk ve viskon için geçerli olan diğer higroskobik özelliklerine ait (statik elektriklenme gibi) noktalar diğer rejenere selüloz lifleri için de geçerlidir [75].

Termal Özellikleri: Viskoz ve diğer rejenere selüloz lifleri pamuğun termal özelliklerine benzer özellikler gösterir. Fakat rejenere selüloz liflerin pamukdan daha düşük ısı dayanımına ve daha zayıf ısı iletimine sahip olma nedeni hakkında tatmin edici bir açıklama yapılamamakta [74].

Şişme Mekanizması: Selüloz lifin sekonder duvarında baskın olarak yerleşmiş canlı kütledir. Selüloz β-1:4 glikozik bağlar ile birbirine bağlanmış glikoz birimlerinden meydana gelen bir polisakkarittir. Selülozdaki β-1:4 bağları lineer polimer zinciri oluşturur. Selüloz polimer zincirlerinin lineer yapısı her zincirin dış tarafında hidroksil gruplarının düz bir şekilde dağılımı ile oluşur. Böylelikle hidroksil grupları zincirler

arası hidrojen bağlar ve birbirine kilitli yapılar meydana getirir. Selüloz polimerinin bazı kısımlarında yine de daha az düzenli ve amorf yapı oluşumu gözlenmektedir. Amorf bölgelerin tamamına su ve diğer çözücüler ulaşabilir fakat kristalin bölgelerde ki paketli bölge çok yoğundur ve çözücüler bu bölgeye ulaşamazlar.



Şekil 1.66. Selüloz molekülünde hidrojen bağlarıyla suyun hidroksi gruplarına absorbsiyonu [63]

Selüloz kristalit bağları paketlenmiş ve mikrofil biçimine dönüşmüş fibrillerden oluşmuştur. Mikrofibrillerin uzunluğu makrofibril biçimine dönüşmüş mikrometre boyutunda ve lif çapı ise mikrometre aralığındadır. Mikro ve makrofibril hücre duvar mimarı selüloz lifinin yapısal birimini oluşturur. Çözücülerde selüloz lifinin şişmesi için ilk olarak tüm çözücü molekülleri lif ağ içine emilimi olmalı. Çözücü moleküllerinin selüloz lif ağı içine emilimi üç büyük mekanizma ile meydana gelir; (1) basınç yönü ve kılcal hareketi altında çözücünün serbest akışı ile ; (2) hava varlığında ağın içine buharlaşma difüzyonu ile ; (3) hücre duvarı boyunca çözücü difüzyonudur. Selüloz polimer zincirleri çok yüksek kristalindir ve birçok çözücüde çözünmezler. Ayrıca liflerin üç boyutlu ağı selülozun kristal kısımları tarafından oluşur ki bu kısımlar su ve hiçbir organik çözücüde çözünmeme yeteneğine sahiptirler. Ancak çözücülerin bazıları ve su selülozun amorf kısımlarına nüfuz ederek ve dağılarak liflerin şişmesine neden olabilir. Bu yüzden çözücü moleküllerin lif hücre duvarı içine difüzyonu ile şişmiş bir lif jeli oluşturulur. Bir selüloz yapıda kristalin kısım çözücü molekülleri ile buluşamaz ve amorf kesitin şişen kısımlarında gergiye neden olur [59].

Diğer Özellikleri*:* İyi bir ısı iletkenidir. Bu yüzden yazlık giysiler için uygundur. Viskoz lifleri astarlık kumaşlarda, bluz, gömlek, elbise, bayan iç çamaşırı yapımında

kullanılır. Viskoz rayonu orta ağırlıklı, dayanma süresi orta ile uzun arasında değişebilen bir lifdir. Nemi çabuk emdiği için çabuk kurur. Dolayısıyla sıcak havada pamuk yada keten kadar iyi değildir. Nadiren statik elektriklenir ve sürekli kullanımda boncuklaşma sorunu yoktur. Yaş halde iken dayanıklılığının % 30-50'sini kaybettiğinden yıkama ve yaş prosesler sırasında dikkatli olunmalıdır. Kuruduğunda eski dayanımını yeniden kazanır. Yıkama işlemlerinden sonra önemli oranda çeker ve esneklik özelliği zayıflar [43].

1.15.3.3. Viskoz Liflerinin Kimyasal Özellikleri

Viskoz rayonu genel özellikleri bakımından pamukla benzer kabul edilebilse de lif üretiminde, boya ve baskıda, apre işlemlerinde uygulanan çeşitli etkilere karşı reaksiyonu farklıdır [43].

En önemli fark; viskoz rayonun pamuğa nazaran çok daha hızlı bir şekilde çeşitli etkilere reaksiyon vermesidir. Örneğin; viskoz rayon alkali asitlere çok kolay tepki verir ve boyarmaddelere karşı substantifliği daha fazladır. Yani aynı renk tonunu elde etmek için viskoz elyafında pamuktan daha düşük miktarda boyarmadde kullanılır. Bir selüloz lifi olması nedeniyle rejenere selüloz liflerinin kimyasal özellikleri doğal selüloz liflerinden pamuğa benzer. Genel olarak pamuğa nazaran kimyasal özelikleri daha narindir. Bu ortalama polimerizasyon derecesinin daha düşük ve amorf bölgelerin daha fazla olmasından kaynaklanır [43].

Rejenere selüloz lifleri matlaştırıldıklarında bile genellikle merserize pamuktan daha parlak boyanmaktadırlar. Bu, viskonun fazla miktardaki ışık yansırmasından kaynaklanmaktadır. Yansıtılan ışık boyanmış veya basılmış viskonun daha parlak olmasına neden olmaktadır. Viskon liflerinin esas kimyasal yapısı selüloz olmakla birlikte CS_2 ve Na_2SO_4'de içermektedir [43].

Asitlerin Etkisi: Viskoz lifleri asitlere karşı çok hassas olup makromolekülleri oksijen köprülerinin kopması sonucu parçalanmaktadır. Dikkat edilmesi gereken bir husus bu liflerdeki selüloz makromoleküllerinin polimerizasyon derecelerinin düşük olması nedeniyle uç aldehit grubu sayısının pamukdakine nazaran daha yüksek olmasıdır. Dolayısıyla asitlerden zarar görmemiş rejenere selüloz lifleri de biraz indirgen özellik göstermektedir [43].

Bazların Etkisi*:* Normal viskoz lifleri bazlara karşı hassasdır. Kuvvetli bazlarda kısmen çözünmekte ve çözülme miktarı makromoleküllerin polimerizasyon derecesi düştükçe artmaktadır. Bu nedenle viskoz lifi % 10-30'luk sodyumhidroksit çözeltisi ile oda sıcaklığında bir süre işleme tabi tutulursa kısa makromoleküller çözüleceğinden lifin ortalama polimerizasyon derecesi bir miktar artmaktadır. Buna rağmen liflerin fiziksel özellikleri düşmektedir [43].

Tuzların Etkisi: Bazı tuzlarda bazlar gibi viskoz liflerini kısmen çözme özelliğine sahiptir. Bu özellik, tuzu oluşturan katyon ne kadar küçük ve anyon ne kadar büyük olur ise o kadar kuvvetli olmaktadır. Örneğin normal viskoz lifleri belirli koşullar altında kalsiyumdemir çözeltisinde tamamen çözülmekte bu özellikten faydalanılarak pamuk/viskon ikili karışımlarının kantitatif analizi yapılabilmekte [43].

Yükseltgen Maddenin Etkisi: Yükseltgen maddelerin etkisi pamuk liflerinkine benzemektedir. Fakat bundaki selüloz makromolekülleri kısa olduklarından zincirdeki az miktar kopma bile liflerin dayanımlarını büyük oranda zayıflatmaktadır [43].

Işığın Etkisi: Viskoz lifleri gün ışığına maruz kaldıklarında fotokimyasal bir parçalanma meydana gelmekte, renk kaybolmakta, yüzeysel zarar oluşmakta dolayısıyla mukavemet düşmektedir [43].

Isının Etkisi: Viskoz lifleri termoplastik özellikte olmayıp, 150 °C'da uzun süre kalırsa mukavemeti düşmektedir. 180-205 °C'larda zamana bağlı olarak parçalanmakta, çabuk yanmakta ve karakteristik kağıt kokusu vermekte [43].

1.15.3.4. Viskoz Royonun Kullanım Alanları

Bu lifler, hazır giyim eşyaları, ev tekstili ve endüstriyel uygulamalar olmak üzere bir çok alanda kullanılırlar. Flament ve ştapel halde üretimlerinin mümkün olması kullanım alanlarını geliştirmiştir. Filament halde parlak ve mat olarak üretilebilirler. Ştapel halde ise çeşitli kesikli liflerle karışım halinde kullanılabilirler [43].

Viskoz rayon liflerinin ucuz olması kullanım alanlarını genişletmiştir. Giyimde ipekten daha serin tutması, aynı zamanda nem emme yeteneğinin iyi olması bu lifin kıtmetini arttırmaktadır. Viskoz rayon tekstil sektörünün hemen hemen her yerinde yararlı bir şekilde kullanılmaktadır. Filament yada ştapel halinde de tutumu yumuşak ve kullanışlı mamüllerin yapılmasına elverişlidir [43].

Çoğunlukla erkek, kadın ve çocuk giysilerinde alt üst eşyası yapımında, mobilya yüzlerinin dokunmasunda, halı yapımında ve öteki ev eşyaları ile sağlık işlerinde kullanılan çok çeşitli bez ve dokumaları yapılabilmektedir. Rayon liflerine ayrıca kıvrım özelliği kazandırıldığı zaman bu gibi liflerden kilimler, perdelikler, püskül ve saçaklar ve buna benzer ev eşyaları yapıldığı gibi dokusuz kumaş yapımında da değerlendirilmektedir. Özellikle ticari olarak içermiş oldukları % 44'lük karbon miktarı nedeniyle karbon lif üretimi için de ham madde olarak kullanılabilirler. Günümüz lif tüketim oranları dikkate alındığında artan talep ve modaya bağlı olarak, viskon liflerinin kullanım alanları gittikçe artmaktadır. Özellikle son yıllarda geliştirilen yeni üretim teknikleri ile her türlü ihtiyaca cevap verebilecek farklı özellikte selülozik esaslı rejenere lifler üretilmiştir [43].

2. BÖLÜM
MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Bu tez çalışmasında Karsu Tekstil A.Ş. tarafından elde edilen 64 filament içeren ve 32.40 tex iplik numarasına sahip rejenere selülozik esaslı viskoz rayon kullanılmıştır.

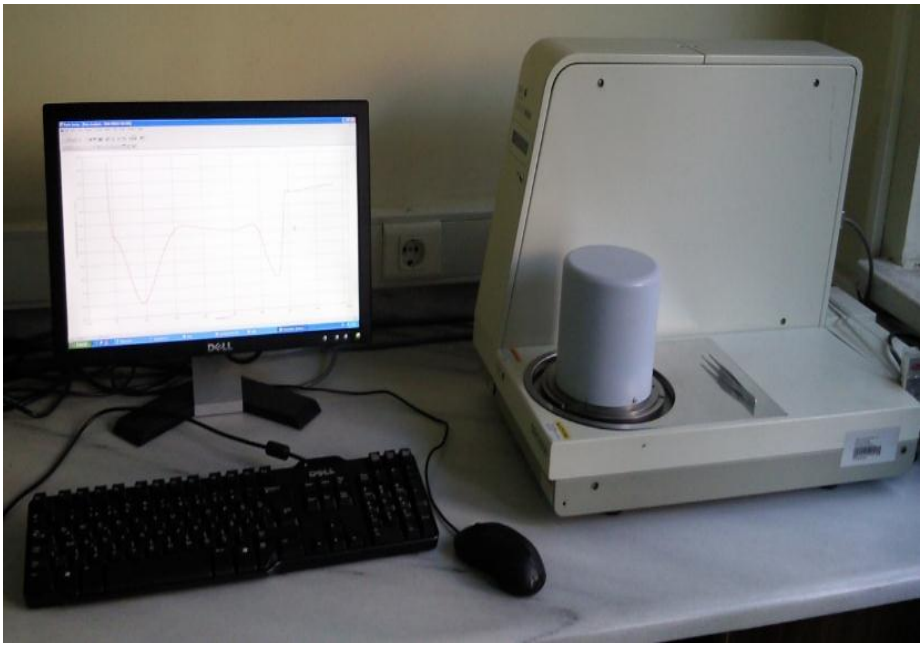


Şekil 2.1. Rejenere selüloz esaslı viskoz rayon

2.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

2.2.1.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Tez çalışmasında kullanılan ham rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerinin termal özelliklerinin analiz edilmesi için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan Seiko DSC 6200 Extar Modelli DSC cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.2. DSC cihazı

2.2.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Tez çalışmasında kullanılan ham rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerinin sıcaklığın etkisi ile numunenin kütlesinde meydana gelen değişimleri incelemesi ve analiz edilmesi için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarında bulunan Perkin Elmer marka diamond model TGA cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.3. Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) [81].

2.2.3. Fourier Transform Infra-red Spectrometresi (FT-IR)

Tez çalışmasında kullanılan ham rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerinin yapısal karakteristik özelliklerini incelenmesi ve analiz edilmesi için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR spektrometre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.4. FT-IR spektrometre cihazı [81]

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} numune yüzeyinden 1,66 µm derinliğe inebilmekte böylece daha hassas bir sonuç alınmasını sağlamaktadır [53].

2.2.4. Raman Spektrofotometresi

Tez çalışmasında kullanılan ham rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin karbonizasyon işlemlerinden sonra elde edilen numunelerin belirlenmiş parametreler doğrultusunda Raman çalışması yapılmıştır. Bu işlem için Bozok Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında bulunan inVia RENISHAW marka Raman spektrofotometresi kullanılmıştır. Çalışmamıza ait Raman verilerinde 2000-500 cm^{-1} arasındaki bölge kullanılarak en uygun karbon liflerine ait en uygun gözlemlemelerin yapılması sağlanmıştır. Ayrıca 785 nm dalga boylarında tek lazer kaynağı kullanılmış ve optik mikroskop 100 nm büyütme ile gerçekleştirilmiştir [26].



Şekil 2.5. Raman spektrofotometresi [82]

2.2.5. XRD Cihazı ve Çalışma Prensibi (X-Işını Toz Kırınımı Cihazı)

Tez çalışmasında kullanılan ham rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerinin kristal yapılarında meydana gelen değişimlerin incelenmesi ve analiz edilmesi için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarında bulunan Bruker marka AXS D8 Advance modele sahip XRD cihazı kullanılmıştır. X-ışını kırınım teknikleri, tahribatsız muayene tekniklerinden biridir. Bu yöntem sayesinde kristal yapısı, kimyasal kompozisyon ve fiziksel özellikler elde edilebilir. Bu teknik örnekten kırılan X-ışınlarının yoğunluğunun gözetlenmesine dayanır.



Şekil 2.6. XRD (X-Işını Kırınım Cihazı) [81]

2.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Tez çalışmasında kullanılan ham rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin ve bunlara uygulanan ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen karbonizasyon numunelerinin yüzey mikro yapısının görüntülenmesi için Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi laboratuvarında bulunan Leo 440 marka SEM cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) [81]

2.2.7. Mukavemet Test Cihazı

Tez çalışmasında kullanılan ham rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerinin ve ayrıca karbonizasyon numunelerinin mekanik ölçümleri için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan PROWHİTE marka mukavemet test cihazı kullanılmıştır. İplik halinde ölçülen test sonucunda çekme mukavemeti (N/tex, GPa), kopma uzama (%), ve başlangıç modülü (N/tex, GPa) değerleri elde edilmiştir. Mekanik özelliklerin tespiti için kullanılan bu cihaz CRE (sabit uzama) prensibine göre çalışmaktadır. Bu cihazlarda çekme hızı sabittir. En modern kullanılan cihazdır. Numuneler için en uygun çene mesafesi ve test hızı ayarlandıktan sonra ipliğin çeneler arasına sıkıştırılması ile numune kopana kadar çekilmektedir.



Şekil 2.8. (a) Mukavemet cihazı; (b) dijital ekran; (c) çene pozisyonu

2.2.8. Yoğunluk Kolonu

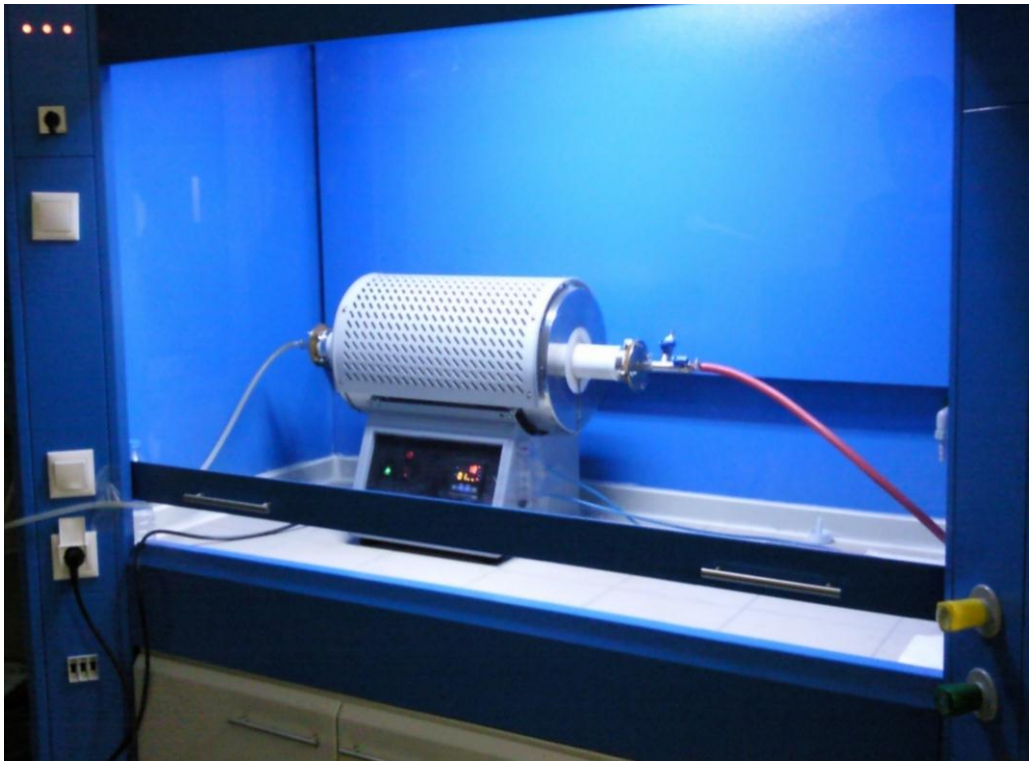
Tez çalışmasında kullanılan ham rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerinin ve ayrıca karbonizasyon numunelerinin yoğunluklarını hesaplamak ve meydana gelen değişimleri incelemek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan Davenport marka çift kolonlu yoğunluk cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.9. Yoğunlu kolonu cihazı

2.2.9. Karbon Tüp Fırını

Tez çalışmasında kullanılan ham rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin belirlenmiş sabit azot gazı akışıyla, belirlenen sıcaklıklarda kontrollü bir ısıtma adımları ile işleme alınarak karbonizasyon işlemine alınmıştır. Bu işlem için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan PTF 12-16/PC 442 MP5 seri numaralı PROTHERM FURNACE marka karbon tüp fırını kullanılmıştır.



Şekil 2.10. Karbon tüp fırını

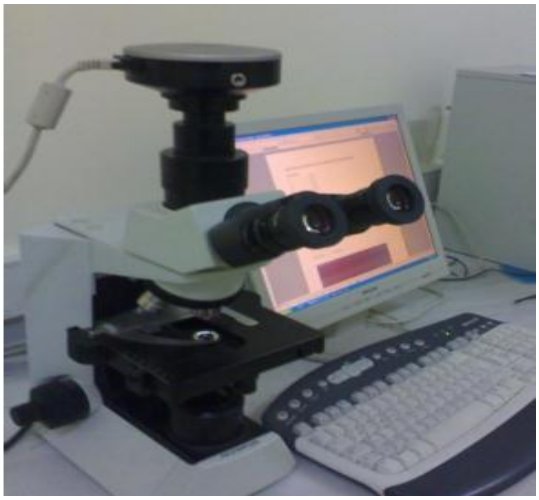
Karbon tüp fırınınına ait flow metrenin azot gazı akışı tüm numuneler için 200 cc/dakika olarak ayarlanmıştır. Böylelikle çalışmanın başlangıcından itibaren bitişine kadar gaz akışını sabit bir oranda tutulması sağlanmıştır

2.2.10 Diğer Cihazlar

2.2.10.1. Optik Mikroskop

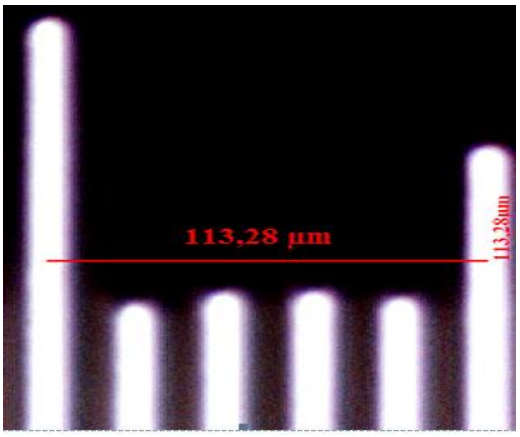
Tez çalışmasında kullanılan ham rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin ve ayrıca karbonizasyon numunelerinin lif çaplarını belirlemek ve değişimleri incelemek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan Olympus CX31 marka optik mikroskop kullanılmıştır.

Lif çapların ölçümünde lifin beş farklı yerinden örnekler alınıp her birinin 20 farklı bölgesinden ölçüm yapılıp ortalaması belirlenmiştir.



Şekil 2.11. Optik mikroskop

Optik Mikroskobun Kalibrasyonu: Yapılan tez çalışmamızda filamentlerine lif çaplarının deneysel şartlarını gözetmek amacı ile mikroskop cihazının metrik gösterge çizelgesi birimlerinin kalibrasyonu yapılarak ölçümlere başlanmıştır. Bu işlem için mikrometre birimi cinsinden standart parametreye sahip kalibrasyon mercek kullanılmıştır. Bu mercek üzerinde mikroskop ile uzunluk ölçümü yapılarak mikroskobun kendi ölçüm değeri ile orantılanarak bir kat sayı değeri elde edilmiştir. Mikroskopta yapılan ölçümler sonucunda elde edilen değerlerin kalibrasyonu yapılmış ve sonuçlar daha gerçekçi bir veri olarak kaydedilmiştir.



Şekil 2.12. Kalibrasyon merceğinin mikroskopta ölçülmesi

Yukarıdaki şekilde 50 µm olması gereken birim mikroskopta 113,28 µm olarak görülmektedir. Dolayısıyla bu değer mikroskop cihazının kalibrasyona ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Bu ölçümde yapılan değer ile kalibrasyon merceğinin değeri arasındaki ilişki sonucu elde edilen katsayı değeri aşağıdaki denkleme göre yapılmıştır.

50 / 113,28 = 0,441 (mikroskop kalibrasyon katsayı değeri)

Mikroskop ölçümlerinden elde ettiğimiz sonuçlar bu değerle çarpılarak en uygun uzunluk değerinin elde edilmesi sağlanmıştır.

2.2.10.2. Çıkrık

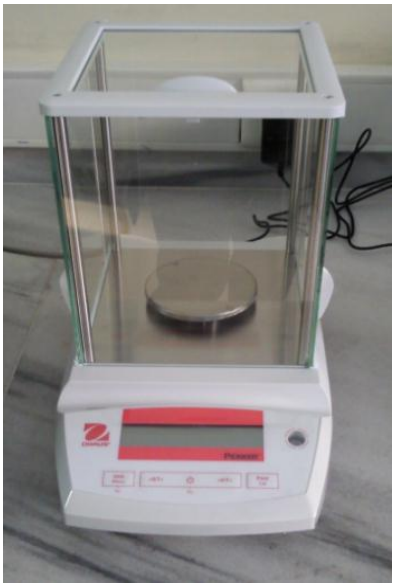
Tez çalışmasında kullanılan ham rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin iplik numarasını belirlemek ve değişimleri incelemek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan çıkrık kullanılmıştır.



Şekil 2.13. İplik numarası ölçüm çıkrığı

2.2.10.3. Elektronik Hassas Terazi

Tez çalışmasında kullanılan ham rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin ve ayrıca karbonizasyon numunelerinin ağırlıklarını belirlemek ve değişimleri incelemek için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan elektronik hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil 2.14. Elektronik hassas terazi

2.2.10.4. Etüv

Tez çalışmasında kullanılan rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin ve bu filamentlere uygulanan kimyasal ve ısıl işlemlerin sonrasında elde edilen numunelerin yaş işlem sonrası kurutulması için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan Mikrotest marka etüv kullanılmıştır.



Şekil 2.15. Etüv

2.2.10.5. Stabilizasyon (Isıl işlem) Fırını

Kimyasal işlem görmüş rejenere selüloz esaslı viskoz rayon filamentlerin kurutulduktan sonra bu filamentlere 150-175-200-225 ve 250 °C'lerde uygulanan stabilizasyon (ısıl işlem) işlemi için Erciyes Üniversitesi Tekstil Mühendisliği laboratuvarlarında bulunan Termal marka stabilizasyon fırını kullanılmıştır.



Şekil 2.16. Stabilizasyon (Isıl işlem) Fırını

2.3. Yöntem

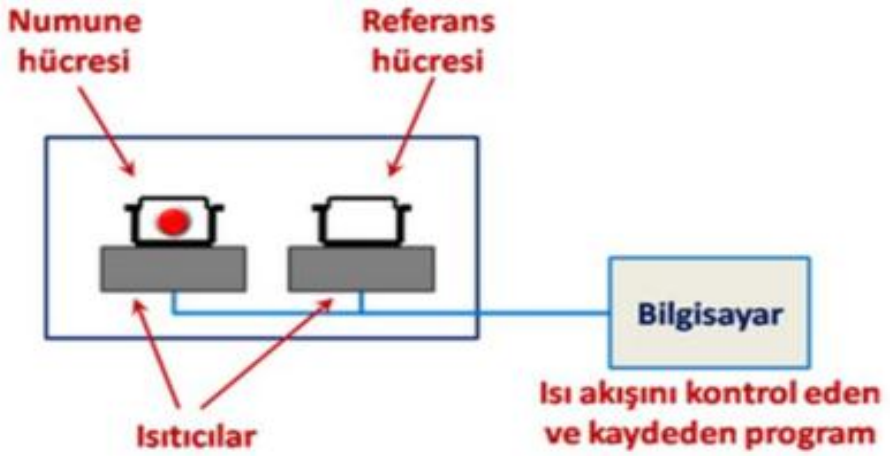
Tez çalışmasında kullanılan ham rejenere selüloz esaslı ham viskoz rayon liflerine sırası ile kimyasal, ısıl (stabilizasyon) ve karbonizasyon işlemleri uygulanmıştır. Tüm bu işlemler sonrasında test yapılacak numunenin yapısında meydana gelen fiziksel ya da kimyasal bazı değişiklerin meydana geldiği tecrübelerimizle bilinmektedir. Bu değişiklerin tespit edilmesi ve incelenip yorumlanması için uygulanan test yöntemleri detayları verilmiştir.

2.3.1. DSC Deneyleri

Diferansiyel tarama kalorimetresinde grafikler, numune ve referans arasındaki ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir. DSC tekniği ile diferansiyel termal analiz tekniği arasındaki fark, diferansiyel tarama kalorimetresi tekniğinde enerji farkının ölçülmesi, diferansiyel termal analiz tekniğinde ise, sıcaklık farkının

ölçülmesidir. Kısacası DSC tekniği, polimerleri ısıttığımız zaman ne gibi fiziksel değişimlere maruz kalacağını gösteren bir yöntemdir [54].

DSC biri referans diğeri ise numunenin konduğu iki ısıtıcıdan, bu sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücreden ve ısı akışını kontrol eden bilgisayardan oluşur. DSC yönteminde test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür [54].



Şekil 2.17. DSC'nin şematik diyagramı [54]

Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılıp aynı hızda ısıtılarak numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçümünün karşılaştırılması yapılır.

DSC numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Numune ve referans sıcaklığı aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılır. Eğer numune ile referans arasındaki sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji miktarında değişme gözlemlenir. Bu yolla numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı hesaplanır [54].

Gerçekleştirilen ölçümlerde numuneler yaklaşık olarak 5-7 mg aralığında olacak şekilde tartıldıktan sonra alüminyum kaplara konularak ağzı kapatılır ve preslenir. Çalışılacak işlem sıcaklık aralığı 50-450 °C olup cihazın numuneyi ısıtma hızı 10 °C/dakika olarak ayarlanmıştır. Bu işlem için uygulanan testler azot ortamında gerçekleştirilmiş ve böylece DSC termogramları elde edilmiştir. DSC ölçümlerinden önce indium ile kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon değerleri sıcaklık kalibrasyonu ve ısı akışı (heat flow) değerleri olarak girilmiştir. Sıcaklık kalibrasyonunda İndium (156,6 °C)

kullanılmış olup ısı akışı kalibrasyonunda ise indium standart olarak kullanılmıştır (ΔH=28,45 J/g) [34].

Faz geçişlerinin tespiti: DSC testine tabi tutulan numune faz değiştirme gibi fiziksel bir dönüşüme gidiyor ise referans ile aynı sıcaklıkta tutabilmek için numuneden daha az veya daha fazla ısı akışı olacaktır. Daha az ve ya daha çok ısı akışı işlemin endotermik (ısı alan) veya ekzotermik (ısı veren) olmasına göre değişir [54].

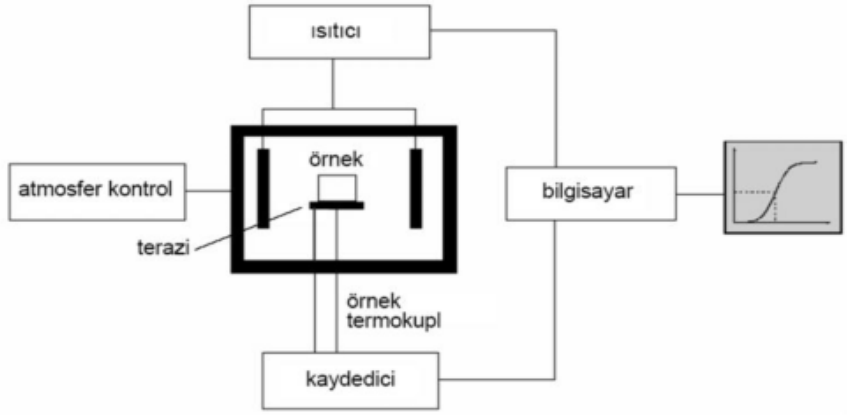
2.3.2. TGA Deneyleri

TGA, numunede sıcaklığa bağlı olarak meydana gelebilecek ağırlık değişikliklerini tanımlamaya yarayan bir test metodudur. Bu analiz ağırlık, sıcaklık ve sıcaklık değişiminin ölçümlerine bağlıdır. Birçok ağırlık kayıp eğrisi birbirlerine benzediğinden ağırlık kayıp eğrisinin sonuçları yorumlanmadan önce bir dönüşüme ihtiyaç duyulabilir. Ağırlık kayıp eğrisinin türevi hangi noktalarda ağırlık kaybının daha belirgin olduğunu anlatmak için kullanılabilir [43].

TGA, polimer gibi materyallerin karakteristiklerinin belirlendiği araştırma ve testlerde bozulma sıcaklığı, materyal tarafından emilmiş nem, materyali içindeki anorganik ve organik komponent seviyesi, patlayıcıların ayrışma noktaları ve çözücü tortularının tanımlanması için kullanılır. Ayrıca yüksek sıcaklık oksidasyondaki aşınma kinetiğinin tahmin için kullanılmaktadır [43].

TGA cihazı beş işlemci, asal gazlı bir temizleme sistemi ve analiz sırasında gaz kesme ve değiştirme sistemidir [34].

TGA'yı etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar: ısıtma hızı, fırın sıcaklığı, reaksiyon ısısı, numune kabı ve numunenin yerleştirilme şeklidir [34].



Şekil 2.18. TGA şematik diyagramı [34]

Numune hazırlama: TGA cihazı ile ilgili ölçümlerde numuneler alüminyum kaplara 3-4 mg olacak şekilde konulduktan sonra cihaza yerleştirilmiştir. Numuneler azot ortamında 10 °C/dk ısıtma hızı ile 50 C'den 1100 C' sıcaklığına kadar ısıtılarak test işlemi gerçekleştirilmiştir. Test edilecek numune, malzemenin tüm özelliklerini taşımalıdır. Numunenin kütlesi test için gerekli yeterlilikte olmalıdır. Numune, numune hazırlama aşamasında çok az değişim gösterebilmesi gerekir. Numunede, numune hazırlama aşamasında kirlenme oluşmamalıdır [55].

Numune kabı: Numune kabı TGA'da çok önemlidir. Bunun nedeni ise şöyledir; Beklenmedik reaksiyonu katalizleyerek olması gereken reaksiyonu karıştırır veya yok edebilir ya da meydana gelen gazlardan bazılarını adsorblayabilir [55].

Numunenin yerleştirilme şekli: Numunenin miktarı, parça büyüklüğü ve numune kabına yerleştirilmesi genel olarak farklı ısınmalara neden olur. Büyük parçaların dış kısımları hızlı ısınırken iç kısımları yavaş ısınır. Bunun sonucu, numunenin dış kısımları bozunurken iç kısımları sağlam kalır. Böylece termal parçalanma aralığı büyür ve olayın inanırlığı azalır. Küçük parçacıklar bu olayın meydana gelmesini azaltırken, parçacıkların sıkıştırılması arttırılır [55].

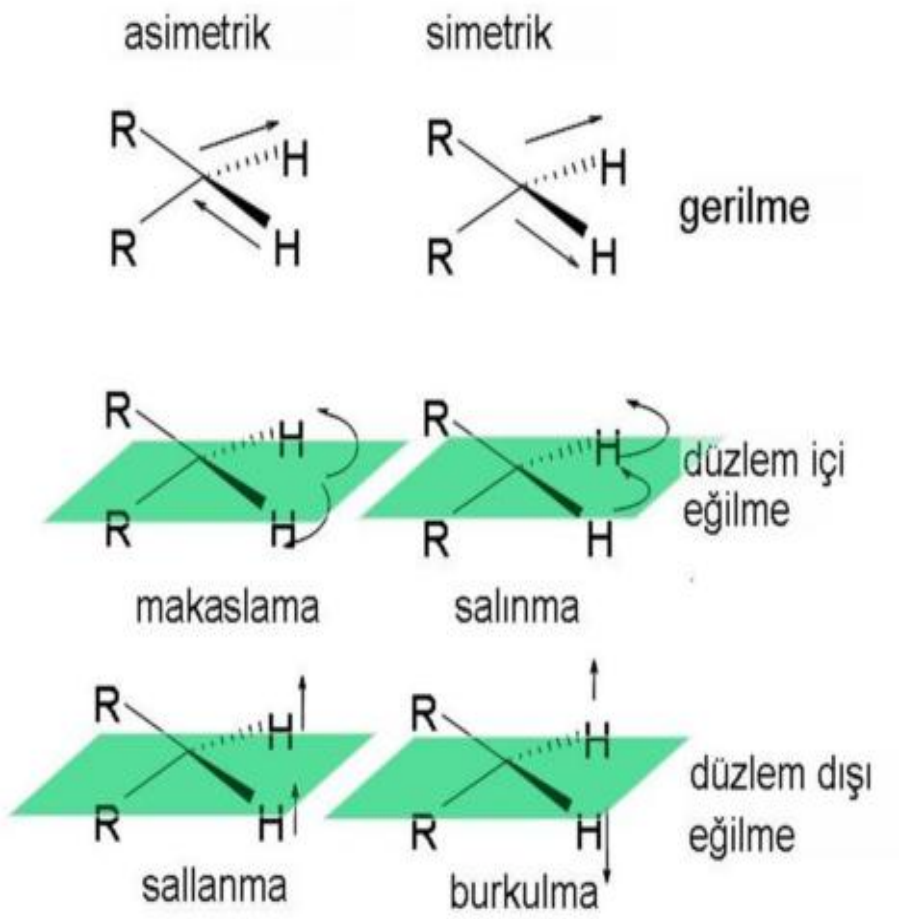
2.3.3. FT-IR Deneyleri

İnfrared bölgesi üçe ayrılır: yakın (12800-4000 cm^{-1}), orta (4000-200 cm^{-1}), uzak (200-10 cm^{-1}). Uzak IR bölgesi metal-ametal bağların sinyallerini içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir [56].

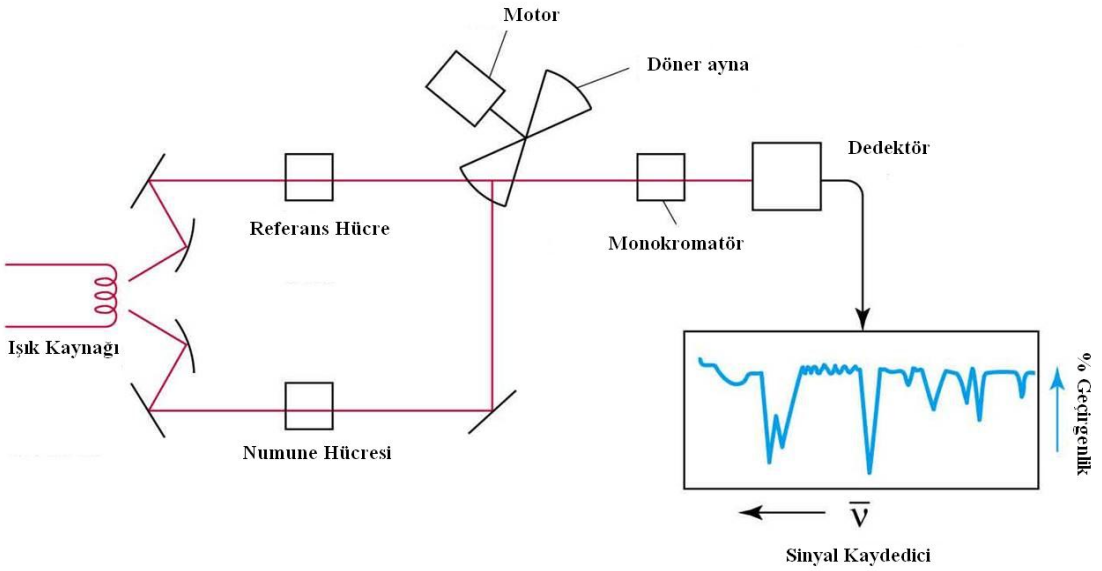
Dalga sayısı (l/λ) hem enerji hem de frekans ile doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır. Dalga sayısı dalga boyunun tersidir. İnfrared ışınları UV ve X-ışınları ile ilgili incelenen elektronik geçişlerin hepsini oluşturacak kadar enerjili değildir. Bu nedenle infrared ışınının absorbsiyonu çeşitli titreşim ve dönme hareketleri arasındaki enerji farklarının küçük olması yüzünden daha çok moleküler yapılarla sınırlıdır. Bir molekülün infrared ışınını absorblayabilmesi için titreşim veya dönme hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişme meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur [56].

Titreşimler gerilme ve eğilme denilen iki grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde iki atom arsındaki bağ ekseni boyunca atomlar arsındaki uzaklığın devamlı değişmesi ile karakterize edilir. Dört tip titreşim hareketi vardır. Gerilme, düzlem içi açısal bükülme, düzlem dışı açısal bükülme ve torsiyon (kıvrılma) olmak üzere. Makaslama, sallanma, salınma ve burkulma gibi açısal bükülme titreşimleri, şekil 2.19'da gösterilen titreşim tiplerinin hepsi ikiden fazla atom içerenmetilen grubu benzeribir molekülde mümkündür. Ayrıca, titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlar ile ilgili ise, titreşimlerin etkileşimi veya örtüşmesi meydana gelebilir. Etkileşme sonucu, mevcut titreşimlerin özelliklerinde bir değişme olur [56].

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



Şekil 2.19. Moleküler titreşim çeşitleri



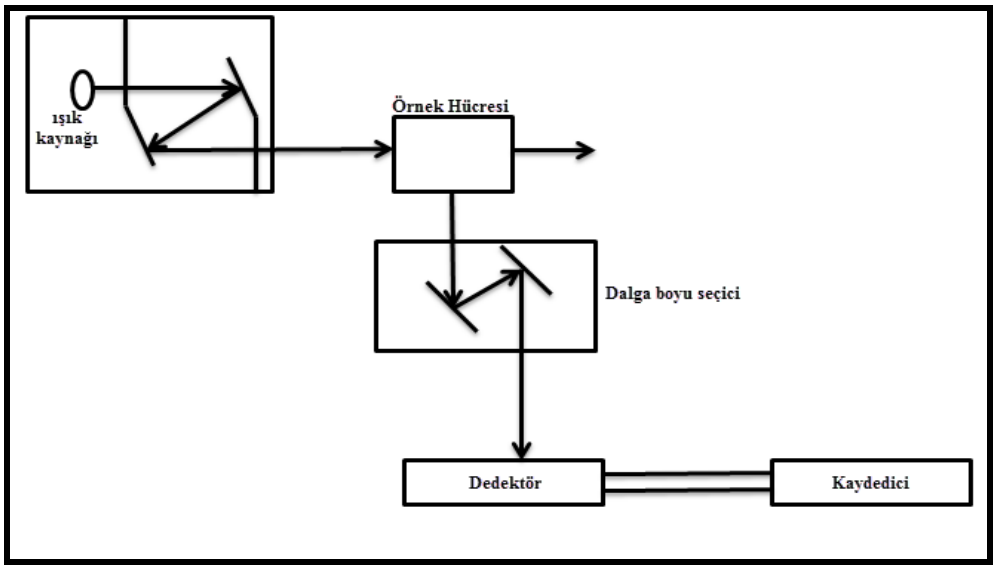
Şekil 2.20. IR Spektroskopisi şematik diyagramı

Böyle bir spektrometrede her dalga boyunda frekans ve numune ışın demetlerinin şiddetleri arsındaki fark ölçülür. Numune bir frekansta absorbsiyon yaptığında, numune ve referans ışın şiddetleri arasında bir fark meydana gelir ki, bu fark detektör tarafından algılanıp referans ışın şiddetinin, numunenin ışın şiddetine göre ayarlanmasını sağlatır. Böylece denge dışı ortaya çıkan ışın şiddetleri arasındaki fark oluşmayacağından dolayı absorbsiyon pikleri gözlenmez [56].

IR'de bazı pik çeşitleri vardır bunlar; overtone (katlı ton) piki, kombinasyon piki, fark piki ve fermirezonans pikidir. Belirli ν frekanslı ışınla V_o-V_1 geçişi sonucunda spektrumunda gözlenen pike temel pik denilir. Bunun yaklaşık iki katı (2ν) frekanslı ışınla V_o-V_2 geçişiyle daha zayıf olarak görülen pike de katlı ton piki denir. İki veya daha fazla pikin frekansının toplanmasıyla oluşan ve IR spektrumlarında piklerin kalabalıklaşmasına veya bazen de karışmasına nede olan piklere ise kombinasyon pikleri denir. İki veya daha fazla pikin frekansının çıkarılmasıyla oluşan piklere de fark piki denir. Bir temel pikin, bir diğer pikin katlı tonu, kombinasyonu veya farkı ile eşleşmesi ile oluşan pike ise fermirezonans piki denilmektedir [56].

2.3.4. Raman Deneyleri

Raman saçılmasının spektrumu inceleyebilmek için kullanılan cihazlarda ışın kaynağı, numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre kullanılır.

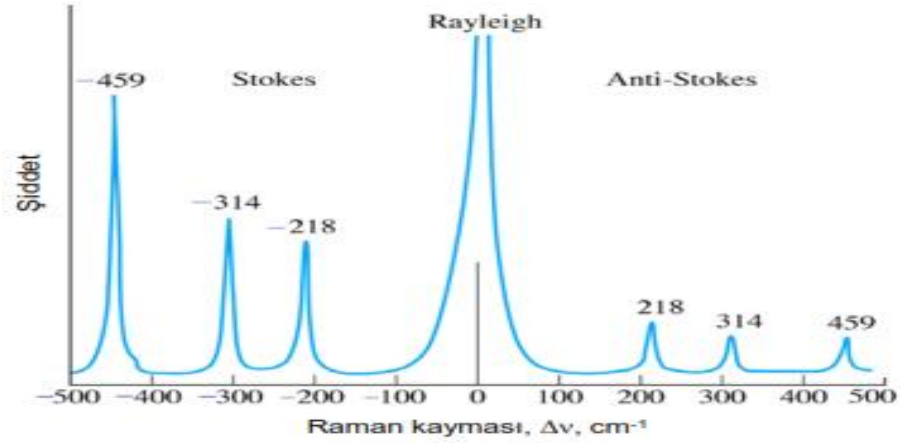


Şekil 2.21. Raman spektrometresi şematik diyağramı [61]

Raman spektroskopisi, moleküllerin dönme ve titreşim spektrumlarının incelenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Bir numunenin görünür bölge veya yakın IR ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ışınlanmasıyla saçılan ışının belli bir açıdan ölçüme dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışık demeti ile etkileşmesi sırasında, ışık absorbsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa, ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına Rayleigh saçılması denir.

Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı ise molekül ile etkileşmeye giren ışığın enerjisinden daha farklı enerjilerle saçılır. Bu tür elastik olmayan saçılma olayı ise Raman saçılması adını alır. Rayleigh saçılması olayında, Raman saçılması olayına göre 104-105 kez daha şiddetli saçılmış bir ışık oluşur.

Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde, molekül ile etkileşen ışığınkine göre oluşan fazlalık veya azlık, ışık ile etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem, Raman spektroskopisi adını alır.

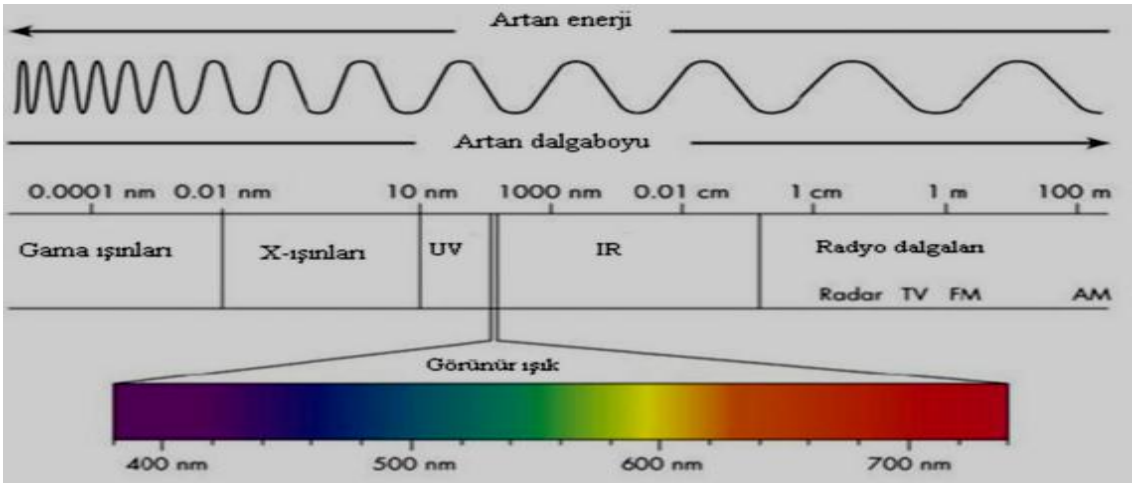


Şekil 2.22. Rayleigh, Stokes, anti-Stokes saçılması şiddet pikleri [61]

Stokes saçınımında, fotonla uyarılarak üst enerji seviyesine geçen molekül, temel düzeye değil de bir üst enerji seviyesine döner ve enerjinin bir kısmını tutar. Fotonun enerjisinde bir azalma oluşur. Anti-Stokes saçınımı, birinci enerji düzeyinde uyarılmış bir molekülün fotonla etkileşmesi sonucunda, temel enerji düzeyine geri dönmesi ile oluşur. Saçılan fotonun enerjisi artar [61]

2.3.5. XRD Deneyleri

X-ışınları yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerinde elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0,1-100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. X-ışınlarının frekansı görünür ışığın frekansından ortalama 1000 defa daha büyüktür ve X-ışını fotonu (parçacığı) görülen ışığın fotonundan daha yüksek enerjiye sahiptir [57].



Şekil 2.23. Eletromanyetik spektrum

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

Doğal X-ışınları: atom çekirdeği trafından Kenerji kabuğundan elektron yakalanması, alfa bozunumu, iç dönüşüm ve beta bozunumu olayları ile meydana gelir [57].

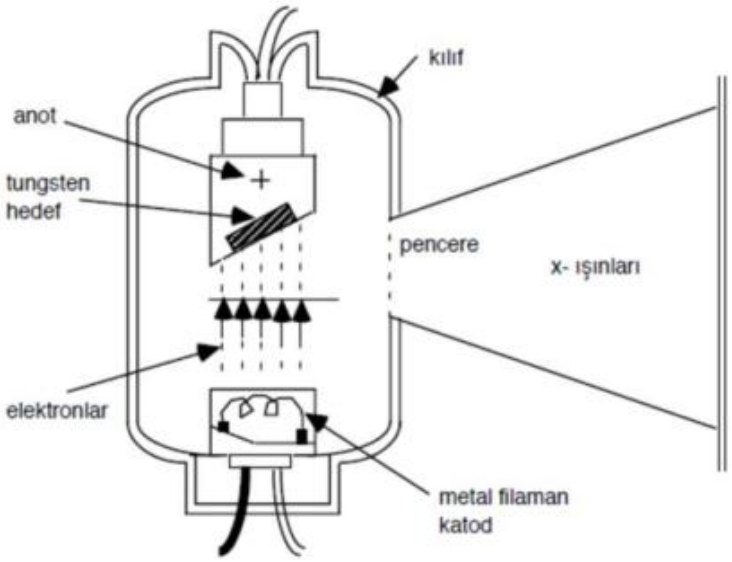
Bir atoma dışarıdan gelen veya gönderilen yüksek enerjili elektronlar o atomun ilk halkalarından elektron koparırlar. Atomdan kopan bu atomun yerine daha yüksek seviyelerinden (üst halkalardan) elektronlar atlayarak kopan elektronun yerindeki boşluğu doldururlar. Bu sırada ortaya çıkan enerji fazlalığı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

Çekirdek içerisinde bulunan protonların bir tanesi hareketi esnasında atomun ilk halkalarındaki atomu yakalar ve nötrleşir. Yakalanan bu elektronun halkasındaki boşalan yere diğer bir halkadan bir elektron atlaması ile X-ışını meydana gelebilir [57].

Yapay X-ışınları: Maddenin; elektron, proton, parçacıkları veya iyonlar gibi hızlandırılmış parçacıklarla etkileşmesinden yada X- ışını tüpünden veya başka bir uygun radyoaktif kaynağından çıkan fotonlarla etkileşmesinden meydana gelir. Maddenin fotonlarla etkileşmesinden karekteristik (çizgi) X-ışınları, yüklü parçacıklarla etkileşmesinden hem karekteristik hem de sürekli X-ışınları elde edilir [57].

X-ışını tüpü yüksek voltajlı bir katot ışını tüpüdür. Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıfdan oluşmuştur. Bir ucundan anot (pozitif elektron) diğer ucundan katot (negatif elektron) bulunur ve bunların her ikisi de lehimle sıkıca mühürlenmiştir. Katot ısıtıldığında elektron salan tungsten metaryalinden yapılmış bir flamandır. Anot, kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki metal hedeften oluşur [57].

Anot ve katot arasında yüksek voltaj uygulandığında katot flamanda elektron yayınlanır. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak bir foton yayınlanır. Oluşan X-ışını demeti cam zarfin içindeki ince cam pencereden geçer. Bazı tüplerde tek dalga boylu X-ışını elde etmek için filtre kullanılır [57].

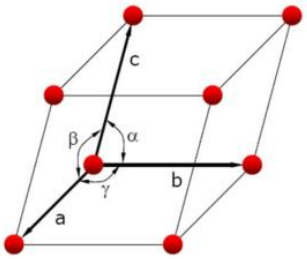


Şekil 2.24. X-ışını tüpü

Haraketli bir elektronun kinetik enerjisi vardır. Yüksek hıza sahip bir elektron tungstene çarpınca bir tungsten atomu ile çarpışır. Elektron durdurulana kadar bir çok atom ile çarpışmak zorunda kalabilir. Elektronun durudurulması sırasında kaybedilen kinetik enerjinin yüzde biri yada daha az kısmı X-ışını ışımasına, geri kalan kısmı ise ısı enerjisine dönüşür [57].

