MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON LİF ÜRETİMİNDE STABİLİZASYON REAKSİYONUNUN İLERLEMESİNDE POLİAKRİLONİTRİL TOV PREKÜRSÖRLERİNİN TERMAL VE MORFOLOJİK KARAKTERİZASYONU

Gizem İNCE KURT

523420007

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Tekstil Mühendisliği
Anabilim Dalı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Zehra YILDIZ

EŞ-DANIŞMAN
Dr. Oğuz ERYILMAZ

İSTANBUL, 2024

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON LİF ÜRETİMİNDE STABİLİZASYON REAKSİYONUNUN İLERLEMESİNDE POLİAKRİLONİTRİL TOV PREKÜRSÖRLERİNİN TERMAL VE MORFOLOJİK KARAKTERİZASYONU

Gizem İNCE KURT

523420007

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Tekstil Mühendisliği
Anabilim Dalı

DANIŞMAN
Doç. Dr. Zehra YILDIZ

EŞ-DANIŞMAN
Dr. Oğuz ERYILMAZ

İSTANBUL, 2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET iii
ABSTRACT iv
TEŞEKKÜR v
KISALTMALAR/ABBREVIATIONS vi
ŞEKİLLER vii
TABLO LİSTESİ viii
1.GİRİŞ 1
1.1 Amaç ve Önem 2
1.2 Literatür Çalışması 3
2.TEORİK BÖLÜM 3
2.1 Karbon Fiber 3
2.2 Karbon Elyafların Yapısı 5
2.3 Poliakrilonitrilden Karbon Lifi Üretimi 7
2.3.1 Stabilizasyon 9
2.3.2 Karbonizasyon 11
2.3.3 Yüzey İşlemleri 11
2.3.4 Epoksi Haşıl İşlemi 11
2.4 Karbon Elyaf Çeşitleri 11
5.2 Karbon Elyaf Kullanım Alanları 14
3. MALZEME VE YÖNTEMLER 15
3.1 Prekürsörün Yapısı 15
3.1.1 Prekürsörün Mekanik Özellikleri 17
3.1.2 Prekürsörün Kimyasal Özellikleri 18
3.2 Stabilizasyon Fırını 18
3.3 Sarım Ünitesi 20
4. DENEYSEL ÇALIŞMA 21
4.1 Karakterizasyon Yöntemleri 24
4.1.1 Çekme Mukavemeti 24
4.1.2 TGA/DSC Analizi 24
4.1.3 FTIR Analizi 25
4.1.4 XRD Analizi 25

4.1.5 XPS Analizi 25
4.1.6 SEM Analizi 25
4.1.7 Işık Mikroskobu Analizi 25
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 26
5.1 Çekme Mukavemeti 26
5.2 Farklı Stabilizasyon Koşullarının Termal Davranışa Etkileri 27
5.3 FTIR Analizi 31
5.4 XRD Analizi 32
5.5 XPS Analizi 33
5.6 SEM Analizi 37
5.7 Boyuna Yönde Liflerin Işık Mikroskobu Görüntüleri 37
5.8 Sıcaklık ve Dakika Bazlı Renk Değişimleri 38
6. SONUÇLAR 41
ÖZGEÇMİŞ 47

ÖZET

KARBON LİF ÜRETİMİNDE STABİLİZASYON REAKSİYONUNUN İLERLEMESINDE POLİAKRİLONİTRİL TOV PREKÜRSÖRLERİNİN TERMAL VE MORFOLOJİK KARAKTERİZASYONU

Karbon fiberler piyasada hâkim prekürsör olan PAN olmak üzere birkaç prekürsörden yapılır. Karbon lifleri çok sınırlı kombinasyonlarda işlenmeye bağlı olarak yüksek gerilme mukavemetine, yüksek modüle (yaklaşık 1000 GPa teorik sınıra kadar) ve düşük yoğunluğa sahiptir. Prekürsörün hem yapısı hem de bileşimi, ortaya çıkan karbon liflerinin özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Karbon fiber üretimi için temel süreçler benzer olsa da farklı prekürsörler, gelişmiş performans elde etmek için farklı işleme koşulları gerektirir. Farklı poliakrilonitril (PAN) prekürsörlerinin yapısının evrimi, özelliklerin pre-oksidasyon, pre-karbonizasyon ve karbonizasyon sırasındaki değişiklikleri, sürekli ısıtma ile karakterize etmek için yüksek sıcaklık ve farklı katlarda diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) kullanılarak ayrıntılı olarak incelenmiştir. 190 ila 240°C uygun sıcaklık ve zamanın belirlenmesi için PAN prekürsörlerinin termal davranışını incelemek önemlidir. Prekürsörün kimyasal yapısındaki değişimler FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi) analizi ile morfolojik (yüzey analizi, yoğunluk, lif çapı vb.) ve elementel yapısındaki değişimler ise SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile detaylı olarak araştırılmıştır. Prekürsörlerin kristal faz değişimleri, amorf/kristalin alan dağılımları, stabilizasyon endeksi hesaplamaları XRD (X-ışını difraksiyonu) ile elementlerin bağlanma enerjilerinin analizleri ise XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi) ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tek lif mukavemet testi ile stabilizasyon parametrelerinin (sıcaklık ve süre) lif mukavemetine olan etkileri de incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbon Fiber, Stabilizasyon, Ekzotermik Reaksiyon, Termal Analiz, Poliakrilonitril (PAN) Prekürsör

ABSTRACT

THERMAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF POLYACRYLONITRILE TOV PRECURSORS IN THE PROGRESS OF STABILIZATION REACTION IN CARBON FIBER PRODUCTION

There are various precursors used for producing carbon fibers, but PAN is the one that is most commonly employed. Depending on a few combinations of the structure and processing, carbon fibers have excellent tensile strength, high modulus (up to the theoretical limit of about 1000 GPa), and low density. The characteristics of the final carbon fibers are strongly influenced by the precursor's structure and composition. While the basic procedures for producing carbon fiber are the same, different precursors need different processing conditions to work better. The evolution of structure, and the changes of properties during the pre-oxidation, precarbonization, and carbonization of different polyacrylonitrile (PAN) precursors were first studied in detail using high-temperature and different times differential scanning calorimetry (DSC) to characterize with continuous heating from 190 to 240°C. The changes in the chemical structure of the precursor were investigated in detail by FTIR (Fourier transform infrared) analysis, and the changes in the morphological (surface analysis, density, fiber diameter, etc.) and elemental structure were investigated in detail by SEM (scanning electron microscope). Crystal phase changes, amorphous/crystalline area distributions, and stabilization index calculations of the precursors were performed with XRD (X-ray diffraction), and the analysis of the binding energies of the elements was performed with XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). In addition, the effects of a single fiber strength test and stabilization parameters (temperature and time) on fiber strength were also investigated. It is essential to study the thermal behaviour of PAN precursors so that proper temperature and time are determined.

Keywords: Carbon Fiber, Stabilization, Exothermic Reaction, Thermal Analysis, Polyacrylonitrile (PAN) Precursor

TEŞEKKÜR

Tez süresince beni değerli bilgileri ve tecrübeleri ile yönlendiren, umudumu kaybettiğimde tekrardan ayağa kaldıran, çalışmamda her türlü desteklerini esirgemeyen saygıdeğer hocalarım Sayın Doç. Dr. Zehra YILDIZ ve Sayın Dr. Oğuz ERYILMAZ hocama teşekkürlerimi sunarım. Stabilizayon Fırını kullanım aşamasında yardımlarını esirgemeyen Musa AKDERE'ye ve deneyler sırasında birlikte mücadele verdiğimiz sevgili arkadaşım Duygu ARABACI KAHYA'ya teşekkür ederim.

Tezimin tamamlanmasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen babam Dursun İNCE'ye, annem Nafiye İNCE'ye ve her daim yanımda olan sevgili eşim Şerafettin KURT'a süreç boyunca küçük yaşında bensiz İstanbul'da gerek benimle Almanya'da bulunun canım kızım Ada KURT'a teşekkür eder ve sevgilerimi sunarım.

KISALTMALAR/ABBREVIATIONS

AN	Akrilonitril
CF	Karbon Fiber
CFRP	Karbon Fiber Takviyeli Plastik
$C_4H_6O_2$	Metil Akrilat
$C_5H_6O_4$	İtakonik asit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPa	Gigapascals
HT	Yüksek Çekme Dayanımı
HM	Yüksek modül
Ksi	Kare başına Kilo pound
Mpa	Megapascal
Msi	İnç kare başına milyon pound
PAN	Poliakrilonitril
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
XRD	X-ışını difraksiyonu
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİLLER

Şekil 1: PAN'ın stabilizasyonu/oksidasyonu için model reaksiyon yolları..... 6
Şekil 2: Poliakrilonitril liflerinden karbon lif üretimi [13] 8
Şekil 3: Hammaddeden bitmiş karbon fibere kadar renk spektrumu..... 9
Şekil 4: Oksidatif bir atmosferde bir PAN prekürsörünün ısı akış eğrisinin şematik gösterimi..... 10
Şekil 5: Grafitleştirme işlemi sırasında karbon lifleri için yapısal model [19] 16
Şekil 6: 24K filament PAN..... 17
Şekil 7: Stabilizasyon fırınının fırın odaları..... 19
Şekil 8: Ön malzeme sarma makinesi 20
Şekil 9: Bir fiber ağın süreksiz fiber yönlendirmesinin şematik gösterimi..... 22
Şekil 10: Ham PAN ve stabilize edilmiş PAN liflerine ait Gerilim – Gerinim değerleri 27
Şekil 11: Ham ve farklı koşullarda stabilize olmuş PAN prekürsörlerinin DSC eğrileri 28
Şekil 12: Ham ve farklı koşullarda stabilize olmuş PAN prekürsörlerinin TGA eğrileri.30
Şekil 13: Ham ve farklı koşullarda stabilize olmuş PAN prekürsörlerinin TGA sonucu kalıntı miktarları..... 31
Şekil 14: Ham ve farklı koşullarda stabilize olmuş PAN prekürsörlerinin FTIR spektrumları 32
Şekil 15: Ham ve farklı koşullarda stabilize olmuş PAN prekürsörlerinin XRD spektrumları 33
Şekil 16: Ham ve stabilize edilmiş PAN liflerinin C1s, N1s ve O1s XPS eğrileri 34
Şekil 17: 190°C'den 240°C'ye kadar ısıtılmış fiberler için genel bağlara ait C1s XPS eğrisi..... 36
Şekil 18: 200x büyütme ile ham, 190°C-6dk, 200°C-9dk SEM görüntüleri..... 37
Şekil 19: 300Kx büyütme ile ham, 190°C-6dk, 200°C-9dk SEM görüntüleri 37
Şekil 20: Ham, 190°C-6dk, 200°C-9dk mikroskop görüntüleri 38
Şekil 21: 190°C-200°C-210°C 'de dakika bazlı renk değişimi 39
Şekil 22: 220°C-230°C-240°C 'de dakika bazlı renk değişimi 40

TABLO LİSTESİ

Tablo 1: Karbon liflerinin sınıflandırılması [14] 13
Tablo 2: Prekürsörün mekanik özellikleri 18
Tablo 3: Yapılan deneylerin sıcaklık ve dakika tablosu 23
Tablo 4: FTIR, XRD, SEM XPS, DSC'de değerlendirilen sıcaklık ve dakikalar 23
Tablo 5: XPS verilerinden elde edilen atomik (%) konsantrasyonlar 35

1. GİRİŞ

Karbon fiber (CF) %92 veya daha fazla karbon içeren fiberlerden oluşan bir malzemedir. Her bir CF filamentlerin çapı 5 mikron ila 15 mikron arasındadır. Bobin sayısı terimi; bobin başına filament sayısını ifade eder ve genellikle 24K gibi terminoloji ile ifade edilir; burada K harfi 1.000 sayısını belirtir. Böylece 24K, 24.000 filaman içeren bir CF tanımlar. 24.000 veya daha az filaman içeren CF, küçük bobin olarak adlandırılır. En yaygın küçük ürün biçimleri 1K, 3K, 6K, 12K ve 24K'dır. 24K'dan fazla filaman içeren bobinleri büyük bobin adı verilir, 48K ve 50K bobinler yaygın büyük bobin ürün biçimleridir. Bununla birlikte yüzbinlerce filaman içeren bobinler da mevcuttur [1]. Bu tez çalışmasında 24K bobin kullanılmıştır.

CF sınıflandırması neredeyse tüm karbon olmayan atomların atıldığı ve sadece karbonun kaldığı ısıl işleme tabi tutulan çok elementli başlangıç malzemesi olan prekürsör malzemeye göre yapılır. Prekürsör malzemeler suni ipek, zift ve poliakrilonitril (PAN) içerir. PAN, maliyet etkinliği ve üretilen elyafın kalitesi nedeniyle CF pazarının %96'sından fazlasına sahiptir [2].

Prekürsör lifleri karbon lifi kalitesinde önemli bir rol oynar. Çünkü karbon lifi prekürsör liflerin özelliklerini taşır. Bununla birlikte, en katma değerli malzemeler, PAN liflerinden yapılan karbon lifleridir.

Karbon fiberler, olağanüstü güç ve sertlikle birlikte hafif olmaları nedeniyle, yüksek performanslı uygulamalar için umut verici bir malzeme olarak dünya çapında dikkatleri üzerine çekmiştir.

1.1 Amaç ve Önem

Karbon lifleri yüksek bir gerilme mukavemetine, yüksek bir elastikiyet modülüne ve düşük bir yoğunluğa sahiptir. Prekürsör malzemesinin hem yapısı hem de bileşimi, elde edilen karbon liflerinin özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Karbon lifini üretmek için temel işlemler benzer olsa da daha iyi performans elde etmek için farklı hammaddeler farklı işleme koşulları gerektirmektedir. Stabilizasyon basamağındaki sıcaklık ve süre değişkenleri, PAN liflerinin stabilizasyonuna etki eden en önemli faktörler olup bu çalışmada bu değişkenlerin PAN prekürsörünün termal ve morfolojik özellikleri üzerine olan etkileri derinlemesine incelenecektir. Bu tezin amacı, karbon elyaf üretimi sırasında PAN prekürsörünün stabilizasyon basamağında, lifin termal ve morfolojik özelliklerine etki eden sıcaklık ve süre değişkenlerinin optimum değerlerini elde etmektir. Tezde, prekürsör liflerinin reaksiyon entalpisinden optimum bir stabilizasyon derecesi elde edilecektir. Bu amaçla, stabilizasyon fırınında 6 farklı sıcaklık ve 10 farklı fırın geçiş süresi ile bir dizi PAN prekürsör lifi işleme alınacaktır. Daha sonra elde edilen bu PAN prekürsör liflerinin, fırında oluşan termal reaksiyonlar sonrası, mekanik, termal, elementel ve morfolojik özellikleri test ve analiz yöntemleri ile incelenecek, en iyi performansı gösteren fırın sıcaklık ve geçiş süresi optimize edilecektir.

