



POLİMER BAZLI KOMPOZİT ÜRETİMİ
Doktora Tezi

Görkem DEĞİRMEN BİRİCİK

Eskişehir 2019

POLİMER BAZLI KOMPOZİT ÜRETİMİ

Görkem DEĞİRMEN BİRİCİK

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ
(İkinci Danışman: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ)

Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kasım 2019

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1608F608

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Görkem DEĞİRMEN BİRİCİK'in "Polimer Bazlı Kompozit Üretimi" başlıklı tezi 11/11/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
(Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Funda ATEŞ	
Üye	: Doç.Dr. Belgin KARABACAKOĞLU	
Üye	: Doç. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN	
Üye	: Doç. Dr. Elif AKBAY	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Eyüp YILDIRIR	

Prof.Dr. Murat TANIŞLI
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

POLİMER BAZLI KOMPOZİT ÜRETİMİ

Görkem DEĞİRMEN BİRİCİK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kasım 2019

Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ

(İkinci Danışman: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ)

Bu çalışmada; hammadde olarak keten lifi, matris malzemesi olarak da PA66 seçilmiştir. Keten lifinin farklı sıcaklık (400°C, 500°C, 700°C), farklı alıkonma zamanı (1 saat ve 3 saat) parametreleri ile sabit yataklı reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen keten lifi piroliz katı ürünü ve PA66 eriyik karıştırma yöntemi ile ekstrüderden geçirilmiş, enjeksiyon kalıpta şekillendirilmiştir. Karbon fiber ve keten lifi piroliz katı ürünü karışımı PA66 matris malzemesine kompozit malzeme üretmek üzere katkılanmıştır. HNO₃ modifikasyonunun karbon fiber, piroliz katı ürünü üzerine etkisi araştırılmıştır. Modifiye edilen karbon fiber ve piroliz katı ürünü ile PA66 kompozit örnekleri hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozit örneklerinde çekme testi, su absorpsiyon testi, termal iletkenlik testi gerçekleştirilmiştir. Örneklerin ısıl davranışını incelemek için termogravimetrik analiz (TGA) ve morfolojik yapısını gözleyebilmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Ayrıca keten lifi piroliz katı ürünü ve karbon fiber için elementel analiz, FT-IR ve BET analizi yapılarak özellikleri belirlenmiştir. Modifikasyon kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinde gelişme sağlamıştır. Toplamda %10 katkı ile karbon fiber içeren kompozit malzemelerde çekme dayanımı 90,5 MPa bulunurken, %50 karbon fiber ve %50 piroliz katı ürünü içeren kompozit malzemelerde çekme dayanımı 89 MPa olarak bulunmuştur. 70,6 MPa çekme dayanımına sahip saf PA66'ya kıyasla iyileşme elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Biyokütle, Piroliz, Karbon Fiber, Polimer, Karakterizasyon

ABSTRACT
POLYMER BASED COMPOSITE PRODUCTION

Görkem DEĞİRMEN BİRİCİK

Chemical Engineering Program
Anadolu University, Graduate School of Sciences, Nov 2019

Supervisor: Prof. Dr. Funda ATEŞ

(Co-Supervisor: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ)

In this study flax fiber has been used as a raw material while PA66 has been chosen as matrix. The flax fiber has been pyrolyzed in a fixed bed reactor with different process parameters with temperature (400°C, 500°C, 700°C) and retention time (1 and 3 hours). The flax fiber pyrolysis char product and PA66 has been processed at the extruder by melt compounding and shaped at injection moulding. Carbon fiber and flax fiber pyrolysis char product has been mixed to produce composite material. The effect of HNO₃ modification has been investigated upon carbon fiber and flax fiber pyrolysis char product. PA66 composite material products have been prepared with modified carbon fiber and flax fiber pyrolysis char product. Tensile test, water absorption test and thermal conductivity test has been conducted on prepared composite material products. To examine the thermal behavior of composite material products thermogravimetric analysis (TGA) has been used and the morphological properties of products has been observed with scanning electron microscopy characterization method. Furthermore the properties of carbon fiber and flax fiber pyrolysis char product has been determined with elemental analysis, FT-IR and BET analysis. Modification has provided development on mechanical properties of composite materials. The tensile strength has been found as 90.5 MPa for composite materials including carbon fiber while it has been found as 89 MPa for composite materials including 50% carbon fiber, 50% pyrolysis solid product with 10% reinforcement. The improvement has been achieved compared to pure PA66 with a tensile strength of 70.6 MPa.

Keywords: Biomass, Pyrolysis, Carbon Fiber, Polymer, Characterization

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince benimle yakından ilgilenip yönlendiren, zamanını benden esirgemeyen, bilgi ve birikimleri ile her konuda destek olan çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Funda Ateş'e,

İkinci danışmanlığımı üstlenen, tez çalışmalarım da emeği geçen, desteğini ve zamanını benden esirgemeyen ve yardımcı olan çok değerli hocam Doç. Dr. Hande Çelebi'ye,

Tez İzleme Komitemde yer alan ve çalışmalarımız süresince ihtiyacımız olan imkanları sağlayan, desteği ve önerileri için saygı değer hocam Doç. Dr. Tuğrul Seyhan'a,

Tez İzleme Komitemde yer alan, zamanını esirgemeyen, değerli öneri ve yardımları için saygı değer hocam Doç. Dr. Elif Akbay'a,

Deneysel çalışmalarım da yardım ve desteklerini eksik etmeyen arkadaşlarım Habibe Büyüktunçer, Özge Kurt ve İlhan Kahraman'a,

Yaşamım boyunca sevgi ve ilgileriyle her zaman yanımda olan ve beni her konuda destekleyen aileme,

Her konuda desteğini hissettiğim, çalışmalarım süresince de elinden gelen her yardımı yapan, motive eden ve yanımda olan sevgili eşim Serdar Biricik'e sonsuz teşekkür ederim.

Görkem DEĞİRMEN BİRİCİK

Kasım 2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Görkem DEĞİRMEN BİRİCİK

İÇİNDEKİLER TABLOSU

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER TABLOSU	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. BİYOKÜTLE.....	3
2.1. Doğal Fiberler.....	4
2.1.1. Keten lifi.....	6
2.2. Karbon Fiber	7
2.2.1. Karbon fiberlerin morfoloji ve tipleri	9
2.3. Biyokütleyle Uygulanan Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri	11
2.3.1. Yanma	11
2.3.2. Gazlaştırma.....	12
2.3.3. Sıvılaştırma	12
2.3.4. Piroliz	13
2.3.5. Pirolizden elde edilen ürünler	13
2.3.6. Pirolizi etkileyen parametreler	14
3. POLİMER MALZEMELER	17
3.1. Kompozit Malzemeler ve Polimer Kompozitler	17
3.1.1. Kompozit Malzemelerin Tarihçesi	18
3.1.2. Kompozit Malzemelerin Avantajları.....	19

3.1.3. Kompozit Malzemelerin İsimlendirilmesi ve Sınıflandırılması	20
3.1.4. Polimer Kompozitler	20
3.1.5. Termoset Polimerler	21
3.1.6. Elastomerler	21
3.1.7. Termoplastik Polimerler	22
3.1.8. Poliamid Malzemeler	23
4. POLİMER ÜRETİM YÖNTEMLERİ	27
4.1. Ekstrüzyon	27
4.2. Enjeksiyon Kalıplama	28
4.3. Bağlayıcı Ajan İle Yüzey Modifikasyonu	29
4.3.1. Kimyasal Bağlanma	29
4.3.2. Matris, Katkı Malzemesi, Fiber-Matris Arayüzü	30
4.3.3. Silan Bağlayıcı Ajanı ile Yüzey Modifikasyonu	31
5. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER	34
5.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)	34
5.2. Termal Analiz (TGA)	34
5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	35
5.4. Çekme Testi	35
5.5. Termal İletkenlik	37
5.6. Yüzey Alanı Belirlenmesi	37
5.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	38
6. KONUS İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	39
6.1. Cam Fiber Katkılı Poliamid Kompozitler	39
6.2. Karbon Fiber Katkılı Poliamid Kompozitler	41
6.3. Char Katkılı Polimer Kompozitler	45
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	49
7.1. Hammaddelerin Özellikleri	49
7.2. Keten Lifi Hammaddelerinin Pirolizi	51
7.3. Fiziksel Aktivasyon	52
7.4. HNO ₃ (Nitrik Asit) Modifikasyonu	52
7.5. Silanlama İşlemi	53
7.6. PA66 Kompozit Malzemelerin Hazırlanması	54

7.7. Elementel Analiz.....	59
7.8. FT-IR Analizi.....	59
7.9. Yüzey Alanının Belirlenmesi.....	60
7.10. Termogravimetrik analizi (TGA)	60
7.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	60
7.12. Çekme testi.....	60
7.13. Su absorpsiyon testi.....	61
7.14. Termal iletkenlik	61
7.15. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	61
8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	62
8.1. Hammaddelerin Özellikleri.....	62
8.1.1. Keten lifi hammaddelerinin elementel analizi.....	62
8.1.2. Keten lifi hammaddelerinin TG analizi	63
8.1.3. Keten lifi hammaddelerinin FT-IR analizi	64
8.1.4. Keten lifi hammaddelerinin SEM analizi	66
8.2. Piroliz Katı Ürünlerinin Analizi	66
8.2.1. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi	66
8.2.2. Piroliz katı ürünlerinin TG analizi.....	67
8.2.3. Piroliz katı ürünlerinin FT-IR analizi.....	69
8.2.4. Piroliz katı ürünlerinin BET analizi.....	71
8.2.5. Piroliz katı ürünlerinin SEM analizi	71
8.3. Keten Lifinde CO ₂ Aktivasyonu ve HNO ₃ Modifikasyonu ile Elde Edilen Katı Ürünlerin Analizi	75
8.3.1. Keten lifinde CO ₂ aktivasyonu ve HNO ₃ modifikasyonu ile elde edilen katı ürünlerin elementel analizi	75
8.3.2. Keten lifinde CO ₂ aktivasyonu ve HNO ₃ modifikasyonu ile elde edilen katı ürünlerin FT-IR analizi	76
8.3.3. Keten lifinde CO ₂ aktivasyonu ve HNO ₃ modifikasyonu ile elde edilen katı ürünlerin yüzey alanlarının belirlenmesi.....	77
8.4. Piroliz Katı Ürünü ile CO ₂ Aktivasyonu ve HNO ₃ Modifikasyonu ile Elde Edilen Katı Ürünlerin Silanlama Sonrası Analizi	78
8.4.1. Piroliz katı ürünü ile CO ₂ aktivasyonu ve HNO ₃ modifikasyonu ile elde edilen katı ürünlerin silanlama sonrası elementel analizi	79

8.4.2. Piroliz katı ürünü ile CO ₂ aktivasyonu ve HNO ₃ modifikasyonu ile elde edilen katı ürünlerin silanlama sonrası FT-IR analizi.....	79
8.4.3. Piroliz katı ürünü ile CO ₂ aktivasyonu ve HNO ₃ modifikasyonu ile elde edilen katı ürünlerin silanlama sonrası SEM analizi.....	81
8.5. Karbon Fiberin Karakterizasyonu	84
8.5.1. Karbon fiberin elementel analizi	84
8.5.2. Karbon fiberin BET analizi.....	84
8.5.3. Karbon fiberin SEM analizi	84
8.6. Karbon Fiberin HNO ₃ Modifikasyonu sonrası Analizi	85
8.6.1. Karbon fiberin HNO ₃ modifikasyonu sonrası elementel analizi.....	86
8.6.2. Karbon fiberin HNO ₃ modifikasyonu sonrası yüzey alanlarının belirlenmesi	86
8.6.3. Karbon fiberin HNO ₃ modifikasyonu sonrası SEM analizi.....	86
8.7. Karbon Fiber ile HNO ₃ Modifikasyonu Uygulanan Karbon Fiberin Silanlama Sonrası Analizi	88
8.7.1. Karbon fiber ile HNO ₃ modifikasyonu uygulanan karbon fiberin silanlama sonrası elementel analizi.....	88
8.7.2. Karbon fiber ile HNO ₃ modifikasyonu uygulanan karbon fiberin silanlama sonrası SEM analizi	88
8.8. Polimer Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu	92
8.8.1. Çekme testi sonuçları.....	92
8.8.2. Su absorpsiyon testi sonuçları.....	109
8.8.3. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (SEM)	118
8.8.4. Termal gravimetrik analiz sonuçları (TGA)	129
8.8.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	149
8.8.6. Termal iletkenlik	152
9. GENEL SONUÇLAR VE YORUMLAR	154
KAYNAKÇA	161

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Global Biofiber Envanteri	6
Çizelge 2.2. Karbon fiberlerin sınıflandırılması	10
Çizelge 7.1. Karbon fiberin özellikleri	49
Çizelge 7.2. Keten lifi char ile PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında farklı piroliz alıkonma zamanı parametresi	55
Çizelge 7.3. Keten lifi char ile PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında farklı piroliz sıcaklığı parametresi	55
Çizelge 7.4. Keten lifi char ile PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında farklı silan oranı parametresi	55
Çizelge 7.5. Keten lifi char ile PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında farklı silan tipi parametresi	56
Çizelge 7.6. Karbon fiber ile PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında farklı silan tipi parametresi	56
Çizelge 7.7. %50 karbon fiber ve %50 keten lifi char ile PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında farklı katkı oranı parametresi	56
Çizelge 7.8. Karbon fiber, keten lifi char, %50 karbon fiber ve %50 keten lifi char katkılı PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında modifikasyon parametresi	56
Çizelge 7.9. Çekme testi örneğinin boyutları (ISO 527-5A).....	58
Çizelge 8.1. Keten lifi elementel analiz sonucu (%).....	63
Çizelge 8.2. Keten lifi FT-IR analiz sonucu	65
Çizelge 8.3. Keten lifi, CH[500,1] ve CH[500,3] numunelerinin elementel analiz sonuçları (%).....	67
Çizelge 8.4. Keten lifi, CH[400,1], CH[500,1] ve CH[700,1] numunelerinin elementel analiz sonuçları (%).....	67
Çizelge 8.5. CH[500,1], CH[CO ₂] ve CH[CO ₂]/HNO ₃ numunelerinin elementel analizi sonuçları (%).....	76
Çizelge 8.6. CH[500,1], CH[CO ₂] ve CH[CO ₂]/HNO ₃ numunelerinin yüzey alanları. 78	
Çizelge 8.7. CH[500,1], CH[CO ₂]/HNO ₃ ve CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3 numunelerinin elementel analiz sonuçları (%)	79
Çizelge 8.8. Karbon fiber elementel analiz sonucu (%).....	84
Çizelge 8.9. CF ve CF/HNO ₃ numunelerinin elementel analiz sonuçları (%).....	86
Çizelge 8.10. CF ve CF/HNO ₃ numunelerinin yüzey alanları	86
Çizelge 8.11. CF, CF/HNO ₃ ve CF/HNO ₃ /KH550/3 numunelerinin elementel analiz sonuçları (%).....	88
Çizelge 8.12. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları	92
Çizelge 8.13. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları.....	94

Çizelge 8.14. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/1/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları.....	97
Çizelge 8.15. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları	99
Çizelge 8.16. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları	102
Çizelge 8.17. PA66, PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları	104
Çizelge 8.18. PA66, PA66/CF/KH550/3/10, PA66/CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3/10, PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10, PA66/CF/HNO ₃ /KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları	107
Çizelge 8.19. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon test sonuçları	110
Çizelge 8.20. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon test sonuçları.....	111
Çizelge 8.21. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/1/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon test sonuçları.....	111
Çizelge 8.22. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon test sonuçları	112
Çizelge 8.23. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon testi sonuçları	113
Çizelge 8.24. PA66, PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon testi sonuçları	114
Çizelge 8.25. PA66, PA66/CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3/10, PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10 ve PA66/CF/HNO ₃ /KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon testi sonuçları	115
Çizelge 8.26. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri.....	131
Çizelge 8.27. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri	133
Çizelge 8.28. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri	134
Çizelge 8.29. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri.....	136
Çizelge 8.30. PA66, PA66/CF/KH570/3/10 ve PA66/CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri	138

Çizelge 8.31. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri.....	140
Çizelge 8.32. PA66, PA66/CF/KH550/3/5 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri.....	141
Çizelge 8.33. PA66, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri	143
Çizelge 8.34. PA66 ve PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10 için aktivasyon enerjisi değerleri (kj/mol)	144
Çizelge 8.35. PA66, PA66 kompozit numunelerinin DSC verileri	150
Çizelge 8.36. Piroliz katı ürünü ve karbon fiber katkısıyla farklı parametrelerde hazırlanan PA66 kompozit malzemelerin termal iletkenlik değerleri....	153

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. <i>Linum usitatissimum</i> : a) Keten bitkisi b) İplik c) Fabrik	7
Şekil 2.2. (a) Üçgen şekilli karbon fiber (b) Yuvarlak şekilli karbon fiber (c) Yıldız- şekilli karbon fiber örnek SEM görüntüleri	9
Şekil 3.1. PA66 kimyasal yapısı	24
Şekil 3.2. Poliamid isimlendirme şeması.....	25
Şekil 3.3. Poliamid üretimi.....	26
Şekil 3.4. Poliamid 66 termal bozunması.....	26
Şekil 4.1. Hidroliz prosesi ile silanın fiberlerle etkileşimi	33
Şekil 5.5.1. a) Çekme testinden yük-uzama eğrisi b) gerilme-gerinme eğrisi.....	36
Şekil 7.1. DeneySEL işlemlerin akım şeması	50
Şekil 7.2. Sabit yataklı piroliz deney düzeneği (1-N ₂ tüpü, 2-vana, 3-sıcaklık ölçer, 4- fırın ve reaktör, 5-kontrol ünitesi, 6-reaktör çıkış borusu, 7-sıvı ürün toplama trepleri)	51
Şekil 7.3. HNO ₃ modifikasyonu deney düzeneği	53
Şekil 7.4. DeneySEL çalışmalarda kullanılan ekstrüder	57
Şekil 7.5. Çekme testi örneği	58
Şekil 7.6. Deneyler sırasında kullanılan enjeksiyon	58
Şekil 7.7. Enjeksiyon kalıbı	59
Şekil 8.1. Lignoselülozik biyokütle bileşenleri a) selüloz b) hemiselüloz c) lignin	63
Şekil 8.2. Keten lifi TGA sonucu	64
Şekil 8.3. Keten lifi FT-IR spektrumu	65
Şekil 8.4. Keten lifi SEM görüntüsü (700X)	66
Şekil 8.5. CH[500,1] numunesinin TGA termogramı	69
Şekil 8.6. CH[500,1] numunesinin FT-IR spektrumu	70
Şekil 8.7. CH[500,1] ve CH[500,3] numunelerinin FT-IR spektrumu	70
Şekil 8.8. CH[400,1], CH[500,1] ve CH[700,1] numunelerinin FT-IR spektrumu.....	71
Şekil 8.9. CH[500,1] numunesinin SEM görüntüsü (700X)	72
Şekil 8.10. CH[500,3] numunesinin SEM görüntüsü (700X)	72
Şekil 8.11. CH[400,1] ve CH[700,1] numunelerinin SEM görüntüleri (700X) a) CH[400,1] b) CH[700,1]	74
Şekil 8.12. Fiberin HNO ₃ ile modifikasyonu	76
Şekil 8.13. CH[CO ₂], CH[CO ₂]/HNO ₃ numunelerinin FT-IR spektrumu	77
Şekil 8.14. CH[500,1], CH[500,1]/KH570/1, CH[500,1]/KH570/3, CH[500,1]/KH570/5 FTIR spektrumu	80
Şekil 8.15. CH[500,1] ve CH[500,1]/KH550/3 numunelerinin FTIR spektrumu	80
Şekil 8.16. CH[CO ₂]/HNO ₃ ve CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3 numunelerinin FTIR spektrumu	81
Şekil 8.17. CH[500,1]/KH570/3 ve CH[500,1]/KH550/3 numunelerinin SEM görüntüleri (700X) a) CH[500,1]/KH570/3 b) CH[500,1]/KH550/3.....	82
Şekil 8.18. CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3 numunesinin SEM görüntüsü (700X)	83

Şekil 8.19.	<i>Karbon fiber SEM görüntüleri a)700X b)10000X.....</i>	85
Şekil 8.20.	<i>CF/HNO₃ numunesinin SEM görüntüleri a)700X b)10000X.....</i>	87
Şekil 8.21.	<i>CF/KH570/3 numunesinin SEM görüntüleri a)700X b)10000X.....</i>	89
Şekil 8.22.	<i>CF/KH550/3 numunesinin SEM görüntüleri a)700X b)10000X.....</i>	90
Şekil 8.23.	<i>CF/HNO₃/KH550/3 numunesinin SEM görüntüleri a)700X b)10000X.....</i>	91
Şekil 8.24.	<i>PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri</i>	93
Şekil 8.25.	<i>PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları</i>	93
Şekil 8.26.	<i>PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri</i>	94
Şekil 8.27.	<i>PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri</i>	95
Şekil 8.28.	<i>PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları</i>	95
Şekil 8.29.	<i>PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri</i>	96
Şekil 8.30.	<i>PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/1/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri</i>	98
Şekil 8.31.	<i>PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/1/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları</i>	98
Şekil 8.32.	<i>PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/1/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri</i>	99
Şekil 8.33.	<i>PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri</i>	100
Şekil 8.34.	<i>PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları</i>	100
Şekil 8.35.	<i>PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri</i>	101
Şekil 8.36.	<i>KH550 ve KH570 silan kimyasal yapısı</i>	102
Şekil 8.37.	<i>Silanlamanın katkılı polimer kompozit malzemede şematik gösterimi.....</i>	102
Şekil 8.38.	<i>PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri</i>	103
Şekil 8.39.	<i>PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları.....</i>	103
Şekil 8.40.	<i>PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri</i>	104

Şekil 8.41.	PA66, PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri	105
Şekil 8.42.	PA66, PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları.....	105
Şekil 8.43.	PA66, PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri	106
Şekil 8.44.	PA66, PA66/CF/KH550/3/10, PA66/CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3/10, PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10, PA66/CF/HNO ₃ /KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri	108
Şekil 8.45.	PA66, PA66/CF/KH550/3/10, PA66/CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3/10, PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10, PA66/CF/HNO ₃ /KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları	108
Şekil 8.46.	PA66, PA66/CF/KH550/3/10, PA66/CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3/10, PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10, PA66/CF/HNO ₃ /KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri.....	109
Şekil 8.47.	Nem (su) ve poliamid arasındaki etkileşim	109
Şekil 8.48.	PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon miktarları	110
Şekil 8.49.	PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon miktarları	111
Şekil 8.50.	PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/1/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon miktarları	112
Şekil 8.51.	PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon miktarları	112
Şekil 8.52.	PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon miktarları.....	113
Şekil 8.53.	PA66, PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon miktarları.....	114
Şekil 8.54.	PA66, PA66/CF/KH550/3/10, PA66/CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3/10, PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10, PA66/CF/HNO ₃ /KH550/3/10 su absorpsiyon miktarları	115
Şekil 8.55.	PA66 ve PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10 için su absorpsiyon grafiği	118
Şekil 8.56.	PA66 numunesinin SEM görüntüsü (700X).....	119
Şekil 8.57.	PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin SEM görüntüleri (700X) a) PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 b) PA66/CH[500,3]/KH570/3/10	120

Şekil 8.58. PA66/CH[400,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin SEM görüntüleri (700X) a) PA66/CH[400,1]/KH570/3/10 katkı b) PA66/CH[700,1]/KH570/3/10.....	121
Şekil 8.59. PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunesinin SEM görüntüsü (700X)	122
Şekil 8.60. PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin SEM görüntüleri (700X) a) PA66/CF/KH550/3/10 b) PA66/CF/KH570/3/10...	123
Şekil 8.61. PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunesinin SEM görüntüsü (700X) ...	124
Şekil 8.62. PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5 numunelerinin SEM görüntüleri (700X) a) PA66/CF/KH550/3/5 b) PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5	126
Şekil 8.63. PA66/CF/HNO ₃ /KH550/3/10 numunesinin SEM görüntüsü (700X).....	127
Şekil 8.64. PA66/CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3/10 numunesinin SEM görüntüsü (700X)	128
Şekil 8.65. PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10 numunesinin SEM görüntüsü (700X)	129
Şekil 8.66. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları.....	130
Şekil 8.67. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları	131
Şekil 8.68. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları	132
Şekil 8.69. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları	132
Şekil 8.70. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları	133
Şekil 8.71. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları	134
Şekil 8.72. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları.....	135
Şekil 8.73. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları	135
Şekil 8.74. PA66, PA66/CF/KH570/3/10 ve PA66/CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları	137
Şekil 8.75. PA66, PA66/CF/KH570/3/10 ve PA66/CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları	138
Şekil 8.76. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları.....	139
Şekil 8.77. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları	139

Şekil 8.78. PA66, PA66/CF/KH550/3/5 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları.....	140
Şekil 8.79. PA66, PA66/CF/KH550/3/5 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları	141
Şekil 8.80. PA66, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[CO2]CF/HNO3/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları	142
Şekil 8.81. PA66, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[CO2]CF/HNO3/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları	142
Şekil 8.82. PA66 farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri	145
Şekil 8.83. PA66 farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri	145
Şekil 8.84. PA66 için Kissinger grafiği.....	146
Şekil 8.85. PA66 için FWO grafiği.....	146
Şekil 8.86. PA66/CH[CO2]CF/HNO3/KH550/3/10 için farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.....	147
Şekil 8.87. PA66/CH[CO2]CF/HNO3/KH550/3/10 farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri.....	147
Şekil 8.88. PA66/CH[CO2]CF/HNO3/KH550/3/10 için Kissinger grafiği	148
Şekil 8.89. PA66/CH[CO2]CF/HNO3/KH550/3/10 için FWO grafiği.....	148
Şekil 8.90. PA66 ve PA66 kompozit numunelerinin DSC ısıtma diyagramı	151
Şekil 8.91. PA66 ve PA66 kompozit numunelerinin DSC soğutma diyagramı	151

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PAN	: Poliakrilonitril
PMC	: Polimer matrisli kompozit
CO ₂	: Karbondioksit
HNO ₃	: Nitrik asit
OH	: Hidroksil
PA66	: Poliamid 66
SEM	: Taramalı Eelektron Mikroskobu
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz
BET	: Brunauer, Emmet ve Teller
HTU	: Hidrotermal iyileştirme
HHV	: Üst ısı değeri
T _{onset}	: İlk kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık
M _{onset}	: İlk kütle kaybının gözlemlendiği noktadaki kütle miktarı
T _{max}	: Kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık
M _{max}	: Kütle kaybının maksimum olduğu noktadaki kütle miktarı

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Teknoloji ve endüstrideki gelişmelerle birlikte yeni ve ileri malzemelere olan ihtiyaç artmaktadır. Malzemeler günlük yaşamda hemen hemen her alanda yer almaktadır. Dolayısıyla bu değişim toplum yaşamını doğrudan etkilemektedir. Kompozit malzemeler, benzersiz özellikleri, büyük bir potansiyel uygulama alanına sahip olmaları ile dünya çapında ilgi çekmektedir. Uzay, otomotiv, enerji ve havacılık gibi sektörlerde geleneksel malzemelerin yerine kompozit malzemelerin kullanılmasıyla hafif, yüksek dayanıma sahip ürünlerin üretilmesi mümkündür.