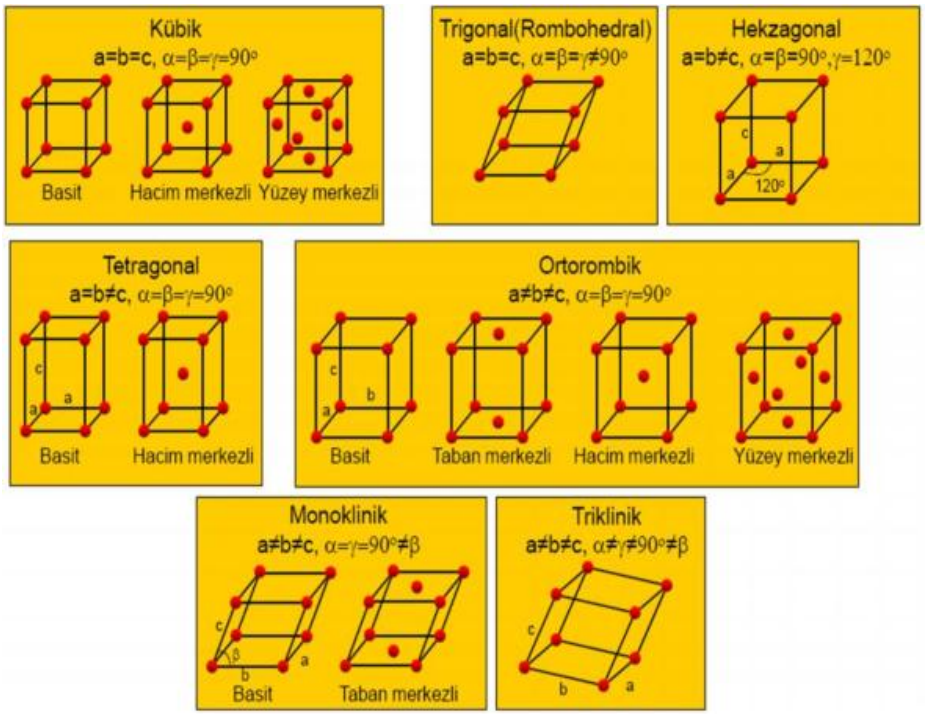
Kafes yapıların kristal yapısı deneyel olarak X-ışınları analizi ile incelenir. X-ışınları kristalin bir maddeye yöneltildiğinde kristal içindeki atom veya atom düzlemleri tarafından yansıtılır. Yansıma açısı X-ışınları dalga boyu ile düzlemler arsındaki mesafeye bağlıdır.

Kafes Yapıları: Bir kristali tanımlamak için 6 parametre gereklidir [34]. Bu parametreler; üç boyutlu birim hücrenin konumlarını tanımlayan a, b ve c uzunlukları olurken bunlara ait α, β ve γ açılarıdır.



Şekil 2.25. Kristal kafes parametreleri

Şekil 2.28'de gösterildiği gibi 14 kafes yapısı vardır [34].



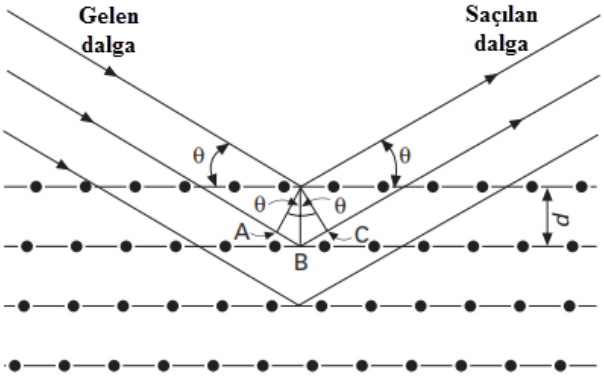
Şekil 2.26. Kristal kafes yapı çeşitleri [34]

Bragg Denklemi : Şekil 2.28'de görüldüğü gibi bir kristal üzerine gönderilen monokromatik X-ışınları kendi dalga boylarına ve kristalin düzlemleri arasındaki d_{hkl} uzaklığına bağlı olarak belli θ açılarında saçılmaktadır. Birinci ve ikinci düzlemlerdeki örgü noktalarına çarparak saçılan X-ışınları arasındaki yol farkı X-ışınlarının λ dalga boyunun tam katları olduğundan girişim yapabilmektedir.

Böylece;

$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\sin\theta \qquad (2.1)$$

Yukarıdaki gibi Bragg denklemi elde edilir. n= 1,2,3…. Şeklinde tam katlarına saçılmanın mertebisi denir. Saçılan ışınların girişimi dedektör de bir pik haline dönüştürülmektedir. Kristal yapısına bağlı olarak farklı saçılma açılarında farklı şiddette pikler ortaya çıkmaktadır. Bu pikleri gösteren grafiğe XRD deseni denir. Bu desenlerin ihtiva ettiği yansımalar sayısal değerlere dönüştürülerek maddenin kristal yapı analizinde değerlendirilir [34,58].



Şekil 2.27. X-ışınlarının ard arda gelen özdeş kristal düzlemlerinden saçılması [63]

Kristallik Oranı (X_C): X-ışını saçılmalarından elde edilen verilerle hesaplanan 2θ açısı numunelerin kristtallik oranları hakkında bize bilgi verebilmektedir. Kristallik oranın hesaplanmasında aşağıdaki denklem 2.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\chi_c = \frac{\int_0^{\infty} (2\theta) d(2\theta)}{\int_0^{\infty} (2\theta) d(2\theta)} \qquad (2.2.)$$

X-Işını Dönüşüm İndeksi : X-ışını saçılmalarından elde edilen verilerle piklere ait şiddetleri ölçülerek 3 kristal yansımanın değerleri belirlenmesi ile yapılmaktadır. Burada elde edilen dönüşüm indeksini $\Sigma I_0 = I_{110} + I_{1\bar{1}0} + I_{020}$ ham viskoz rayon lifinin 110, $1\bar{1}0$, 020 yansıma piklerinin şiddetlerinin toplamıdır. $\Sigma I = I_{110} + I_{1\bar{1}0} + I_{020}$ işlem görmüş numunelerin 110, $1\bar{1}0$, 020 yansıma piklerinin şiddetlerinin toplamıdır. Şiddetlerin bu değerleri eğri analizi işlemi ile hesaplanmaktadır. X-ışını dönüşüm indeksi değeri ise denklem 2.3'de hesaplanarak bulunur.

$$\text{X-ışını dönüşüm indeksi } (\%) = \frac{\sum I_0 - \sum I}{\sum I_0} \times 100\,\%$$

(2.3)

Kristalite Yüksekliği (L_C): X-ışını yansıma piklerinden elde edilen verilerle kristal yapının düzeni hakkında bilgi alabildiğimizi daha önce söylemiştik. Karbon metaryaller için (002) yansımasının genişliği Scherrer denklemi (2.4) kullanılarak kristalite yüksekliği hesaplamak mümkündür. Böylelikle kristal tabakalar arası mesafeler hakkında bir değerlendirme yapmamız mümkün olmaktadır.

$$L_C = \frac{K.\lambda}{B_{002}.Cos\theta} \qquad (2.4)$$

Burada K Scherrer sabiti olup (K=1), θ Bragg açısı ve B_{002} (002) yansımasının yarı yükseklik genişliğidir. λ ise x-ışını dalga boyu olup bizim çalışmamızda 1,54056 Å olarak alınmıştır [88].

2.3.6. SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) Deneyleri

Tez çalışmasında kullanılan rejenere esaslı viskoz rayon filamentlere yapılan karbonizasyon işlemlerinden sonra elde edilen numunelerin tarama elektron mikroskobu ile yüzey görüntülerini elde etme çalışması yapılmıştır. Bu işlem yapılan karbonizasyon işlemlerinde işlem sıcaklıklarının farkını numunelerin yüzey görüntüleri üzerine nasıl bir etki meydana getirdiğini görebilmek amacı ile gerçekleştirilmiştir. Yaptığımız SEM çalışmalarında numune için en uygun görüntüyü yakalamak için görüntü seçimleri görüntüyü ekrana yansıtma açısından çok hassas çalışılmıştır. Bu çalışmada x2000, x5000, x10000 gibi 3 farklı büyütme oranlarında değişik pozişyonlarda görüntüler alınmıştır.

Numunenin hazırlanması: Ham, 250 °C'lik stabilizasyon numunesi ve bu numuneden elde edilen karbonizasyon numuneleri 2 cm uzunluğunda kesilerek SEM numune sehpası üzerine 5'er filament olarak paralel bir şekilde karbon bantları üzerine yapıştırılmıştır. Daha sonra sehpa SEM cihazı üzerine yerleştirilip gerekli ayarlamalar yapılarak görüntü alınması sağlanmıştır.

2.3.7. Mukavemet Deneyleri

Mukavemet ile İlgili Temel Kavramlar

Kuvvet: Durmakta olan veya hareket eden bir cismin durumundaki değişiklik yapan etki olarak düşünülebilmektedir.

Kopma Mukavemeti: Tekstil malzemesinin koptuğu andaki kaydedilen yük miktarıdır.

Uzama: Tekstil malzemesinin yük etkisi altında, başlangıç uzunluğa göre artış miktarıdır. Aşağıdaki denklem 2.5 kullanılarak hesaplanır.

$$\text{uzama } (\%) = \frac{\text{son uzunluk} - \text{ilk uzunluk}}{\text{ilk uzunluk}} \text{ x } 100 \qquad (2.5)$$

Elastik uzama: Tekstil malzemesinin akma gerilmesine kadar ki uzama miktarıdır. Bu bölgede kalıcı bir hasar olmaz.

Plastik uzama: Akma gerilmesinin üzerinde olan tam yükler kalıcı uzamaya neden olurlar. Yük kalktıktan sonraki kalıcı uzama malzeme üzerinde kalır ve orijinal boyutuna dönmez.

Kopma uzama: Tekstil malzemesinin kopma anındaki uzamasıdır. Tekstil materyalleri açısından en fazla dikkate alınan uzama değeridir.

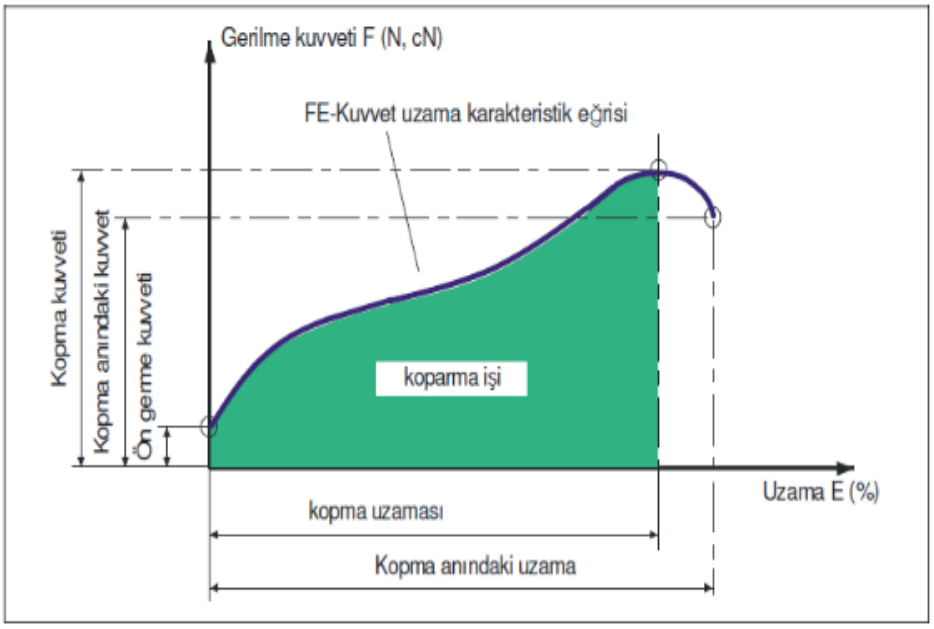
Kopma işi (**Tokluk**): Tekstil malzemesini koparmak için gerekli olan enerji olarak adlandırılır.

Elastik (Young) modülü: Kuvvet-uzama eğrisinin eğimidir. Young modülü malzemeye has bir özellik olan sertliğin yani elastik bölgede gerilme altında malzemenin uzamaya karşı gösterdiği direnç olarak adlandırılır.

Bir malzemenin elastik modülü arttıkça o cismin elastik özelliği azalır. Başka bir ifade ile malzemenin elastik modülü ne kadar büyük ise plastik şekil değiştirmeye karşı direnci o kadar fazladır.

Çekme Oranı Hesaplama:

$$\text{Çekme Oranı } (\%) = \frac{\text{Çekme hızı } \left(\frac{\text{mm}}{\text{dk}}\right)}{\text{Çene mesafesi (mm)}} \text{ X } 100 \qquad (2.6.)$$



Şekil 2.28. Mukavemet grafiği karekteristik bölgeleri

Gerek ham viskoz rayon gerek stabilizasyon gerekse karbonizasyon numunleri yukarıdaki Şekil 2.8'de gösterilen mukavemet cihazına ait çenelere numuneler sıkıştırılarak Tablo 2.1'de gösterilen değerler cihaza girilmiş ve sonuçlar hem grafik olarak hem de tablo verileri olarak sonuçlar alınmıştır.

Tablo 2.1 Numunelere ait mukavemet işlem parametreleri

	Çekme Mesafesi (mm)	**Çekme Hızı (mm/dakika)**	**Çekme Oranı (%)**
HAM	**20**	**10**	**50**
STABİLİZASYON	**20**	**4**	**25**
KARBONİZASYON	**10**	**1**	**10**

Karbonizasyon numunelerinin çeneler arasında kaymasını önlemek amacı ile geliştirdiğimiz bir yöntemle kayma önlenmiştir. Bu yönteme ait şekiller aşağıda verilmiştir. Burada amaç lifin yüzeler arası sürtünmesini arttırarak kaymayı ortadan kaldırmaktır.

2.3.8. Yoğunluk Deneyleri

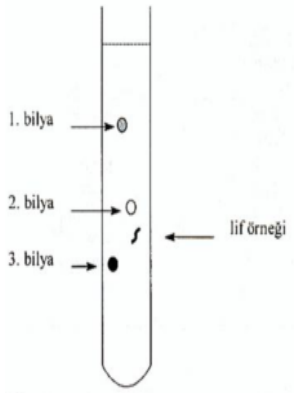
Yoğunluk kolonu yöntemi, liflerin yoğunluk değerlerini belirlemede kullanılabilecek yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisidir [34].

Yoğunluk kolonu çapı yaklaşık 5 cm, uzunluğu 100 cm cam bir boru içerisinde, eşit hacimde, örneğin perkloretilen (yoğunluğu 1.58-161 g/cm^3) ve izopropil alkol (yoğunluğu 0,77-0,80 g/cm^3) doldurularak hazırlanır. Hazırlanan kolon sabit sıcaklık (23±1 °C) banyosunda bekletildiğinde, izopropil alkol ve perkloretilen her biri difüzyon sonucu, kolon boyunca 0,77-1,58 g/cm^3 sınırları arasında değişen sıvı düzeyleri oluşur [34].

Karışımların yoğunluk değerinin hesaplanmasında aşağıdaki denklem 2.7 kullanılarak istenilen yoğunluk değerlerinde kolonun hazırlanması sağlanmıştır.

$$\rho_{\text{karışım}} = \frac{V_1\rho_1 + V_2\rho_2}{V_1 + V_2} \tag{2.7}$$

Bu aşamada kolona yoğunlukları bilinen farklı yoğunluklara sahip kalibrasyon bilyeleri atılır. Kalibrasyon bilyelerinin yoğunluğu hazırlanan kolon yoğunluk değerleri arasında olmalıdır. Bilyeler kolon içerisinde kendi yoğunluk değerlerine karşılık gelen seviyelerde dururlar. Daha sonra yoğunluğu ölçümleri için lif örneğinden küçük bir parça alınarak önce lifin içerisindeki havanın uzaklaştırılması amacı ile santrifüjleme işlemi yapılır daha sonra kolona yavaş bir şekilde bırakılır. Lif örneği de kolon içerisinde kendi yoğunluk değerine eşit olan seviyede durur ve o değer lifin yoğunluk değeri olarak kabul edilir [34].



Şekil 2.29. Yoğunluk kolonu içerisinde referans bilyaları ve numunenin atılması

Sonrasında belirli bir süre beklendikten sonra, referans bilyelerin ve lif örneklerinin kolon içerisindeki yükseklikleri tespit edilir ve böylece yoğunlukları bilinen referans bilye yükseklikleri yardımıyla yoğunluk-yükseklik (kalibrasyon) grafiği elde edilir. Bu grafik aynı zamanda bize bir bağıntı vermektedir ki biz bu bağıntı sayasinde yoğunları bilinmeyen numunelerin yoğunluklarını tespit ederiz [34].

Porozite (Gözeneklik) (%) : Numunelere ait yoğunluk değerlerinden yola çıkarak numunelerin sahip oldukları porozite değerlerini hesaplama mümkündür. Bu hesaplama için aşagıdaki denklem 2.8'de bilinenler yerine konularak porozite değeri alınabilir.

$$P(\%) = \left[1 - \frac{\rho d_{002}}{\rho_g d_g}\right] \times 100\% \qquad (2.8.)$$

Burada ρ numuneye ait yoğunluk, d_{002} numunenin Bragg denkleminden elde edilen değerdir. ρ_{grafit} grafitin yoğunluk değeri olup (ρ_g =2.26 g/cm^3) grafite ait d_g değeri 0,3354 nm olarak alınır [86, 87].

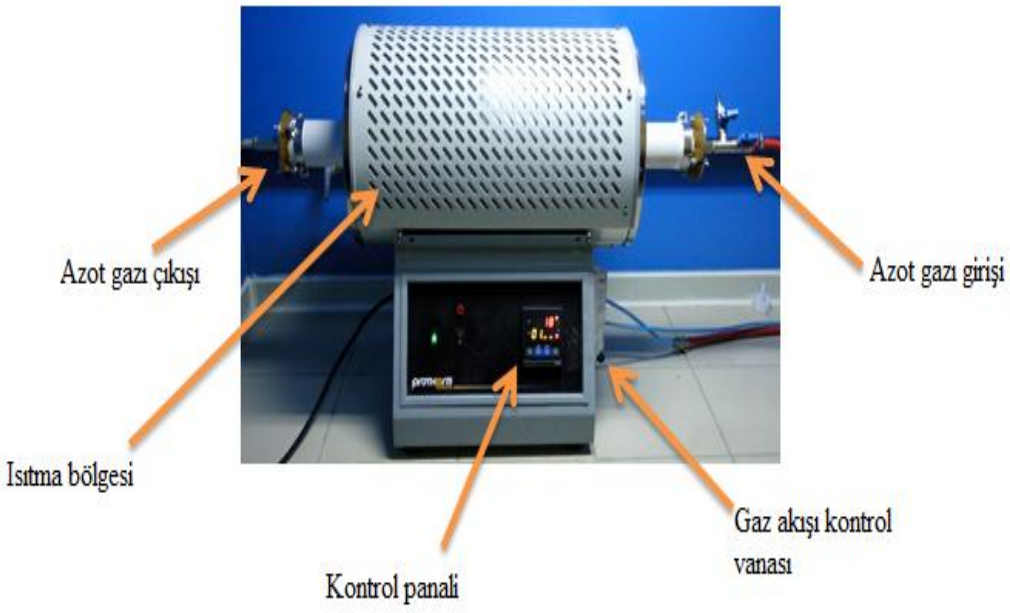
Porozite değerinin liflerin elastik modül değeri üzerine etkisini doğrulayıcı elastik modül değeri denilen aşağıdaki denklem 2.9 ile hesaplanmaktadır. Bu denklem sayesinde düzeltilmiş bir elastik modül değeri elde edilmektedir.

$$E_{corr} = \frac{\rho_g d_g}{\rho d_{002}} E \qquad (2.9.)$$

Burada; E elastik modül, ρ karbon lifin yoğunluğu, ρ_{grafit} grafitin yoğunluk değeri olup (ρ_g =2.26 g/cm^3) grafite ait d_g değeri 0,3354 nm olarak alınır [86].

2.3.9. Karbonizasyon Deneyleri

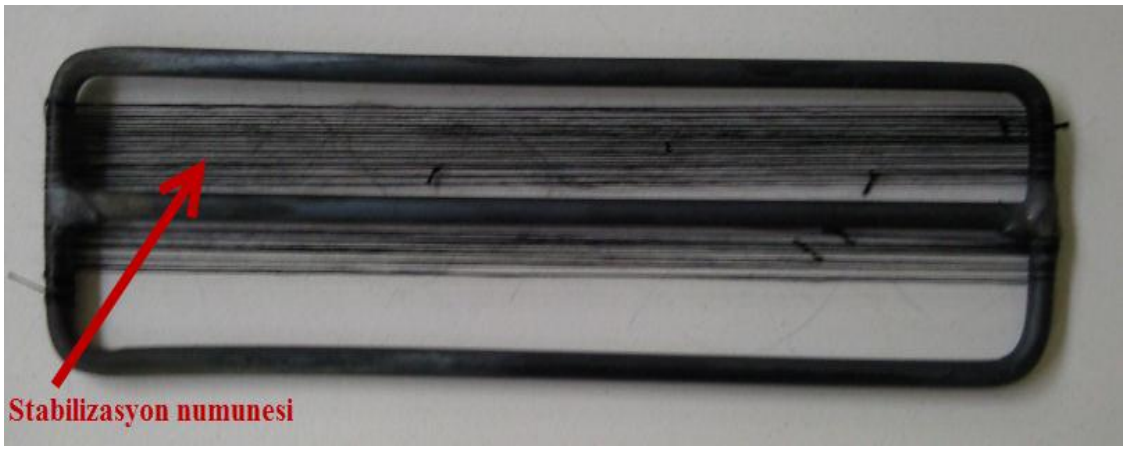
Stabilizasyon işleminden sonra karbonizasyon işlemine tabi tutulacak numune karbon tüp fırını için tasarladığımız numune tutucularına gergin bir şekilde sarılarak fırının tam orta kısmına gelecek şekilde içerisine bırakılmıştır. Numune fırına bırakıldıktan sonra ısı kalkanı bırakılıp fırının gaz giriş kapağı sıkıca kapatılmıştır. Fırın kapağının etrafı macun ile sarılarak içerinin atmosfer gazı ile ilişkisinin kesilmesi sağlanmıştır. Fırının kapağı kapatıldıktan sonra içerisindeki atmosfer ortamının tamamen azot gazı ile dolması için 2 saat gaz açık bırakılmıştır. Böylelikle 2 saat boyunca azot gazı ile dolan fırının içi karbonizasyon işleminin başlatılması için hazır hale getirilmesi sağlanmıştır.



Şekil 2.30. Karbon tüp fırını kısımları

Stabilizasyon işleminden sonra karbonizasyon işlemine tabi tutulacak numune Şekil 2.32'de gösterilen karbon tüp fırını için tasarladığımız numune tutucularına gergin bir şekilde sarılarak fırının tam orta kısmına gelecek şekilde içerisine bırakılmıştır.

Yaptığımız karbonizasyon çalışmalarında karbon tüp fırınının ısıtma ve soğutma oranını 2 °C/dakika oranı ile çalışması için cihaza uygun olan program kontrol paneline girilmiştir. Bu değerin belirlenmesinde daha öncesinden yaptığımız literatür çalışmaları ışık tutmuştur.



Şekil 2.31. Karbonizasyon numune tutucusu

2.3.10. Deneysel Çalışma

2.3.10.1. Ham Viskoz Rayon Lifinin Kimyasal İşlem Öncesi Yapılan Çalışma

Yapılan deneysel çalışmamızda ham viskoz rayon liflerinin üzerindeki safsızlıkları uzaklaştırmak amacı ile % 99'luk izopropil alkol içerisinde 30 dakika işleme tabi tutulmuştur. Üzerindeki safsızlıklardan uzaklaşan ham viskoz rayon lifi daha sonra oda sıcaklığında (23±1 °C) 24 saat kurutulup ikinci aşama olarak 80 °C'de 24 saat kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutulmuş olan numune Tablo 2.2'de belirtilen parametrelere sahip ve Şekil 3.33'de fotoğrafı verilmiş homojen bir çözeltide halindeki karışım ile kimyasal işleme alınmıştır.

2.3.10.2. Fosforik Asit (H_3PO_4), Borik Asit (H_3BO_3) Karışımı İle Yapılan Kimyasal İşlem

Fosforik asit-borik asit ile yapılan işlemlerde borik asit konsantrasyonu ile uygun pH değerleri kullanılarak termal kararlılığın üzerine etkili en uygun pH değeri

araştırılmıştır. % 3'lük fosforik asit ile % 4'lük borik asit konsantrasyonlarının ham lif için en uygun pH değeri tespit edilmiştir. Yapılacak olan kimyasal işlemlerde, yıkanıp kurutulmuş olan ham viskoz rayon numunesi oda sıcaklığında 30 dakika işleme alınmıştır. Kimyasal işlem aşaması sonrası numune oda sıcaklığında 24 saat kurumaya alınmıştır.

Tablo 2.2. Kimyasal işlem parametreleri

pH	1,51±0,05
Sıcaklık	24±1 °C
Yoğunluk	1,031±0,005 gr/cm^3
İşlem Süresi	30 dakika

Belirlediğimiz bu parametreler hem literatür çalışmaları ışığı altında hem de deneme yanılma yöntemi esasına dayanarak gerek fiziksel gözlemler gerekse pH değerleri ile en uygun parametreler olduğuna kara verilmiştir.



Şekil 2.32. % 3 fosforik asit, % 4 borik asit konsantrasyonlu çözeltinin fotoğrafı

Yapılan kimyasal işlem sonucunda ham viskoz rayon lifi kimyasal madde emdirilme sonucu üzerinde ne kadar kimyasal madde yüklemesi yapıldığına dair bir değerlendirme yapmak için emdirme işleminden sonra numunenin numara ölçümü yapılmıştır. Ölçüm sonucunda lifin % olarak ham numuneye göre ne kadarlık bir yükleme yapıldığı belirlenmiştir. Ham viskoz rayon lifinin yapılan numara ölçüm sonucunda 32,40 tex olduğunu belirlemiştik. Kimyasal işlem sonrasında yaptığımız numara ölçüm sonrasında lifin numarasını ölçtüğümüzde 35,19 tex olarak belirledik. Bu sonuç doğrultusunda kimyasal işlem sonrası life yaklaşık % 8,6 oranında yükleme yapıldığı belirlenmiştir.

3. BÖLÜM
BULGULAR

Ham viskoz rayon lifi termal stabilizasyon işlemine alınmadan önce kimyasal işlemle emdirme yapılmaktadır. Bu emdirme işleminde uygun kimyasallar emdirilerek lifin stabilizasyon süresinin kısaltılması ön görülmektedir. Kimyasal ön işlem olmadan elde edilen karbon lifi yeterli özellikleri barındırmamaktadır.

Stabilizasyon aşaması viskoz rayon lifinin karbonizasyonunda, lifin üretim aşamaları sırasında yüksek sıcaklıklarda (600-1000 °C) bozunmasını ve termik parçalanmasını engellemek açısından önem arz etmektedir.

Erime ve bozulma özellikleri gösteren alifatik polimer zincirlerinden karbon lif üretimi genellikle en az iki aşamadan meydana gelir. İlk aşama oksijenli atmosferde gerçekleştirilen termal stabilizasyondur. Termal stabilizasyon yapısal etkileşimler ve yanmazlık sağlama olaylarının gerçekleştiği yüksek çapraz bağlanmaların gerçekleştiği lineer polimer yapısının modifikasyonuna neden olur. Termal stabilizasyon boyunca dehidrojenasyon reaksiyonlarının bir sonucu olarak biraz hidrojen kaybolması meydana gelir.

İkinci aşama karbonizasyondur. Stabilizasyon numunesi gerilme atlında, 0,5 ve 2 saat bekletme adımlarında azot gazı içerisinde 1000 °C'ye kadar sıcaklıklarında gerçekleştirilir. Karbonizasyon reaksiyonu boyunca termal stabilizasyon numunesi hidrojen ve oksijen elementlerinin uzaklaşmasıyla daha küçük kalınlıklarda ve yük oranlarda karbon içeren karbon lifine dönüşür [95].

Bu çalışmada rejenere selüloz esaslı karbon lif üretiminde ısıl kararlılık ve karbonizasyon aşamalarının yerine getirilmesinde kullanılan işlem aşamaları şematik olarak Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Ham viskoz rayonun karbonizasyon işlem basamakları

1.Aşama:	**HAM NUMUNE**
2.Aşama:	**YIKAMA**
3.Aşama:	**KURUTMA-1**
4.Aşama:	**KİMYASAL İŞLEM**
5.Aşama:	**KURUTMA-2**
6.Aşama:	**1. ISIL İŞLEM (Termal Stabilizasyon)**
7.Aşama:	**YIKAMA**
8.Aşama:	**KURUTMA-3**
9.Aşama:	**2. ISIL İŞLEMİ (Karbonizasyon)**

3.1.Ham Numune Çalışmaları

Tez çalışmasında kullanılan viskoz rayon liflerinin kimyasal ve ısıl işlemlerden önce ham halde iken sahip olduğu özellikleri belirlemek için bir takım ön çalışmalar yapılmıştır.

3.1.1.Ham Viskoz Rayon İplik Numarasının Belirlenmesi

Çalışmada kullanılan ham viskoz rayonun iplik numarasını belirlemede "Tex Numara Belirleme Sistemi" kullanılmış ve en uygun değeri elde etmek için 5 ayrı numara ölçümü yapılmıştır. Her numara ölçümü için 91,4 metre uzunluk üzerinden hesaplanmış

ve bu 5 ayrı ölçümünün ortalaması alınarak ham numunenin iplik numarası belirlenme işlemi yapılmıştır.

Tablo 3.2. Ham viskoz rayon iplik numarasının belirlenmesi

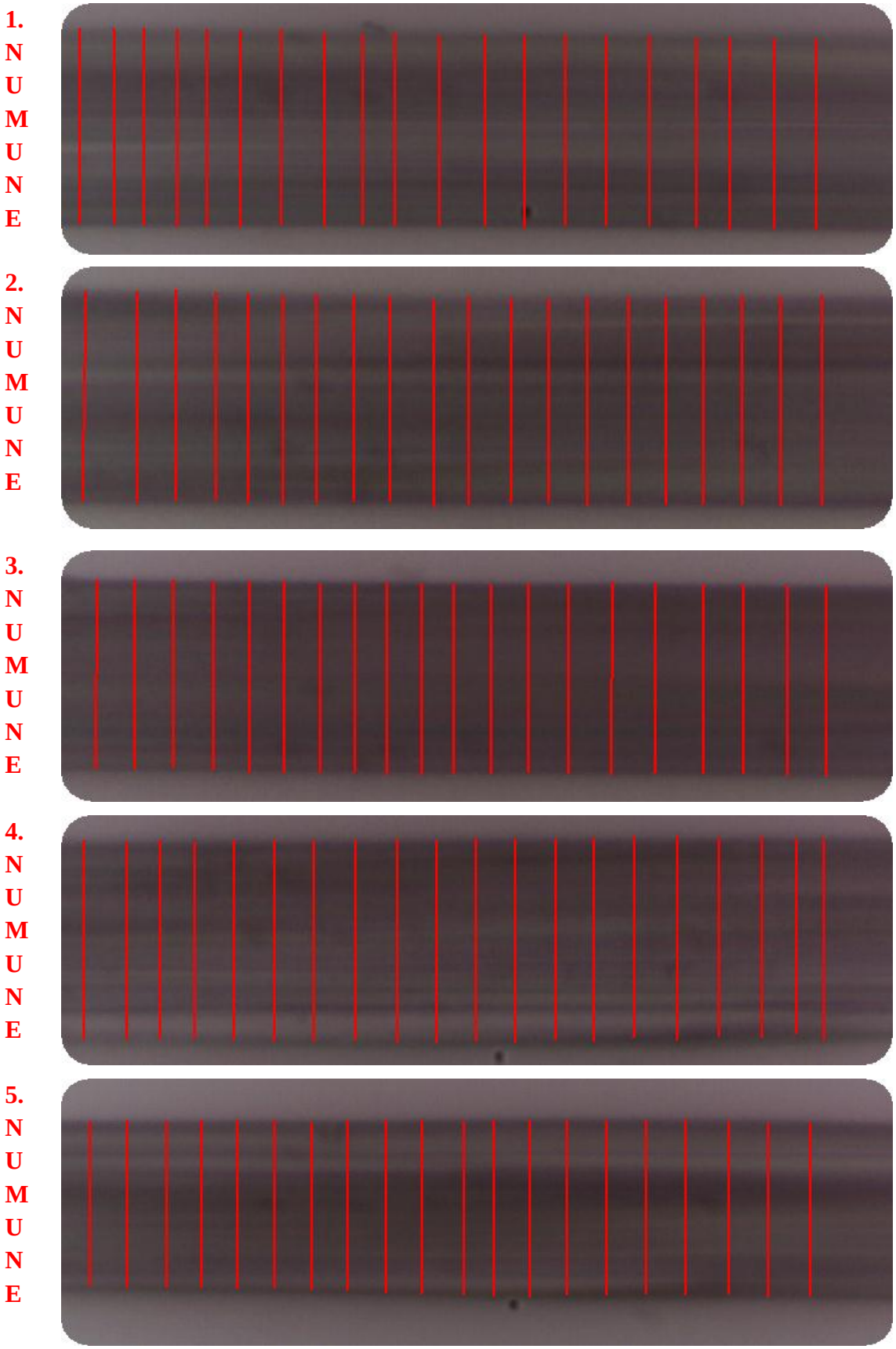
ÖLÇÜM NO	UZUNLUK (metre)	AĞIRLIK (gram)	TEX
1	91,4	2,9549	32,33
2	91,4	2,9604	32,39
3	91,4	2,9677	32,47
4	91,4	2,9622	32,41
5	91,4	2,9612	32,40
ORTALAMA	**91,4**	**2,9613**	**32,40**

Tablo 3.2.'den de anlaşıldığı gibi ham viskoz rayon numunesinin iplik numarası tex cinsinden 32,40 olarak bulunmuştur.

3.1.2.Ham Viskoz Rayon Lif Kalınlığının Belirlenmesi

Ham viskoz rayon liflerinin lif kalınlığını belirlemek için numunenin farklı yerlerinden 5 ayrı lif elde edilmiştir. Bu elde edilen lifler x40 objektif kullanılarak optik mikroskobunda lif ekseni boyunca 20 farklı noktadan lif kalınlığı ölçümü yapılmıştır. Ölçümü yapılan lif kalınlık değerleri μm cinsinden elde edilmiştir. 5 farklı liften 20 farklı ölçüm ile toplam 100 ölçümün ortalaması hesaplanarak ham viskoz rayon lif kalınlığı belirleme işlemi yapılmıştır. Ayrıca ham viskoz rayon numunesi 50 filament içermektedir. Ham viskoz rayon liflerinin ortalama kalınlığının 24.05 μm ve standart sapması ise 0,3123 olarak bulunmuştur.

Şekil 3.1'de 5 ayrı numunenin lif ekseni boyunca 20 farklı noktadan lif kalınlık ölçümlerinin çekilen görüntüler verilmiştir.



Şekil 3.1. Ham viskoz rayon lif kalınlığı optik mikroskop görüntüleri

Tablo 3.3.'de 5 ayrı numunenin 20 farklı noktadan ölçülen lif kalınlık değerleri ve bu değerlere ait ortalama kalınlık değeri verilmiştir.

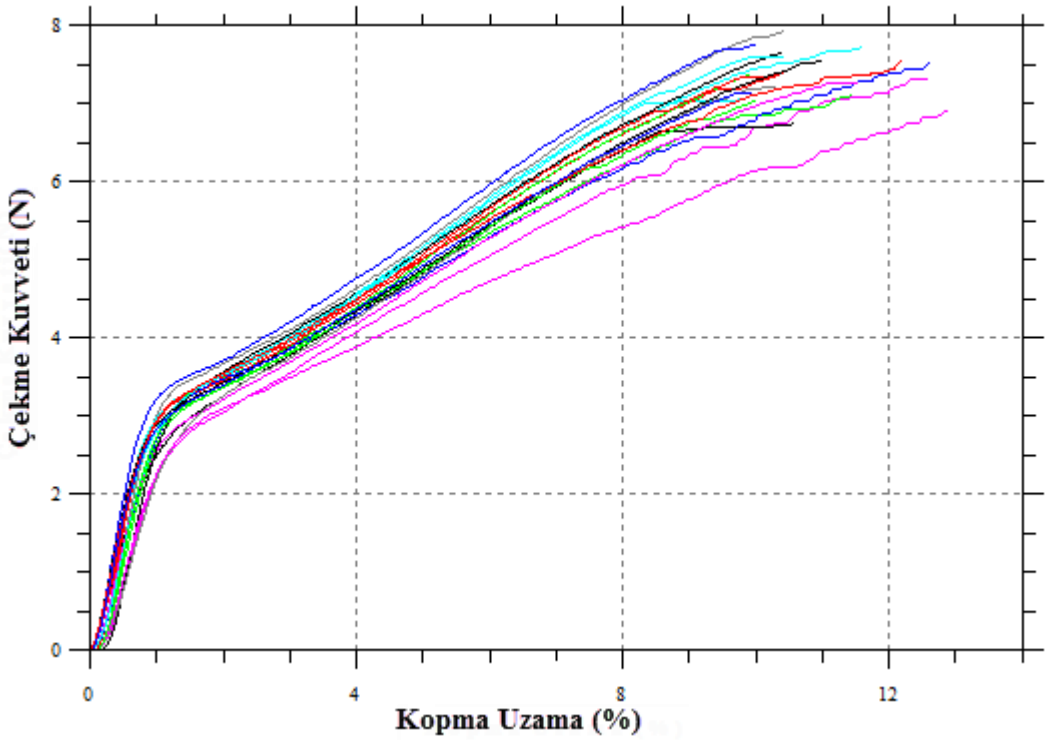
Tablo 3.3. Ham viskoz rayon lif kalınlık ölçüm değerleri (μm)

ÖLÇÜM NO	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE
1	24,78	22,99	24,18	24,03	23,73
2	24,63	23,13	24,18	23,73	24,18
3	24,78	22,99	24,03	23,88	24,03
4	24,93	22,69	24,18	23,73	24,18
5	24,78	22,84	24,48	24,03	24,33
6	24,78	22,84	24,48	24,18	24,18
7	24,63	22,84	24,18	24,18	24,18
8	24,33	22,54	24,18	24,03	24,63
9	24,03	22,39	24,63	24,48	24,93
10	24,33	22,69	24,48	24,33	25,08
11	24,03	22,69	24,33	24,48	25,08
12	24,18	22,39	24,18	24,48	25,37
13	24,33	22,39	24,18	24,18	25,52
14	24,18	22,84	24,33	24,48	25,22
15	24,03	22,84	24,63	24,18	25,22
16	24,03	22,54	24,33	24,48	25,08
17	23,88	22,69	24,18	23,88	25,37
18	24,18	22,84	24,18	24,18	24,93
19	23,88	22,84	24,33	23,43	25,22
20	24,03	22,99	24,33	24,33	25,07
X:	**24,33**	**22,749**	**24,30**	**24,13**	**24,77**
S:	**0,3457**	**0,2134**	**0,165**	**0,2964**	**0,5406**
				Genel Ort.	**24,05**
				Genel Std. Sapma	**0,3123**

3.1.3. Ham Viskoz Rayon İplik Mukavemetinin (Mekanik Özellik) Belirlenmesi

Tez çalışmasında kullanılan ham viskoz rayon liflerinin mukavemet analizi 2. bölümde anlatılan teorik bilgiler doğrultusunda yapılmıştır.

Ham viskoz rayon numunesi için mukavemet testi 10 mm/dakika çekme hızında, 20 mm çene mesafesi ile % 50/dakikalık gerilme oranında 20 adet koparma testi yapılmıştır. Bu teste ait grafik Şekil 3.2'de verilmiştir. Yapılan mukavemet testlerinde ham viskoz rayon numunesi için N/tex ve GPa olarak çekme mukavemeti, kopma uzama (%) ve elastik modülleri hesaplanmış ve böylece numunenin mekanik özellikleri belirlenmiştir.



Şekil. 3.2. Ham viskoz rayonun mukavemet grafiği

Mukavemet testi, numunenin stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarında gerçekleştireceğimiz mukavemet testleri ile bize gidiş yolu üzerinde bilgi verecektir. Böylelikle hem stabilizasyon hem de karbonizasyon aşamalarında numunenin geçirdiği aşamalarda mukavemet değerleri açısından gözlemleme fırsatı verecektir.

Yapılan toplam 20 adet ölçüm sonucunda ortalama olarak ham viskoz rayon lifinin çekme kuvveti değeri 7,3 N, kopma uzama % 10,6 ve elastik modülü 9,22 GPa olarak bulunmuştur.

Tablo 3.4'de 20 ayrı ham numunenin mukavemet değerleri ve bu değerlere ait ortalama çekme mukavemeti (N), çekme mukavemeti (N/tex-GPa), kopma uzama (%), elastik modülü (N-N/tex-GPa) değerleri verilmiştir.

Tablo 3.4. Ham viskoz rayon mukavemet ölçüm değerleri

GERİLME ORANI **:** % 50/dk.

ÇENE MESAFESİ **:** 20 mm

TEST HIZI **:** 10 mm/dk.

ÖN GERİLME **:** 0,05

İPLİK NUMARASI **:** 32,4 Tex

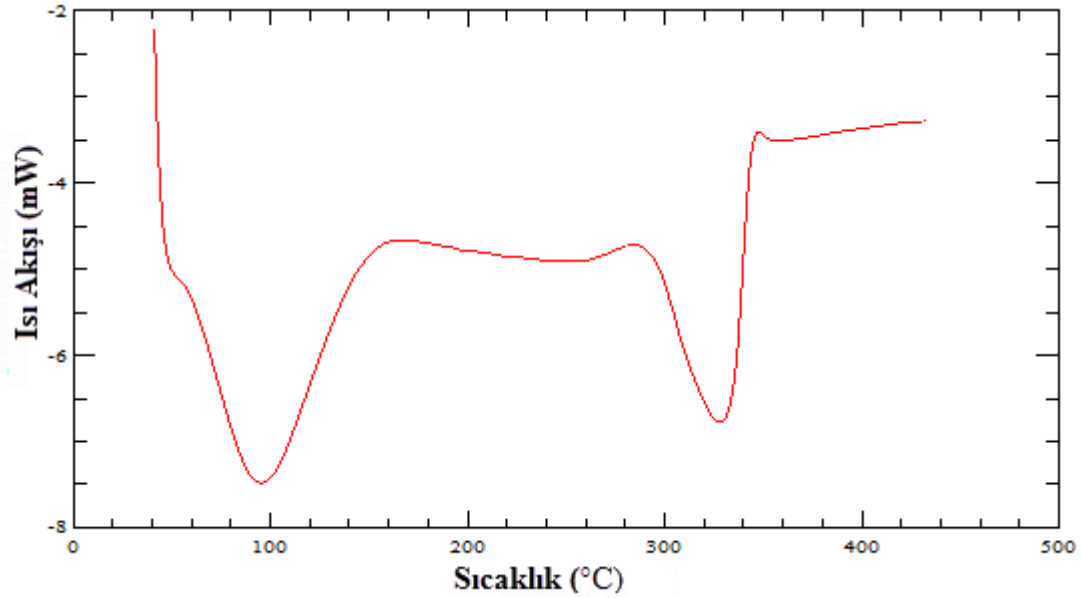
YOĞUNLUK **:** 1,5025 g/cm^3

Test No	**Çekme Kuvveti (N)**	**Çekme Mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme Mukavemeti (GPa)**	**Kopma Uzaması (%)**	**Elastik Modülü (N)**	**Elastik Modülü (N/Tex)**	**Elastik Modülü (GPa)**
1	7,65	0,2361	0,3548	10,387	233,3	7,02	16,82
2	7,52	0,2321	0,3487	12,623	169,2	5,22	7,85
3	7,4	0,2284	0,3432	10,415	180	5,55	8,35
4	7,1	0,2191	0,3293	11,448	242,8	7,5	11,26
5	7,07	0,2182	0,3279	9,792	211	6,5	9,79
6	7,32	0,2259	0,3395	12,569	138,4	4,3	6,42
7	7,14	0,2204	0,3311	9,925	212	6,6	9,85
8	7,54	0,2327	0,3497	12,195	187	5,8	8,70
9	7,08	0,2185	0,3283	8,457	220	6,8	10,20
10	7,55	0,2330	0,3501	10,991	212	6,6	9,85
11	7,03	0,2170	0,3260	10,002	210	6,5	9,74
12	7,6	0,2346	0,3524	10,43	190	5,9	8,85
13	6,91	0,2133	0,3204	12,877	200	6,2	9,27
14	7,22	0,2228	0,3348	10,301	210	6,5	9,74
15	7,76	0,2395	0,3599	10,004	200	6,2	9,27
16	7,39	0,2281	0,3427	10,376	200	6,2	9,27
17	7,38	0,2278	0,3422	9,92	185	5,7	8,61
18	6,91	0,2133	0,3204	8,614	185	5,7	8,61
19	7,28	0,2247	0,3376	11,526	222	6,9	10,31
20	7,03	0,2170	0,3260	8,769	166	5,1	7,73
X	**7,3**	**0,2**	**0,300**	**10,6**	**198,93**	**6,14**	**9,22**
SD	**0,256**	**0,008**	**0,012**	**1,295**	**24,437**	**0,754**	**1,133**

3.1.4.Ham Viskoz Rayon DSC Çalışması

Ham viskoz rayon numunesi için elde edilen DSC termogramı Şekil 3.3'de verilmiştir. Termogram incelendiğinde, iki ayrı endotermik pik görülmektedir. Bunlardan birincisi 100 °C civarında olup yaygın bir endoterm olarak karakterize edilmektedir. Bu endoterm selüloz yapının hidrofilik doğasından fiziksel olarak bağlanan suyun varlığından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. İkinci pik ise selülozun polimer yapısının bozunmasına neden olan ve 329,7 °C pik sıcaklığı ile 280 °C'den başlayıp 340 °C'ye kadar devam eden güçlü ve geniş bir endoterm olarak görülmektedir [49].

Ham viskoz rayonun bozunması endotermik reaksiyon ile buharlaşma veya ekzotermik reaksiyon ile aromatikleşebilen ve bozunmuş ürün olan levoglukosanın (katran) oluşumu ile sonuçlanır. Termogramda da görüldüğü gibi ham viskoz rayonun termal davranışında selülozun pirolizi suyun uzaklaşması ve polimer yapının yok olması ile bağlantılıdır [50].



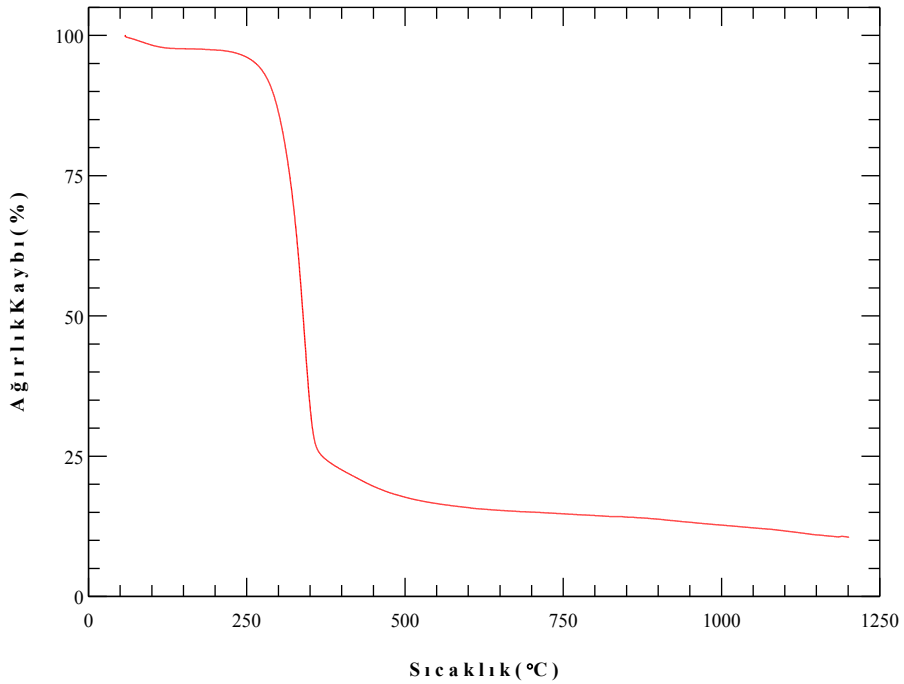
Şekil. 3.3. Ham viskoz rayonun DSC grafiği

Şekil 3.2'de DSC termoğramında hesaplamalar yapıldığında 293,36 °C bozunma olayının başladığı, 343,51 °C bozunma olayının bittiği sıcaklık olarak görülmüştür. Bu termoğramda 329,7 °C bozunma pik sıcaklık değeri olur iken 97,2691 J/g bozunma entalpisi (ΔH) olarak hesaplanmıştır.

3.1.5.Ham Viskoz Rayon TGA Çalışması

Tez çalışmasında kullanılan ham viskoz rayonun termogravimetrik analizi 2. bölümde anlatılan teorik bilgiler doğrultusunda yapılmıştır.

Ham viskoz rayon numunesi için TGA testi 50-1100 °C sıcaklık aralığında 10 °C/dakika ısıtma hızında ve azot gazı ortamında yapılmıştır. Sıcaklığın artışı ile birlikte ağırlıktaki değişim % olarak grafiğin eksenlerinde yer almaktadır. Ham viskoz rayon numunesi için elde edilen TGA grafiği Şekil 3.4'de verilmiştir.



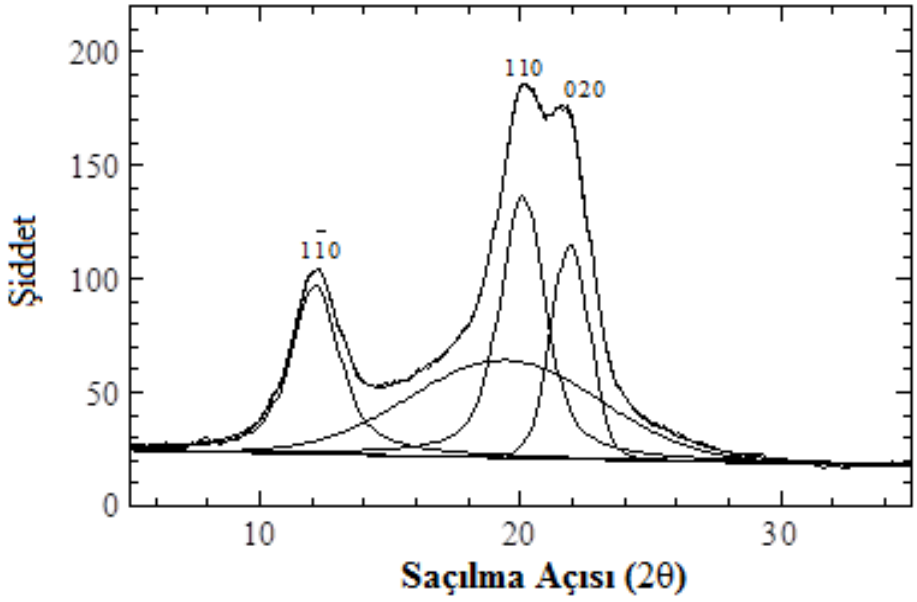
Şekil. 3.4. Ham viskoz rayonun TGA grafiği

TGA termoğramında 100 °C etrafında ağırlık kaybı, numune üzerindeki fiziksel olarak bağlı suyun oluşturduğu nemin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın 300 °C' ulaşması ile kararlı yapı kaybolmaya başlamaktadır ve bu sıcaklık değeri kütle kaybının görüldüğü sıcaklık değeri olup 300-375 °C sıcaklık aralığında numunede şiddetli bir bozunma ve ağırlık kaybı olarak görülmektedir. Bu bölgede meydana gelen şiddetli ağırlık kaybı azot atmosferi altında meydana gelen termal bozunma reaksiyonu olarak 353 °C'de maksimum değere ulaşır. Bu sıcaklık bölgesinden 1100 °C sıcaklığa kadar olan bölgede ağırlık kaybı sürerken ağırlık kayıp oranı 300-375 °C bölgesine nazaran daha yavaştır. Sıcaklığın 1100 °C'ye ulaşmasıyla da yaklaşık olarak % 88 civarında ham numuneden ağırlık kaybı olduğu görülmektedir. Termogramdan elde

edilen bu sonuçlar doğrultusunda ham viskoz rayon, kimyasal işlem ve oksijenli ortamda termal stabilizasyon işlemi yapılmadan doğrudan azot ortamında % 12'ye yakın karbonizasyon verimine sahip olduğunu göstermektedir. Termogramdan elde edilen bu bilgiler gösteriyor ki kimyasal ön işlemlerin ve oksijenli ortamda yapılan termal stabilizasyon işlemi karbon lif üretiminde çok önemli bir aşama olmaktadır. Tüm bu bilgiler ışığında sıcaklığın artması ile birlikte ağırlık kaybının da artması ham viskoz rayon lifinin ısıya karşı çok hassas kullanım alanlarında önemli derecede sınırlayıcı rol aldığı görülmektedir.