Tez sonucunda, karbon fiber farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen stabilizasyon reaksiyonlarında verimli stabilizasyon değerlerinin elde edilmesi sağlanacaktır. Geleneksel endüstriyel ölçekli çalışmalarda, stabilizasyon koşulları genellikle çok sayıda periyodik olarak test yoluyla belirlenmiştir. Bu süreç, maliyetli olduğu kadar zaman alıcıdır ve metodolojik bir yeniden yönlendirme gerektirmektedir. Ülkemizde yapılan çalışmalar incelendiğinde genelde stabilizasyondaki değişkenlerin incelendiği fırınlar laboratuvar ölçekli olup endüstriyel fırınlar ile yapılan çalışma yok denecek kadar azdır. Bu tez çalışmasının literatürdeki çalışmalardan en önemli farkı, Almanya-ITA RWTH Aachen Enstitüsü bünyesinde bulunan endüstriyel ölçekli karbon lif üretim hattının kullanılarak, PAN prekürsörlerinin stabilizasyon fırınında kalma süreleri ve sıcaklık parametreleri ve bunların stabilizasyon davranışı üzerindeki etkilerinin incelenmesidir. Ayrıca prekürsör PAN liflerinin stabilizasyon süresince liflerin gerilim stabilitesini sağlayıcı bir sensörün kullanılacak olması da projenin özgünlüğünü destekler niteliktedir.

1.2 Literatür Çalışması

Literatürde yapılan bir çalışmada, CF üretiminde PAN prekürsörünün stabilizasyon basamağındaki mikroyapısal değişimleri (amorf/kristalin alan dağılımları, mikro gözeneklilik vb.) 180-270 ^{o}C sıcaklık aralığında incelenmiştir [3]. Diğer bir çalışmada ise, PAN'ın termo-oksidatif stabilizasyonunu hızlandırmak amacı ile yapıya belli oranlarda guanidin karbonat eklenmiş, 200-250 C sıcaklık aralığındaki mekanik, termal ve mikroyapısal özellikler incelenmiştir. Optimum stabilizasyon işleminin elde edildiği guanidin karbonat miktarı %15 olarak bulunmuştur [4]. PAN lifleri ayrıca stabilizasyonun iyileştirilmesi ve hızlandırılması amacı ile azot atmosferinde ön işleme alınarak siklizasyon basamağının azot ve takiben hava altında gerçekleşmesi sağlanmıştır. İki aşamalı bu atmosfer değişiminin, elde edilen nihai CF'lerin termal özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği sonucuna ulaşılmıştır [5]. Başka bir çalışmada ise PAN stabilizasyonu sırasında 160-270 ^{o}C sıcaklık aralığı ve 0.07-22 MPa lif geriliminde çalışılmış ve bu değişkenlerin lif morfolojisini, termal ve mekanik özellikleri nasıl etkilediği araştırılmıştır. Mekanik özellikler açısından stabilizasyon sıcaklığının 200 ^{o}C üzerinde olması gerektiği ve artan lif gerilimi ile oryantasyonun da arttığı, kristalin fazların da buna bağlı olarak arttığı görülmüştür [6]. Başka bir çalışmada ise derece olarak 250 ^{o}C den 300 ^{o}C ye kadar çıkılmış. Ve dakika olarak 5, 10, 15, 20, 25, ve 30 olacak şekilde çalışılmıştır [7].

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 Karbon Fiber

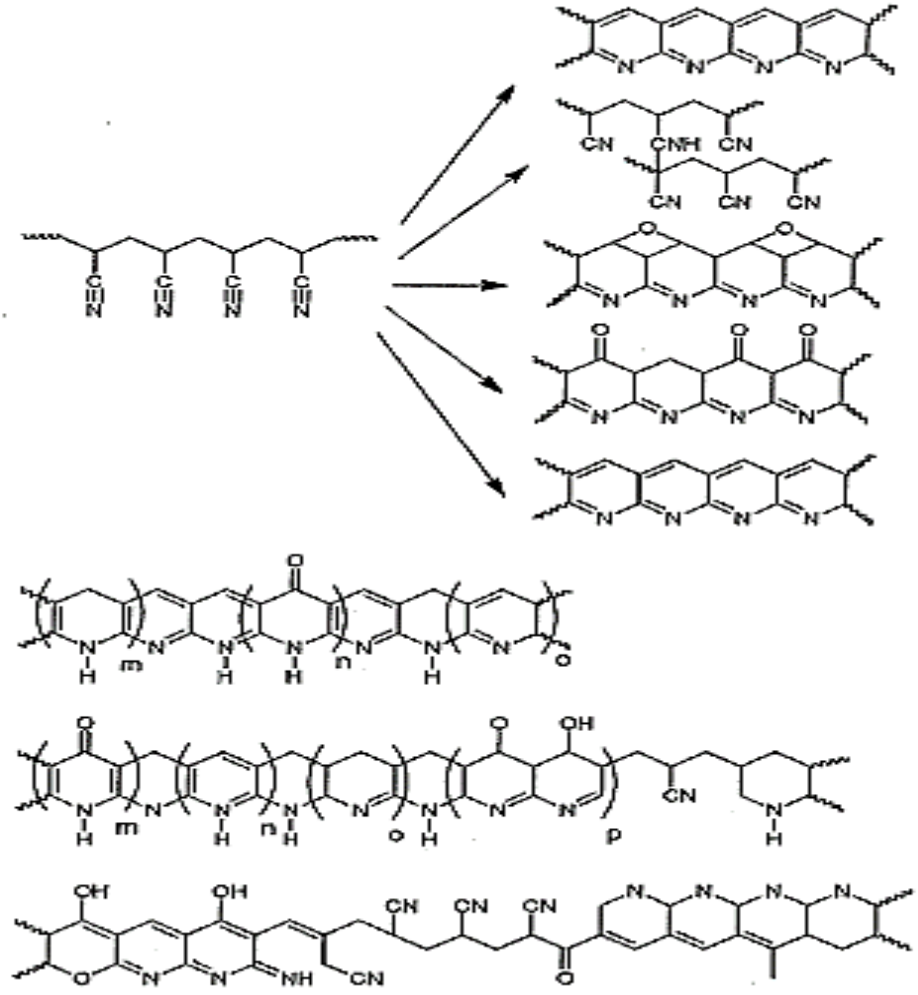
Karbon fiber, malzeme özelliklerinin çok çeşitli termo-fiziksel özellikleri kapsadığı için istenen uygulamaya göre uyarlanabildiği ve çok çeşitli malzeme özelliklerine izin verdiği ölçüde benzersiz bir malzemedir. Piyasadaki en önemli prekürsör PAN'dır. Diğer birçok karbon fiber türü için zift kullanılmaktadır. Eskiden kullanılan prekürsör suni ipek bugün ticari bir öneme sahip değildir. Farklı prekürsörlerden elde edilen karbon liflerinin işlenmesi, yüksek kaliteli nihai ürünler elde etmek için farklı yöntemler gerektirmektedir. İşleme yolları benzer, yine de ayrıntılarda çok farklıdır. Karbon fiberler, en az %92 ve %100'e kadar karbon içeren anizotropik karbondan yapılır [8]. Yüksek elektrik iletkenliğine sahip izotropik karbona sahip karbon fiberler de mevcuttur [9]. Karbon lifleri yüksek mukavemete (3–7 GPa), yüksek modüle (200–500 GPa), basınç direncine

(1–3 GPa), kayma modülüne (10–15 GPa) ve düşük yoğunluğa (1,75–2,00 g/cm³) sahiptir [10]. Yüksek kaliteli poliakrilonitril (PAN) prekürsör lifinin, mükemmel performansa sahip karbon lifi elde etmek için önemli bir ön koşul olduğu yaygın olarak kabul edilmiştir. Kimyasal yapı, moleküler ağırlık ve dağılımı, kristallik ve yönelim, kusurlar gibi iç koşullar ve sıcaklık, gerilme hızı ve nem gibi dış koşullar dahil olmak üzere PAN prekürsörlerinin gerçek gücünü etkileyen birçok faktör vardır. Büyük dipol momenti, PAN prekürsörlerinde polariteyi arttırma veya hidrojen bağı oluşturma eğiliminde olan nitril grubunun ayırt edici özelliğidir. Bu nedenle güçleri ana zincirin kimyasal bağlanma kuvveti ve moleküller arası kuvvet tarafından belirlenir. Molekül ağırlığının belirli bir aralıkta artması ile çekme mukavemeti artacaktır. Kristalliklerini ve oryantasyon derecelerini artırarak mukavemeti artırmak için önemli bir adımdır. Bununla birlikte PAN prekürsörlerinin yüksek gerilme mukavemeti, stabilizasyon ve karbonizasyonun ardından gelen bir dizi karmaşık kimyasal reaksiyon nedeniyle, yüksek performanslı karbon fiber elde etmek için yeterli değildir. Şüphesiz bir sonraki aşamadaki büzülme davranışlarından dolayı kırılmalarını önlemek avantajlıdır. Termal stabilizasyon, doğrusal PAN moleküler zincirlerini daha fazla karbonizasyon için uygun aromatik merdiven yapısına dönüştüren temel bir yapısal dönüşüm süreci olarak kabul edilmektedir. Diferansiyel taramalı kalorimetrinin (DSC) bir tür çok amaçlı, yüksek etkili, hızlı ve hassas olduğu iyi bilinmektedir. Cam geçiş, erime ve kaynaşma, kristalleşme, kristal tipi dönüşüm gibi fiziksel değişiklikleri ve ayrışma, bozunma, polimerizasyon vb. gibi kimyasal değişiklikleri incelemek için yaygın olarak kullanılabilen test yöntemidir.

Birçok yayınlanmış literatürde DSC test yöntemlerinin raporları yürütülmektedir, ancak nitrojen gazında ısıtma sıcaklığı 20°C ila 1400°C arasında değiştiğinde yüksek sıcaklık DSC yöntemi ile elde edilen veriler hakkında birkaç tartışma yapılmıştır. Yüksek sıcaklıklı DSC ilk olarak PAN prekürsörlerinin, önceden oksitlenmiş liflerin ve karbon liflerin termal davranışını incelemek için kullanılmıştır. Bu ayrımların analiz edilmesi, termal stabilizasyon için daha uygun olan yüksek özellikli PAN prekürsör liflerin imal edilmesi ve yüksek mukavemetli karbon liflerin elde edilmesi için yararlı bilgiler sağlayabilir. Ayrıca bu tür prekürsör maddelerin elde edilen karbon liflerinin mekanik özellikleri üzerindeki etki faktörünü tespit etmeye kadar uzanır.

2.2 Karbon Elyafların Yapısı

Karbon lifleri yaklaşık 5-10 mikrometre çapında liflerdir ve çoğunlukla karbon atomlarından oluşmaktadır. Karbon fiberlerin yüksek sertlik, yüksek gerilme mukavemeti, düşük ağırlık, yüksek kimyasal direnç, yüksek sıcaklık toleransı ve düşük termal genleşme gibi çeşitli avantajları vardır. Bu özellikler, karbon fiberi havacılık, inşaat mühendisliği, askeriye ve motor sporlarının yanı sıra diğer yarışma sporlarında çok popüler hale getirmiştir. Bununla birlikte, cam elyafları veya plastik elyaflar gibi benzer elyaflarla karşılaştırıldığında nispeten pahalıdırlar. Poliakrilonitril (PAN) şu anda karbon fiberler için en yaygın kullanılan prekürsördür. PAN, radikal bir polimerizasyon işlemiyle toksik ve kanserojen akrilonitrilden (AN) ağırlıkça %5'e kadar spesifik bir ko-monomer içeriği ile polimerize edilmektedir. Metil akrilat gibi ko-monomerler, PAN bazlı prekürsör liflerin işlenebilirliğini geliştirmek için kullanılır. Böylece, artan akrilik ester miktarları ile lif oluşumu, pıhtılaşma işlemi sırasında daha düzgün ilerlemektedir. Bir ko-monomerin dahil edilmesi, artan karbon fiberin mekanik özelliklerini de geliştirebilir. Hem prekürsör hem de son karbon liflerinde moleküler yönelim, akrilik veya itakonik asit gibi asidik ko-monomerler, stabilizasyon adımında siklizasyon reaksiyonunu kolaylaştırmaktadır.



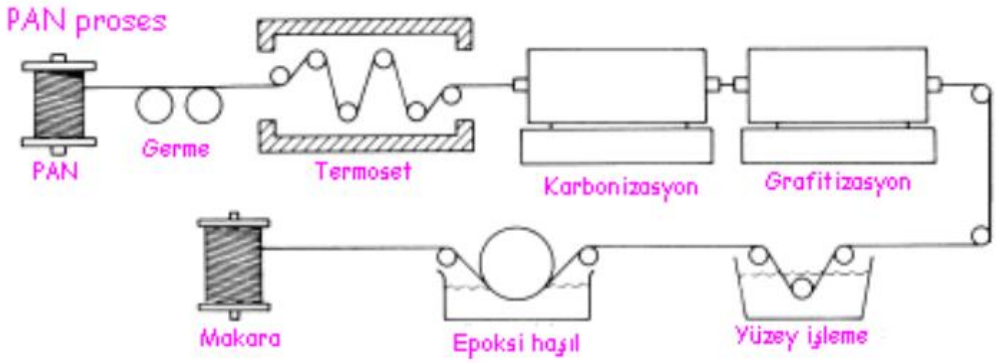
Şekil 1: PAN'ın stabilizasyonu/oksidasyonu için model reaksiyon yolları

PAN ile kopolimerizasyonları, çözelti içinde veya süspansiyon polimerizasyonu yoluyla gerçekleştirilir. Tipik olarak, karbon fiber sentezi için kullanılan PAN bazlı kopolimerler, 70 000 < M < 260 000 g mol aralığında moleküler ağırlıklara sahiptir [11]. Şimdiye kadar, gerilme mukavemetinin arttırılmasına yönelik çabalar, oksidasyon stabilizasyonu ve karbonizasyon reaksiyonunun kimyası ve fiziği üzerinde yoğunlaşmıştır. Daha yakın zamanlarda, özel ko-monomerler, örneğin stabilizasyon sıcaklığını düşürerek, ayrışma kinetiği ve fiziğinin yanı sıra eğirme sırasında polimer oryantasyonu üzerinde büyük bir etkiye sahip olduklarından, polimer bileşimi ilgi odağı haline gelmiştir. Ko-monomerlerin hem türünün hem de miktarının uygun şekilde seçilmesi, nihai karbon fiberin özelliklerini belirler. Ne yazık ki, istenen son kullanım

özellikleri için prekürsör polimerin doğru bileşimini belirlemek, çok sayıda olasılığa bağlı olarak zordur. Ancak seçilmiş patentler, prekürsör polimer ve bileşimin seçimi için iyi bir temel sağlamaktadır. Karbon liflerinin çekme mukavemetini doğrudan iyileştiren bileşenler, yoğunlaştırma hızlandırıcıları ve oksijen geçirgenliğidir [8]. Karbonizasyon işlemi sırasında zincir kırılmasını sınırlandırmak için poliakrilonitril moleküllerinin bağlanması gerekmektedir. Birlikte veya bunların doğal sertliği arttırılmalıdır. Ko-monomer aktivatör olarak oksidasyon sürecinde görev yapmaktadır. PAN lifinin oksidasyon hızı uygulanan gerilimle düzenlenmektedir. Çeşitli çalışmalara göre sıcaklık ve kopolimer bileşimi PAN'ın kimyasal yapısı oksidasyon işlemi sırasında değiştirilir ve bu da onu daha termal hale getirmektedir. İstikrarlı PAN örneğinin aşınabilir, değişmeyen bir merdiven yapısına dönüştürülmesi de bu süreçten etkilenmiştir. PAN yapıları arasında çapraz bağlanmaya neden olarak çalışmasını sağlamaktadır. Minimum karbonlu malzeme buharlaşmasıyla yüksek sıcaklıklarda yapının oksitlenmiş PAN numunesinin koyu rengini güçlendirmesi amaçlanmıştır. Tamamında oksidasyon ilerlemesi, ısıtma hızı, soğutma hızı, maksimum sıcaklık ve oksidasyon PAN'ın tüm istikrar süreci sonucunu değiştirmede zaman hayati önem taşımaktadır. [12]. Ticari karbon elyaflarının %90'ından fazlası PAN prekürsör elyafından yapılır ve bu nedenle PAN prekürsör eğirme tekniklerinin ve ilgili parametrelerin anlaşılması, yüksek performanslı karbon elyaflarının üretiminde anahtardır. Eğirme koşulları, prekürsör elyafın kalitesini, stabilizasyonu ve nihai karbon elyafı gerilme özelliklerini tanımlamada çok kritiktir. Bu nedenle, istenen prekürsör lifleri neyin oluşturduğunun ve iyi prekürsör liflerin neden daha iyi stabilizasyona yol açtığının anlaşılması büyük önem taşımaktadır.