Havacılıkta daha kolay şekillendirilebilen, yüksek dayanıma sahip, düşük yoğunluklu ve hafif, ekonomik malzemelere olan talebin artmasıyla polimer kompozit malzemelerin kullanımı önem kazanmaktadır. Polimer kompozitler yüksek performans özelliklerine sahip mühendislik malzemeleridir ve metalik malzemelerin yerini almaya başlamıştır. Kendine özgü özellikleri olan uygulama alanlarında diğer malzemelere göre fayda sağlayan karbonlu malzemeler geliştirilmektedir. Polimerlere karbon fiber gibi farklı dolgu maddelerinin katılmasıyla elde edilen ürünler tercih edilmektedir. Fakat karbon fiberin yüksek maliyetli olması ve artan malzeme ihtiyacının karşılanması amacıyla karbonlu malzemeler için alternatif hammadde arayışına yönelim olmuştur. Doğal kaynakların verimli bir şekilde kullanılması ülkemize fayda sağlayacaktır.

Ülkemizde üretime bağlı olarak biyokütle önemli bir paya sahiptir. Dünyada birincil enerji kaynaklarının rezervlerinin tükenecek olması ve yarattıkları çevresel sorunlar nedeniyle yenilenebilir malzemeler ve dönüşüm yöntemleriyle ilgili çalışmalar önem kazanmaktadır. Biyokütlenin dönüşümünde kullanılan yöntemlerden biri pirolizdir ve piroliz sonucunda elde edilen katı ürün (char) aktif karbon olarak değerlendirilirken sıvı ürünün sentetik yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmaktadır ve kimyasal açıdan zengin bir bileşime sahiptir.

Biyokütlenin piroliziyle elde edilen katı ürünün karbon içeriği yüksektir. Polimer kompozitlerin üretiminde biyokütlenin ve dolayısı ile ondan elde edilen charın kullanımı çevresel ve ekonomik açıdan avantaj sağlamaktadır. Piroliz işlemiyle elde edilen katı ürün biyokütleyle kıyasla daha düşük nem tutma kapasitesi ve yüksek bozunma sıcaklıklarına sahiptir. Aynı zamanda piroliz katı ürününün polimer kompozit malzeme hazırlanmasında kullanılmasıyla ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmada doğal kaynaklardan karbonlu malzemelerin sentezi, elde edilen ürünün kompozit malzeme oluşturmak üzere değerlendirilmesi ve karakterizasyonu

amaçlanmıştır. Kullanım alanı giderek artan ve özellikle havacılıkta ilgi çeken bir malzeme olarak polimer matrisli kompozitler için alternatif, kolay bulunabilen, çevre ile uyumlu ve düşük maliyetli malzemeler üretilmesi ve aynı zamanda literatüre katkı sağlanması planlanmıştır.

Bu çalışmada doğal katkı malzemesi olarak da tercih edilen ve üstün mekanik özelliklere sahip keten lifi, matris malzemesi olarak da PA66 kullanılmıştır. Keten lifinin doğal katkı malzemesi olarak kullanıldığı çalışmalardan farklı olarak keten lifi piroliz katı ürünü değerlendirilmiştir. Çalışmanın birinci aşamasında; keten lifi örneklerinde piroliz gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemi sıcaklık, alıkonma zamanı gibi farklı parametrelerde yürütülmüştür. Elde edilen keten lifi katı örnekleri PA66 ile ekstrüderden geçirilmiş ve enjeksiyon kalıpta şekillendirilmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında karbon fiber, karbon fiber ve keten lifi piroliz katı ürünü katkısıyla hazırlanan PA66 kompozit örneklerinde karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Üretilen kompozit örneklerinde piroliz katı ürünü karbon fiber yerine kullanıldığında malzemenin özellikleri incelenmiştir.

Çalışmanın üçüncü kısmında ise hem karbon fiber hem de keten lifi piroliz katı ürününde HNO₃ modifikasyonu sonrası özelliklerindeki değişimler değerlendirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları ile modifiye edilen örneklerle hazırlanan PA66 kompozit malzemenin özelliklerindeki değişim incelenmiştir.

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle, az miktarda kükürt ve azot içerikli karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan hidrokarbon malzemenin bir karışımıdır. Odunsu ve otsu türler, odun artıkları, küspe, talaş, tarımsal artıklar, biyo-katılar, çimenler, sucul bitkiler vb. gibi çeşitli doğal ve türetilmiş malzemeleri içerir [1].

Biyokütle, doğal polimerik malzemeleri içeren gruplardan oluşur: selüloz (yaklaşık% 50 kuru bazda), hemi-selüloz (% 10-30 odunsu ve % 20-40 otsu kuru bazında) ve lignin (% 20-40 odunsu ve % 10-40 otsu kuru bazda). Diğer tipik bileşenler ekstraktifler (genellikle protein, asitler, tuzlar ve mineraller gibi daha küçük organik moleküller veya polimerler) ve mineraller (potasyum, kalsiyum, sodyum, silikon, fosfor ve magnezyum başta olmak üzere alkali metaller gibi inorganik bileşikler ve aynı zamanda otsu biyokütle içinde klorin). Bu inorganik bileşiklerin içeriği, odunsu biyokütle ve hammadde içinde %1'den az, otsu biyokütle ve hammadde içinde % 15'den az, tarımsal ve orman atıklarında ise % 25'e kadar değişmektedir [1].

Lignoselülozik biyokütle genel olarak üç ana yapıtaşından oluşmaktadır: selüloz, hemiselüloz ve lignin [2]. Bu üç bileşenin oranı, biyokütle türüne ve örneklenen bitkinin parçasına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Örneğin, fındık kabuğu % 51,3 lignin içerirken, ağaç yaprakları lignin içermez. Genel olarak, kozalaklı ağaçlar daha fazla miktarda lignin içerirken çimlen en düşük lignin içeriğine sahiptir. Bu ana bileşenlere ek olarak, biyokütle ayrıca az miktarda pektin, inorganik bileşik, protein ve ekstraktif içerir [3].

Selüloz binlerce D-glukoz monomerinden oluşur, doğrusal bir polisakkarittir ve lignoselülozik biyokütlenin en büyük tek bileşenidir. Her bir monomerdeki üç hidroksil grubu, birbiri ile etkileşime girebilir ve bu da, selüloza kristal yapı, kimyasal stabilitesi ve mekanik mukavemetinin benzersiz özelliklerini veren, ara ve moleküller arası hidrojen bağları oluşturur [3].

Hemiselüloz, farklı biyokütle örneklerinde farklı oranlarda ksiloz, arabinoz, mannoz ve glikoz olmak üzere çeşitli karbonhidrat monomerlerinden oluşan bir polisakkarittir. Hemiselülozun polimerizasyon derecesi (DP) 50–200 monomer olup, selüloza göre çok daha düşüktür. Amorf yapısından dolayı, hemiselüloz daha az stabildir. Lignin, ayrıştırılması daha zor olan bağlı fenilpropan birimlerinden oluşan üç boyutlu bir ağ polimeridir [3].

Fiziksel olarak, selüloz mikrofibrilleri, boş alanları lignin ile dolu olan hemiselüloz ile kaplanır. Lignin, hücre duvarındaki hemiselüloz ve selüloz arasında bağlayıcı bir rol oynar. Hemiselülozun selüloza hidrojenle bağlandığı, lignin ve hemiselülozun kovalent olarak bağlandığı, daha spesifik olarak ester bağları ile olduğu öne sürülmüştür. Bu bağlar biyokütlenin pirolitik davranışını etkileyecek ve sentetik karışımlara göre performans farklılıklarına neden olacaktır [3].

2.1. Doğal Fiberler

Yirmi birinci yüzyılın başlarına gelindiğinde, yenilenemeyen kaynakların azaldığı ve yenilenebilir kaynaklara olan bağımlılığın giderek arttığı görülmüştür [4]. Yeni malzemelerin üretiminde çevresel ve ekonomik kaygıları göz önünde bulundurulduğunda bitkisel elyaf ve biyo-reçineler gibi hammaddeler önem kazanmaktadır. CO₂ gibi gazların atmosfere salınmasına neden olan sera etkisi emisyonunun sınırlandırılması ve fosil enerji kaynaklarının sınırlılığının bilincinin artması, tamamen yenilenebilir kaynaklara dayalı yeni malzemelerin geliştirilmesine yol açmaktadır. Bu nedenle, ayrıştırılamayan katı atıkların artması ve bunların çevreye olan etkileri konusundaki bilinç, kabul edilebilir özelliklere sahip, tamamen biyolojik olarak ayrışabilen materyallerin geliştirilmesi alanında yeni bir ilgi uyandırdı. Son zamanlarda, biyobozunur malzemeler dünya çapında dikkati çekmektedir [5].

Son yıllarda, bitki lifleri önemli bir takviye malzemesi sınıfı haline gelmiştir. Biyolojik olarak ayrışabilir malzemelerin toplam tüketiminin, yaklaşık olarak yıllık % 13'lük bir oranda büyüyeceği tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, tamamen bozunabilir malzemelerin yüksek fiyatı ve sınırlı özellikleri, kullanım çeşitliliğini engellemektedir. Bu nedenle, bu sorunların üstesinden gelmek ve doğal kaynakların tükenmesini geciktirmek için, biyo-bozunabilir maddelerin geliştirilmesi doğrultusunda farklı projeler son zamanlarda ortaya çıkmıştır ve bunların genel olarak tüm endüstrilerdeki en önemli materyallerden biri olduğu düşünülmektedir. Bitkisel fiberle güçlendirilmiş kompozitler, genellikle bitki lifi ve bir matris olarak polimerden oluşan bir malzeme türü olarak tanımlanır. Son zamanlarda, geleneksel fiber takviyeli kompozitler, özellikle cam elyaf takviyeli kompozitlerin yerini alma potansiyeline bağlı olarak büyük ilgi görmüştür. 2020 yılında biyo bazlı kaynaklardan elde edilen fiberlerin, toplam takviye malzemesi pazarının % 28'ine kadarını temsil edeceği tahmin edilmektedir [5].

Bitkilerden ayrılan doğal fiberler (keten, kenevir lifi, hint keneviri) yenilenebilir malzemelerin iyi örnekleridir ve sentetik fiberlerin üzerine bazı ekonomik, teknik ve ekolojik avantajlar sunar [6]. Bu doğal fiberler cam fiberlerle kıyaslandığında esneklik, sertlik gibi üstün mekanik özellikler gösterirler [7].

Bitki lifleri farklı kategoriler halinde gruplandırılmıştır. Sak lifi/gövde lifler genellikle bitki gövdelerinin dış kısmından ayrılır. Liflerin örnekleri jüt, keten, abaca, kenevir, rami, muz, soya fasulyesi ve kenaf'tır. Bu lifler, ağartma işlemiyle ekstrakte edilir ve bitki gövdelerinin biyolojik veya kimyasal bozunmasıyla gerçekleştirilir. Yüksek mekanik mukavemete sahip uzun lifler, sak liflerinin tipik özellikleridir [5].

Kullanım açısından doğal lifler birincil ve ikincil olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Birincil bitkiler lif içeriği için yetiştirilenler iken, ikincil bitkiler liflerin, bir başka birincil kullanımdan bir yan ürün olarak geldiği yerlerdir. Jüt, kenevir, kenaf, sisal ve pamuk birincil bitkilerin örnekleridir. Ananas, tahıl sapları, agav, palmiye yağı ve hindistan cevizi sekonder bitki örnekleridir.

Çizelge 2.1, şu anda dünyada üretilen bazı büyük liflerin bir envanterini göstermektedir. Odun başlıca lif kaynağı iken, bitki sapları ve sapları bir araya getirildiğinde potansiyel olarak odundan daha büyük bir lif kaynağıdır.

Doğal lifleri sınıflandırma ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bazı yazarlar, lifleri endüstriyel kullanım, yani kağıt yapımı, tekstil, kompozitler olarak sınıflandırmışlardır. Diğerleri sert ve yumuşak lif, uzun ve kısa lifler, selüloz içeriği, mukavemet, renk vb. gibi sistemleri kullanmışlardır. Doğal lifler için en yaygın sınıflandırma botanik tipte olmalıdır. Bu sistemde altı temel tip doğal lif mevcuttur:

1. jüt, keten, kenevir, rami ve kenaf gibi bast lifler;
2. muz, sisal, agav ve ananas gibi yaprak lifleri;
3. hindistancevizi, pamuk ve kapok gibi tohum lifleri;
4. kenaf, kenevir ve jüt gibi çekirdek lifler;
5. buğday, mısır ve pirinç gibi çimen ve saz;
6. ahşap ve kökler gibi diğer tüm türleri [4]

Çizelge 2.1. Global Biofiber Envanteri [4]

Kaynak	Ton
Odun	1,750,000,000
Saman	1,145,000,000
Bitki Sapı	970,000,000
Küspe	75,000,000
Kamış	30,000,000
Bambu	30,000,000
Pamuk	15,000,000
Çekirdek Fiber	8,000,000
Papirüs	5,000,000
Bast Fiber	2,900,000
Pamuk Elyafı	1,000,000
Çim	700,000
Yaprak	480,000
Toplam	4,033,080,000

2.1.1. Keten lifi

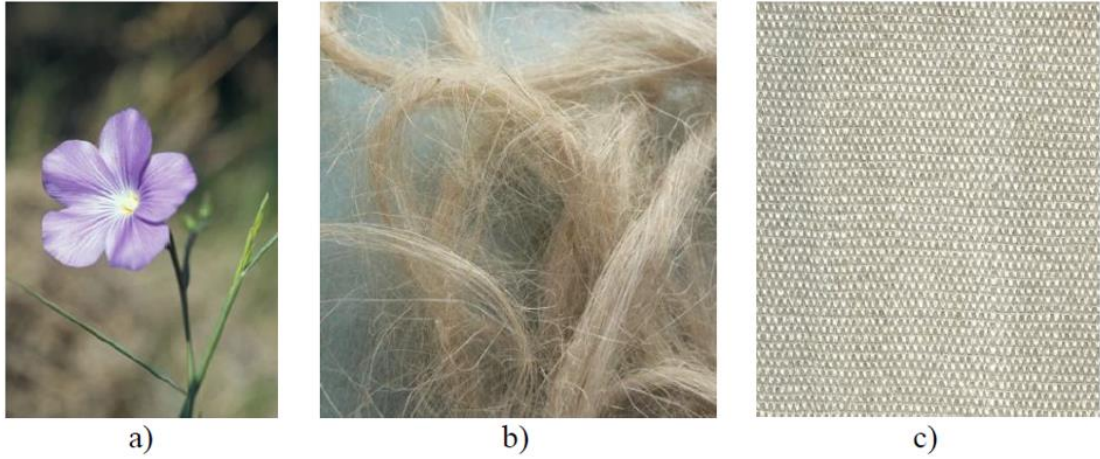
Keten (*Linum usitatissimum*) en çok kullanılan biyo-liflerden biridir. Ayrıca keten, çıkarıldıktan sonra eğrilen ve tekstil ürünlerine dokunan ilk ürünlerden biridir. Tekstil kullanımında keten MÖ 5000 yıllarına dayanmaktadır. Günümüzde Kanada, 1994'ten bu yana dünyanın en büyük keten üreticisi ve ihracatçısıdır. Kanada keten ihracatının %60'ını AB'ye, %30'u ABD'ye ve %4'ünü Japonya'ya ihraç etmektedir. Önde gelen diğer keten üreticileri Fransa, Belçika ve Hollanda'dır ve yılda yaklaşık 130000 hektarlık tarıma sahiptir. Dünya çapında artan keten talebi ürünü daha da önemli hale getirmektedir [8].

Keten ılıman iklimlerde yetişir, yaklaşık 100 gün sonra ya da bitkinin tabanı sarardığında lif üretimi için hasat edilir. Bitki hem lif için hem de keten tohumu yağı eldesinde kullanılan tohumlar için yetiştirilmektedir [9].

Keten lifleri keten bitkisinin gövdelerinde üretilmektedir. Pamuk gibi keten lifi de bir selüloz polimeridir, ancak yapısı daha kristallidir, bu da onu daha güçlü, daha keskin ve daha sert yapmaktadır. Keten lifinin ana bileşenleri değişen miktarlarda selüloz, hemiselüloz, balmumu, lignin ve pektinden oluşur. Selüloz, hemiselüloz ve lignin, liflerin fiziksel özelliklerini belirleyen temel bileşenlerdir. Selüloz, lifte en sert ve en güçlü organik bileşenidir [8].

Bast lifleri iç kabuktan havuzlama ile ayrılır. Sapın ağırlığının yaklaşık 0,1-0,25'i bast lifleridir. En yüksek lif uzunluğu 33 mm ve liflerin genişliği ortalama 19 mm'dir.

Lifler konik uçlara sahiptir. Mikroskop altında keten lifinin hücreleri uzun ve şeffaf silindirik tüpler gibi görünür. Elyaf hücresi merkezden geçen dar bir lümene sahiptir ve hücre duvarları enine kesitte kalın ve çokgendir. Keten lifler, yapısal elemanların güçlendirilmesi için, farklı bir yönelim gösteren şeritler veya kumaşlar (Şekil 2.1.) ile kompozit sistemleri oluşturabilir [9].



Şekil 2.1. *Linum usitatissimum*: a) Keten bitkisi b) İplik c) Fabrik [9]

2.2. Karbon Fiber

Karbon fiberler, yüksek gerilme mukavemeti, yüksek modül ve olağanüstü aşınma direnci gibi istisnai özelliklerinden dolayı gelişmiş kompozit malzemeleri güçlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon fiberler, fiberin uzunluğuna bağlı olarak sürekli karbon fiberler, uzun karbon fiberler ve kısa karbon fiberler olarak sınıflandırılabilir. Karbon fiber takviyeli polimerler olağanüstü mekanik özellikler ve düşük yoğunluk sergilerler ve havacılık, nakliye ve spor malzemeleri alanlarında yaygın olarak kullanılırlar. Karbon fiber takviyeli kompozitlerde, polimer genellikle sürekli faz (matris) olarak hareket eder ve karbon fiber süreksiz faz olarak görev yapar. Polimer matrisler ısıyla sertleşen ve termoplastik reçineler olarak sınıflandırılabilir [10].

Uçak endüstrisinde karbon fiberler, yapısal bileşenlerin ağırlığını azaltmak, emisyonları azaltmak, yakıt verimliliğini artırmak ve uçakların yük taşıma kapasitesini artırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır [11].

Karbon fiberler, çok pahalı olsa da, yüksek performanslı kompozitler ve tribo kompozitler için en çok tercih edilenlerdir. Bununla birlikte, yüzeyleri kimyasal olarak inerttir ve beklenenden daha yetersiz yapışma problemine ve dolayısıyla daha zayıf

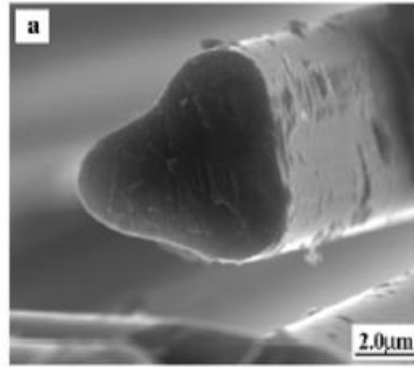
kompozit problemine yol açar. Kompozitlerde tam potansiyelini görebilmek için uygun yöntem ile işlenmesi şarttır. Karbon fiberlerin rapor edilen çeşitli yüzey işlem türleri iki kategoride sınıflandırılmaktadır. Birincisi, fiziksel yöntemlerle yapışmayı geliştirir, böylece daha fazla yüzey alanı ve zaten gözenekli karbon fiberler yüzeyinde çok sayıda temas noktaları, mikro gözenekler veya yüzey çukurları ile sonuçlanan pürüzlülüğü artırır. İkincisi ise, polimer matriksi ile iyi kimyasal bağlanmayı teşvik eden reaktif fonksiyonel grupların dahil edilmesine yol açan kimyasal reaksiyonları içerir. Yöntemlerin çoğu, değişiklikleri aynı anda getirir. Özellikle elyafın yüzeyini aşındıran herhangi bir yüzey işleme yöntemi elyafın gücünü de olumsuz yönde etkilemektedir. Pozitif etki olarak adlandırılan ilk etki, matris lifleri daha sıkı bir şekilde desteklediğinden, fiber matris yapışmasındaki artışa ve dolayısıyla kompozitin mukavemetinde iyileşmeye yol açar. Eşzamanlı olarak, negatif yönde olan diğer etki, aşınmaya bağlı liflerin mukavemetini azaltır ve kompozitin mukavemetini bozar. Kompozitin son gücü, bu iki karşıt etkinin net katkısına bağlıdır. Bu nedenle kompozitin performans özelliklerinde mümkün olan maksimum artışı sağlamak için işlem kapsamını optimize etmek gerekmektedir. Elektrokimyasal, kimyasal, termal, plazma gibi çeşitli yüzey işleme yöntemleri elyaf ve matris arasındaki yapışmayı iyileştirmek için ilerleyen yöntemlerle uygulanmaktadır.

- Lif yüzeyinin matriks reçinesi ile ıslanabilirliğini arttırmak suretiyle.
- Zayıf sınır tabakasını, örneğin lif yüzeyinde fiziksel olarak adsorbe edilen kontaminant türlerini veya gaz moleküllerini çıkararak. Bu, kısa menzilli bir kuvvet olan ve aksi takdirde nispeten zayıflayacak van der Waals kuvvetinin varlığı için fiber ve polimer arasında daha yakın bir temas sağlayacaktır.
- Matris moleküllerinin fiziksel olarak lifler üzerine uygulanan polimer kaplama moleküler ağına girerek ya da içine girmesine izin vermek.
- Fiber ve matris arasında mekanik kilitlemeyi arttırarak. Bu, reçine moleküllerinin içine nüfuz edebileceği yüzey gözenekliliği oluşturarak elde edilebilir.
- Matris reçinesindeki reaksiyona girmemiş türlerle sonraki kimyasal bağlanma için elyaf yüzeyindeki aktif alanların sayısı artırılarak.
- Fiber ve matrise kimyasal olarak bağlanacak ince bir 'bağlama maddesi' tabakası uygulayarak [12].

2.2.1. Karbon fiberlerin morfoloji ve tipleri

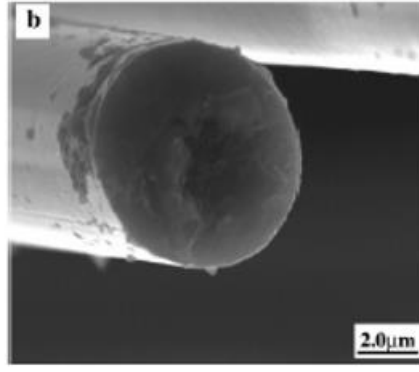
Karbon fiberlerin morfolojisi ve yapısı, bir öncü, polimer zincirleri oryantasyonu ve ısıtıl işlem şartları ile tanımlanır. Karbon fiberler öncü fiberlerin şeklini korurlar. En yaygın öncü malzemeler Poliakrilonitril (PAN), rayon ve zifttir. Fiber kesit şekli üretici tarafından belirlenir, öncü malzemeye ve ekstrüzyon işlemine bağlıdır. Yuvarlak, içi boş, kare, üçgen, fasulye ya da yıldız benzeri bir şekle sahip olabilir. Örneğin, imalat yöntemine bağlı olarak PAN lifleri yuvarlak veya fasulye şekilli kesitlere sahipken, rayondan üretilen karbon fiberlerin genellikle yıldız benzeri bir şekli vardır.

Karbon fiber kesitlerin çeşitli örnekleri, Şekil 2.2'de, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak sunulmuştur. Karbon fiberlerin yüzey pürüzlülüğü, öncül malzeme ve üretim prosedürüyle de tanımlanmaktadır. Genel olarak, zift-bazlı lifler nispeten pürüzsüz bir yüzey sergilerken, yıldız-şekilli lifler çok pürüzlüdür. Sadece sentetik elyaftan üretilen karbon fiberler elyaf şeklinde bir yapıya sahiptir ve anizotropik özellikler sunarlar. Diğer öncül türleri, karbon fiberin izotropik yapısını verir. Ayrıca, lif yapısının yoğunluğu tek tip değildir: mikro ve makro kusurları ve gözenekleri içerir. Genellikle karbon fiberler, maksimum ısıtıl işlem sıcaklığı ile ayırt edilen 3 tipte sınıflandırılır. Farklı mekanik ve tribolojik özellikler gösterirler. Bu malzemeler, üretimin sıcaklık koşulları ve mekanik özellikleri açısından temel farklılıkları Çizelge 2.2'de sunulmuştur [13].

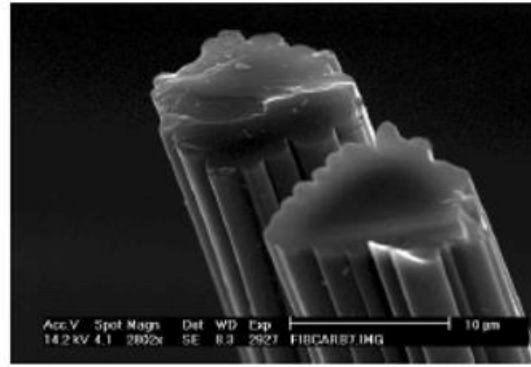


a)

Şekil 2.2. (a) Üçgen şekilli karbon fiber (b) Yuvarlak şekilli karbon fiber (c) Yıldız-şekilli karbon fiber örnek SEM görüntüleri [13]



b)



c)

Şekil 2.2. (Devam) (a) Üçgen şekilli karbon fiber (b) Yuvarlak şekilli karbon fiber (c) Yıldız-şekilli karbon fiber örnek SEM görüntüleri [13]

Çizelge 2.2. Karbon fiberlerin sınıflandırılması [13]

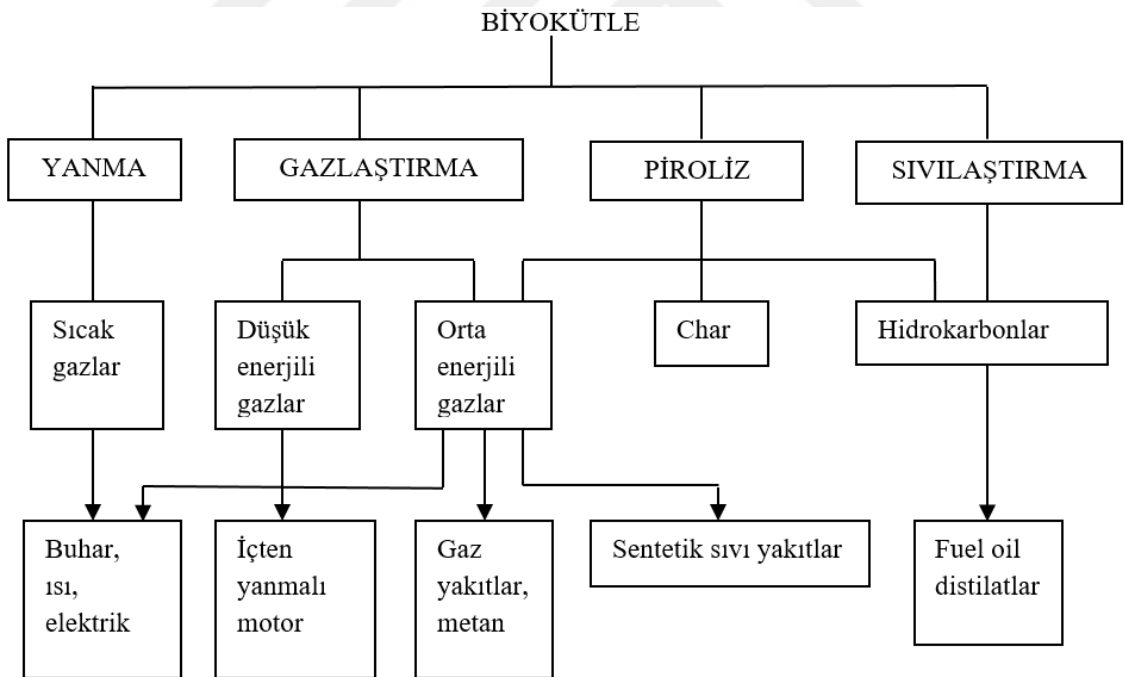
Karbon fiber tipi	Isıl işlem sıcaklığı, °C	Kristal yönelim	Kopma direnci, MPa	Young Modülü, GPa	Karbon içeriği, kütlece %
Tip I, Yüksek modül (grafitik fiber)	>1500	Genel olarak fiber eksenine paralel	2000-3000	350-700	>99%
Tip II, Yüksek dayanım (karbon fiber)	800-1500	Genel olarak fiber eksenine paralel	3000-7000	200-300	91%-98%
Tip III (izotropik)	<800	Random	500-1000	30-50	<90%
Düşük modül Orta dayanım			1000-2000	50-150	

2.3. Biyokütle Uygulanan Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Biyoenerji iki tip prosesle biyokütleden kazanılabilir: Termo-kimyasal ve biyo-kimyasal / biyolojik süreçler. Genel olarak, termo kimyasal süreçler gerekli düşük reaksiyon süresi (termo-kimyasal süreçler için birkaç saniye veya dakika, biyokimyasal/biyolojik süreçler için birkaç gün, hafta veya daha uzun süreçler) ve organik bileşiklerin büyük bir kısmını parçalama yeteneği açısından biyo-kimyasal / biyolojik süreçlerden daha yüksek verimliliğe sahiptir.