3.1.6.Ham Viskoz Rayon XRD Çalışması

Ham viskoz rayon lifinin 5-35° 2θ arası X-ışını termogramının nitel olarak incelenmesi Şekil 3.5.'de gösterildiği gibi belirgin özellik olarak üç baskın pik yansıması gözükmektedir.



Şekil. 3.5. Ham viskoz rayonun X-ışını saçılma grafiği

Şekil 3.5'de gösterilen X-ışını ekvatoral difraktogramının eğri analizinden elde edilen pik alanlarının kullanımı ile kristalin ve amorf faz oranları denklem (2.2) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar neticesinde ham viskoz rayon lifinin kristalin oranı % 55,5 olarak bulunurken amorf oranı % 44,4 olarak belirlenmiştir.

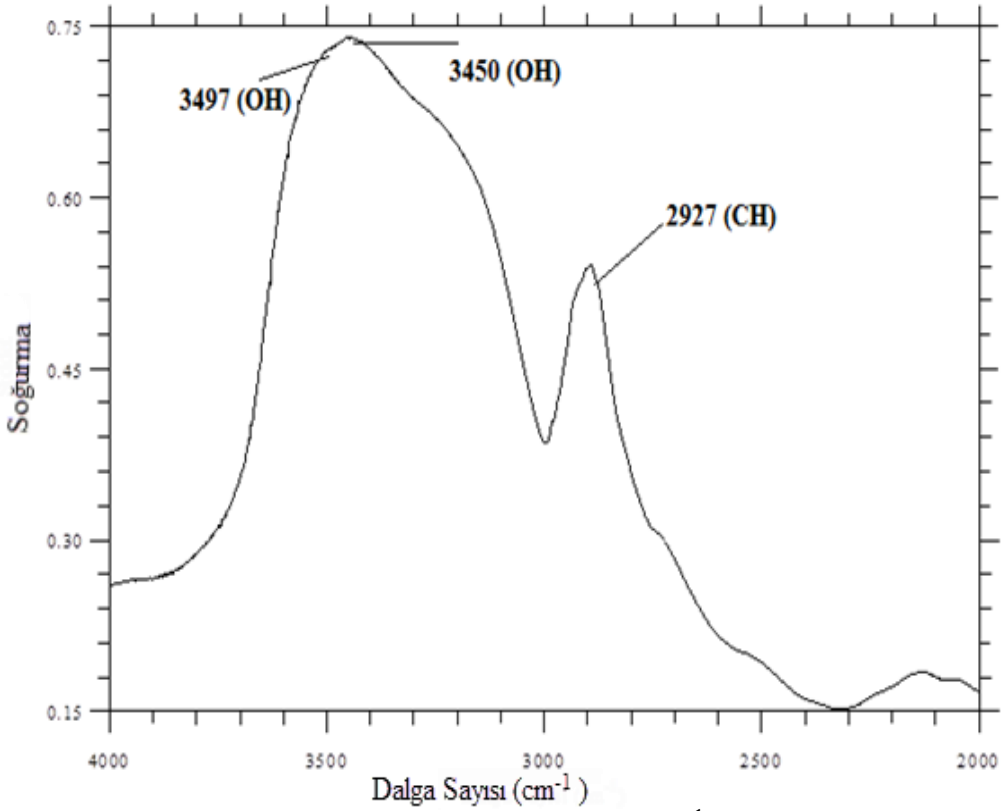
Viskoz rayon lifinin sırası ile 0.728, 0,441, ve 0,405 nm aralığı ile bir selüloz II yapısının $(1\bar{1}0)$,110, ve 020 yansımaları olarak üç kristalin yansıma piklerinin indeks çözümlemesi mevcuttur. Bu yansımalar a=0,810 nm, b=0,903 nm, c=1,031 nm ve γ=117,1° parametreleri ile monoklinik birim hücreye aittir. 110 pikinin şiddeti $1\bar{1}0$ ve 020 piklerini şiddeti ile kıyaslandığında daha kuvvetli bir şiddete sahip olduğu görülmektedir. 110 pik yansıması selüloz halkalarının oluşturduğu zincirler arası hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Eğri analizi aşaması boyunca kristalin piklere ilave olarak saçılma açısı 2θ=19,4° (d-aralığı=0,456 nm) olan bir pik kullanılmıştır. Bu pik yayvan genişlikte ve amorf faz gibi davranmaktadır. Şekil 3.5'de gösterilen ekvatoral bölgeye ait X-ışını difraktogramının eğri analizi sonrası elde edilen parametreler Tablo 3.5'de verilmiştir.

Tablo 3.5. Ham viskoz rayon lifinin X-ışını yansımalarının eğri analizi pik parametreleri

Pik referansı	f	A (Yükseklik)	W (Genişlik)	Pozisyon (2θ)	d-aralığı (nm)
1. $(1\bar{1}0)$	0.4	74.0	2.42	12.15	0.728
2. Amorf	1.0	43.0	10.46	19.43	0.456
3. (110)	0.5	116.0	2.32	20.10	0.441
4. (020)	1.0	94.5	2.08	21.92	0.405

3.1.7.Ham Viskoz Rayon FT-IR Çalışması

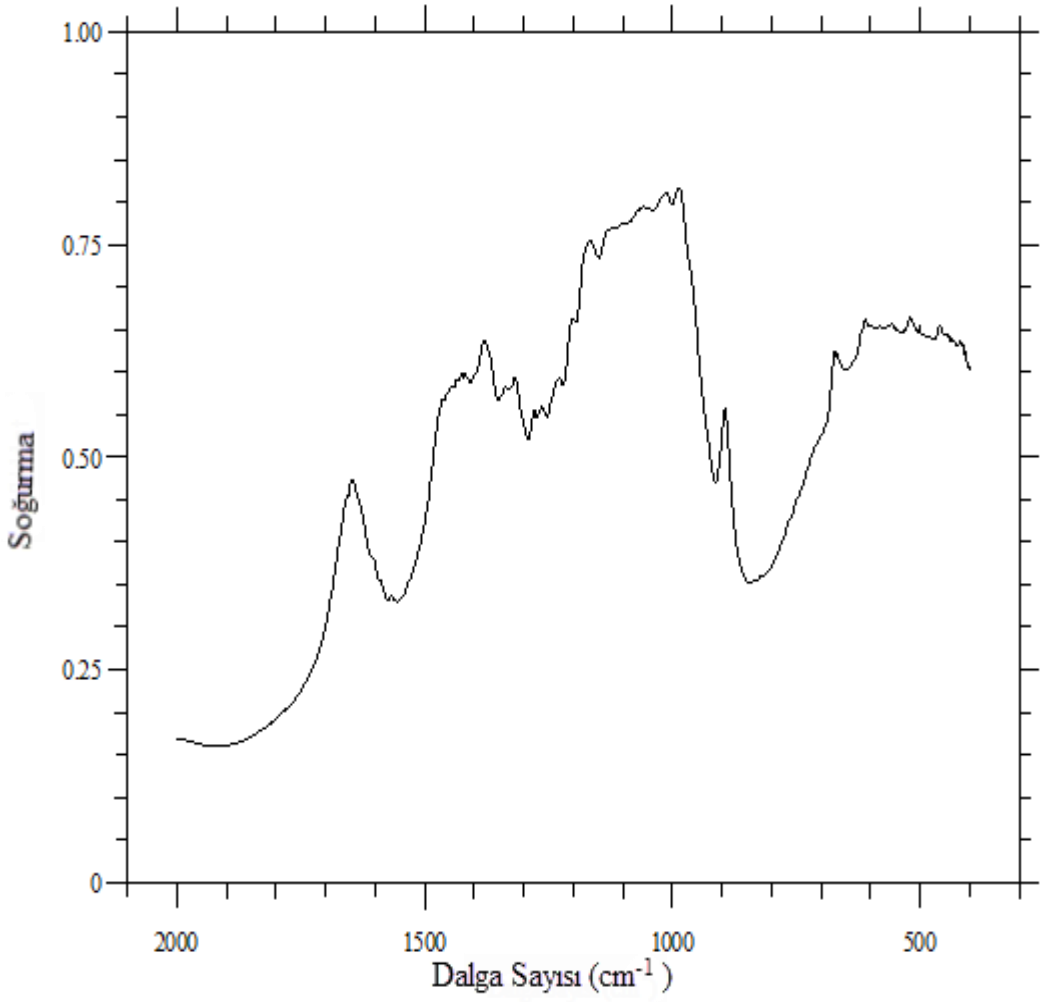
Ham viskoz rayon numunesinin IR spektrumu 4000 cm^{-1}'den başlayarak 800 cm^{-1}'e kadar olan bölgesi taranmıştır. FT-IR spektrometrenin çözünürlüğü 2 cm^{-1} olup 50 spektrumun ortalaması alınmıştır. 4000 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arası bölge için karakteristik bantları ile beraber IR spektrumu Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil. 3.6. Ham viskoz rayonun liflerinin 4000 -2000 cm^{-1} bölgesine ait IR spekrumu

4000-2990 cm^{-1} bölgesinde ham numunenin IR spektrumu hidroksil (OH) ve metil (C-H) gruplarına ait titreşimleri göstermektedir. Hidroksil (OH) grupları 4000-3000 cm^{-1} arasındaki bölgede görülmektedir. Metil (CH) titreşimleri ise 3000-2000 cm^{-1} arasındaki bölgede görülmektedir. OH grupları 3497, 3450 cm^{-1} pik pozisyonlarında kendini göstermektedir. Selüloz-II yapısında serbest hidroksil grupları ile moleküller arası hidrojen köprüsü oluşturan hidroksil grupları bulunmaktadır. Serbest hidroksil (OH) gruplarının viskoz rayon lifleri üzerinde bulunan su veya su buharından kaynaklandığı düşünülmektedir. Moleküller arası hidrojen bağları, molekül içi hidrojen bağlarından daha hassas olduğu bilinmektedir. Serbest hidroksil grupları genelde 3650-3590 cm^{-1} infrared spektrum bölgesinde soğurma yapmaktadır [80]. Diğer taraftan 3000 cm^{-1} ile 2800 cm^{-1} arasındaki bölgedeki pik ise –CH gerilme titreşimlerine ait olduğu görülmektedir [32]. FT-IR kristalinite değeri geleneksel olarak 1378 ve 2927 cm^{-1} piklerinin yükseklikleri oranı ile bulunur. 1378 cm^{-1} pik mevki olarak 1590-1290 cm^{-1} arası ve 2900 cm^{-1} pik mevki olarak 3000-2000 cm^{-1} arası bölge kullanıldığında IR kristalinite değeri % 59 olarak bulunmuştur [43]. Ham viskoz rayon numunesinin 2000

cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arası bölge için karakteristik bandları ile beraber IR spektrumu Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil. 3.7. Ham viskoz rayonun liflerinin 2000 -400 cm^{-1} bölgesine ait IR spektrumu

Ham viskoz rayon liflerinin IR spektrumlarından IR bantlarının karakteristik listesi Tablo 3.6.'da sunulmuştur. 1645 cm^{-1} etrafındaki karakteristik bandın oluşumu fiziksel olarak bağlanan su veya nemden kaynaklanmaktadır. Hâlbuki 1420, 1378, 1337, 1318, 1280, 1228, 1165 ve 895 cm^{-1} 'de bulunan ham viskoz rayon lifinin IR bantları Selüloz-II tip kristalin yapıdan kaynaklandığı rapor edilmiştir [32].

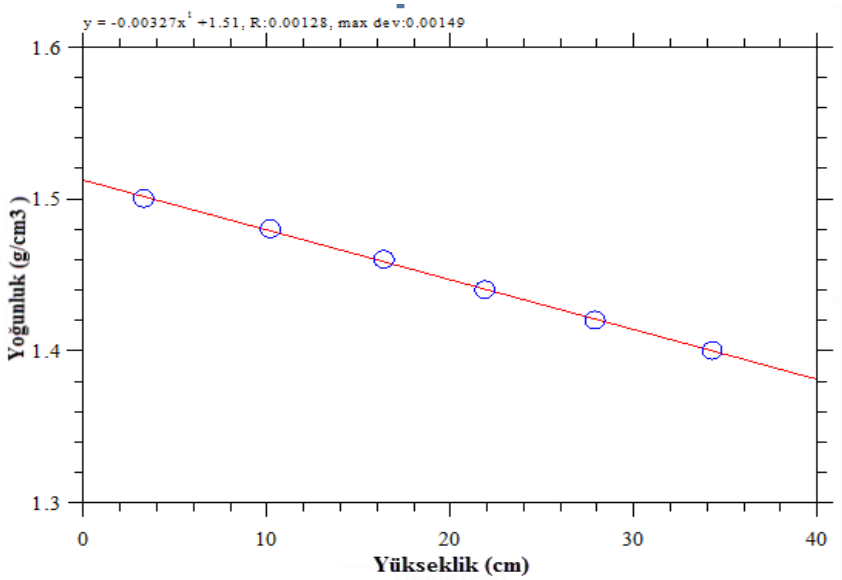
Parmak izi olarak bilinen 1500-800 cm^{-1} arası bölgesi ise iskelet zincirlerine ait titreşimlerdir. 1420 cm^{-1}'de Selüloz-II kristalin bantları CH_2 simetrik bükülmelerine ait olduğu, 1378 cm^{-1}'de CH bükülmelerine ait olduğu gözlenmiştir [49].

Tablo 3.6. Ham viskoz rayon lifine ait IR analiz sonucu elde edilen piklerin moleküler titreşimlerinin tanımlanması

Dalga sayısı (cm^{-1})	**Şiddet**	**Tanımlama**
3497	Çok kuvvetli	OH gerilmesi (intramoleküler hidrojen bağları)
3450	Çok kuvvetli	OH gerilmesi (intramoleküler hidrojen bağları)
2927	Orta kuvvetli	CH gerilmesi
2870	Orta şiddette	CH gerilmesi
1654	Kuvvetli	Emilen H_2O hava OH gerilmesi
1420	Orta	CH_2 simetrik esneme
1378	Kuvvetli	CH_2 bükülmesi
1339	Orta	OH bükülmesi
1316	Orta	CH_2 sallanması
1281	Orta	CH bükülmesi
1202	Kuvvetli	OH bükülmesi
1160	Kuvvetli	Asimetrik eş fazlı halka gerilmesi
1106	Kuvvetli	Asimetrik eş fazlı halka gerilmesi
1052	Kuvvetli	Asimetrik eş fazlı halka gerilmesi
1030	Kuvvetli	C-O gerilmesi
1015	Kuvvetli	
1000	Kuvvetli	C-O gerilmesi
989	Kuvvetli	
898	Zayıf	Asimetrik faz dışı halka gerilmesi

3.1.8. Ham Viskoz Rayon Yoğunluk Çalışması

Ham viskoz rayon numunesine ait yoğunluk çalışması 2. bölümde daha önce anlatılan yöntem esasına göre yapılmıştır. Bu numunelere ait yoğunluk çalışmalarının yapılması oluşacak nihai ürünün özellikleri üzerine doğrudan etki etmektedir. Oluşacak nihai ürün olan karbon lifinin yoğunluğu çalışmamıza önemli bir katkı sağlamaktadır.



Şekil 3.8. Ham viskoz rayon yoğunluk kalibrasyon grafiği

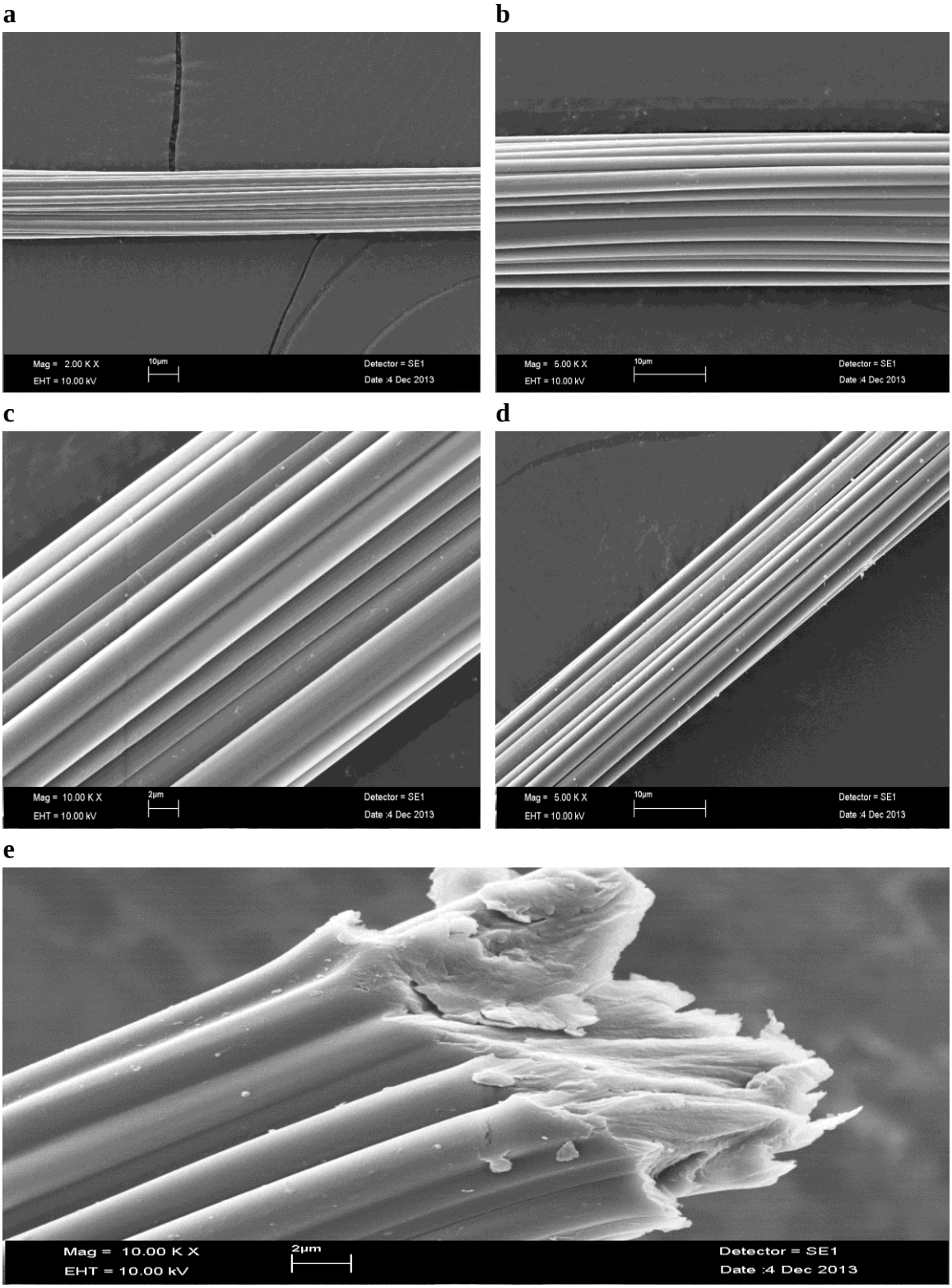
Ham viskoz rayon numuneleri için hazırlanan yoğunluk kolonu kalibrasyon grafiği Şekil 3.8'de verilmiştir. Tablo 3.7'de yoğunluk kolonuna bırakılan referans bilyelerinin yükseklikleri ve bu yüksekliklere karşılık gelen bilinen yoğunlukları ile ham numunelere ait kolon yükseklikleri ve yoğunluk değerleri verilmiştir.

Tablo 3.7. Ham viskoz rayon numunelerinin kolon yükseklik ve yoğunluk değerleri

Numune	**Yükseklik (cm)**	**Yoğunluk (g/cm3)**
1	2,1	1,5056
2	1,9	1,5059
3	3,3	1,5031
4	3,6	1,5023
5	3,8	1,502
6	3,8	1,502
7	4,0	1,5016
8	4,0	1,5016
9	4,3	1,5009
10	4,7	1,5
Ortalama	3,6	**1,5025**
Std. Sapma	0,9	**0,002**

Böylece sonuç olarak ham viskoz rayon ipliklerine ait lif yoğunluk değerleri ortalama 1,5025 g/cm^3 olarak belirlenmiştir [64].

3.1.9. Ham Viskoz Rayon SEM Çalışması



Şekil 3.9. Ham viskoz rayon filamentlerinin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri ; (a) x2000; (b) x5000; (c) x10000; (d) x5000; (e) x10000

Ham viskoz rayon liflerine ait SEM görüntüleri Şekil 3.9'da verilmiştir. Ham viskoz rayon lifinin yandan görüntülerine bakıldığında pileli yapısı belirgin olarak görülmektedir. Bu pileli yapının oluşumunu lif elde etme yöntemlerinden kaynaklandığı söylenilebilir. Kesit şekli ise daha önceli literatür kaynakların gözlemlerine dayanarak silindir şeklinde olmadığı bunun yerine silindire yakın bir şekil görüntüsü çizen kırık bir silindir yapısını andırmaktadır.

3.2. Ham Viskon Rayon Lifi Üzerine Yapılan Kimyasal İşlem Çalışma

Ham viskoz rayon lifinin termal stabilizasyon öncesi uygun bir emdirici ile emdirilmesine ait yapılan kimyasal işlemin özellikleri ve uygulanma adımları detaylı bilgi olarak 2. bölümde verilmiştir.

3.3. % 3 Fosforik Asit - % 4 Borik asit Setine Ait Stabilizasyon Çalışmaları

Numuneler kimyasal işlemin ardından oda sıcaklığında 24 saat kurumaya bırakıldıktan sonra stabilizasyon işlemini yapmak için ısıl işlem fırınlarına bırakılmıştır. Burada 150, 175, 200, 225 ve 250 °C sıcaklıklarda 30 dakika bekletme süreleri ile ısıl işlem yapılmıştır. Isıl işlem fırınlarına bırakılan numuneler 1 °C/dakika ısıtma ve soğutma oranları ile programlanarak stabilizasyon işlemi yapılmıştır. Stabilizasyon işlemi numunenin oksijenli ortamda belirlenen sıcaklıklarda ısıl işlem görmesine maruz kalması ile gerçekleşmektedir. Stabilizasyon işlemi gerçekleştikten sonra analiz aşamasına geçmeden elde edilen numuneler analiz yapmak için 50 °C'de 30 dakika saf su ile durulama işlemi yapılarak numune üzerindeki istenmeyen kalıntıların uzaklaşması sağlanmıştır. Yıkama işleminden sonra numune 80 °C'de 24 saat etüvde kurutma işlemine alınmıştır. Stabilizasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin gerek fiziksel gerekse yapısal değişimlerinin analizleri yapılmıştır. Ham viskoz rayon lifinin stabilizasyon sonrası yapılan analiz yöntemleri aşağıda sıralanmıştır.

1- İplik Numara Tayini
2- Lif Çapı Belirleme
3- Renk Değişimleri
4- Yakma Testi
5- Mukavemet
6- DSC
7- TGA
8- X-RD
9- F-TIR
10- Yoğunluk

Yapılan deneysel çalışmalarımızın bu bölümünde ham viskoz rayonun verileri elde ettikten sonra % 3 fosforik asit - % 4 borik asit setine ait sonuçlar incelenmiş ve elde edilen veriler ham viskoz rayon numunesi ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Bu bölümün başında sıraladığımız Tablo 3.1.'deki işlem basamakları uygulanarak gerekli olan işlemler titizlikle yapılmış ve sonuçlar değerlendirilerek paylaşılmıştır.

3.3.1. İplik Numara Tayini Çalışması

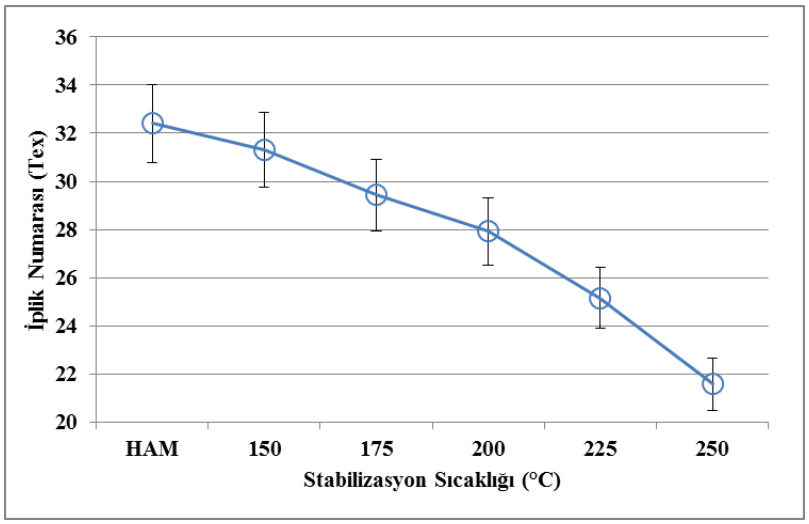
% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem gören numunelerin 150, 175, 200, 225 ve 250 °C sıcaklıklarda 30 dakika bekletme süreleri boyunca gerçekleştirilen stabilizasyon işlemi sonrası iplik numara değerleri tex cinsinden Tablo 3.8'da ve bu değerlere ait değişimleri gösteren grafik Şekil 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.8. Stabilizasyon numunelerinin iplik numaraları

Stabilizasyon Sıcaklığı (°C)	**İplik Numarası (Tex)**	**Ham Numuneye Göre İplik Numara Değişimi (%)**
HAM	32,4	0
150	31,3	- 3,4
175	29,43	-9,2
200	27,93	-13,8
225	25,16	-22,3
250	21,57	-33,5

Tablo 3.8'da görüldüğü gibi stabilizasyon sıcaklığının artması ile numunelerin iplik numaralarında azalma meydana gelmektedir. Stabilizasyon sıcaklığının artması ile meydana gelen bu azalmayı stabilizasyon (oksidasyon) reaksiyonları sonucu oluşan CO, CO_2 gibi uçucu gazlar ve su buharının yapıdan uzaklaşması sonucu meydana gelen dehidratasyon reaksiyonundan kaynaklanmaktadır [32].

Gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucu iplik numarası 32,4 tex'den 21,57 tex'e düşmüştür. Yaklaşık olarak iplik numarasında ham numuneye göre % 33,5 azalma meydana gelmiştir.



Şekil 3.10. Ham ve Stabilizasyon numunelerine ait iplik numara değişim grafiği

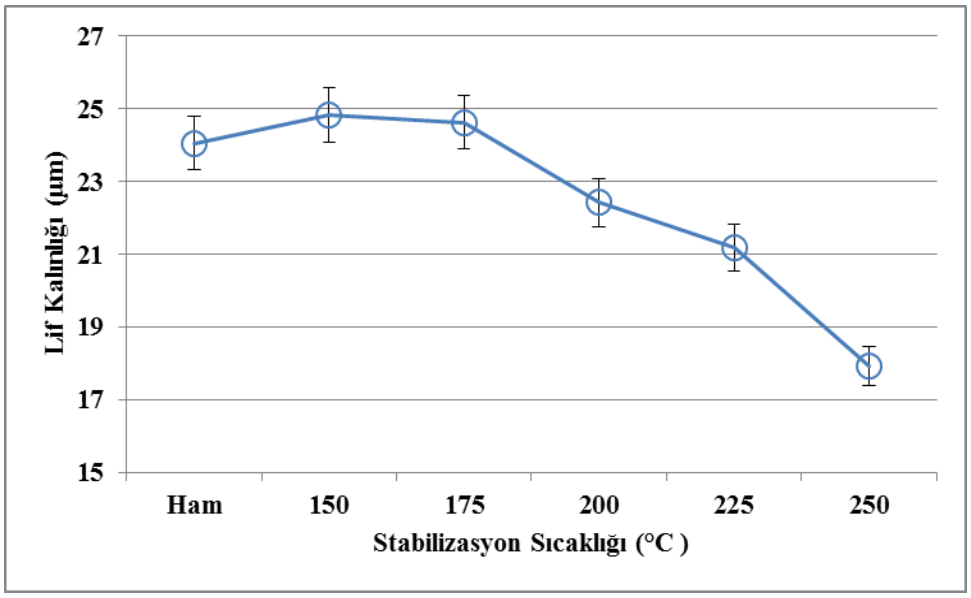
3.3.2. Lif Kalınlığı Belirleme Çalışması

% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem gören numunelerin 150, 175, 200, 225 ve 250 °C sıcaklıklarda 30 dakika bekletme süreleri boyunca gerçekleştirilen stabilizasyon işlemi sonrası lif kalınlık değerlerinin verileri ayrı bir şekilde bu bölümün sonunda verilmiştir.

Tablo 3.9. Stabilizasyon numunelerinin lif kalınlık değerleri

Stabilizasyon Sıcaklığı (°C)	**Lif Kalınlığı (µm)**
Ham	24,06
150	24,83
175	24,63
200	22,42
225	21,19
250	17,92

% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem gören numunelerin 150,175, 200, 225 ve 250 °C sıcaklıklarda 30 dakika bekletme süreleri boyunca gerçekleştirilen stabilizasyon işlemi sonrası lif kalınlık değerleri mikrometre cinsinden Tablo 3.9'da ve bu değerlere ait değişimleri gösteren grafik Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Ham ve Stabilizasyon numunelerine ait lif kalınlık değişim grafiği

Stabilizasyon numunelerinin lif kalınlıkları stabilizasyon sıcaklığının artması ile azalma eğilimi göstermiştir. Bunun nedeni daha önce belirttiğimiz gibi stabilizasyon sıcaklığının artması ile meydana gelen bu azalma stabilizasyon (oksidasyon) reaksiyonları sonucu oluşan CO, CO_2 gibi uçucu gazlar ve su buharının yapıdan uzaklaşması sonucu meydana gelen dehidratasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır [32].

Gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucu lif kalınlığı 24,06 µm'den 17,92 µm'ye düşmüştür. Yaklaşık olarak iplik numarasında ham numuneye göre 250 °C sıcaklıkta yapılan stabilizasyon numunesinde lif kalınlığı % 25,5 azalma meydana gelmiştir.

3.3.3. Numunelerin Renk Değişimi Çalışması

% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem gören numunelerin 150, 175, 200, 225 ve 250 °C sıcaklıklarda 30 dakika bekletme süreleri boyunca gerçekleştirilen stabilizasyon işlemi sonrası numune renk değişimleri Şekil 3.12'de verilmiştir.



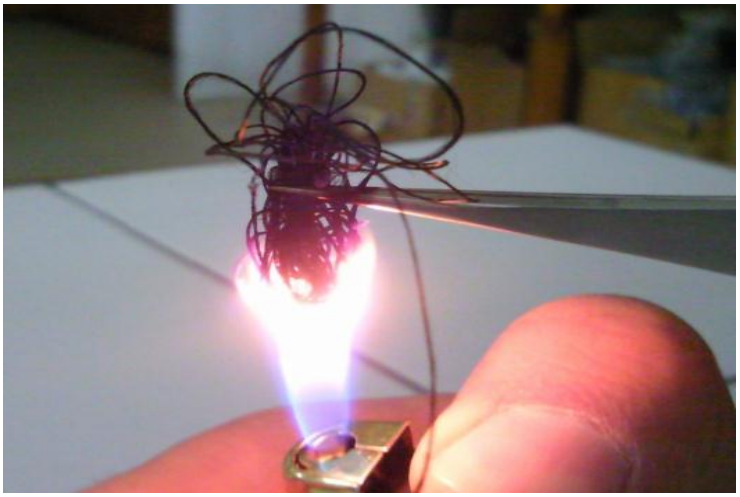
Şekil 3.12. Ham ve stabilizasyon numunelerinin renk değişimi

Atmosfer ortamında gerçekleştirilen stabilizasyon işlemleri numunelerin renklerinde stabilizasyon sıcaklığına bağlı olarak değişimlere neden olmaktadır. Bu renkler 150 °C'de altın sarısı, 175 °C'de açık kahve, 200 °C'de koyu kahve, 225 ve 250 °C'de ise siyah renkleridir. Bu renk değişimi sonucunda stabilizasyon sıcaklığının artmasıyla numune renklerinin koyulaştığı ve 250 °C'de karbon siyahı haline geldiği görülmektedir. Renklerin koyulaşması ve en sonunda tam siyahlaşması 250 °C sıcaklıkta yapılan stabilizasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin en büyük kanıtı olarak gösterilmiştir.

3.3.4. Yakma Testi Çalışması

% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem gören numunelerin 150, 175, 200, 225 ve 250 °C sıcaklıklarda 30 dakika bekletme süreleri boyunca gerçekleştirilen stabilizasyon işlemi sonrası numunelerin yanma davranışlarını test etmek amacı ile alev üzerinde yakma işlemi gerçekleştirildi. Numunelere ait yanma davranışları Tablo 3.10'de verilmiştir.

Ham ve stabilizasyon numunelerinin 150, 175, 200 °C olan numunelerin yakma testi başarısızlık ile sonuçlanırken ısıl kararlılık sağlayamadıkları görülmüştür. Ancak 225 ve 250 °C numunelerinin yakma testleri ısıl kararlılık sağladığından başarılı olarak değerlendirilmiştir. 250 °C numunesinin yakma testinden elde edilen ısıl kararlılık deneyi Şekil 3.13.'de verilmiştir.



Şekil 3.13. Termal stabiliteyi sağlayan 250 °C'lik numunenin yanmazlık testi

Tablo 3.10. Ham ve stabilizasyon numunelerine ait yanma direnci testleri

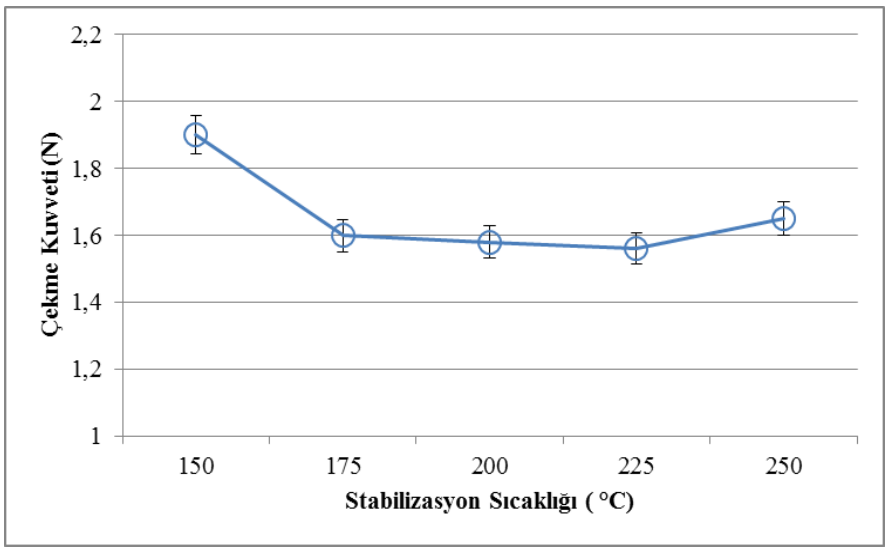
Stabilizasyon Sıcaklığı (°C)	**Yakma Testi**
Ham	Başarısız
150	Başarısız
175	Başarısız
200	Başarısız
225	Başarılı
250	Başarılı

3.3.5. Mukavemet Testi Çalışması

% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem gören numunelerin 150, 175, 200, 225 ve 250 °C sıcaklıklarda 30 dakika bekletme süreleri boyunca gerçekleştirilen stabilizasyon işlemi sonrası mukavemet testi verileri ayrı bir şekilde bu bölümün sonunda verilmiştir.

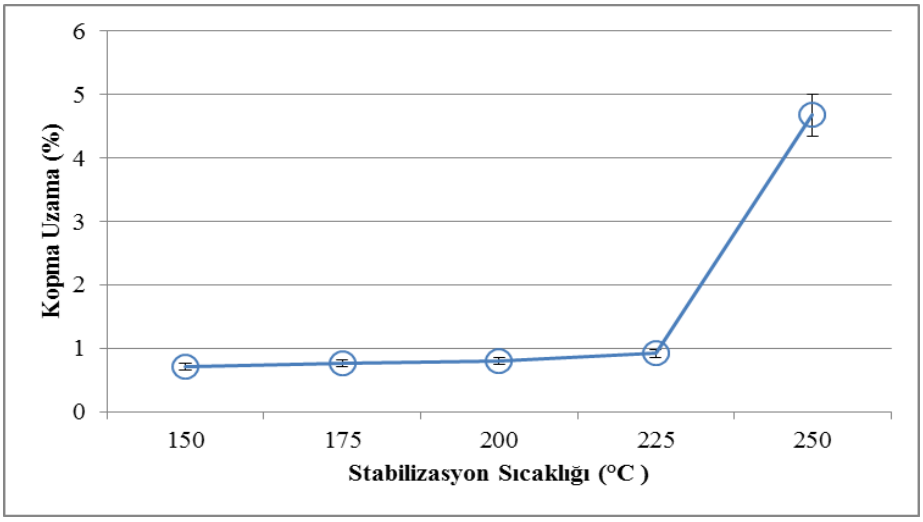
Çalışmamızda termal stabilitenin sağlanması kadar mukavemet ve elastik modulünün yüksek olması çalışmamızın en önemli üç temel ayağını oluşturmaktadır. Bundan dolayı yapılacak olan mukavemet çalışması bize çalışmamızın amacına ulaşması açısından büyük hizmet edecektir.

% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş viskoz rayon liflerinin belirlenen stabilizasyon sıcaklıklarında 30 dakika bekletme süreleri ile stabilizasyon işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen numunelerin mukavemet analizi yapılmıştır. Mukavemet testine ait grafiklerden çekme kuvveti (N) Şekil 3.14, kopma uzama (%) Şekil 3.15, elastik modül (N/Tex) Şekil 3.16'da verilmiştir.



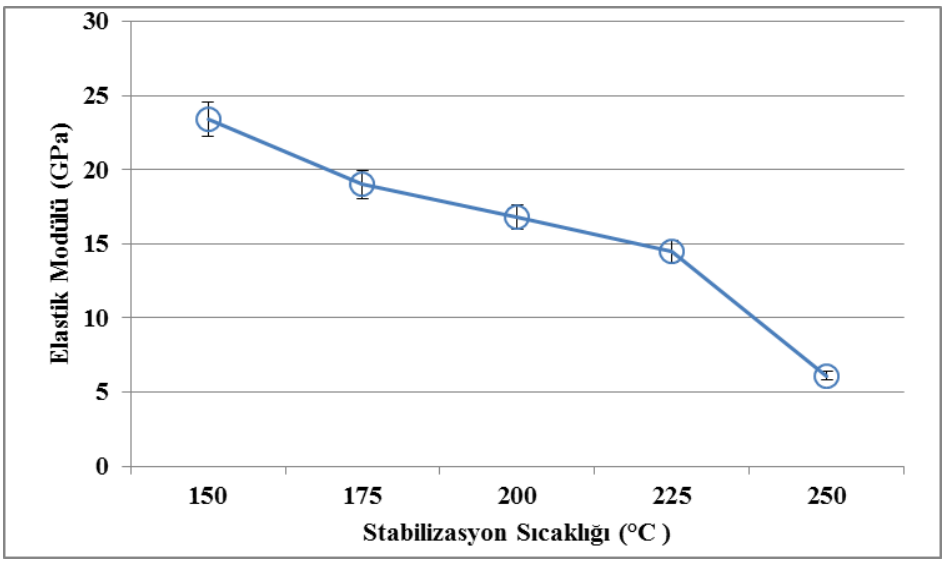
Şekil 3.14. Stabilizasyon numunelerinin çekme kuvveti grafiği

Şekil 3.14'de stabilizasyon sıcaklığının artması ile numunelerde meydana gelen çekme kuvvetinin 225 °C'ye kadar azalma görülürken 250 °C numunesinde artış gözlenmektedir. Stabilizasyon sıcaklığının artması ile numunelerde kristalin yapısının kaybolması ve amorflaşmanın da artmasına bağlı olarak selüloz yapısının giderek bozulması gerçekleşmektedir. Stabilizasyon sıcaklığının 150 °C'den 225 °C'ye yükselmesi selüloz halkalarının oluşturduğu polimer zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının (i.e. köprülerinin) kopmasına neden olmaktadır. Selüloz zincirleri arasında yok olan hidrojen köprüleri mukavemet kaybına neden olmaktadır. 250 °C sıcaklıkta ise görülen mukavemet artışı halkalaşma reaksiyonlarının oluşmasından ve zincirler arası çapraz bağların oluşmasından kaynaklanmaktadır. Karbonizasyon öncesi stabilizasyon aşaması 250 °C'de elde edilen numune ile gerçekleşmiştir. Bu numunenin karbonizasyon aşamasına hazır olduğu ve yüksek sıcaklıklara dayanıklılık kazandığı görülmüştür.



Şekil 3.15. Stabilizasyon numunelerinin kopma uzama grafiği

Şekil 3.15'de stabilizasyon sıcaklığının artması ile numunelerin kopma uzama değerlerinde 150 °C'den 225 °C'ye kadar kısmi bir artış gözlemlenirken 250 °C'de kuvvetli bir artış meydana gelmektedir.

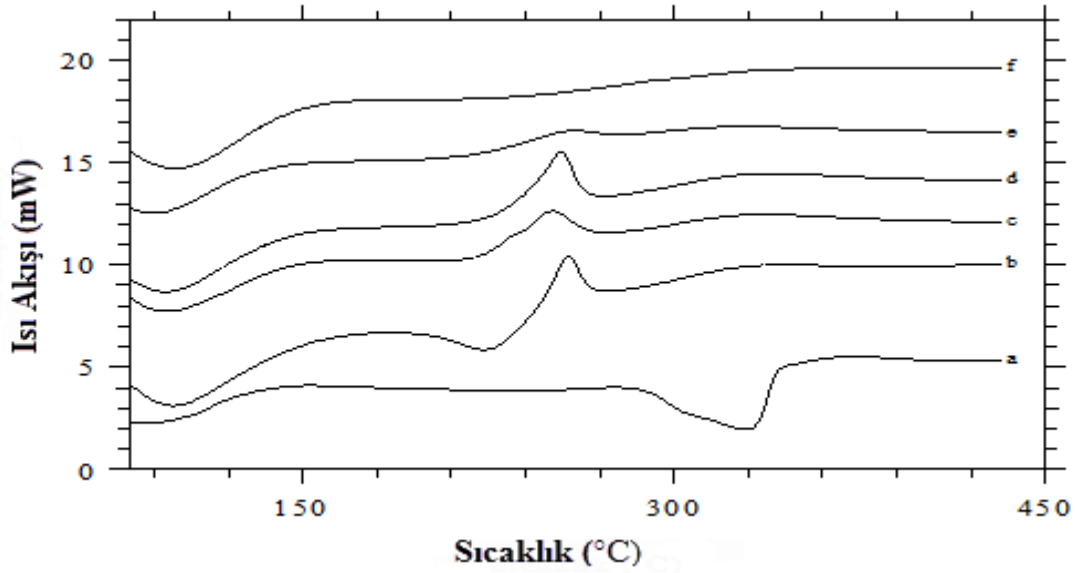


Şekil 3.16. Stabilizasyon numunelerinin elastik modül grafiği

Şekil 3.16'da stabilizasyon sıcaklığının artması ile numunelerin elastik modül değerlerinde 150 °C'den 250 °C'ye kadar azalış meydana gelmektedir. Elastik modül değerleri genel olarak moleküler oryantasyona bağlıdır. Elastik modül değerlerinin azalması fiziksel büzülme sonucu olmasa da kimyasal büzülme sonucu oluşan moleküler oryantasyon kayıplarından kaynaklanmaktadır.

3.3.6. DSC Çalışması

% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem gören numunelerin 150, 175, 200, 225 ve 250 °C sıcaklıklarda 30 dakika bekletme süreleri boyunca gerçekleştirilen stabilizasyon işlemi sonrası numunelerin DSC çalışması gerçekleştirildi. Numunelere ait DSC grafikleri Şekil 3.17'de verilmiştir



Şekil 3.17. Ham viskoz rayon lifi (a) ve % 3 fosforik asit ve %4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 30 dk. bekletme süreleri ile farklı stabilizasyon sıcaklıklarındaki numunelerin DSC termogramları: (b)150 °C; (c)175 °C; (d) 200 °C; (e) 225 °C; (f) 250 °C

Şekil 3.17(a)'da ham viskoz rayon lifinin termogramı görülmektedir. 100 °C civarında yaygın bir endoterm olarak görülen pik lifin üzerinde fiziksel olarak bulunan ve uzaklaştırılması oldukça zor olan nemdir. Bu endotermi 280 °C'den başlayıp 328 °C'ye kadar pik sıcaklığıyla kuvvetli ve yaygın bir pik oluşturmaktadır. Bu pik selülozun bozunma ve polimer yapının yok olmasını sağlayan reaksiyonları temsil etmektedir. Ayrıca bu reaksiyonlar levoglukozan'ın (katran) oluşumu ve selülozun bozunma ürünlerini oluşturmaya neden olmaktadır.

Ham viskoz rayonun DSC termoğramı 350 °C'den başlayıp 400 °C'ye kadar devam eden 375 °C pik sıcaklığı ile yaygın bir pik görülmektedir. Bu ise stabilizasyon boyunca uçucu piroliz ürünlerinden kaynaklanmaktadır.

% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş ve daha sonra stabilizasyon işlemine tabi tutulmuş viskoz rayon liflerinin termal davranışları konusunda önemli bir etki yaptığı görülmüştür. Şekil 3.17 (b-f)'de gösterilen % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş ve 150-250 °C'leri arasında atmosfer ortamındaki sıcaklıklarda stabilizasyona uğramış viskoz rayon liflerinin DSC termogramları gösterilmektedir. Tüm DSC termoğramları 100 °C civarında absorbans nemin uzaklaşmasından dolayı bir endoterm olarak karakterize edilmektedir.

150 ve 175 °C sıcaklıklarında stabilizasyona uğramış numunelerin DSC termogramları % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmenin bir sonucu olarak bozunma endoterminin 328 °C'den 214 °C'ye doğru kaydığı görülmektedir. Bozunma sıcaklığındaki bu aşağı doğru kayma selüloz halkalarının hidroksil grupları ile bor fosfat (BPO_4) grupları arasında meydana gelen reaksiyonlarla selülozun hidrojen uzaklaştırma reaksiyonu olan dehidretasyona katkı sağlamaktadır. Hidroksil (-OH) grupları boyunca bor fosfat ve selüloz halkaları arasındaki reaksiyonlar amorflaşma sonucu kristal yapının bozunmasına neden olmakta ve moleküller arası hidrojen bağların kopmasına ve yok olmasına neden olmaktadır.

% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görme işleminden sonra selülozun bozunma sıcaklıklarındaki bu önemli azalma aynı zamanda stabilizasyon sıcaklığının artmasıyla kristal yapının bozunma işleminden kaynaklanmaktadır.

Endotermik pik altındaki endotermik alan bor-fosfat ve selüloz halkalarının (CH_2OH) hidroksil grupları arasında gerçekleşen reaksiyonların bir sonucu olarak azalarak gerçekleşir. Bu reaksiyonlar daha sonra IR ölçümlerinde gösterilecek olan suyun oluşumu ile iki hidroksil grubunun arasında hidroksil grup ve hidrojen atomlarının su olarak uzaklaşmasına neden olur. Dehidretasyon reaksiyonları boyunca uçucu ürünlerin oluşumuyla karşılaşmak mümkündür. Selüloz yapı sadece suyun kaybolması ile sınırlı ağırlık kaybına neden olur.

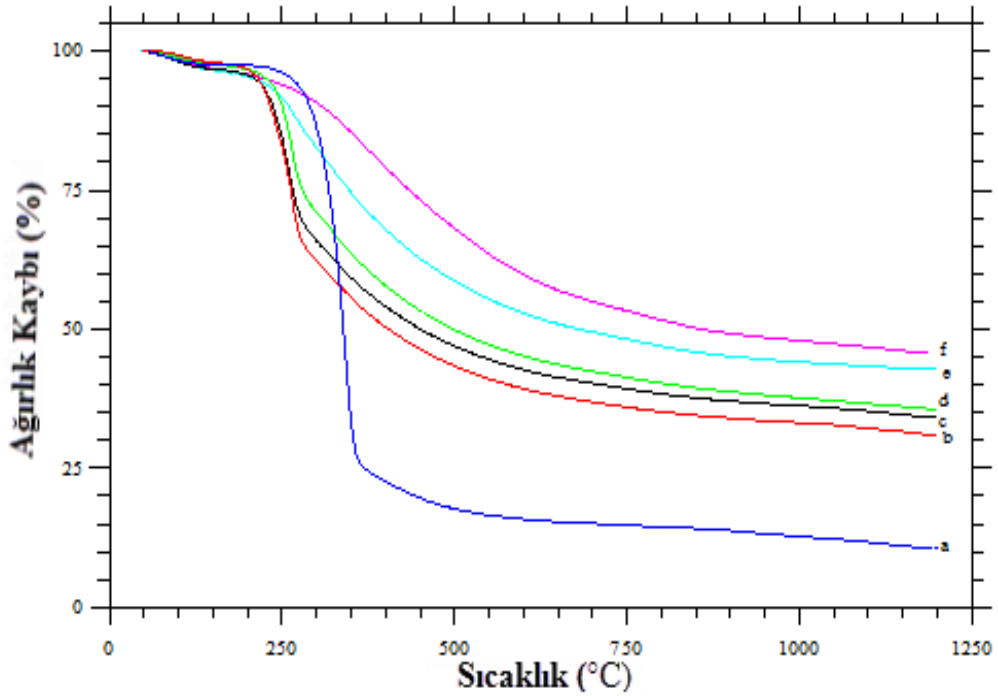
200 °C ve daha yüksek stabilizasyon sıcaklıklarındaki bozunma endotermi altındaki alan zayıflar ve tamamen kaybolur. Bozunma endoterminin kaybolması, uçucu ürünlerin oluşumunun yok olması ve polimer yapının yok olması, % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmesiyle gerçekleşmektedir. Daha sonra gösterileceği

gibi bu davranış stabilizasyon sıcaklığının artmasıyla % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmenin ileride karbon veriminin artmasının başlıca nedenidir.

150 ve 225 °C arasındaki sıcaklıklarda stabilizasyona uğramış % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş viskoz rayon liflerinin DSC termogramları 252°C civarında bir ekzoterm vermektedir. Bu ekzoterm 250 °C stabilizasyon sıcaklığında gözden kaybolmaktadır. Bu ekzotermin varlığı bozunma işlemi boyunca gerçekleşen selüloz zincirlerinin çapraz bağların oluşumu sırasında görülen reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu pik altındaki ekzotermik alan stabilizasyon sıcaklığının 250 °C olmasıyla tamamen ortadan kaybolmaktadır. Bu aşamada tüm selüloz yapısı oldukça yüksek oranda aromatik ve çapraz bağlı yapıya dönüşmektedir.

3.3.7. TGA Çalışması

Ham ve oksijen içeren atmosferde stabilizasyona uğramış viskoz rayon liflerinin termal kararlılığı karakterizasyonu için TGA çalışmaları yapılmıştır.



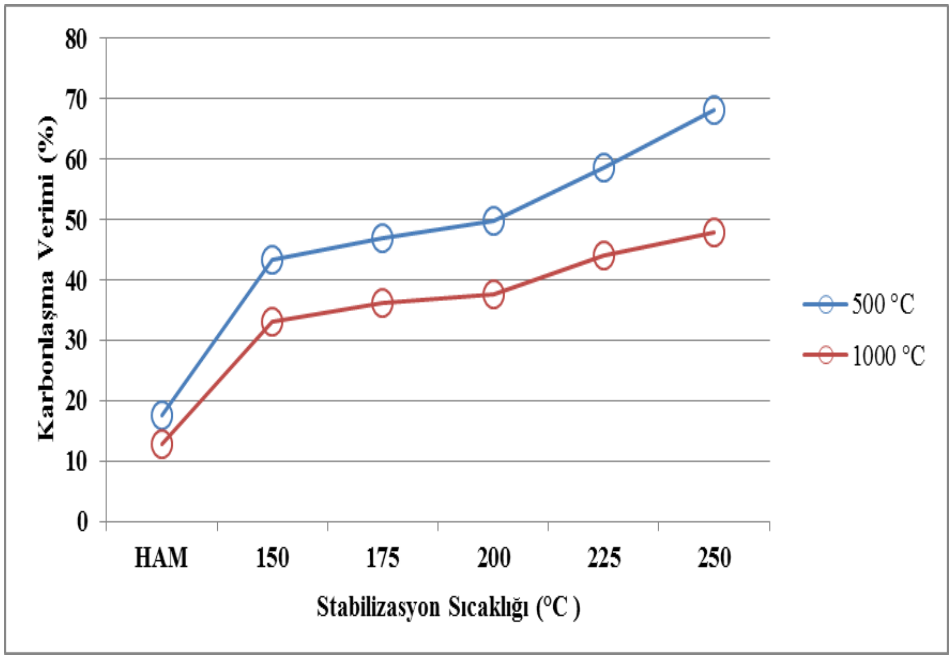
Şekil 3.18. Ham viskoz rayon lifi (a) ve % 3 fosforik asit ve %4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 30 dk. bekletme süreleri ile farklı stabilizasyon sıcaklıklarındaki numunelerin TGA termoğramları. (b) 150 °C; (c) 175 °C; (d) 200 °C; (e) 225 °C; (f) 250 °C.