2.3 Poliakrilonitrilden Karbon Lifi Üretimi

Karbon elyaf üretiminde ticari olarak en çok kullanılan öncül polimer hammadde poliakrilonitril lifleridir. 1965'li yıllardan başlayarak PAN esaslı karbon elyaf üretimi artışa geçmiştir. Üretilen karbon liflerinin yaklaşık %90'ı poliakrilonitril lif esaslıdır. Akrilik liflerinden su uzaklaştırılması ve oksidasyon işlemleri ile oksijen ve azot içeren polimerler üretilmektedir [13].



Şekil 2: Poliakrilonitril liflerinden karbon lif üretimi [13]

Karbon elyaf üretim işleminde kimyasal ve mekanik prosesler bir bütündür. PAN lifleri tov adı verilen uzun elyaf demetleri halinde çekim işlemine tabi tutulur. Sonrasında oksijensiz ortamda çok yüksek sıcaklıklara kadar (3000°C) ısıtılır. Bu yüksek sıcaklıklar ile PAN liflerinde karbon olmayan elementlerin giderilmesi ile karbonizasyon işlemi gerçekleştirilir ve geriye yalnızca birkaç karbon olmayan atomun kaldığı uzun, paket bir yapıda birbirine kenetlenmiş karbon elementinden oluşmuş bir elyaf haline döner. Herhangi bir PAN prekürsörünün karbonlaşabilir hale gelmesi için stabilize edilmesi gerekir. Stabilizasyon işleminde polimer zincirleri bazı açılardan sonraki karbon fazına benzer bir hetero aromatik yapıya dönüştürülür. Dönüşüm aynı zamanda siklizasyon olarak da adlandırılır. Siklizasyon oksijen yokluğunda gerçekleştirilebilir. Çünkü nitril grupları molekül içi siklitasyona uğrayabilir. Yüksek kaliteli karbon lifleri için moleküller arası ve moleküller arası reaksiyonları ilerletmek için tipik olarak oksijen (havadan) kullanılır. Oksijenin mevcudiyetinde siklizasyon adımı (tipik olarak karbon fiber endüstrisinde kullanılır) çok ekzotermik bir reaksiyondur. Bu nedenle özellikle daha büyük prekürsör fiber demetlerinde çok fazla ısı açığa çıkarır. Bu ısı salınımı, karbon liflerindeki kusurları, azalan karbon verimlerini veya prekürsör liflerin tamamen zarar görmesini önlemek için dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir.

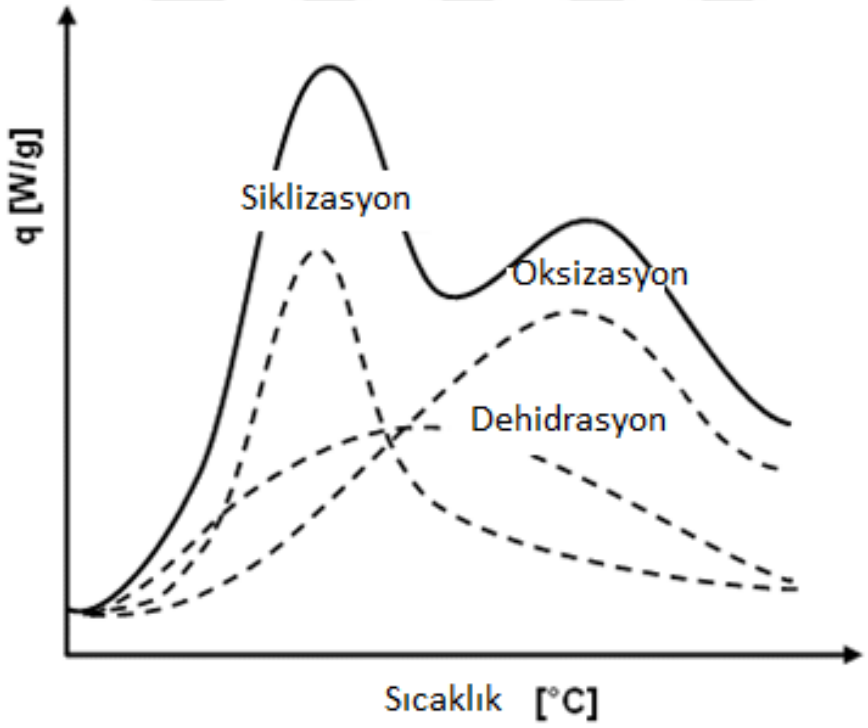


Şekil 3: Hammaddeden bitmiş karbon fibere kadar renk spektrumu

2.3.1 Stabilizasyon

PAN prekürsörü, ilk termal işlem aşaması olarak stabilizasyona uğrar. Elyaf termal olarak stabilize edilmektedir. Böylece sonraki karbonizasyon işlem adımı gerçekleştirilebilir. Stabilizasyon olmadan eriyebilir ve yanıcı PAN elyafı, karbon elyafına dönüşüm sırasında yüksek sıcaklıklara dayanamayacak ve elyaf şeklini kaybedecektir. Ek olarak, stabilizasyonun karbon fiberin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. 200 ila 300 °C arasındaki sıcaklıklarda oksijen içeren bir atmosfer nedeniyle, işlem adımı yüksek düzeyde karmaşıklıkla ilişkilendirilir. 30 ila 120 dakika süren işlem, çeşitli ekzotermik kimyasal reaksiyonlarla daha da zorlaşmaktadır. Bu durum sebebiyle lifler havadan oksijen moleküllerini alarak ve atomik bağ modellerini tekrardan düzenlemesine sebep olur. Stabilize edici reaksiyonlar aynı anda meydana gelmesiyle karmaşık hale gelebilir. Stabilizasyon işlemi sırasında çeşitli teknikler ve ekipmanlar kullanılmaktadır. Birtakım işlemlerde lifler ısıtılmış hazneden çekilir. Diğer liflerde ise ısısı yüksek merdaneler üzerinden ve sıcak hava akışıyla süspansiyon halinde tutulan gevşek malzeme yataklarından geçmektedir. Stabilizasyonu kimyasal olarak hızlandırmak için farklı gazlar karıştırılarak ısıtılmış hava kullanılmaktadır [14]. Stabilizasyon sırasında moleküler düzeyde birkaç kısmi reaksiyon meydana gelir. Ancak bunların tam olarak ne şekilde ilerlediği tam olarak açıklığa kavuşturulmamıştır. Reaksiyonlar büyük ölçüde difüzyona dayalıdır.

Şimdiye kadar siklizasyon, dehidrojenasyon ve oksidasyonun üç kısmi reaksiyonu biliniyor ve bunların varlığı kesin kabul edilmektedir. Stabilizasyon PAN prekürsörünün ilk termal işlem aşamasıdır. Elyaf, karbonizasyonun müteakip proses aşamasının gerçekleştirilebilmesi için termal olarak stabilize edilir. Stabilizasyon olmadan, eriyebilir ve yanıcı PAN elyafı karbon elyafına dönüştürüldüğünde yüksek sıcaklıklara dayanamayacak ve elyaf şeklini kaybedecektir. Ek olarak stabilizasyonun karbon fiberin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. İşlem adımı 200 ila 300 °C sıcaklıklarda oksijen içeren bir atmosfer nedeniyle yüksek derecede karmaşıklık ile ilişkilidir. Çeşitli ekzotermik kimyasal reaksiyonlar 30 ila 120 dakika süren süreci daha da karmaşık hale getirir. Stabilizasyon sırasında, moleküler düzeyde birkaç kısmi reaksiyon meydana gelir. Ancak bunların tam sırası tam olarak anlaşılmamıştır. Reaksiyonlar büyük ölçüde difüzyona dayalıdır. Şimdiye kadar üç kısmi reaksiyon olan siklizasyon, dehidrasyon ve oksidasyon biliniyor ve bunların varlığı kesin kabul ediliyor. Her üç reaksiyon da ekzotermiktir.



Şekil 4: Oksidatif bir atmosferde bir PAN prekürsörünün ısı akış eğrisinin şematik gösterimi

2.3.2 Karbonizasyon

PAN elyafı stabilizasyon prosesinden sonra, genelde azot ortamında (oksijen içermeyen) fırında belirli bir süre boyunca yaklaşık 2.000-3.300°C'lik bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Liflerin yüksek sıcaklarda yanmasının önüne oksijen eksikliği ile geçilmektedir. Fırın içirişindeki gaz basıncı dışarıdaki hava basıncından yüksek tutularak elyafların fırına giriş ve çıkış noktaları kapatılarak oksijen girişi engellenmektedir. Lifler ısıtıldıkça karbon atomunu ve farklı gazlar halinde (karbon dioksit, su buharı, karbon monoksit, hidrojen, amonyak, nitrojen) karbon olmayan atomlarını kaybetmeye başlamaktadır. Gazlar halinde atomlar atılırken karbon olan atomlar karbon kristalleri oluşturur [14].

2.3.3 Yüzey İşlemleri

Karbonizasyondan sonra lifler, epoksiler ve kompozit olarak kullanılan malzemeler diğer malzemelerle iyi bağlanamayan yüzeye sahiptirler. Yüzeylerde elektrokimyasal aktivasyon meydana getirilerek liflere iyi bağlanma özelliği kazandırılır. Oksijen atomu yüzeye eklenerek daha iyi kimyasal bağlanma sağlanır. Ayrıca oksijen atomlarının eklenmesiyle yüzey aşınıp ve pürüzleşerek mekanik özellikleri daha iyi olması sağlanır. Elyaflar aynı zamanda elektriksel olarak iletken malzemelerin bulunduğu bir banyoda elektrolitik kaplanarak pozitif terminal haline getirilir. Fiber bozulmasına neden olabilecek ufak yüzey kusurlarının oluşmasını önlemek için dikkatli bir şekilde kontrol edilerek yüzey işlemi yapılmalıdır [14].

2.3.4 Epoksi Haşıl İşlemi

Yüzey işlemeden sonra çok az miktarda haşıl maddesi ile muamele edilerek karbon liflerinin ıslanabilirliği artırılmaktadır. Bu amaçla kullanılan haşıl maddesi düşük molekül ağırlığına sahip epoksidir. Bu haşıl maddesi ile lif ıslanabilirliği artırılmakta ancak tutumun iyileşmesi sağlanamamaktadır. Bu nedenle haşıllamaya rağmen bu lifler ile dokuma ve kompozit materyal üretmek oldukça zordur [15].

2.4 Karbon Elyaf Çeşitleri

Şu anda PAN karbon elyaf üretimi için ana prekürsör (karbon elyaf pazarının % 96'sı) malzemesi olarak hizmet etmektedir. Ancak zift ve rayon gibi diğer prekürsör maddeler de kullanılmaktadır. Modül, mukavemet ve nihai ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak, karbon lifleri aşağıdaki kategorilerde sınıflandırılabilir:

Karbon fiber özelliklerine bağlı olarak, karbon fiberler şu şekilde gruplandırılabilir [14].

→ Ultra yüksek modüllü, tip UHM (modül >450Gpa)

→ Yüksek modüllü, tip HM (350-450Gpa arası modül)

→ Orta modül, tip IM (200-350Gpa arasında modül)

→ Düşük modüllü ve yüksek gerilimli, tip HT (katsayı <100Gpa, gerilme mukavemeti> 3,0Gpa)

→ Süper yüksek gerilimli, tip SHT (gerilme mukavemeti> 4,5Gpa) Prekürsör lif malzemelerine bağlı olarak, karbon lifleri şu şekilde sınıflandırılır:

→ PAN bazlı karbon fiberler [14].

→ Zift bazlı karbon fiberler

→ Mezofaz zift bazlı karbon fiberler

→ İzotropik zift bazlı karbon fiberler

→ Rayon bazlı karbon fiberler

→ Gaz fazında büyütülmüş karbon lifleri nihai ısıl işlem sıcaklığına bağlı olarak, karbon fiberler şu şekilde sınıflandırılır:

→ Nihai ısıl işlem sıcaklığının 2000°C'nin üzerinde olması gereken ve yüksek modüllü tipteki liflerle ilişkilendirilebilen Tip-I, yüksek ısıl işlem görmüş karbon lifleri (HTT).

→Nihai ısıl işlem sıcaklığının 1500°C civarında veya üzerinde olması gereken ve yüksek mukavemetli tipteki liflerle ilişkilendirilebilen Tip-II, ara ısıl işlem karbon lifleri (IHT).

→ Nihai ısıl işlem sıcaklıklarının 1000°C'den yüksek olmadığı Tip-III, düşük ısıl işlem görmüş karbon lifleri. Bunlar düşük modüllü ve düşük mukavemetli malzemelerdir [14].

Tablo 1: Karbon liflerinin sınıflandırılması [14]

Modüllerine göre	Ultra Yüksek Modüllü (UHM)	Modülleri 820 GPa civarındadır.
	Yüksek Modüllü (HM)	Mukavemetleri 300-500 GPa ve Mukavemet/modül değeri 5-7.10^{-2}'dir
	Orta Modüllü (IO)	Mukavemetleri 300 GPa ve Mukavemet/modül değeri 5-7.10^{-2}'dir
	Düşük Modüllü (UHS)	Modül değeri 100 GPa civarında ve izotropik yapıdadır.
Mukavemetine Göre	Çok Yüksek Mukavemetli (UHS)	Mukavemetleri 5 GPa ve Mukavemet/sertlik değeri 2-3.10^{-2}'dir
	Yüksek Mukavemetli (HS)	Mukavemetleri 3 GPa ve Mukavemet/sertlik değeri 1,5-2.10^{-2}'dir
Son İşlem Sıcaklığına Göre	Tip 1	Son işlem sıcaklığı 2000℃'dir. Yüksek modüllü liflerdir.
	Tip 2	Son işlem sıcaklığı 1500℃'dir. Yüksek mukavemetli liflerdir.
	Tip 3	Son işlem sıcaklığı 1000℃'dir. Düşük modül ve mukavemetli liflerdir.