Örneğin, lignin materyalleri tipik olarak fermente edilemez olarak kabul edilir ve bu nedenle biyolojik yaklaşımlarla tamamen ayrıştırılamazken termo-kimyasal yaklaşımlarla ayrıştırılabilir. Termo-kimyasal dönüşüm süreçleri genel olarak yanma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırmayı içerir.

Biyokütle içindeki depolanmış enerji serbest yanma ile direkt ısı olarak serbest bırakılabilir veya katı (charcoal), sıvı(bio-oil) veya gaz(sentetik gaz) yakıtlara piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma yoluyla çeşitli kullanım amaçlarıyla dönüştürülebilir [14].



Şekil 2.3. Biyokütle Uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler [15]

2.3.1. Yanma

Biyokütle yanması, hava varlığında gerçekleşen en basit termokimyasal dönüşüm teknolojisidir. Isı, güç veya birlikte uygulanan ısı ve güç, lignoselülozik biyokütlenin

doğrudan yanmasının ana ürünleridir. Bu süreç ardışık heterojen ve homojen reaksiyonlardan oluşur. Biyokütle yanması temel olarak hammaddenin parçacık büyüklüğüne ve özelliklerine, sıcaklığa ve yanma atmosferine bağlıdır. NO_x , CO_2 ve tanecikli madde gibi yüksek emisyonların yanı sıra kül tutumu da bu süreci çevresel açıdan oldukça zorlaştırmaktadır [16].

2.3.2. Gazlaştırma

Biyokütle gazlaştırma teknolojisi, gazlaştırıcı bir maddenin (örneğin hava, oksijen, buhar, CO_2 veya bu bileşenlerin karışımları) varlığında yüksek sıcaklıkta (genellikle $600-900^\circ\text{C}$ veya daha yüksek) biyokütlenin kısmi oksidasyonunu içerir. Düşük ila orta dereceli ısıtma, değerli sentez gazı olarak adlandırılan yakıt gazı üretimi veya çeşitli oranlarda CO , H_2 , CO_2 , CH_4 ve N_2 içeren gaz ile sonuçlanır. Gazı üretmek için hava kullanıldığı göz önüne alındığında, ikincisi daha yüksek N_2 seviyesine ve sentez gazından daha düşük CO , H_2 , CO_2 ve CH_4 konsantrasyonlarına sahiptir [17].

Bu gaz genellikle elektrik ve / veya ısı üretmek için yakılırken, yakıt ve kimyasalların üretimi için sentez gazı kullanılmaktadır. Su-gaz değişimi (watergas shift) reaksiyonu ile H_2 üretimi, FischerTropsch sentezi ile dizel yakıt, metanol sentezi ile metanol ve metanolden türetilmiş yakıtlar gibi sentez gazının kullanımı için birçok sanayi prosesi bulunmaktadır. Sentez gazı, biyokütlenin gazlaştırması ile üretilen ham gazların uygun iyileştirme aşamalarından sonra elde edilir [17].

2.3.3. Sıvılaştırma

HTU (Hidrotermal iyileştirme), orta ve yüksek sıcaklıklarda ($250-550^\circ\text{C}$) ve basınçta (5-25 MPa) bir çözücü varlığında biyokütleden nispeten saf biyoyakıt elde etmek için kullanılan bir tekniktir. Bu yöntem, biyokütleyi her türlü nem içeriğiyle sıvılaştırabilir. Hidrotermal sıvılaştırma yüksek biyokütle dönüşümü ve nispeten saf ürünler verir. Otlar, tropik ve su bitkileri gibi biyokütle, uygun bir şekilde HTU prosesi ile sıvılaştırılabilir. Hidrotermal sıvılaştırma çevre dostu bir teknolojidir. Amonyak, NO_x gibi yanmanın tehlikeli ürünlerinin aksine, hidrotermal oksidasyon, biyokütle içinde bulunan heteroatomları zararsız yan ürünlere dönüştürür [18].

2.3.4. Piroliz

Piroliz, havanın olmadığı ortamda hammaddelerin çeşitli kimyasal reaksiyonlar ile üç farklı faza dönüşümünü içerir. Hızlı piroliz, sıvı ürün verimini orta sıcaklık ve daha düşük alıkonma süreleriyle arttırılması için yaygın olarak kullanılır. Char, düşük bir ısıtma hızında, daha uzun alıkonma zamanında ve orta sıcaklıkta yavaş pirolizin ana ürünüdür. Parçacık büyüklüğü dağılımı, pirolizde önemli bir rol oynamaktadır, çünkü lignoselülozik biyokütle doğası gereği iletken değildir [18].

Son sıcaklığa bağlı olarak piroliz düşük sıcaklıklarda ısıtma hızının düşük olduğu durumda char verimini arttırırken (<450°C), yüksek ısıtma hızları ve yüksek sıcaklıklarda (>800°C) gaz ürün verimini arttırmaktadır. Orta sıcaklık ve nispeten yüksek ısıtma hızlarında, ana ürün, ticari uygulamalarda kullanılan sıvı bio-oil'dir. Piroliz işleminde 3 aşama vardır: İlk aşamada 120 ile 200°C arasında az bir kütle kaybı oluşur. Bağ kırılması, serbest radikallerin görünümü ve karbonil gruplarının oluşumu gibi bazı iç düzenlemeler küçük miktarlarda su (H₂O), karbon monoksit (CO) ve CO₂'nin salınımı ile gerçekleşir. İkinci aşama, başlangıçta beslenen biyokütleden önemli bir kütle kaybı ile birlikte, katı ayrışmasının meydana geldiği ana piroliz prosesidir. Son aşama, C₂₂H ve C₂₂O bağlarının daha fazla parçalanmasından kaynaklanan sürekli char devolatilizasyonu aşamasıdır [19].

2.3.5. Pirolizden elde edilen ürünler

Sıvı bio-oil; hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozundurulmasıyla oluşan ara ürünlerin hızlı bir şekilde dönüştürülmesiyle oluşur. Bu nedenle sıvı, olağandışı niteliklerine katkıda bulunan birçok reaktif tür içerir. Piroliz ürünü bio-oil, tipik olarak koyu kahverengi, serbest akışlı bir sıvıdır ve elementel kompozisyonda biyokütleye benzer. Hem orijinal nem, hem de reaksiyonlar sonucu su ve oksijenlenmiş hidrokarbonların karışımından oluşur. Sıvı ürün ile birlikte katı char da meydana gelir. Sıvı ürün verimi; biyokütle tipine, sıcaklığa, buhar alıkonma zamanına, char ayrışmasına ve biyokütle kül içeriğine bağlıdır; son ikisi, buharla ayrışma üzerinde katalitik bir etkiye sahiptir [20].

Char ve gaz, sırasıyla biyokütle malzemesindeki enerjinin yaklaşık %25'ini içeren yan ürünlerdir. Piroliz işleminin kendisi beslemedeki ve yan ürünlerdeki enerjinin yaklaşık %15'ini gerektirir, sadece char bu ısıyı sağlamak için yeterli enerjiye sahiptir. Isı, akışkan yatağı gibi geleneksel tepkime sistemi tasarımı kömürün yakılmasıyla

türetilir, bu da işlem enerjisinin kendi kendine yeterli olmasını sağlar ve yüksek sıcaklıkta baca gazı ile sonuçlanır. Biyokütledeki kül, büyük ölçüde char içerisinde tutulduğu ve bu şekilde kümelendiği için yanmanın dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekir. Piroliz için ısı sağlamanın pek çok yolu mevcuttur, fakat şu anda kömürün yanması tercih edilmektedir. Kömür yakma işleminden çıkan atık ısı ve artık gaz veya yan ürün gazından gelen herhangi bir ısı besleme kurutma için kullanılabilir ve büyük tesislerde elektrik üretimi için kullanılabilir [20].

Biochar organik atıkların termokimyasal dönüşümüyle üretilen karbonlu ve yenilenebilir malzemedir. Bu zamana dek biochar toprak iyileştirme, atık gideriminde kullanılmıştır. Yüksek yüzey alanı, yüksek karbon içeriği ve hidrofobik yapısına bağlı olarak biochar odun ve polimer kompozitlerde katkı maddesi olarak kullanılabilir. Biochar'ın biyokompozitlerdeki bu uygulaması kullanılabilirliğini genişletir ve sürdürülebilir şekilde atıkları yönetirken geliştirilmiş kompozitler üretir. Mevcut durumun yeni jenerasyona klavuzluk etmesi için ekonomik yeterlik, ekolojik verimlilik ve sürdürülebilir üretimin köşe taşı olması gerekliliği açık hale gelmiştir. Fosil yakıtların kullanımının dengelenmesi, atıkların faydalı hale getirilmesini sağlayacak ve çevreye zararsız malzeme ve metodların geliştirilmesi kritiktir [21].

2.3.6. Pirolizi etkileyen parametreler

Piroliz işlemindeki sıcaklığın fonksiyonu, biyokütle bağlarının ayrıştırılması için gerekli ısıyı sağlamaktır. Biyokütle dönüşümü, artan sıcaklıkla artar. Bu, biyokütle bağlarını kırmak için mevcut olan fazladan enerjiye bağlıdır. Birçok deneysel çalışma, bio-oil verimindeki sıcaklığın rolünü tartışmıştır. Birçok çalışma, daha yüksek sıvı verimi elde etme sıcaklığının 450-550°C arasında değiştiğini, ancak bu değerlerin kullanılan biyokütle ve prosesteki diğer değişkenlerle değiştiğini göstermektedir.

Sıcaklık artışı, sıvı verimi üzerinde olumlu bir etkiye neden olmakta, fakat çok yüksek sıcaklıklarda, analiz edilen çalışmaların çoğunda karşıt etki gözlenmektedir. Bu, çok yüksek sıcaklıklarda uçucuların ikincil parçalanması olduğundan, daha yüksek bir gaz verimi ile sonuçlanır [22].

Biyokütle pirolizi tipik olarak inert atmosfer altında gerçekleştirilir. Piroliz işlemi farklılaştırmak amacı ile başka gazlar da eklenebilir. Örneğin, buhar biyokütleyi zayıf bir şekilde oksitleyebilir ve kısmi gazlaşmayı sağlayabilir. Buharlı piroliz olarak adlandırılan yeni geliştirilen bir piroliz işlemi, buhar reaksiyonlarda

yer alan taşıyıcı gaz olarak kullanılır. Biyokütle pirolizi için buharın çeşitli avantajları vardır. Öncelikle, gaz fazındaki ikincil ayrışma reaksiyonlarını bir dereceye kadar önleyerek organik oksijenli ürünlerin verimini arttırabilir. Zhang ve arkadaşları N_2 , CO_2 , CO , CH_4 ve H_2 atmosferlerinin akışkan yataklı bir reaktörde biyokütle pirolizine olan etkilerini incelemişlerdir. CH_4 atmosfer ortamında en yüksek bio-oil verimi (% 58.7), CO atmosfer ortamında ise en düşük bio-oil verimi (% 49.6) saptanmıştır. CO ve CO_2 süpürücü gaz uygulandığında, düşük metoksi içeren bileşikler ve bio-oildeki daha büyük monofonksiyonel fenoller tespit edilmiştir. H_2 atmosferi altında, bio-oil'in HHV (üst ısı değeri) değeri 24,4MJ/kg'lık en yüksek değere ulaşabilir ve diğer atmosferlere kıyasla biyokütledeki daha fazla oksijen, H_2O 'ya dönüştürülebilir. CO_2 içeren atmosferde elde edilen char, artan yüzey alanı ve inert atmosfer altında üretilen char ürünlere kıyasla farklı kimyasal bileşimlere sahiptir [23].

Isıtma hızı, biyokütlenin pirolizinde önemli bir rol oynar, çünkü ısı değişimi, ürünün bileşimini belirli bir dereceye kadar etkiler. Düşük ısıtma hızında, ikincil piroliz reaksiyonları olasılığı azalabilir. Düşük ısıtma hızı, biyokütlenin tam olarak termal ayrışmasının gerçekleşmemesiyle birlikte daha fazla biochar verimi ile sonuçlanır. Yüksek ısıtma hızı, biyokütlenin parçalanmasını destekler ve bio-char oluşma olasılığını sınırlandırarak, gaz ve sıvı ürün verimini arttırır. Yüksek ısıtma hızı ile, biyokütlenin, char ürün verimini azaltacak şekilde birincil uçucu bileşenlere depolimerizasyonunu arttırması muhtemeldir. Yüksek ısıtma hızında ikincil piroliz hakim olur ve bu ikincil reaksiyonlar gaz halindeki bileşenin oluşumuna yardımcı olur. Isıtma hızının biochar verimine etkisi daha düşük sıcaklıklarda daha belirgin ve güçlüdür [24].

Genel olarak, kısa alıkonma sürelerinin pirolizde sıvıların üretilmesine uygun olduğu kabul edilir. Piroliz koşullarında, buharlar ikincil ayrışma veya polimerizasyona karşı hassastır. Katranın ayrışmasını ve koklaşmasını en aza indirmek için, düşük sıcaklıklar ve alıkonma süreleri tercih edilir. Birkaç saniye ile birkaç dakika arasında alıkonma süreleri genellikle piroliz yoluyla optimum bio-oil verimi elde etmek için tavsiye edilir. Bununla birlikte, çok kısa alıkonma sürelerinde, partikül yüzeyindeki ısı transferi zorluklarına bağlı olarak biyokütlenin tam dönüşümü sağlanamayabilir. Biyokütle parçacıklarının ayrışması için alıkonma süreleri, daha yüksek verim ve biyokütle dönüşümü elde etmek için buhar alıkonma sürelerinden daha uzun olmalıdır. Piroliz esnasında biyokütle dönüşümü, sıvı ürün verimi ve sıvı ürünün kalitesi, alıkonma sürelerini uygun şekilde optimize etmeyi güçleştirir.

Nispeten uzun alıkonma süreleri ve yüksek sıcaklıklar, oksijensiz bio-oil üretmek için uygundur. Değişkenlerin geniş aralıkları göz önünde bulundurularak alıkonma sürelerinin optimizasyonu, daha kaliteli sıvı ürünlerin elde edilmesine yardımcı olabilir. (I) Biyokütle parçacıklarının büyüklüğü (yanma sürelerinin optimizasyonu) (ii) gerekli olan bio-oil özellikleri (iii) biyokütle dönüşümünün en üst düzeye çıkarılması (sıcaklık regülasyonu) dahil olmak üzere piroliz işleminin alıkonma sürelerini optimize etmek için destekleyebilecek birkaç husus olabilir. Biyokütlenin, bir inert gaz ortamında hızlı bir şekilde ısıtılması, katranın uzaklaştırılması, ayrışma veya polimerizasyon reaksiyonlarını minimize etmek için daha iyi bir seçenek olabilir [25].



3. POLİMER MALZEMELER

Polimer, mer adı verilen birimlerin tekrarlanmasıyla oluşan daha büyük moleküllerden meydana gelmektedir. Eğer polimer tek bir tipte merden oluşuyorsa ‘Homopolimer’, birden çok merden oluşuyorsa ‘Kopolimer’ olarak adlandırılmaktadır. Kopolimerler oluşum itibarıyla daha iyi özellikler kazandırmak için metallerin alaşımlandırılmasıyla benzerlik göstermektedir.

Polimerler karbon temellidir ve kovalent bağları içermektedir. Atomlar arası kovalent bağlar güçlü iken moleküller arası bağlar zayıf durumdadır. Polimerlerin düşük erime noktası ve nispeten zayıf mukavemet değerlerine sahip olması bu durumdan kaynaklanmaktadır.

Metaller ile karşılaştırıldığında polimerler, termal genleşme katsayıları yüksek, elektrik ve ısı iletim özellikleri düşük, yalıtkan malzemelerdir. Polimerlerin çalışma sıcaklıkları metallere kıyasla daha düşüktür, yüke maruz kaldıklarında daha fazla plastik özellik gösterirler. Birçok kimyasala karşı dayanım göstermekte ancak yorulmaya karşı hassastır.

Polimerler düşük yoğunluğa sahiptir, bu sayede ağırlıktan tasarruf edilerek daha hafif tasarımların gerçekleştirilmesi mümkündür. Korozyon dayanımları yüksektir ve bakım maliyetleri metallere göre daha düşüktür [26].

3.1. Kompozit Malzemeler ve Polimer Kompozitler

Birçok farklı malzeme türü mevcuttur. Temel olarak, atomların veya moleküllerin birbirine bağlandığı şekle göre üç tip malzemeye ayrılabilirler: metalik malzemeler; metal elementler metal bağlarla birleştirilir, organik polimer malzemeler; metalik olmayan elementler makromoleküler bileşiklere kovalent olarak bağlanır, seramik malzemeler; metalik olmayan elementler ve metal elementler, kovalent bağlar, iyonik bağlar veya iki bağın bir karışımı ile birleştirilir. Performans açısından değerlendirildiğinde ise iki ana malzeme türü vardır: yapısal malzemeler; fonksiyonel materyaller. Yapısal malzeme için, mukavemet, sertlik, deformasyon vb. gibi mekanik özellikleri büyük ölçüde dikkate alınırken, fonksiyonel malzemeler için ses, ışık, elektrik, ısı ve manyetik özellikler esas olarak kullanılmaktadır [27].

Bilim ve teknolojinin gelişimiyle, malzemeler için özel gereksinimler oluşmaktadır. Malzeme araştırması, belirli özelliklere göre malzeme tasarımı yönünde gelişir. Uygulanan işlemlerle metalik, metalik olmayan ve polimerik malzemeden

yapılan kompozit malzeme, orijinal bileşenlerin avantajlarını koruyabilir, bazı eksiklikleri giderir ve yeni özellikler gösterir. Bu durum kompozit malzemelerin ortaya çıkışı ve gelişimini sağlamıştır [27].

İki veya daha fazla fiziksel ve kimyasal olarak farklı malzeme tek bir madde oluşturmak için malzemeler arasında ayrı bir arayüzle birleştirildiğinde bileşik olarak adlandırılabilir. Farklı malzemeler genellikle matris fazı ve dağılmış faz (takviye) olarak ayrılır. Takviye yük taşıma elemanı iken, matris takviye malzemesini birbirine bağlar ve yükü bunlar arasında dağıtır. Matris ve takviye malzemelerinin her ikisi de farklı özelliklere sahiptir, ancak birlikte birleştirildiğinde ana malzemeden daha üstün özelliklere sahip bir malzeme oluşturur [28].

3.1.1. Kompozit Malzemelerin Tarihçesi

1500'lü yıllarda, Mısırlılar ve İsraililer, güçlü binalar yaratmak için çamur ve saman bileşimini kullanmışlardır. Odun, lignin matriksine gömülmüş selüloz lifleri ile lifli kompozitler kategorisine giren doğal olarak oluşan bir kompozit malzemedir. Başka bir örnek, kontrplak üretmek için farklı yönlerde ahşap şeritlerin yapıştırılmasıdır. Beton, çimento ile bir arada tutulan bir karışımı içerdiği için, kompozit olarak da düşünülebilir. Eski Moğollar, doğal olarak oluşan bir çam reçinesiyle bağlanmış ahşap, kemik ve bambudan yapılmış kompozit malzemeleri kullanmışlardır. Bu malzemelerin çok güçlü ve doğru olduğu söylenmektedir. Modern kompozitlerin uygulanması; araştırmacıların 1900'lerin başlarında sentetik reçineler geliştirmesiyle, havacılık endüstrisinde kompozit malzemelerin uygulanması; fenolik reçinenin geliştirilmesiyle başlamıştır. Bu gelişme, ulaştırma uçağının imalatıyla devam etmiştir. Owens Corning, fiberglas adı verilen ilk ticari kompozit malzemeyi üretti: Cam elyaf, hafif ve güçlü yapılar oluşturan sentetik bir polimerle birleştirildi. Bu buluş, geleneksel metalik malzemelerin yerine yeni kompozit malzemelerin kullanılmasına yol açan fiber takviyeli polimerlerin geliştirilmesine yol açmıştır [29].

Ek olarak, bilim ve teknolojiye ileriye gidenler, daha yüksek modüllü fiberlere sahip yeni materyallerin geliştirilmesine duyulan ihtiyacı ortaya çıkardı. 1960'larda, Karbon ve Grafit gibi yeni ve daha güçlü takviye edici lifler, öncü olarak Rayon kullanılarak üretildi. Bu arada, Japonya'da, Rayon'un yerini alan öncü olarak Poliakrilonitril (PAN) kullanılarak yüksek mukavemetli Grafit elyaflar geliştirilmiştir. 1970'lerin başında, Kevlar, Aramid (Aromatik Poliamid) bazlı fiberler üretildi ve mevcut fiberlerden çok

daha sert ve daha güçlü olduğu bulundu. Bu elyafların geliştirilmesi, otomobillerde kullanılan radyal lastiklerde çelik kayışların polimer esaslı kablolarla değiştirilmesine ve böylece toplam ağırlığının ve toplam yakıt tüketiminin azaltılmasına neden olmuştur. Aramid liflerinin kimyasal yapısındaki küçük bir değişiklik, genel olarak kurşun geçirmez yelekleri ve itfaiyeciler için koruyucu donanım geliştirmek için kullanılan Nomex adında başka bir yangına dayanıklı lif ortaya çıkarmıştır. Bazı güçlü bal peteği takviyeleri ile liflerin kullanılması da havacılık endüstrisinde kullanılan sandviç yapıların geliştirilmesini sağlamıştır [29].

3.1.2. Kompozit Malzemelerin Avantajları

Kompozit sınıflandırmasından önce kompozit malzemelerin diğer malzemelere göre avantajları aşağıdaki şekilde listelenebilir [30].

- Kompozit malzemeler katkı maddeleriyle birlikte yüksek çekme dayanımı değerlerine sahiptir.
- Geliştirilmiş sağlamlık ve darbe dayanımına sahiptir.
- Yüksek yorulma dayanımı (çekme mukavemetinin %60'ına kadar)
- Aynı fonksiyonel gerekliliklere göre tasarlanan metalik malzemelere kıyasla %30-%40 daha hafif olma özelliği
- Diğer yapısal metalik malzemelere göre daha düşük gömülü enerji
- Kompozit malzemeler çalışma esnasında daha az gürültüye sebebiyet verir ve titreşim iletimi metallere göre daha düşüktür.
- Kompozit malzemeler çok yönlüdür, performans ihtiyaçlarını ve karmaşık tasarım gereksinimlerini karşılamak için uyarlanabilir.
- Uzun ömürlü olması etkin yorulma, çarpma ve çevre direnci sunar ve bakım masraflarını azaltır.
- Kompozit malzemeler metallerle kıyaslandığında daha düşük yaşam döngüsü maliyeti sunmaktadır.
- Kompozitler korozyon direnci ve yangın geciktiricilik özelliklerine sahiptir.
- Pürüzsüz ve geliştirilmiş yüzey görünümleri kompozitlerin bir diğer özelliğidir.
- Kompozit malzemeler sadeleşme ve bütünleşmiş tasarımla geleneksel metallere kıyasla bağlantı/bağlantı elemanlarını ortadan kaldırabilir [30].

3.1.3. Kompozit Malzemelerin İsimlendirilmesi ve Sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin farklı tipleri mevcuttur. Matris malzeme baz alınarak aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler:

- Metal matrisli kompozitler
- Seramik matrisli kompozitler
- Polimer matrisli kompozitler [28]

Kompozitler güçlendirici türüne göre ise partiküler, lifli ve lamine kompozitler olarak sınıflandırılmaktadır [31].

Kompozit malzemeler takviye ve matris malzemesi ile adlandırılmaktadır. Matris malzemelerinin türüne göre, metal matris kompozit malzeme, alüminyum matriks kompozitler, polimer matriks kompozit malzeme ve epoksi reçine matris kompozit malzemeler bulunmaktadır. Polimer matrisli kompozitler genellikle, cam elyafı kompozit malzeme, karbon fiber kompozitleri ve hibrid fiber kompozitleri gibi takviyeli fiberlerinin türü ile adlandırılmaktadır. Karbon fiber ve metal matrisin kompozit malzemesi “metal matriks kompozitler” veya “karbon / metal kompozit malzeme” olarak isimlendirilir. Karbon fiber takviyeli karbon matriks kompozit malzeme “karbon / karbon kompozit” veya “C / C kompozit malzeme” olarak isimlendirilir [27].

3.1.4. Polimer Kompozitler

Son yıllarda polimer bazlı malzemelerin sunduğu avantajlar ve ileri uygulamaların benzersiz özelliklerinden dolayı polimer bilimi araştırmacılar tarafından da büyük ilgi çekmektedir. Bu malzemeler metal veya seramik bazlı malzemelere otomotiv, havacılık, denizcilik, elektronik endüstrisi gibi birçok alanda alternatif malzeme olarak hızla yer almaktadır [32].

Havacılık malzemelerinin yapımında genellikle metal kullanılmasına rağmen malzeme bilimindeki, özellikle kompozit bilimi ve teknolojisindeki gelişmeler havacılık için yeni umut vaad eden malzemelerin gelişimine izin vermiştir. Kompozitler her bir bileşenin faydalarından yararlanmak amacıyla iki veya daha fazla bileşenin birleşimiyle geliştirilir [33].

Son zamanlarda, fiberle güçlendirilmiş polimer kompozitler, farklı matris tiplerini güçlendirerek geliştirilen (polimer, seramik, metalik), fiberli malzemelerle birlikte havacılıkta dikkati çekmektedir. Bugünün havacılık endüstrisinde, kompozit malzemelerin kullanımı %50’den daha fazla artmıştır. Havacılık endüstrisinde

kullanılan kompozit malzemeler roket motoru gövdesi, radar, motor kaportası, yatay ve dikey stabilizatörler, merkez kanat kutusu, basınç bölmeleri, iniş takımları, motor kapağı, kanat paneli gibi birincil ve ikincil yapı parçalarını kapsar [33].

Artan petrol ve gaz fiyatlarından dolayı havacılık endüstrisinde hafif malzemelere olan ilgi artmaktadır. Havacılıkta bile yakıt fiyatları operasyonel maliyetlerin yaklaşık %50'sine karşılık gelmektedir. Sonuç olarak, havacılık tasarımcıları metal parçaları havacılık uygulamaları için dikkati çeken ve yenilikçi bulunan fiberle güçlendirilmiş polimer kompozitlerle değiştirmeye başlamışlardır. Fiberle güçlendirilmiş kompozitler metalik malzemelerle kütesel olarak da kıyaslandığında yüksek dayanım gösteren mühendislik malzemeleridir. Tasarım değişikliği yakıt verimliliğini de önemli ölçüde arttırarak ağırlığın %30'dan fazla azaltılmasına yardımcı olmuştur. Daha düşük ağırlığa ek olarak bu kompozitler metallerle kıyaslandığında korozyon ve yorulmaya karşı gösterdikleri dirençle ilgi çekmektedir [34].