Asal gaz (azot) atmosfer ortamında yüksek hızda yapılan piroliz viskoz rayon esaslı karbon lifin oluşumu için istenilmeyen bir durumdur. Bu durum uçucu karbon içerikli maddelerin ve düşük karbon verimin oluşumuna neden olan yan reaksiyonları hızlandırabilir. Hızlı piroliz reaksiyonları sırasında önemli miktarda karbondioksit, aldehit ve organik asitler gibi uçucu ürünler oluşmaktadır. Bu durum düşük karbon verimine neden olmaktadır. Atmosfer ortamındaki oksijenin varlığı aynı zamanda yüksek karbon veriminin eldesi için önemlidir.
% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş ve farklı sıcaklıklarda stabilizasyona uğramış viskoz rayonun pirolizi TGA termogramları kullanılarak kantitatif olarak analiz edildi. Ağırlık kayıpları ve karbon verimi stabilizasyon sıcaklığının fonksiyonu olarak karbonizasyon işleminin teorik verilerinin kıyaslanması için kullanılabilmektedir.

Ham ve % 3 fosforik asit + % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 150-250 °C arası sıcaklıklarda atmosfer altında stabilize (oksidize) olmuş viskoz rayon liflerinin TGA termogramları Şekil 3.18'de gösterilmiştir. Tüm TGA termogramlarında 100 °C civarında gösterilen ağırlık kayıpları bağıl nemin buharlaşmasını temsil etmektedir. Ham viskoz rayon lifin TGA termogramı (Şekil 3.18-a) 250-400 °C arası dar sıcaklık bölgesinde ağırlık kaybını göstermektedir. Selülozun termal bozunumu 250 °C başlamakta ve 400 °C'ye kadar devam etmektedir. Azot ortamında 250 ve 400 °C arasındaki oluşan hızlı ağırlık kaybı termal bozunma reaksiyonlarını göstermektedir Bu reaksiyonlar 353 °C'de en yüksek düzeye ulaşmakta ve 1000 °C'de % 12,7 karbon verimi ile sonuçlanmaktadır [32].

Diğer taraftan % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş ve oksijenli ortamda stabilize edilmiş viskoz rayon liflerinin termal davranışlarında kayda değer değişimler gözlenmektedir. Oksijenli ortamda stabilizasyona uğramış numunelerin TGA termogramları stabilizasyon sıcaklığının artmasıyla ağırlık kayıplarında daha yavaş kayıplar göstermektedir. Bu gözlemlerin nedeni selüloz zincirleri arasında oluşan aromatikleşme ve çapraz bağlı yapıların artmasıyla karbon veriminin artmasıdır. Ham numunenin ağırlık kaybı daha dar sıcaklık aralığında oluşurken stabilize olmuş numunelerin ağırlık kayıpları çapraz bağların ve aromatikleşmenin artmasından dolayı daha geniş bir sıcaklık aralığında oluşmaktadır. % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş ve stabilizasyona uğramış numunelerin TGA termogramları

250-500 °C sıcaklık bölgelerinde stabilizasyona uğramış numuneler için daha yavaş ağırlık kaybı göstermektedir. Bu durum aromatikleşme ve çapraz bağların oluşum reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. 1000 °C'deki karbon verimi %3 fosforik asit - %4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş ve stabilizasyona uğramış viskoz rayon lifleri için çok daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu durum ise piroliz boyunca daha yüksek verimlere neden olmaktadır.



Şekil 3.19. % 4 borik asit-% 3 fosforik asit emdirilmiş 30 °C stabilizasyona uğramış oksidasyon sıcaklığının fonksiyonu olarak 500 °C ve 1000 °C'daki karbonlaşma verimindeki değişimler.

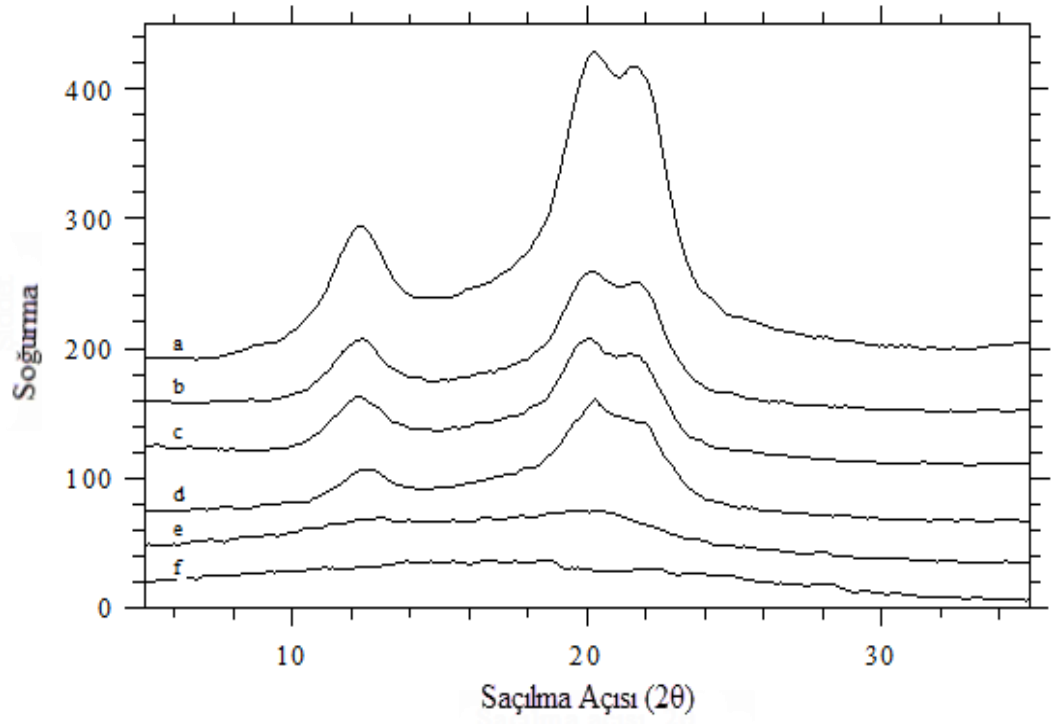
Şekil 3.19'da stabilizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş viskoz rayon liflerinden elde edilen numunelerin 150-250 °C sıcaklıklar arası yapılan stabilizasyon sonrası elde edilen numunelerin TGA termogramlarından elde edilen 500 ve 1000 °C'de karbonlaşma verimleri kıyaslanmaktadır. Bu sonuçlar stabilizasyon sıcaklığının artmasıyla karbonlaşma veriminin artmasını göstermektedir. 500 °C'de karbon verimi 1000 °C'den daha yüksek bulunmuştur. 150 °C'den 250 °C'ye kadar yapılan stabilize edilmiş numunelerin TGA termogramları 500 °C'de karbon verimininin % 43'den % 68'e arttığını göstermiştir. 250 °C'de yapılan stabilizasyon numunesinin 1000 °C sıcaklıkta karbonlaşma verimi ise % 48 olarak bulunmuştur.

TGA termogramlarının analizleri % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş ve oksijenli ortamda stabilizasyona uğramış viskoz rayon liflerinin aromatikleşme ve çapraz bağların oluşum reaksiyonlarının bir sonucu olarak ham liften daha yüksek bir termal kararlılığa sahip olduğu görülmektedir. % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlemi sonrasında viskoz rayon liflerinin molekül yapısında görülen çapraz köprülerin ve aromatikleşme reaksiyonlarının çok etkili olmasından dolayı termal kararlılık ve karbonlaşma reaksiyonlarında artış görülmektedir.

3.3.8. X-Işını Difraksiyon Çalışması

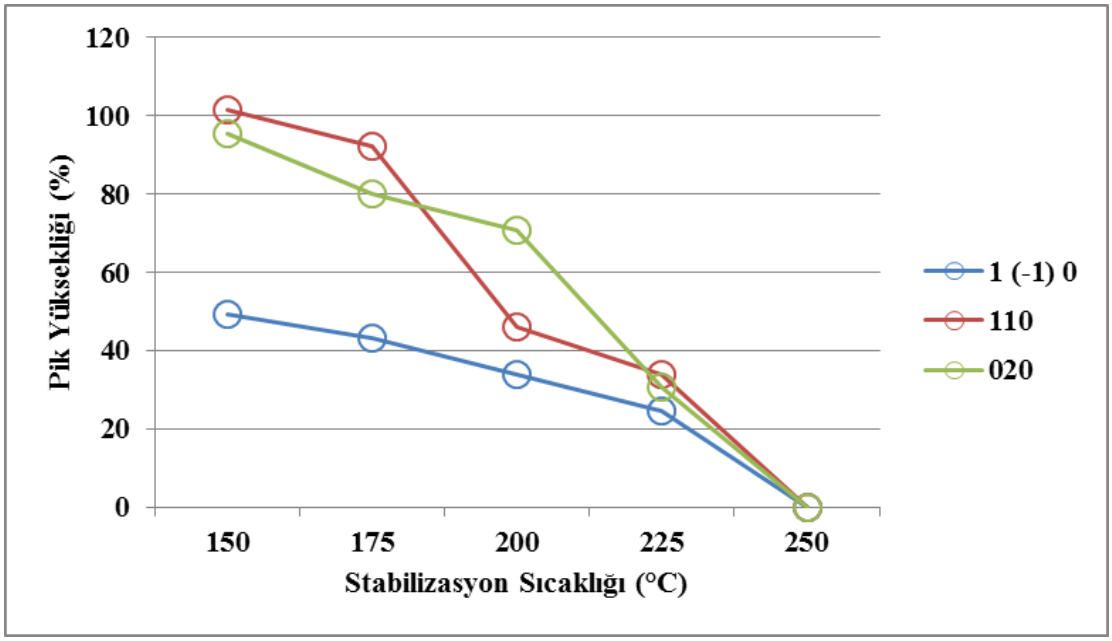
Viskoz rayonun liflerinde, pamuk liflerinde görülen selüloz-I kristal yapısının aksine selüloz-II kristal yapısı görülmektedir. Ham ve % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş stabilizasyon numunelerinin X-ışını kırınım difraktogramları stabilizasyon sıcaklığının fonksiyonu olarak Şekil 3.20'da çizilmiştir. Ham viskoz rayon lifinin X-ışını kırınım izlerinin nitel olarak incelenmesi Şekil 3.20'da gösterildiği gibi çok belirgin özellik olarak üç baskın pik yansıması ile karakterize edilmektedir.

150 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda borik asit ve fosforik asit arasındaki reaksiyon sonucu olarak borfosfat'ın oluştuğu görülmektedir. Borfosfatın kristal yapısının görülmesi için ısıl işlem sıcaklığının 1250 °C sıcaklığa kadar çıkılması gerekmektedir [32]. Bu çalışmada yapılan 150-250 °C stabilizasyon sıcaklıklarında kristal yapıya sahip bor-fosfatın görülme ihtimalini ortadan kaldırmaktadır. Amorf borfosfatın $2\theta=24.49°$ saçılma açısı ve 0.363 nm d-aralık değeri ile kuvvetli bir pike sahip olduğu bilinmektedir. Şekil 3.20'de gösterilen X-ışını difraktogramlarında $2\theta=24\text{-}25°$ saçılma açıları arasında herhangi bir pik görülmemektedir. Bu durumda bor-fosfat büyük bir ihtimal ile stabilize olmuş numunelerin amorf fazında yer almaktadır.



Şekil 3.20. % 3 fosforik asit- % 4 borik asit ile yaş işlem yapıldıktan sonra stabilizasyon numunelerin X-ışını kırınım eğrileri. (a) ham; (b) 150 °C 30 dak.; (c) 175 °C 30 dak; (d) 200 °C 30 dak; (e) 225 °C 30 dak.; (f) 250 °C 30 dak.

Şekil 3.20'de gösterilen X-ışını difraktogramlarınını eğri analizleri sonucu pik parametreleri elde edilmiştir. X-ışını difraktogramlarının eğri analizleri aynı zamanda stabilizasyon sıcaklığının fonksiyonu olarak X-ışını dönüşüm indisi ve faz oranlarının belirlenmesi için katkı sağlamıştır. Şekil 3.20-a'da ham viskoz rayon lifinin X-ışını difraktogramı gösterilmiştir. Ham viskoz liflerine ait X-ışını difraktogramı selüloz-II kristal yapısına ait 3 pik göstermekte olup bu piklerin d-aralıkları sırasıyla 0.728, 0.441 ve 0.405nm olup $1\bar{1}0$, 110, 020 yansımaları olarak indekslenmiştir. Bu yansımalar selüloz II yapıya ait monoklinik birim hücre parametrelerinin a= 0.810nm, b= 0,903nm, c= 1.031nm ve γ= 117,1 olduğunu göstermektedir. Şekil 3.21'de bu üç kristal pike ait olan pik yükseklikleri grafik yardımı ile verilmiştir. Burada 110 pikinin şiddeti $1\bar{1}0$ve 020 piklerinin şiddetleri ile kıyaslandığında en kuvvetli pik olarak belirlenmiştir. Eğri analizi sırasında ilave olarak saçılma açısı 2θ=19.4° ve d-aralığı=0.456 nm olan bir pik kullanılmıştır. Bu pik, yayvan genişlikte olup amorf faz yapısı karakterindedir.



Şekil 3.21. Stabilizasyon numunelerine ait 110, $1\bar{1}0$ ve 020 pik yükseklik grafiği

%3 fosforik asit - %4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş ve oksijenli ortamda stabilizasyon yapılmış numunelerde, stabilizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kristal yapılarda olağan üstü değişimler gözlemlenmiştir.

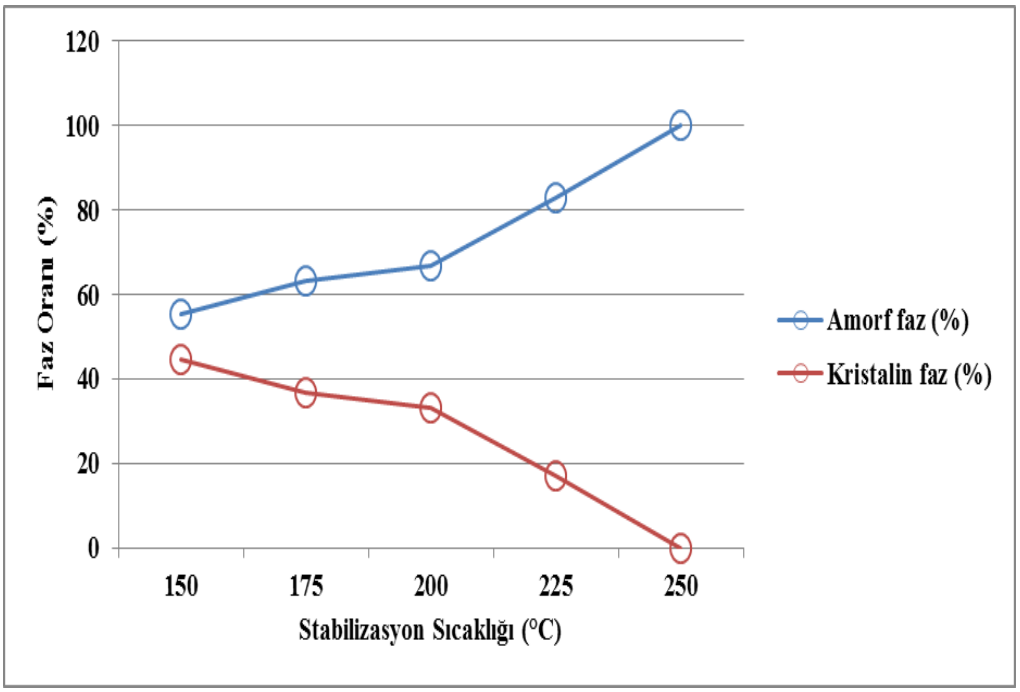
Şekil 3.20'de gösterilmekte olan X-ışını difraktogramlarında stabilizasyon sıcaklığının 150 °C'den 250 °C'ye artması ile kristal yapının giderek kaybolduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar, stabilizasyon sıcaklığının artması ile amorflaşma reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermektedir.

Stabilizasyon sıcaklığının artması ile 110, $1\bar{1}0$ ve 020 piklerinin şiddetleri giderek azalmakta ve 250 °C'lik stabilizasyon sıcaklığında tamamen kaybolmaktadır. $1\bar{1}0$ pikinin şiddeti 110 ve 020 piklerine göre daha yüksektir. 250 °C'deki numunenin X-ışını difraktogramı 5 ve 30° saçılma açıları arasında görülen bir amorf hale olarak karakterize edilmektedir. 225 °C numunesinin X-ışını difraktogramında az miktarda selüloz-II yapısının kaldığını görülmektedir. Stabilizasyon sıcaklığının artması ile 110 yansıma pik şiddetinin aşamalı olarak azalması zincirler arası hidrojen bağlarının kopması ile yorumlanmaktadır. Diğer taraftan 020 pik değerlerinin stabilizasyon sıcaklığının artması ile azalması ise selüloz halkalarının kayda değer derecede gevşemesi ile yorumlanmaktadır. $1\bar{1}0$ ve 020 yansımalarının stabilizasyon sıcaklıklarının artması ile giderek kaybolması, muhtemelen stabilizasyon boyunca

meydana gelen amorflaşma işleminin meydana gelmesi ile kafes yapısının çökmesi ile izah edilmektedir.

Stabilizasyon sıcaklığının artması ile $1\bar{1}0$, 110 ve 020 yansımalarının yarı-yükseklik genişliklerinin stabilizasyon sıcaklığının artması ile daha da genişlediğini göstermektedir. Yarı-yükseklik genişliğinin giderek daha da genişlemesi ise kristal boyutlarının giderek küçüldüğünü göstermektedir. Bu durum, stabilizasyon sıcaklığının artması ile kristal kafesteki düzenli yapının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Kristal yapı stabilizasyon sıcaklığının 150 °C'den 250 °C'ye artmasıyla birlikte önce ara faz olan parakristalin yapıya ve daha sonra da amorf faza dönüşmektedir.

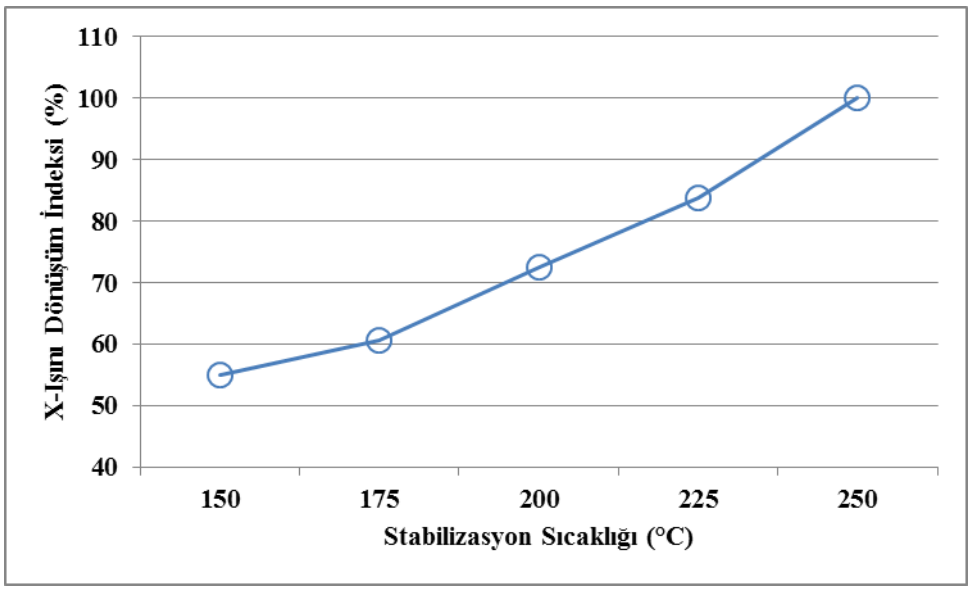
X-ışını difraktogramlarının eğri analizleri sonucu elde edilen pik alanları kristalin ve amorf faz oranlarının hesaplamasında (denklen 2.2. kullanılarak) kullanılmıştır. Şekil 3.22'de bu oranlara ait grafik verilmiştir.



Şekil 3.22. Stabilizasyon numunelerinin amorf-kristalin faz oranları

Sonuçlar, açık bir şekilde stabilizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak X-ışını difraktogramları, stabilizasyon sıcaklığının artması ile beraber kristalin oranının azaldığı ve amorf oranının ise arttığını göstermektedir. Burada kristalin oranın % 44,53'den % 0'a azalırken, amorf faz oranı % 55,47'den % 100'e artmaktadır. Bunlara ek olarak, $1\bar{1}0$, 110 ve 020 yansıma şiddetlerinin X-ışını Dönüşüm İndeksi hesaplamaları da

yapılmıştır. Bu işlemin hesaplamaları için daha önce kullandığımız denklem 2.3'de hesaplanarak bulunmuştur. Sonuçlar, açık bir şekilde stabilizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak stabilize olmuş viskoz rayon lifleri için X-ışını dönüşüm indeksinin değerleri Şekil.3.23'de gösterilmiştir.



Şekil 3.23. X-ışını dönüşüm indeks grafiği

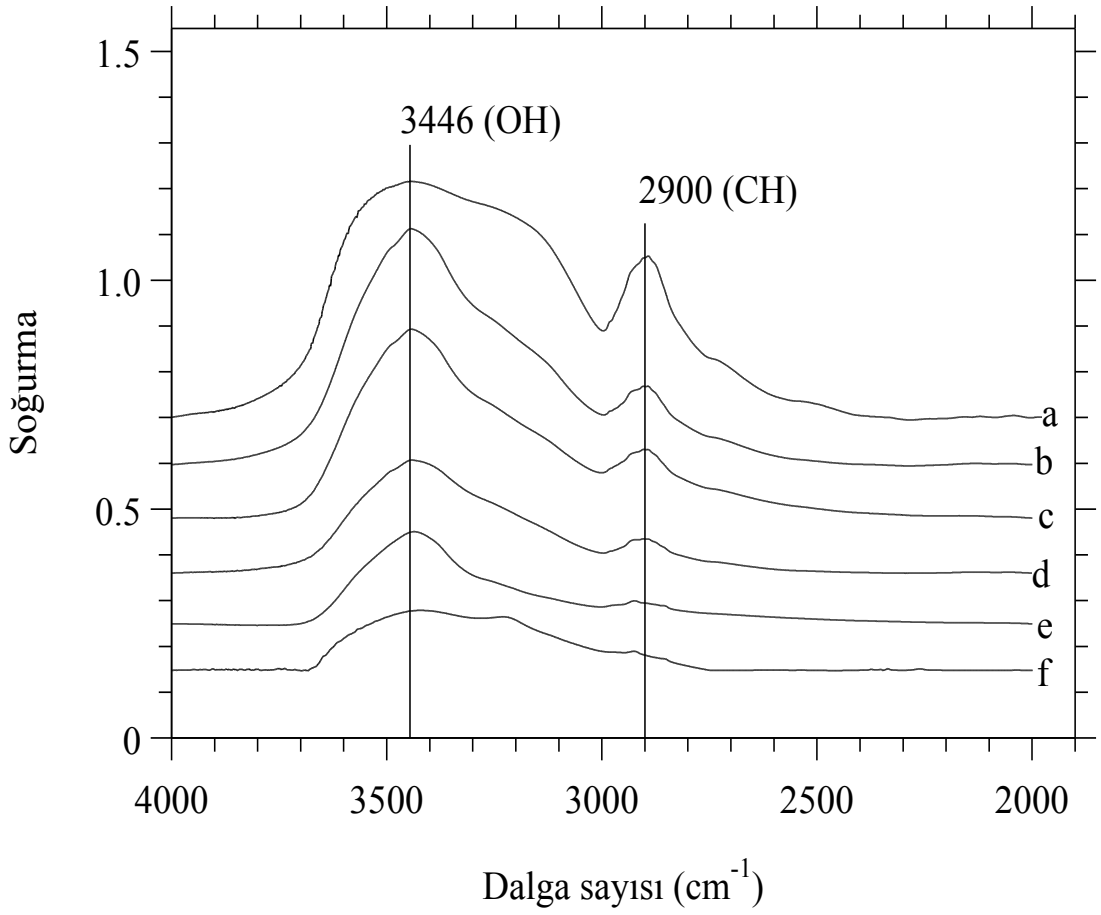
Stabilizasyon sıcaklığının 150 °C'den 250 °C'ye arttığında X-ışını dönüşüm indeksi de artmaktadır. Bu X-ışını dönüşüm indeks değerlerini hesaplama, stabilizasyon işlemi boyunca çapraz bağ ve aromatik yapının miktarını belirlemede her zaman güvenli bir teknik olarak görülür.

3.3.9. FT-IR Çalışması

FT-IR gibi titreşim spektroskopisi selülozun yapısını incelemede anahtar bir rol oynar. Ham viskoz rayon ve stabilizasyon numunelerinin IR spektrumu stabilizasyon sıcaklığının bir fonksiyonu olarak 4000 cm^{-1}'den 800 cm^{-1}'e kadar olan bölge taranmıştır. 4000 cm^{-1}'den 2000 cm^{-1}'e kadar olan bölge Şekil 3.24'de gösterilmiştir.

4000 cm^{-1}'den 3000 cm^{-1}'bölgesi serbest moleküler ve moleküller arası hidrojen bağlı -OH grubunun titreşimlerine aittir. CH gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} ile 2800 cm^{-1} arasındaki bölgede görülmektedir. % 3 Fosforik asit-% 4 borik asit emdirilmiş ve daha sonra hava ortamında stabilizasyona uğramış numunelerde fark edilebilir derecede değişimler gözlenmektedir. Özellikle 4000 cm^{-1}' ile 2800 cm^{-1} bölgesinde hidrojen bağlı

-OH ve –CH gerilme titreşimlerinde bu fark daha da belirgindir. Tipik selüloz-II kristal yapıya ait titreşimler 2000 cm^{-1} ile 800 cm^{-1} arasındaki bölgede görülmektedir. 4000 cm^{-1} ile 2990 cm^{-1} arasındaki bölgede ham numunenin IR spektrumu hidrojen bağlı –OH gruplarına ait 6 adet pik ile analiz edilmiştir. Bu piklerin dalga sayıları sırası ile 3579, 3520, 3446, 3349, 3195 ve 3116 cm^{-1}. 3579 cm^{-1} bölgesindeki IR titreşimi serbest –OH gruplarına ait iken, 3520, 3446 ve 3349 cm^{-1}'de titreşimler molekül içi –H bağlarının –OH gerilmelerine aittir. 3195 ve 3116 cm^{-1}'de yerleşmiş titreşimler ise moleküller arası –H bağlarının –OH gerilmelerine aittir. Moleküller arası hidrojen bağlarının farklı sıcaklıklarda molekül içi hidrojen bağlarından daha hassas olduğu bilinmektedir.

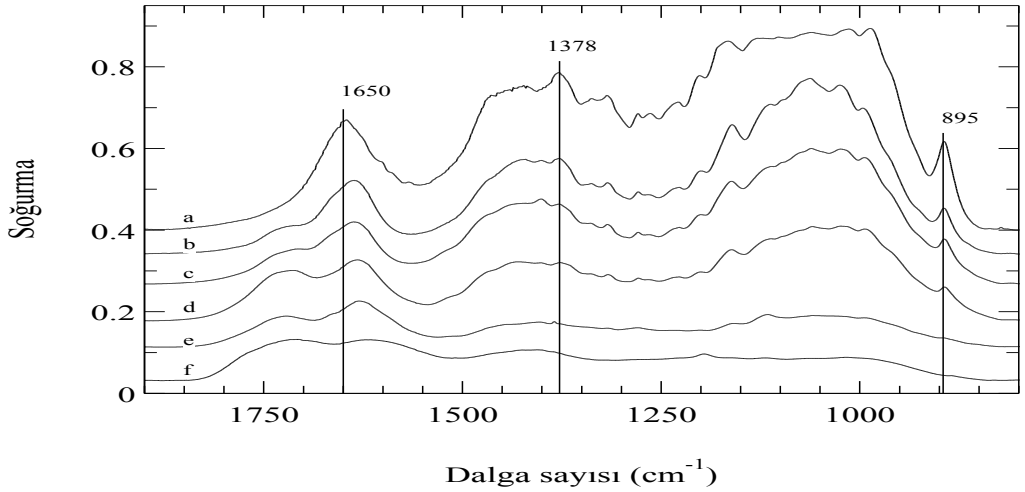


Şekil 3.24. % 3 fosforik asit+ % 4 borik asit ile kimyasal işlem yapıldıktan sonra stabilizasyon numunelerin 4000-2000 cm^{-1}arası FT-IR eğrileri;
(a) Ham, (b) 150 °C, (c) 175 °C, (d) 200 °C, (e) 225 °C, (f) 250 °C.

4000-2000 cm^{-1} arası bölgede –OH ve –CH titreşimlerinin şiddetleri giderek azalmakta fakat stabilizasyon sıcaklığının artması ile tamamen gözden kaybolmamaktadır.

Moleküller arası –H bağlarının azalmasından dolayı stabilizasyon numunelerinin –OH titreşimleri kısmen görülür fakat stabilizasyon sıcaklığının artması ile şiddetlerin çoğu kaybolmaktadır. Stabilizasyon işlemlerinin ilk aşamalarında –H uzaklaşmasının nedeninin ısıl işlem boyunca borfosfat (BPO_4) grupları ile –OH grupları arasındaki reaksiyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum 3195 ve 3116 cm^{-1} titreşim şiddetlerinin azalması işlem sıcaklığının artması ile moleküller arası –H bağlı –OH gruplarının giderek azalmasından kaynaklanmaktadır. 3520, 3446 ve 3349 cm^{-1} titreşimlerini içeren bölgede molekül içi –H bağlı –OH gruplarına aittir ki bunlar şiddetlerini stabilizasyon sıcaklığının artması ile az da olsa kaybetmesine rağmen asla yok olmazlar. Bu sonuçlar reaksiyonların çoğunun moleküller arası –H bağlanmaya yol açan selüloz halkalarının –OH grupları ile borfosfat grupları arasında olduğunu gösterir. Stabilizasyon sıcaklığının artması ile kademeli olarak moleküller arası hidrojen bağlarının kopması neticesinde kristal yapının kaybedilmesi artan amorf faz oranları ile yakından ilişkilidir. 2900 cm^{-1}'de yerleşmiş CH titreşimlerinin şiddetleri stabilizasyon sıcaklığının artması ile azalmakta fakat küçük bir miktar hala geride kalmaktadır. Bu durum –H atomlarının hepsinin hidrojen uzaklaşması dediğimiz dehidratasyon reaksiyonuna katılmadığını göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla –H bağlı –OH grupları ve –CH gruplarında –H atomlarının giderek kaybolması stabilizasyon aşaması boyunca eş zamanlı olarak dehidratasyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarının meydana geldiğini göstermektedir.

Karakteristik titreşimler ile beraber 1900-800 cm^{-1} bölgesindeki ham ve fosforik asit-borik asit emdirilmiş ve daha sonra stabilizasyona uğramış numunelerin IR spektrumları Şekil 3.25.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.25. %3 fosforik asit- %4 borik asit ile kimyasal işlem yapıldıktan sonra stabilizasyon numunelerin 2000-800 cm^{-1}arası FT-IR eğrileri; (a) Ham, (b)150 °C, (c)175 °C, (d) 200 °C, (e) 225 °C, (f) 250 °C.

1645 cm^{-1} civarındaki karakteristik titreşimin oluşumu fiziksel olarak numune üzerinde bulunan eser miktardaki su ve nemden kaynaklanmaktadır. Öbür taraftan 1420, 1378, 1337, 1318, 1280, 1228, 1165 ve 895 cm^{-1}'de yer alan titreşimler ise ham viskoz rayon lifine ait selüloz-II tip kristal yapıdan kaynaklanmaktadır.

Şekil 3.25-b'de gösterilmiş olan 150 °C'de stabilize olmuş numunesine ait –OH gerilmesine ait titreşimin 1626 cm^{-1}'e kaydığı görülmektedir. 1735 cm^{-1} civarındaki yayvan omuz bölgesi net bir şekilde görülmektedir. Bu spektrum aynı zamanda selüloz halkasının 895 cm^{-1} civarında görülen C–O-C gerilmesine ait selüloz-II titreşiminin stabilizasyon sıcaklığının artması ile şiddetini kaybettiğini göstermektedir. 175 ve 200 °C stabilizasyon sıcaklığında karbonil (C═O) gerilmelerine katkı sağlayan 1735 cm^{-1} civarında oluşan omuz bölgesinin şiddetini daha da arttırdığı görülmektedir. Bu arada 1710 cm^{-1}'de yer alan yeni bir titreşimin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu sonuçlar –O içerikli fonksiyon grupların 150-200 °C sıcaklıkdaki stabilizasyon numunelerinde oluşmakta olduğu göstermektedir. 225 °C stabilizasyon sıcaklığında karbonil titreşimi şiddetini arttırmış olup tek titreşim olarak 1720 cm^{-1}'da görülmektedir.150-200 °C sıcaklıkları arasında elde edilen stabilizasyon numunelerinin IR spektrumları sıcaklığın artmasıyla birlikte 1550-800 cm^{-1} arasındaki tüm titreşimler, 895 cm^{-1} titreşimi hariç, şiddetini kaybetmiştir. Bu durum stabilizasyon sıcaklığının artması ile kristalin selüloz-II yapısının kademeli olarak kaybolduğunu göstermektedir [32].

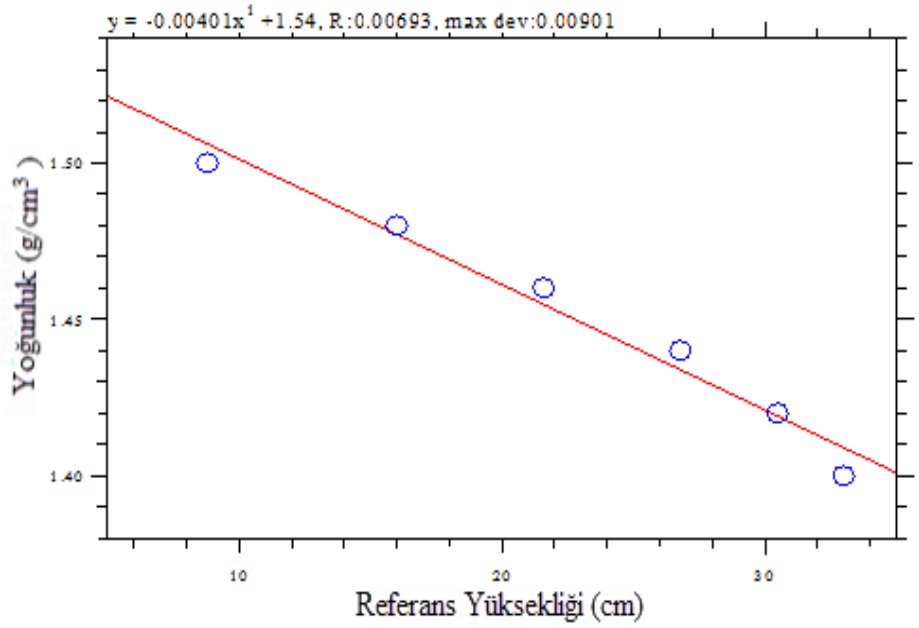
895 cm^{-1} titreşiminin şiddeti 225 °C stabilizasyon sıcaklığında kaybolmuş, 225 °C ve üzerindeki sıcaklıkta 895 cm^{-1} titreşiminin kaybolması hidrojen atomlarının yapıdan uzaklaştığını ve böylelikle aromatik yapının oluştuğunu veya fonksiyonel grupların yer değiştirdiğini göstermektedir. 250 °C stabilizasyon sıcaklığında ketonların, aldehitlerin, laktonların ve karbonil grupların C═O gerilmesinden kaynaklanan ve 1720 $cm^{-1'}$ da yer alan titreşim şiddetini arttırmış ve daha yayvanlaşmıştır. 1610 cm^{-1} civarında C═C gerilme titreşimlerinden kaynaklanan yeni gerilme titreşimlerinin oluştuğu gözlenmektedir. C═C gerilmesinin 250 °C stabilizasyon numunesinde baskın olmaya başladığı görülmektedir. Bu 250 °C stabilizasyon numunesinin selüloz içeriğinin tamamen aromatik yapıya dönüştüğünü gösterir.[32].

150-250 °C'lik stabilizasyon numunelerinin IR spektrumlarında BOH_3 grubundaki asimetrik B-O gerilmelerinden dolayı 1405 cm^{-1}'de titreşimin varlığı görülmekte ve bu titreşim aynı zamanda 1160 cm^{-1}'de bulunan B-O-H bağlanmasına katkı sağlamaktadır. 1405 ve 1160 cm^{-1}'da görülen IR titreşimleri reaksiyona girmemiş borik asitlerin varlığını göstermektedir. Tüm stabilizasyon numunelerinin IR spektrumlarındaki 1120 cm^{-1} titreşimi borat (BO_4 ve O-B-O) grubundan kaynaklanmaktadır. Tüm numunelerde görülen 1065 cm^{-1}'de yer alan omuz bölgesi fosfat (O-P-O) grubundaki P-O simetrik gerilme titreşimlerden kaynaklanmaktadır. 995 cm^{-1}'deki titreşim polifosfattaki asimetrik P-O-P gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. P-O ve P-O-P titreşimlerinin varlığı viskoz rayon liflerinin fosforik asit-borik asit ile emdirilmesinden sonra stabilizasyon işlemi sonrası fosfat (PO_4) gruplarının oluştuğunu teyit etmektedir. 250 °C stabilizasyon numunesine ait IR spektrumu 550 cm^{-1} yer alan O-P-O bükülme titreşiminin varlığını teyit etmiştir [32].

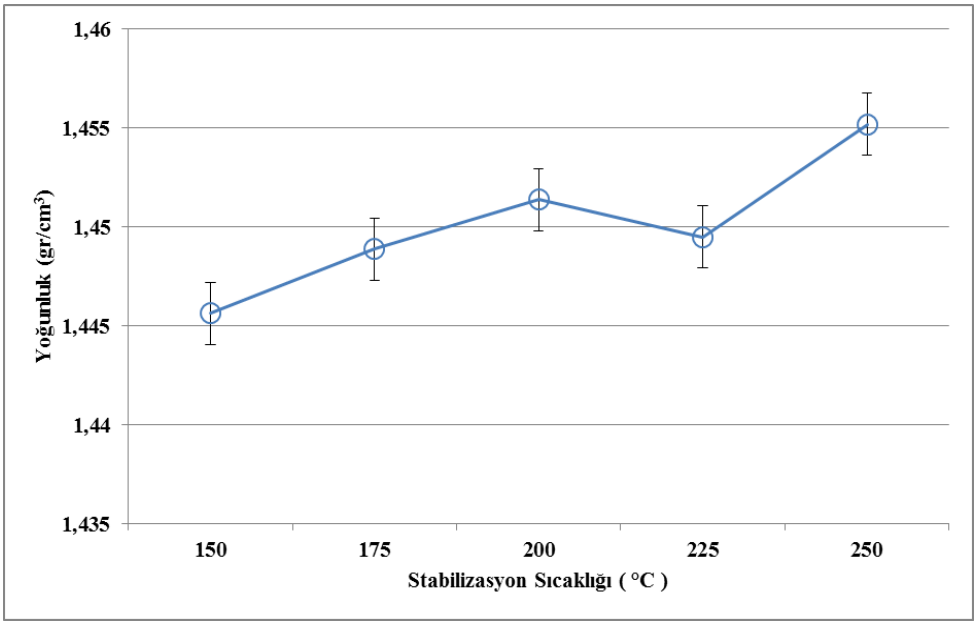
IR sonuçları fosforik asit-borik asit işleminin dehidratasyon reaksiyonlarında katalist (hızlandırıcı) rolünü üstlendiğini göstermiştir. Borat (BO_4) ve fosfat (PO_4) gruplarını içeren borfosfatın oluşumu düşük sıcaklıklarda çapraz bağların ve dehidratasyon reaksiyonlarının oluşumu arttırmıştır. Borfosfat (BPO_4) oluşumu aynı zamanda -CH_2OH gruplarını bloke ederek uçucu ürünlerin oluşumunu engellemiştir [32].

3.3.10. Yoğunluk Çalışması

% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem gören ve daha sonra stabilizasyon işlemi yapılan numunelerin yoğunluk değerlerini belirlemek amacı yoğunluk kolonu hazırlanmıştır.



Şekil 3.26. Stabilizasyon numuneleri için hazırlanan yoğunluk kolonu kalibrasyon grafiği



Şekil 3.27. % 3 fosforik asit- % 4 borik asit ile kimyasal işlem gören ve daha sonra stabilizasyon işlemi yapılan numunelere ait yoğunlukların stabilizasyon sıcaklıklarına göre değişimi

Tablo 3.11'de % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem gören ve daha sonra stabilizasyon işlemi yapılan numunelere ait yoğunluk değerleri gösterilmektedir.

Tablo 3.11. Stabilizasyon numunelerinin kolondaki yükseklikleri ve yoğunluk değerleri

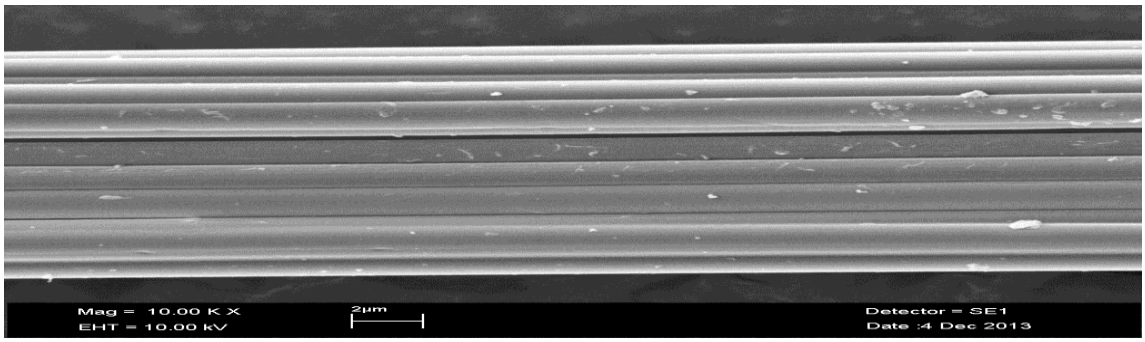
Stabilizasyon numunelerinin yükseklik değerleri (cm)					
	150 °C	**175 °C**	**200 °C**	**225 °C**	**250 °C**
1	21,70	20	21	20,6	17,7
2	22,2	20,6	21	21,3	20,4
3	23,2	21,8	21,2	22,6	21,2
4	23,5	22	21,4	23,1	21,3
5	23,7	22,1	21,6	23,3	22,6
6	24,2	22,7	22,2	23,5	23,7
7	25,2	23,6	22,4	23,6	
8	25,4	23,7	23		
9	23	25,3	23,2		
10	23,2	25,4	24		
Ortalama	23,53	22,72	22,1	22,5714	21,15
Yoğunluk (g/cm^3)	**1,4456 ± 0,017**	**1,4489 ± 0,0807**	**1,4514 ± 0,038**	**1,4495 ±0,0171**	**1,4552 ±0,0545**

% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem gören ve daha sonra stabilizasyon işlemi yapılan numunelerin yoğunlukları stabilizasyon sıcaklığına göre değişimini gösteren grafik Şekil 3.27'de gösterilmiştir. Yoğunluk çalışmalarına ait sonuçlar termal stabilizasyon işleminde sıcaklığın artması ile numunelere ait yoğunluk değerlerinin arttığını göstermektedir. Ham viskoz rayonun yoğunluğu 1,5025 g/cm^3 iken stabilizasyon numunelerin yoğunluk değerleri stabilizasyon sıcaklığına bağlı olarak 1.445-1.455 g/cm^3aralığında değişim göstermektedir.

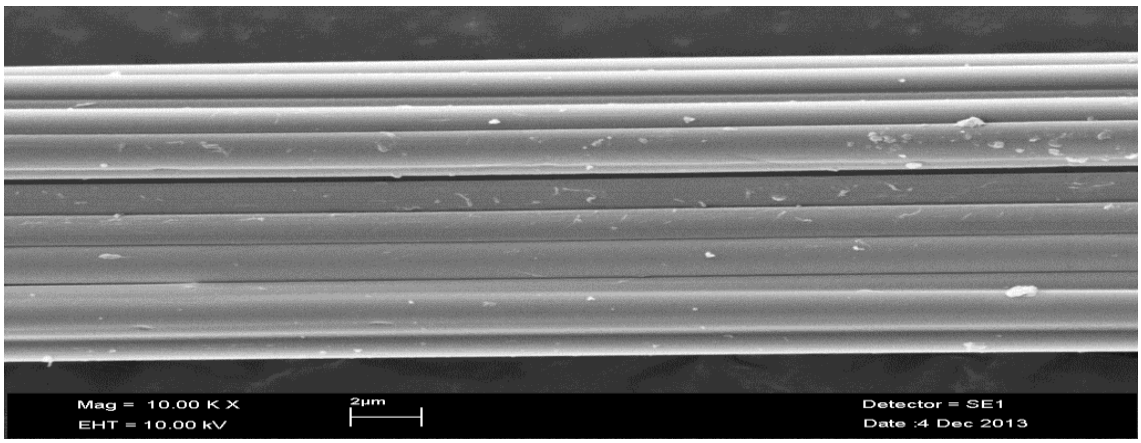
3.3.11. SEM Çalışması

% 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş olan ham viskoz rayon numunelerinin termal stabilizasyon aşamasından sonra 250 °C'lik numunenin SEM çalışması yapılmıştır. 250 °C'de termal stabiliteyi sağlayan numuneye ait SEM görüntüleri x5000 ve x10000 büyütme oranları ile Şekil 3.28'de verilmiştir.

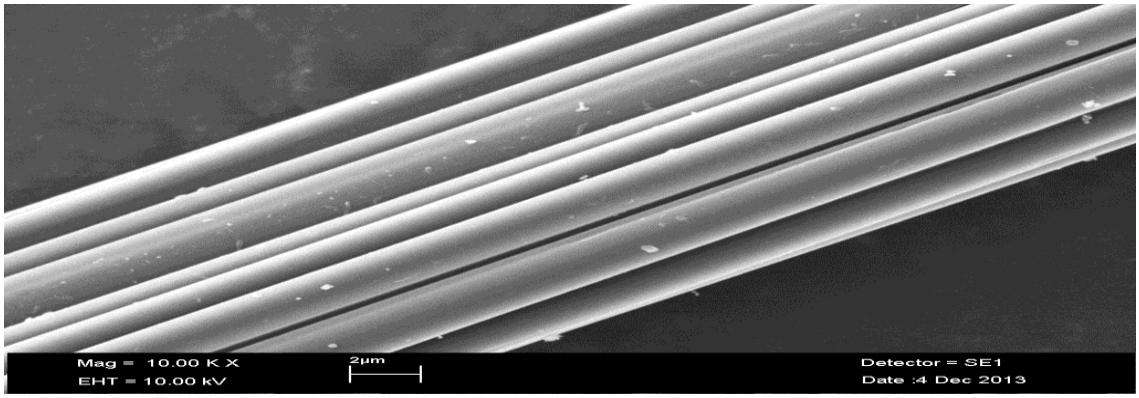
a



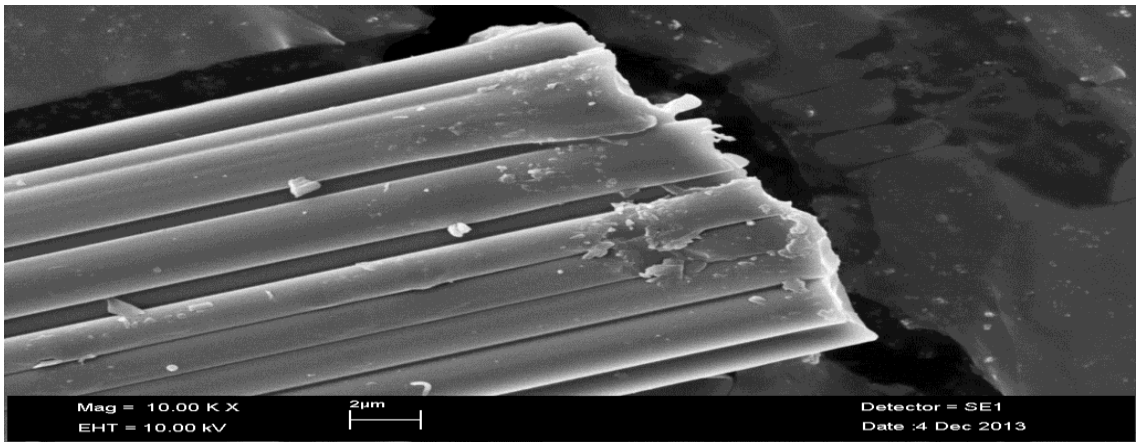
b



c



d



Şekil 3.28. 250 °C'lik numuneye ait SEM görüntüleri; (b,d) **x10000**; (a,c) **x5000**.

Verilen görüntülerden de anlaşıldığı gibi ham viskoz rayon da görülen pile yapısının stabilizasyon numunesinde de görülmektedir. Bu termal stabilizasyon aşamasında numunenin fiziki yapısını koruduğunu ve kesit yapısında pek fazla bir değişikliğe izin vermediğini göstermektedir. Ayrıca numunenin yüzeyinde yer yer kimyasal madde kalıntılarını görebilmek mümkündür. Life ait yüzey görüntülerinde son derece pürüzsüz ve net bir görüntü analizinin ortaya çıkmasında hem ham maddenin kendi özelliğinden hem de kimyasal işlem sonrası stabilizasyon sıcaklık oranının yavaş olmasından kaynaklandığını söylemek mümkündür. Böylelikle lifin yüzeyine ait fiziki yapısı korumuş olmakla birlikte karbonizasyon aşamasında daha düzgün lif yapısı elde edilebilirliği sağlanmış olmaktadır.

3.4. % 3 Fosforik asit - % 4 Borik Asit Setine Ait Karbonizasyon Çalışmaları

Karbonizasyon işleminden sonra elde edilen numunelerin gerek fiziksel gerekse yapısal değişimlerinin analizleri yapılmıştır. 250 °C'de 30 dakikalık stabilizasyon numunesinin 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C'de 30 dakika bekletme sürelerinde yapılan karbonizasyon aşamasından sonrası yapılan analiz yöntemleri aşağıda sıralanmıştır. Karbonizasyon sonrası yapılan testlerin analizlerinde karbon lif üretimi için yeterli derecede stabilizasyonu sağlayan 250 °C'lik numuneye göre kıyaslayarak yapılmıştır.