5.2 Karbon Elyaf Kullanım Alanları

Düşük ağırlık ve aynı zamanda iyi mekanik, kimyasal ve termal özellikler sayesinde, karbon fiber malzemeler giderek daha önemli hale gelmiştir. CF, kompozit malzemelerde takviye malzemesi olarak polimerik, metalik ve seramik matris malzemeleri ile birlikte kullanılmaktadır [16]. Karbon fiber takviyeli plastik (CFRP) malzemeler, geleceğin hafif malzemeleridir ve otomotiv endüstrisi de dahil olmak üzere tüm sektörlerde diğer hafif malzemelerden daha iyi karşılanmaktadır. Karbon Elyaf Takviyeli Polimerler (CFRP) aşağıdaki özelliklerle karakterize edilir:

→Hafif, yüksek mukavemet-ağırlık oranı, çok yüksek modül esneklik-ağırlık oranı, yüksek yorulma mukavemeti, iyi korozyon direnci, çok düşük termal genleşme katsayısı, düşük darbe direnci, yüksek elektrik iletkenliği, sıcak hava ve alev gibi oksitleyici maddelere karşı dirençleri yoktur. Ancak diğer tüm kimyasal türlere karşı dayanıklıdırlar. İyi mekanik özellikler, karbon fiberi dokuma tekstiller ve sürekli veya kesikli lifler formundaki kompozitlerde kullanım için çekici kılmaktadır. Kompozit parçalar, filaman sarımı, bant sarımı, sıkıştırma kalıplama yoluyla üretilebilir.

3. MALZEME VE YÖNTEMLER

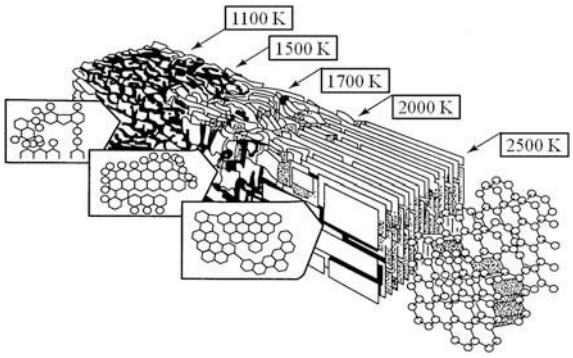
Karbon fiber üretimi için PAN prekürsörünün ekzotermik reaksiyonunun analizi için bir karbon fiber üreticisinden bir prekürsör kullanılmıştır. Yasal kısıtlamalar nedeniyle şirket adı paylaşılamaz. PAN tabanlı CF'lerin üretimi için dört aşamalı bir üretim süreci gerçekleştirilir. İlk işlem adımı, üreticinin imalatıdır. Üretimden sonra, iki aşamada ısıl işleme tabi tutulur. İlk olarak, stabilizasyon işlemi adımında fiber termal olarak stabilize edilir. Bunu önemli ölçüde daha yüksek sıcaklıklarda karbonizasyon takip eder. Termal işlem adımları sayesinde malzeme, yüksek karbon içeriğine sahip oldukça yönlendirilmiş grafit benzeri bir yapı elde eder. KF üretiminin işlem zinciri işlemden sonra tamamlanır. Bununla CF'nin yüzeyi aktive edilir ve elyafın işlenmesi ve ıslanabilirliği haşıllama yoluyla arttırılır [17, 18] .

3.1 Prekürsörün Yapısı

Bu çalışmada PAN prekürsörü 24K filamentten oluşmaktadır. Bu 24K çekme, sektördeki en yüksek nihai gerilme mukavemetine sahip 24K ayrı karbon fiber lifinden oluşur. Ön-madde üretiminin ilk adımı polimerizasyondur. Bu durumda, sıvı akrilonitril zincir şeklindeki poliakrilonitril haline gelir. Monomerlerin karbon çift bağı kırılır ve polimer zincirinin oluşturulduğu tek bir bağa dönüşür. Prekürsör karbon elyafı yapmak için kullanılan hammaddedir. Karbon liflerinin yaklaşık olarak %90'ı poliakrilonitrilden (PAN) yapılır. Rayon, petrol ziftinden ve suni ipekten oluşan kısım ise %10'dur. Her prekürsörün tam bileşimi şirketten şirkete değişir ve ticari sır olması sebebi ile paylaşılmamaktadır [14]. %100 akrilik monomerlerden oluşan homopolimer ile %15'e kadar ko-monomer içeren kopolimer arasında bir ayrım yapılmaktadır. PAN bazlı prekürsörlerin üretiminde genellikle iki ko-monomer metil akrilat ($C_4H_6O_2$) ve itakonik asit ($C_5H_6O_4$) kullanılmaktadır. Ko-monomerler elyafı kirletir ve karbon yapısını bozar. Bununla birlikte, hem eğirme prosesi üzerindeki olumlu etkiler hem de stabilizasyon proses adımındaki termal stabilite CF üretimi için önemlidir. Metil akrilat, eğirme işleminde polimerin çözünürlüğünü arttırırken, itakonik asit, termal stabilizasyon sırasında reaksiyonların başlangıç sıcaklığını düşürür. Ön maddenin tam bileşimi, ilgili üreticiye bağlıdır. Bu nedenle her prekürsör benzersizdir ve liflerin özellikleri birbirinden farklıdır. Üretim sürecinde farklı sıvı ve gazlar kullanılır. Bu malzemelerden bazıları, belirli bir sonuç elde etmek için elyafla tepkimeye girecek şekilde kurgulanmıştır.

Karbon elyaflar, ısıtma ve germe işlemleri yoluyla sentetik elyaflardan (öncü elyaflar) üretilir. Farklı ön maddelerden elde edilen karbon fiberlerin işlenmesi, tatmin edici kalitede nihai ürünler elde etmek için farklı koşullar gerektirir. Temel özellikler benzerdir. Çeşitli öncüler için işleme yolları, makro düzeyde benzerdir. Ek olarak, karbon fiberlerin öncü malzemeleri önemlidir, çünkü karbon fiberler üzerindeki çeşitli özellik ve davranışların (mekanik, fiziksel ve kimyasal) kombinasyonu büyük ölçüde başlangıç öncü malzemelerine bağlıdır.

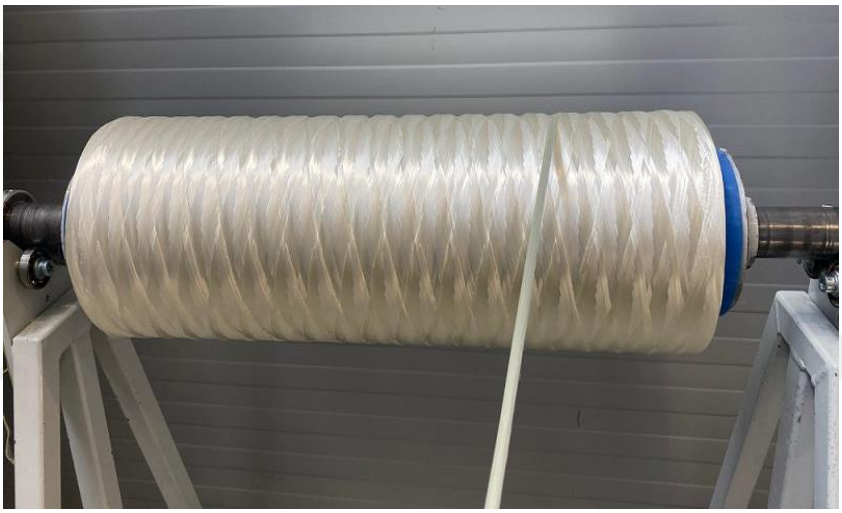
Genel olarak, karbon lifleri, stabilize edilmiş öncü liflerin kontrollü bir pirolizi yoluyla sentezlenir. Öncü lifler ilk olarak, büyük ölçüde öncünün doğal kimyasına bağlı olan bir oksitleme işlemi (termoset işlemi) kullanılarak havada 200-400 °C sıcaklık aralığında stabilize edilir ve gerilir. Ardından, karbonizasyon sürecinde, stabilize edilmiş lifler, hidrojen, oksijen, nitrojen ve diğer karbon olmayan elementler dahil olmak üzere karbon dışı safsızlıkları gidermek için oksijensiz bir ortamda 800-1.600 °C aralığında yüksek sıcaklıklara tabi tutulur. Ayrıca, karbonize lifler, %50-100 uzamayla sonuçlanan lifleri geren, 3.000 °C'ye kadar daha yüksek sıcaklıkları içeren bir grafitleştirme işlemi kullanılarak grafitleştirilir. Elyafların gerilmesi tercih edilen bir kristal oryantasyonu sağlanır, bu da arzu edilen modülün karbonize elyaflardan daha yüksek olmasına neden olur [19].



Şekil 5: Grafitleştirme işlemi sırasında karbon lifleri için yapısal model [19]

Ortaya çıkan karbon liflerinin özellikleri, bunların kristalliği, kristal dağılımı, karbon içeriği, moleküler yönelimi ve kusurların oranı ile ilgilidir. Son olarak, kompozit matrislere yapışmalarını arttırmak için karbon fiberlerin yüzey işleme süreçleri ve epoksi boyutlandırması, yani son işlem süreçleri gerçekleştirilir. Poliakrilonitril (PAN), zift ve

rayonun karbon fiberler için en yaygın üç öncül olduğu bilinmektedir. PAN lifleri durumunda, sarmal makromolekülün polimer zinciri yönünde gerilmesi lif eksenine paraleldir ve ardından lineer molekülün bir merdiven polimerine dönüşümü gözlemlenmiştir. PAN bazlı öncü lifler genellikle ıslak eğirme gibi geleneksel eğirme tekniği kullanılarak üretilir. Karbonizasyonda yer alan yüksek sıcaklıklarda aleve dayanıklı ve kararlı bir forma dönüştürülmeleri gerekir. Sonuç olarak, karbonizasyondan önce, oksitleyici bir atmosferde PAN öncüsü durumunda stabilize edilirler. Zift lifleri söz konusu olduğunda, tercih edilen oryantasyon, poliaromatik moleküllerden oluşan zift içindeki sıvı kristallerin eğirme işlemiyle (eriyik eğirme ve eriyik üfleme yöntemleri) bir yönde gerçekleştirilmiştir [19].



Şekil 6: 24K filament PAN

3.1.1 Prekürsörün Mekanik Özellikleri

Yüksek mekanik özelliklere sahip 24K PAN elyaf özellikleri şu şekilde sıralanıyor: Çekme mukavemeti 4200 Mpa; Gerilme modülü 240 Gpa, yaklaşık 12 mikron çaplı 24.000 filament, yüksek çekme dayanımı, yüksek basınç dayanımı, uzama %1,8, zayıf elektrik yalıtımı, zayıf yangın dayanımı.

Tablo 2: Prekürsörün mekanik özellikleri

	Gerilme Direnci		Gerilim Modülleri		Gerilme	Yoğunluk		Tex
	Ksi	MPa	Msi	GPa	(%)	Ibs/in³	g/cm³	(g/1000m)
24 K	610	4200	34,8	240	1,8	0,064	1,78	1600
Test Metodu	ISO 10618					SO 10119		ISO 1889

3.1.2 Prekürsörün Kimyasal Özellikleri

PAN liflerinin termal oksidatif stabilizasyon aşaması, karbon liflerinin üretim sürecinde en çok zaman alan ve kritik aşamalar olarak, karbon liflerinin nihai özellikleri ve yapısı üzerinde bir etkiye sahiptir. Termal oksidatif stabilizasyon işlemine yalnızca renk ve uzunluk vb. fiziksel değişikliklere değil, aynı zamanda çoklu kimyasal reaksiyonlara, özellikle siklizasyon, oksidasyon, dehidrojenasyon reaksiyonları ve çapraz bağlanma eşlik eder [20].

3.2 Stabilizasyon Fırını

PAN elyaflarının termal stabilizasyonu, Eisenmann SE'den (Böblingen, Almanya) bir oksidasyon fırınında gerçekleştirilir. Fırın, bağımsız olarak ısıtılan iki fırın odası ile karakterize edilir. Hem fırın odaları hem de sıcaklık bölgeleri 290 °C'ye kadar ısıtılabilir. İlgili sıcaklık, iki bölgenin ortasındaki bir sıcaklık sensörü aracılığıyla ölçülür. Fırın dikey bir işlemde fırın odasından akan ısıtılmış hava ile ısıtılır. Bir elektrikli ısıtıcıda ısıtılan hava fırın odasının üst kısmındaki delikli ızgaralardan iç kısma akar ve daha sonra alt taraftaki bir başka delikli ızgaradan fırının dışına emilir. Bu durum fırın bölmesinde sürekli bir hava akışı oluşturur.



Şekil 7: Stabilizasyon fırınının fırın odaları

Fırın odaları 3,28 m uzunluğundadır ve yaklaşık girişte ve çıkışta 14 cm fiber kılavuzu, eşit bir stabilizasyon süreci için önemli bir rol oynar. Bunlar fırında elyafın gerilim hızını belirlemek için kullanılabilir.

3.3 Sarım Ünitesi

Zaman tasarrufu açısından büyük tek bobinden sarılarak 5 bobin elde edilmiştir. Bu çalışma bir sarma makinesi ile gerçekleştirildi. Bobin makinasında sarılan tüm bobinlerin sarım hızlarına ve dakikalarına bakılarak yeterli lif elde edilmiştir (Şekil 8).

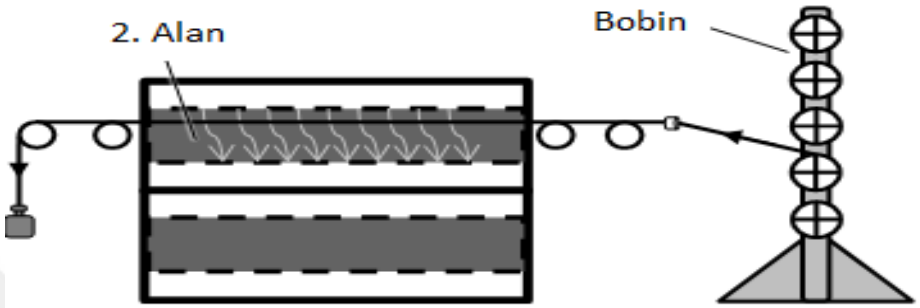


Şekil 8: Ön malzeme sarma makinesi

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bilimsel çalışmada farklı derece ve dakika sıcaklığında 60 çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sırasında kesintili tekrar çalışmaları yapılmıştır. Kalma süresi ve sıcaklık parametreleri değişkendir ve bunların PAN bazlı karbon fiberlerin stabilizasyon davranışı üzerindeki etkileri incelenir. Stabilizasyon, malzeme ve enerji tüketimini azaltmak için kesintili bir test düzeneğinde gerçekleştirilir. Karbon fiber, difüzyon kaynaklı reaksiyonlarla stabilize edilir. Bu reaksiyonlar sıcaklığa bağlıdır ve izotermal sıcaklıkta kalma süresi arttıkça düzleşir [21]. Stabilizasyon indeksinin bekleme süresi boyunca doyuma ulaşması beklenmektedir. Bu doygunluk, daha uzun bir kalma süresi ve sabit sıcaklıkta ölçüm noktalarının kaydedilmesiyle gösterilebilir. Bu amaçla numuneler DSC ile analiz edilir. Süreksiz fiber kontrolünde prekürsör bobin tek bir Bölge 2'den geçirildi. Gerilimi sağlamak için prekürsör bobine bir fren ağırlığı takılmıştır. Elyafın ucuna 2 kg ağırlık bağlanmıştır. Hızı ve bekleme süresini manuel olarak ayarlanmıştır. Fırın boyuna göre hesaplanarak orta kısımdan 1 metrelik elyaf numunesi olacak şekilde ayarlanmıştır. Tüm numunelerin sürekli üretimi için tek bobinden fırının besleniyor olması çalışmanın zaman çerçevesini aşacaktır. Bu nedenle sarım makinasında 5 bobin oluşturulmuştur. Kazanılan zaman ve tek bir fırın bölgesinin kullanılması nedeniyle test kurulumu daha verimlidir. Hedefe yönelik kullanım sayesinde malzeme tüketimi de önemli ölçüde azaltılır. Birinci adımda, PAN lifleri küçük lif makaralarına sarılır. Çözücü yerine beş elyaf makaralı bir stant kullanılır. Fırında aynı anda beş elyaf stabilize edilerek üretim süresi kısaltılır. Elyaflar seramik halkalarla ilgili ağ üzerine yönlendirilir ve iki yönlendirme silindiri aracılığıyla fırına yönlendirilir. Kesintisiz üretim için sadece üst fırın bölgesi 2. alan kullanılır.