3.1.5. Termoset Polimerler

Termoset reçine bazlı kompozit malzemeler 30 yılı aşkın bir süredir kullanılmıştır. Farklı mekanik özellikler göstermelerine rağmen düşük sıcaklıklarda depolanma, kontrol edilmesi zor ağsılaşıma prosesi, çok uzun kürleme sıcaklığı ve üretim prosesinin geri dönülmez hatalarını oluşturan el yapımı kaplama gibi dezavantajlara sahiptir. Böyle bir durumda yüksek performans termoplastik reçineler termoset reçinenin problemlerine alternatifler sunar [35].

Termosetler, son haline geri döndürülemeyecek şekilde değişen, termal olarak indüklenmiş kimyasal çapraz bağlanma veya kürleme işleminden geçirilen malzemelerdir. Termoplastiklerin aksine, kürlenmiş termosetler orijinal hallerine geri gönderilemez. Epoksi, en yaygın kullanılan termosetlerden biridir ve yıllardır farklı uygulamalar için kullanılmaktadır. Çoğu geleneksel epoksi termoset, nispeten düşük termal iletkenliğe sahip amorf polimerlerdir. Araştırmacılar, yüksek derecede düzenli yapılara sahip termal olarak iletken epoksi termosetler geliştirmeye çalışmışlardır. Bu, mesogenik grupları epoksi moleküler zincirleri ile birleştirerek elde edilir [36].

3.1.6. Elastomerler

Elastomerler, gerilime maruz kaldıklarında büyük ölçüde geri dönüşüme izin veren özel bir malzeme grubudur. Genellikle düşük modüllere ve iyi kimyasal dirence

sahiptir. Elastomer, çapraz bağlarla bağlanmış rastgele bobin yapılarına sahiptir. Çapraz bağların ve moleküler yapıların doğasına bağlı olarak, elastomerler termoset elastomerleri ve termoplastik elastomerler olarak sınıflandırılabilir. Termoset elastomerleri doğal kauçuk veya sentetik polimer makromoleküllerdir. Moleküler zincirleri vulkanizasyon veya kurlenme sırasında oluşan geri dönüşümsüz kovalent kimyasal bağlarla bağlanır. Yaygın olarak kullanılan termoset elastomerlerin bazı örnekleri, doğal kauçuk (NR), stiren bütadien kauçuk (SBR), nitril bütadien kauçuk (NBR) ve etilen propilen dien monomer kauçuğu (EPDM) içermektedir. Bu elastomerler doğal olarak zayıf ısı iletkenliğe sahiptir. Termoplastik elastomerler (TPE), ayarlanabilir fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip ticari olarak önemli bir termoplastik sınıfıdır. Termoset elastomerlerinin aksine, TPE, sert ve yumuşak bloklardan oluşan blok kopolimerlerdir. Çift yapıların (yani, amorf ve kristalin alanların) mevcudiyeti, TPE'nin benzersiz özelliklerini oluşturmaktadır. Sert bloklar olarak bilinen düzenli ve sıkı paketlenmiş kristal bölgeler, moleküller arası kuvvetler tarafından bir arada tutulur. Bu fiziksel çapraz bağlar, termoset elastomerlerinde kimyasal çapraz bağlara benzemektedir. Yumuşak bloklar olarak bilinen amorf bölgeler, elastomerik özellikleri yöneten düzensiz yapıya sahiptir. Ticari TPE'nin bazı örnekleri arasında stirenik blok kopolimerleri (SBC), PP ve çapraz bağlanmamış EPDM'den oluşan poliolefin harmanları ve termoplastik poliüretan (TPU) bulunmaktadır [36].

3.1.7. Termoplastik Polimerler

Termoplastikler, polietilen (PE), polipropilen (PP) ve akrilonitril butadien stiren (ABS) reçineleri gibi genel plastikler ve poliamid (PA), polikarbonat (PC), polietereterketon (PEEK), polieterimid (PEI), polietersülfon (PES) ve polifenilen sülfid (PPS) gibi mühendislik plastikleri olarak ayrılırlar. Termoplastikler, kurlenme aşamasına gerek olmaması, daha az tehlikeli kimyasal bileşimleri, geliştirilmiş geri dönüşüm kolaylığı ve seri üretim kapasitesi gibi özelliklerinden dolayı konvansiyonel termoset reçineler ile karşılaştırıldığında polimer matrisleri olarak dikkat çekmektedir. Termoplastik reçineler genellikle enjeksiyon kalıplama, rotasyonel kalıplama, ekstrüzyon, vakum ile şekillendirme, basınçlı kalıplama gibi konvansiyonel kalıplama yöntemleri kullanılarak üretilir.

Esasında yüksek performans termoplastik reçinelerin epoksi gibi termoset reçinelerine göre birçok avantajı mevcuttur. Termoplastikler çarpma direncinin yanı sıra

iyi derecede kimyasal direnç gösterirler ve geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilirler. Düşük derecede nem alma kapasitesine sahiptirler, ki bu da sıcak/nemli koşullarda mekanik davranışlarının daha az bozunması anlamına gelir. Termoplastik kompozit malzemeler birçok avantaj sunar ve farklı üretim ve tamir teknikleri gerektirir. Kompleks şekillerle birkaç aşamada termoplastik bazlı tabakalar oluşturmak ısıl şekillendirme sayesinde mümkündür. Ek olarak, termoset reçinelerin aksine, termoplastikler oluştuktan sonra tekrar geri dönüşüm imkanlarını sağlayarak tekrar eritilebilirler [10].

Keten lifleri çoğunlukla, yüksek mekanik özellikler, düşük yoğunluk ve biyo-bozunabilirlik gibi sayısız avantajlar sergileyen biyo-kompozit malzemeleri üretmek, termoplastik malzemeleri takviye etmek için kullanılmaktadır. Biyokompozit malzemenin mekanik özellikleri, liflerin doğasına, yönüne, matrisin doğasına ve esas olarak fiber ve polimer matrisi arasındaki yapışmaya bağlıdır. Doğal lif ile ilgili temel sorun, zayıf etkileşim ve lifin hidrofilik doğasıdır. Bu nedenle, fiber ve polimer matrisi arasındaki yapışmayı arttırarak, su emilimini azaltmak için elyafın kimyasal olarak işlenmesi gerekmektedir. Belirli bir uygulama için en uygun termoplastik polimeri seçmek, polimerlerin özellikleriyle ilişkilidir [37].

3.1.8. Poliamid Malzemeler

Poliamidler yarıkristalli malzemelerdir. Kristal bölgeler, sertlik, mukavemet, kimyasal direnç, sürünme direnci, sıcaklık kararlılığı ve elektriksel özelliklerine katkıda bulunur. Amorf bölgeleri ise kırılma direnci ve kopmada uzamaya katkıda bulunur. Karbonil ve NH grupları arasında güçlü hidrojen bağları bulunur; polar amid gruplarına bağlı olarak zincirler arası güçlü ilişkiyi ve yüksek kristalliliği desteklemektedir. Poliamidler, zincirleri arasında güçlü hidrojen bağları ve daha yüksek kristalinite seviyeleri nedeniyle daha yüksek erime noktalarına sahiptir.

Su absorptasyonu poliamidlerin bir başka karakteristik özelliğidir. Su molekülleri polar amid gruplarını koordine eder, hidrojen bağlarını daha esnek bir hale getirir ve darbe gücünü arttırır. Poliamidler hidrokarbonlar gibi polar olmayan çözücülere karşı dirençli olma eğilimindedir. Bununla birlikte, bazı güçlü asitler ve fenoller, hidrojen bağını etkileyerek poliamidleri çözebilir. Formik asit, kloral hidrat, piridin, m-kresol, dimetil sülfoksit ve heksametil fosforik triamid içinde çözünür oldukları bilinmektedir [38].

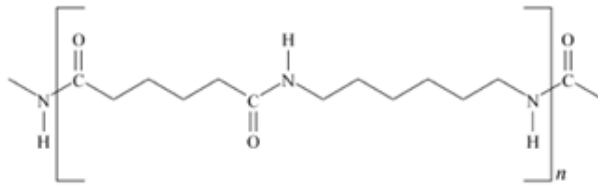
Enjeksiyon kalıplanmış Poliamid 66 (PA66) polimeri temel olarak mühendislik plastiklerinde kullanılmaktadır. PA66'nın çelik benzeri parçalara karşı kayarken ince ve uniform transfer film oluşturma yeteneğinden dolayı diğer polimerlere göre daha fazla aşınma direncine sahip olduğu raporlanmıştır. Fakat bu polimer malzemeler düşük mekanik dayanım, düşük termal iletkenlik ve yüksek termal genleşme gibi düşük mekanik özelliklere sahiptir. Bu nedenle PA66 polimer bearing malzemeleri geniş uygulamaları kısıtlamaktadır. Yalın polimerin bu düşük mekanik özelliklerinin üstesinden gelmek için güçlendirici fiberler kompozit malzeme yapmak üzere polimerlere gömülmektedir. Kısa cam fiber ve karbon fiber güçlendiriciler yüksek basınç, yüksek taşıma kapasitelerine karşı dayanımı geliştirmek için kullanılmaktadır [39].

Poliamid 66 karakteristiklerinden bazıları aşağıdaki gibidir:

- Mekanik özelliklerinin dengesi
- Denge nem içeriğinde dayanım
- Üstün kimyasal direnç ve yağ direnci
- Üstün aşınma direnci
- Hemen hemen tüm sınıflarında kendi kendine sönebilme özelliği mevcuttur.

Alev direncini arttıran ürünler UL 94V0 olarak sınıflanmıştır.

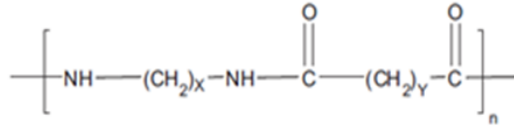
- Uzun süreli ısı direncine sahiptir.
- Cam elyaf takviyeli sınıflar ve diğer malzemeler üstün elastik modül ve mukavemet sunar
- Düşük benzin geçirgenliği ve yüksek gaz bariyeri özellikleri sunar [40].



Şekil 3.1. PA66 kimyasal yapısı [41]

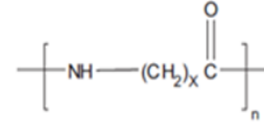
Poliamidler tipik olarak bir diasit ve bir diaminin yoğunlaşma reaksiyonu ile üretilir. Poliamid isimlendirmesi diaminde ve diasit içerisindeki karbon atomlarının sayısına göre türetilir. Poliamid 66 veya naylon 66, heksametilene diamin (altı karbon atomu) ve adipik asitten (altı karbon atomu) oluşmaktadır [42].

PA66 hexamethylenediamine ve adipik asitin kondenzasyon reaksiyonuyla üretilir. İki monomer öncelikle tuz oluşturmak için reaksiyona girer. Saflaştırılan tuz (asit ve aminin stokiyometrik miktarlarını içeren) daha sonra yüksek sıcaklıklar ve vakumda(su kondansatını uzaklaştırmak için) yüksek molekül kütleli polimerlere polimerleştirilir [42].



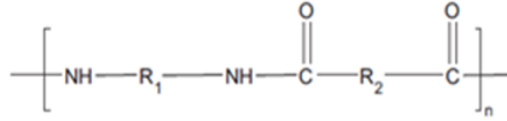
X=4, Y=4 Polyamide 46
X=6, Y=4 Polyamide 66
X=6, Y=8 Polyamide 610
X=6, Y=10 Polyamide 612

Toplam karbon atomu=X+(Y+2)
(asitteki 2 karbon atomunu içerecek şekilde)



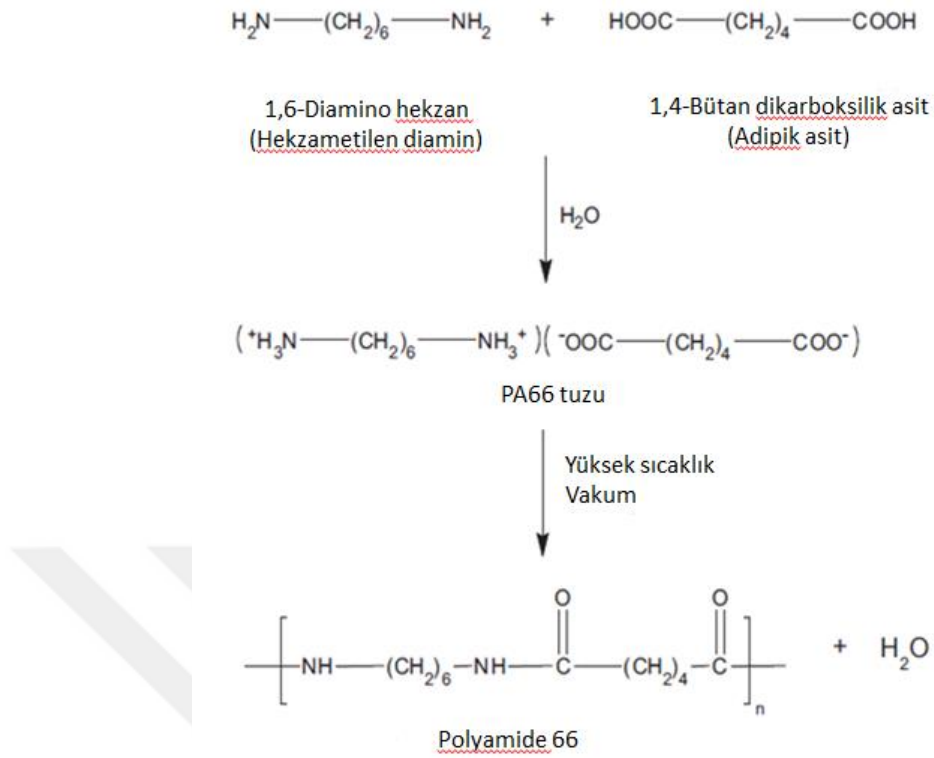
X=5 Polyamide 6
X=10 Polyamide 11
X=11 Polyamide 12

Toplam karbon atomu=X+1



R1 ve R2 Alifatik: Alifatik polyamide
R1=Alifatik, R2=Aromatik: Yüksek sıcaklık alifatik aromatik polyamide
R1, R2=Aromatik: Aromatik polyamide

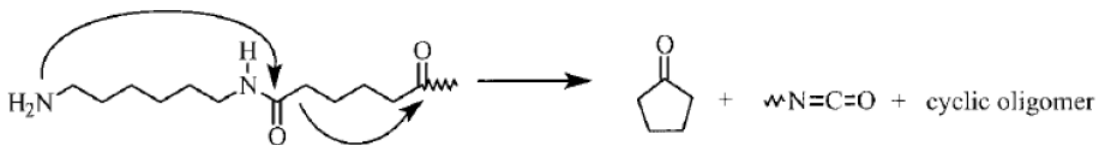
Şekil 3.2. Poliamid isimlendirme şeması [42]



Şekil 3.3. Poliamid üretimi [42]

Poliamidler, termal stabilitelerinin iyi olması nedeniyle birçok uygulamada tercih edilmektedir. Bununla birlikte, uzun süre yüksek sıcaklıklarda tutulduğunda, bozunmaya uğrarlar. Bozunma sırasında fiziksel ve mekanik özellikleri etkilenir. Poliamidlerin degradasyonu sırasındaki kimyasal değişiklikler çapraz bağlanma, aromatik yapı ve uçucu siyah kömür oluşumudur.

Poliamid 66'da, ana bozunma ürünü, iki N-H bağının bölünmesiyle oluşan bir siklopentanon olup, bir diradikal ve iki karbonil ester verirken, izosiyanat ve bazı siklik oligomerler de tespit edilmektedir. PA66 için ana bozunma mekanizması, Şekil 3.4'de gösterilmiştir [38].



Şekil 3.4. Poliamid 66 termal bozunması [38]

4. POLİMER ÜRETİM YÖNTEMLERİ

4.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, sürekli ve aralıklı polimerik ürünlerin üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır, çünkü yüksek miktarlarda polimerin hazırlanmasına izin vermektedir. Bu, düşük ısı iletkenliği ve polimerlerin yüksek viskozitesi nedeniyle gereklidir, çünkü harici ısı kaynakları (karıştırılan bir tank içerisinde eritme) kullanarak dökme konteynırlarda kolay ve yüksek miktarda eriyik oluşumunu önler. Polimerler bir tank içerisine yerleştirilir ve ısıtılırsa, iç kısımlar soğurken, dış kısımlar eriyerek sıcak kalır. Bu, polimer kovanındaki büyük sıcaklık gradyanları ve uzun ısınma süreleri sonucunda oluşan zayıf sıcaklık homojenizasyonu ve iç kısımlar yavaşça ısınır ve erirken dış kısımların parçalanmasıyla sonuçlanır. Daha ziyade, polimerler ekstrüder olarak adlandırılan bir cihazda mekanik enerjinin viskoz yayılımı ile verimli bir şekilde eritilir. Bir ekstrüderin kullanılması, polimerin taze katıyı erimesi için ortaya çıkararak ince film şeklinde eriyip uzaklaşmasını sağlar. Ayrıca, ekstrüder katı polimeri ekstrüderin içerisine besler ve sonraki üretim işlemlerinde kullanılmak üzere erimiş polimeri dışarıya pompalar. Bu bağlamda, ekstrüder, polimer işleme endüstrisinde bir birim operasyon haline gelmiştir. Etkin ve ucuz eriyik polimer üretimi için gerekli yüksek oranlarda erimiş polimerler üretmek için kullanılan birincil cihazdır.

Ekstrüderin iki geniş kategorisi vardır: tek vidalı ve çift vidalı ekstrüderler. Bununla birlikte, çok fonksiyonlu vidalı ekstrüderler ve özellikle sıcaklığa duyarlı polimerleri, doğal ve sentetik kauçuk ve yapıştırıcı bileşiklerini karıştırmak için ekstrüderler, ekstrüder bileşenlerinin imalatındaki değişikliklerden dolayı daha müsait hale gelmektedir. Tek vidalı ekstrüder uzun yıllardır kullanımdadır ve halen üretim kolaylığı ve düşük ekipman maliyetleri ile polimer işleme sırasında yüksek torkların üstesinden gelebilme yeteneği sayesinde ekstrüderin birincil şeklidir. Yüksek kaliteli dağıtıcı karıştırma ya da devolatizasyon, sıcaklığa duyarlı polimerler ve reaktif ekstrüzyon (polimerizasyon ve polimer modifikasyonları) için iyi tanımlanmış kalma sürelerinin olduğu çift vidalı ekstrüderler esas olarak, polimer tozu ekstrüzyonu ve karışımı için kullanılmaktadır. Ancak, çift vidalı teknoloji gelişmeye devam etmiştir ve bugün çift vidalı ekstrüderlerin tork kapasitesi önemli ölçüde arttırılmıştır [43].

Çoklu vidalı ekstrüderler arasında en yaygın kullanılan tip çift vidalı ekstrüderdir. Çift vidalı ekstrüderler homojen karıştırma, ısı transferinin iyi olması ve geniş erime

kapasitesiyle tercih edilir konumdadır. Birbirine geçen ve birbirine geçmeyen tipte vidalar mevcuttur. Birbirine geçmeyen vidalar sadece ters dönüşlü sunulurken birlikte dönen veya ters dönüşlü bir modelde birbirine geçen vidalar kullanılabilir. Birlikte dönen modelde vidalar aynı yönde dönmektedir. Bu tip ekstruderler teması destekler, termal ısıtma verimliliğini artırır ve diğer işlemlere göre daha iyi bir karışma sağlar. Ekstruder içerisindeki yol malzemenin vidalar arasında geçerken aynı miktarda kaymaya maruz kalmasını da sağlar. Ekstruder ısınma ve soğumayı kontrol edecek sıcaklık sensörleri içerir. Farklı L/D oranına sahiptir ve tipik uzunluklar vida çapı ve üreticiye göre değişkenlik göstermektedir [43,44].

Ekstrüzyonda ürün verimi ve kaliteyi sınırlayan faktörler; güç / vida hızı, sıcaklık, besleme, vakum ve akış yönü olarak tanımlanabilir.

Alıkonma zamanını en aza indirmek ve verimi en üst düzeye çıkarmak için vida hızı yüksek bir hızda tutulmalıdır. Bununla birlikte, bir ürün ısıya duyarlı olduğunda (keten lifleri gibi), ekstruder vida hızı, ürünün bozulmadan kalacağı maksimumla sınırlıdır. Vida hızının sınırlandırılmasının bir diğer nedeni, hava tuzaklarını önlemek ve aşırı eriyik sıcaklıklarını önlemektir. Polimer çok yüksek hızlarda ekstrüde edilirse, ekstrüdatta küçük kabarcıklar ile sonuçlanan hava sıkışması meydana gelebilir.

Ekstrüzyondaki sıcaklık sınırlamaları, tutarlı bir eriyik elde etmek için yeterli ısı eklenmesi ve ürünün bozulmasını önlemek için bir eriyikten yeterli ısıyı uzaklaştırma ile açıklanabilir [45].

4.2. Enjeksiyon Kalıplama

Enjeksiyon kalıplama, plastik parçaları üretmek için kullanılan en yaygın işlemdir. Bir enjeksiyon çevrimi üç temel aşamadan oluşur: (i) doldurma, (ii) kalıplama ve (iii) soğutma. Başlangıçta, polimer granül haline getirilmiş formdadır (pelet), ısıtılarak vida ile eriyik hale getirilir. Manşonun ucunda nozül, kalıp boşluğunda polimer enjeksiyonunu mümkün kılar. İlk aşamada, kalıp kapatıldıktan sonra erimiş polimer, kavisli kısım, raylar ve geçitler boyunca hareket ederek boşluğu doldurur. Kalıplama aşamasında, ilave eriyik polimer soğumaya bağlı olası çekmeyi dengelemek için boşluğa girer. Soğutma fazı, doldurma ve kalıplama aşamaları ile eşzamanlı olarak gerçekleşir, polimer plastikleşmesi ve %80'den fazla katılaşmış bir ürün elde etmek için gereken ilave süreyi dikkate alır. Bu, kalıbın açılmasıyla birlikte işlemi tamamlanan parçanın çıkarılması için gereklidir [46].

Bu aşamalar sırasında, malzeme özellikleri, makine parametreleri ve işlem değişkenleri arasındaki etkileşimler fabrikasyon kompleksini oluşturur. Boyutsal stabilite, görünüm ve mekanik özellikler açısından karakterize edilebilecek nihai ürünlerin kalitesi, doğrudan bu faktörlere bağlıdır. Bazı araştırmalar, bir enjeksiyon kalıplanmış parçanın niteliklerinin, polimer eriyik sıcaklığı, doldurma oranı ve kalıplama basıncı profillerini içeren birçok faktörden etkilendiğini göstermektedir. Eriyik sıcaklığı doğrudan polimer viskozitesini, doldurma akış hızını, doldurma basıncını ve kavite basınç-zaman profilini etkiler. Dolum oranı, özellikle mekanik özellikler ve boyutsal stabilite açısından kalıplanmış parçanın kalitesinde güçlü bir etkiye sahiptir. Kalıplama basıncı profilinin optimum seçimi, parça artık gerilimini azaltır, ürün çekmesini azaltır, ancak obje ağırlığını artırır [46].

4.3. Bağlayıcı Ajan İle Yüzey Modifikasyonu

Kompozitlerde doğal fiberin güçlendirilmesi için, fiber yüzeyinde hidrofilik hidroksil gruplarının varlığından dolayı arayüz boyunca çeşitli problemler ortaya çıkar. Bu hidrofilik yapı, matris ile etkili reaksiyonu engeller. Elyaf ve matris arasındaki etkili ara yüzey bağlantısını optimize etmek için, elyaf yüzeyinin farklı kimyasal işlem, reaktif katkı maddeleri ve bağlama ajanları ile modifiye edilmesi gerekir. Kimyasal işlemler, fiber yüzey üzerinde daha reaktif gruplar ortaya çıkarır ve böylece matris ile verimli etkileşimi kolaylaştırır. Sonuç olarak, kompozitlerin daha iyi mekanik ve termal özellikleri elde edilebilir [47].

4.3.1. Kimyasal Bağlanma

Kimyasal bağ, eski ve bilinen bir bağ kuramıdır. Fiziksel adsorpsiyon mekanizmaları, van der Waal kuvvetlerine veya asit bazlı etkileşime dayanırken; kimyasal bağlama mekanizması, arayüzdeki birincil bağa dayanmaktadır. Ara yüzeyde kimyasal bir reaksiyon, polimer matris kompozitlerinin çalışmasında giderek önem kazanmaktadır, çünkü termoset ve amorf termoplastik matrislere gömülmüş fiberler üzerinde silan bağlama ajanlarının kullanımı yaygınlaşmaktadır. Birçok farklı polimer matris ile kimyasal bağlanmayı desteklemek için karbon fiberlerin yüzey oksidatif işlemleri çalışılmaktadır. Buxton ve Baillie, bağlanmanın iki kısımlı bir süreç olduğunu göstermiştir: ilk kısım, işlemin ilk aşamalarında lif yüzeyinden grafit benzeri bir yapının

zayıf tabakasının çıkarılmasıdır. İkinci kısım asidik bölgelerde kimyasal bağlanmadır. Bununla birlikte, bu hipotezi doğrulamak için daha fazla çalışmaya hala ihtiyaç vardır.

Bu yapışma mekanizmasında, lif yüzeyindeki bir kimyasal grup ile matriste bir başka uyumlu kimyasal grup arasında bir bağ oluşur; bu oluşum, termal olarak aktifleştirilmiş kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanır. Örneğin, bir silan maddesinin sulu bir solüsyonundaki silan grubu, elyaf yüzeyinin hidroksil grubu ile reaksiyona girer [48].

4.3.2. Matris, Katkı Malzemesi, Fiber-Matris Arayüzü

Matris özellikleri, polimer matrisli kompozitin yapının bozulmasına neden olan süreçlerin çoğuna olan direncini belirler. Bu süreçler arasında darbe hasarı, su emilimi, kimyasal direnç ve yüksek sıcaklıkta sünme vardır. Böylece, matris tipik olarak PMC yapısındaki zayıf bağlantıdır. Ticari PMC'lerin matris fazı, termoset veya termoplastik olarak sınıflandırılabilir. Bununla birlikte, son zamanlarda geliştirilen matriks reçineleri değişiklik ve gelişmeler sağlanmaya başlamıştır.

İleri kompozitlerin sürekli takviye elyafları, yüksek mukavemet ve sertlik özelliğine sahiptir. Güncel kullanımdaki en önemli lifler cam, grafit ve aramid olarak sıralanabilir. Yönlendirilmiş polietilen gibi diğer organik elyaflar da önem kazanmaktadır. Tek yönlü, yüksek mukavemetli grafit / epoksi, metal alaşımlarının spesifik mukavemet ve sertliğinin üç katından fazladır.

Sürekli liflerden, cam nispeten düşük bir sertliğe sahiptir; bununla birlikte, gerilme mukavemeti diğer liflerle rekabet edebilir durumdadır ve maliyeti oldukça düşüktür. Bu özellik kombinasyonu, cam elyafların yüksek hacimli ticari PMC uygulamaları için yaygın olarak kullanılan takviye malzemesi olmasını sağlamaktadır. Sadece sertlik veya ağırlık söz konusu olduğunda, aramid ve grafit fiberler tercih edilmektedir.

Dolgu veya katkı maddeleri belirli bir ağırlık yüzdesinde matris malzemeyle karıştırılmaktadır. Dolgu maddelerinin maliyeti değişkenlik göstermektedir. Malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi gibi farklı amaçlarla tercih edilmektedir [49].

Fiber-matris arayüzü, fiber ve matris fazlarının kimyasal ve / veya mekanik olarak birleştirildiği difüzyon veya reaksiyon bölgesidir. Fiber ve matris arasındaki arayüzey yapışması, kompozitlerin mekanik özelliklerini karakterize etmede baskın bir rol oynar.