1- İplik Numara Tayini
2- Lif Çapı Belirleme
3- Mukavemet
4- X-RD
5- Raman
6- Yoğunluk
7- SEM

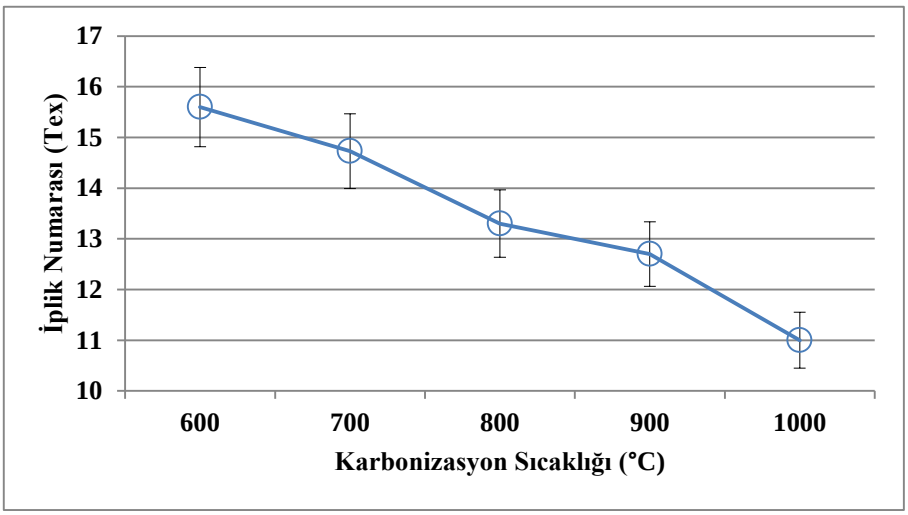
3.4.1. İplik Numara Tayin

Fosforik asit-borik asit ile kimyasal işlem gördükten sonra 250 °C sıcaklıklarda 30 dakika işlem gören numunenin 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C'de 30 dakikalık karbonizasyon numunelerinin iplik numara değerleri tex cinsinden Tablo 3.12'de ve Şekil 3.29'de verilmiştir. Her numune için kullanılan uzunluk değeri 6 m'dir

Tablo 3.12. Karbonizasyon numunelerinin iplik numaraları

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	**İplik Numarası (Tex)**	**250 °C 30 dk. Numuneye Göre İplik Numarasındaki Değişim (%)**
600	15,6	27,7
700	14,73	31,7
800	13,3	38,3
900	12,7	41,1
1000	11	49,0

Tablo 3.12'de ve Şekil 3.29'de görüldüğü gibi karbonizasyon sıcaklığının artması ile numunelerin iplik numaralarında da azalma meydana gelmekte. Karbonizasyon sıcaklığının artması ile meydana gelen bu azalmayı 250 °C stabilizasyon numunesinin yapısından kısmen de olsa hala uzaklaşmamış olan CO, CO_2 gibi uçucu gazlar ve su buharının yapıdan uzaklaşması ile meydana gelen dehidratasyon reaksiyonları olabilmektedir. Bunun dışında karbonizasyon reaksiyonları sırasında karbon dışındaki elementlerin özellikle hidrojen ve oksijen esaslı bileşikler (CO, CO_2, H_2O, H_2) ortamdan uzaklaşarak iplik numarasında azalmalara neden olmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucu 250 °C stabilizasyon numunesine göre 1000 °C sıcaklıkta yapılan karbonizasyon sırasında iplik numarası 21,57 tex 'den 11 tex'e düşmüştür. Yaklaşık olarak iplik numarasında % 49 azalma meydana gelirken bu oran ham viskoz rayona göre % 66 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.29. Karbonizasyon numunelerine ait iplik numara değişim grafiği

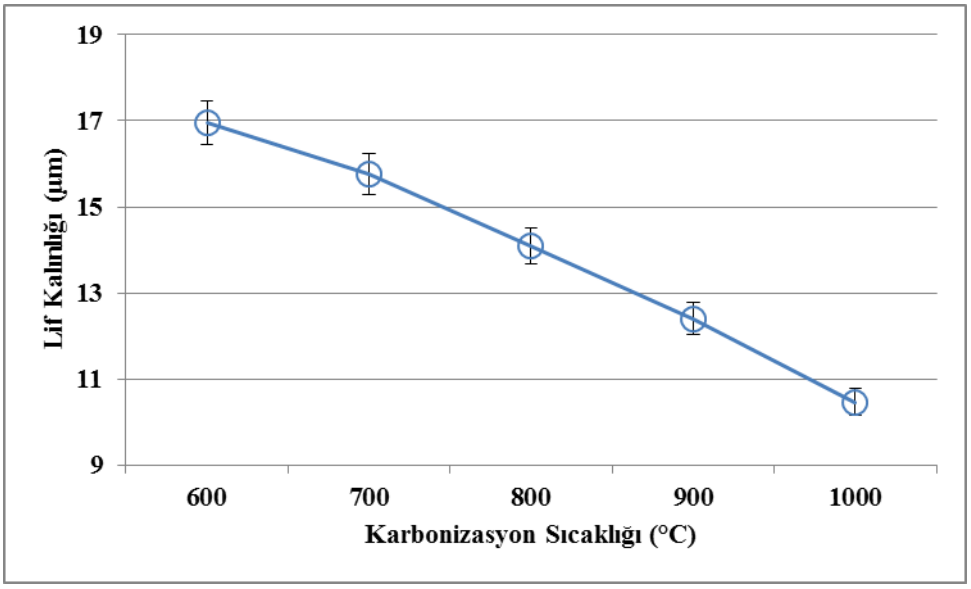
3.4.2. Lif Kalınlığı Belirleme

250 °C sıcaklıklarda 30 dakika işle gören stabilizasyon numunesinin 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C'de 30 dakikalık karbonizasyon işleminden sonra lif kalınlığı mikrometre (μ) cinsinden Tablo 3.13'de ve Şekil 3.30'da verilmiştir. Ayrıca her numuneye ait lif kalınlık değerlerinin verileri ve resimleri ayrı bir şekilde 3. bölümün sonunda verilmiştir.

Tablo 3.13. Karbonizasyon numunelerinin lif kalınlık değerleri

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	**Lif Kalınlığı (μm)**
600	16,96
700	15,76
800	14,09
900	12,4
1000	10,47

Karbonizasyon numunelerinin lif kalınlıkları karbonizasyon sıcaklığının artması ile daha önce de belirttiğimiz 250 °C stabilizasyon numunesinin yapısından kısmen de olsa hala uzaklaşmamış olan CO, CO_2 gibi uçucu gazlar ve su buharının yapıdan uzaklaşması sonucu meydana gelen dehidratasyon reaksiyonları ile karbonizasyon reaksiyonları sırasında karbon dışındaki elementlerin özellikle hidrojen ve oksijen esaslı bileşikler (CO, CO_2, H_2O, H_2) ortamdan uzaklaşarak lif kalınlığının azalmasına neden olmaktadır. Bununu dışında borik asit ile fosforik asit tek başlarına veya bileşikleri (bor-fosfat) ortamdan uzaklaşarak ağırlık kaybına neden olabilirler. Gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucu lif kalınlığı 17,92 μm'den 10,47 μm'ye düşmüştür. Yaklaşık olarak lif kalınlığında 250 °C stabilizasyon numunesine göre % 41 azalma meydana gelirken bu oran ham viskoz rayona göre % 56 olarak belirlenmiştir.

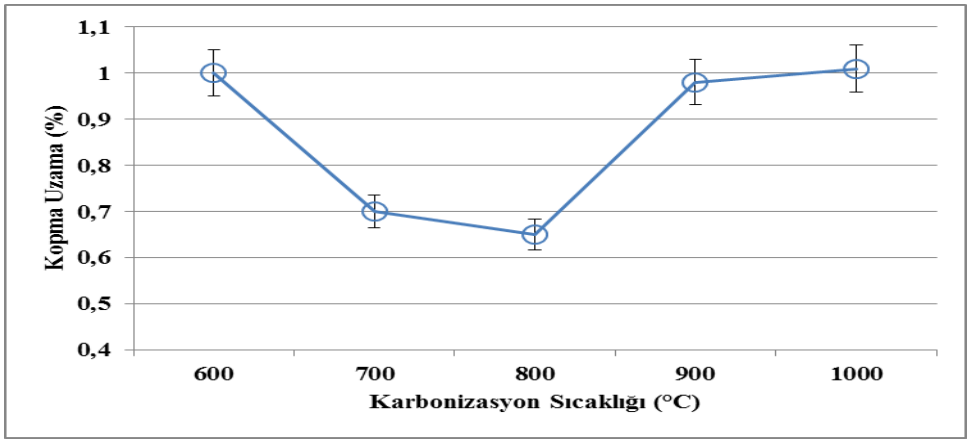


Şekil 3.30. Karbonizasyon numunelerine ait lif kalınlığı değişim grafiği

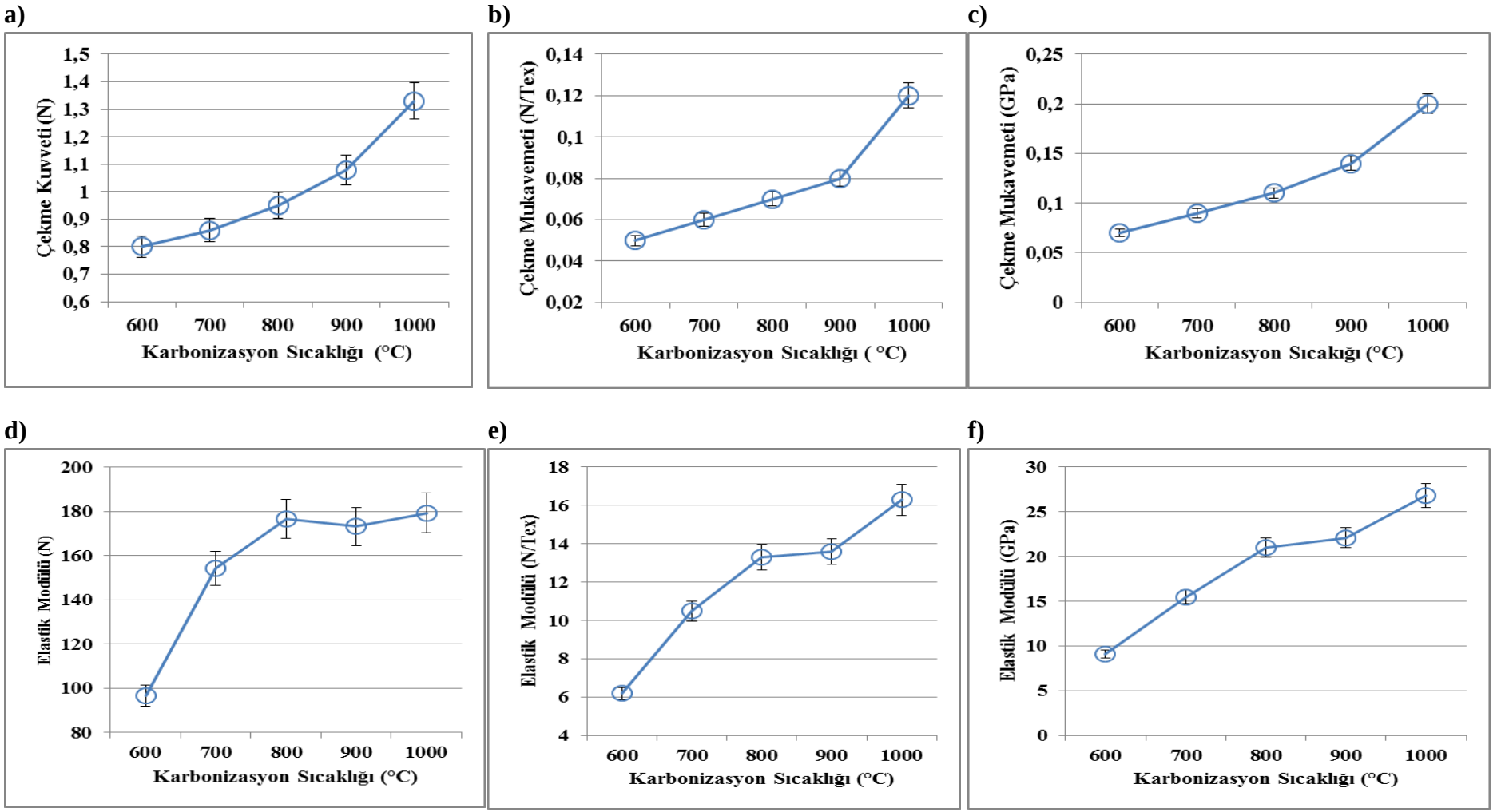
3.4.3. Mukavemet Çalışması

Fosforik asit-borik asit ile kimyasal işlem gördükten sonra 250 °C sıcaklıklarda 30 dakika işle gören numunenin 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C'de 30 dakikalık karbonizasyon numunelerinin mukavemet değerlerine ilişkin grafikler Şekil 3.31 ve 3.32'de verilmiştir. Ayrıca her numuneye ait mukavemet değerlerinin verileri ve resimleri ayrı bir şekilde 3. bölümün sonunda verilmiştir.

Aşağıda Şekil 3.31'de karbonizasyon numunelerine at mukavemet testlerinde kopma uzama değerlerinin oluşturduğu grafik verilmiştir. Yine bu numunelere ait çekme kuvveti ve elastik modül grafikleri Şekil 3.32'de sıralı olarak N, N/Tex ve GPa birimleri cinsinden verilmiştir.

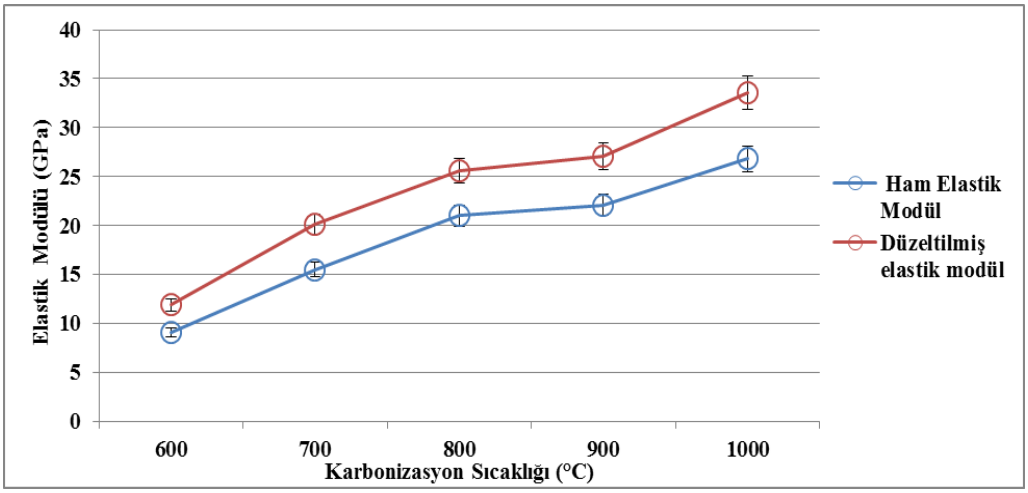


Şekil 3.31. Karbonizasyon numunelerine ait kopma uzama değişim grafiği



Şekil 3.32. Karbonizasyon numunelerine ait mukavemet grafikleri (a) N, (b) N/Tex, (c) GPa biriminden Çekme Kuvveti ve (d) N, (e) N/Tex, (f) GPa biriminden Elastik Modül grafikleri

Karbon liflerine ait mukavemet çalışmalarından elde edilen elastik modül değerini Şekil 3.32-f'de vermiştik. Ancak elde edilen karbon liflerinin sıcaklıkla beraber fiziksel yapılarında da değişimler meydana geldiğini daha önce söylemiştik. Numunelere ait gözenekli yapıların oluşması lifin yapısında değişimlere yol açmaktadır. Bunların başında elastik modül değeri hesaplanırken bu değer hesaba katılarak karbon liflerin elastik modül değerleri tekrar hesaplanmaktadır. Bu hesaplamada kullanılacak olan denklem ise 2. bölümde verilen denklem 2.9 'dur.

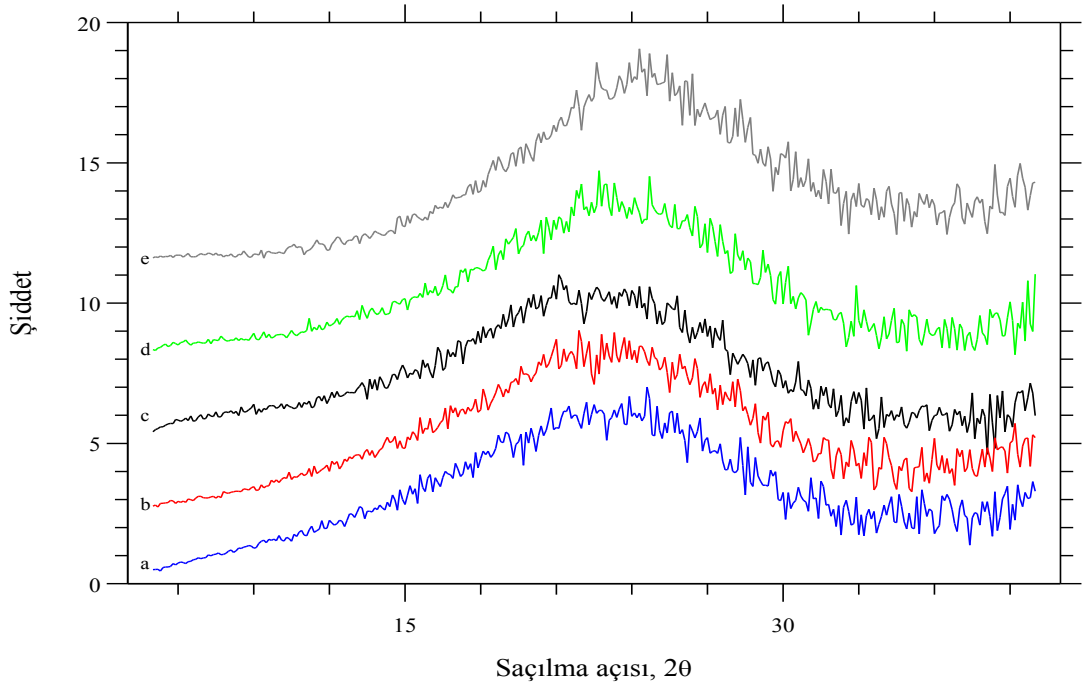


Şekil 3.33. Ham elastik modül değeri ve düzeltilmiş elastik modül değeri gösterimi

Şekil 3.33'den de anlaşılacağı üzere porozite değerinin elastik modül değerlerinin normlleşmesi yönünde bir etki yaptığı görülmektedir. Bu etkiyi karbon lifin yapısında oluşturdurduğu gözekli yapı sonucu daha elastik bir yapının kazanmasına neden olması ile açıklayabiliriz. Karbon liflerinin elastik modül değerlerinin yorumlanmasında karbon lifine ait olan porozite değerinin hesaba katılmadan değerlendirilmesi o life ait elastik modül değerlendirmlerinin eksik olacağını düşünülmektedir.

3.4.4. XRD Çalışması

Fosforik asit-borik asit ile kimyasal işlem gördükten sonra 250 °C sıcaklıklarda 30 dakika işle gören numunenin 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C'de 30 dakikalık karbonizasyon numunelerinin mukavemet değerlerine ilişkin grafikler aşağıda Şekil 3.34'de verilmiştir.



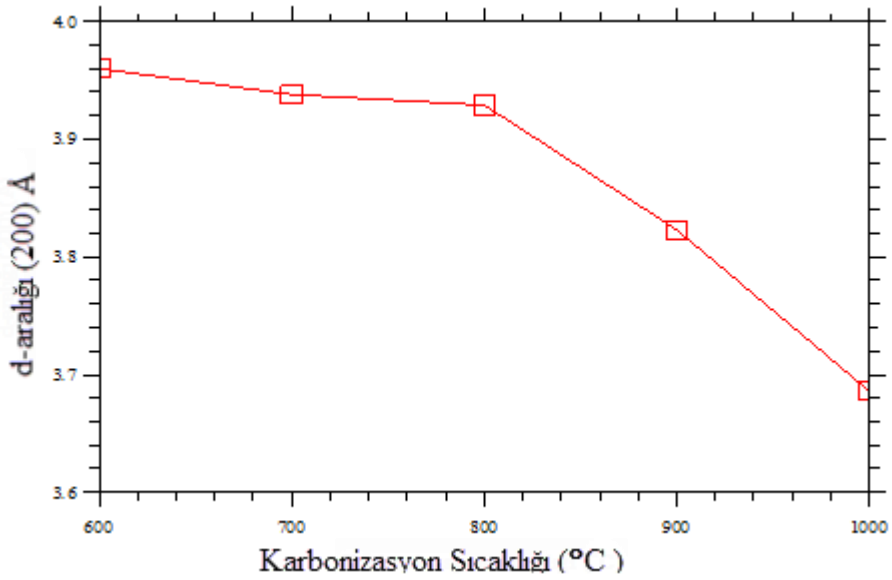
Şekil 3.34. Karbonizasyon numunelerinin XRD çalışması; (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C; (d) 900 °C; (e) 1000 °C.

Şekil 3.34'de görüldüğü gibi karbonizasyon numunelerinin yapılan XRD çalışmalarında karbonizasyon sıcaklığının artması ile numunelere ait piklerde gittikçe sivrileşme meydana gelmektedir. Karbonizasyon numunelerinde meydana gelen bu sivrileşmeyi aromatik yapıda sıcaklığın artması ile tabakaların daha da birbirine yaklaşarak sıkı bir grafit tabaka düzlemi oluşturduğunu söyleyerek açıklayabiliriz. Yapılan XRD çalışmalarında piklerin analizlerinden Bragg denklemi (Denklem 2.1) kullanılarak grafit katmanları arası d-aralığı hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra piklere ait yarı-yükseklik genişliği ve denklem 2.4 kullanılarak kristalite yüksekliği hesaplamaları yapılmıştır. Bu yapılan hesaplamalara ait veriler Tablo 3.14'de verilmiştir

Tablo 3.14. Karbonizasyon numunelerinin x-rd çalışmalarının pik çözümlemeleri

Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	**2θ (200) açısı**	**d-aralığı (200) Å**	**Yarı-yükseklik genişliği (°)**	**L_C (200) Å**	**$L_{C(200)}/d_{200}$ Grafen Katman Sayısı**
600	22,43	3,960	14,82	6,08	1,535
700	22,56	3,938	14,67	6,14	1,560
800	22,61	3,929	14,38	6,26	1,593
900	23,247	3,823	13,16	6,85	1,792
1000	24,12	3,686	11,49	7,86	2,130

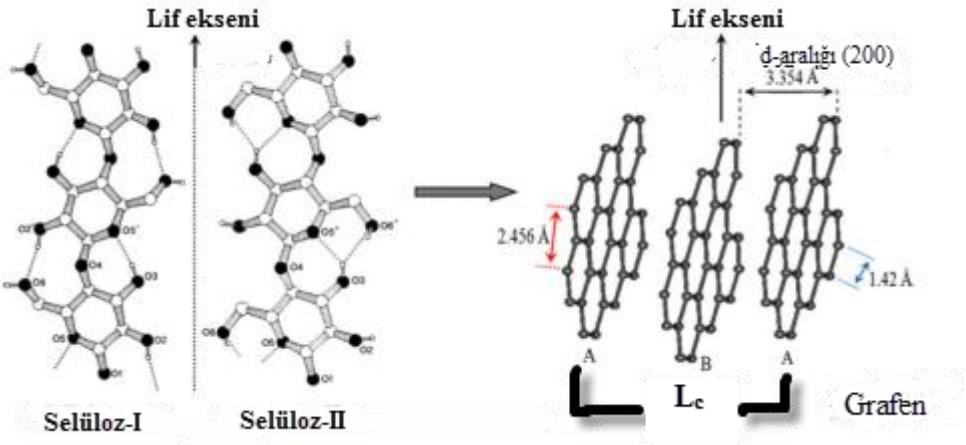
Tablo 3.14'de ki verilere ve Şekil 3.35'deki grafiğe bakıldığında karbonizasyon sıcaklığının artması ile d-aralığının giderek azaldığı görülmektedir. Bu grafit katmanların birbirine giderek yaklaştığını bizlere göstermektedir.



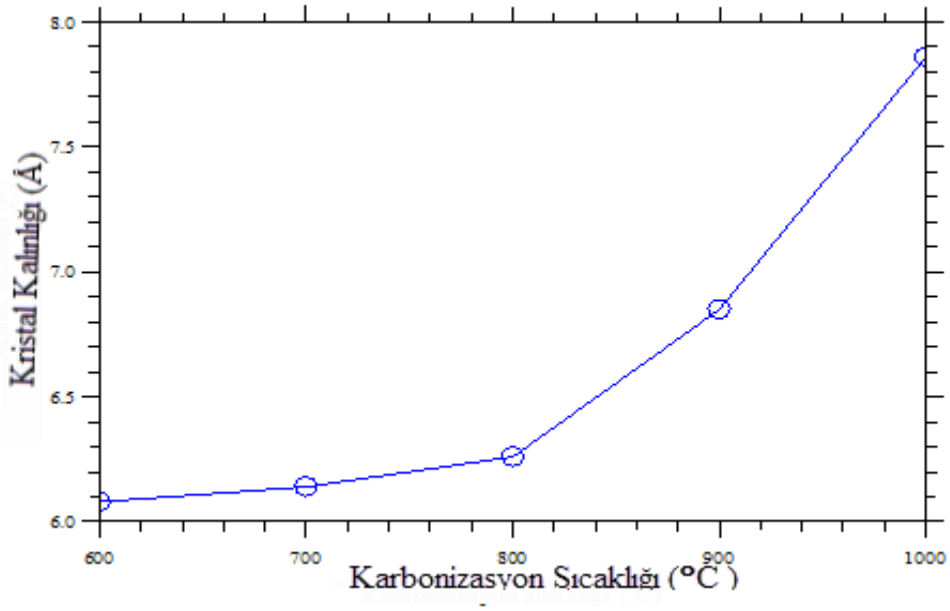
Şekil 3.35. Karbonizasyon numunelerine ait d-aralığı grafiği

Bunun yanı sıra yarı yükseklik genişliğinin de karbonizasyon sıcaklığının artması ile azalması piklerde daha da sivri bir pik oluşumunun gözlendiğini göstermektedir. Bu da pik ne kadar sivri olur ise oluşan karbon kristal tabakalarında o kadar çok sayıda grafit tabakası bulunmaktadır. Ayrıca Tablo 3.14'de verilen L_C değeri ise karbon lifinin yapısındaki kristalite yüksekliği hakkında bize bilgi vermektedir. Burada kristal tabakaların kalınlığı karbonizasyon sıcaklığının artması ile artmaktadır. Daha önce Şekil 1.5'de açıkladığımız gibi L_C değeri $L_C < 50$ Å ise oluşan karbon yapısının amorf bir karbon yapı meydana getirdiğini söylemiştik. Bu bilgi ışığı altında bizim yaptığımız çalışmalarda hem sıcaklık faktörü hem de kimyasal işlemlerin bu duruma etki ettiğini söyleyebiliriz. 1000 °C üzerindeki karbonizasyon sıcaklıklarının kullanılması L_C değerinin daha da yüksek değerlere ulaşmasına neden olacaktır.

Şekil 3.36 L_C değerinin kristal katmanına nasıl etki yaptığını açıklamaktadır. Bu şekilde L_C değerinin ne kadar kristal tabakanın yüksekliğini verdiği görülmektedir. Bu durumda L_C değeri içerisine ne kadar fazla kristal katman girer ise oluşan yapının kristal yapısının o kadar yüksek grafitleşme gösterdiğini söylemek mümkün olacaktır.



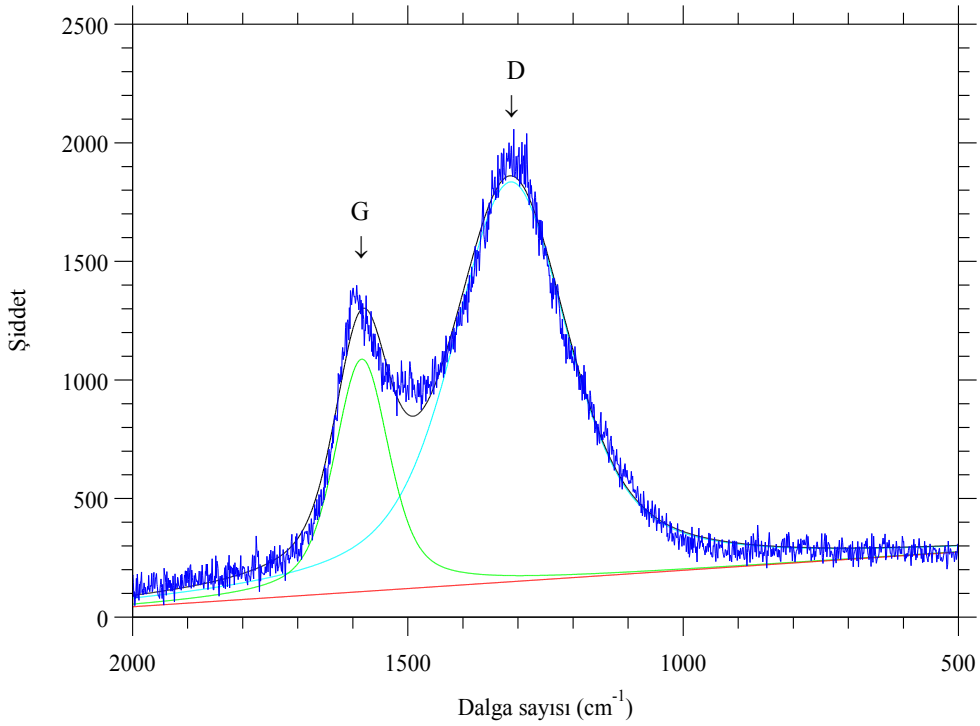
Şekil 3.36. Selüloz-I ve II'nin kristal yapıları [24]



Şekil 3.37. Karbonizasyon numunelerine ait kristal kalınlık grafiği

3.4.5. Raman Çalışması

Karbon liflerinin yapılarını daha detaylı inceleme açısından ve yapıda oluşan halkalı yapıların durumunu daha iyi analiz etmek amacı ile Raman spektrumları kullanılmıştır. Karbon liflerinin yapılan Raman çalışmasında 1000 °C'lik numunenin elde edilen grafiği Şekil 3.38'de ve tüm karbon liflerin Raman çalışmasının pik analizlerinden elde edilen I_G ve I_D değerleri Tablo 3.15'da verilmiştir. Diğer numunelere ait grafikler bu bölümün sonunda ayrıca verilmiştir.



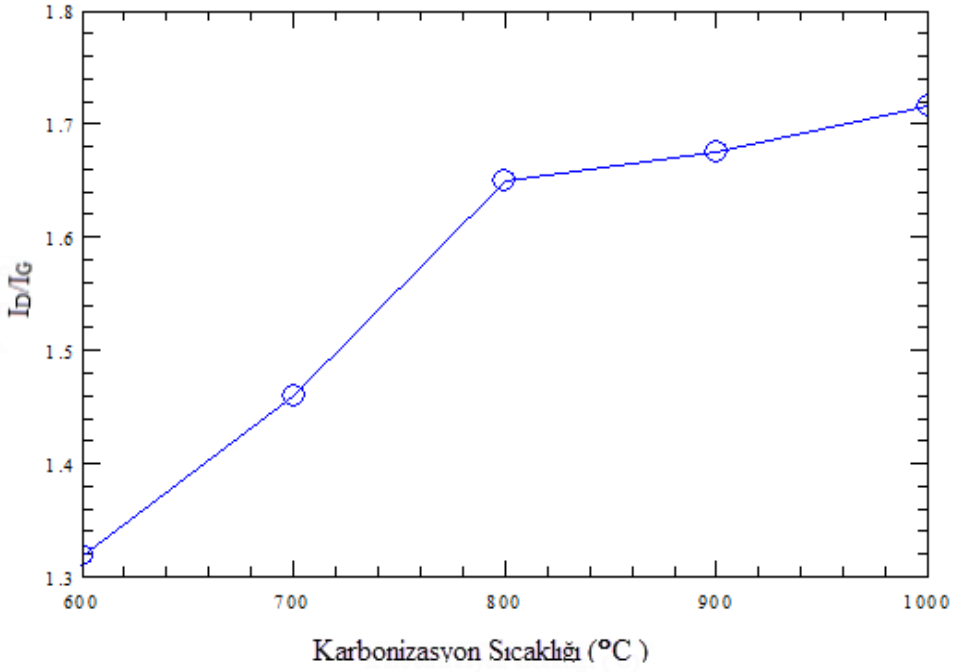
Şekil 3.38. 1000 °C'lik numuneden elde edilen Raman grafiği

Karbon liflerinin 1600 cm^{-1} civarındaki bölgede C=C halkalı yapısına dönüşümünden daha önceden bahsetmiştik Yapılan çalışmada 2000-500 cm^{-1} dalga sayısı arasındaki C=C halkalı bileşiğinin varlığını daha detaylı inceleme olanağı sağlamış ve elde edilen Raman grafiklerinde kristal yapıları temsil eden iki pik mevcut olduğunu bize göstermiştir. Bu piklerden birincisi 1800-1500 cm^{-1} arasındaki bölgede görülmekte olup düzenli grafit katmanlarından oluştuğu düşünülmektedir ve G-piki (Grafit) piki olarak bilinmektedir. Diğer Raman piki ise 1500-1000 cm^{-1} arasındaki bölgede görülmektedir ve düzensiz (amorf) grafit katmanlarından kaynaklandığı düşünülmektedir ve D-piki (düzensiz) piki olarak bilinmektedir. Genel olarak pik yükseklikleri elde edilen karbon lifi numunelerinde düzensiz grafit katmanlarının çoğunlukta olduğu ve düzenli grafit katmanlarının ise düşük oranda olduğunu göstermektedir. I_D/I_G oranı değerleri elde edilerek numunelerin yapısındaki değişimler karakterize edilmektedir. Eğri analizlerinden sonra elde edilen I_D/I_G oranı değerleri Tablo 3.15'da ve Şekil 3.39'de gösterilmiştir.

Tablo 3.15. Karbonizasyon numunelerinin Raman grafiklerinden elde edilen I_D/I_G oranları

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	**I_D(1325)**	**I_G (1585)**	**I_D/I_G**
600	1493,5	1132,6	1,319
700	1721,7	1178,9	1,460
800	1594,3	966,4	1,649
900	1742,6	1040,2	1,675
1000	1687,8	983,5	1,716

Tablo 3.15 ve Şekil 3.39'de görüldüğü gibi karbonizasyon sıcaklığının artması ile I_D/I_G'nin arttığı görülmektedir. Eğri analizleri sonucunda G-pik pozisyonları 1589 ile 1584 cm^{-1} arasında değişmiş olup sistematik bir azalma veya artma görülmemiştir. Aynı şekilde D-pik pozisyonları ise 1326 ile 1313 cm^{-1} arasında değişme göstermiş olup sistematik bir azalma veya artma göstermemiştir. 600 °C'den başlayarak 1000 °C'lik karbonizasyon numunesine kadar bu oranın artması yapıdaki düzensiz (amorf) grafit yapıların yüzeysel genişliğinin karbonizasyon sıcaklığının artması ile azaldığını göstermektedir. Raman spektrumları karbon liflerinin yüzeylerine ait bilgiler vermektedir. Bu sonuçlar karbon lifinin tamamına ait sonuçları vermemektedir. Literatürde Raman spektrumlarının sadece 100 μm derinliğe kadar etkili olduğundan bahsedilmektedir [26]



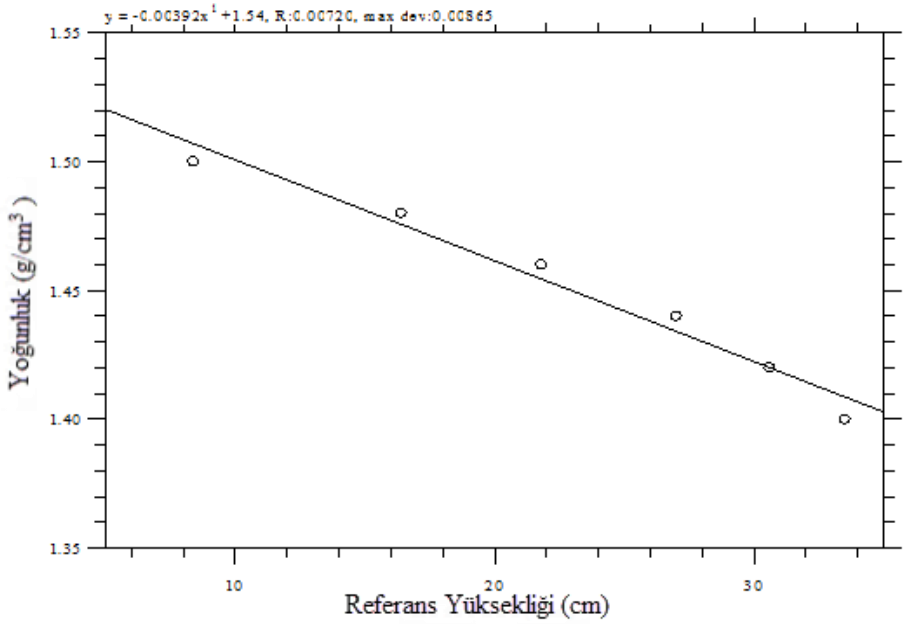
Şekil 3.39. Karbon liflerinin Raman grafiklerinden elde edilen I_D/I_G grafiği

3.4.6. Yoğunluk Çalışması

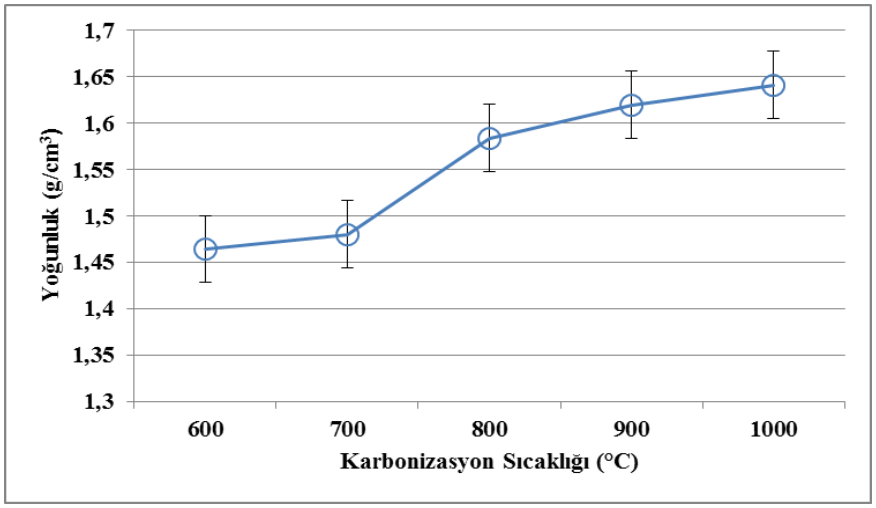
Stabilizasyon aşamasını tamamlayan numunenin belirtilen sıcaklıklarda karbonizasyon aşamasını tamamladıktan sonra elde edilen karbon liflerinin yoğunluk değerlerini belirlemek amacı ile yoğunluk çalışması yapılmıştır. Bu numunelerden 600 ve 700 °C için yoğunluk kolonu hazırlanmış ve kolona ait kalibrasyon grafiği Şekil 3.40'da verilmiştir. Diğer numuneler için yine yüzme tekniği kullanılarak belirli yoğunluklarda küçük yoğunluk kolonları hazırlanmıştır. Karbon liflerine ait yoğunluk değerleri Tablo 3.16'de verilirken bu değerlere ait grafikler Şekil 3.41'da verilmiştir.

Tablo 3.16. Karbonizasyon numunelerinin yoğunluk değerleri

	600 °C	**700 °C**	**800 °C**	**900 °C**	**1000 °C**
1	1,460	1,484	1,5840	1,621	1,64
2	1,464	1,481	1,5837	1,619	1,641
3	1,465	1,477	1,5842	1,625	1,642
4	1,468	1,479	1,5844	1,614	1,643
5			1,5842		1,642
Ortalama	**1,464**	**1,480**	**1,584**	**1,619**	**1,64**
Std. Sapma	0,8679	0,8421	0,6673	0,5976	0,7897



Şekil 3.40. 600 ve 700 °C karbon lifleri için hazırlanan yoğunluk kolonu kalibrasyon grafiği



Şekil 3.41. Karbon liflerine ait yoğunluk grafiği

Şekil 3.41'den de anlaşıldığı gibi karbon liflerinin yapılan yoğunluk çalışmalarında karbonizasyon sıcaklığının artması ile beraber karbon liflerinin de yoğunluk değerlerinde artış gözlenmektedir. Çalışma neticesinde 1000 °C'deki karbon lifinin yoğunluğu 1,64 g/cm^3 olarak bulunmuştur.

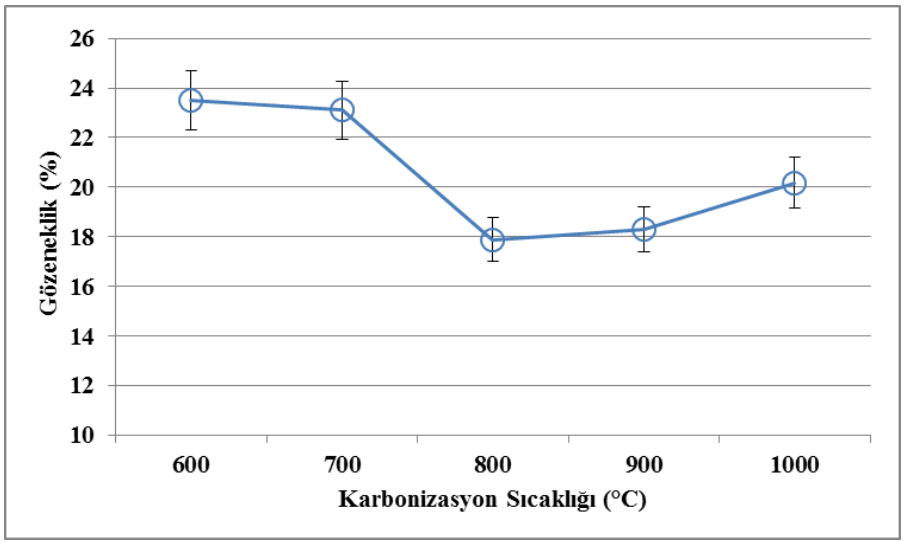
3.4.7. Porozite (gözeneklik) Değerinin Belirlenmesi

Ham viskoz rayon lifinin yaş çekim yöntemi ile üretildiğini daha önceki bölümlerde anlatılmıştır. Çözeltiden çekme yönteminde lif koagulasyon banyosundan çıkarken akabinde sıcak buhar yardımı ile yapıdaki çözücünün lif yapısından uzaklaştırılması lifin iç kısımlarında dışarı çıkan kütle transferi neticesinde yer yer boşluklar meydana getirmektedir. Bu boşluklar yapıda gözenekleri meydana getirmektedir. Liflerin yapısında meydana gelen bu poroziteli yapıyı karbonizasyon aşamasında meydana gelen kütle transferi de eklenmektedir.

Oluşan bu gözenekli yapı nihai ürünün mekanik özellikleri üzerine doğrudan katkı yapmaktadır. Özellikle elastik modül değeri bu gözenekli yapıdan etkilenmektedir.

Aşağıdaki Şekil 3.42 karbon liflerinin karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak porozite değerini vermektedir. Bu değerlerin elde edilmesinde denklem 2.8. kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekilde de görüldüğü gibi 600-800 °C'leri arası sıcaklığın artması ile porozite değerinde düşüş meydana gelirken 800 °C'den sonra porozite değerinde yükselme meydana gelmektedir.



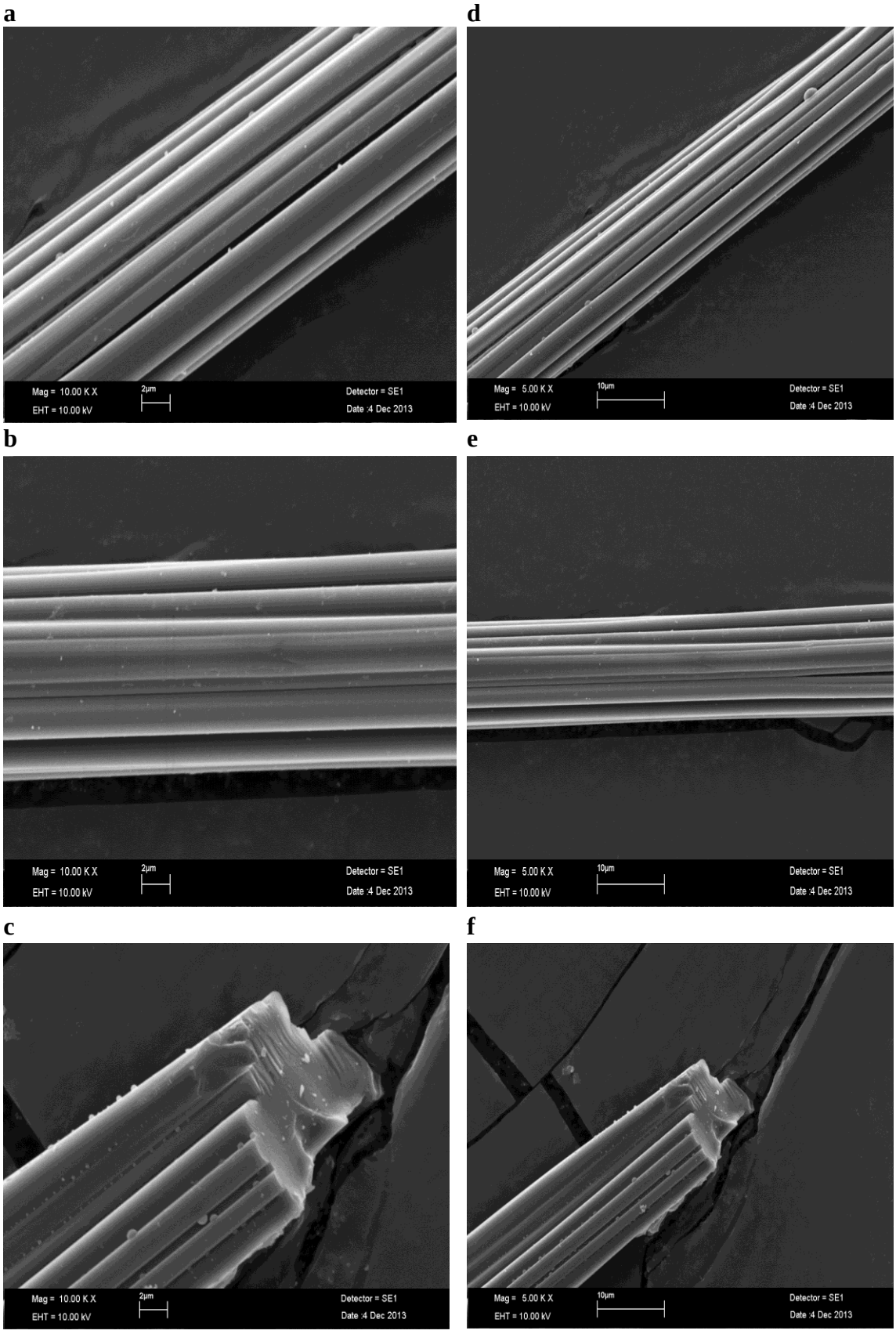
Şekil 3.42. Karbon liflerinin porozite grafiği.

3.4.8. SEM Çalışması

Stabilizasyon aşamasını tamamlayan numunenin belirtilen sıcaklıklarda karbonizasyon aşamasını tamamladıktan sonra elde edilen karbon liflerinin yüzey görüntülerini görmek ne gibi değişimin meydana geldiğini saptamak amacı ile SEM çalışması yapılmıştır. Karbon liflerinin SEM görüntüleri 2. bölümde anlatılan bilgiler doğrultusunda yapılmıştır. 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C için ayrı ayrı 2000, 5000 ve 10000 büyütme oranları ile çalışılmıştır.

Aşağıdaki Şekil 3.42'de 1000 °C'deki karbon lifinin SEM görüntüleri detaylı olarak verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde karbon lifinin yüzey fiziki yapısı olarak ham viskon rayonuna çok yakındır. Bu demek oluyor ki karbonizasyon sıcaklığının kontrollü ve yavaş olması yüzeydeki istenmeyen yapı bozulmalarını da engellemiş olmaktadır. Böylelikle oluşan nihai ürünün fiziki yapısındaki sağlamlık karbon lifini daha da ayrıcalıklı kılmaktadır.

Ayrıca 600, 700, 800 ve 900 °C'deki karbon liflerinin SEM görüntüleri bu bölümün sonunda detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 3.43. 1000 °C karbon lifinin SEM görüntüleri; (a, b, c) **x10000**; (d, e, f) **x5000**

4. BÖLÜM
TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Tartışma ve Sonuçlar

Selüloz esaslı karbon lif üretimi için yapılan bu çalışmada oksijenli ortamda stabilizasyon işlemi ile asal gaz (i.e. azot) ortamında karbonizasyon işlemleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar termal stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarında sıcaklığın en etkili parametre olduğunu göstermiştir.

Ham viskoz rayon lifine termal stabilizasyon işleminden önce kimyasal işlem olarak % 3 fosforik asit - % 4 borik asit karışımında oda sıcaklığında 30 dakika boyunca emdirme işlemi yapılmıştır. Oluşturulan çözeltinin pH değeri 1,51 iken yoğunluk değeri 1,031g/cm^3 olarak belirlenmiştir. Yapılan kimyasal işlemin selüloz halkalarının yapısında bulunan birincil hidroksil (CH_2OH) grubunu bloke ederek stabilizasyon aşamasında katran oluşumunu engellediği ve halkalı yapıya müsait bir yapı meydana getirdiği bilinmektedir. Ayrıca yapılan kimyasal işlemin karbon lif üretimini hızlandırdığı anlaşılmıştır.

Kimyasal işlem sonrasında gerçekleştirilen stabilizasyon işlemi selüloz liflerine termal kararlılık özelliğini kazandırmak ve yüksek karbonizasyon sıcaklıklarına dayanımı artırmak için yapılmaktadır. Kimyasal ve termal stabilizasyon işlemleri sırasında numuneler moleküler yönlenme özelliğini kaybetmemeleri için gergin bir şekilde metal çerçevelere sarılmıştır. Burada yapılan gerdirme işlemi liflerin büzüşmelerini engellemektir. Moleküler yönlenmenin kaybedilmemesi stabilizasyon ve karbonizasyon aşamaları sırasında numunelere ait mekanik özelliklerin kaybedilmemesini sağlamaktadır. Liflerin stabilizasyon işlemi 150, 175, 200, 225 ve 250 °C olmak üzere 5 farklı stabilizasyon sıcaklıklarında 30 dakikalık bekletme sürelerinde, 1 °C/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Burada farklı sıcaklıkların kullanılmasında numunelerde meydana gelen renk değişimleri önemli bir rol oynamıştır. Bu aşamada

lifin tamamen karbon siyahı olması hedeflenmiştir. Daha sonra alev testi stabilizasyon işleminin sağlanmasında bize ön değerlendirme olanağı sağlamıştır. Stabilizasyon numunelerine DSC, TGA, FT-IR, X-RD, mukavemet, yoğunluk, iplik numara ve lif kalınlık testleri yapılmıştır.

Stabilizasyon işlemlerinden sonra elde edilen numunelerin stabilizasyon sıcaklıklarının artması ile iplik numara ve lif kalınlık değerlerinde azalma olmuştur. Bu azalmaların stabilizasyon işleminde yapısal değişimlerin meydana gelmesi ile selüloz yapısında madde kaybı olduğunu göstermektedir. Madde kayıpları su buharı, CO ve CO_2 ile karakterize edilmektedir. Gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucu lif kalınlığı 24,06 µm'den 17,92 µm'ye düşmüştür. Yaklaşık olarak lif kalınlığında ham numuneye göre 250 °C sıcaklıkta yapılan stabilizasyon numunesinde lif kalınlığında % 25,5 azalma meydana gelmiştir. Gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucu iplik numarası 32,4 tex'den 21,57 tex'e düşmüştür. Yaklaşık olarak iplik numarasında ham numuneye göre 250 °C sıcaklıkta yapılan stabilizasyon numunesinde % 33,5 azalma meydana gelmiştir.

Yoğunluk çalışmalarına ait sonuçlar termal stabilizasyon işleminde sıcaklığın artması ile numunelere ait yoğunluk değerlerinin arttığını göstermektedir. Ham viskoz rayon lifinin yoğunluğu 1,5025 g/cm^3 iken stabilizasyon numunelerin yoğunluk değerleri stabilizasyon sıcaklığına bağlı olarak 1.445-1.455 g/cm^3 aralığında değişim göstermektedir.

Stabilizasyon numunelerine uygulanan testlerde stabilizasyon sıcaklığının 150 °C'den 250 °C'ye artması ile mekanik özelliklerde azalma olduğu gözlemlenmiştir. 7,3 N olan ham numunenin çekme mukavemet değeri 250 °C'deki stabilizasyon numunesinde 1,64 N'a düşmüş, % 10,6 olan ham numunenin kopma uzama değeri 250 °C'deki stabilizasyon numunesinde % 4,7'ye düşmüş ve 9,22 GPa 250 °C'deki stabilizasyon numunesinde 6,1 GPa'a düşmüştür. Bu değerler selüloz halkaları arasında görülen hidrojen köprülerinin stabilizasyon sırasında yok olması ile kristal yapının amorf yapıya dönüşmesi sonucu mekanik özelliklerin kaybedildiğini göstermektedir.

Stabilizasyon işleminden sonra numunelere ait DSC çalışmalarından elde edilen termogramlarda 328 °C'de ham numunede görülen bozunma pikinin stabilizasyon sıcaklığının artması ile beraber hem pik altındaki endotermik alanın kaybolduğu hem de bozunma pikinin sıcaklığında 214 °C'ye doğru azalma görülmektedir. 250 °C'lik

numunede bozunma pikinin tamamen yok olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuç numunenin yanmaya karşı direnç kazandığını göstermektedir.

Stabilizasyon numunelerinin TGA çalışmalarından elde edilen termogramlarda stabilizasyon sıcaklığının artması ile numunelerin karbonlaşma verimlerinin de artığı görülmektedir. TGA termogramlarında 1000 °C sıcaklığa ait en yüksek karbonlaşma verimi % 48'lik karbonlaşma oranı ile 250 °C'lik numuneye aittir. Bu sonuç karbonizasyon öncesi yapılan stabilizasyon işleminin ne kadar faydalı olduğunu göstermektedir.