Fırından çıktıktan sonra elyaf, başka yönlendirme silindirleri üzerinden yönlendirilir ve ardından bir ağırlıkla tartılır. Ağırlık elyaf üzerine tanımlanmış bir çekme gerilimi uygulamak için kullanılır. Stabilizasyon sırasında elyaf rulosu sabitlenir. Böylece elyaf artık açılmaz (Şekil 9).



Şekil 9: Bir fiber ağın süreksiz fiber yönlendirmesinin şematik gösterimi

Tablo 3: Yapılan deneylerin sıcaklık ve dakika tablosu

Zaman(dk)	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Sıcaklık °C	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230
	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240

Tablo 3'te yapılan tüm deneylerden alınan numuneler, mukavemet testinden çıkan sonuçlar doğrultusunda Tablo 4'e indirgenmiştir.

Numune Kodu	**Ham**	**190-4**	**190-6**	**200-2**	**200-9**	**210-4**	**220-2**	**220-3**	**230-2**	**240-1**
Sıcaklık (^{o}C)	--	190	190	200	200	210	220	220	230	240
Süre (dk)	--	4	6	2	9	4	2	3	2	1

Tablo 4: FTIR, XRD, SEM XPS, DSC'de değerlendirilen sıcaklık ve dakikalar

4.1 Karakterizasyon Yöntemleri

Prekürsör kullanılarak yapılan numunelerin reaksiyonlarını analiz etmek için DSC, TGA, FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi), SEM (taramalı elektron mikroskobu-enerji), XRD (X-ışını difraksiyonu) cihazları kullanıldı. Bu cihazlar ile numunelerin termal analizleri yapılmıştır. DSC, çeşitli malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek için kullanılan bir termal analiz yöntemidir. TGA; Stabilizasyon fırınında PAN prekürsörlerinin termal kararlığının analizini, XRD; Stabilizasyon basamağında PAN prekürsöründe meydana gelen kristal faz değişimleri ve yüzde kristalinite, amorf/kristalin alan yüzdesi gibi değerlerin tespit edilmesi yöntemidir. Stabilizasyon basamağında oluşan termal bozunma reaksiyonları ile meydana gelen bozunma ürünlerinin elementel ve morfolojik olarak incelenmesini, XPS ise Stabilizasyon basamağında PAN prekürsörünün kantitatif olarak elementel kompozisyonunun ve elementlerin bağlanma enerjilerinin analizi gerçekleşir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) katı, sıvı veya gaz bir maddenin soğurma (absorpsiyon) ve emisyon kızılötesi spektrumunun elde edildiği bir spektroskopi tekniğidir. FTIR eşzamanlı olarak geniş spektral menzilde yüksek çözünürlüklü spektral veri toplayabilir. Bu sayede termal reaksiyonun hangi dakikalarda ve hangi sıcaklıkta gerçekleştiği tespit edilmiştir. Termal analiz sırasında, malzemelerin ağırlık değişimi ve ısı akışı aynı anda sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür.

4.1.1 Çekme Mukavemeti

PAN ve stabilize edilmiş liflerine, 50N yük hücresi ile donatılmış bir INSTRON 4411 üniversal test makinesi kullanılarak çekme mukavemeti testleri gerçekleştirilmiştir. Test için 10 mm'lik bir çene aralığı ve 5 mm/dk'lık bir yükleme hızı kullanılmıştır. Çekme özelliklerini belirlemek için her biz numuneden 5 tekrarlı olmak üzere çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Çekme testi prosedürleri, ASTM D 3822'ye uygun olarak standart atmosferik koşullar altında, özellikle 20 ± 2 °C ortam sıcaklığında ve %65 ± 2 bağıl nemde gerçekleştirilmiştir.

4.1.2 TGA/DSC Analizi

TGA-DSC analizi eş zamanlı olarak azot altında, oda sıcaklığından 700 oC'ye kadar 10 oC/dk hızla, SDT Q600 V20,9 Build 20, TA Instrument cihazında gerçekleştirilmiştir. Numune tutucu olarak alüminyum PAN kullanılmıştır.

4.1.3 FTIR Analizi

Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR) absorpsiyon spektrumları, bir elmas/ZnSe kristali kullanılarak bir Perkins Elmer Spectrum FTIR ile gerçekleştirilmiştir. Analiz esnasında dalga boyu aralığı 500-4000 nm idi.

4.1.4 XRD Analizi

İletim kullanılarak X-ışını kırınımı, üç öncül ve bunlara karşılık gelen oksitlenmiş PAN lifleri üzerinde bir PANalytical X'Pert3 MRD kullanılarak toplanmıştır.

4.1.5 XPS Analizi

PAN liflerinin elementel durumları ve yüzey bileşimleri, 250 nm ışın boyutuna sahip monokromatik bir Al-Kα (1486.7 eV) X-ışını radyasyonu ile X-ışını fotoelektron spektroskopisi (Thermo Scientific Nexsa G2) ile değerlendirilmiştir. XPS verileri, 200 eV enerji ve 1 eV çözünürlük uygulanarak 1361 ile 10 eV arasında elde edilmiştir. Yüzey analizi öncesinde numune yüzeyine iyonik Ar gazı püskürtülmüştür ve verilerin belirlenmesi için tek noktadan 20 tarama gerçekleştirilmiştir.

4.1.6 SEM Analizi

PAN liflerinin morfolojisi, yüzey pürüzlülüğü, çap vb. gibi morfolojik özellikleri analiz eden yüksek çözünürlüklü SEMZEISS/EVO LS10 kullanılarak analiz edilmiştir. İşlem sırasında numuneler, Au tabakası kaplanarak elektron ışınının etkilerinden korunmuştur. SEM analizi için kullanılan elektron ışını ivmesi 3 kV olarak kullanılmıştır.

4.1.7 Işık Mikroskobu Analizi

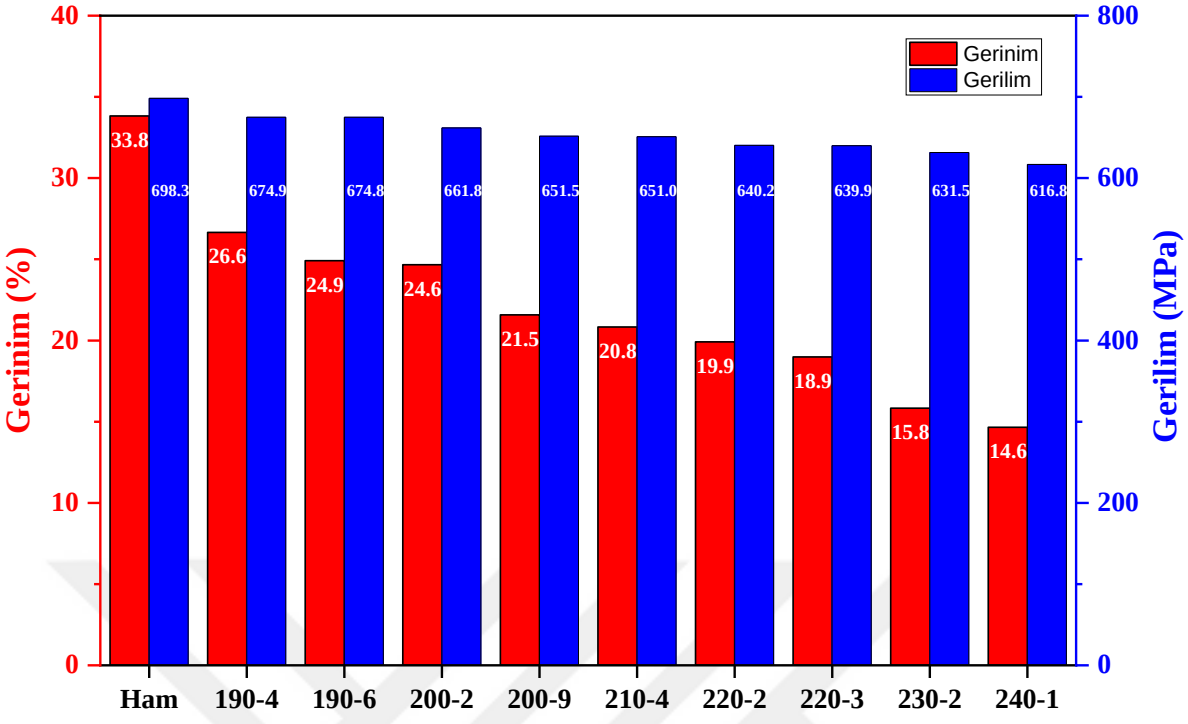
Optik görüntüler Olympus CH-2 Binoküler ışık mikroskobu kullanılarak 400X büyütme gerçekleştirilerek elde edilmiştir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, daha önce Tablo 3'te açıklaması verilen 60 adet numune havuzundan çekme testi numunelerinde en iyi performans gösteren sonuçları kullanarak daha aydınlatıcı sonuçlar elde etmek için sistematik bir yaklaşımın ana hatları çizilmiştir. Bu konuda daha önce yapılmış ilgili literatürden elde edilen bilgileri entegre ederek 10 temsili numune belirlenmiştir [22, 23]. Bu kolaylaştırılmış yaklaşım sadece testlerin verimliliğini artırmakla kalmayıp, aynı zamanda bulguların sağlamlığını ve güvenilirliğini de sağlamak amaçlı yapılmıştır.

5.1 Çekme Mukavemeti

Şekil 10, ham PAN ve termal olarak stabilize edilmiş PAN elyafların gerilme-gerinim sonuçlarını göstermektedir. Çekme mukavemeti, termal bozunmanın bir sonucu olarak genel bir azalma eğilimi gösterirken, kopma uzaması da genel bir azalma davranışı göstermiştir. Şekil 10 incelendiğinde en yüksek değerler 190 °C'deki sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Bu derecede incelenen 4 – 6 dakika aralığındaki değerlerde herhangi bir kayada değer mukavemet gözlenmemiştir. Aynı durum gerinim değerleri için de geçerlidir. Tüm sıcaklık ve süre değerleri incelendiğinde ise bir azalma eğilimi olup ham PAN için ölçülen değerden belirlenen sıcaklık ve süre değerleri için en düşük azalma %3.34 lük değerle 190-4, en yüksek azalma da %11,66 ile 240-1 için gerçekleşmiştir.



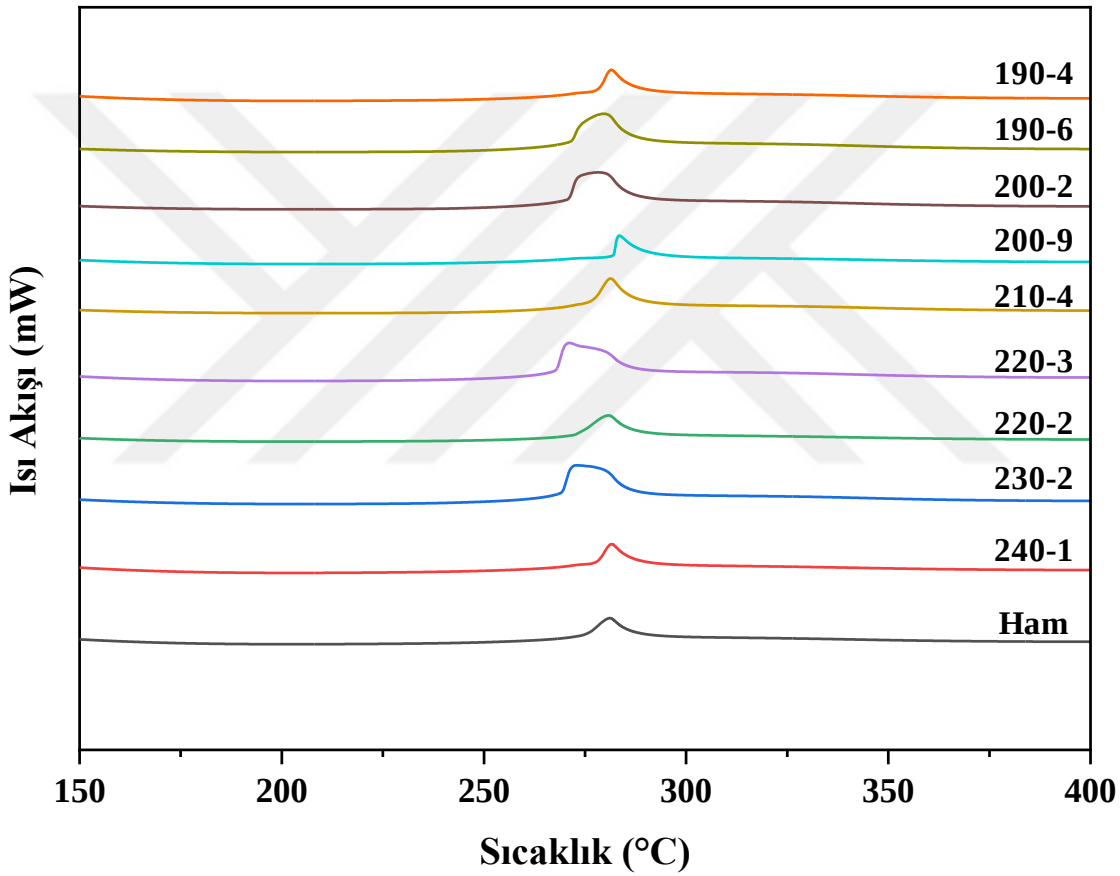
Şekil 10: Ham PAN ve stabilize edilmiş PAN liflerine ait Gerilim – Gerinim değerleri

Atmosferik hava varlığında gerçekleştirilen termal stabilizasyon sırasında, nitril (C≡N) gruplarının, moleküller arası çapraz bağlanma oluşumu sonucunda stabilizasyon reaksiyonunun ilerlemesiyle nitrilo (C=N) gruplarına dönüştüğü iyi bilinmektedir. Sonuç olarak, polimer zincirleri arasındaki kohezif enerji önemli ölçüde düşer [23]. Zincirler arasındaki kohezif enerji kaybı, gerilme mukavemetinde kayda değer bir azalmaya neden olur. Çekme mukavemetindeki azalmanın derecesinin nitril gruplarının nitrilo gruplarına dönüşüm miktarına bağlı olması beklenmektedir. Çekme mukavemetindeki kaybın diğer bir nedeni, uzun stabilizasyon süreleri ile termal stabilizasyon aşamasında meydana gelen aşırı oksidasyona bağlı termal bozulma mekanizmasından kaynaklanıyor olabilir [22].