Faz sınırı boyunca zayıf bir yapışma varsa, bu durumda nispeten zayıf bir kuvvet dağılımı meydana gelir ve kompozitin zayıf mekanik özellik göstermesine sebep olur [47].

Genel olarak, güçlü bir arayüz bağı, PMC'yi daha sert fakat kırılma yapar. Zayıf bir bağ sertliği azaltır, ancak tokluğu artırır. Arayüz bağı en az matris kadar güçlü değilse, belirli yükleme koşulları altında bağ açma oluşabilir. PMC'nin kırılma tokluğunu en üst düzeye çıkarmak için, en çok istenen bağlanma genellikle güçlü ve zayıf sınırlar arasında orta düzeydedir. Arayüz bağın karakteri aynı zamanda PMC'nin uzun süreli stabilitesi için kritiktir, yorgunluk özelliklerinde, çevresel davranışlarda ve sıcak / ıslak koşullara dirençte önemli bir rol oynar [49].

Doğal lif kompozitindeki problemlerin çoğu, fiberin hidrofilik ve matrisin hidrofobik yapısından kaynaklanır. Sonuç olarak, fiber ve matris arasında doğal bir uyumsuzluk vardır. Takviye elyafı üzerinde kimyasal işlem, hidrofilik eğilimi azaltabilir ve böylece matris ile uyumluluğu geliştirebilir. Farklı kimyasal işlemler ve bunların kompozit özellikleri üzerindeki etkileri ile lif özelliklerini iyileştirmek için çeşitli araştırmalar yapılmıştır [47].

4.3.3. Silan Bağlayıcı Ajansı ile Yüzey Modifikasyonu

Genel olarak silan bağlama ajanlarının doğal liflerle etkileşimi esas olarak aşağıdaki adımları takip edebilir;

Hidroliz: Silan monomerleri, su ve katalizör (normal olarak asit veya baz) varlığında alkolün serbest bırakılması ve reaktif silanol gruplarının üretilmesiyle hidrolize edilir.

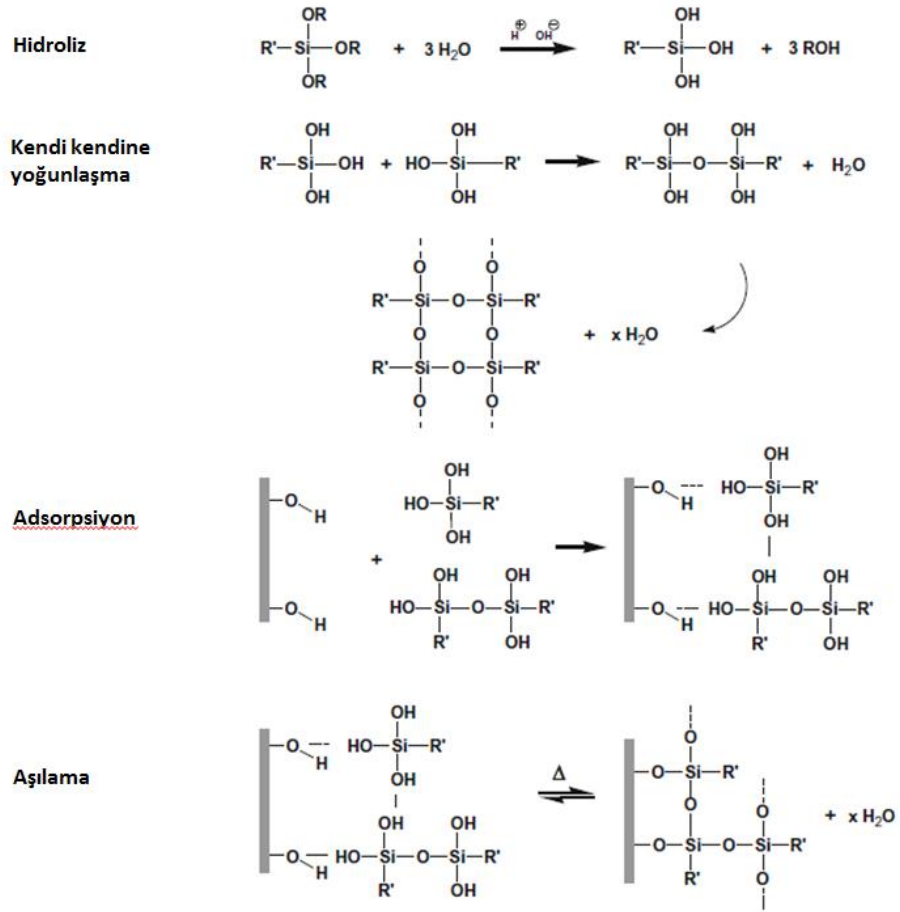
Kendi kendine yoğunlaşma: Hidroliz işlemi sırasında, silanollerin eş zamanlı yoğunlaşması da (yaşlanma) gerçekleşir. Bu aşamada yoğunlaşma, silanollerin doğal liflerdeki hidroksil gruplarına adsorbe edilmek üzere serbest bırakmak için en aza indirilmelidir. Liflerin işlenmesi için yoğunlaşma, hücre duvarlarına nüfuz etmek üzere küçük moleküler bir monomer veya oligomer miktarını korumak amacıyla kontrol edilmelidir. Silanollerin yoğunlaşma oranı, hidroliz sisteminin pH'ı ayarlanarak kontrol edilebilir. Silanların hidroliz oranını hızlandırmak, ancak silanollerin yoğunlaşma hızını yavaşlatmak için asidik bir pH ortamı tercih edilir.

Adsorpsiyon: Reaktif silanol monomerleri veya oligomerleri, oluşan silanol monomerlerinin/oligomerlerinin moleküler büyüklüğüne bağlı olarak lif yüzeylerinde

(yüzey kaplaması) ve / veya hücre duvarlarında (hücre duvarı büyümesi) hidrojen bağları ile doğal elyafların hidroksil gruplarına fiziksel olarak adsorbe edilir. Serbest silanoller aynı zamanda adsorbe olur ve stabil bir –Si-O-Si- zinciri ile bağlı bir katı polisiloksan yapıları oluşturarak birbirleriyle reaksiyona girerler.

Aşılama: Isıtma koşulları altında, silanoller ve fiberlerin hidroksil grupları arasındaki hidrojen bağları kovalent –Si-O-C- bağlarına ve serbest bırakılan suya dönüştürülebilir. Elyaflardaki artık silanol grupları, birbirleriyle daha da yoğunlaşacaktır. –Si-O-C-'nın bağları hidrolize karşı kararlı olmayabilir; Bununla birlikte, bu bağ yükseltilmiş bir sıcaklıkta su uzaklaştırıldığında tersinirdir [50].

Doğal elyafları ve polimer matrislerini etkin bir şekilde birleştirmek için silan molekülü, iki faz ile sırasıyla reaksiyona girebilecek ve böylece aralarında bir köprü oluşturabilen iki işlevli gruplara sahip olmalıdır. Silan bağlama ajanları $R_{(4-n)}-Si-(R'X)_n$ ($n = 1,2$) jenerik bir kimyasal yapıya sahiptir, burada R alkoksidir, X bir organofonksiyonelliği temsil eder ve R' silikon atomu ve organofonksiyonelliği bağlayan bir alkil köprüsüdür. Geçtiğimiz yıllarda, çeşitli silan yapıları, cam elyafı gibi inorganik güçlendirmelerin organik polimer matrisleri ile güçlendirmelerin birleştirilmesi için test edilmiştir. Doğal lifleri ve polimer matrisleri birleştirmek için kullanılan yapılar nispeten sınırlıdır. NFPC'ler için kullanılan yerleşik silanların çoğu trialkoksisilanlardır. Silanın organofonksiyonelliği, polimer matrisleri ile etkileşime girerek, işlevselliğin polimere karşı reaktivitesine veya uyumluluğuna bağlı olarak etkileşir. Silanın reaktif olmayan bir alkil grubu, benzer polariteleri nedeniyle polar olmayan matris ile uyumluluğu arttırabilir; bununla birlikte, reaktif organofonksiyonalitye, polimer matrislerle fiziksel olarak uyumlu olduğu kadar kovalent olarak da bağlanabilir. Silanların bu organofonksiyonları tipik olarak amino, merkaptto, glisidoksi, vinil veya metakriloksi gruplarıdır [50].



Şekil 4.1. Hidroliz prosesi ile silanın fiberlerle etkileşimi [50]

5. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER

5.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi malzemenin içerdği fonksiyonel gruplarını belirlemek için uygulanmaktadır.

İnfrared spektroskopisi, infrared ışınlarının moleküllerin titreşim hareketleri tarafından absorplanması ile ilgilidir. İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm'ye kadar geniş bir bölgede değişkenlik göstermektedir ve bu sebeple dört absorpsiyon bölgesinde incelenmektedir. İnfrared spektroskopisinde genellikle dalga boyları 2500-25000 nm, dalga sayıları 4000-400 1/cm arasında olan ışınlardan yararlanır [51].

İnfrared absorpsiyonlarını ölçmek için kullanılacak cihazlarda, bu ışınları devamlı olarak verecek bir kaynak ve bu kaynaktan gelen ışınlara hassas bir dedektör bulunur. Nerst çubuğu, Globar çubuğu, Tungsten filament lambası, akkor haline getirilmiş tel sargı, civa ark lambası ve karbondioksit lazeri kullanılan ışın kaynaklarındandır [42].

Her maddenin spesifik infrared spektrumu mevcuttur, infrared spektroskopisi yapı analizinde kullanılmaktadır. Spektrum incelemesinde sırasıyla dalga sayısı 3600- 1200 cm^{-1} aralığında pik veren fonksiyonel gruplar ve parmak izi bölgesi adı verilen 1200- 600 cm^{-1} dalga sayısı arasında moleküldeki küçük yapısal, bileşim değişiklikleri belirlenmektedir [51,52,53].

5.2. Termal Analiz (TGA)

Termogravimetrik yöntemde, program dahilinde belli aralıklarla arttırılan sıcaklık ile analiz edilecek malzemenin kütleinde meydana gelen değişim ölçülmektedir. Kütledeki değişim sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmektedir ve elde edilen sıcaklık-kütle değişim eğrileri termogram olarak adlandırılmaktadır [54].

İçeriğinde karbon olan maddelerin ısı davranışlarının incelenmesinde de termal gravimetrik analiz yöntemi kullanılmaktadır. TGA değişik atmosferlerde malzemenin ısı bozunma süreçlerinin belirlenmesini sağlamaktadır. Malzemenin karakteristik ısı davranışına kimyasal bileşimi ve ısıtma hızı, atmosfer, sıcaklık gibi parametreler etki etmektedir. Kütle kayıpları uçucuların uzaklaşması ve malzemenin ayrışmasıyla gerçekleşmektedir ve analiz yöntemi kinetik parametrelerin bulunması amacıyla da kullanılmaktadır [55].

5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) organik ve inorganik maddelerin, nanometre ve mikrometre boyutta gözlem, karakterizasyonunu sağlar. SEM ayrıca çok geniş malzeme aralığında üç boyutlu benzeri görüntü sunma kabiliyetine sahiptir. SEM kullanımının genel amacı 10-10000x büyütme aralığında topografik görüntüler sağlamak olsa da çok yönlü bir ekipmandır.

SEM'de incelenecek alan ya da analiz edilecek mikrohacim, yakın odaklanmış elektron demetine maruz kalır. Elektron ışınının örnekle etkileşiminden üretilen sinyal tipleri, ikincil elektronları, geri saçılan elektronları, karakteristik x-ışınlarını ve çeşitli enerjilerin diğer fotonlarını içerir. Bu sinyaller, numunedeki spesifik emisyon hacimlerinden elde edilir ve numunenin birçok özelliğini (yüzey topografisi, kristalografî, kompozisyon, vb.) incelemek için kullanılabilir.

En büyük öneme sahip olan görüntüleme sinyalleri, ikincil ve geri saçılmış elektronlardır çünkü bunlar, esas olarak yüzey topografisindeki farklılıkların bir sonucu olarak değişkenlik gösterir. Işın enerjisinin belirli seçimleri için ışın çarpma alanının yakınında çok küçük bir hacimle sınırlı olan ikincil elektron emisyonu, görüntülerin odaklanmış elektron ışınının büyüklüğüne yaklaşan bir çözünürlükte elde edilmesine izin verir. Görüntülerin üç boyutlu görünümü, taramalı elektron mikroskobunun geniş alan derinliği ve ikincil ve geri saçılan elektron kontrastının gölge giderme etkisine bağlıdır.

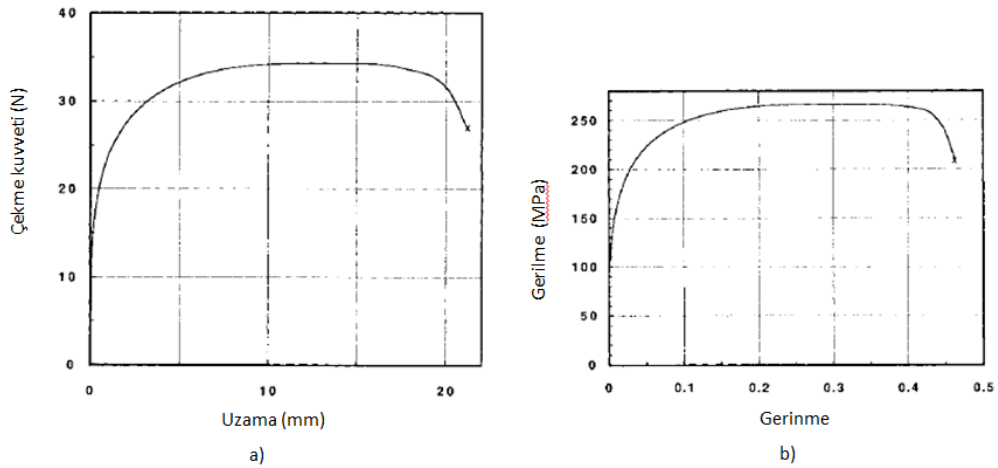
SEM'de, elektron bombardımanının bir sonucu olarak karakteristik x-ışınları da yayılır. Numunelerden yayılan karakteristik x-ışının analizi, normal çalışma koşullarında 1 µm çapında ve 1 µm derinliğinde bir numunenin bölgelerinden hem görsel tanımlama hem de kantitatif elementel bilgi sağlayabilir [56].

5.4. Çekme Testi

Çekme testleri farklı sebeplerle gerçekleştirilmektedir. Çekme testlerinin sonuçları mühendislik uygulamalarında malzeme seçiminde kullanılmaktadır. Çekme özellikleri kaliteyi sağlamak açısından malzeme spesifikasyonlarında yer almaktadır. Çekme özellikleri yeni bir malzeme veya proses geliştirmede ölçülmektedir, böylece farklı malzeme ve prosesleri karşılaştırılabilmektedir. Sonuç olarak çekme özellikleri farklı yükler altında malzeme davranışını öngörebilmek için sıklıkla kullanılmaktadır.

Malzeme dayanımı genellikle öncelikli konudur. Mukavemet ölçümleri mühendislik tasarımlarında uygun bir şekilde kullanılmaktadır. Bir malzemenin gücü çoğu zaman birincil kaygıdır. İlgi gücü, kayda değer plastik deformasyona ya da malzemenin dayanabileceği maksimum strese neden olmak için gerekli olan stres açısından ölçülebilir. Bu mukavemet ölçüleri, mühendislik tasarımında uygun bir şekilde (güvenlik faktörleri şeklinde) kullanılır. Ayrıca, malzemenin sünekliği de ilgi çekici durumdadır; bu, kırılmadan önce ne kadar deforme olabileceğinin bir ölçüsüdür. Çekme testindeki düşük süneklik genellikle diğer yükleme şekilleri altında kırılmaya karşı düşük dirençle birlikte gözlenmektedir.

Çekme testi, numuneyi bir cihaza yerleştirmeyi ve gerginliğe maruz bırakmayı içermektedir. Gerilme kuvveti, gage uzunluğundaki artışın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Şekil 8.1 sünek bir malzeme için tipik grafiğini göstermektedir [57].



Şekil 5.5.1. a) Çekme testinden yük-uzama eğrisi b) gerilme-gerinme eğrisi [49]

Mühendislik gerilmesi veya nominal gerilme, s , aşağıdaki gibi ifade edilmektedir. F çekme kuvveti ve A_0 örneğin gage kısmının başlangıç kesit alanıdır.

$$s = F/A_0 \quad (5.1)$$

Mühendislik gerinmesi veya normal gerinme, e , aşağıdaki gibi ifade edilmektedir. L_0 gage başlangıç uzunluğu, ΔL gage uzunluğundaki değişimdir ($L-L_0$)

$$e = \Delta L / L_0 \quad (5.2)$$

Katı bir malzeme küçük streslere maruz kaldığında, atomlar arasındaki bağlar gerilir. Stres giderildiğinde bağlar gevşer ve malzeme orijinal şekline döner. Bu tersinir deformasyon elastik deformasyon olarak adlandırılmaktadır. Daha yüksek streslerde, atomların düzlemleri birbirinin üzerinde kaymaktadır. Stres giderildiğinde geri alınmayan bu deformasyona plastik deformasyon denir. Çoğu malzeme için, gerilme-gerinme eğrisinin başlangıç kısmı doğrusaldır. Bu doğrusal bölgenin eğimi, elastik modül veya Young'ın modülü olarak adlandırılmaktadır:

$$E = s/e \quad (5.3)$$

5.5. Termal İletkenlik

Modifiye edilmiş geçici düzlem kaynaklı (modified transient plane source) karakterizasyon tekniği ile termal iletkenlik ölçümleri yapılır. Numuneye anlık sabit ısı kaynağı uygulayan tek taraflı, arayüz ısı yansıması sensörü kullanır. Tipik olarak, ölçüm sinyali 1 ile 3 saniyedir. Isıl iletkenlik doğrudan ölçülür, örneğin ısı transfer özellikleriyle ilgili ayrıntılı bilgi sağlar.

Sensörün spiral ısıtma elemanına az miktarda ısı sağlayan bilinen bir akım uygulanır.

Bir koruyucu halka, numuneye tek boyutlu bir ısı transferini desteklemek için birincil sensör bobini çevreler. Uygulanan akım, sensör elemanının voltaj düşüşünde değişikliği indükleyen, sensör ve örnek arasındaki arayüzde sıcaklık artışıyla sonuçlanır.

Sensör voltajındaki artış oranı, numunenin termal özelliklerini belirlemek için kullanılır. Termal iletkenlik, sensör ve numune arasındaki temas noktasında sıcaklıktaki artış oranı ile ters orantılıdır [58].

5.6. Yüzey Alanı Belirlenmesi

Yüzey özelliklerinin ölçümü, malzemeler için artan bir öneme sahiptir. Bu özelliklerin en önemlilerinden biri yüzey alanıdır. Yüzey özelliklerinin ölçümü, geniş bir malzeme yelpazesi için artan bir öneme sahiptir. Bu özelliklerin en önemlilerinden biri, gaz moleküllerinin adsorpsiyonu için mevcut yüzey alanıdır. Yüzey alanı, bir katı maddenin çevresiyle, özellikle sıvılar ve gazlarla etkileştiği yerdir. Yüzey alanı, parçacık boyutunun azaltılmasıyla, örneğin öğütme ile ve ayrıca gözenekli malzemeler yapmak suretiyle oluşturulabilir. Yüzey alanı, yüksek sıcaklıklarla, örneğin eritme ile de tahrip olabilir. Katı bir malzemenin yüzey alanı tipik olarak katı maddenin yüzeyi

üzerindeki bir gazın fiziksel olarak adsorpsiyonu ve yüzeydeki monomoleküler bir tabakaya karşılık gelen yüzeye tutunan gaz miktarının hesaplanmasıyla belirlenir.

Gerçek bir katı malzemenin yüzeyi genellikle heterojen / anizotropiktir; Bu nedenle, aynı malzemede aynı anda birçok sorpsiyon mekanizması ile karşılaşılabilir. Yüzey adsorpsiyonu, bir arayüzde yüzeye tutunan gaz veya çözünenin birikmesidir. Buhar katı ara yüzeyde, yüzey üzerinde adsorbe edilen miktarı (düzensizlikler ve gözenekli iç kısımlar dahil), adsorbe edilen miktarın sabit sıcaklıkta kısmi basınca karşı olan adsorpsiyon izotermi ile tanımlanır. Bu nedenle, adsorpsiyonun meydana gelme eğiliminin, arayüzey ile ilgili moleküller arası etkileşimlerin kuvvetine, buhar basıncına, sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlı olduğu bilinmektedir.

Gaz adsorpsiyonu, partikül ölçümü ve karakterizasyonu için birçok klasik modelin gözenekliliği dikkate almadığı için ayrı bir avantaj sağlar. Kaplanan alan, tek tabakayı oluşturmak için kullanılan gaz / buhar miktarı ile moleküllerin sayısı ve sayısı dikkate alınarak hesaplanabilir. Numunenin analiz değeri belirlenmeden önce farklı sebeplerle fiziksel veya kimyasal olarak yüzeyde tutunan gaz ve buharları uzaklaştırmak önemlidir. Malzemelerde gaz giderme işlemi vakum uygulayarak veya kuru, inert gaz akışında temizlenmesiyle sağlanabilir [59].

5.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC, ASTM E473 standardına göre, örnek madde ve referanstaki ısı akış hızının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir. Örnek kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulmaktadır ve örnek üzerinden kantitatif kalorimetrik bilgileri elde edilebilmektedir.

DSC ile camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı, reaksiyon ısısı saptanabilir. DSC tekniği polimer, organik ve inorganik kimya ile ilgili alanlarda kullanılmaktadır [60].

DSC analizi ile polimer ve polimer kompozit malzemelerin kristallenme davranışı da belirlenebilmektedir. Kristallenme derecesi için aşağıdaki formül tanımlanmıştır.

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0} \times w} \right) \times 100\%$$

Burada X_c kristalinite derecesi, ΔH_m numunenin erime entalpisi, ΔH_{m0} 100% kristalin PA66'nın erime entalpisidir. Bu değer 196 J/g kabul edilmektedir. Kompozit malzemelerdeki polimer matrisin kütle fraksiyonu ise w ile ifade edilmektedir [61].

6. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

PMC'nin mekanik özelliklerini geliştirmek için polimer sisteminde keten, kenevir, muz, bambu ve geri dönüştürülmüş selüloz lifi (RCF) gibi doğal lifler kullanılmaktadır. Bununla birlikte, doğal elyaf / polimer kompozitlerin ana dezavantajı, hidrofilik doğal lifler ve hidrofobik termoplastik matris arasındaki uyumsuzluktur [62].

6.1. Cam Fiber Katkılı Poliamid Kompozitler

Lingesh ve arkadaşları Poliamid 66 ve Poliamid 66/polipropilen termoplastik karışım kompozitlerinin mekanik özelliklerine kısa cam fiber katkısının etkilerini araştırmıştır. Çalışmada, %80 PA66, %20 PP polimer karışımı matriks malzeme olarak seçilmiştir. Matris karışımında daha iyi bir bağlanma için Maleik anhidrit (MAgH), karışıma eklenmiştir. Cam fiberin bilinen 5,10,15,20,25 ve 30 yüzdeleri katkılanmış ve sistematik olarak etkisi araştırılmıştır. Polimerler Barbender çift vidalı ekstrüder kullanılarak üretilmiş ve örnekler ASTM standartlarına göre enjeksiyon kalıp kullanılarak kalıplanmıştır. Çekme dayanımı, bükülme dayanımı ve çarpma dayanımı ASTM standartları kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar katkıli kompozitlerin mekanik özelliklerinde artan bir eğilim olduğunu göstermiştir. %25 cam fiber katkıli PA66/PP polimer karışımı katkısız karışım kompozit ürünlere göre çekme dayanımında %44, eğilme dayanımında %33 gelişme gözlenmiştir. Çarpma dayanımı katkısız polimer karışıma göre %41.3 düşme göstermiştir. Mekanik testlerden sonra ürünlerin kırık yüzeyleri de incelenmiştir [63].

Mouhmid ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, otomobil endüstrisinde tercih edilen kısa cam elyaf takviyeli poliamid malzemenin mekanik davranışını incelemiştir. Cam elyaf içeriğinin, sıcaklık ve gerinme hızının etkisini araştırmak için, ağırlıkça % 15, 30 ve 50 cam elyaf takviyeli poliamid ve katkısız poliamid üzerinde çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar, incelenen kompozitin gerilme oranı, sıcaklık ve lif hacmi fraksiyonuna bağımlı bir malzeme olduğunu göstermiştir. Hem elastik modül hem de çekme dayanımı gerilme oranıyla artarken sıcaklıkla azalmıştır. Cam elyaf takviyeli PA66, mekanik mukavemetinde iyileşme göstermiştir. Kırılma yüzeylerinde elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılarak hasar süreci görselleştirilmiştir [64].

Zhao ve arkadaşları politetrafloroetilen (PTFE) içeriğinin politetrafloroetilen / poliamid 6 (PTFE/PA6) ve politetrafloroetilen / poliamid 66 (PTFE/PA66)

karişımlarının su absorpsiyonu, gerilme mukavemeti, eğilme dayanımı ve çentik darbe dayanımı üzerindeki etkilerini suya daldırma testi, tek eksenli çekme testi, üç noktalı test ve Charpy arpma kırığı testi ile incelemiştir. Karişımdaki su absorpsiyonu, PTFE içeriğinin artmasıyla azalmıştır. Bu durum PTFE fazının poliamid fazını su emiliminden koruduğunu göstermiştir. Su içermeyen karişımlar için PTFE eklenmesi, gerilme mukavemetinde bir azalmaya neden olurken, su emdirilmiş PTFE/PA6 karişımları için, çekme mukavemeti artan PTFE ile artış göstermiştir. Eşzamanlı olarak, absorplanan su uzamayı arttırmıştır, ancak karişımların eğilme mukavemetinde kayda değer bir azalma ile sonuçlanmıştır [65].

Jintawat ve arkadaşları nemin, cam elyaf takviyeli poliamid kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Farklı ağırlık yüzdesi (ağırlıka% 0-30) olan kısa cam elyaf / poliamid kompozitleri hazırlanmıştır. Bu kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki nem etkisini araştırmak için örnekler hazırlanmış ve daha sonra 60 gün süreyle damıtılmış suya daldırılmıştır. Örneklerin ağırlık değişimleri, numunelerin nem emilim miktarını belirlemek için günlük olarak llmştir. Tüm numunelerin verimi, nihai çekme mukavemeti ve eğilme dayanımı, nem emiliminin başlangıç aşamasında önemli ölçüde azalmış ve daha sonra bu mekanik özellikler sabit bir trend göstermiştir. Tüm örneklerin esneklik modülü başlangıç aşamasında ve doygun aşamada azalmıştır. Ayrıca, tüm örneklerin sünekliği (% uzama) başlangıç aşamasında değişmemiştir. Bununla birlikte, tüm örneklerin sünekliği üçüncü aşamada önemli ölçüde azalmış ve daha sonra süneklik sabit kalmıştır. Mikroyapı analizine dayanarak, sonuçlar, su absorpsiyonundan sonra cam elyaf takviyeli poliamid kompozitlerin kırılğan yapıdan sünek yapıya geçişinin, mekanik özelliklerinde meydana gelen değişikliklere bağlanacağını göstermiştir [66].

Frihi ve arkadaşları, cam elyafın (GF) ve karbon siyahı tozunun (CB) poliamid 66'nın (PA66) kristalleşme davranışı üzerindeki etkisini incelemiştir. Cam elyafların, bu eşik değerinin üzerindeki her iki özelliği bastırmak için, yaklaşık% 30'luk bir GF ağırlık fraksiyonuna kadar bileşiklerdeki PA66 matrisinin kristalleşme kinetiklerini ve kristallik oranını önemli ölçüde arttıran bir çekirdeklenme etkisini desteklediği gösterilmiştir [67].