X-ışını difraktogramlarının eğri analizleri stabilizasyon sıcaklığının fonksiyonu olarak X-ışını dönüşüm indisi ve faz oranlarının belirlenmesinde yararlı olmuştur. X-ışını difraktogramlarında stabilizasyon sıcaklığının 150 °C'den 250 °C'ye artması ile kristal yapının giderek kaybolduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar, stabilizasyon sıcaklığının artması ile amorflaşma reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermektedir. $1\bar{1}0$ ve 020 yansımalarının stabilizasyon sıcaklıklarının artması ile giderek kaybolması, muhtemelen stabilizasyon boyunca meydana gelen amorflaşma işleminin meydana gelmesi ile kafes yapısının çökmesi ile izah edilmektedir. Stabilizasyon sıcaklığının 150 °C'den 250 °C'ye artmasıyla birlikte kristalin yapı önce ara faz olan parakristalin yapıya ve daha sonra da amorf faza dönüşmektedir. Termal stabilizasyon sıcaklığının artması ile beraber kristalin faz oranı % 44,53'den % 0'a düşerken, amorf faz oranı % 55,47'den % 100'e artmaktadır. Bunlara ek olarak, $1\bar{1}0$, 110 ve 020 yansıma şiddetlerinin X-ışını Dönüşüm İndeksi hesaplamaları da yapılmıştır.

Test yöntemlerinden elde edilen sonuçlar 250 °C'de 30 dakika bekletme süresine sahip stabilizasyon numunesinin karbon lif üretimi için uygun olduğuna karar verilmiştir. Bu numune daha sonra belirtilen parametreler doğrultusunda karbonizasyon işlemine alınmıştır.

Karbonizasyon işlemi stabilizasyonu sağlamış numunenin 600, 700, 800, 900 ve 1000 °C'lerde 30 dakika bekletme süreleri ile 2 °C/dakika ısıtma adımlarında gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının artması ile numunelerde hem mekanik olarak hem de yapısal olarak bir iyileşmenin meydana geldiği yapılan test sonuçlarından anlaşılmıştır.

Karbonizasyon işlemlerinden sonra elde edilen numunelerin iplik numara ve lif kalınlık değerlerinin artan karbonizasyon sıcaklıklarının artmasına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Bu azalmaların karbonizasyon işleminde yapısal değişimlerin meydana gelmesi ile yapıdan uzaklaşmaların devam ettiğini göstermektedir. Bu yapısal uzaklaşmalarını su buharı, CO ve CO_2 oluşturmaktadır. Gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucu lif kalınlığı 17,92 μm'den 10,47 μm'ye düşmüştür. Yaklaşık olarak iplik numarasında 250 °C'lik numuneye göre 1000 °C sıcaklıkta yapılan karbonizasyon numunesinde lif kalınlığı % 41 azalma göstermiştir. Gerçekleşen bu reaksiyonlar sonucu iplik numarası 21,57 tex 'den 11 tex'e düşmüştür. Yaklaşık olarak lif kalınlığında 250 °C'lik numuneye göre 1000 °C sıcaklıkta yapılan karbonizasyon numunesinde % 49 azalma meydana gelmiştir.

Yoğunluk çalışmalarına ait sonuçlar karbonizasyon işleminde sıcaklığın artması ile numunelere ait yoğunluk değerlerinin arttığını göstermektedir. 250 °C'lik stabilizasyon numunesinin yoğunluğu 1,455 g/cm^3 iken karbonizasyon numunelerin yoğunluk değerleri karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak 1,464-1,64 g/cm^3 aralığında değişim göstermiştir.

Karbonizasyon numunelerine ait mekanik özellik değerlerinde sıcaklığın artması ile özellikle çekme mukavemet değerinde değişimler meydana gelmiştir. 250 °C'deki stabilizasyon numunesinin çekme mukavemeti değeri 1,64 N iken 1000 °C'deki karbonizasyon numunesinde 1,33 N, %4,7 olan 250 °C'deki stabilizasyon numunesinin kopma uzama değeri 1000 °C'deki karbonizasyon numunesinde % 1.1'e düşmüş ve 6,1 GPa olan 250 °C'deki stabilizasyon numunesinin elastik modül değeri 1000 °C'deki karbonizasyon numunesinde 26,8 GPa olmuştur.

Karbonizasyon numuneleri üzerinde yapılan XRD çalışmalarından elde edilen difraktogramlarda karbonizasyon sıcaklığının artması ile numunelere ait piklerde gittikçe sivrileşme meydana gelmektedir. Karbonizasyon numunelerinde meydana gelen bu sivrileşme azda olsa kristalleşme olarak yorumlanmıştır. Yapılan XRD çalışmalarında piklerin analizlerinden Bragg denklemi kullanılarak grafit katmanlar arası d-aralığı hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra piklere ait yarı-yükseklik genişliği ve kristal yüksekliği hesaplamaları yapılmıştır. Karbonizasyon sıcaklığının artması ile d-aralığının giderek azaldığı görülmektedir. Bu grafit katmanların karbonizasyon

sıcaklığının artması ile birbirine giderek yaklaştığını göstermektedir. Burada kristal tabakaların kalınlığı karbonizasyon sıcaklığının artması ile artmaktadır. Daha önce de açıklandığı gibi L_C (grafit düzlemlerinin oluşturduğu kristal kalınlığı) değeri $L_C < 50$ Å ise oluşan karbon yapısının amorf bir karbon yapı meydana getirdiği gösterilmişti. 1000 °C sıcaklıkta yapılan karbonizasyon işlemi sonunda elde edilen karbon lif numunesine ait L_C değeri 7,86 Å olarak hesaplanmıştır.

Karbonizasyon numunelerine ait Raman çalışmalarından elde edilen spektrumlarında 2 pik görülmektedir. Bunlardan birincisi 1800-1500 cm^{-1} arasındaki bölgede olan düzenli grafit katmanlarından kaynaklanan G-piki (Grafit) diğeri ise 1500-1000 cm^{-1} arasındaki bölgede olan düzensiz (amorf) grafit katmanlarından kaynaklandığı düşünülen D-piki (düzensiz) olarak görülmektedir. Genel olarak pik yükseklikleri elde edilen karbon lifi numunelerinde düzensiz grafit katmanlarının çoğunlukta olduğu ve düzenli grafit katmanlarının ise düşük oranda olduğunu göstermektedir.

Ham viskoz rayon lifinin üretim aşamasında lif yapısı içerisinde kütle transferlerinden dolayı yer yer gözenekli yapının meydana geldiği bilinmektedir. Bu gözenekli yapının karbonizasyon aşamalarında elde edilen karbon lifin elastik modül değeri üzerine etki ettiği anlaşılmıştır. Bundan dolayı karbon liflerinin elastik modül değerlerinin düzeltilmesi gerekmektedir. Yapılan düzeltme hesaplamalarında 1000 °C sıcaklıkta yapılan karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen karbon lifinin elastik modül değeri 33,6 GPa olarak belirlenmiştir.

Karbonizasyondan elde edilen numunelerin yüzey görüntülerini ve kesit yapılarındaki değişimleri gözlemlemek için yapılan Taramalı Elektron Mikroskop görüntülerinde tüm karbonizasyon numunelerin oldukça düzgün bir yüzey yapıya sahip ve ham maddenin sahip olduğu kesit biçimini korumuş olan bir karbon lif görüntü gözlemlenmiştir.

Ham viskoz rayon lifinin düz bir molekül zincir yapısından, yapılan hem stabilizasyon hem de karbonizasyon aşamasından sonra amorf yapıda halkalı bir grafit yapısı oluşumu sağlanmıştır. Bu özellik karbon liflerin yapısal özelliğini içermektedir. Daha fazla kristal yapılı karbon lif üretmek için daha yüksek karbonizasyon sıcaklıklarına çıkılması gerektiği anlaşılmıştır.

4.2. Öneriler

Bu çalışma sonunda verilen öneriler ile daha iyi sonuçlar elde edilmesi amaçlanmıştır.

Proje kapsamında kullanılan fosfor kaynağı olarak fosforik asit yerine diamonyum fosfatın (DAP) kullanılması tavsiye edilmektedir. DAP kullanımı daha yüksek bir pH değerine sahip çözelti oluşumuna katkı sağlarken mekanik özelliklerin daha da iyileşmesini sağlayacaktır.

Proje kapsamında kullanılan %4 borik asit yerine daha yüksek konsantrasyonların kullanımı tavsiye edilmektedir. Çözelti hazırlanırken sıcaklığın 40-50 °C civarında olması çözünmeyi kolaylaştıracaktır.

Karbonizasyon aşamasında gerçekleştirilen karbonizasyon sıcaklığı, bekletme süresi ve karbonizasyon ısıtma adımlarının nihai ürün özelliklerine doğrudan katkı yaptığı bilinmektedir. Bu nedenle karbonizasyon sıcaklığının imkân verdiği ölçülerde daha yüksek sıcaklıklara (1100-1200 °C) çıkılması daha iyi sonuçlar ortaya koyacaktır. Buna ek olarak karbonizasyon bekletme sürelerinin nihai ürün özelliğine doğrudan etki etmesi nedeniyle bekletme sürelerinde değişik değerler kullanılması çalışmanın en optimum düzeyde olmasına neden olacaktır. En son olarak ise ısıtma adımlarının karbon lif üzerine etkisinden dolayı daha yavaş veya daha hızlı bir ısıtma oranlarının çalışılması çalışmanın daha verimli bir şekilde gerçekleşmesine zemin hazırlayacaktır. Bu nedenlerden dolayı karbonizasyon işlemlerinde ısıtma hızlarının etkisi detaylı bir şekilde araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. **http://tr.wikipedia.org/wiki/karbon** (Erişim tarihi: Ocak 2014).

2. Turhan, E.,2011. 1X1 Rib Örgü Yapısındaki Karbon Elyaflardan Elde Edilen Kompozit Yapıların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. Uşak Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Uşak, 27 s.

3. Akgün, H., 2008. Poliüretan Karbon-Fiber Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 7 s.

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

5. Erdoğan, G., 2009. Türkiyede Üretilen Poliakrilonitril (PAN) Esaslı Akrlik Liflerinin Karbonizasyon Öncesi Oksidasyon Aşamasının Hızlandırılması Ve Karakterizasyonu. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 29 s.

6. Edison, T. A., 1880. Electric Lamp, U. S. Patent 223 898, Jan.1880.

7. Bortner M.J., 2003. Melt Processing of Metastable Acrylic Copolimer Carbon Precursor, Ph.D. Thesis, Dissertation Submitted to the Faculty of Virginia Polytechnic Institute end State University,

8. **http://www.hj3.com/pages/en/history.htm** (Erişim tarihi: Ocak 2014).

9. Hoque, A., Alam, M.K., Tibbets, G.G., 2001. Synthesis of catalyst particles in a vapor grown carbon fiber reactor. **Chemical Engineering Science, 56**(14): 4233-4243.

10. Bacon, R., Tang, M. M., 1964. Carbonizastion of cellulose fibers-II. physical property study, **Carbon 2** (3): 221-222.

11. Sundaram, S., 2010. Industrial garade carbon fiber-performance reinforcement of the Future. **International Fiber Journal, 25**(1): 10-18.

12. Seventekin, N., Öktem, T., Yaman, N., 2006. Karbon liflerinin üretimi, **Tektil ve Konfeksiyon Dergisi, 16**(3), 164-173.

13. Fourné, F., 1998. Synthetic Fibers. Hanser Verlag Publishers, Munich, 885 s.

14. Demirel, A., 2007. Karbon Elyaf Takviyeli Epoksi Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 29 s.

15. Aran, A., 1990. Elyaf Takviyeli Karma Malzemeler. T.C. İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi, İTÜ Rektörlük Ofset Atölyesi, 1420 s.

16. Chand, S., 2000. Review carbon fibers for composites, **Journal Of Metarials Science, 35**(6), 1303-1313.

17. Morgan, P., 2005. Carbon Fiber and Their Composites, CRC Press, Boca Raton, 1153 s.

18. Dunham, M.G., 1990. Stabilization of Polyacrylonitrile Carbon Fiber Precursors, Ph.D. Thesise, Clemson University, ABD. 87 s.

19. Bansal, R.C., Donnet, J.B., 1990. Carbon Fibers, M. Dekker, Michigan Üniversitesi, New York, 470 s.

20. Zoltek Carbon Fiber, (**http://www.zoltek.com**) (Erişim tarihi: Ocak 2014).

21. Fıtzer, E., Monacha, L.M., 1998. Carbon Reinforcements and Carbon/ Carbon Composites, Springer-Vertag, Berlin, 342 s.

22. Mehta, P., Monteiro, P.J.M., 2005. Concrete; Microstructure, Properties and Meterials, McGraw Hill Professional, ABD, 659 s.

23. Hearle, J.W.S., 2001. High Performance Fibres, İçinde; Lavin, J. G., Carbon Fibres, Cambridge, Woodhead Publishing, England, 329 s.

24. Dumanlı, A.G., Windle, A.H., 2012. Carbon fibres from cellulosic precursors; a review, **Journal Meterial Science, 47**(10): 4236-4250.

25. Liu, Y., Kumar, S., 2012. Recent progress in fabrication, structure and properties of carbon fibers, **Polymer Reviews. 52**(3-4), 234-258.

26. Escribano, R., Sloan, J.J., Siddique, N., Sze, N., 2001. Raman spectroscopy of carbon-containing particles. **Vibrational Spectroscopy. 26**(2): 179-186.

27. Karacan, İ., 2012. Termal stabilization of polyacrylonitrile fibers, Society of Plastics Engineers, Plastics Research Online, **(http://www.4spepro.org/pdf/003968/003968.pdf)** (Erişim tarihi: Ocak 2014).

28. Karacan İ., Erdoğan G., 2012. The effect of etlhylenediamine pretreatment on the moleculer structure of thermally stabilized polyacrylonitrile fibers before carbonization, **Polymer Engineering and Science, 52**(3): 467-480.

29. Rahaman, M., S., A., Ismail, A., F., Mustafa A., 2007. A review of heat treatment on polyacrylonitrile Fiber, **Polymer Değr. And Stabl., 92**:1421-1432.

30. Dokur, M., 2009. Karbon Fiber Esaslı Polimerik Matrisli Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 17 s.

31. Donnet, J.B., Wang, T.K., Peng, J.C.M, 1998. Carbon Fibers. Marcel Dekker, New York, A.B.D. 584 s.

32. Karacan, İ., Soy T., 2012. Structure and properties of oxidatively stabilized viscose rayon fibers impregnated with boric asid and phosphoric asid Prior to

carbonization and activation steps. **Journal Mater Science, 48**(5): 2009-2021.

33. Tang, M.M., Bacon,M., 1964. Carbonization of cellulose fibers-I. low temperature pyrolysis. **Carbon, 2**(3): 211-214.

34. Tunçel, K.Ş., 2012. Karbon Lif Üretimi Açısından Poliamid 66 (Nylon 66) Liflerinin Değerlendirilmesi ve Termal Stabilizasyon Aşamasının Yerine Getirilmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 2 s.

35. Lüleci, C., 2000. Karbon Lifleri, Yüksek Lisans Ders Ödevi, İzmir, 36 s.

36. Mortimer, C.E., 1993. Modern Üniversite Kimyası, Çağlayan Kitap Evi, İstanbul, 540 s.

37. Peng, S., Shao, H., Hu. X., 2003. Lyocell fibers as the precursor of carbon fibers, **Journal of Applied Polymer Science, 90**(6):1941-1947.

38. Kızılılgın, B., 2009. Çelik ve Karbon Lifli Harçların Sülfat Etkilerine Dayanıklılığının İncelenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 54 s.

39. Genç, G., 2008. Elyaf Sarma Yöntemiyle Üretilen Karbon Elyaf Kompozitlerde Ön Gerilme Parametrelerinin Elyaf ve Kompozit Mukavemetine Etkisi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktoran Tezi, İstanbul, 13 s.

40. Yaman, N., Öktem T., Seventekin, N., 2007. Karbon liflerinin özellikleri ve kullanım olanakları, **Tekstil ve Konfeksiyon, 17**(2): 90-95.

41. Balcı, H., 2006. Akıllı (Fonksiyonel) Tekstiller, Seçilmiş Kumaşlarda Antibakteriyel Abre ve Performans Özellikleri. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana 32 s.

42. Liu, R., Yu, H., Huang, Y., 2005. Structure and morfphology of cellulose in wheat straw, **Cellulose, 12**(7): 25-34.

43. Soy, T., 2012. Aktif-Karbonizasyon Öncesi Selüloz Esaslı Tekstil Malzemelerin Termal Kararlılığın Sağlanması ve Yapısal Özelliklerinin Araştırılması. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri 31s.

44. Başer, I., 1992, Elyaf Bilgisi. Marmara Yayınları, İstanbul, 179.

45. Tarakçıoğlu, I., 1979. Tekstil Terbiyesi ve Makineleri Cilt I. Ege Üniversitesi Matbaası 650.

46. Hochenberger, A., 2004. Tekstil Fiziği, Alfa Basım Dağıtım Ltd. Şti., İstanbul, 256 s.

47. Eichhorn, S.J., Young,R.J., Yeh, W.Y., 2001. Deformation process in regenerated cellulose fibers, **Tekstile Reseach Journals, 71**(2): 121-129.

48. Cuculo, J.A., Amınuddı_n, N. Frey, M.W. 2000. Solvent Spun Cellulose Fibers, Salem, D.R.(Editör), Structure Formation in Polymeric Fibers, Hanser, Munih, 328 s

49. Karacan, I., Soy, T., 2013. Enhancement of oxidative stabilization of vicose rayon fibers impregnated with ammonium sulfate prior to carbonization and activation steps, **Journal of Applied Polymer Science, 128**(2):1239-1249.

50. Karacan, I., Soy, T., 2013. Investigation of structure transformation taking place during oxidative stabilizaton of vikoz rayon precursor fibers prior to carbonization and activation, **Journal of Moleculer Structure 1041**(2): 29-38.

51. Klemm, D., Heublein, B., Fınk,H.P., Bohn, A., 2005. Cellulose Fascinating and Sustainable Raw Metarial, **Biopolymer Science 44**(22): 3358- 3393 s.

52. The Costume Gallery, (**www.costumegallery.com/Textiles/rayon.htm**) (Erişim tarihi: Ocak 2014).

53. Karacan, I., Benli, H., 2012. The rol of dry and wet ısothermal anealing treatment on the structure and the mechanical properties of isotactic polypropylene fiber. **Journal of Applied Polymer Science, 124**(4): 3037-3050.

54. Polimer Nedir?, (**http://www.polimernedir.com**), (Erişim tarihi: Ocak 2014).

55. Gündüz, R., 2002. İnstrümental Analiz. Gazi Kitabevi, Ankara, 1357 s.

56. **http://www.w3.gazi.edu.tr/karacan/enstrümental/IR%20Spektroskopisi.ppt** (Erişim tarihi: Ocak 2014).

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

58. Sarıkaya, Y., 2000. Fizikokimya, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Gazi Kitabevi, Ankara, 1099 s.

59. Boluk, Y.2005. Acid-base interaction and swelling of cellulose fibers in organik liquids. **Cellulose, 12**(8): 577-593.

60. Ardıç, Y., 2007. Selüloz liflerinin Farklı Şartlarda Fibrilleşme ve Yorulma Davranışlarının İncelenmesi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Bursa, 8 s.

61. Ertaş, H.O., 2013. 2-,3-,4- Nitrobenzoikasit Moleküllerinin Yapılarının Titreşim Spektroskopisi Yöntemi ile Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 12 s.

62. Günaydın, M. N.,2009. Rejenere selüloz lifler karakteristik özellikleri ve tekstilde kullanım alanları. **Tekstil ve Mühendis Dergisi Güncel Ek, 16**(2):75-78.

63. Morton W.E., Hearle J.W.S. 2008. Physical Properties of Textile Institute CRC Press, Woodhead Publishing Limited, England 12 s.

64. Kreteze, T., Jeler, S., Strand, S. 2002. Correlation betwen structure characteristics and adsopsion properties of regenerated cellulose fibers**, Materials Research Innovations 5**(6): 277-283.

65. Saçak M., 2002. Lif ve Elyaf Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara, 111 s.

66. Benli, H., 2008. Türkiye'de Üretilen Polipropilen Liflerin Üretim Parametreleri- Mekanik Özellikleri- Molekül Yapısı Arasındaki İlişkilerinin İyileştirilmesi. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 51 s.

67. Pearce, E.M., 1998. Handbook of Fiber Chemistry, (Eds: Lewin M.), Marcel Dekker, New York, 776 s.

68. Seventekin, N.,2003. Kimyasal Lifler, Ege Üniversitesi Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma-Uygulama Merkezi Yayını, İzmir, 134 s.

69. Su, C-I., Peng, C-C., Huang, P-H., Wang, C-H.,2003. Influence of pretreatment on phsical properties of oxidized rayon fabrics, **Textile Research Journal, 73**(5): 427-432 s.

70. Florence M. Ford, William P.H., 1949. U. S. Patent 2 524 783, Sept.1949.

71. Brunner, P.H., Robert, P.V., 1980. The significance of heating rate on char yield and char properties in the pyrolysis of cellulose, **Carbon, 18**(3): 217-224.

72. Tarakçıoğlu, I., 2000. Tekstil Terbiyesinde Yıkama Yöntemleri ve Makinaları, Ege Üniversitesi, Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi, Yayın No:4 Cilt:1, İzmir, 102 s.

73. Özgüney, A.T., Körlü A.K., Bahtiyar M.İ., Bahar, M., 2006. Viskon liflerinin fiziksel özellikleri ve makromolekülerüstü yapısı. **Tekstil ve Konfeksiyon**, **14**(2): 100-104.

74. Gurudatt, K., Tripathi, V.S., 1998. Studies on changes in morphology during carbonization and activation of pretreated viscose rayon fabrics, **Carbon, 36**(9): 1371-1377.

75. Bahar, M., 2006. Rejenere Selüloz Liflerindeki Kükürdün Sıcak ve Soğuk Boyamada Renk Değişimine Olan Etkisinin İncelenmesi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 200 s.

76. Jın, D., Huang, Y., Lıu, X., Yu, Y., 2004. The influencesof silicone finishes on thermooxidative stabilization of PAN precursor fibers, **Journal of Materials Science, 39**(10): 3365-3368.

77. Pator, A.C., Reinoso, F.R., Marsh, H., Martinez, M.A., 1999. preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. part I. carbonization Procedures, **Carbon, 37**(8): 1275-1283.

78. Zeng, F., Pan, D., Pan, N., 2005. Choosing the imprengnant by thermogravimetric analysis for preparing rayon- based carbon fibers, **Journal of Inorganik and Organometallic Polymer and Meterials, 15**(2): 261-267.

79. Plaisantin, H., Pailler, R., Guette, M., Pillot, J.P., Daude, G., Olry, P., 2006. Ex- cellulose carbon fibres with improved mechanical properties, **Journal of Materials Science, 41**(7): 1959-1964.

80. Anthony, J.M., Huntly, G.H., 1999. The absence of free hydroxyl groups in cellulose, **Cellulose,** 6(1): 89-91.

81. **http://taum.erciyes.edu.tr/iletisimy.html** (Erişim Tarihi: Ocak 2014).

82. **http://biltem.bozok.edu.tr/Cihazlar.aspx?Id=17**(Erişim Tarihi: Ocak 2014).

83. Edie, D.D., 1993. Carbon-Carbon Meterials and Compozites, (Eds: Buckley J.D.), Noyes Publications, New Jersey, U.S.A. 324 s.

84. Bourrat, X., Roche, E.J., Lavin, J.G., 1990. Structure of mesophaze pitch fibers, **Carbon, 28**(2-3): 435-446.

85. Burchell, T.D., 1999. Carbon Meterials for Advanced Technologies, Pergamon, Elsevier Science, Oxford, 540 s.

86. Oya, N., Johnson, D.J., 2001, Longitudinal compressive behaviour and microstructure of PAN- based carbon fibers, **Carbon , 39**(5): 635-645.

87. Zhang, X., Lu, Y., Xiao, H., Peterlik, H., Effect of hot stretching graphitizationon the structure of mechanical properties of rayon- based carbon fibers. **Journal of Materials Science, 49**(2): 673-684.

88. Karacan, İ., Erdoğan, G., 2012, Ferric chloride assisted thermal stabilizaton of polyacrylonitrile precursor fibers prior to carbonization, **Journal of Inorganic and Organometallic Polymer and Metarials, 22**(5): 1016-1027.

89. Yoneshige, K., Teranishi, H., 1971. U.S. Patent 3 322 489,Janu. 1971

90. **www.google.com.tr/search?q=karbon+fiber+inşaat+uygulamaları** (Erişim Tarihi Ocak 2014).

91. **http://www.costumegallery.com/** (Erişim Tarihi Ocak 2014).

92. **http://www.compositesworld.com/articles/market** (Erişim Tarihi Ocak 2014).

93. **http://www.zaman.com.tr/kadir-dikbas/karbon-elyaf-devri** (Erişim Tarihi Ocak 2014).

94. **http://www.hurriyet.com.tr/ekonomi** (Erişim Tarihi Ocak 2014).

95. Karacan, İ., Tunçel K.Ş.,2013. Termal stabilization of poly(hexamethylene adipamide) fibers in the presence of ferric chloride prior to carbonization. **Polymer Degradation and Stability, 98**(9): 1869-1881.

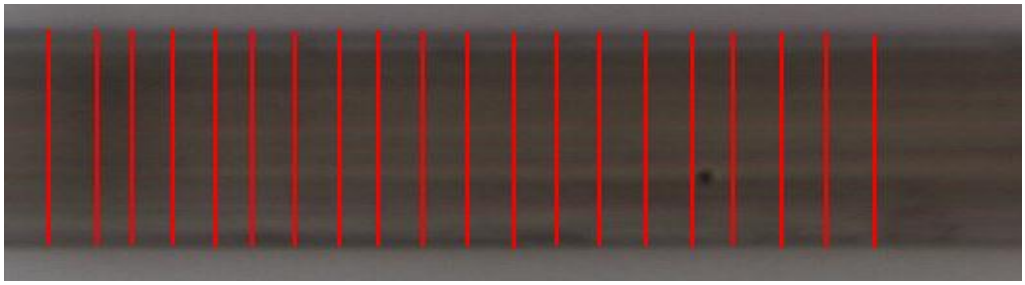
EKLER

EK-1

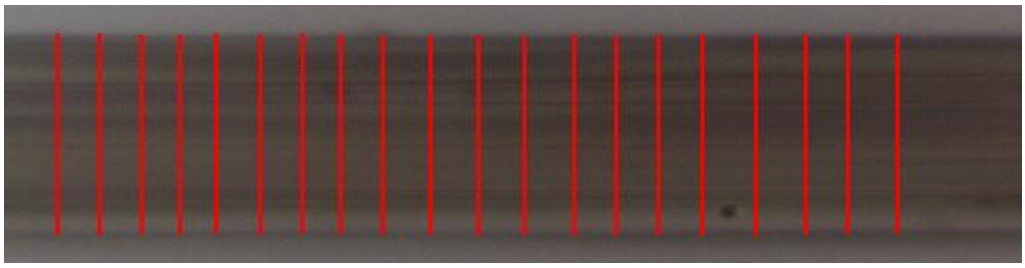
Stabilizasyon numuneleri ile ilgili ekler

Lif Çapı Verileri

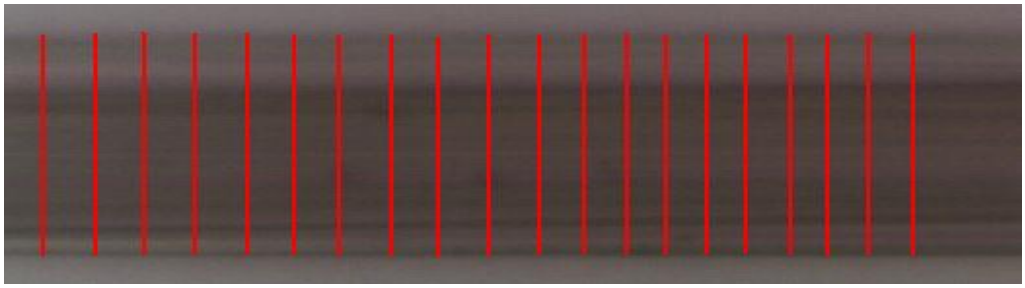
1. NUMUNE



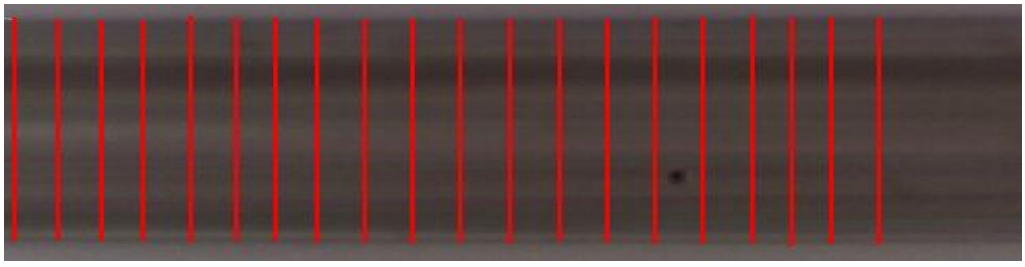
2. NUMUNE



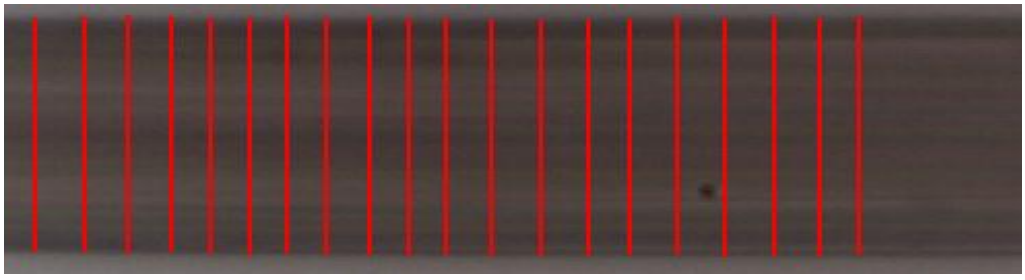
3. NUMUNE



4. NUMUNE



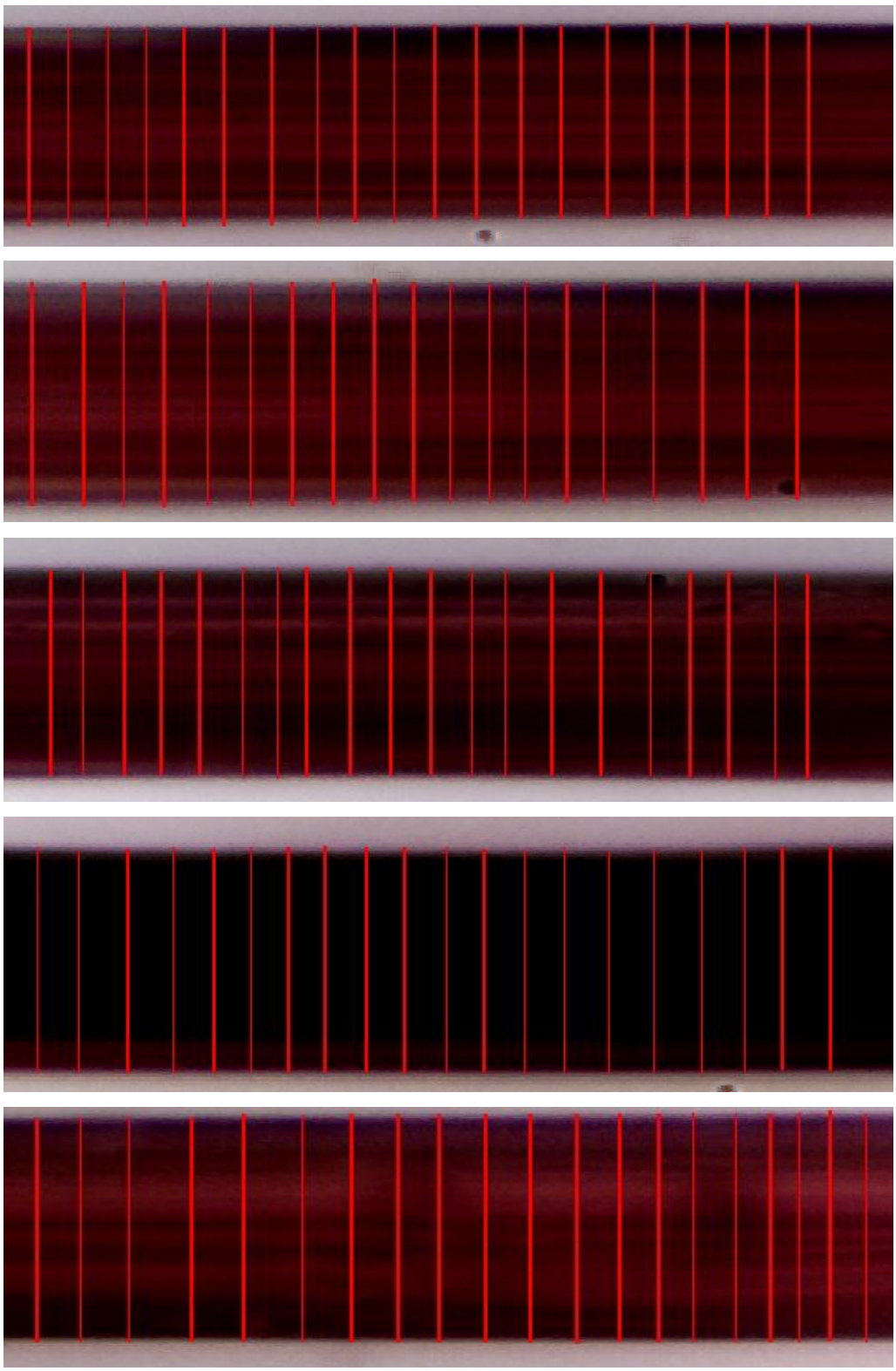
5. NUMUNE



Şekil 1. % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 150 °C 30 dk.'lık stabilizasyon numunesinin x40 büyütme ile lif kalınlık mikroskop görüntüleri

Tablo 1. % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 150 °C 30 dk.'lık stabilizasyon numunelerin x40 büyütme ile lif kalınlık mikroskop verileri

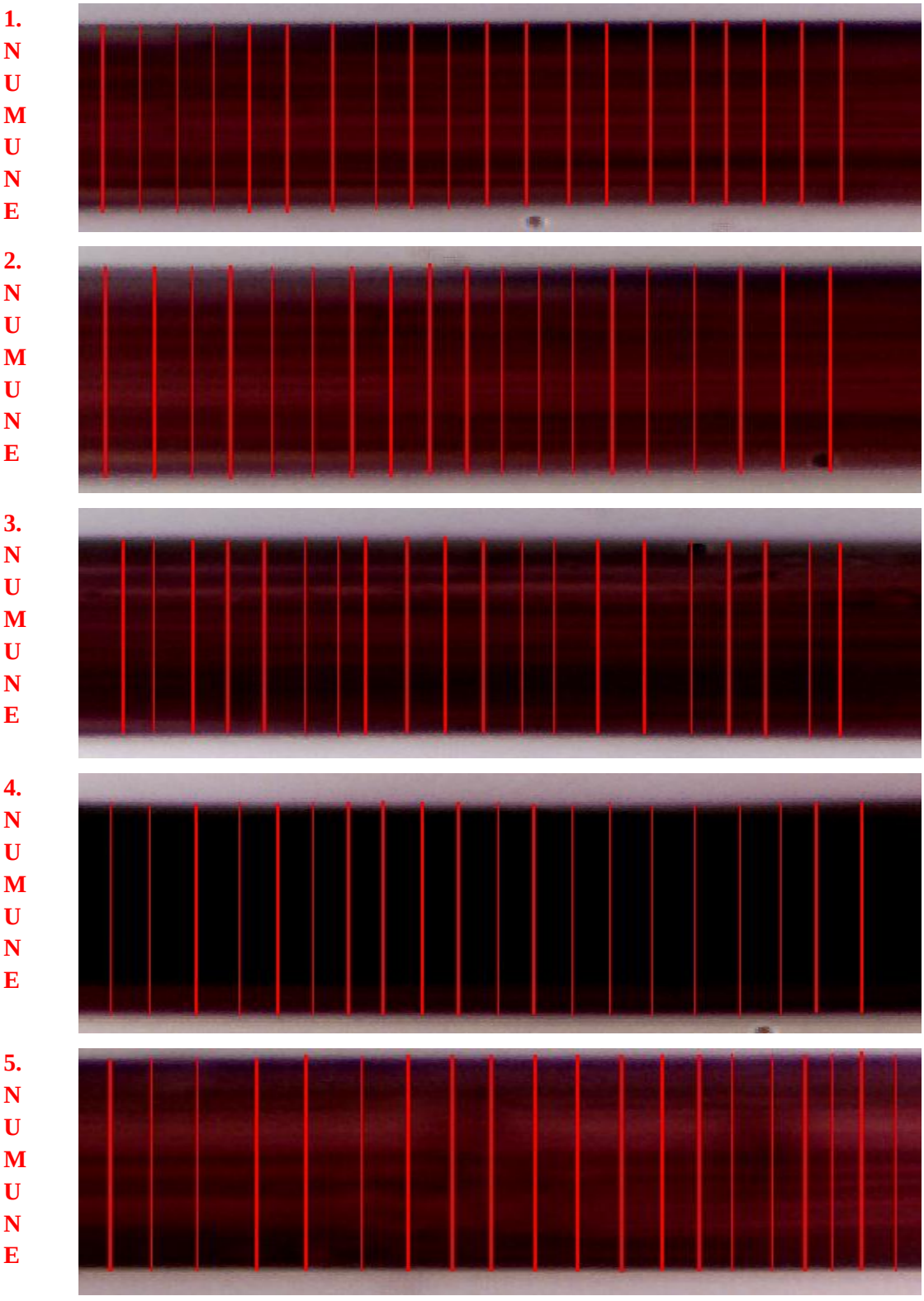
	1. NUMUNE	**2. NUMUNE**	**3. NUMUNE**	**4. NUMUNE**	**5. NUMUNE**
1	24,03	24,48	24,82	25,37	25,37
2	24,03	24,48	24,97	25,07	25,52
3	24,03	24,18	24,97	25,07	25,82
4	24,03	24,18	24,82	25,07	25,52
5	24,33	24,18	24,82	25,67	25,52
6	24,18	24,18	24,67	25,37	25,67
7	24,03	24,18	24,82	25,37	25,67
8	24,18	24,03	24,82	25,37	25,67
9	24,03	24,03	24,67	25,37	25,82
10	24,03	24,03	24,82	25,52	25,82
11	23,88	24,33	24,67	25,37	25,67
12	24,03	24,18	24,82	25,52	25,67
13	23,73	24,33	24,82	25,22	25,67
14	23,88	24,18	24,67	25,37	25,67
15	24,03	24,33	24,67	25,67	25,52
16	24,03	24,33	24,52	25,67	25,82
17	23,73	24,33	24,67	25,67	25,97
18	24,03	24,18	24,82	25,97	25,97
19	24,03	23,88	24,82	25,67	25,82
20	23,73	24,03	24,97	25,82	25,82
ORTALAMA	**24**	**24,20**	**24,78**	**25,46**	**25,7**
STD. SAPMA	**0,1507**	**0,1559**	**0,1179**	**0,2500**	**0,1584**
			GENEL ORT.		**24,829**
			GENEL STD. SAPMA		**0,0493**



Şekil 2. % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 175 °C 30 dk. ‘lık stabilizasyon numunesinin x40 büyütme ile lif kalınlık mikroskop görüntüleri

Tablo 2. % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 175 °C 30 dk.'lık stabilizasyon numunelerin x40 büyütme ile lif kalınlık mikroskop verileri

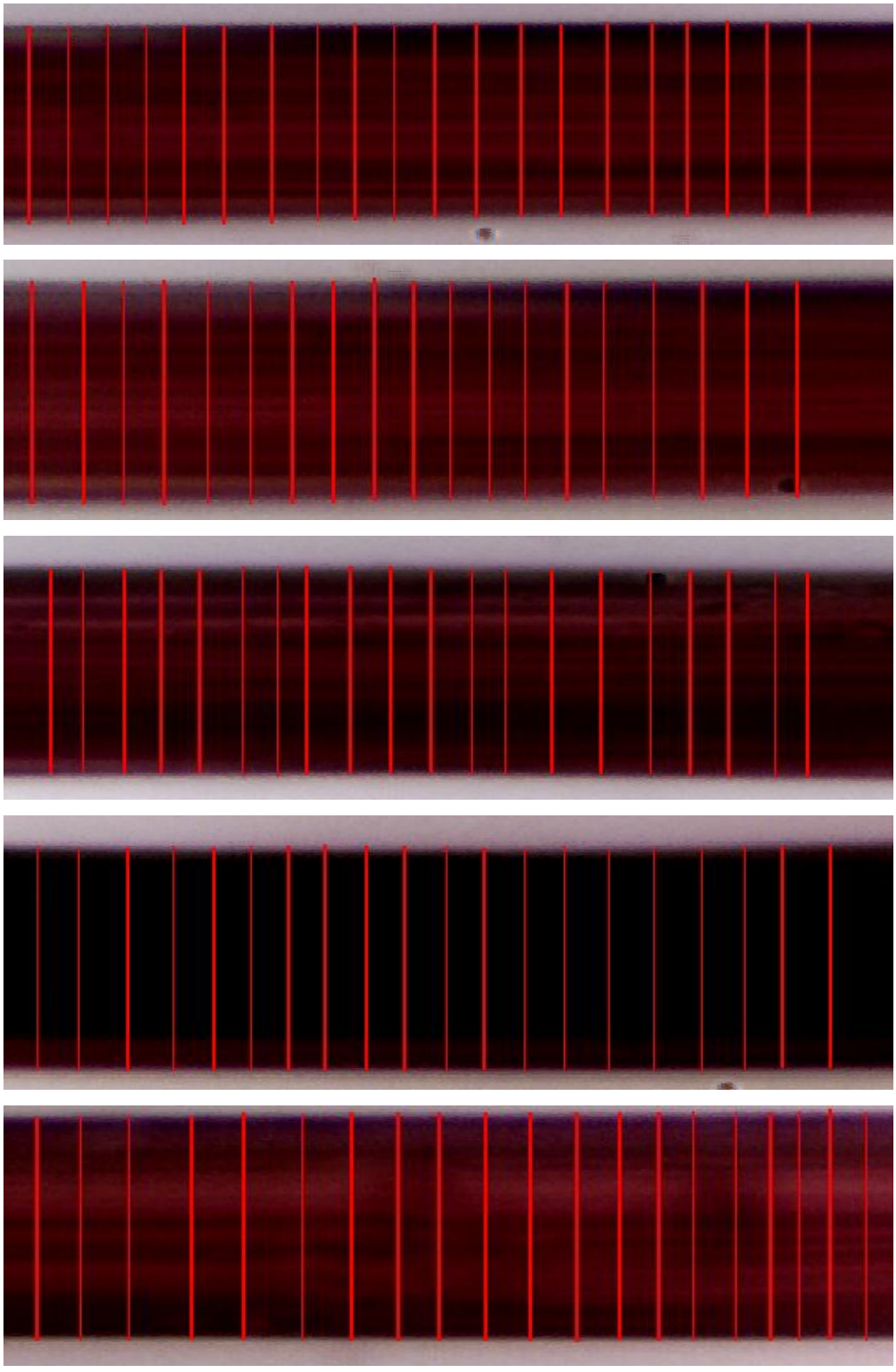
	1. NUMUNE	**2. NUMUNE**	**3. NUMUNE**	**4. NUMUNE**	**5. NUMUNE**
1	23,89	22,42	27,38	25,21	23,41
2	23,79	23,70	27,57	24,74	24,36
3	23,89	23,89	27,47	25,11	24,45
4	23,79	23,89	27,19	25,11	24,26
5	23,79	24,07	27,10	25,21	24,17
6	23,79	23,79	26,91	24,92	24,45
7	23,70	23,70	27,19	25,11	24,26
8	23,60	23,79	27,10	25,02	24,36
9	23,51	23,60	26,81	24,83	24,45
10	23,41	23,79	26,81	24,92	24,45
11	23,32	23,41	26,81	25,11	24,26
12	23,32	23,51	26,91	24,83	24,17
13	23,23	23,41	27,28	24,83	24,26
14	22,94	23,41	26,81	24,92	24,17
15	23,23	23,41	26,91	24,92	24,17
16	23,41	23,32	26,91	24,83	24,07
17	23,23	23,51	26,72	24,74	24,07
18	23,41	23,32	26,91	24,83	23,70
19	23,41	23,04	26,91	24,74	23,89
20	23,32	23,13	26,81	25,02	23,89
ORT.	**23,50**	**23,51**	**27,03**	**24,95**	**24,17**
STD. SAPMA	**0,2672**	**0,3683**	**0,2470**	**0,1557**	**0,2714**
			GENEL ORT.		**24,63**
			GENEL STD. SAPMA		**0,0757**



Şekil 3. % 3 fosforik asit- % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 200 °C 30 dk. ‘lık stabilizasyon numunesinin x40 büyütme ile lif kalınlık mikroskop görüntüleri

Tablo 3. % 3 fosforik asit-% 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 200 °C 30 dk.'lık stabilizasyon numunelerin x40 büyütme ile lif kalınlık mikroskop verileri

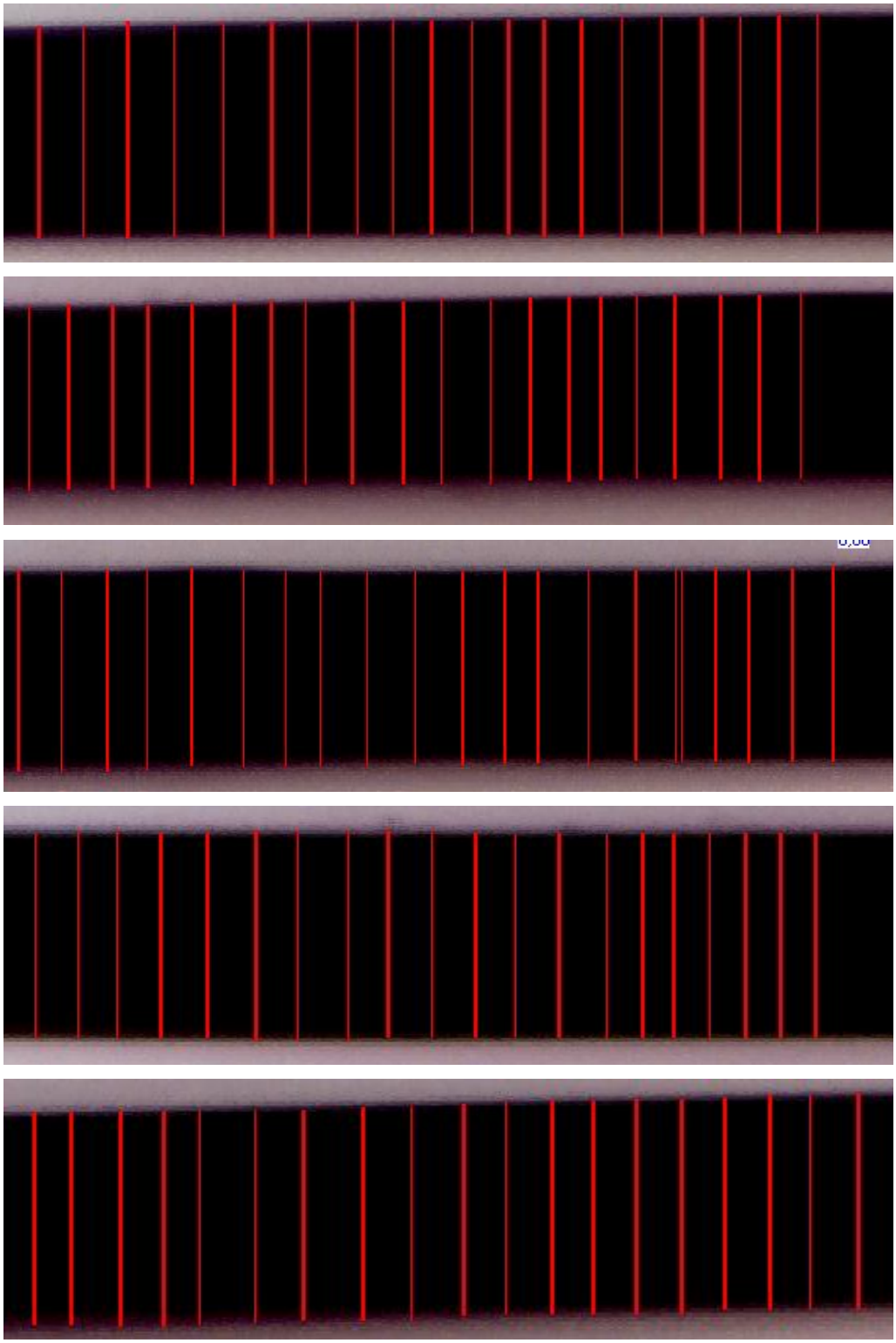
	1. NUMUNE	**2. NUMUNE**	**3. NUMUNE**	**4. NUMUNE**	**5. NUMUNE**
1	23,23	20,02	21,71	24,07	22,19
2	23,70	20,11	21,71	24,07	22,38
3	23,41	20,30	21,71	24,17	22,57
4	23,51	20,30	21,62	23,91	22,47
5	23,51	20,30	43,43	23,41	22,76
6	23,23	20,02	21,81	23,70	22,47
7	23,32	19,92	22,28	23,41	22,38
8	23,32	20,11	22,00	23,41	22,19
9	23,32	20,02	22,09	23,41	22,38
10	23,23	19,92	21,24	23,23	22,38
11	23,41	20,02	21,24	23,60	22,47
12	23,23	20,02	21,33	23,41	22,09
13	23,60	19,92	21,24	23,23	22,00
14	23,41	19,92	21,33	23,41	22,19
15	23,70	19,83	21,15	23,79	22,09
16	23,41	19,73	21,62	23,98	22,00
17	23,41	19,92	22,00	23,98	21,90
18	23,60	19,83	21,90	23,98	21,90
19	23,51	20,20	21,81	23,79	21,71
20	23,13	19,83	21,90	23,98	21,90
ORT.	**23,41**	**20,01**	**22,76**	**23,70**	**22,22**
STD. SAPMA	**0,1633**	**0,1665**	**4,8771**	**0,3134**	**0,2678**
			GENEL ORT.		**22,42**
			GENEL STD. SAPMA		**2,0801**



Şekil 4. % 3 fosforik asit- % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 225 °C 30 dk. ‘lık stabilizasyon numunesinin x40 büyütme ile lif kalınlık mikroskop görüntüleri

Tablo 4. % 3 fosforik asit-% 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 225 °C 30 dk.'lık stabilizasyon numunelerin x40 büyütme ile lif kalınlık mikroskop verileri

	1. NUMUNE	**2. NUMUNE**	**3. NUMUNE**	**4. NUMUNE**	**5. NUMUNE**
1	22,94	22,28	20,86	20,11	21,15
2	22,85	22,66	20,68	19,64	21,05
3	23,13	22,47	20,68	19,54	21,05
4	22,94	22,19	20,68	19,73	20,68
5	22,94	22,28	20,68	19,64	20,30
6	23,13	22,57	20,68	19,54	20,20
7	23,32	22,66	20,68	19,64	20,33
8	23,04	22,47	20,39	19,54	20,02
9	23,04	22,57	20,39	19,26	20,11
10	23,04	22,57	20,58	19,26	20,02
11	23,13	22,57	20,78	19,54	20,02
12	23,04	22,19	20,77	18,98	20,30
13	23,04	22,09	20,68	19,83	20,02
14	23,13	22,09	20,58	18,98	20,39
15	23,13	22,19	20,77	19,17	20,39
16	23,13	22,28	20,68	19,54	20,39
17	22,85	22,09	21,05	19,17	20,68
18	23,13	22,09	20,77	19,07	20,30
19	22,94	22,28	20,68	19,17	20,39
20	23,23	22,28	20,77	19,26	20,49
ORT.	**23,05**	**22,34**	**20,69**	**19,43**	**20,4**
STD. SAPMA	**0,1211**	**0,2011**	**0,1446**	**0,3030**	**0,3502**
			GENEL ORT.		**21,19**
			GENEL STD. SAPMA		**0,0994**