5.2 Farklı Stabilizasyon Koşullarının Termal Davranışa Etkileri

PAN'ın termal stabilizasyon sürecinin doğası gereği ekzotermik olduğu bilinmektedir. Isıl işlem sırasındaki yapısal değişiklikler PAN polimerinin siklizasyonunu, dehidrojenasyonu ve oksidasyonunu içermektedir [24]. PAN prekürsörlerinin stabilizasyon sürecindeki ekzotermik davranışlarını incelemek amacı ile ham ve farklı koşullar altında stabilize edilmiş PAN prekürsörlerinin DSC analizi hava altında yapılmış

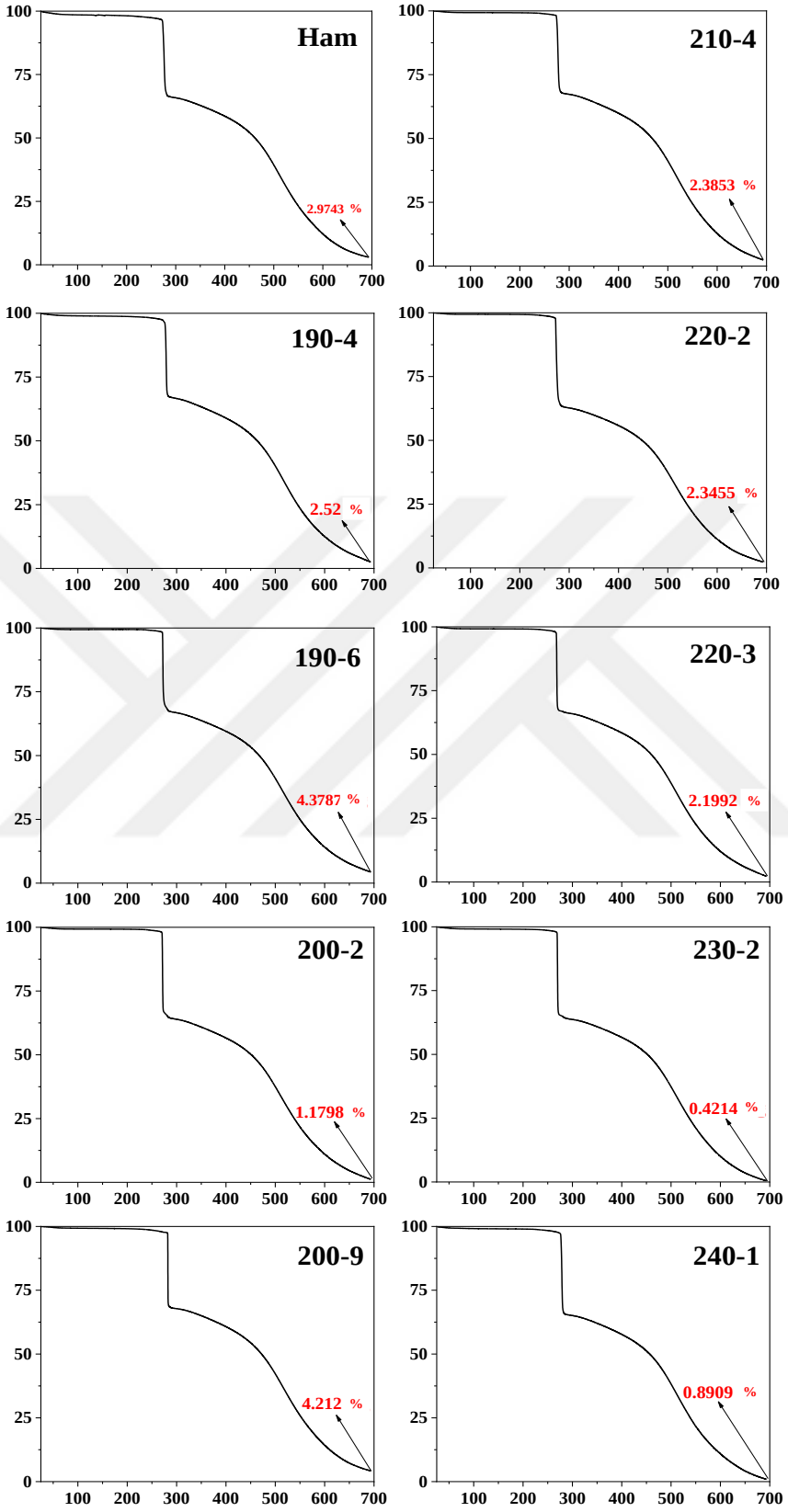
ve sonuçlar Şekil 11'de sunulmuştur. Şekil 11'de görüldüğü gibi ham prekürsör, serbest radikal reaksiyonunun neden olduğu PAN'ın nitril gruplarının halka yapısı nedeniyle yaklaşık 225 °C'de başlayıp yaklaşık 280 oC'lerde karakteristik zirvelerine ulaşan belirgin bir ekzotermik etki ortaya koymaktadır [25]. Bu iki karakteristik pik nitril gruplarının oligomerik siklizasyonu, dehidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır [26]. Stabilizasyon basamağındaki PAN prekürsörleri yaklaşık 280 °C'de ham PAN lifinden daha geniş bir ekzotermik pik göstermektedir [27, 28].



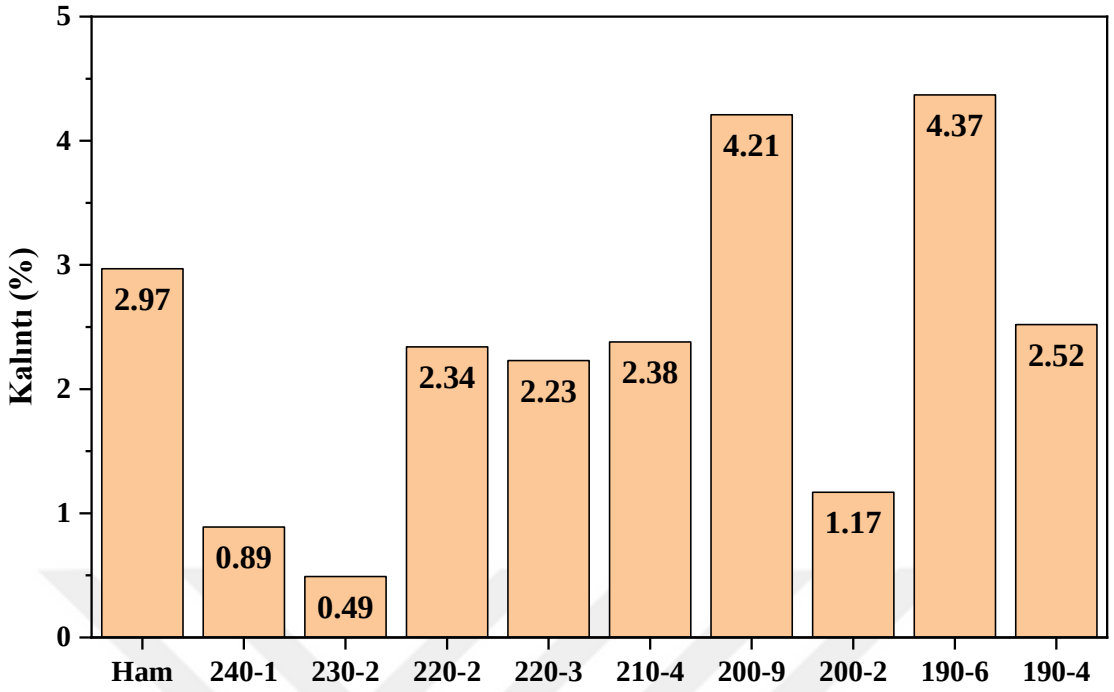
Şekil 11: Ham ve farklı koşullarda stabilize olmuş PAN prekürsörlerinin DSC eğrileri

Ham PAN ve farklı sıcaklık ve sürelerde stabilize edilmiş PAN prekürsörlerinin TGA eğrileri ve 700 °C'deki kalan kalıntı miktarları, Şekil 12 ve Şekil 13'te verilmiştir. TGA eğrileri incelendiğinde, 100 °C altında kaydedilen küçük miktarlı ağırlık kayıpları prekürsörler üzerinde bulunan nemin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. 600 °C'lere kadar farklı sıcaklıklarda süren ağırlık kayıpları PAN'ın termal degredasyonu sonucu

oluşan zincir yapıdaki parçalanmadan ileri gelmektedir. Tüm prekürsörlerde yaklaşık 280 ^{o}C'lerde meydana gelen ani kütle kaybı, serbest radikal tepkimesi ile hızlı bir şekilde gerçekleşen kontrolsüz siklizasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan ısı ile PAN zincirlerinin termal degredasyona uğramasıdır [29, 30]. 250-330 ^{o}C aralığında meydana gelen kütle kaybının sorumlusu C-N bağlarının kopmasıdır. 330-500 ^{o}C aralığında meydana gelen kademeli kütle kaybı C-C bağlarının degrade olması sonucu oluşmaktadır [31, 32]. Stabilizasyon koşulları düşünüldüğünde, PAN prekürsörleri arasında 700 ^{o}C'de en fazla kalıntı bırakan numunelerin 190-6 ve 200-9 olduğu görülmektedir. Bu sonuç sıcaklıktan ziyade sürenin stabilizasyon basamağında gerçekleşen siklizasyon reaksiyonu üzerinde daha etkili olduğu ve bununla birlikte termal direnci daha iyi moleküler yapıların oluştuğu sonucunu ortaya koymaktadır.



Şekil 12: Ham ve farklı koşullarda stabilize olmuş PAN prekürsörlerinin TGA eğrileri.

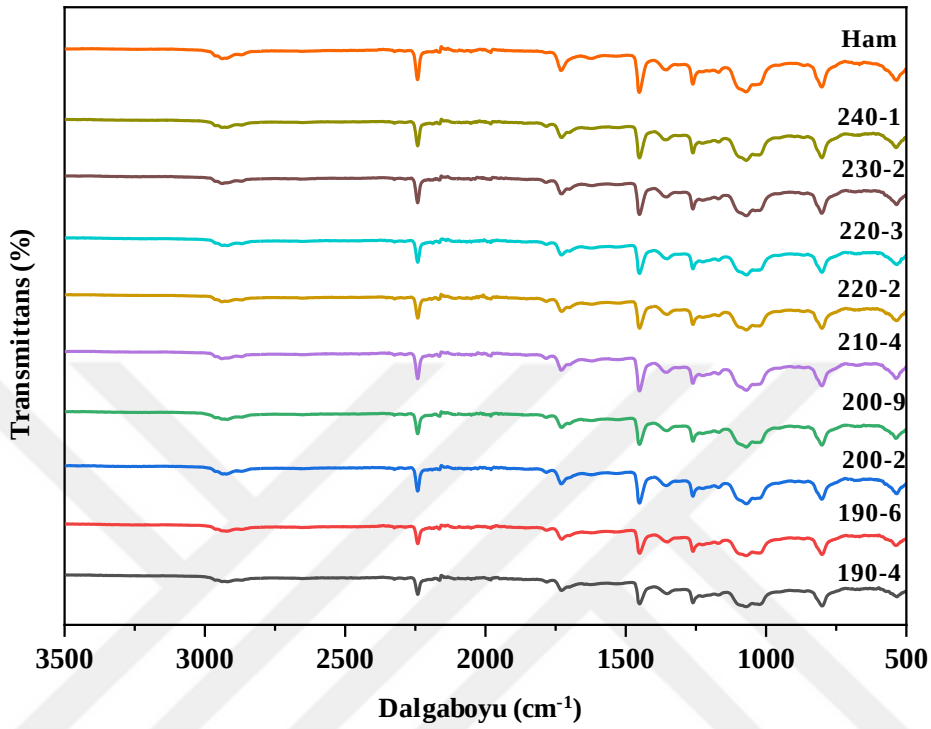


Şekil 13: Ham ve farklı koşullarda stabilize olmuş PAN prekürsörlerinin TGA sonucu kalıntı miktarları

5.3 FTIR Analizi

PAN prekürsörlerinin stabilizasyon sırasındaki kimyasal yapı değişimleri FTIR analizi ile izlenmiştir. Şekil 14, ham PAN ve farklı koşullarda stabilize edilmiş PAN prekürsörlerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Buna göre PAN'ın karakteristik pikleri olan C=N (1620 cm-1), C≡N (2243 cm-1), C=O (1735 cm-1), CH (1364 cm-1) ve CH2 (1450 cm-1) tüm FTIR spektrumlarında görülmektedir. Stabilizasyon işlemi süresince prekürsörlerin fonksiyonel gruplarındaki değişim, siklizasyon, dehidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonlarının bir sonucudur. Bu reaksiyonların oluşumu ayrıca merdiven polimer yapısının oluşmasına yol açar. Örneğin, stabilizasyon işleminden sonra C≡N fonksiyonelliğinin piki neredeyse yok olmuş ve 1580 cm-1'de, molekül zinciri üzerinde siklik yapının oluşumunu gösteren keskin bir pik şeklinde yeniden oluşmuştur [33]. Bununla birlikte, stabilizasyon sonrası CH2 grup piki kaybolmuş, dehidrojenasyonun sebep olduğu hidrojen kaybını gösteren keskin CH fonksiyonel piki oluşmuştur. Ayrıca dehidrojenasyon reaksiyonu sonrası 806 cm-1'de oluşan keskin C=C-H piki stabilize olmuş prekürsörler üzerinde tespit edilmiştir [34]. Stabilize olmuş prekürsör üzerindeki oksidasyon reaksiyonunun varlığı gösteren, siklik

yapıdaki keton fonksiyonel grubuna karşılık gelen omuz benzeri bir pik 1660 cm-1'de gözlenmiştir [24].