Demirci ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kayma hızının, bearing basıncının ve sıcaklığın PA66 (Poliamid 66), PA66 +% 18 PTFE (Poliamid 66 + 18% Politetrafloroetilen) ve PA66 +% 20 GFR +% 25 PTFE, (Poliamid 66 + % 20 cam elyaf

+% 25 Politetrafloroetilen) malzemelerinde sürtünme ve yıpranması üzerindeki etkisi ortam koşullarında incelenmiştir. En iyi yıpranma davranışı PA66 +% 20 GFR +% 25 PTFE bearing için görülmüştür [39].

Liping ve arkadaşları yaptıkları çalışmada melamin polifosfat alev geciktirici (MPP-FR) ve maleik anhidrit ile aşılınmış EPDM (MA-EPDM)'in PA66 / GF'nin arayüzey etkileşimi üzerindeki etkilerini taramalı elektron mikroskobu (SEM), reolojik davranışı ve mekanik özellikleri dinamik mekanik analiz (DMA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, MPP-FR ve MA-EPDM'nin PA66 ve GF arasındaki arayüzey etkileşimlerini etkili bir şekilde artırabildiğini göstermiştir. SEM sonuçlarına göre PA66 / GF / FR ve PA66 / GF / FR / MA-EPDM kompozitlerinde PA66 ve GF arasında iyi bir ara yüzey yapışması gözlenmiştir, ancak MPP FR PA66 matrisini tahrip etmiştir. MPP-FR, PA66 kristalizasyon sıcaklığını ve makromoleküler parça taşınımının aktivasyon enerjisini açıkça artırmıştır ve DSC sonuçlarına göre PA66'nın kristalleşme derecesini geliştirmiştir. Bu sonuçlar, MPP-FR'nin, PA66'nın kristalleşmesi için çekirdeklenme etkisini sunduğunu göstermektedir. Düşük kayma hızında, MPP-FR ve MA-EPDM, kompozitlerin görünür viskozitelerini belirgin olarak artırdı. MPP-FR'nin kompozitlerin arayüzey etkileşimini geliştirdiği ve MA-EPDM'nin MA ve amin grupları arasındaki reaksiyonlar ile yüksek molekül ağırlıklı yapıların oluşumunu teşvik ettiği öne sürülmüştür. Çalışmada kompozitlerin mekanik özellikleri ile kanıtlanmış olan PA66, GF, MPP ve MAEPDM arasındaki iyi etkileşimi görülmüştür [68].

Rudzinski ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada cam elyaf takviyeli poliamid 66 matris kompozitlerinde iyileştirilmiş yüzey yapışması ile birlikte yüksek işlem sıcaklığı koşullarında daha iyi yaşlandırma performansı için belirli termal özelliklerle cam elyaf boyutlandırmalar geliştirilmiştir [69].

6.2. Karbon Fiber Katkılı Poliamid Kompozitler

Lin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada karbon fiberle güçlendirilmiş PA6 kompozit örnekleri ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama ile üretilmiştir. Silanla işlenmiş karbon elyafın katılmasıyla, gerilme, darbe ve eğilme dayanımının, mekanik test sonuçlarına göre önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Özellikle, silanla işlenmiş CF kompozitlerin % 20 fiber kütle fraksiyonu ile spesifik gerilme, darbe ve eğilme dayanımı, işlenmemiş CF kompozitlerin değerlerinden sırasıyla % 42, % 51.6 ve % 30

daha yüksektir. Taramalı elektron mikroskobu incelemesi sonuçlarına göre, muamele edilmemiş CF kompozitlerinin fiber ayrılması ile kırılması, silanla işlenmiş CF kompozitlerin ise kırılma yüzeyinde fiber kopması gözlenmesi, matris ile ara yüzeyde gelişmiş bir yapışma olduğunu göstermiştir [70].

Bing ve arkadaşları matris olarak mühendislik plastiği PA66, takviye malzemesi olarak da karbon kumaşı kullanarak solüsyon emdirme kalıp yöntemi ile yüksek lif hacimli fraksiyona sahip, yüksek derecede ısıya dayanıklı kompozit üretimini çalışmışlardır. Mekanik analiz, kompozitin daha önce raporlanan karbon fiber ile güçlendirilmiş termoplastiklere göre üstün mekanik özelliklerini göstermiştir [71].

Botelho ve arkadaşları, ara yüzey polimerizasyonu ve sıcak presleme kalıplama teknikleri ile elde edilen farklı karbon fiber/poliamid kompozitlerin gerilme, basma ve interlaminar kayma özelliklerini araştırmışlardır. İki tip kompozit matris çalışılmıştır. Bunlar kumaş ve tek yönlü karbon fiberlerle takviye edilmiş poliamid 6 ve poliamid 6/6 şeklindedir. Genel olarak, sonuçlar, karbon fiber içeriğinin artırılması ile kompozit elastik modül, çekme ve basma mukavemetinde hafif bir artış göstermiştir [72].

Tao ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, termal iletkenliği olan (PA66) kompozitler, ekstrüzyon metodu ve çözelti metodu olmak üzere iki yöntemle hazırlanmıştır. PA66 kompozitlerin ısı iletkenliği, mekanik özellikleri, termal stabilitesi ve elektrik özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar, çözelti metodu ile hazırlanan ağırlıkça % 40 karbon fiber içeren karbon fiber / PA66 kompozitlerinin termal iletkenliğinin maksimum değerinin, aynı karbon fiber içeriğinde ekstrüzyon metodu ile hazırlanan karbon fiber / PA66 kompozitlerine kıyasla daha yüksek olan 2,537 W/m² değerine ulaştığını göstermiştir. Yapılan çalışmada karbon fiber / PA66 kompozitlerinin iyi bir ısı iletkenliğine sahip olmasının yanısıra, iyi malzeme özelliklerine ve elektriksel özelliklere sahip olduğu da görülmüştür [73].

Guangxin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada katmanlı imalat yöntemi ile karbon fiber (CF) takviyeli poliamid 12 (PA12) kompozitlerin termal ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Karbon fiber/PA12 kompozitlerinin mekanik özelliklerinde büyük ölçüde iyileşme sağlanmıştır [74].

Arao ve arkadaşları karbon fiber katkılı polipropilen kompozitleri çalışmışlardır. Kısa karbon fiber/polipropilen kompozitler (CF/PP kompozitler) yüksek işlenebilirlik ve geri dönüştürülebilirlik özelliklerine sahiptir. Ancak bu malzemelerin mukavemet değerleri düşüktür. Mukavemeti arttırmak için çeşitli nano-dolgu maddeleri, elyaf

takviyeli kompozitler geliştirilmiştir. CF / PP kompozitler için, alümina, silika ve CNT'nin eklenmesi, ara yüzey etkileşimi ve dolayısıyla mekanik özellikleri geliştirmiştir [75].

Christoph ve arkadaşları, karbon fiberlerin (CF) yüzey özelliklerinin etkisini ve bir bağlayıcı maddenin miktarının enjeksiyon kalıplı CF takviyeli polipropilen (PP) kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmiştir [76].

Van-Ta ve arkadaşları karbon fiber ile güçlendirilmiş poliamid 6/polipropilen kompozit malzemesi mekanik özellikleri üzerine polipropilenin etkisini araştırmışlardır. Mekanik özellikleri çekme testi ve mikroyapısı taramalı elektron mikroskobu ile değerlendirilmiştir. PP içeren kompozitler, PP içermeyen kompozitlerden daha iyi nihai gerilme mukavemeti, elastik modül, uzama, ağırlık azaltma ve boyutsal kararlılık göstermiştir [77].

Tanaka ve arkadaşları karbon fiber katkılı polioksamid kompozitlerinin mekanik özelliklerinin üzerine su absorpsiyonunun etkilerini araştırmışlardır. Su ortamında mükemmel dayanıklılığa sahip olan polioksamid (PX) reçinesi geliştirilmiştir [78].

Kazuto ve arkadaşları karbon fiber katkılı poliamid kompozitleri çalışmışlardır. CF / PA6 ve CF / PA66 model kompozitleri için 80°C'deki su emilimi, ara yüzey dayanımında önemli azalmaya neden olmuştur. CF / PA12 model kompozitleri, su emilimi nedeniyle ara yüzey dayanımında da diğer model kompozitlere kıyasla daha küçük bir dereceye kadar azalma göstermiştir. Fırın kurutması, CF / PA6 ve CF / PA12 model kompozitlerde su emiliminin yüzeysel dayanımı üzerindeki zararlı etkisini tersine çevirmiştir. Fırın kurutma, CF / PA6, CF / PA12 ve CF / PA66 kompozitlerinde gerilme mukavemetini geri kazandırmıştır [79].

Chen ve arkadaşları karbon fiber katkılı PEEK kompozit malzemeleri çalışmışlardır. Arayüzdeki farklı oranlarda polieter imid (PEI) ve grafen oksit (GO) kompleks boyutlandırması uygulanarak karbon fiber (CF) ile güçlendirilmiş poli (eter-eter-keton) (PEEK) kompozitlerinin ara yüzey etkileşimleri ve bağlanması geliştirilmiştir. Termal olarak kararlı polieter imid (PEI) ve grafen oksit (GO) kompleks boyutlandırması hazırlanıp daha sonra karbon fiber yüzeyler üzerinde homojen bir şekilde kaplanmıştır. Arayüzey kayma dayanımı (IFSS) fiber takviyeli PEEK kompozitler için 43.4 MPa'dan sadece PEI ile kaplanmış karbon fiberlerle takviye edilmiş kompozitler için 49.4 MPa'ya kadar artmıştır. Bununla birlikte, GO tabakaları

CF yüzeylerine dahil edildiğinde, IFSS'nin 63.4 MPa'ya çıkmasını sağladığında önemli bir gelişme elde edilmiştir [80].

Li ve arkadaşları yaptıkları çalışmada PAN temelli karbon fiberlerde yüzey işlemi olarak ozon modifikasyonu ve hava oksidasyonu kullanmışlardır. Karbon fiberin yüzey karakteristikleri X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile belirlenmiştir. Karbon fiber katkılı PA6 (CF/PA6) kompozitlerin arayüzey özellikleri fiber çekme testiyle incelenmiştir. Sonuç olarak ozon ile işleminden geçirilen kompozitlerin IFSS değerleri işleminden geçirilmeyen kompozitlere göre %60 arttırılmış durumdadır. XPS sonuçları ozon ile işleminden geçirmenin karbon fiber yüzeyinde karboksil grupları arttırdığını göstermiştir ve bundan dolayı karbon fiber ve PA6 matris arayüzündeki yapışma desteklenmiştir. Ayrıca karbon fiber üzerindeki yüzey işlemlerinin CF/PA6 kompozitlerin tribolojik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar yüzey işleminin karbon fiber ve PA6 matris arasındaki arayüzey yapışmasını etkin bir şekilde geliştirebildiğini göstermiştir. Bu sebeple kullanım dayanıklılığı önemli ölçüde geliştirilmiştir [81].

Botelho ve arkadaşları karbon fiber takviyeli poliamid kompozitlerin reolojik ve termal özelliklerini incelemiştir. Sonuçlar, sıcak sıkıştırmalı kalıplamada kullanılacak en uygun işlem sıcaklıklarının, sırasıyla poliamidler 6 ve 6 / 6 için 250°C ve 290°C olduğunu göstermektedir. Takviye katkısı nedeniyle cam geçiş sıcaklıklarında karbon fiber içeriğinin artması ile DMA'nın kayıp modul değeri artmıştır. Bu nedenle, tüm örneklerin cam geçiş sıcaklıkları sabit kalmıştır. DSC, DMA ve reolojik analizlere dayanan yerleşik parametrelerin kullanımı, optik mikroskop analizleri ile gözlemlenen homojen bir takviye ve matris dağılımı ile kompozitlerin üretimini desteklemiştir [82].

Honglin ve arkadaşları karbon fiber katkılı poliamid 6 kompozitlerle ilgili çalışma yapmışlardır. Uzun karbon fiber takviyeli poliamid 6 (LCF / PA6) kompozitleri, tek bir vidalı ekstrüder tarafından desteklenen uygun ve ölçeklenebilir bir eriyik emdirme prosesi ile seri olarak üretilen türünün enjekte edilmesiyle hazırlanmıştır. Elyaf boyutlandırma işleminin LCF / PA6 kompozitlerinin lif dağılımı, eriyik akışkanlığı ve mekanik özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Eriyik akışkanlığının boyutlandırma yoğunluğunun artmasıyla sürekli bir artış gösterdiği, mekanik özelliklerin ağırlıkça %22'lik bir boyutlandırma konsantrasyonunda maksimum değerleri gösterdiği görülmüştür [83].

Markus ve arkadaşları lif takviyeli epoksi kompozitlerin diğer mekanik özellikler korunarak güçlendirilmesiyle ilgili çalışmalar yapmıştır. Çalışma, DGEBA / mPDA bazlı karbon fiber takviyeli epoksi kompozitin bükülme ve cam geçiş sıcaklığı gibi statik-mekanik özellikleri önemli ölçüde azaltmadan geliştirmeyi amaçlamaktadır. UV ozon yüzey işleminin kompozit tokluk üzerinde bir aromatik ve alifatik epoksi lif boyutlandırması ile birleştirilmesinin etkisi araştırılmıştır. Tek lifli ara yüzey kayma testi ile ölçüldüğünde karbon fiber-epoksi yapışmasının arttığı görülmüştür. Artan lif / matriks yapışması ayrıca enine eğilme mukavemetini geliştirmiştir [84].

Nevin ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada karbon fiber (CF) takviyeli poliamid 6 (PA6) kompozitleri eriyik karıştırma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Elyaf uzunluğunun ve içeriğinin CF takviyeli PA6 kompozitlerin mekanik, termal ve morfolojik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Maksimum lif sayısının 0–50 µm arasında olduğu gözlenmiştir. Mekanik test sonuçları, CF içeriğinin artmasının, gerilme mukavemetini, modül ve sertlik değerlerini arttırdığını göstermiştir. DSC sonuçları, bileşiklerin T_g ve T_m değerlerinin, artan CF içeriği ve uzunluğu ile önemli ölçüde değişmediğini göstermiştir. Bununla birlikte, füzyon ısı ve kompozitlerin kristalinite değerlerinin derecesi, artan CF içeriği ile azalmıştır. DMA sonuçları, kompozitlerin depolama modülü ve kayıp modülü değerlerinin artan CF içeriği ile arttığını ortaya koymuştur [85].

6.3. Char Katkılı Polimer Kompozitler

Char ile polimer kompozit malzeme üretimi için farklı yöntemler önerilmiştir. Burada literatürde yapılan bazı çalışmalar özetlenmiştir.

Ahmetli ve arkadaşları epoksi kompozitlerin üretiminde plastik atık char (PWC), ağaç talaşı char (WSC), çam kozalağı char (PCC) gibi üç farklı tip char potansiyelini araştırmışlardır. Char 450°C’de piroliz ile elde edilmiştir. Dereceli olarak arttırılarak %5-30 dolgu malzemesi kullanılmıştır. Char ve epoksi reçine karıştırılmış ve daha sonra kompozit üretmek için kalıba dökülmüştür. Kompozitler taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ray difraktometresi (XRD) ve mekanik, termal, elektriksel ve su absorpsiyonu özellikleri için analiz edilmiştir. SEM sonuçlarına göre char partiküllerinin epoksi matris ile daha iyi bağlandığı görülmüştür. Char partiküllerinin birleştirilmesi katkısız epoksi reçinenin termal ve mekanik özelliklerinde etkili bir gelişme ile sonuçlanmıştır. Plastik atık char (PWC) içeren kompozitler daha yüksek

termal dirence ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bütün kompozitler yarıiletken seviyede özellikler göstermektedir. Plastik atık char (PWC) ve çam kozalağı char (PCC) katkısız epoksi reçinenin nem yayınlırlığını düşürmede etkin olduğu bulunmuştur [86].

Peterson ve arkadaşları (2012) mısır nişastası, mısır unu, ve mısır koçanı char'ını carboxylated styrene– butadiene'i plastik matris olarak kompozitlerde karbon siyahının yerine potansiyel yenilenebilir malzeme olarak değerlendirmişlerdir. Daha önceki çalışmaların nişasta bazlı dolguların plastik kompozitlerde kırılmalık özellikleri pahasına iyi bir güçlendirici malzeme olduğu görölmüştür. Bunun üstesinden gelmek için nişasta mısır koçanı biochar ile karıştırılmıştır, biochar iyi bir güçlendirici olmamış fakat kompozitlerin daha az kırılmalık olmasını sağlamıştır. %10 mısır koçanı veya 3:1 mısır koçanı:char ile doldurulan carboxylated styrene–butadiene plastik kompozitlerin karbon siyahı ile doldurulan kontrol örneklere göre daha iyi bir güçlendirme, çekme mukavemeti, genişleme, dayanıma sahip olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak bu yenilenebilir dolgu malzemeleri karbon siyahı dolgusunun değıştirilmesinde daha esnek styrene– butadiene kompozitleri için iyi bir potansiyel göstermektedir [87].

Peterson ve arkadaşları (2013) düşük kül içeriğıyle odunsu atık malzemelerden yapılan char'ın dolgu malzemesi olarak karbon siyahıyla styrene–butadiene plastik için karışımını araştırmışlardır. Kütlece %10 toplam dolgu konsantrasyonunda %25 veya %50 char'dan yapılan kompozitler karbon siyahıyla hazırlanan kompozitlere benzer şekilde geliştirilmiş gerilme kuvveti, uzama ve sertlik göstermişlerdir. Bu da akışkan, düşük dolgulu plastik kompozit uygulamalarda karbon siyahının yerine yenilenebilir char kullanım potansiyelini göstermiştir [88].

Zaverl ve arkadaşları buğday samanından türetilen char'ın biyokompozit üretiminde kullanımını çalışmışlardır. Araştırmacılar char eklenmesinin bozunma sıcaklığı 200°C üzerinde plastiklerin kullanımını yaygınlaştıracığını varsaymışlardır. Bu sebeple char odundan termal olarak daha kararlıdır. Çekirdek kompozisyonu; %30 polybutylene terephthalate (PBT), %70 polytrimethylene terephthalate (PTT) ve %10 char, kabuk kompozisyonu; %60 polybutylene succinate (PBS), %40 polybutylene adipata terephthalate (PBAT) şeklindedir. Bu malzemeler daha sonra birlikte enjeksiyon kalıplamaya maruz kalmıştır. Enjeksiyon süresi, vida hızı ve basınç deneyler süresince sabit tutulmuştur. Sonuçlar char ilavesiyle kompozitin gerilme ve bükölme özelliklerinde artış göstermiştir. Ayrıca araştırmacılar küçük bir çekirdek kullanımının

gerilme ve bükülme özelliklerinde azalma, yoğun kabuk kullanımının ise biyokompozitin yüksek darbe dayanımına sahip olabileceğini öne sürmüşlerdir [89].

Williams ve arkadaşları yan ürün olarak keten lifinden aktif karbon üretimi ve piroliz proses koşullarının etkilerini çalışmışlardır. Keten lifi için 350°C'de %52, 900°C'de %55 sıvı ürün verimi bulunmuştur. Sıcaklık artışıyla birlikte char miktarında düşüş gözlenmiştir. 425°C ve 650°C sıcaklık aralığında gaz ürün verimi sabit kalmakla beraber 900°C'de artış göstermiştir. Sıvı fazı hapsetmek için bio-oil yoğunlaştırılarak alınmış, kalan char reaktörden uzaklaştırılmıştır. Deney boyunca yoğunlaşamayan gazlar gaz şırıngaları kullanılarak örneklenmiş ve gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Gaz üründe CO, CO₂, H₂ ve C₁-C₄ hidrokarbonlarının miktarı incelenmiştir [90].

Balcık-Canbolat ve arkadaşları karışım halinde tekstil fiber atıklarının pirolizini çalışmışlardır. Yaklaşık 600°C'de %49 sıvı ürün verimi bulmuşlardır.

Reed, Williams ve arkadaşları kenevir, keten, jüt, Hindistan cevizi lifi, abaka gibi beş adet doğal lifin pirolizini çalışmışlardır. Bu beş biyokütle tipinde nitrojen akışı altında 450°C'ye 2°C/dk ısıtma hızı ile sabit yataklı reaktörde piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Yüksek su içeriği ile en yüksek verim hidrokarbon sıvı ürüne aittir. Char ürün verimi jüt için %24,6 ve hindistan cevizi lifi için %34,4 arasında değişkenlik göstermiştir. Gaz ürün verimi %30'u geçmemiştir ve kompozisyonu CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₆, C₄'e kadar az miktarda diğer hidrokarbon gazlarından oluşmaktadır. Bu kompozisyonun biyokütleden elde edilen tipik bir pirogaz ile aynı olduğu görülmüştür [91].

Pirolizden elde edilen gaz ürün orta ısı değerli bir yakıt gazı olup, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir. Düşük sıcaklıklarda CO, CO₂, H₂O, daha yüksek sıcaklıklarda ise CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ gibi gazlar açığa çıkmaktadır.

Pirolizden elde edilen sıvı ürün ise su ve suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, biyo-yakıt olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir [92].

Biyo-yakıt hidrokarbonların üretilmesi için uzaklaştırılması gereken %35-40 oranında oksijen içermektedir. Sıvı veya buharların katalitik iyileştirmesiyle biyo-yakıt geleneksel bir rafineriye entegre edilebilecek daha yüksek kalitede ürünlere dönüştürülebilir. Biyo-yakıt sadece enerji elde etmek amaçlı kullanılmamaktadır, çok

sayıda kimyasal için de ciddi bir kaynak durumundadır. Fraksiyonlanmış biyo-yakıt hidrojen üretimi için kullanılabilir. Hidrojen, biyo-yakıtın hidrojen ve karbondioksit katalitik buhar reformu ile üretilmektedir.

Ayrıca iyileştirilmiş gaz ürün de ısı, güç, sentez gazı, metanol üretimi gibi farklı amaçlar için kullanılabilir [93].

Bu çalışmada keten lifinin pirolizi sonucunda yan ürün olarak elde edilen katı ürünün değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Polimer kompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyon çalışmalarının yapılması ile aynı zamanda bu kompozit malzemelerde katkı malzemesi olarak kullanılacak katı ürün de değerlendirilmiş olacaktır.

Literatürde biochar kullanılarak kompozitlerin hazırlanması ile ilgili çalışmaların sayısı oldukça azdır. Ayrıca havacılık sektörü için performans plastiklerinin kompozit malzeme oluşturmak üzere biyokütle gibi yenilenebilir, alternatif malzemelerle kullanılmasıyla ilgili eksiklik bulunmaktadır. Yapılan çalışmayla literatüre bu açıdan katkı sağlanacağı düşünülmüştür.

Polimer kompozit malzemelerin hazırlanmasıyla ilgili literatürde doğal lif katkılı, cam fiber katkılı, karbon fiber katkılı birçok çalışma bulunmaktadır. Özellikle poliamid malzemelerle polimer kompozit malzeme üretimi için cam fiber katkısı sıklıkla kullanılmıştır.

Bahsedilen katkı malzemelerinin dışında yenilenebilir ürünlerden elde edilen katı ürün katkılı polimer kompozitlerle ilgili literatürde çok fazla çalışma yer almamaktadır. Farklı biyokütle tiplerinin piroliz ile bozundurulması sonucu elde edilen katı ürünler polimer kompozit üretiminde kullanılmıştır. Fakat keten lifinin piroliz katı ürününün poliamid matris malzeme ile kompozit malzeme üretmek üzere etkileşimi ve proses parametrelerinin ürüne etkisi çalışılmamıştır. Ayrıca bu çalışmada yenilenebilir ürünlerden elde edilen katı ürünün yanısıra kompozit malzemeye karbon fiber de eklenerek etkileri gözlenmiştir. Karbon fiberin maliyeti de gözönünde bulundurularak katı ürünün karbon fiber yerine kullanılabilirliği, polimer kompozit malzemenin özelliklerine etkisi de çalışılmıştır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde hammaddelerin, hammaddelerin pirolizi ile elde edilen katı ürünlerin analizi, kompozit hazırlama tekniği ve elde edilen kompozit malzemelerin karakterizasyonu çalışmaları yapılmış ve sonuçları sunulmuştur.

7.1. Hammaddelerin Özellikleri

Bu çalışmada piroliz hammaddesi olarak kullanılan keten lifi örnekleri Belçika’da bulunan Procotex firmasından sağlanmıştır. Firmadan alınan keten lifi örneklerine piroliz işlemi uygulanmıştır.

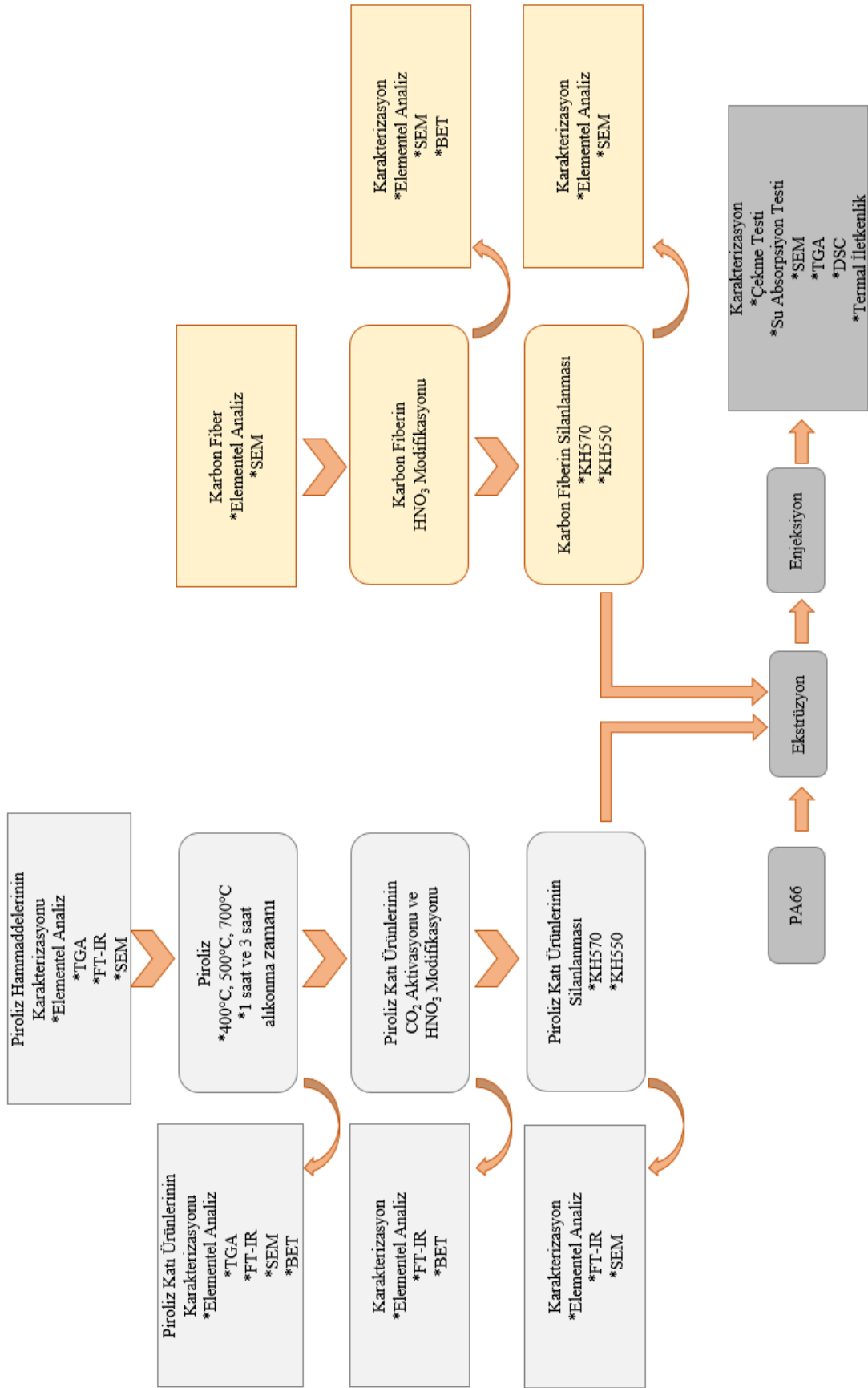
Deneysel çalışmalarda kullanılan bir diğer malzeme karbon fiberdir ve özellikleri Çizelge 7.1’de verilmiştir. Karbon fiber Dost Kimya’dan temin edilmiştir, malzeme Carbiso™ MF olarak ithal edilmiştir.