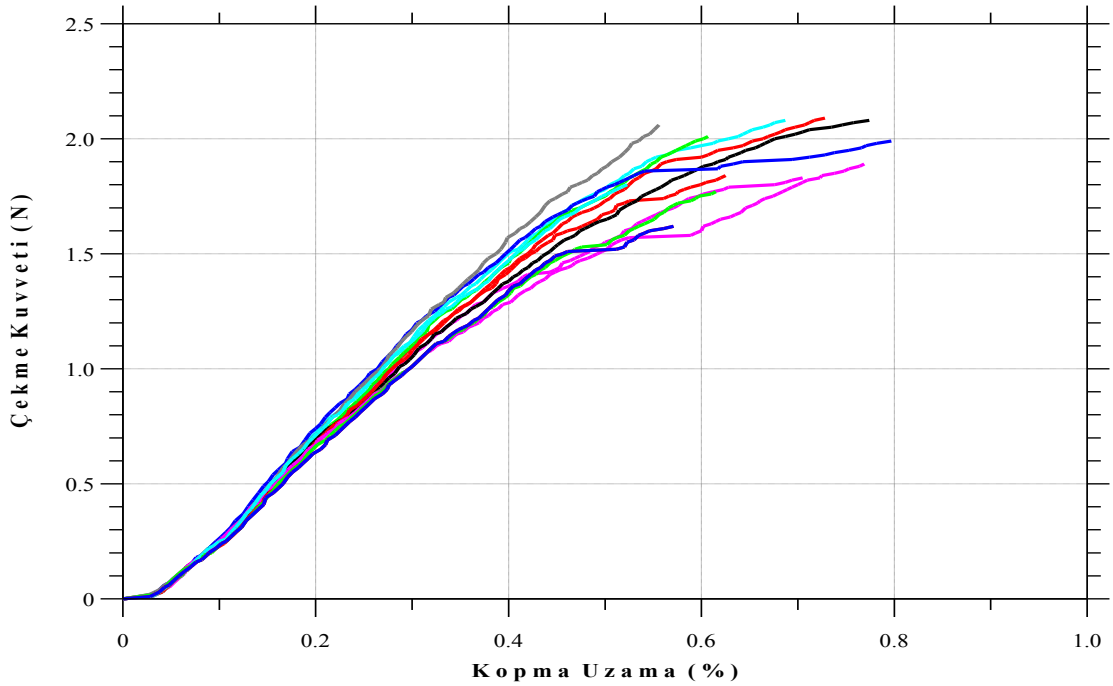


Şekil 5. % 3 fosforik asit- % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 250 °C 30 dk. ‘lık stabilizasyon numunesinin x40 büyütme ile lif kalınlık mikroskop görüntüleri

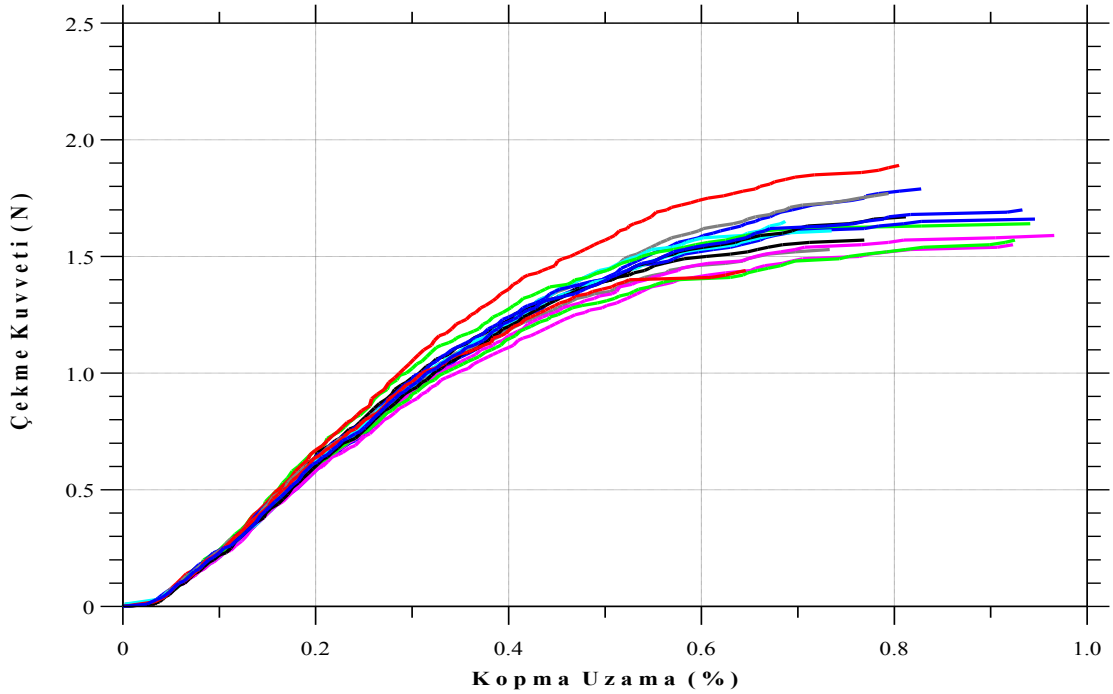
Tablo 5. % 3 fosforik asit- % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 250 °C 30 dk.'lık stabilizasyon numunelerin x40 büyütme ile lif kalınlık mikroskop verileri

	1. NUMUNE	**2. NUMUNE**	**3. NUMUNE**	**4. NUMUNE**	**5. NUMUNE**
1	19,54	16,99	16,99	24,83	16,71
2	19,35	17,09	16,81	19,73	16,71
3	19,26	16,99	16,90	19,73	16,43
4	19,54	16,81	16,90	19,35	16,33
5	18,98	16,62	16,62	19,45	16,52
6	19,17	16,71	16,62	19,26	16,52
7	19,35	16,90	16,52	19,07	16,43
8	19,26	16,90	16,43	19,17	16,24
9	19,35	16,90	16,43	19,07	16,14
10	19,26	16,81	16,05	19,26	16,24
11	19,17	17,09	16,33	19,17	16,24
12	19,35	16,90	16,24	19,35	16,43
13	19,64	16,81	16,14	19,35	16,24
14	19,64	17,09	16,52	19,17	16,43
15	19,73	16,99	15,95	19,26	16,33
16	19,73	16,99	16,24	19,26	16,24
17	19,64	16,99	16,24	19,17	16,43
18	19,54	16,99	16,24	19,54	16,43
19	19,54	17,18	32,20	19,45	16,24
20	19,73	17,09	16,43	19,35	16,43
ORT.	**19,44**	**16,94**	**17,24**	**19,60**	**16,38**
STD. SAPMA	**0,2185**	**0,1415**	**3,5326**	**1,2457**	**0,1543**
			GENEL ORT.		**17,92**
			GENEL STD. SAPMA		**1,4594**

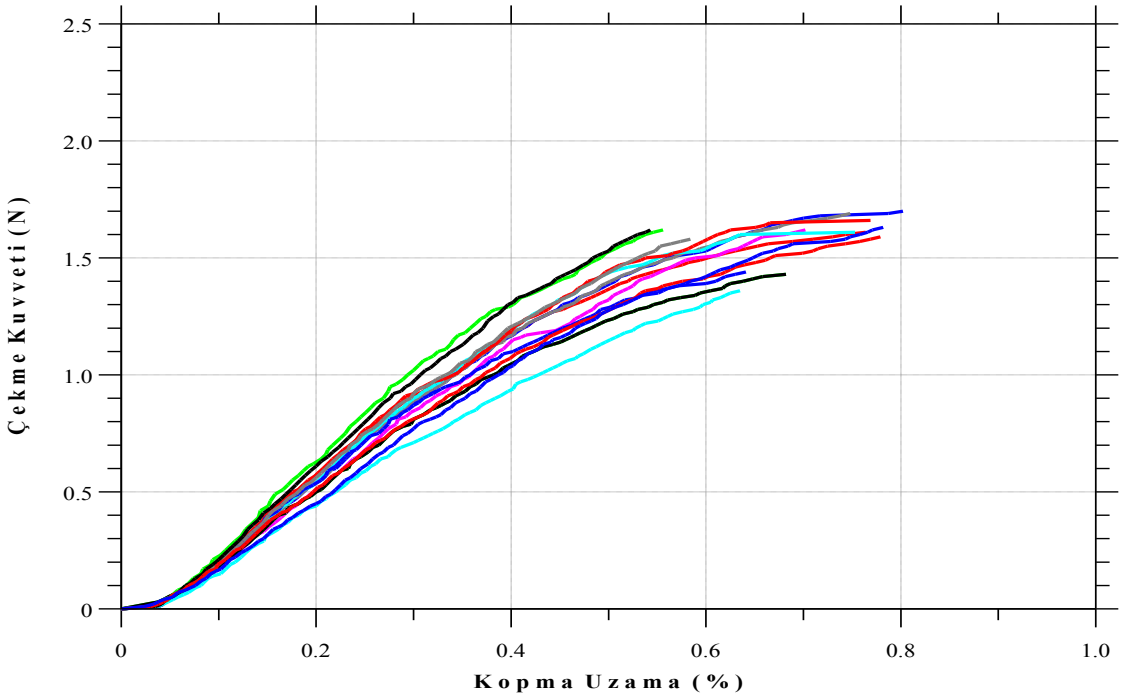
Mukavemet Grafikleri



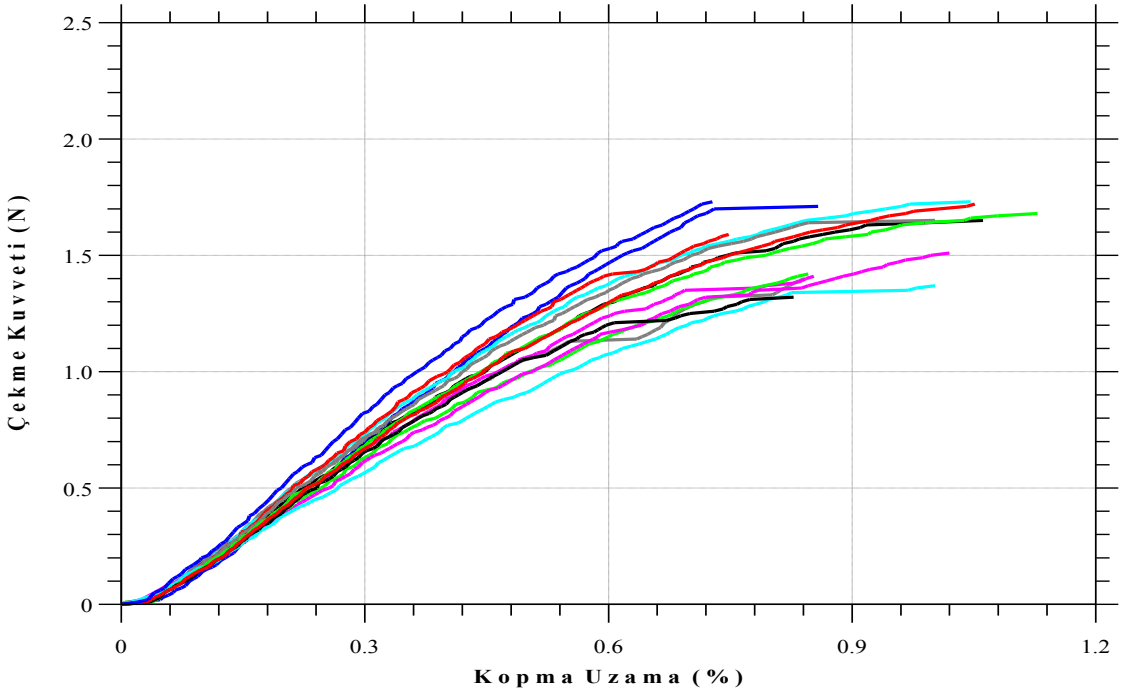
Şekil 6. % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 150 °C 30 dk.'lık stabilizasyon numunelerin mukavemet grafikleri



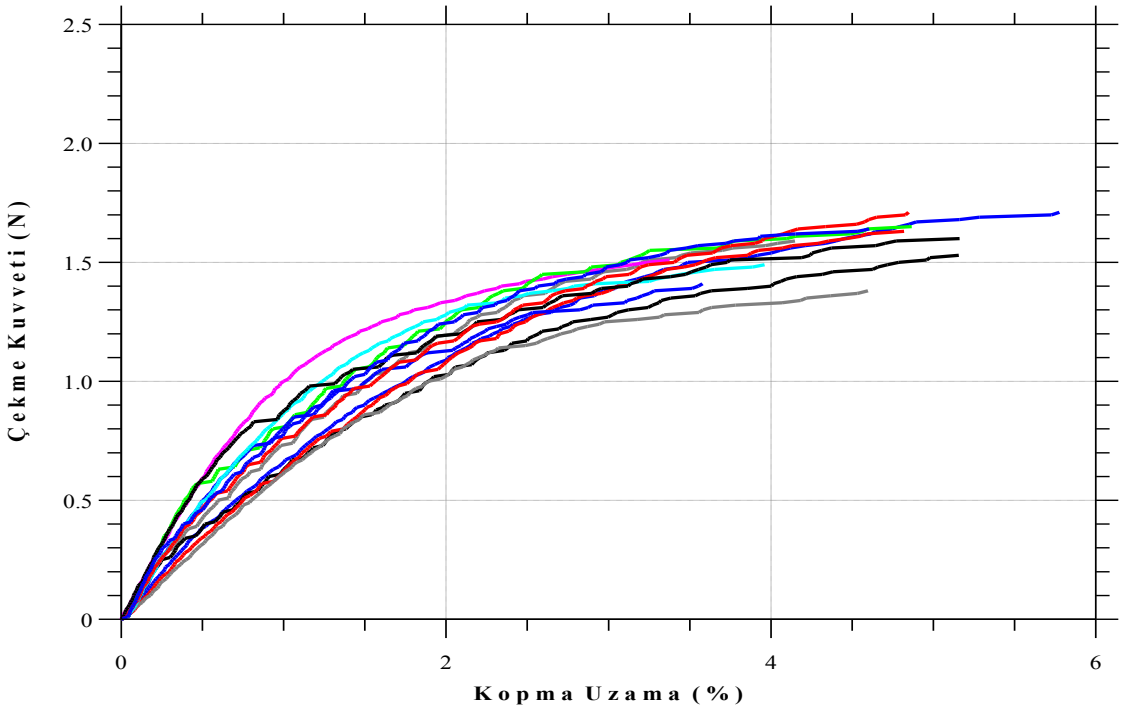
Şekil 7. % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 175 °C 30 dk.'lık stabilizasyon numunelerin mukavemet grafikleri



Şekil 8. % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 200 °C 30 dk.'lık stabilizasyon numunelerin mukavemet grafikleri



Şekil 9. % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 225 °C 30 dk.'lık stabilizasyon numunelerin mukavemet grafikleri



Şekil 10. % 3 fosforik asit - % 4 borik asit ile kimyasal işlem görmüş 250 °C 30 dk.'lık stabilizasyon numunelerin mukavemet grafikleri

Tablo 6. % 3 fosforik asit - % 4 borik ile kimyasal işlem görmüş 150 °C 30 dk. stabilizasyon numunelerin mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI	% 50/dk.	**ÖN GERİLME**	0,05
ÇENE MESAFESİ	20 mm	**İPLİK NUMARASI**	31,3 tex
TEST HIZI	10 mm/dk.	**YOĞUNLUK**	1,4456 g/cm^3

Test No	Çekme Kuvveti (N)	Çekme Mukavemeti (N/Tex)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (N)	Elastik Modülü (N/Tex)	Elastik Modülü (GPa)
1	1,77	0,057	0,082	0,984	300	9,58	13,86
2	1,99	0,064	0,092	0,797	600	19,17	27,71
3	2,01	0,064	0,093	0,971	500	15,97	23,09
4	1,84	0,059	0,085	0,625	600	19,17	27,71
5	1,62	0,052	0,075	0,571	400	12,78	18,47
6	1,77	0,057	0,082	0,615	500	15,97	23,09
7	1,8	0,058	0,083	0,523	500	15,97	23,09
8	1,89	0,060	0,087	0,769	500	15,97	23,09
9	2,06	0,066	0,095	0,556	600	19,17	27,71
10	2,09	0,067	0,097	0,728	500	15,97	23,09
11	2,08	0,066	0,096	0,774	500	15,97	23,09
12	2,01	0,064	0,093	0,607	500	15,97	23,09
13	2,08	0,066	0,096	0,687	500	15,97	23,09
14	1,83	0,058	0,085	0,705	600	19,17	27,71
15	1,77	0,057	0,082	0,784	500	15,97	23,09
X	**1,9**	**0,06**	**0,09**	**0,71**	**506,7**	**16,2**	**23,4**
SD	**0,148**	**0,005**	**0,007**	**0,139**	**79,881**	**2,552**	**3,689**

Tablo 7. % 3 fosforik asit - % 4 borik ile kimyasal işlem görmüş 175 °C 30 dk. stabilizasyon numunelerin mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI	% 50/dk.	**ÖN GERİLME**	0,05
ÇENE MESAFESİ	20 mm	**İPLİK NUMARASI**	29,43 tex
TEST HIZI	10 mm/dk.	**YOĞUNLUK**	1,4489 g/cm^3

Test No	**Çekme Kuvveti (N)**	**Çekme Mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme Mukavemeti (GPa)**	**Kopma Uzaması (%)**	**Elastik Modülü (N)**	**Elastik Modülü (N/Tex)**	**Elastik Modülü (GPa)**
1	1,65	0,056	0,081	0,687	500	16,99	24,62
2	1,55	0,053	0,076	0,823	300	10,19	14,77
3	1,77	0,060	0,087	0,794	350	11,89	17,23
4	1,79	0,061	0,088	0,828	400	13,59	19,69
5	1,7	0,058	0,084	0,833	400	13,59	19,69
6	1,44	0,049	0,071	0,646	350	11,89	17,23
7	1,67	0,057	0,082	0,812	400	13,59	19,69
8	1,57	0,053	0,077	0,725	400	13,59	19,69
9	1,61	0,055	0,079	0,735	400	13,59	19,69
10	1,59	0,054	0,078	0,806	400	13,59	19,69
11	1,53	0,052	0,075	0,733	350	11,89	17,23
12	1,66	0,056	0,082	0,846	450	15,29	22,15
13	1,89	0,064	0,093	0,805	333,333	11,33	16,41
14	1,57	0,053	0,077	0,769	350	11,89	17,23
15	1,64	0,056	0,081	0.80 1	400	13,59	19,69
X	**1,6**	**0,06**	**0,08**	**0,77**	**385,6**	**13,1**	**19,0**
SD	**0,113**	**0,004**	**0,006**	**0,060**	**49,146**	**1,670**	**2,420**

Tablo 8. % 3 fosforik asit - % 4 borik ile kimyasal işlem görmüş 200 °C 30 dk. stabilizasyon numunelerin mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI	% 50/dk.	**ÖN GERİLME**	0,05
ÇENE MESAFESİ	20 mm	**İPLİK NUMARASI**	27,93 tex
TEST HIZI	10 mm/dk.	**YOĞUNLUK**	1,4514 g/cm^3

Test No	**Çekme Kuvveti (N)**	**Çekme Mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme Mukavemeti (GPa)**	**Kopma Uzaması (%)**	**Elastik Modülü (N)**	**Elastik Modülü (N/Tex)**	**Elastik Modülü (GPa)**
1	1,63	0,058	0,085	0,782	300	10,74	15,59
2	1,69	0,061	0,088	0,748	300	10,74	15,59
3	1,7	0,061	0,088	0,882	300	10,74	15,59
4	1,61	0,058	0,084	0,764	500	17,90	25,98
5	1,59	0,057	0,083	0,879	300	10,74	15,59
6	1,62	0,058	0,084	0,743	300	10,74	15,59
7	1,62	0,058	0,084	0,756	500	17,90	25,98
8	1,36	0,049	0,071	0,835	250	8,95	12,99
9	1,54	0,055	0,080	0,835	300	10,74	15,59
10	1,58	0,057	0,082	0,784	350	12,53	18,19
11	1,44	0,052	0,075	0,741	350	12,53	18,19
12	1,66	0,059	0,086	0,769	300	10,74	15,59
13	1,43	0,051	0,074	0,782	250	8,95	12,99
14	1,61	0,058	0,084	0,753	300	10,74	15,59
15	1,62	0,058	0,084	0,882	250	8,95	12,99
X	**1,58**	**0,06**	**0,08**	**0,80**	**323,3**	**11,6**	**16,8**
SD	**0,098**	**0,004**	**0,005**	**0,053**	**77,613**	**2,779**	**4,033**

Tablo 9. % 3 fosforik asit - % 4 borik ile kimyasal işlem görmüş 225 °C 30 dk. stabilizasyon numunelerin mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI	% 50/dk.	**ÖN GERİLME**	0,05
ÇENE MESAFESİ	20 mm	**İPLİK NUMARASI**	25,16 tex
TEST HIZI	10 mm/dk.	**YOĞUNLUK**	1,449 g/cm^3

Test No	**Çekme Kuvveti (N)**	**Çekme Mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme Mukavemeti (GPa)**	**Kopma Uzaması (%)**	**Elastik Modülü (N)**	**Elastik Modülü (N/Tex)**	**Elastik Modülü (GPa)**
1	1,52	0,060	0,088	0,715	300	11,92	17,28
2	1,73	0,069	0,100	0,728	250	9,94	14,40
3	1,72	0,068	0,099	1,051	250	9,94	14,40
4	1,32	0,052	0,076	0,828	300	11,92	17,28
5	1,68	0,067	0,097	1,128	200	7,95	11,52
6	1,37	0,054	0,079	1,002	250	9,94	14,40
7	1,51	0,060	0,087	1,02	200	7,95	11,52
8	1,65	0,066	0,095	1,002	350	13,91	20,16
9	1,71	0,068	0,099	0,858	233,333	9,27	13,44
10	1,59	0,063	0,092	0,748	300	11,92	17,28
11	1,65	0,066	0,095	1,061	233,333	9,27	13,44
12	1,42	0,056	0,082	0,846	200	7,95	11,52
13	1,73	0,069	0,100	1,046	200	7,95	11,52
14	1,41	0,056	0,081	0,853	250	9,94	14,40
15	1,4	0,056	0,081	0,841	250	9,94	14,40
X	**1,56**	**0,06**	**0,09**	**0,92**	**251,1**	**10,0**	**14,5**
SD	**0,147**	**0,006**	**0,008**	**0,135**	**44,751**	**1,779**	**2,578**

Tablo 10. % 3 fosforik asit - % 4 borik ile kimyasal işlem görmüş 250 °C 30 dk. stabilizasyon numunelerin mukavemet analizi sonuçları.

GERİLME ORANI	% 50/dk.	**ÖN GERİLME**	0,05
ÇENE MESAFESİ	20 mm	**İPLİK NUMARASI**	21,57 tex
TEST HIZI	10 mm/dk.	**YOĞUNLUK**	1,4552 g/cm^3

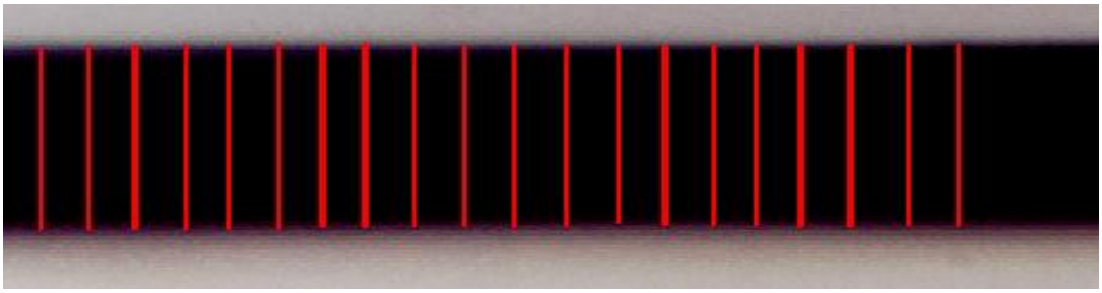
Test No	**Çekme Kuvveti (N)**	**Çekme Mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme Mukavemeti (GPa)**	**Kopma Uzaması (%)**	**Elastik Modülü (N)**	**Elastik Modülü (N/Tex)**	**Elastik Modülü (GPa)**
1	1,71	0,079	0,115	5,776	75	3,48	5,06
2	1,64	0,076	0,111	4,605	100	4,64	6,75
3	1,71	0,079	0,115	4,848	100	4,64	6,75
4	1,6	0,074	0,108	5,162	125	5,80	8,43
5	1,7	0,079	0,115	7,784	71,429	3,31	4,82
6	1,49	0,069	0,101	3,961	100	4,64	6,75
7	1,89	0,088	0,128	4,074	100	4,64	6,75
8	1,48	0,069	0,100	4,597	50	2,32	3,37
9	1,51	0,070	0,102	3,579	100	4,64	6,75
10	1,63	0,076	0,110	4,82	66,667	3,09	4,50
11	1,53	0,071	0,103	5,156	66,667	3,09	4,50
12	1,65	0,076	0,111	4,866	83,333	3,86	5,62
13	1,96	0,091	0,132	3,451	100	4,64	6,75
14	1,51	0,070	0,102	3,375	133,33	6,18	9,00
15	1,59	0,074	0,107	4,148	80	3,71	5,40
X	**1,64**	**0,08**	**0,11**	**4,68**	**90,1**	**4,2**	**6,1**
SD	**0,141**	**0,007**	**0,009**	**1,101**	**22,529**	**1,044**	**1,520**

EK-2

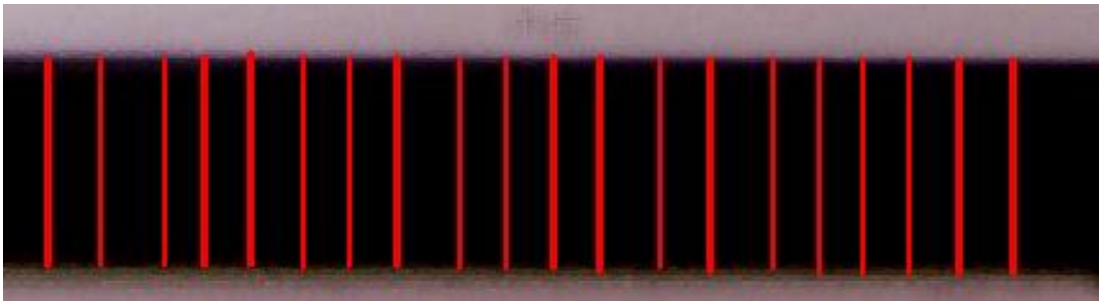
Karbonizasyon numuneleri ile ilgili ekler

Lif Çapı Verileri

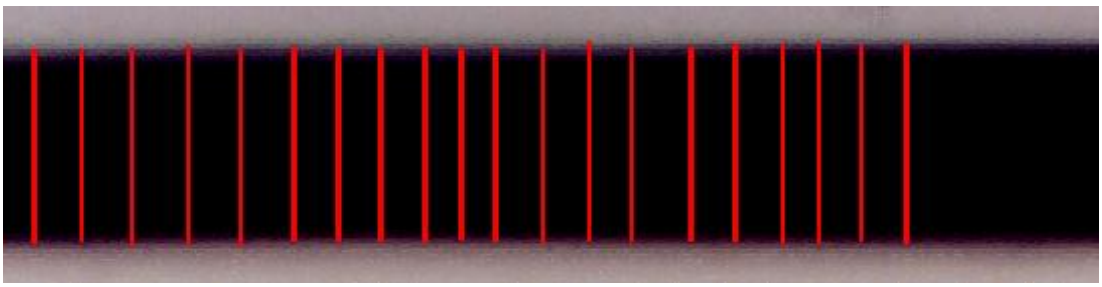
1. NUMUNE



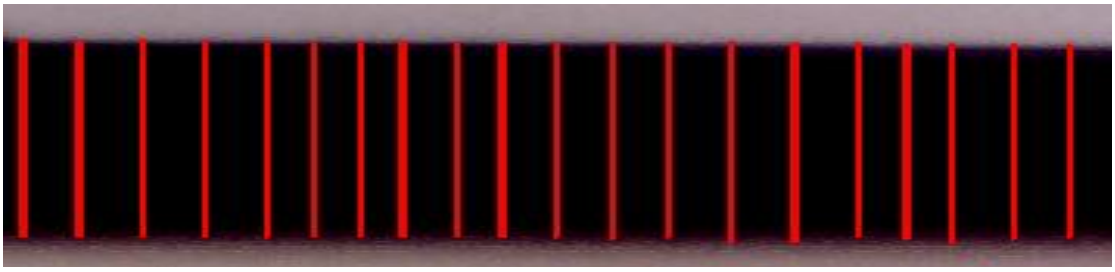
2. NUMUNE



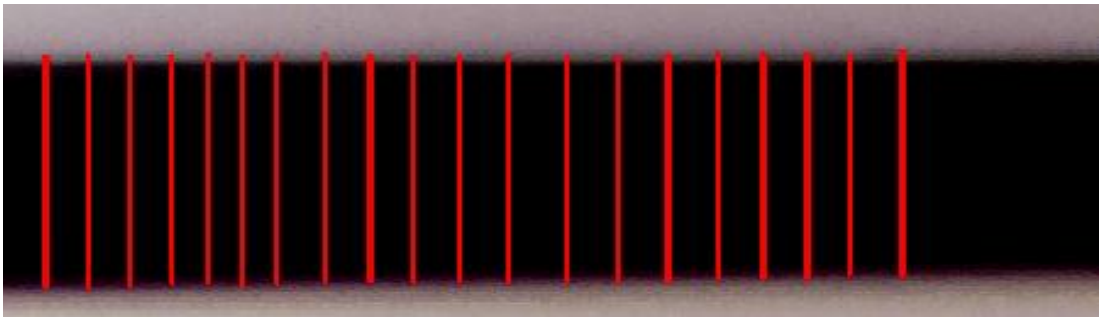
3. NUMUNE



4. NUMUNE



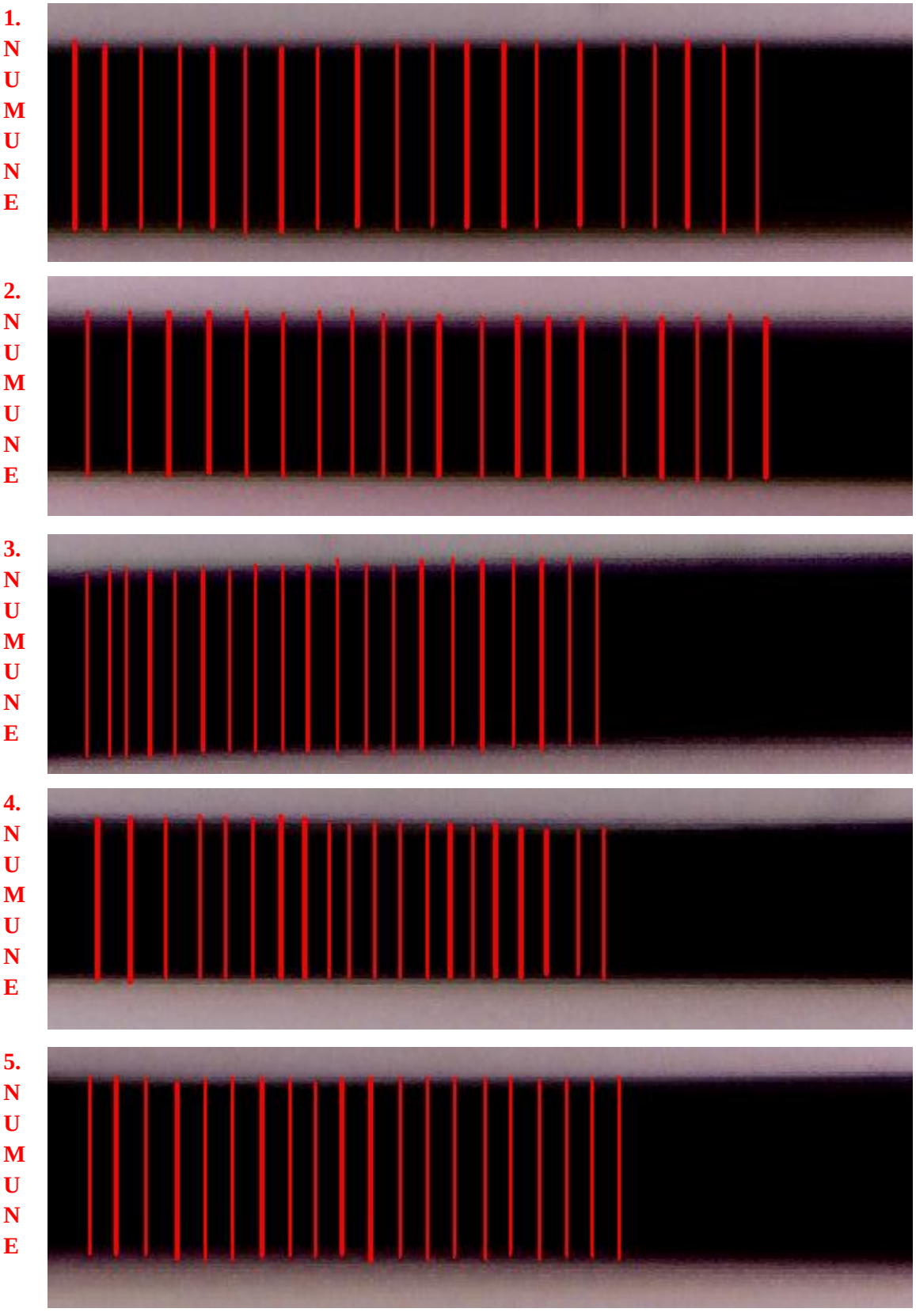
5. NUMUNE



Şekil 11. 600°C‘lik karbonizasyon numunesinin x40 büyütme ile mikroskop görüntüleri

Tablo 11. 600 °C‘ 30 dk.lik karbonizasyon numunesinin lif kalınlık mikroskop ölçüm verileri

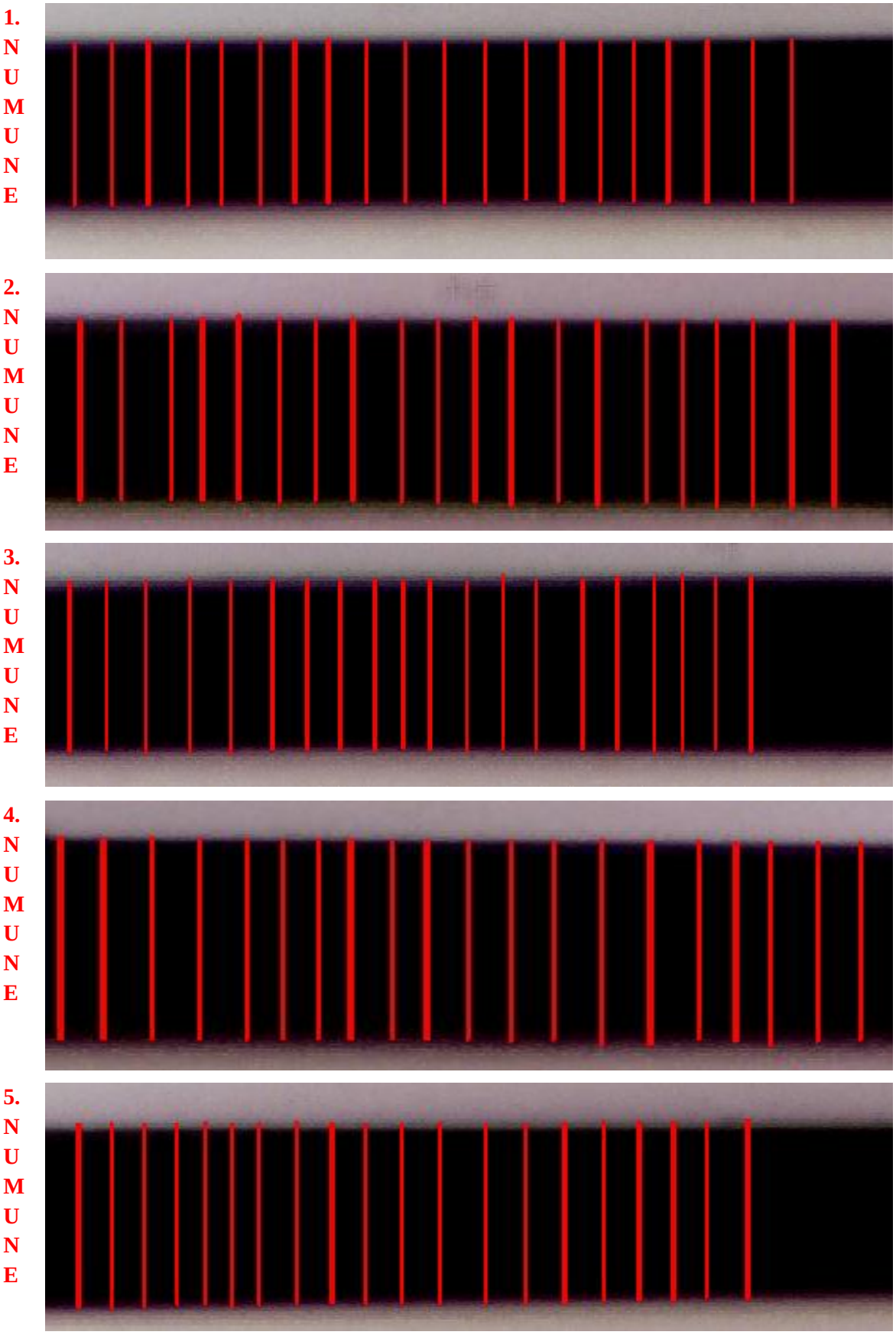
	1. NUMUNE	**2. NUMUNE**	**3. NUMUNE**	**4. NUMUNE**	**5. NUMUNE**
1	17,15	16,84	16,53	16,59	17,09
2	16,90	16,93	16,62	16,50	17,00
3	17,15	17,09	16,53	16,50	16,84
4	16,97	17,19	16,62	16,69	17,00
5	17,15	17,00	16,72	16,40	17,19
6	16,81	17,00	16,72	16,59	16,93
7	17,06	17,00	16,53	16,69	17,00
8	17,06	17,09	16,62	16,97	17,00
9	16,87	17,34	16,62	16,59	17,37
10	17,22	17,34	16,62	16,59	17,37
11	17,22	17,44	16,72	16,87	17,44
12	17,41	17,44	16,91	16,97	17,53
13	17,31	17,53	16,62	17,16	17,44
14	17,31	17,53	16,81	16,87	17,38
15	17,31	17,44	16,62	16,97	17,28
16	17,22	17,63	16,81	17,06	17,37
17	17,22	16,93	16,47	16,59	16,91
18	17,22	17,19	16,56	16,53	16,84
19	17,28	16,84	16,37	16,53	17,00
20	17,31	17,09	16,47	16,59	16,81
ORTALAMA	**17,2**	**17,2**	**16,6**	**16,7**	**17,1**
STD. SAPMA	**0,165**	**0,249**	**0,130**	**0,220**	**0,236**
			GENEL ORT.		**16,97**
			GENEL STD. SAPMA		**0,05**



Şekil 12. 700°C‘lik karbonizasyon numunesinin x40 büyütme ile mikroskop görüntüleri

Tablo 12. 700 °C 30 dk. ‘lik karbonizasyon numunesinin lif kalınlık mikroskop ölçüm verileri

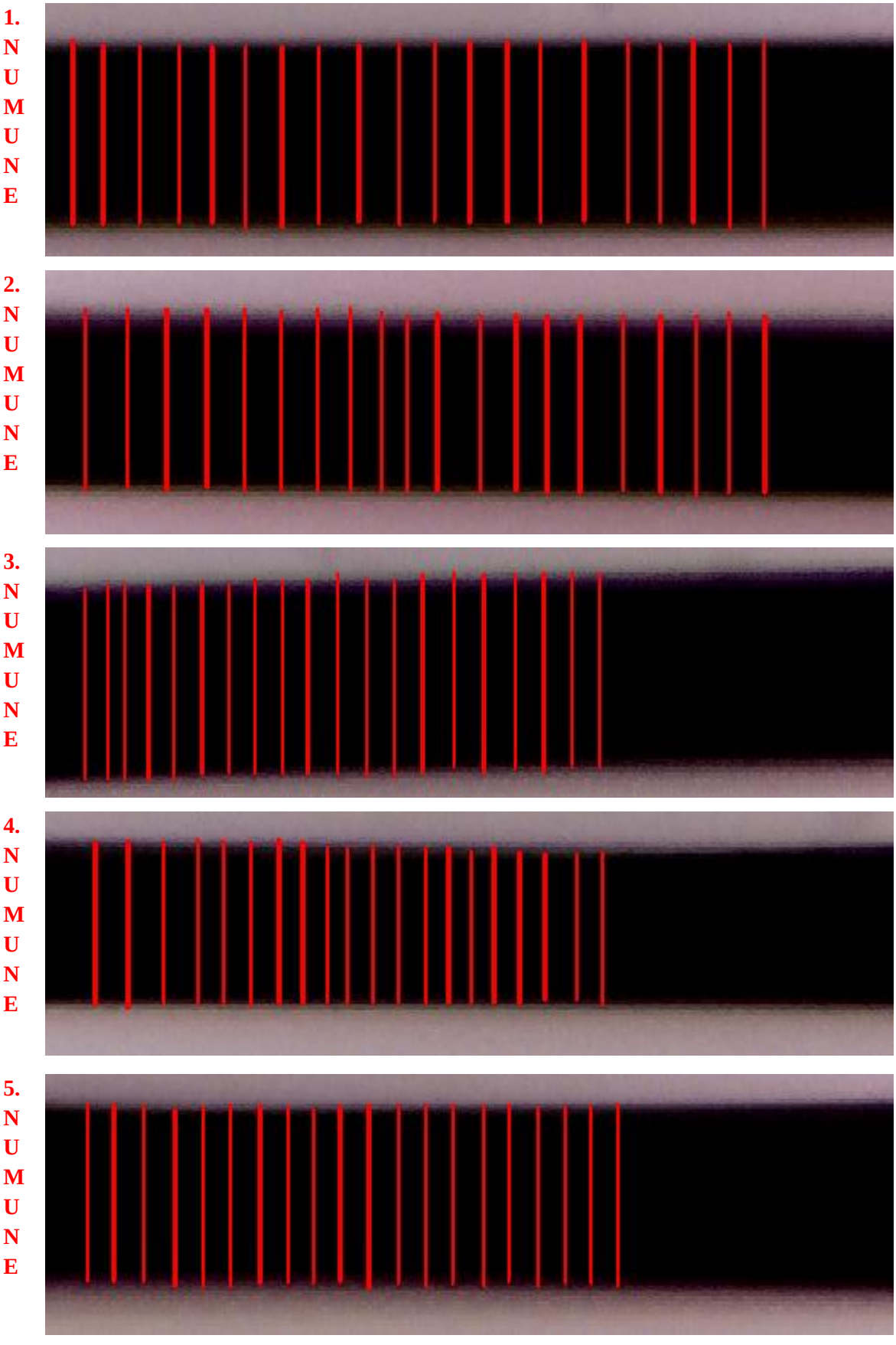
	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE
1	15,83	15,52	16,09	16,15	15,77
2	15,58	15,61	16,18	16,06	15,68
3	15,83	15,77	16,09	16,06	15,52
4	15,65	15,87	16,18	16,25	15,68
5	15,83	15,68	16,28	15,96	15,87
6	15,49	15,68	16,28	16,15	15,59
7	15,74	15,68	16,09	16,25	15,68
8	15,74	15,77	16,18	15,65	15,68
9	15,55	15,58	16,18	16,15	15,59
10	15,46	15,58	16,18	16,15	15,59
11	15,46	15,68	16,28	15,55	15,68
12	15,65	15,68	15,58	15,65	15,77
13	15,55	15,77	16,18	15,84	15,68
14	15,55	15,77	15,49	15,55	15,61
15	15,55	15,68	16,18	15,65	15,52
16	15,46	15,87	15,49	15,74	15,59
17	15,46	15,61	15,58	16,15	15,59
18	15,46	15,87	15,68	15,65	15,52
19	15,52	15,52	15,49	15,65	15,68
20	15,55	15,77	15,58	16,15	15,49
ORTALAMA	**15,59**	**15,70**	**15,96**	**15,92**	**15,64**
STD. SAPMA	**0,133**	**0,108**	**0,313**	**0,257**	**0,096**
			GENEL ORT.		**15,76**
			GENEL STD. SAPMA		**0,097**



Şekil 13. 800°C‘lik karbonizasyon numunesinin x40 büyütme ile mikroskop görüntüleri

Tablo 13. 800 °C 30 dk. ‘lik karbonizasyon numunesinin lif kalınlık mikroskop ölçüm verileri

	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE
1	15,39	14,64	12,56	13,50	14,45
2	15,58	14,73	12,65	13,41	14,35
3	15,39	14,45	12,56	13,41	14,64
4	15,21	14,54	12,65	13,60	14,35
5	15,39	14,35	12,75	13,31	14,54
6	15,49	14,35	12,75	13,50	14,26
7	15,30	14,35	12,56	13,60	14,35
8	15,30	14,45	12,65	13,88	14,35
9	15,11	14,26	12,65	13,50	14,26
10	15,02	14,26	12,65	13,50	14,26
11	15,02	14,35	12,75	13,79	14,35
12	15,21	14,35	12,94	13,88	14,45
13	15,11	14,45	12,65	14,07	14,35
14	15,11	14,45	12,84	13,79	14,73
15	15,11	14,35	12,65	13,88	14,64
16	15,02	14,54	12,84	13,98	14,26
17	15,02	14,73	12,94	13,50	14,26
18	15,02	14,54	13,03	13,88	14,64
19	14,64	14,64	12,84	13,88	14,35
20	15,11	14,45	12,94	13,50	14,16
ORTALAMA	**15,18**	**14,46**	**12,74**	**13,67**	**14,40**
STD. SAPMA	**0,2143**	**0,1411**	**0,1426**	**0,2231**	**0,1578**
			GENEL ORT.		**14,09**
			GENEL STD. SAPMA		**0,0398**

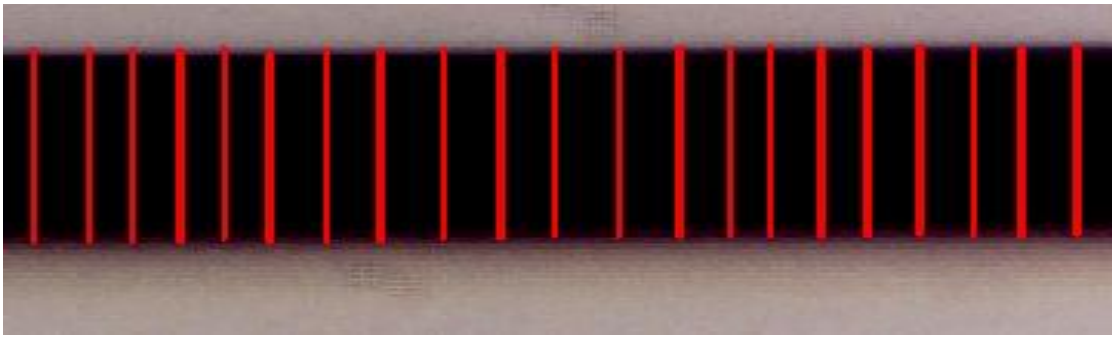


Şekil 14. 900°C‘lik karbonizasyon numunesinin x40 büyütme ile mikroskop görüntüleri

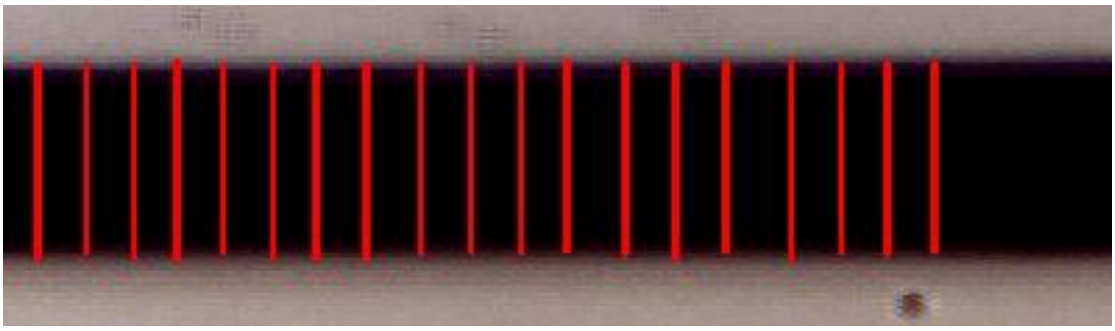
Tablo 14. 900 °C 30 dk. ‘lik karbonizasyon numunesinin lif kalınlık mikroskop ölçüm verileri

	1. NUMUNE	2. NUMUNE	3. NUMUNE	4. NUMUNE	5. NUMUNE
1	13,50	12,94	12,09	12,18	12,18
2	13,22	12,65	12,28	12,47	12,09
3	13,03	12,84	12,18	12,09	11,99
4	13,03	12,65	12,09	12,28	12,09
5	13,03	12,84	12,09	12,18	12,37
6	13,31	12,65	11,90	12,18	12,37
7	13,31	12,84	11,81	12,28	12,09
8	13,12	12,94	12,28	12,09	12,09
9	13,03	12,65	12,09	11,71	11,90
10	13,41	12,56	12,18	11,71	11,99
11	13,12	12,56	12,56	11,71	12,56
12	13,31	12,56	12,37	11,71	12,18
13	13,22	12,47	12,18	11,62	12,37
14	13,22	12,56	12,28	11,62	12,18
15	13,12	12,56	12,18	11,43	12,28
16	13,22	12,47	12,28	11,52	12,09
17	13,03	12,56	12,09	11,33	12,37
18	13,41	12,75	12,37	10,95	12,09
19	13,50	12,75	12,18	10,95	12,09
20	13,60	12,56	12,09	11,43	12,37
ORTALAMA	**13,24**	**12,67**	**12,18**	**11,77**	**12,19**
STD. SAPMA	**0,1780**	**0,1477**	**0,1662**	**0,4347**	**0,1692**
			GENEL ORT.		**12,41**
			GENEL STD. SAPMA		**0,12100**

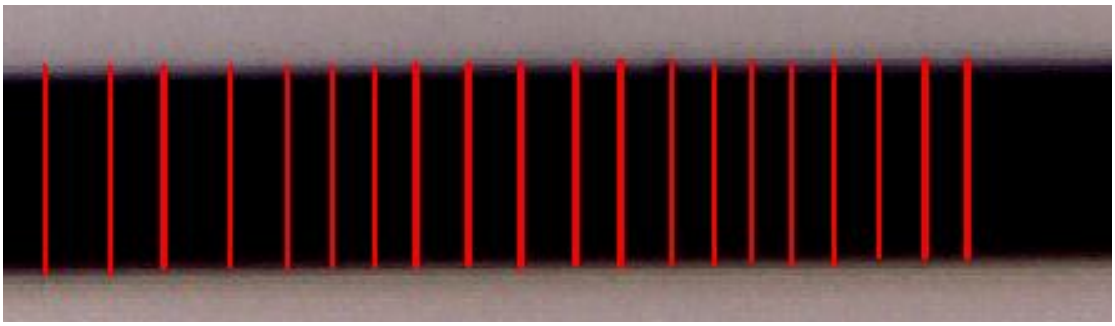
1. NUMUNE



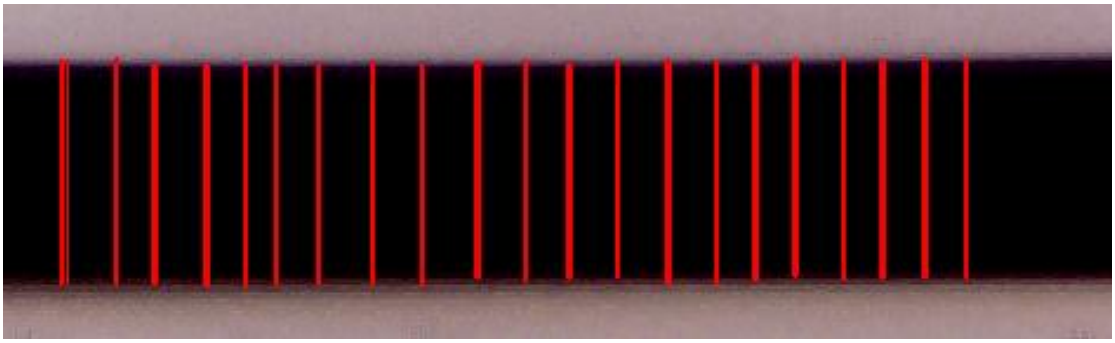
2. NUMUNE



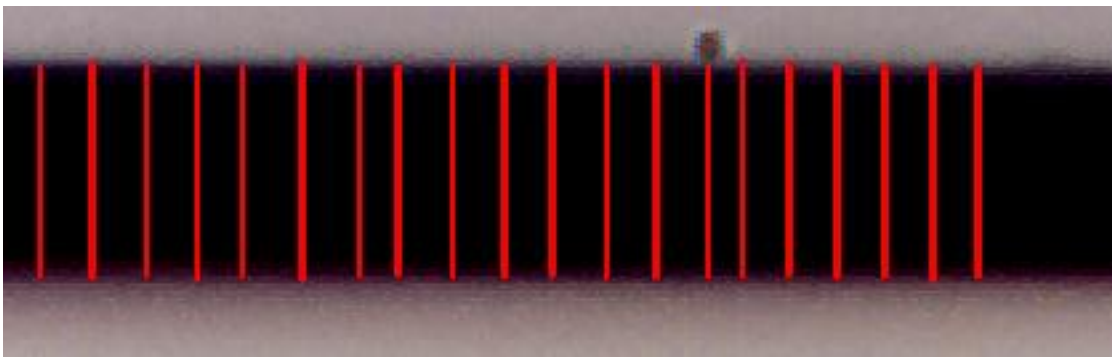
3. NUMUNE



4. NUMUNE



5. NUMUNE



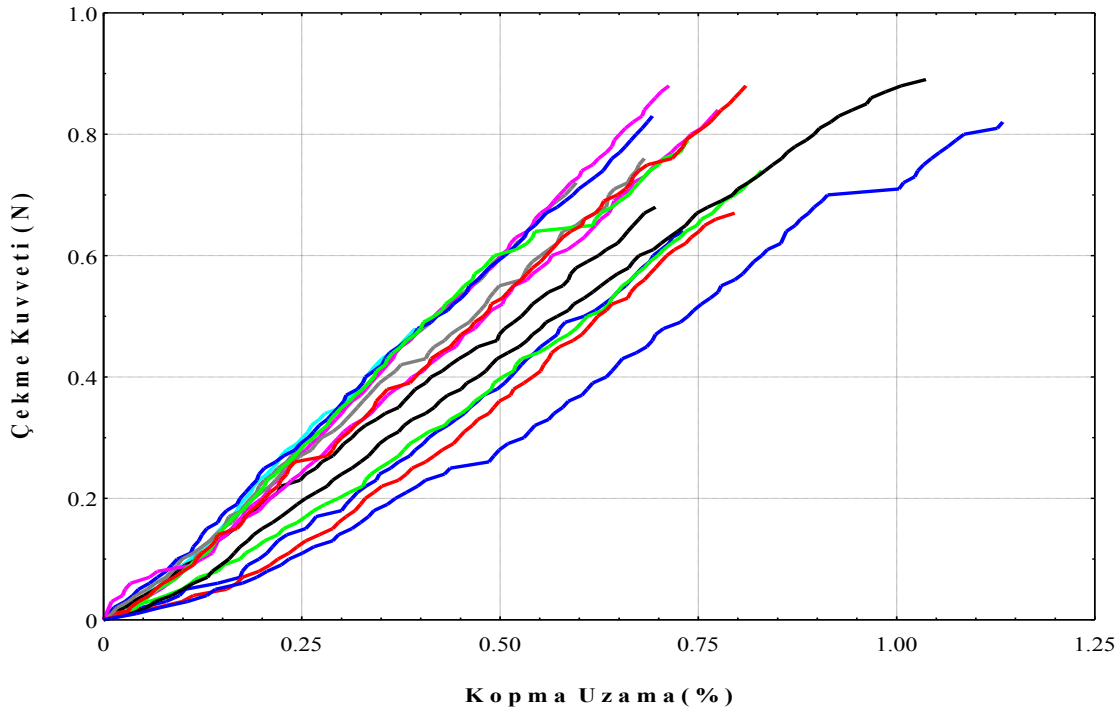
Şekil 15. 1000 °C‘lik karbonizasyon numunesinin x40 büyütme ile mikroskop görüntüleri