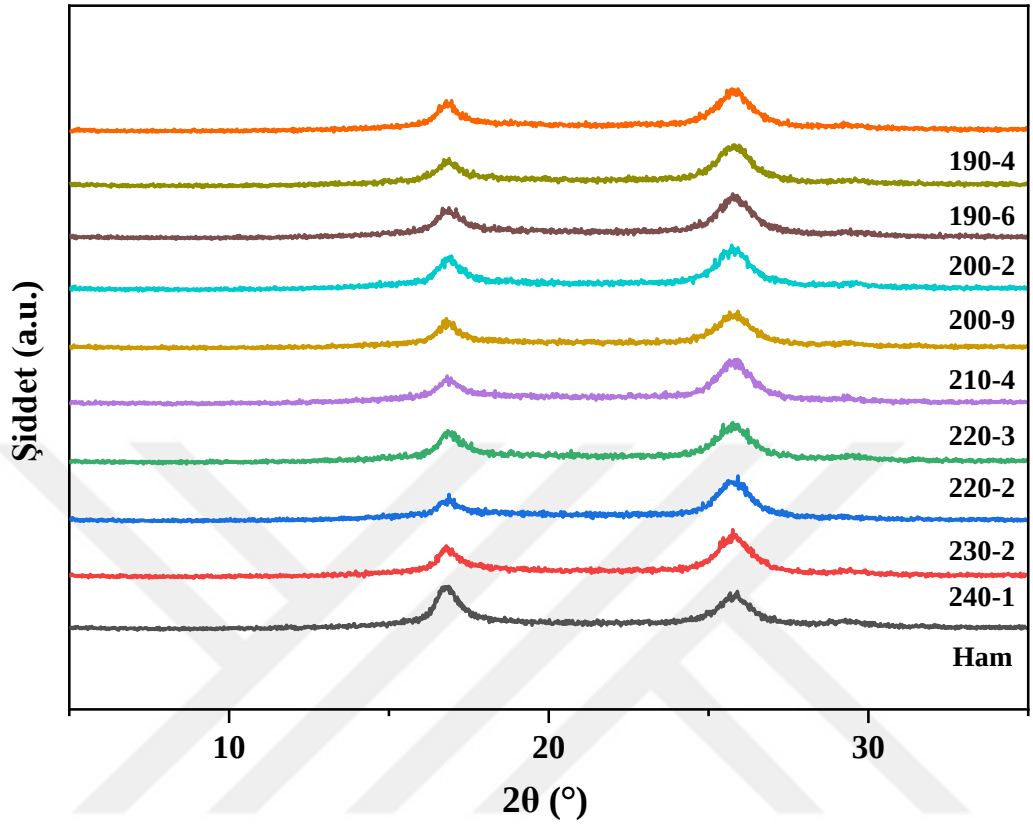


Şekil 14: Ham ve farklı koşullarda stabilize olmuş PAN prekürsörlerinin FTIR spektrumları

5.4 XRD Analizi

Ham PAN ve farklı koşullarda stabilize edilen PAN prekürsör liflerinin kristal yapısını incelemek için X-ışını kırınım ölçümleri yapılmıştır (Şekil 15). PAN lif kristallerindeki altıgen yapının (100) düzlemiyle ilişkili karakteristik pik tüm lifler için yaklaşık 17 °'de kaydedilmiştir. PAN'ın ikinci karakteristik XRD piki olan ve 110 kristal düzlem yansımasını temsil eden geniş pik yaklaşık 29,5 °'lerde gözlenmiştir. Bu iki karakteristik pik PAN'ın lineer makromolekül yapısından kaynaklanan düzenli yapının bir kanıtıdır [35, 36]. Stabilizasyon sırasında oluşan siklizasyon, dehidrojenasyon ve oksitlenme reaksiyonlarından sonra, ön grafitik merdiven polimer yapısının (002) düzlemleri ile ilişkili olarak, 17 °'deki pik önemli ölçüde azalır ve uzun süreli stabilizasyon sonucu yaklaşık 25.5 °' deki geniş pik belirginleşir [27]. Çalışmada stabilizasyon koşullarına bağlı

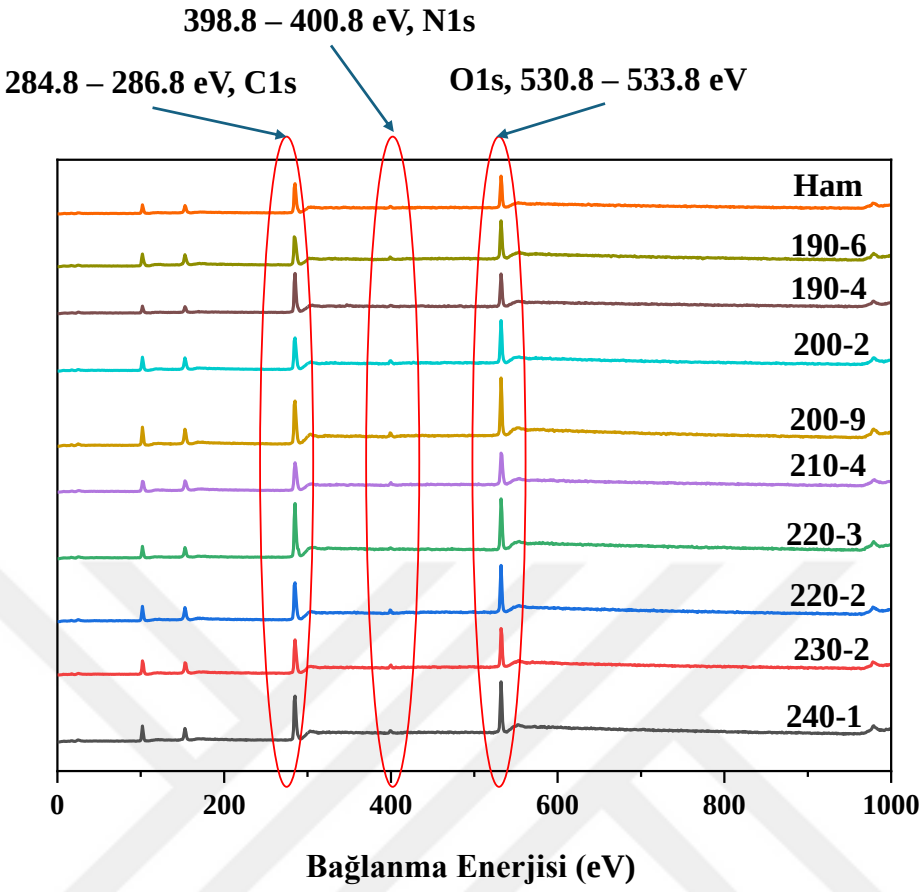
olarak bu pik değişimlerinin en belirgin görüldüğü prekürsörlerin 190-6, 200-9 ve 230-2 olduğu söylenebilir.



Şekil 15: Ham ve farklı koşullarda stabilize olmuş PAN prekürsörlerinin XRD spektrumları

5.5 XPS Analizi

Şekil 16, stabilizasyon sırasında farklı sürelerde havada ısıtılan PAN liflerinin XPS geniş taramalarını göstermektedir. C, N, O elementleri tüm örneklerde mevcuttur. C1s piki 284.8 – 286.8 eV, N1s piki 398.8 – 400.8 ve O1s piki de 530.8 – 533.8 eV bağlanma enerjisi aralıklarında ortaya çıkmışlardır.



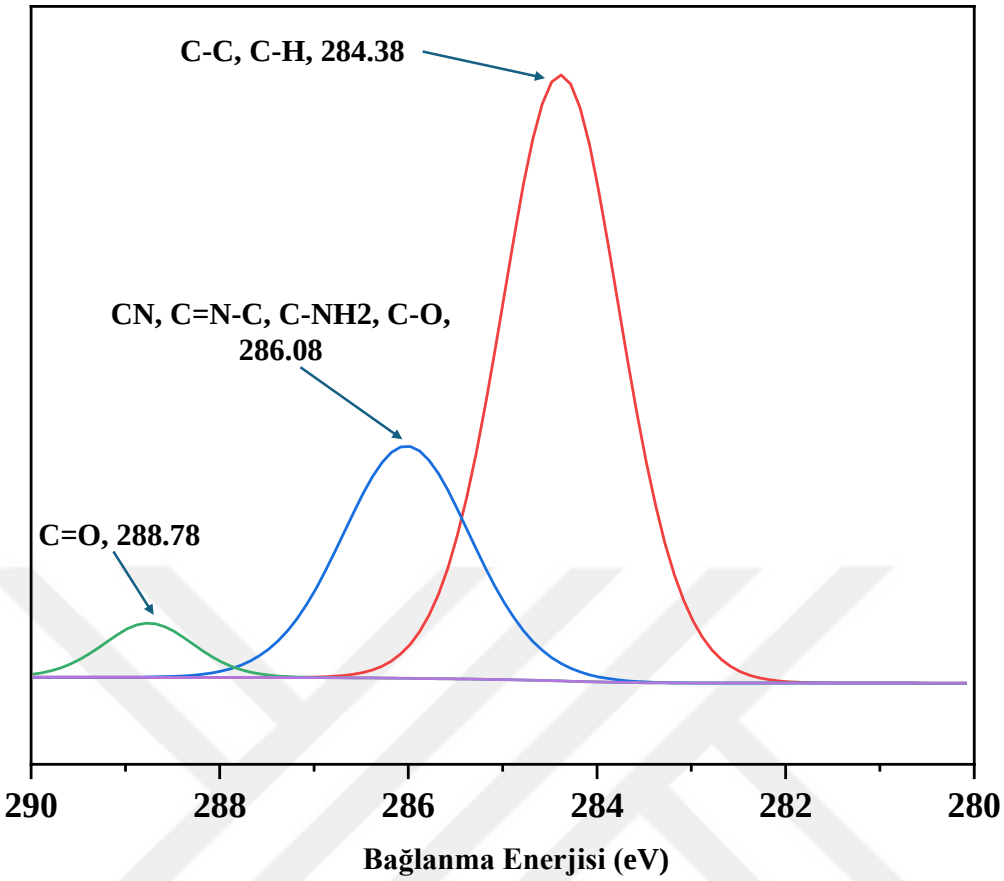
Şekil 16: Ham ve stabilize edilmiş PAN liflerinin C1s, N1s ve O1s XPS eğrileri

Elementel analitik veriler Tablo 5'te listelenmiştir ve stabilizasyon sırasında oksijen konsantrasyonunun arttığını göstermektedir. Bu durum, stabilizasyon sırasında oksijen konsantrasyonunun arttığını gösterir. Bu, oksijenin elyaf yapılarına dahil olmasıyla beklenen bir durumdur. Bu durumu kanıtlama amacıyla Grupta ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kopolimer PAN ile saf PAN arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Kopolimer PAN lifleri için siklizasyon reaksiyonlarının başlangıçta düşük sıcaklıklarda amorf bir bölgede meydana geldiği ve daha sonra reaksiyonların yüksek sıcaklıklarda kristalin bölgeye doğru geliştiği; ancak saf polimer lifleri için reaksiyonların neredeyse aynı anda ilerlediği görülmüştür. Bunun nedeni, kopolimer PAN'daki amorf yapıların, amorf fazdaki ko-monomerlerin varlığı nedeniyle saf kopolimerdekinden daha az yoğun olmasıdır. Benzer bir olgu laboratuvarımızda da gözlemlenmiş ve kristalin bölgenin ana "erime" noktasının 230°C civarında olduğu doğrulanmıştır [37]. Azot konsantrasyonlarının artan sıcaklıkla birlikte azalma, artma, azalma gibi karışık bir düzen

izlediği gözlemlenmiştir. En yüksek azot oranının 200°C – 9dk' da elde edildiği not edilmiştir. Benzer diğer çalışmalarda da bu şekilde bir trend gözlemlenmiş olup bunun temel nedeninin sıcaklık artışları ile fazla oksitlenmeden sonra, N elementi yüzeyde yoğunlaşmaya başlamıştır [38].

Tablo 5: XPS verilerinden elde edilen atomik (%) konsantrasyonlar

	C (at%)	**O (at%)**	**N (at%)**
Ham	50.47	19.37	2.23
190-4	50.83	20.38	1.47
190-6	50.89	21.54	2.04
200-2	50.87	21.47	2.79
200-9	50.93	20.99	3.03
210-4	50.97	21.84	2.96
220-3	51.03	20.81	0.98
220-2	52.68	20.62	2.18
230-2	51.18	20.83	1.65
240-1	54.01	20.94	2.04

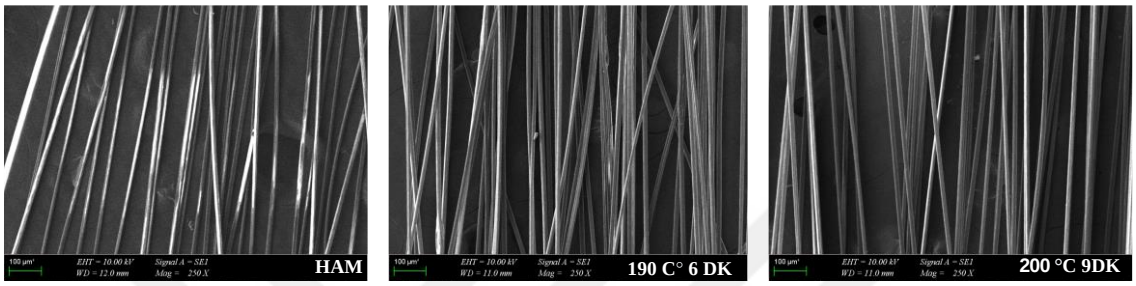


Şekil 17: 190°C'den 240°C'ye kadar ısıtılmış fiberler için genel bağlara ait C1s XPS eğrisi

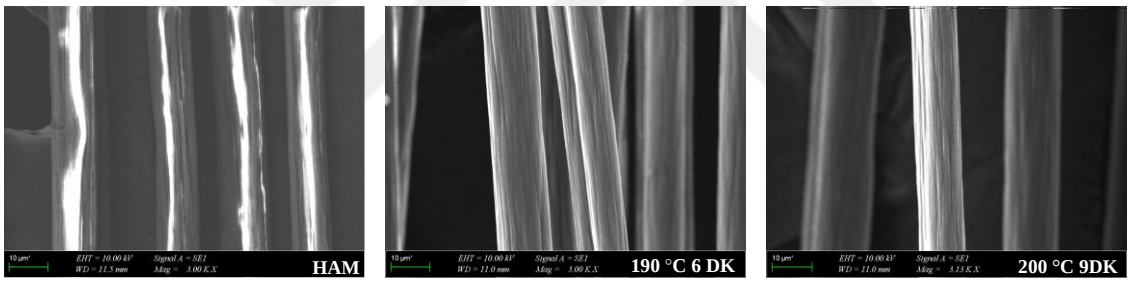
Şekil 17'den elde edilen C1s spektrumları incelenmiştir. C1s bandının ana piki (284.38 eV) hem aromatik hem de alifatik yapılardaki C-C ve C-H gruplarına karşılık gelmektedir. Yaklaşık 286.08 eV'deki bileşen C-O, C=N-C ve C-N bağlarına atanabilir. Yüksek bağlanma enerjisindeki 288.78 eV pik karbonil ve karboksil gruplarına atanabilir. Tüm C1s piklerinin yüksek bağlanma enerjisi konumunda uzun bir "kuyruk" gösterdiğini ve 286.08 eV pikin yalnızca asimetrik şekil ile çözülebildiğini belirtmek gerekir. Bu, yüzeydeki işlevselliklerin oldukça belirgin olduğunu ve her pikin birden fazla karbon türüne karşılık geldiğini göstermektedir [38].

5.6 SEM Analizi

200x ve 300kx büyütme oranında ham prekürsör, 190℃ 6dk ve 200℃ 9dk olan numunelerin sem görüntüleri incelenmiştir. Fırında 190℃ 6dk ve 200℃ 9k sıcaklığa maruz kalan prekürsörlerin lif çapında ham prekürsöre göre anlamlı bir farklılık gözlemlenmemiştir. Sem görselleri Şekil18 ve Şekil19'daki gibidir.