Çizelge 7.1. Karbon fiberin özellikleri

Özellik	Değer
Karbon fiber içeriği (%)	>95
Diğer fiber içeriği (%)	<5
Fiber çapı (µm)	7
Fiber uzunluğu (µm)	100
Yığın yoğunluğu (g/l)	400

Çalışmalarda polimer kompozitlerin hazırlanmasında matris malzeme olarak kullanılan, ekstrüzyon uygulamaları için uygun, granül haldeki PA66, Eurotec firmasından sağlanmıştır.

Gerçekleştirilen deneysel işlemlerin özeti Şekil 7.1’deki akım şemasında verilmiştir.



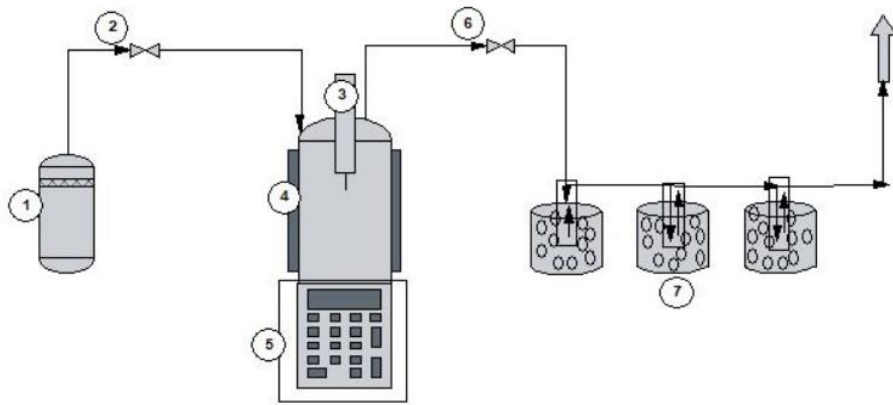
Şekil 7.1. Deneyisel işlemlerin akım şeması

7.2. Keten Lifi Hammaddelerinin Pirolizi

Hammaddelerin pirolizi Şekil 7.2’de görülen paslanmaz çelikten yapılmış sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Şekildeki deney düzeneği N₂ tüpü, vana, sıcaklık ölçer, fırın ve reaktör, kontrol ünitesi, reaktör çıkış borusu, sıvı ürün toplama treplerinden meydana gelmektedir. Isıl-çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmektedir. Deneylerde, kullanılacak keten lifi hammaddesi reaktör içerisine yerleştirilmiş, düzeneğin sıvı ürün toplama trepleriyle bağlantıları yapılmıştır. Sıvı ürün toplama trepleri yaklaşık 0°C’de su banyosuna yerleştirilmiştir. Denetleme panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızı ayarlanarak, piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra deney sonlandırılmış ve reaktör soğumaya alınmıştır. Piroliz süresince sürükleyici gaz olarak reaktöre azot gazı gönderilmiştir. Piroliz işleminin tamamlanmasının ardından belli bir süre beklenerek gaz çıkışının sona ermesi sağlanmıştır. Piroliz işlemi sonunda, bağlantılar sökülerek sıvı ürün toplama treplerine birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı, diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak alınmış, reaktörde kalan katı ürün ise doğrudan alınmıştır.

Deneysel çalışmalar keten lifi örnekleriyle sabit yataklı reaktörde 400, 500 ve 700°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı ile 1 saat ve 3 saat alıkonma zamanında gerçekleştirilmiştir.

Piroliz deneyi sonrası elde edilen ve kompozit hazırlığında kullanılacak katı ürün karakterizasyon çalışmaları için ayrılmıştır.



Şekil 7.2. Sabit yataklı piroliz deney düzeneği (1-N₂ tüpü, 2-vana, 3-sıcaklık ölçer, 4-fırın ve reaktör, 5-kontrol ünitesi, 6-reaktör çıkış borusu, 7-sıvı ürün toplama trepleri)

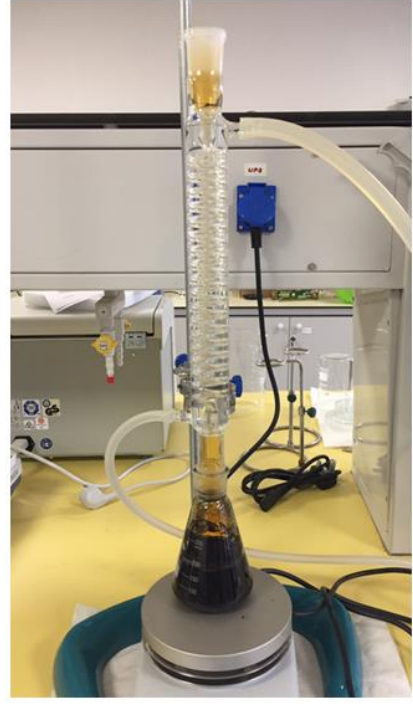
7.3. Fiziksel Aktivasyon

Piroliz ile hammaddeden elde edilen katı üründe fiziksel aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Hammadde piroliz reaktörüne yerleştirilmiş ve 700°C'ye kadar 10°C/dk hızla ısıtılmıştır. Reaktör sıcaklığı 700°C'ye ulaştığında 1 saat alıkonma süresi ile beklemeye alınmıştır. Alıkonma süresinin ilk 30 dakikasında sistemden azot gazı geçirilmiştir, ikinci 30 dakikalık periyotta azot gazı bağlantısı kesilerek sistemin karbondioksit gazı ile bağlantısı yapılmıştır. Örnekler 700°C sıcaklıkta, karbondioksit gazı ortamında piroliz sonrası 30 dakika süre ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. İşlemin tamamlanmasının ardından reaktörün soğumasıyla birlikte bağlantıları açılarak aktive edilmiş ürün alınmıştır.

7.4. HNO₃ (Nitrik Asit) Modifikasyonu

Piroliz katı ürünü ve karbon fibere fonksiyonel gruplar kazandırmak amacıyla fiziksel aktivasyonu sonrasında HNO₃ ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. İçeriğinde 60 ml HNO₃ bulunan % 40'lık 150 ml çözelti saf su ile hazırlanmıştır. 3 gram fiziksel olarak aktive edilen piroliz katı ürünü veya karbon fiber manyetik karıştırıcı ile sürekli olarak karıştırılan çözelti içerisine eklenmiş ve geri soğutucu altında ısıtılarak gaz çıkışı bitene kadar işleme devam edilmiştir. NO₂ gazının sistemden kahverengi gaz şeklinde uzaklaştığı gözlenmektedir. İşlem sonrasında örnek pH değeri nötral olana kadar yıkanmış ve daha sonra etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur [94].

Deney düzeneği ve deney süresince kahverengi NO₂ gaz çıkışının gözlemlendiği durum Şekil 7.3'de verilmiştir.



Şekil 7.3. HNO_3 modifikasyonu deney düzeneği

7.5. Silanlama İşlemi

Piroliz ile elde edilen char, fiziksel aktivasyon ve HNO_3 modifikasyonu ile elde edilen char, karbon fiber ve HNO_3 modifikasyonu ile elde edilen karbon fiber sonrasında silanlama işlemine tabi tutulmuştur. Silanlamanın etkisi bölüm 4.3.3'de tartışılmıştır. Silanlama işlemi için 4:1 oranında etanol ve saf su solüsyonu hazırlanmıştır. İçerisine katkı malzemesi olarak kullanılacak katı ürün veya karbon fiberin %3'ü oranında silan (KH570, KH550) eklenmiş ve sülfürik asit ile pH değeri 4-5 arasında olacak şekilde ayarlama yapılmıştır. Solüsyon manyetik karıştırıcıda 15 dakika kadar karıştırılmıştır, sonrasında içerisine katı ürün veya karbon fiber ilave edilmiş, karıştırma işlemine 1 saat süreyle manyetik karıştırıcıda devam edilmiştir. Sonrasında ultrasonik karıştırıcıda 30 dakika daha karıştırılmıştır. Örnek 110°C 'de 12 saat boyunca uçucuların uzaklaştırılması için etüve konmuştur. Etüvden çıkarılan örnek saf su ve metanol ile yıkanmıştır. Sonrasında örnek tekrar 110°C 'de 12 saat boyunca etüvde kurutulmuştur.

7.6. PA66 Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

Yapılan çalışmalarda polimer kompozitler ekstrüzyon yöntemi ile elde edilmiş ve sonrasında enjeksiyon kalıp ile şekillendirilmiştir. Hazırlanan örnekler için farklı parametre ve bileşimler Çizelge 7.2-7.8’de gösterilmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan fiberlerle ilgili kısaltmalar ise aşağıdaki gibidir.

CH: Char

CH[400,1]: 400°C sıcaklık ve 1 saat alıkonma zamanında piroliz ile elde edilen char

CH[500,1]: 500°C sıcaklık ve 1 saat alıkonma zamanında piroliz ile elde edilen char

CH[700,1]: 700°C sıcaklık ve 1 saat alıkonma zamanında piroliz ile elde edilen char

CH[500,3]: 500°C sıcaklık ve 3 saat alıkonma zamanında piroliz ile elde edilen char

CH[400,1]/KH570/3: %3 KH570 ile silanlanmış 400°C sıcaklık ve 1 saat alıkonma zamanında piroliz ile elde edilen char

CH[500,1]/KH570/3: %3 KH570 ile silanlanmış 500°C sıcaklık ve 1 saat alıkonma zamanında piroliz ile elde edilen char

CH[700,1]/KH570/3: %3 KH570 ile silanlanmış 700°C sıcaklık ve 1 saat alıkonma zamanında piroliz ile elde edilen char

CH[500,3]/KH570/3: %3 KH570 ile silanlanmış 500°C sıcaklık ve 3 saat alıkonma zamanında piroliz ile elde edilen char

CH[500,1]/KH570/1: %1 KH570 ile silanlanmış 500°C sıcaklık ve 1 saat alıkonma zamanında piroliz ile elde edilen char

CH[500,1]/KH570/5: %5 KH570 ile silanlanmış 500°C sıcaklık ve 1 saat alıkonma zamanında piroliz ile elde edilen char

CH[500,1]/KH550/3: %3 KH550 ile silanlanmış 500°C sıcaklık ve 1 saat alıkonma zamanında piroliz ile elde edilen char

CH[CO₂]: CO₂ aktivasyonu ile elde edilen char

CH[CO₂]/HNO₃: CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu ile elde edilen char

CH[CO₂]/HNO₃/KH550/3: %3 KH550 ile silanlanmış CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu ile elde edilen char

CF: Karbon fiber

CF/KH570/3: %3 KH570 ile silanlanmış karbon fiber

CF/KH550/3: %3 KH550 ile silanlanmış karbon fiber

CF/HNO₃: HNO₃ modifikasyonu ile elde edilen karbon fiber

CF/HNO₃/KH550/3: %3 KH550 ile silanlanmış HNO₃ modifikasyonu ile elde edilen karbon fiber

Çizelge 7.2. Keten lifi char ile PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında farklı piroliz alıkonma zamanı parametresi

Numune	Piroliz Sıcaklığı (°C)	Piroliz Alıkonma Zamanı (saat)	Silan Tipi	Silan Oranı (%)	Char Katkı Oranı (%)	Kısaltma
Keten lifi char katkılı PA66	500	1	KH570	3	10	PA66/CH[500,1]/KH570/3/10
Keten lifi char katkılı PA66	500	3	KH570	3	10	PA66/CH[500,3]/KH570/3/10

Çizelge 7.3. Keten lifi char ile PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında farklı piroliz sıcaklığı parametresi

Numune	Piroliz Sıcaklığı (°C)	Piroliz Alıkonma Zamanı (saat)	Silan Tipi	Silan Oranı (%)	Char Katkı Oranı (%)	Kısaltma
Keten lifi char katkılı PA66	400	1	KH570	3	10	PA66/CH[400,1]/KH570/3/10
Keten lifi char katkılı PA66	500	1	KH570	3	10	PA66/CH[500,1]/KH570/3/10
Keten lifi char katkılı PA66	700	1	KH570	3	10	PA66/CH[700,1]/KH570/3/10

Çizelge 7.4. Keten lifi char ile PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında farklı silan oranı parametresi

Numune	Piroliz Sıcaklığı (°C)	Piroliz Alıkonma Zamanı (saat)	Silan Tipi	Silan Oranı (%)	Char Katkı Oranı (%)	Kısaltma
Keten lifi char katkılı PA66	500	1	KH570	1	10	PA66/CH[500,1]/KH570/1/10
Keten lifi char katkılı PA66	500	1	KH570	3	10	PA66/CH[500,1]/KH570/3/10
Keten lifi char katkılı PA66	500	1	KH570	5	10	PA66/CH[500,1]/KH570/5/10

Çizelge 7.5. Keten lifi char ile PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında farklı silan tipi parametresi

Numune	Piroliz Sıcaklığı (°C)	Piroliz Alıkonma Zamanı (saat)	Silan Tipi	Silan Oranı (%)	Char Katkı Oranı (%)	Kısaltma
Keten lifi char katkılı PA66	500	1	KH570	3	10	PA66/CH[500,1]/KH570/3/10
Keten lifi char katkılı PA66	500	1	KH550	3	10	PA66/CH[500,1]/KH550/3/10

Çizelge 7.6. Karbon fiber ile PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında farklı silan tipi parametresi

Numune	Silan Tipi	Silan Oranı (%)	Karbon Fiber Katkı Oranı (%)	Kısaltma
Karbon fiber katkılı PA66	KH570	3	10	PA66/CF/KH570/3/10
Karbon fiber katkılı PA66	KH550	3	10	PA66/CF/KH550/3/10

Çizelge 7.7. %50 karbon fiber ve %50 keten lifi char ile PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında farklı katkı oranı parametresi

Numune	Silan Tipi	Silan Oranı (%)	Toplam Katkı Oranı (%)	Kısaltma
Karbon fiber ve char katkılı PA66	KH550	3	5	PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5
Karbon fiber ve char katkılı PA66	KH550	3	10	PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10

Çizelge 7.8. Karbon fiber, keten lifi char, %50 karbon fiber ve %50 keten lifi char katkılı PA66 kompozit malzemelerin hazırlanmasında modifikasyon parametresi

Numune	Katkı Maddesinde Modifikasyon	Silan Tipi	Silan Oranı (%)	Toplam Katkı Oranı (%)	Kısaltma
Keten lifi char katkılı PA66	CO ₂ -HNO ₃	KH550	3	10	PA66/CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3/10
Karbon fiber ve keten lifi char katkılı PA66	HNO ₃	KH550	3	10	PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10
Karbon fiber katkılı PA66	HNO ₃	KH550	3	10	PA66/CF/HNO ₃ /KH550/3/10

PA66 malzemesi işlemler öncesinde nemini gidermek amacıyla 80°C’de 12 saat süresince etüvde kurutulmuştur. Malzemenin içeriğindeki nemi gidermek çalışmaları olumsuz yönde etkilememesi açısından önemli bir ön işlem aşamasıdır.

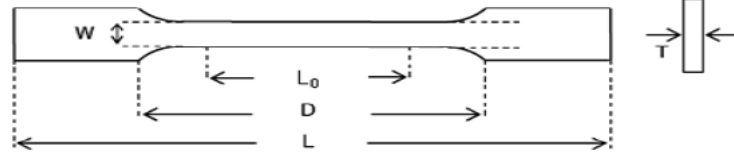
Ön işlemde geçirilerek nemi uzaklaştırılan PA66 malzemesi ve silanlama işlemine tabi tutulan katı ürün ve karbon fiber örnekleri mekanik olarak karıştırıldıktan sonra 30 gramlık karışımlar hazırlanarak ekstrüdere beslenmiştir. Ekstrüder sıcaklığı malzemenin akışkanlığına etki etmektedir. Homojen bir karışım elde edebilmek için sıcaklık tüm bölgelerde 260°C, dönme hızı ise 100 rpm olarak ayarlanmıştır. Kompozit örneklerinin hazırlanmasında laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder (Thermo Scientific Process 11) kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan ekstrüder Şekil 7.4’de verilmiştir.



Şekil 7.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan ekstrüder

Ekstrüderden çıkarılan örnekler soğuması için su banyosu içerisine alınmıştır ve daha sonra nemini kaybetmesi için 110 °C’de 12 saat etüvde kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan numuneler granül haline getirilmiştir. Granül numuneler 260 °C’ye ayarlanmış enjeksiyon kalıp cihazına beslenmiş ve kalıplara basılarak ISO 527-5A standartlarında dog bone olarak isimlendirilen numuneler hazırlanmıştır. Test numuneleri ile ilgili şekil ve ölçüleri sırasıyla aşağıdaki Şeki 7.5 ve Çizelge 7.9’da verilmiştir. Test numunelerini

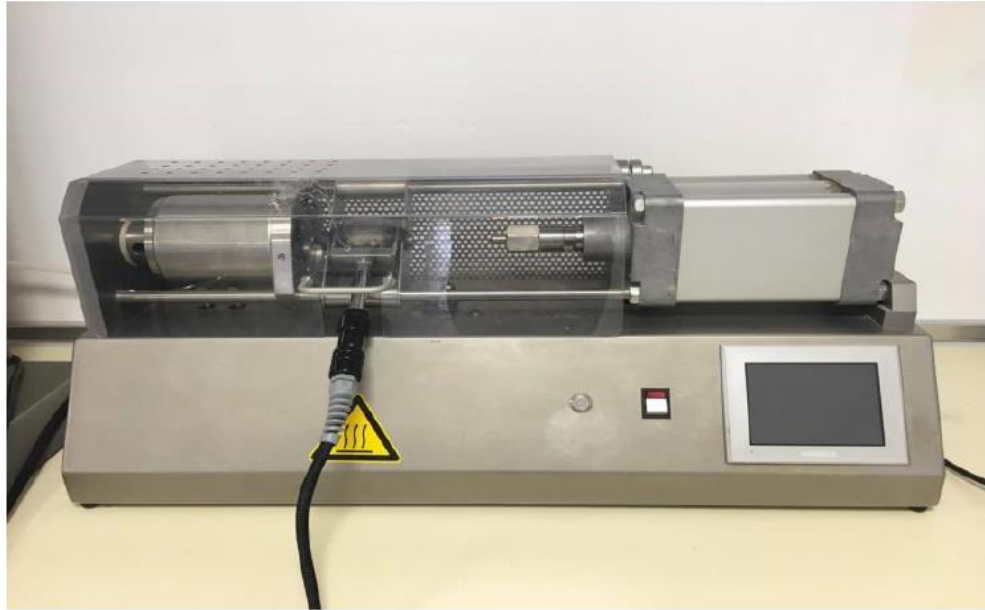
hazırlamak için kalıp sıcaklığı 50 °C'ye ayarlanırken şekillendirme işlemi 8 barlık basınç ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler esnasında kullanılan enjeksiyon cihazı ve numunelerin enjeksiyonu sonrasında basılarak çıkarıldığı kalıp sırasıyla Şekil 7.6 ve 7.7'de gösterilmektedir.



Şekil 7.5. Çekme testi örneği

Çizelge 7.9. Çekme testi örneğinin boyutları (ISO 527-5A)

Tanımlama	Ölçü (mm)
L-Toplam uzunluk	75,0
D-Uzaklık	50,0
L0-Uzunluk	30,0
W-Dar kısmın genişliği	4,0
T-Kalınlık	2,1



Şekil 7.6. Deneyler sırasında kullanılan enjeksiyon



Şekil 7.7. Enjeksiyon kalıbı

7.7. Elementel Analiz

Keten lifi hammaddelerinin, piroliz katı ürünlerinin, CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu sonrası, silanlama işlemi sonrası piroliz katı ürünlerinin, karbon fiberin, HNO₃ modifikasyonu ve silanlama işlemi sonrası karbon fiberin içeriğindeki karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla yapılan elementel analizde Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Flash Smart cihaz kullanılmıştır.

7.8. FT-IR Analizi

Hammaddelerin, piroliz katı ürünlerinin, CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu sonrası, silanlama işlemi sonrası piroliz katı ürünlerinin içeriğindeki fonksiyonel grupları belirlemek için FT-IR analizi yapılmıştır. Analizler Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'ndaki Nicolet marka IS10 model FTIR-ATR cihazıyla 4000-600 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

7.9. Yüzey Alanının Belirlenmesi

Piroliz katı ürünlerinin, CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu sonrası piroliz katı ürünlerinin, karbon fiberin, HNO₃ modifikasyonu sonrası karbon fiberin yüzey alanlarının belirlenmesi için Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Isıl Süreçler Laboratuvarı'nda bulunan Quantachrome TouchWin marka cihaz kullanılarak BET (Brunauer Emmet Teller) analizi yapılmıştır. Hazırlanan örnekler outgassing işlemi uygulanmış ve N₂ adsorpsiyon izotermi alınarak yüzey alanları hesaplanmıştır.

7.10. Termogravimetrik analizi (TGA)

Hammaddelerin, piroliz katı ürünlerinin, PA66 ve kompozit malzemelerin ısıl bozunma davranışlarını incelemek için termogravimetrik analizleri Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Linseis Thermowaage L81 termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Hammaddeler oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında, 100cm³/dk azot atmosferinde ısıtılmıştır.

7.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Hammaddelerin, piroliz katı ürünlerinin, CO₂ aktivasyonu-HNO₃ modifikasyonu ve silanlama işlemi sonrası piroliz katı ürününün, karbon fiberin, HNO₃ modifikasyonu ve silanlama işlemi sonrası karbon fiberin, PA66 ve kompozit malzemelerin morfolojik yapısını belirlemek amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss Supra 40V elektron mikroskop ile alınmıştır. Örneklerde platin kaplama gerçekleştirilmiştir, X700 ve X10000 büyütme oranlarında görüntü alınmıştır.

7.12. Çekme testi

PA66 ve hazırlanan kompozit numunelerin çekme testi Instron 5944 marka ve model cihazda gerçekleştirilmiştir. Örnekler cihaza çenelerden yerleştirilmiş ve test 5 mm/dakika çekme hızıyla gerçekleştirilmiştir. Farklı parametre ve kompozisyonlarda ISO 527-5A standartlarında hazırlanan 5 adet örnekte ölçüm yapılarak ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

7.13. Su absorpsiyon testi

PA66 ve kompozit örneklerin su absorplama kapasitesini belirleyebilmek amacıyla su absorpsiyon testi ASTM D570-98'e göre gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan numuneler 24 saat etüvde nemini kaybetmesi için bekletilmiş ve tartılmıştır, okunan değer m_1 olarak kaydedilmiştir. Daha sonra örnekler 24 saat distile su içerisinde bırakılmıştır. 24 saatin sonunda örnekler çıkarılarak kurulanmış ve tartılmıştır, okunan değer m_2 olarak kaydedilmiştir. Son olarak örnekler tekrar 24 saat boyunca etüvde nemini kaybetmek üzere bekletilmiş ve süre sonunda tartılmıştır, bu aşamada okunan değer m_3 olarak kaydedilmiştir. Örneklerin su absorpsiyonları ölçülen değerlere göre $(m_2-m_3)/m_1$ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır [65]. Denemelerde en az üç numunede test yapılarak bunların ortalamaları alınmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

7.14. Termal iletkenlik

PA66 ve kompozit örneklerinin termal iletkenlik ölçümleri C-Therm TCi marka termal iletkenlik cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz 0-10 W/mK arasında ısı iletkenlik ölçümleri yapabilmektedir. Hammadde ve farklı parametre ve bileşimlerde hazırlanan kompozit malzemelerden alınan örnekler enjeksiyon kalıp cihazında hazırlanmıştır, yaklaşık 25 mm çap ölçüsüne sahiptir. Örnekler cihaza yerleştirilmiş ve ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Cihazın çalışma prensibiyle ilgili detaylı bilgi bölüm 5.5'de verilmiştir.

7.15. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC analizleri DSC Q2000 – TA cihazında gerçekleştirilmiştir. 5-10 mg arasında hazırlanan numuneler standart pana yerleştirilip hava almayacak şekilde kapağı kendi özel aparatı kullanılarak kapatılmıştır. İçine numune koymadan aynı şekilde hazırlanan referans pan ile numune içeren pan aynı sıcaklıklarda tutulup, ısı akış hızı farkı ölçülerek ısı akışı-sıcaklık eğrileri elde edilmiştir. Ölçümler azot atmosferinde ısıtma-soğutma-ısıtma şeklinde gerçekleştirilmiştir. Analizlerde oda sıcaklığından 10 derece/dakika ısıtma hızıyla 300 dereceye kadar çıkılıp burada 2 dakika bekletildikten sonra aynı hızla oda sıcaklığına inilip 2 dakika bekletilip sonra yine 10 derece/dakika ısıtma hızıyla 300 dereceye çıkılmıştır.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu çalışmada keten lifi hammadde olarak kullanılmış ve sabit yataklı reaktörde piroliz işlemleri uygulanarak katı ürün (char) elde edilmiş ve çalışmanın bir aşamasından sonra da farklı yöntemlerle modifiye edilerek kullanılmıştır. Katı ürün ve polimer matris malzeme kompozit oluşturmak üzere ekstrüderden geçirilmiş ve enjeksiyon kalıpta şekillendirilmiştir. Deneylerin ikinci aşamasında ise karbon fiber katkı maddesi olarak kullanılarak aynı yöntemlerle kompozitler hazırlanmıştır. Elde edilen kompozit örneklerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Bu bölümde hammadde olarak kullanılan keten lifleri ve karbon fiber hammadde karakterizasyonu, piroliz çalışmaları sonucu elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu, modifikasyon çalışmaları ve modifikasyon sonrası elde edilen ürünlerin karakterizasyonu, kompozit örneklerin hazırlanması ve hazırlanan örneklerin karakterizasyonu sonuçları verilecektir.

8.1. Hammaddelerin Özellikleri

Çalışmalarda keten lifi hammaddelerinde karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

8.1.1. Keten lifi hammaddelerinin elementel analizi

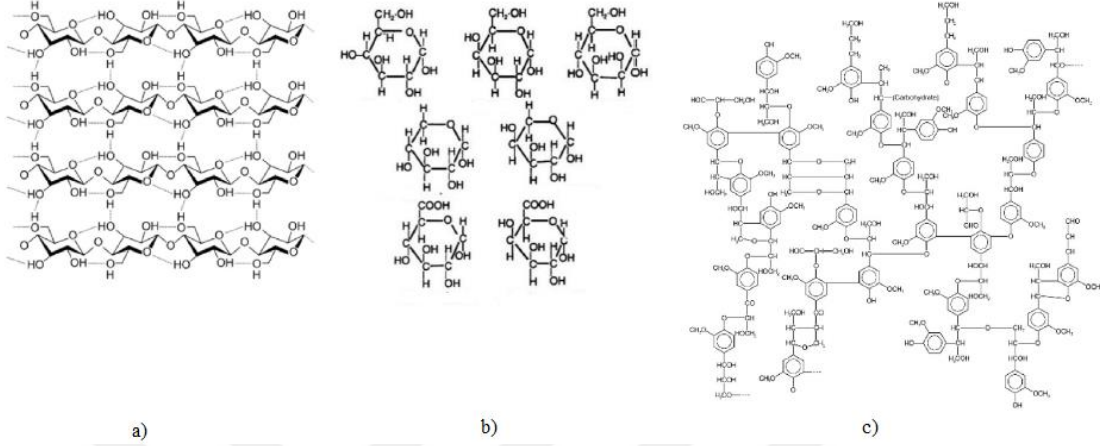
Keten lifi hammaddelerine ait elementel analiz sonuçları Çizelge 8.1’de verilmiştir. Hammaddenin elementel analiz sonuçları farklı lignoselülozik biyokütlelerin atomik karbon, hidrojen, azot, oksijen değerleriyle uyumludur [2]. Williams ve arkadaşları fiber biyokütle atığının fiziksel ve kimyasal aktivasyon ile pirolizini gerçekleştirdikleri çalışmada keten lifinin elementel analiz sonuçlarında sırasıyla %43,3 C, %6,5 H, %50,2 O olarak saptamışlardır [95]. Diğer bir taraftan keten, kenevir, kenaf en yüksek karbon içeriğine sahip fiberlerdir ve bu sebeple düşük sıcaklık karbonizasyon ve yavaş piroliz teknolojileri için uygundur ve biyokütle kaynağı olarak kullanım potansiyeli bulunmaktadır [96].