Tablo 15. 1000°C 30 dk. ‘lik karbonizasyon numunesinin lif kalınlık mikroskop ölçüm verileri

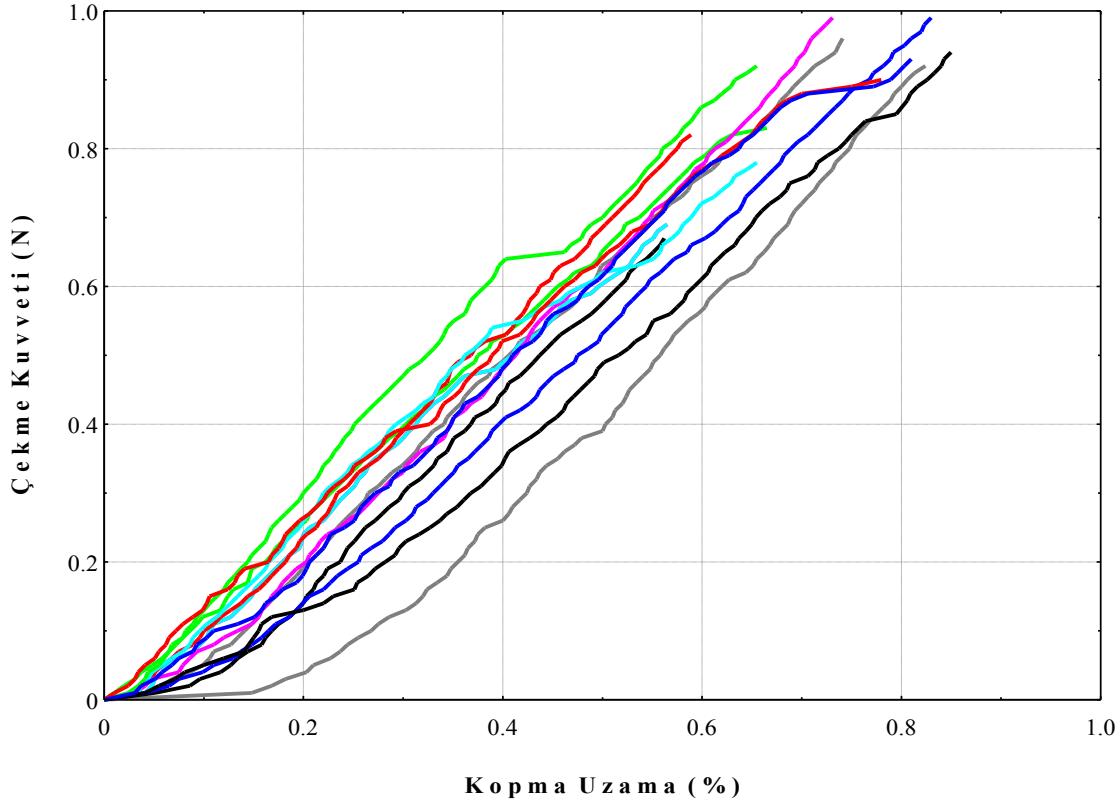
	1. NUMUNE	**2. NUMUNE**	**3. NUMUNE**	**4. NUMUNE**	**5. NUMUNE**
1	10,48	10,76	10,67	10,32	10,67
2	10,67	10,76	10,39	10,76	10,39
3	10,76	10,48	10,58	10,38	10,58
4	10,39	10,39	10,58	10,39	10,58
5	10,67	10,48	10,58	10,29	10,58
6	10,58	10,39	10,48	10,39	10,39
7	10,58	10,48	10,67	10,45	10,67
8	10,48	10,48	10,39	10,58	10,39
9	10,39	10,39	10,20	10,39	10,20
10	10,58	10,58	10,39	10,58	10,39
11	10,39	10,39	10,39	10,39	10,39
12	10,48	10,67	10,39	10,67	10,39
13	10,58	10,58	10,48	10,58	10,46
14	10,39	10,39	10,39	10,39	10,39
15	10,86	10,39	10,29	10,39	10,29
16	10,48	10,39	10,67	10,39	10,67
17	10,48	10,58	10,39	10,58	10,39
18	10,39	10,20	10,39	10,20	10,39
19	10,35	10,39	10,39	10,39	10,39
20	10,43	10,39	10,58	10,39	10,58
ORTALAMA	**10,52**	**10,48**	**10,46**	**10,44**	**10,46**
STD. SAPMA	**0,13920**	**0,14228**	**0,13264**	**0,13708**	**0,13327**
			GENEL ORT.		**10,47**
			GENEL STD. SAPMA		**0,00405**

Mukavemet Grafikleri

a

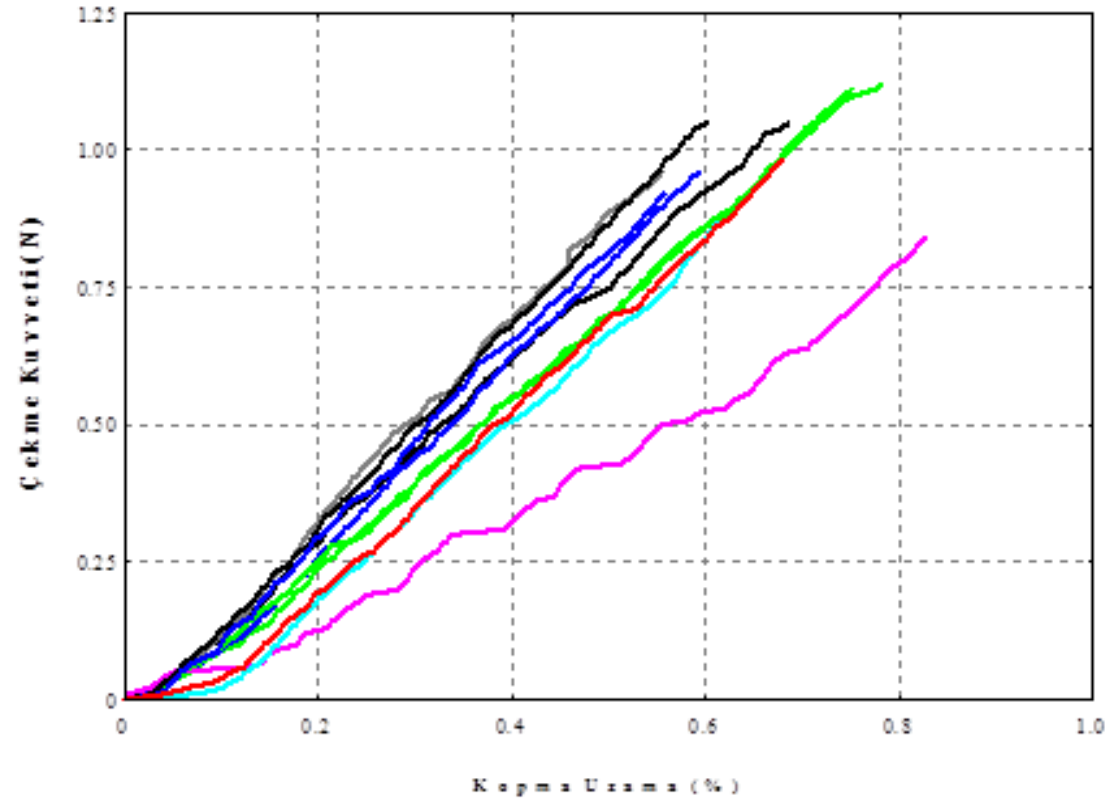


b

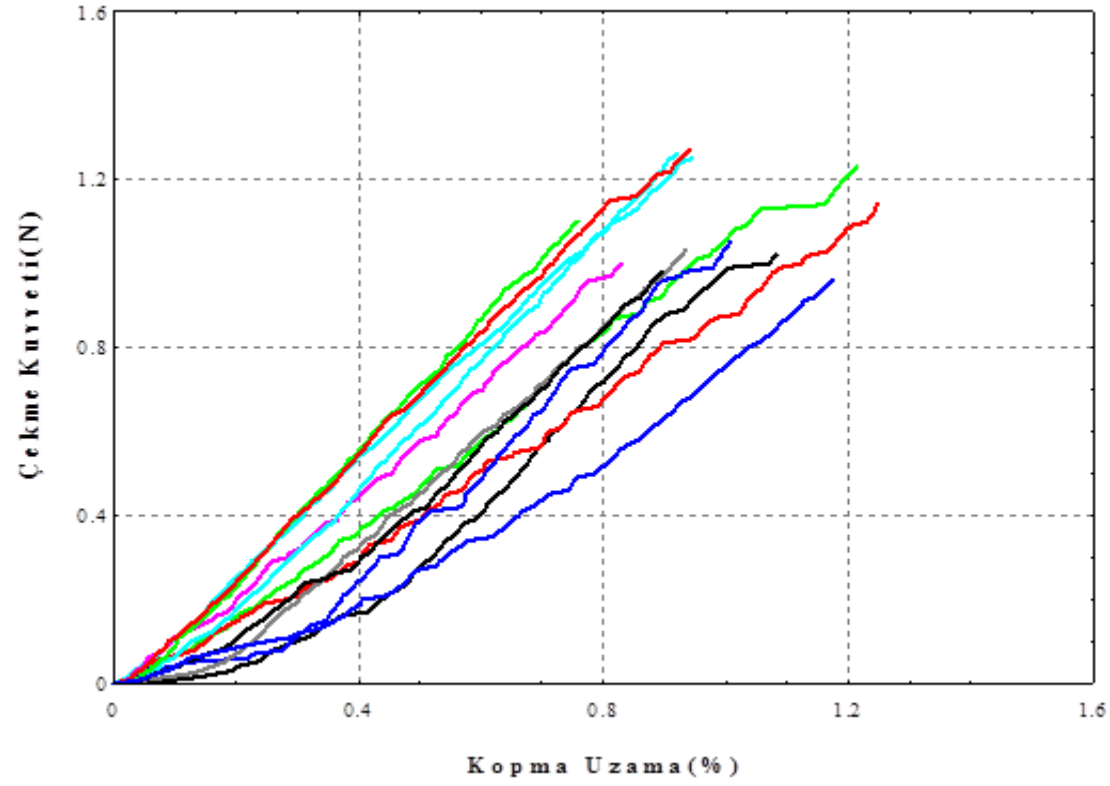


Şekil 16. Karbon liflerinin mukavemet grafikleri; (a): 600 °C, (b): 700 °C

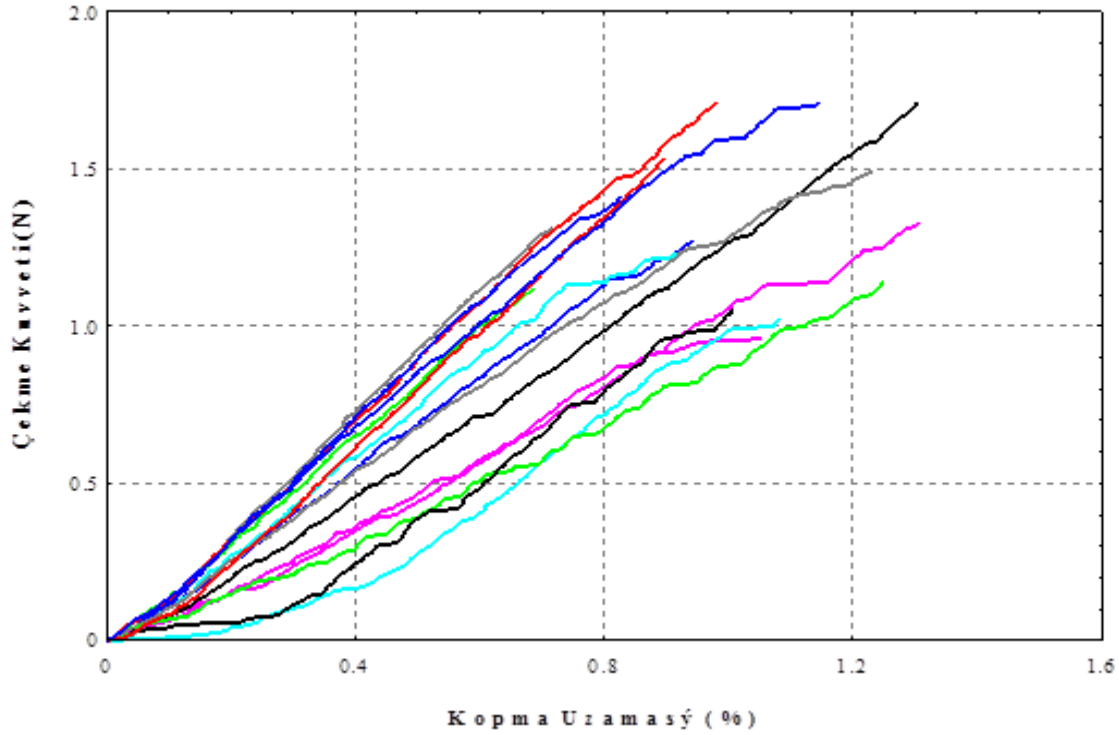
a



b



Şekil 17. Karbon liflerinin mukavemet grafikleri; (a): 800 °C, (b): 900 °C



Şekil 18. Karbon liflerinin mukavemet grafikleri; 1000 °C

Tablo 16. 600 °C 30 dk. karbonizasyon numunesine ait mukavemet analiz sonuçları

GERİLME ORANI : % 10/dk.

ÇENE MESAFESİ : 10 mm

TEST HIZI : 1 mm/dk.

ÖN GERİLME : 0,05

İPLİK NUMARASI : 15,6 Tex

YOĞUNLUK : 1,464 g/cm^3

Test No	Çekme Kuvveti (N)	Çekme Mukavemeti (N/Tex)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (N)	Elastik Modülü (N/Tex)	Elastik Modülü (GPa)
1	0,93	0,0596	0,0873	2,147	50	3,21	4,69
2	0,88	0,0564	0,0826	0,81	150	9,62	14,08
3	0,93	0,0596	0,0873	1,131	100	6,41	9,38
4	0,74	0,0474	0,0694	0,531	100	6,41	9,38
5	0,79	0,0506	0,0741	0,737	100	6,41	9,38
6	0,71	0,0455	0,0666	1,03	100	6,41	9,38
7	0,62	0,0397	0,0582	2,348	50	3,21	4,69
8	0,96	0,0615	0,0901	1,189	100	6,41	9,38
9	0,76	0,0487	0,0713	0,682	100	6,41	9,38
10	0,67	0,0429	0,0629	0,796	50	3,21	4,69
11	0,68	0,0436	0,0638	0,696	100	6,41	9,38
12	0,74	0,0474	0,0694	0,83	100	6,41	9,38
13	0,88	0,0564	0,0826	0,713	100	6,41	9,38
14	0,72	0,0462	0,0676	0,596	150	9,62	14,08
15	0,64	0,0410	0,0601	0,731	100	6,41	9,38
X	**0,8**	**0,05**	**0,07**	**1,00**	**96,7**	**6,20**	**9,1**
SD	**0,112**	**0,007**	**0,011**	**0,541**	**29,681**	**1,903**	**2,785**

Tablo 17. 700 °C 30 dk. karbonizasyon numunesine ait mukavemet analiz sonuçları

GERİLME ORANI : % 10/dk.

ÇENE MESAFESİ : 10 mm

TEST HIZI : 1 mm/dk.

ÖN GERİLME : 0,05

İPLİK NUMARASI : 15,2 Tex

YOĞUNLUK : 1,48 g/cm^3

Test No	**Çekme Kuvveti (N)**	**Çekme Mukavemeti (N/Tex)**	**Çekme Mukavemeti (GPa)**	**Kopma Uzaması (%)**	**Elastik Modülü (N)**	**Elastik Modülü (N/Tex)**	**Elastik Modülü (GPa)**
1	0,93	0,0631	0,0934	0,81	150	10,18	15,07
2	0,9	0,0611	0,0904	0,78	100	6,79	10,05
3	0,94	0,0638	0,0944	0,85	150	10,18	15,07
4	0,92	0,0625	0,0924	0,65	200	13,58	20,10
5	0,78	0,0530	0,0784	0,65	150	10,18	15,07
6	0,99	0,0672	0,0995	0,73	166,667	11,31	16,75
7	0,98	0,0665	0,0985	0,73	200	13,58	20,10
8	0,82	0,0557	0,0824	0,58	150	10,18	15,07
9	0,67	0,0455	0,0673	0,56	100	6,79	10,05
10	0,83	0,0563	0,0834	0,66	200	13,58	20,10
11	0,69	0,0468	0,0693	0,56	133,333	9,05	13,40
12	0,96	0,0652	0,0965	0,74	150	10,18	15,07
13	0,92	0,0625	0,0924	0,82	166,667	11,31	16,75
14	0,72	0,0489	0,0723	0,60	150	10,18	15,07
15	0,78	0,0530	0,0784	0,73	150	10,18	15,07
X	**0,86**	**0,06**	**0,09**	**0,70**	**154,4**	**10,5**	**15,5**
SD	**0,107**	**0,007**	**0,011**	**0,097**	**30,516**	**2,072**	**3,066**

Tablo 18. 800 °C 30 dk. karbonizasyon numunesine ait mukavemet analiz sonuçları

GERİLME ORANI : % 10/dk.

ÇENE MESAFESİ : 10 mm

TEST HIZI : 1 mm/dk.

ÖN GERİLME : 0,05

İPLİK NUMARASI : 13,3 Tex

YOĞUNLUK : 1,5841 g/cm^3

Test No	Çekme Kuvveti (N)	Çekme Mukavemeti (N/Tex)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (N)	Elastik Modülü (N/Tex)	Elastik Modülü (GPa)
1	0,77	0,0579	0,0917	0,54	200	15,04	23,82
2	0,98	0,0737	0,1167	0,67	200	15,04	23,82
3	0,92	0,0692	0,1096	0,55	200	15,04	23,82
4	1,05	0,0789	0,1251	0,6	150	11,28	17,87
5	1,12	0,0842	0,1334	0,78	200	15,04	23,82
6	0,83	0,0624	0,0989	0,66	150	11,28	17,87
7	0,88	0,0662	0,1048	0,61	200	15,04	23,82
8	0,84	0,0632	0,1000	0,82	150	11,28	17,87
9	0,96	0,0722	0,1143	0,55	150	11,28	17,87
10	0,96	0,0722	0,1143	0,59	200	15,04	23,82
11	1,05	0,0789	0,1251	0,68	150	11,28	17,87
12	1,11	0,0835	0,1322	0,75	100	7,52	11,91
13	0,92	0,0692	0,1096	0,68	200	15,04	23,82
14	0,89	0,0669	0,1060	0,60	200	15,04	23,82
15	0,97	0,0729	0,1155	0,73	200	15,04	23,82
X	**0,95**	**0,07**	**0,11**	**0,65**	**176,7**	**13,3**	**21,0**
SD	**0,102**	**0,008**	**0,012**	**0,087**	**31,997**	**2,406**	**3,811**

Tablo 19. 900 °C 30 dk. karbonizasyon numunesine ait mukavemet analiz sonuçları

GERİLME ORANI : % 10/dk.

ÇENE MESAFESİ : 10 mm

TEST HIZI : 1 mm/dk.

ÖN GERİLME : 0,05

İPLİK NUMARASI : 12,7 Tex

YOĞUNLUK : 1,6197 g/cm^3

Test No	Çekme Kuvveti (N)	Çekme Mukavemeti (N/Tex)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Kopma Uzaması (%)	Başlangıç Modülü (N)	Başlangıç Modülü (N/Tex)	Başlangıç Modülü (GPa)
1	0,96	0,0756	0,1224	1,17	150	11,81	19,13
2	1,27	0,1000	0,1620	0,94	200	15,75	25,51
3	0,98	0,0772	0,1250	0,89	150	11,81	19,13
4	1,1	0,0866	0,1403	0,76	150	11,81	19,13
5	1,26	0,0992	0,1607	0,92	150	11,81	19,13
6	1	0,0787	0,1275	0,83	200	15,75	25,51
7	1,03	0,0811	0,1314	0,93	200	15,75	25,51
8	1,05	0,0827	0,1339	1	150	11,81	19,13
9	1,14	0,0898	0,1454	1,24	200	15,75	25,51
10	1,02	0,0803	0,1301	1,08	166	13,07	21,17
11	1,23	0,0969	0,1569	1,21	200	15,75	25,51
12	1,25	0,0984	0,1594	0,94	200	15,75	25,51
13	1,02	0,0803	0,1301	0,98	166	13,07	21,17
14	0,97	0,0764	0,1237	0,85	166	13,07	21,17
15	0,9	0,0709	0,1148	1,02	150	11,81	19,13
X	**1,08**	**0,08**	**0,14**	**0,98**	**173,2**	**13,6**	**22,1**
SD	**0,122**	**0,010**	**0,016**	**0,140**	**23,444**	**1,846**	**2,990**

Tablo 20. 1000 °C 30 dk. karbonizasyon numunesine ait mukavemet analiz sonuçları

GERİLME ORANI : % 10/dk.

ÇENE MESAFESİ : 10 mm

TEST HIZI : 1 mm/dk.

ÖN GERİLME : 0,05

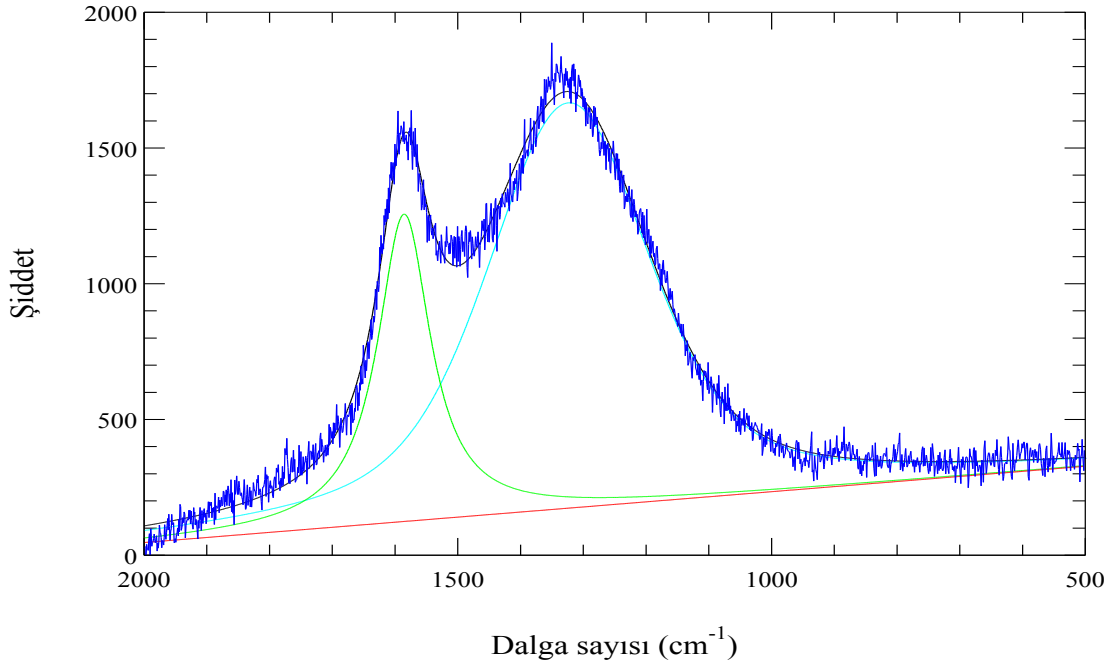
İPLİK NUMARASI : 11 Tex

YOĞUNLUK : 1,6414 g/cm^3

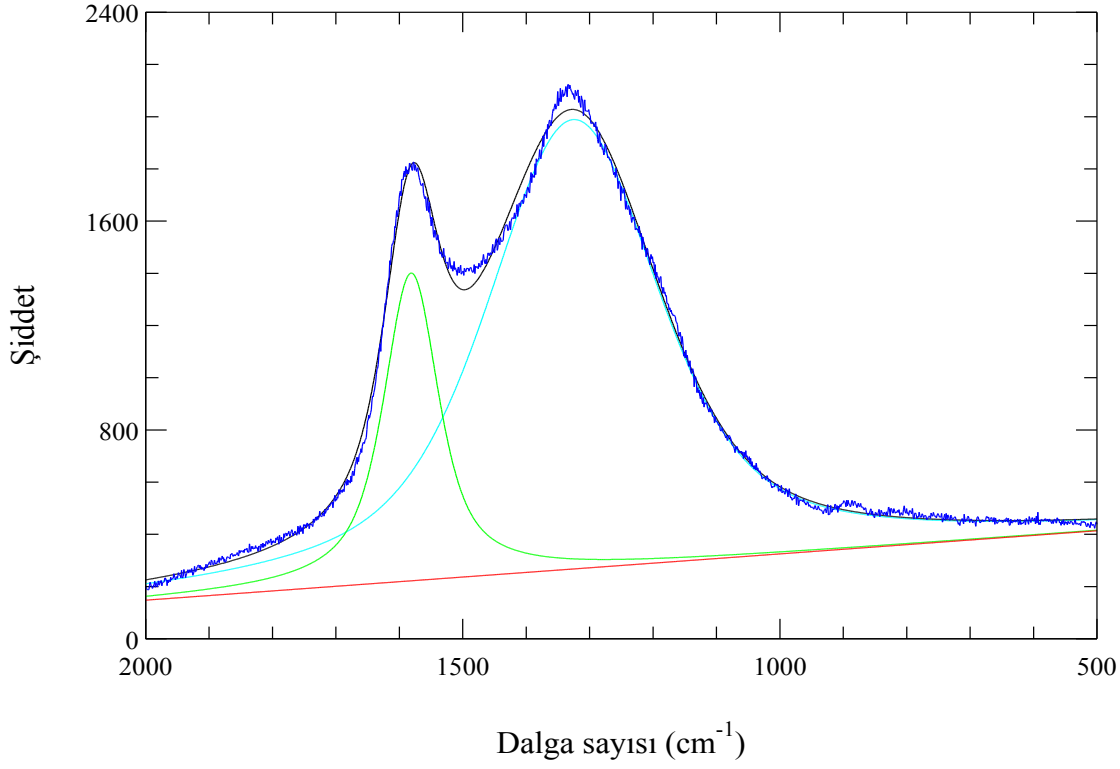
Test No	Çekme Kuvveti (N)	Çekme Mukavemeti (N/Tex)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastik Modülü (N)	Elastik Modülü (N/Tex)	Elastik Modülü (GPa)
1	1,71	0,1555	0,2552	1,14	200	18,18	29,84
2	1,53	0,1391	0,2283	0,89	200	18,18	29,84
3	1,05	0,0955	0,1567	1,06	150	13,64	22,38
4	1,14	0,1036	0,1701	1,24	150	13,64	22,38
5	1,02	0,0927	0,1522	1,08	200	18,18	29,84
6	1,33	0,1209	0,1985	1,3	200	18,18	29,84
7	1,49	0,1355	0,2223	1,23	250	22,73	37,30
8	1,41	0,1282	0,2104	0,8	100	9,09	14,92
9	1,71	0,1555	0,2552	0,9	150	13,64	22,38
10	1,71	0,1555	0,2552	0,97	140	12,73	20,89
11	1,12	0,1018	0,1671	0,9	100	9,09	14,92
12	1,23	0,1118	0,1835	0,6	150	13,64	22,38
13	0,96	0,0873	0,1432	0,9	300	27,27	44,77
14	1,31	0,1191	0,1955	1,05	200	18,18	29,84
15	1,27	0,1155	0,1895	1,02	200	18,18	29,84
X	**1,33**	**0,12**	**0,20**	**1,01**	**179,3**	**16,3**	**26,8**
SD	**0,255**	**0,023**	**0,038**	**0,184**	**53,247**	**4,841**	**7,945**

Raman Grafikleri

a

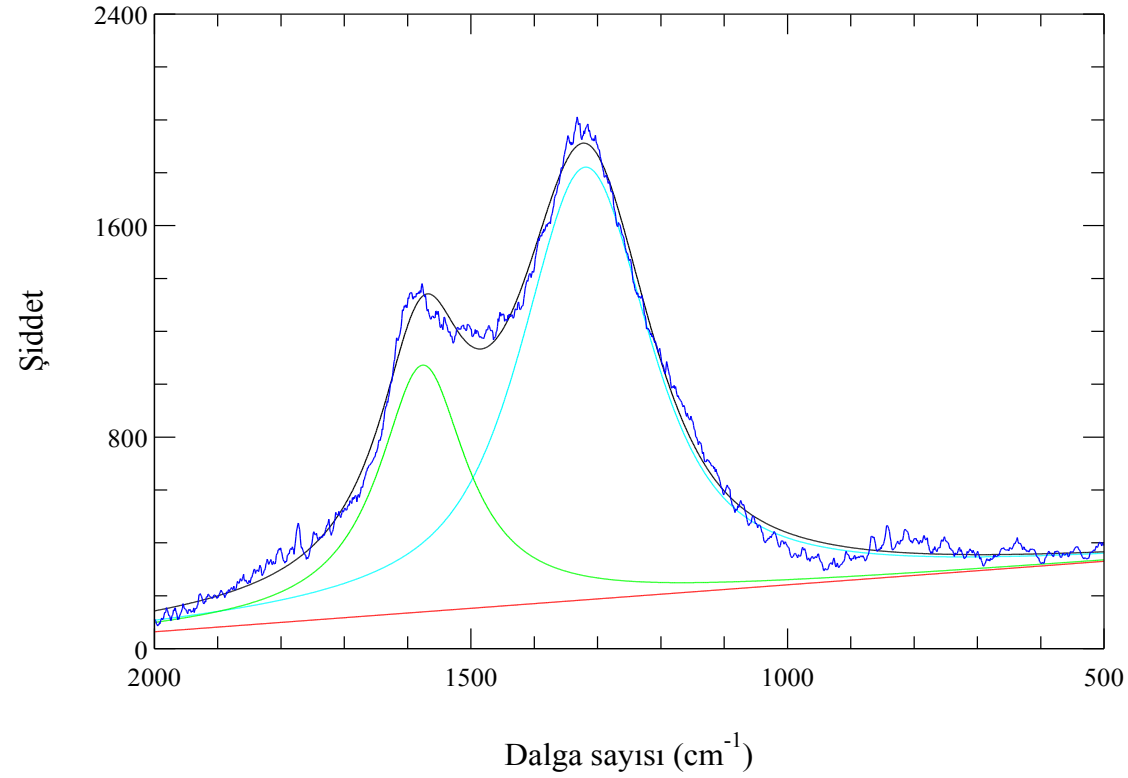


b

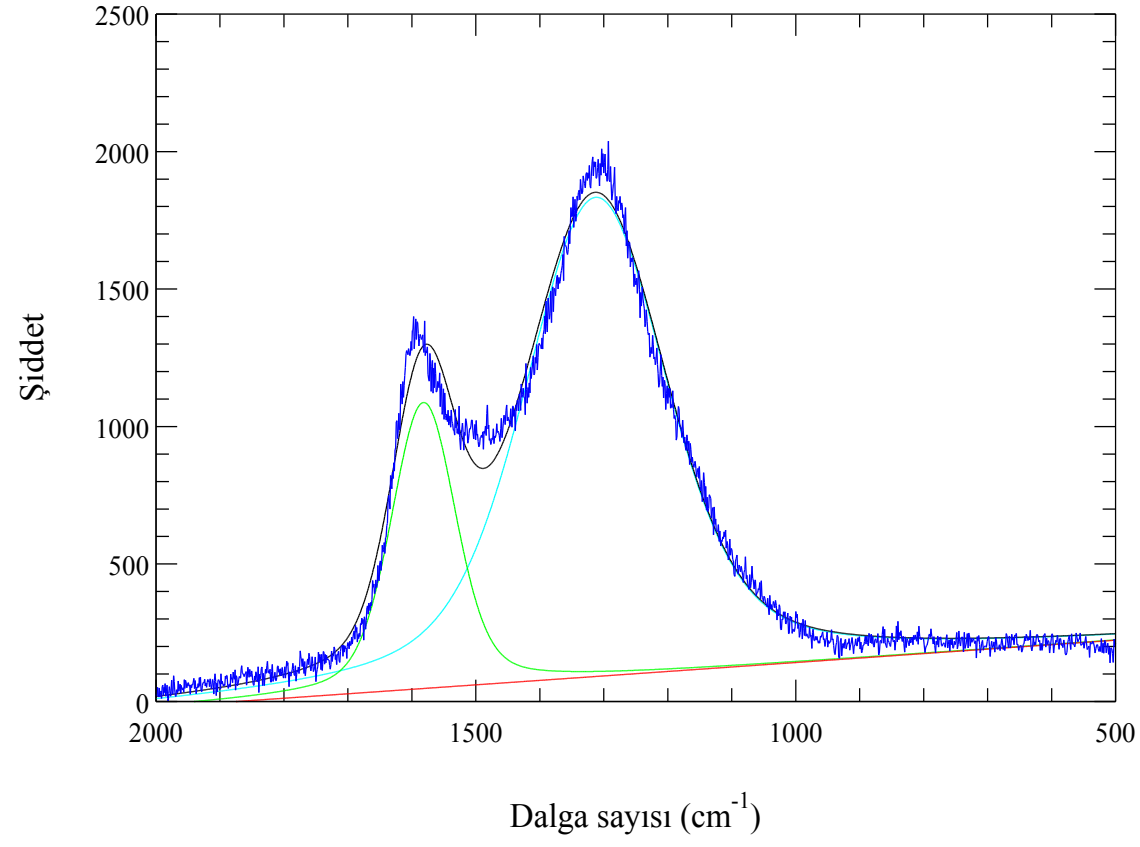


Şekil 19. Karbonizasyon numunelerine ait Raman grafikleri; (a): 600 °C, (b): 700 °C

c

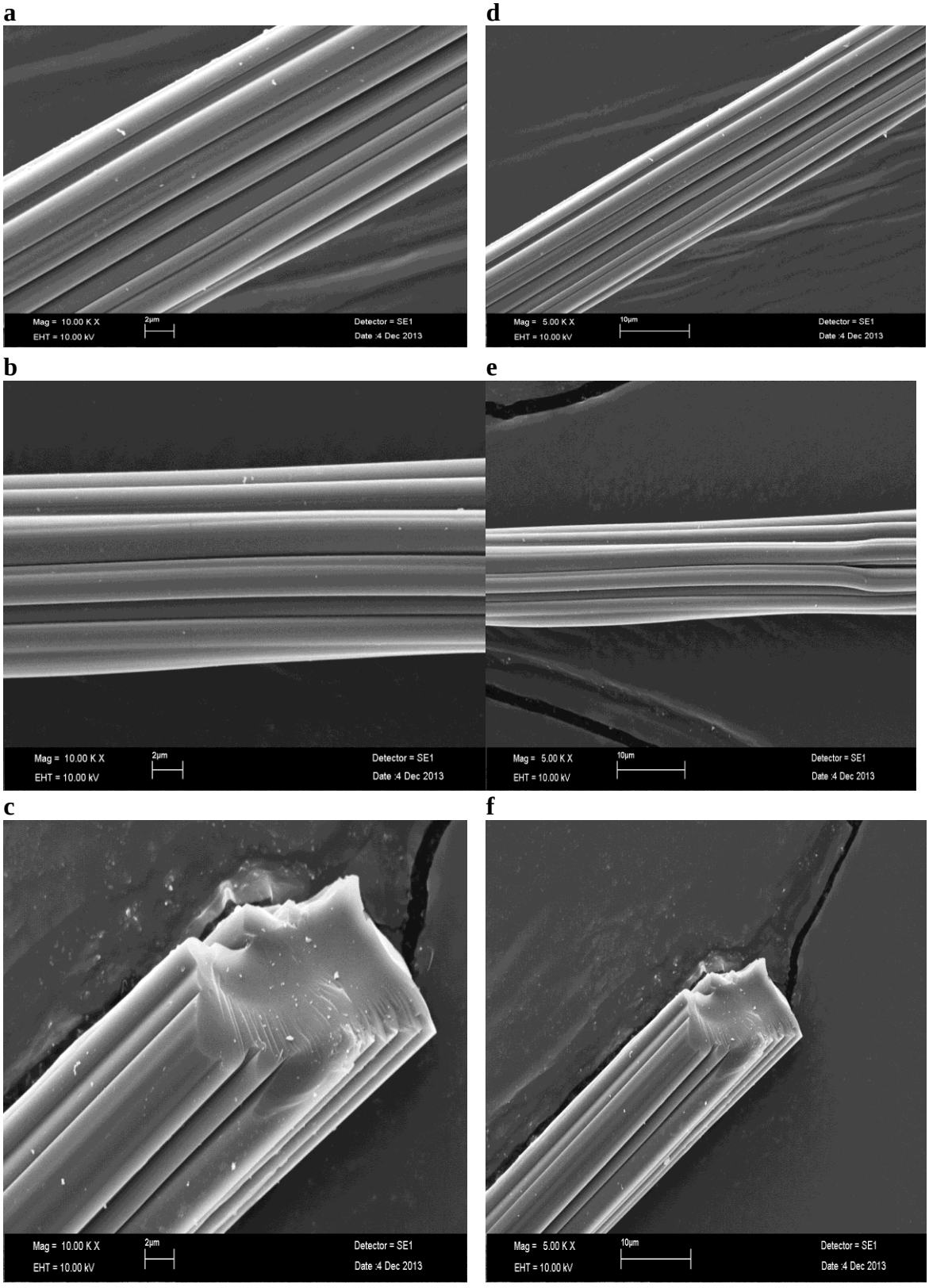


d

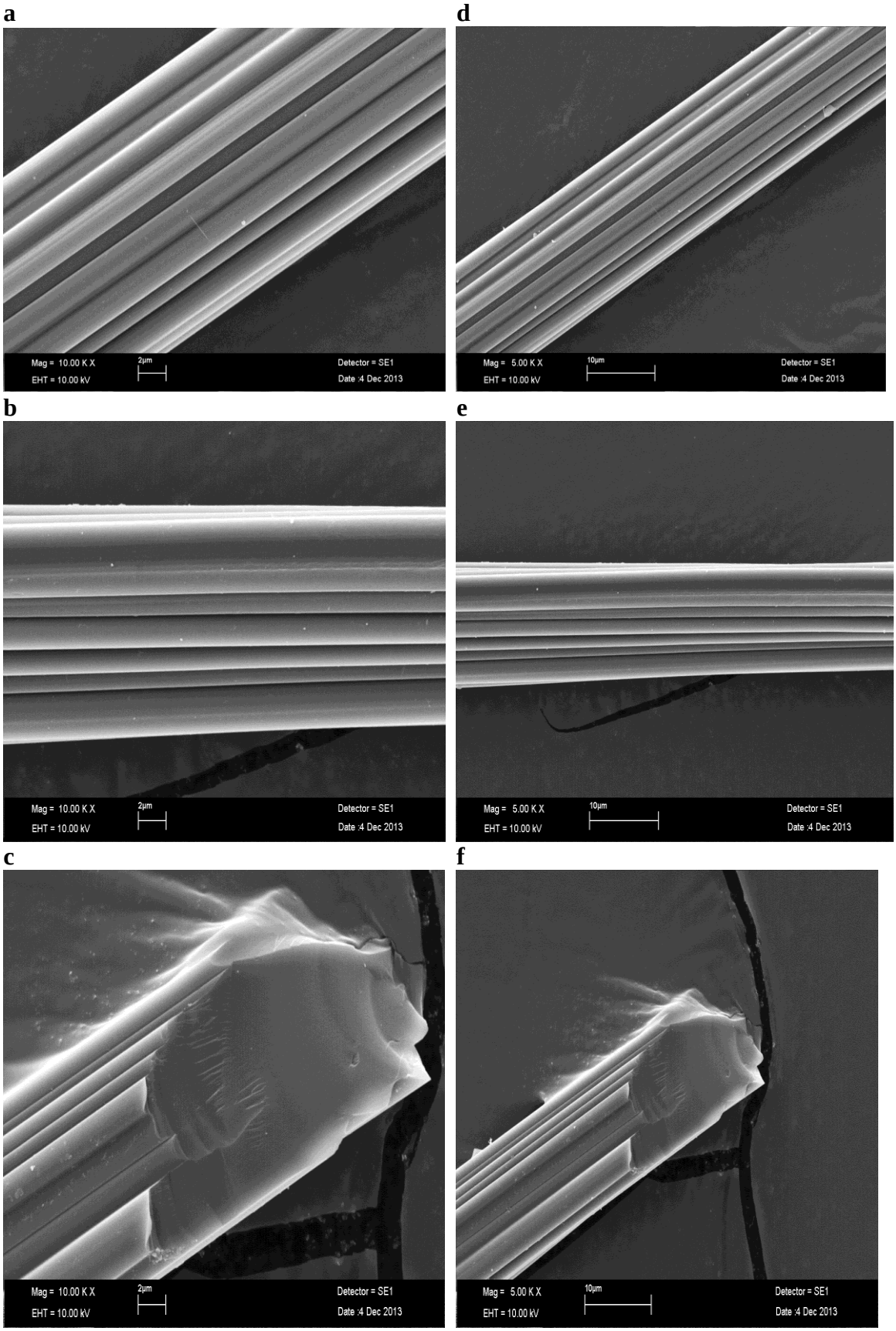


Şekil 20. Karbonizasyon numunelerine ait Raman grafikleri; (c): 800 °C, (d): 900 °C

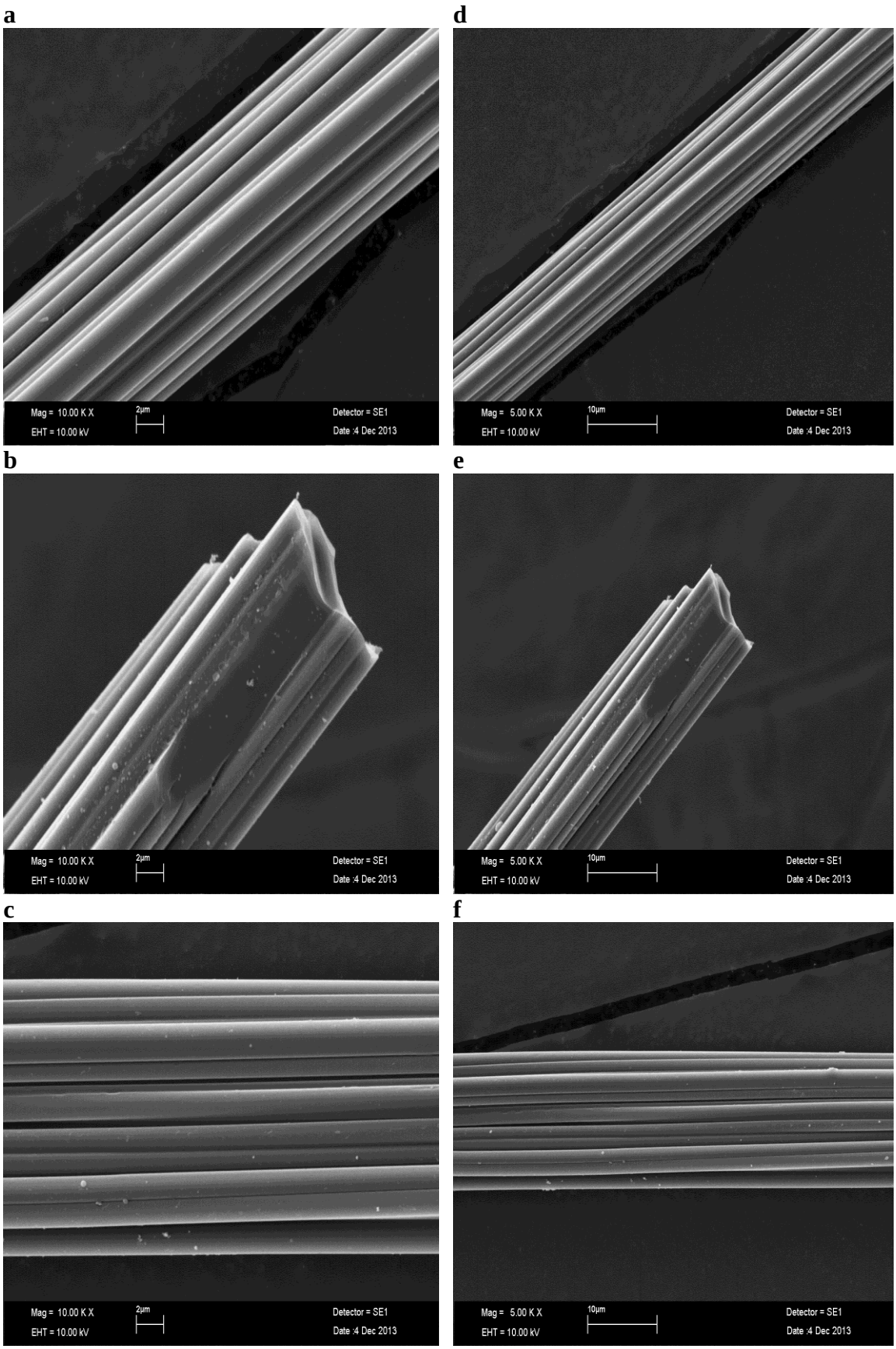
SEM Görüntüleri



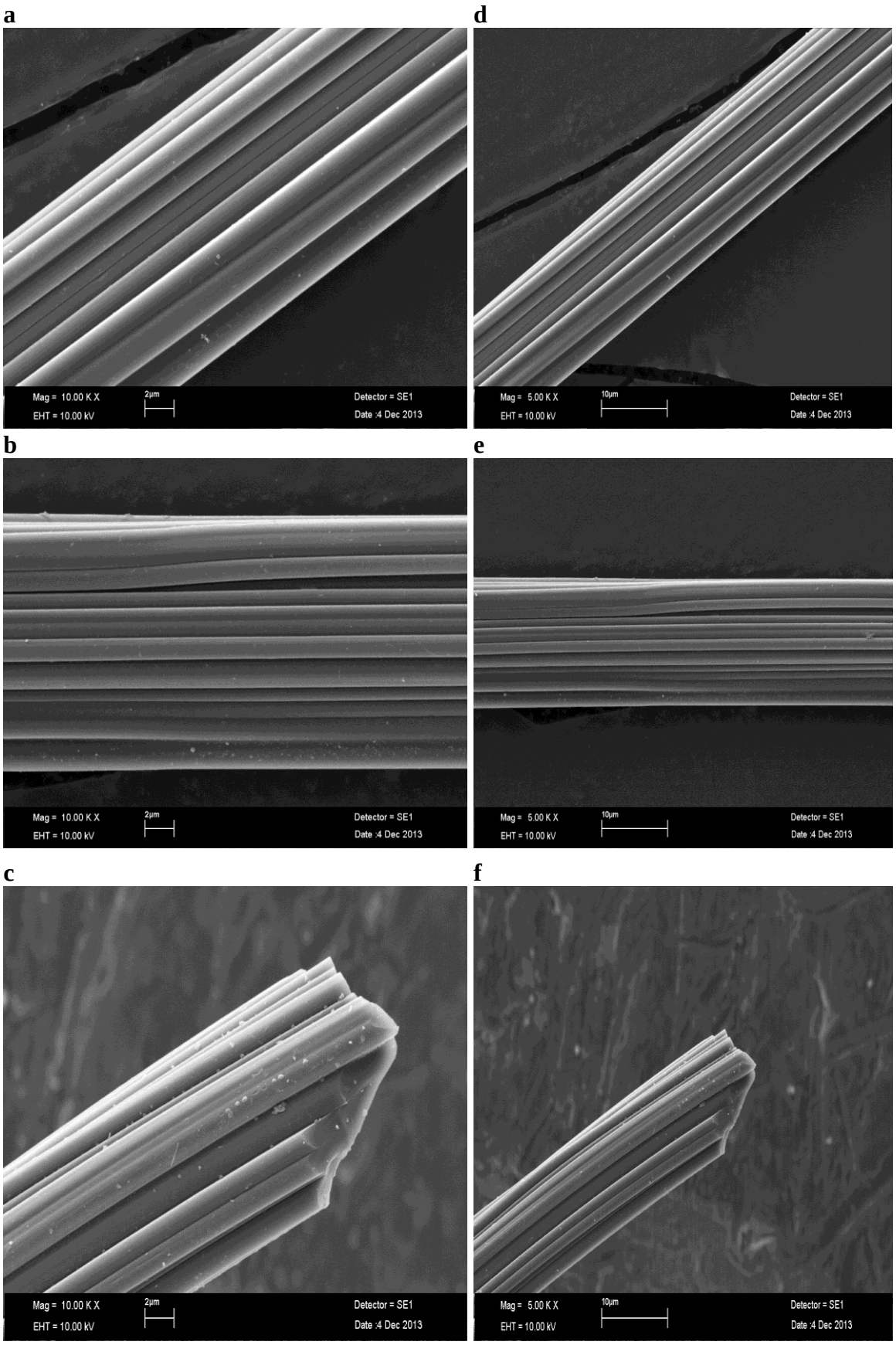
Şekil 21. 600 °C 30 dk. karbon lifinin SEM görüntüleri; (a-b-c): **x10000**, (d-e-f): **x5000**



Şekil 22. 700 °C karbon lifinin SEM görüntüleri; (a, b, c): **x10000**, (d, e, f): **x5000**



Şekil 23. 800 °C karbon lifinin SEM görüntüleri; (a, b, c): **x10000**, (d, e, f): **x5000**



Şekil 24. 900 °C karbon lifinin SEM görüntüleri; (a, b, c): **x10000**, (d, e, f): **x5000**

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Abdullah Gül
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: Haziran 1987, Afşin/ **K.MARAŞ**
Medeni Durumu: Bekâr
Tel: +90 543 625 20 37
E-mail: Abdullahgul46@gmail.com
Yazışma Adresi: Afşinbey Mahallesi Melikşah Sokak No: 2/35 Afşin/ **K.MARAŞ**

EĞİTİM

Derece	**Kurum**	**Mezuniyet Tarihi**
Yüksek Lisans	ERÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2014
Lisans	KSÜ Müh.-Mim. Fak. Tekstil Müh.	2011
Lise	Atatürk Lisesi, Afşin/ K.MARAŞ	2005

YABANCI DİL

İngilizce