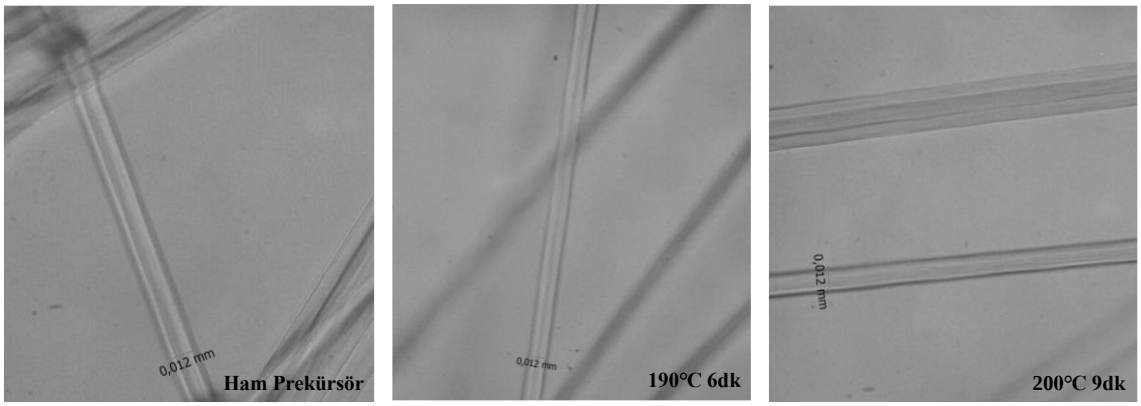
Şekil 18: 200x büyütme ile ham, 190℃-6dk, 200℃-9dk SEM görüntüleri



Şekil 19: 300Kx büyütme ile ham, 190℃-6dk, 200℃-9dk SEM görüntüleri

5.7 Boyuna Yönde Liflerin Işık Mikroskobu Görüntüleri

Fırında 190℃ 6dk ve 200℃ 9k numuneleri ham prekürsörün boyuna yönde ışık mikroskobundaki görüntüsü ile karşılaştırıldığında ısıya maruz kalan numunelerin boyuna görüntülerinde herhangi bir değişim gözlemlememiştir. Şekil 20'de ham, 190℃ 6dk ve 200℃ 9k numunelerin mikroskop görüntülerinde de görüldüğü gibi boyuna görüntüler aynı gözükmektedir.



Şekil 20: Ham, 190°C-6dk, 200°C-9dk mikroskop görüntüleri

5.8 Sıcaklık ve Dakika Bazlı Renk Değişimleri

Sıcaklık ve dakika bazlı prekürsör görüntüleri Şekil 21 ve Şekil 22'te verilmiştir. Sıcaklık ve zaman artışı ile prekürsör görüntülerinde gözle görülür bir şekilde renk değişimi gözlemlenmiştir. Sıcaklık ve zamanın artmasıyla prekürsörlerin beyaz renkten sarıya, sarıdan kahverengiye, kahverengiden siyaha doğru renk değişimi olmuştur. Sıcaklık arttıkça oluşan rengin koyuluğu ve derinliği artmaktadır. Prekürsörler üzerinde meydana gelen renk değişimlerinin PAN yapısında oluşan değişimlerden ve aromatik grupların oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir [22, 39, 40].



Şekil 21: 190℃-200℃-210℃ 'de dakika bazlı renk değişimi



Şekil 22: 220℃-230℃-240℃ 'de dakika bazlı renk değişimi

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, stabilizasyon aşaması sırasında sıcaklık ve zaman değişkenlerinin PAN öncül liflerinin termal ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmayı amaçlamıştır. Poliakrilonitril (PAN), mükemmel eğrilebilirliği ve yüksek karbon verimi nedeniyle karbon elyaf üretimi için yaygın olarak kullanılan bir öncü malzemedir. Bununla birlikte, PAN liflerinin termal stabilizasyonu, nitril (C≡N) gruplarının nitrilo (C=N) gruplarına dönüşümünü içerdiğinden, termal olarak kararlı merdiven benzeri bir polimer yapısının oluşumuna yol açan karbonizasyon işleminde kritik bir adımdır.

Bu çalışmada, çekme mukavemetini, kopma uzamasını ve elastikiyet modülünü değerlendirmek için farklı stabilizasyon koşullarına tabi tutulan PAN öncül lifleri üzerinde çekme testleri gerçekleştirildi. Sonuçlar, stabilizasyon işlemi sırasında termal bozunmanın bir sonucu olarak çekme mukavemetinde ve kopma uzamasında genel bir düşüş olduğunu ortaya koymuştur. Mekanik özelliklerdeki bu düşüş, nitril gruplarının nitrilo gruplarına dönüşmesi ve bunun da polimer zincirleri arasındaki kohezif enerjide azalmaya yol açması gibi çeşitli faktörlere bağlanabilir. Ayrıca, termal stabilizasyon sırasında aşırı oksidasyon, polimer yapısının bozulmasına katkıda bulunarak gerilme mukavemetini daha da azaltabilir. Tüm veriler düşünüldüğünde, 190°C (4 ve 6 dk) ve 200°C (9 dk) sıcaklıkta stabilize edilen numunelerin en yüksek gerilme mukavemeti değerlerini sergilediği gözlemlenmiştir. Bu bulgu, PAN öncül lifleri için optimum stabilizasyon koşullarının, istenen mekanik özellikleri elde etmek için sıcaklık ve zaman değişkenleri arasında bir denge içerebileceğini göstermektedir. DSC analizi, PAN polimer zincirlerinin siklizasyonu, dehidrojenasyonu ve oksidasyonu ile ilişkili ekzotermik reaksiyonlara karşılık gelen karakteristik pikler ortaya çıkardı. Bu reaksiyonların sıcaklığa bağlı doğası, stabilizasyon sıcaklığı ve süresine göre değişen pik yoğunlukları ve konumları ile belirgindi. TGA eğrileri, polimer zincirlerinin parçalanması nedeniyle gözlenen ağırlık kaybı ile PAN liflerinin termal bozunmasını doğrulamıştır. Termal stabilizasyon sırasında kararlı merdiven benzeri yapıların oluşumu, yüksek sıcaklıklarda kalan artık kütleden anlaşılmaktadır. FTIR sonuçları, siklizasyon, dehidrojenasyon ve oksidasyon reaksiyonlarının meydana geldiğini gösteren pik yoğunluklarında ve konumlarında önemli değişiklikler olduğunu ortaya

koymuştur. Özellikle, nitril gruplarına karşılık gelen piklerin kaybolması ve siklizasyon ve aromatik yapılarla ilişkili piklerin ortaya çıkması, stabilizasyon sırasında PAN polimer zincirlerinin dönüşümünü doğrulamıştır. PAN lif kristallerinin (100) ve (110) düzlemleri ile ilişkili karakteristik pikler gözlendi ve bu da PAN polimer zincirlerinin düzenli yapısını gösterdi. Bununla birlikte, bu piklerin yoğunluğu ve konumu, termal işlemin neden olduğu yapısal değişiklikleri yansıtan stabilizasyon koşullarına göre değişmiştir. Grafitik öncesi merdiven polimer yapılarının oluşumu, piklerin genişlemesinden ve daha yüksek açılarda yeni piklerin ortaya çıkmasından anlaşılmaktadır. XPS sonuçları, karbon, nitrojen ve oksijen elementlerinin göreceli konsantrasyonlarındaki değişiklikleri ortaya koyarak, stabilizasyon sırasında oksijenin elyaf yapılarına dahil olduğunu göstermiştir. Bu oksijen alımı, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ve elyaf yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşumuna yol açan oksidasyon reaksiyonlarına bağlanmaktadır. Bu çalışmada, termal stabilizasyondan önce ve sonra PAN öncül liflerinin yüzey morfolojisini SEM ve ışık mikroskobu ile incelenmiştir. Görüntüler, farklı stabilizasyon koşullarına tabi tutulan numuneler arasında fiber çapı veya yüzey morfolojisinde önemli bir fark olmadığını ortaya koydu. Sonuç olarak, bu çalışma, stabilizasyon aşaması sırasında sıcaklık ve zaman değişkenlerinin PAN öncül liflerinin, mekanik, termal ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkileri hakkında kapsamlı bilgiler sunmaktadır. Sonuçlar, stabilizasyon sürecinin karmaşık yapısını vurgulamakta ve karbon liflerinde istenen mekanik özellikleri elde etmek için işleme koşullarını optimize etmenin önemini ortaya koymaktadır.

Tüm bu sonuçlar ışığında, optimum stabilizasyon koşullarının endüstriyel anlamdaki enerji tasarrufunu iyileştirme ve karbon elyafın kalitesinin arttırılması hususlarında aydınlatıcı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Das, S., et al., Global carbon fiber composites supply chain competitiveness analysis. 2016, Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States); The University ….
2. Newcomb, B.A., Processing, structure, and properties of carbon fibers. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016. 91: p. 262-282.
3. Shokrani Havigh, R. and H. Mahmoudi Chenari, A comprehensive study on the effect of carbonization temperature on the physical and chemical properties of carbon fibers. Scientific Reports, 2022. 12(1): p. 10704.
4. Morgan, P., Carbon fibers and their composites. 2005: CRC press.
5. Lee, J.-E., et al., Radial microstructure development of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers. Carbon, 2022. 191: p. 515-524.
6. Jang, D., et al., Strategies for the production of PAN-Based carbon fibers with high tensile strength. Carbon, 2022. 186: p. 644-677.
7. Khayyam, H., et al., Dynamic prediction models and optimization of polyacrylonitrile (PAN) stabilization processes for production of carbon fiber. IEEE Transactions on Industrial Informatics, 2015. 11(4): p. 887-896.
8. Frank, E., F. Hermanutz, and M.R. Buchmeiser, Carbon fibers: precursors, manufacturing, and properties. Macromolecular materials and engineering, 2012. 297(6): p. 493-501.
9. Fitzer, E., Polyaromaten mit fasertextur–die modernen hochleistungs-carbonfasern. Acta Polymerica, 1990. 41(7): p. 381-389.
10. MInus, M. and S. Kumar, The processing, properties, and structure of carbon fibers. Jom, 2005. 57: p. 52-58.
11. Frank, E., et al., Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties. Angewandte Chemie International Edition, 2014. 53(21): p. 5262-5298.
12. Rahman, M.M., T. Demirel, and I. Karacan, THERMAL OXIDATION OF

POLYACRYLONITRILE FIBERS IN CARBON FIBER MANUFACTURING.

13. Lüleci, C. and K. Lifleri, Yüksek Lisans Ders Ödevi. 2000, İzmir.

14. Bhatt, P. and A. Goe, Carbon fibres: production, properties and potential use. Mater. Sci. Res. India, 2017. 14(1): p. 52-57.

15. Edie, D. and R. Diefendorf, Carbon fiber manufacturing. Carbon-carbon materials and composites, 1993: p. 19-37.

16. Eslami Farsani, R., A. Shokuhfar, and A. Sedghi, Stabilization of commercial polyacrylonitrile fibres for fabrication of low-cost medium-strength carbon fibres. e-Polymers, 2006. 6(1): p. 001.

17. Warnecke, M., Ermittlung von Prozessparametern bei der Konvertierung von Precursoren zu Carbonfasern. 2014: Shaker.

18. Lengsfeld, H., H. Mainka, and V. Altstädt, Carbonfasern. Herstellung, Anwendung, Verarbeitung. München: Hanser, 2019.

19. Park, S.-J., Carbon fibers. Vol. 210. 2015: Springer.

20. Ge, Y., et al., The effects of chemical reaction on the microstructure and mechanical properties of polyacrylonitrile (PAN) precursor fibers. Journal of Materials science, 2019. 54(19): p. 12592-12604.

21. Heine, M., Optimierung der Reaktionsbedingungen von thermoplastischen Polymer-Fasern zur Kohlenstoffaser-Herstellung am Beispiel.

22. Karacan, I. and G. Erdoğan, The role of thermal stabilization on the structure and mechanical properties of polyacrylonitrile precursor fibers. Fibers and Polymers, 2012. 13(7): p. 855-863.

23. Wangxi, Z., L. Jie, and W. Gang, Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers. Carbon, 2003. 41(14): p. 2805-2812.

24. Arbab, S. and A. Zeinolebadi, A procedure for precise determination of thermal stabilization reactions in carbon fiber precursors. Polymer degradation and stability, 2013. 98(12): p. 2537-2545.

25. Bose, S., et al., In-situ synthesis and characterization of electrically conductive

polypyrrole/graphene nanocomposites. Polymer, 2010. 51(25): p. 5921-5928.

26. Jing, M., et al., Effect of temperatures in the rearmost stabilization zone on structure and properties of PAN-based oxidized fibers. Polymer Bulletin, 2007. 58: p. 541-551.

27. Jin, X., et al., On the structural evolution of textile grade polyacrylonitrile fibers during stabilization and carbonization: Towards the manufacture of low-cost carbon fiber. Polymer Degradation and Stability, 2021. 186: p. 109536.

28. Hameed, N., et al., Structural transformation of polyacrylonitrile fibers during stabilization and low temperature carbonization. Polymer Degradation and Stability, 2016. 128: p. 39-45.

29. Liu, H., et al., Preparation, stabilization and carbonization of a novel polyacrylonitrile-based carbon fiber precursor. Polymers, 2019. 11(7): p. 1150.

30. Arbab, S. and A. Zeinolebadi, Quantitative analysis of the effects of comonomers and heating conditions on the stabilization reactions of polyacrylonitrile fibers as carbon fiber precursors. Polymer Degradation and Stability, 2017. 139: p. 107-116.

31. Yu, T., et al., Novel polyacrylonitrile/Na-MMT/silica nanocomposite: Co-incorporation of two different form nano materials into polymer matrix. Composites Science and Technology, 2007. 67(15-16): p. 3219-3225.

32. Seydibeyoğlu, M.Ö., A novel partially biobased PAN-lignin blend as a potential carbon fiber precursor. BioMed Research International, 2012. 2012.

33. Ouyang, Q., et al., Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile. Polymer Degradation and Stability, 2008. 93(8): p. 1415-1421.

34. Fu, Z., et al., Structure evolution and mechanism of polyacrylonitrile and related copolymers during the stabilization. Journal of materials science, 2014. 49: p. 2864-2874.

35. Szymański, G.S., G. Rychlicki, and A.P. Terzyk, Catalytic conversion of ethanol on carbon catalysts. Carbon, 1994. 32(2): p. 265-271.

36. Dalton, S., F. Heatley, and P.M. Budd, Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres. Polymer, 1999. 40(20): p. 5531-5543.

37. Gupta, A. and I.R. Harrison, New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers. Carbon, 1996. 34(11): p. 1427-1445.

38. Wu, G., et al., X-ray photoelectron spectroscopy investigation into thermal degradation and stabilization of polyacrylonitrile fibers. Journal of Applied Polymer Science, 2004. 94(4): p. 1705-1709.

39. Sun, T., Y. Hou, and H. Wang, Mass DSC/TG and IR ascertained structure and color change of polyacrylonitrile fibers in air/nitrogen during thermal stabilization. Journal of applied polymer science, 2010. 118(1): p. 462-468.

40. Choi, J., et al., Evolution of structural inhomogeneity in polyacrylonitrile fibers by oxidative stabilization. Carbon, 2020. 165: p. 225-237.

ÖZGEÇMİŞ

Gizem İNCE KURT İlk ve ortaöğretimi 30 Ağustos İlköğretim okulunda tamamladı. 2013 yılında Mehmet Rauf Lisesi'nden mezun olmuştur. Üniversite öğrenimini 2014-2018 yılları arasında Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Tekstil Mühendisliği'nde görmüştür. Anadolu Üniversitesi Aşçılık ve Atatürk Üniversitesi Adalet programlarını tamamlamıştır. Anadolu Üniversitesi Bilgisayar Programcılığı bölümüne halen devam etmektedir. Tekstil sektöründe 6 yıllık özel sektör deneyime sahiptir. 2020 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Tekstil Mühendisliği Programı'nda Yüksek Lisans'a başladı. Halen bu programda Yüksek Lisans'ı devam etmektedir.