Lignoselülozik bir biyokütle olan keten lifinin içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin kimyasal yapılarına ait gösterimler Şekil 8.1’de verilmiştir.

Hammaddelere ait örneklerin elementel analiz sonuçları piroliz sonunda elde edilen char ve modifiye edilen char ürünlerle de ileriki bölümlerde karşılaştırılacaktır.

Çizelge 8.1. Keten lifi elementel analiz sonucu (%)

C	H	N	O
53,65	6,13	-	40,22

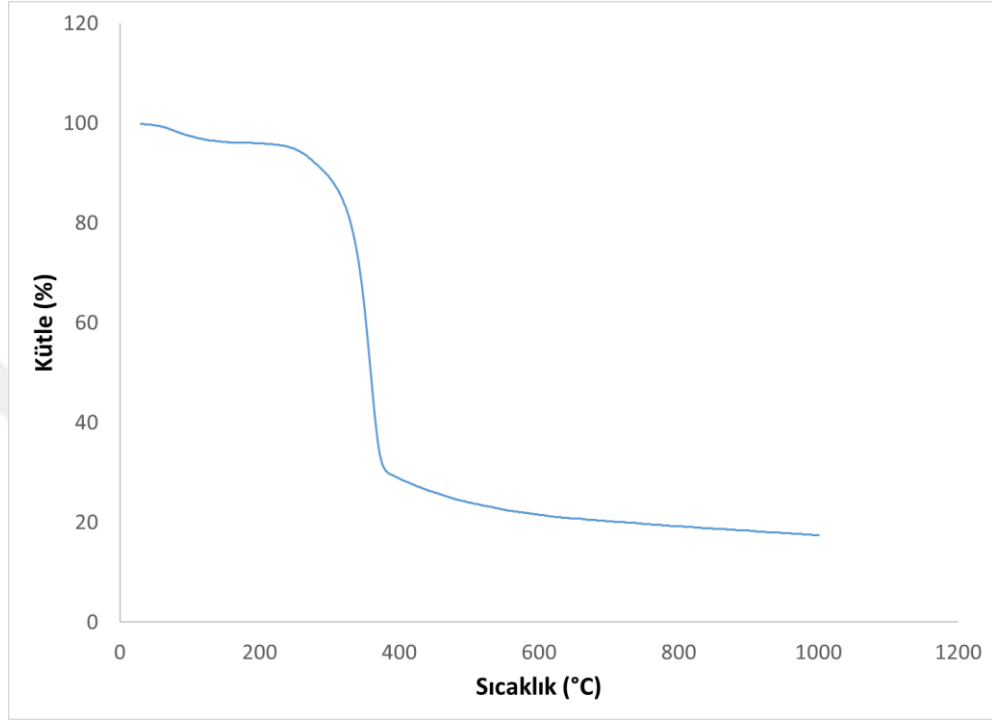


Şekil 8.1. Lignoselülozik biyokütle bileşenleri a) selüloz b) hemiselüloz c) lignin [2]

8.1.2. Keten lifi hammaddelerinin TG analizi

Hammaddelerin ısıl bozunma davranışı incelenmiştir (Şekil 8.2). Keten lifi için termogravimetrik analiz deneyleri 1000°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. 25 ile 145°C arasındaki ilk kütle kaybı bölgesi su absorpsiyonuna bağlıdır [96]. Biyokütlenin hemiselüloz, selüloz ve lignin bileşenlerinden oluştuğu kabul edilmektedir. Bu üç bileşenin ayrışma mekanizmaları farklılık göstermektedir. Piroliz süresince düşük sıcaklıklarda öncelikli olarak hemiselüloz bozunmaktadır, bu bozunmayı biraz daha yüksek sıcaklıklarla selüloz takip etmektedir. Son olarak daha geniş sıcaklık aralığında lignin bozunmaktadır. Bileşenlerin karakteristiğindeki farklılık biyokütlerde bulunan bu üç ayrı bileşenin dizilim ve yapısına bağlanmaktadır. Şekil 8.2'de görüldüğü gibi biyokütlerin bozunması yaklaşık 200°C'den hemen sonra başlamıştır. Hemiselülüzün bozunması yaklaşık 250°C'de başlamakta 350°C'de sona ermektedir. Selüloz ise yaklaşık 300°C'de bozunmaya başlamakta ve 400°C'de sona ermektedir. Ligninin bozunması ise 200-700°C gibi geniş bir aralıkta daha yavaş meydana gelmektedir [97,98]. Ayrıca ayrışma prosesi üç kademeli olarak da sınıflandırılabilir: başlangıçta yavaş fazı takip eden hızlı ve daha yavaş faz şeklindedir [99].

Doğal fiberler için benzer kütle kaybı ve TG davranışı gözlenmektedir. Bast fiberlerin ayrışma sıcaklıkları yaprak fiberlere göre daha düşüktür [96,100]. Keten lifine ait termal bozunma grafiği literatürle uyumludur [101].



Şekil 8.2. Keten lifi TGA sonucu

8.1.3. Keten lifi hammaddelerinin FT-IR analizi

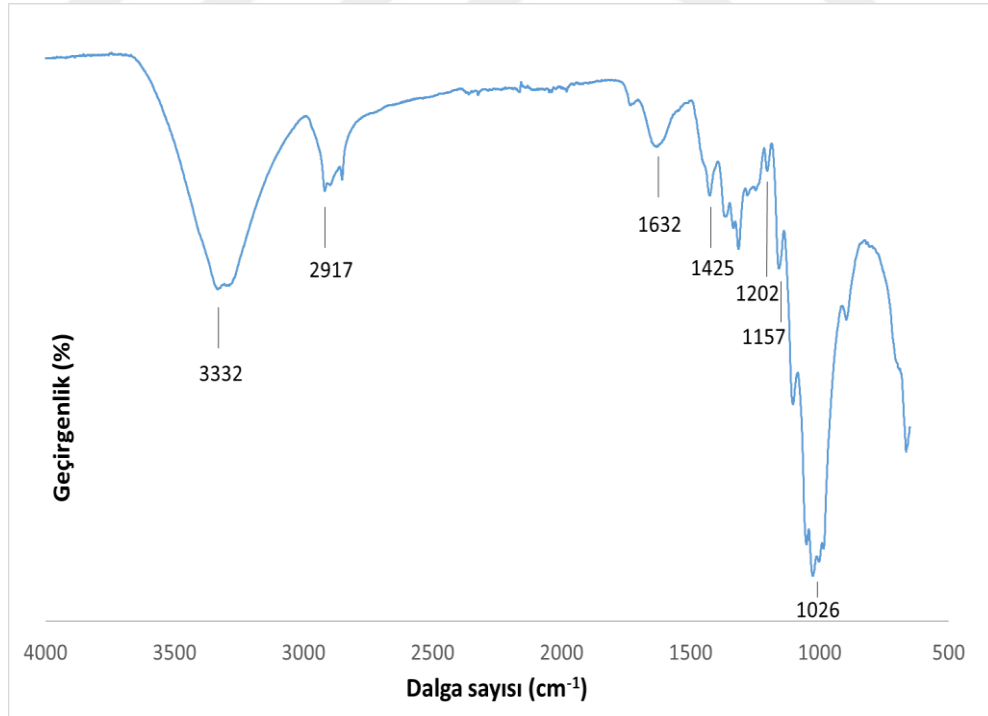
Şekil 8.3’de keten lifi hammaddelerine ait FT-IR spektrumları ve Çizelge 8.2’de FT-IR analiz sonuçları verilmiştir. Biyokütlenin içerdiği fonksiyonel gruplar lignoselülozik biyokütlelerde yapılan FT-IR analiz sonuçlarıyla benzerdir [102,103].

Analiz sonuçlarına göre 1425 cm^{-1} ve 1157 cm^{-1} ’de alifatik ve aromatik yapıların varlığı desteklenmektedir. Biyokütlenin Çizelge 8.2’de görüldüğü gibi O-H gerilim bandı, C-H gerilim bandı, C=C gerilim bandı, C-H bükülme bandı, düzlem dışı C-H bükülme bandı, C-O gerilim bandına ait fonksiyonel grupları içerdiği gözlenmektedir.

Keten lifi için; 3332 cm^{-1} ’de O-H gerilim bandı, 2917 cm^{-1} ’de C-H gerilim bandı, 1632 cm^{-1} ’de C=C gerilim bandı, 1425 cm^{-1} ’de C-H bükülme bandı, 1202 cm^{-1} ’de C-O gerilim bandı, 1157 cm^{-1} ’de düzlem dışı C-H bükülme bandı, 1026 cm^{-1} ’de C-O gerilim bandı görülmüştür [104].

Çizelge 8.2. Keten lifi FT-IR analiz sonucu

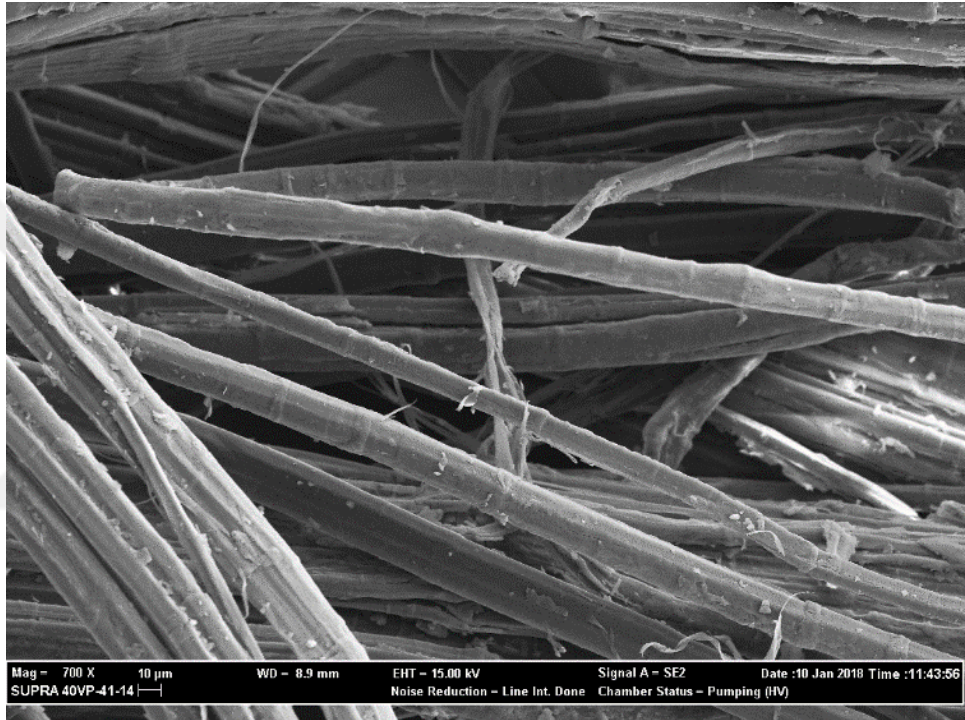
Dalga sayısı(cm^{-1})	Fonksiyonel grup	Atomik yapı ve gruplar	Keten lifi
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	3332
2950-2800	C-H gerilim bandı	Alifatik, olefinik ve aromatik yapılar	2917
1650-1600	C=C gerilim bandı	Olefinik yapılar	1632
1480-1420	C-H bükülme bandı	Alifatik yapılar	1425
1300-1200	C-O gerilim bandı	Doyurulmamış esterler	1202
1200-1000	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	1157
1060-1000	C-O gerilim bandı	Doyurulmamış eterler, birincil veya ikincil hidroksiller	1026



Şekil 8.3. Keten lifi FT-IR spektrumu

8.1.4. Keten lifi hammaddelerinin SEM analizi

Hammaddeye ait SEM görüntüsü Şekil 8.4’de verilmektedir. Hammaddenin gözenekli bir yapıya sahip olmadığı şekillerden de görülmektedir. Lifler birbirine fiber eksen boyunca doğal bir polimer olan lignin yardımıyla bağlanmış durumdadır. Keten lifi hammadde SEM görüntüsünde liflerin ayrık bir yapıda olduğu gözlenmektedir [105]. Liflerin birbirinden ayrık durumda olması ısı ve kütle aktarımı sınırlamalarını minimize ederek ısıl bozundurma’nın daha verimli gerçekleşmesini sağlar.



Şekil 8.4. Keten lifi SEM görüntüsü (700X)

8.2. Piroliz Katı Ürünlerinin Analizi

Piroliz çalışmaları sonucu elde edilen katı ürünlerin elementel, TGA, FT-IR, BET ve SEM analizleri yapılmış ve sonuçları bu bölümde açıklanmıştır.

8.2.1. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi

Çizelge 8.3.’de keten lifi hammaddelerinin 500°C’de 1 saat ve 3 saat piroliz alıkonma zamanında elementel analiz sonuçları verilmektedir. Keten lifi char için karbon oranı hammaddeye kıyasla daha yüksektir. Bu durum ayrık yapıdaki keten lifinin yapısındaki uçucu maddelerin piroliz esnasında yapıyı kolaylıkla terk ederek geriye karbonca zengin katı ürünün kalmasıyla açıklanabilir. Keten lifi için 3 saat

alikonma zamanında piroliz ile elde edilen katı ürünlerin karbon içeriği 1 saat alikonma zamanında piroliz ile elde edilen katı ürünlerin karbon içeriğinden daha fazla saptanmıştır. Alikonma zamanının artmasıyla birlikte ikincil reaksiyonlar desteklenmiş ve charlaşma reaksiyonları ön plana çıkmıştır.

Çizelge 8.3. Keten lifi, CH[500,1] ve CH[500,3] numunelerinin elementel analiz sonuçları (%)

Numune	C	H	N	O
Keten lifi	53,65	6,13	-	40,22
CH[500,1]	81,60	2,91	-	15,49
CH[500,3]	82,20	2,58	-	15,22

Çizelge 8.4’de farklı sıcaklıklarda (400°C, 500°C, 700°C) piroliz ile elde edilen keten lifi katı ürünlerine ait elementel analiz sonuçları verilmiştir. Beklendiği üzere düşük sıcaklıklarda karbon içeriği düşük katı ürünler elde edilirken sıcaklığın yükselmesiyle birlikte uçucuların uzaklaşmasına bağlı olarak karbon içeriğinde artış gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda hidrojen ve oksijen içeriğinin azalması biyokütle yapısındaki bağların parçalanması ve kırılmasıyla ilgilidir. Sıcaklık yükseldikçe, H/C ve O/C atomik oranları katı ürünün giderek daha fazla aromatik ve karbonlu hale geldiğini göstererek azalmaktadır. O/C en düşük değeri 700°C’de iken, O/C en yüksek değeri 400°C’de gözlenmektedir [106].

Çizelge 8.4. Keten lifi, CH[400,1], CH[500,1] ve CH[700,1] numunelerinin elementel analiz sonuçları (%)

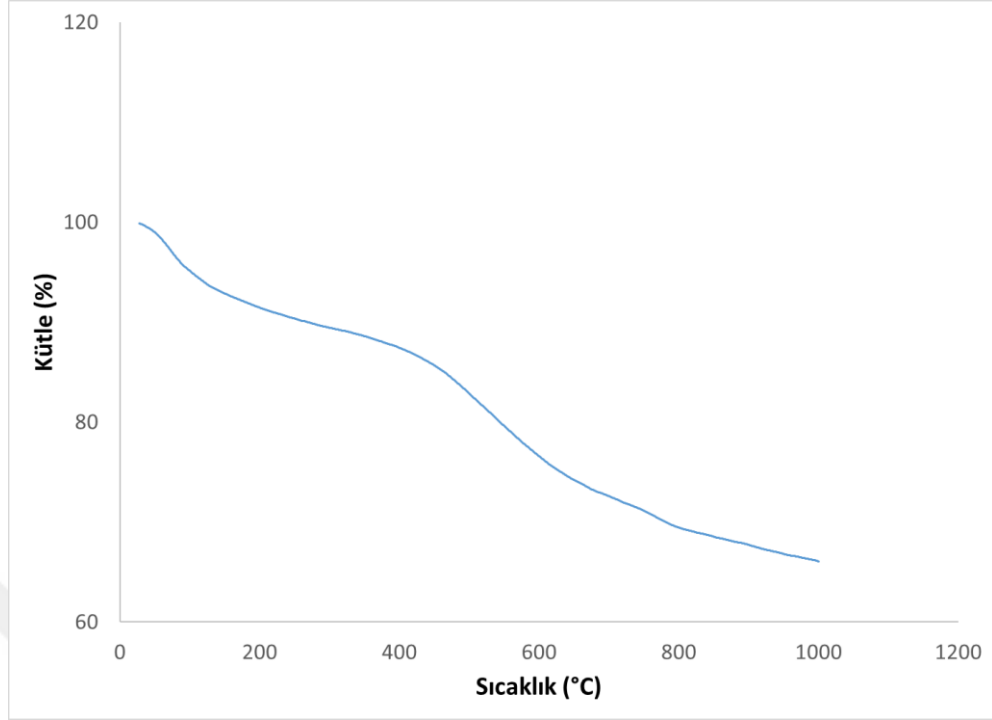
Numune	C	H	N	O	H/C	O/C
Keten lifi	53,65	6,13	-	40,22	0,11	0,75
CH[400,1]	74,89	4,21	-	20,90	0,06	0,28
CH[500,1]	81,60	2,91	-	15,49	0,04	0,19
CH[700,1]	83,51	1,24	-	15,25	0,01	0,18

8.2.2. Piroliz katı ürünlerinin TG analizi

Şekil 8.5’de keten lifi katı ürünü için ısıl bozunma davranışıyla ilgili olarak TG grafiği görülmektedir. Keten lifi katı ürününde hammaddeye kıyasla ilk bozunmaya

başladığı sıcaklığın daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum piroliz sonrasında oluşan katı üründe termal kararlığın artmasıyla açıklanabilir. Literatürde doğal elyafların termal bozunmasının 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uçucu madde üretimiyle sonuçlanabileceği belirtilmiştir. Bu durum mekanik özellikleri daha düşük gözenekli lif katkı polimer kompozitlerin uygun şekilde üretilmesiyle açıklanabilmektedir. Liflerin termal stabilitesini arttırmak ve dolayısıyla daha iyi performansa sahip polimer kompozitlerin üretilebilmesi için çalışmalar devam etmektedir. Böylece doğal lif uygulama alanlarının genişletilmesi amaçlanmaktadır. Bu sebeple termal kararlılığı yüksek ürünlerin polimer kompozit üretiminde kullanılması önem kazanmaktadır [107].

Katı ürünün TG profiline göre 100°C'ye kadar fiziksel olarak adsorbe edilmiş suyun uzaklaşmasına bağlı kütle kaybı meydana gelmiştir. 100°C ve 300°C arasındaki kayıp selülozla takip eden hemiselülozun bozunmasına bağlıdır. TG eğrisine göre biochar için en fazla kütle kaybı 300°C civarında başlamıştır. Bu durum katı ürünün hala bozunmamış selüloz ve lignin içeriğine sahip olduğunu göstermektedir. Yaklaşık 400°C'de bütün selüloz yoğunlaşabilen buharlar ve yoğunlaşamayan gazlara dönüşmüştür. Kütle yüzdesinin daha ileri düşme eğilimi sıcaklığın 600°C'ye yükselmesiyle ligninin bozunmasına bağlı olarak devam etmektedir. Ligninin bozunması 169°C yakınlarında başlamasına rağmen daha yavaş ve stabil durumda 900°C'ye kadar devam etmektedir [108].

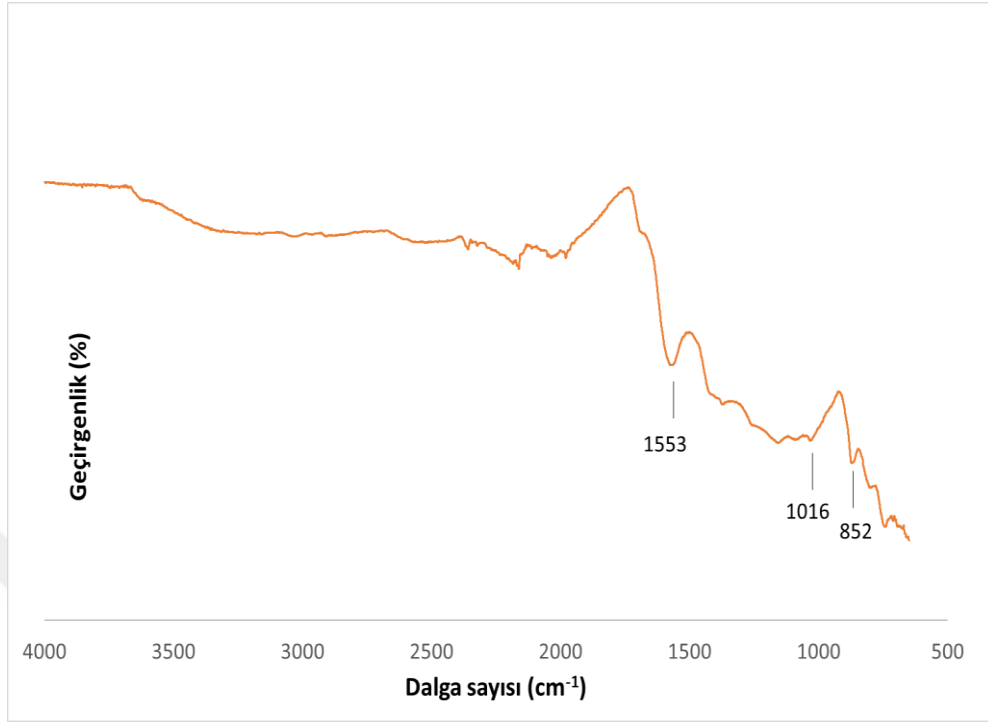


Şekil 8.5. CH[500,1] numunesinin TGA termogramı

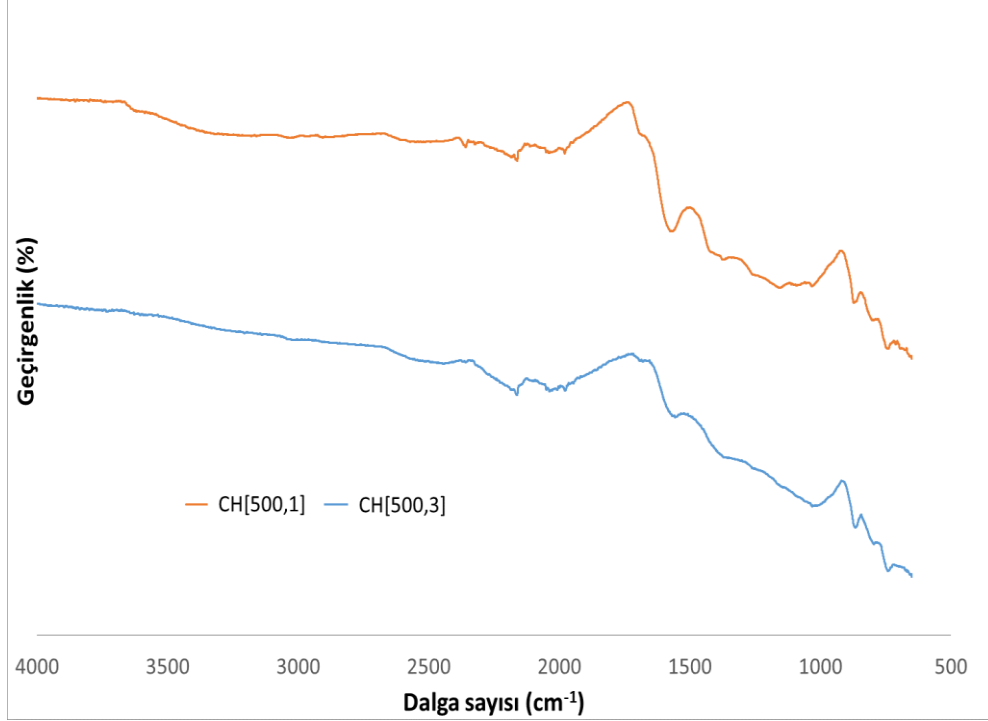
8.2.3. Piroliz katı ürünlerinin FT-IR analizi

Keten lifi katı ürününe ait FT-IR spektrumu Şekil 8.6'da verilmiştir. Hammadde (Şekil 8.3) ve katı ürüne ait FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında farklılık gözlenmektedir. Katı ürüne ait FT-IR spektrumunda piroliz süresince aromatik yapıların ($1200-1000\text{ cm}^{-1}$) kırılarak karbon ağırlıklı katı ürünün oluşumuyla birlikte $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ 'deki O-H titreşim bandı görülememektedir [109]. Bu bulgu elementel analiz ile de uyum içerisinde. Katı ürünündeki oksijen miktarı hammaddeye göre oldukça azalmıştır.

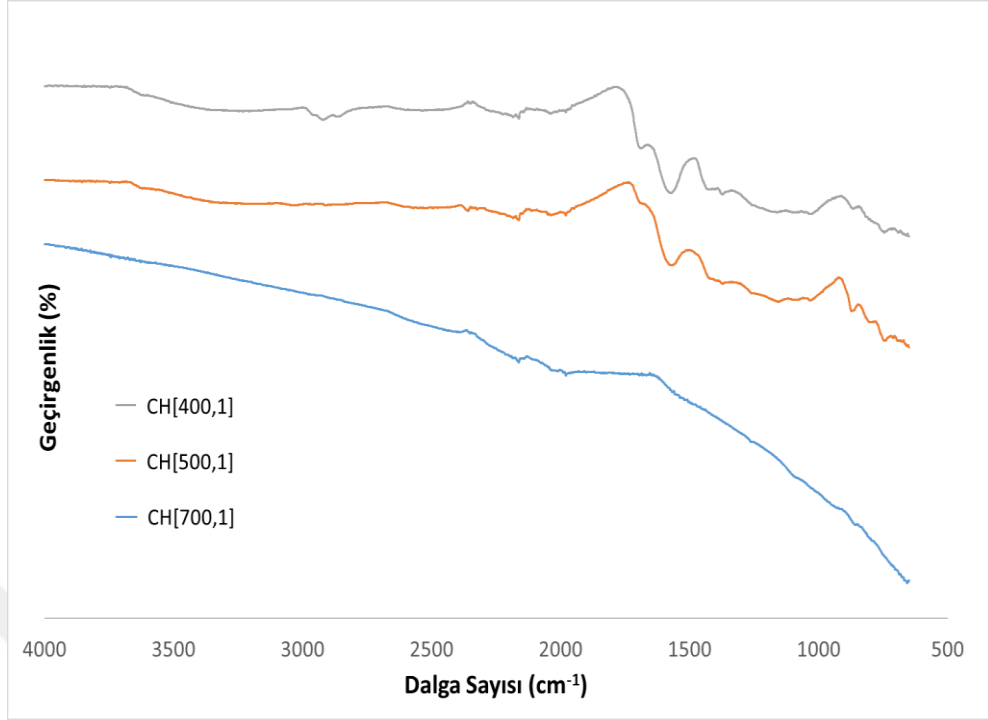
Şekil 8.7'de farklı alıkonma zamanlarında (1 saat ve 3 saat) piroliz işlemi ile elde edilen keten lifi katı ürününe ait FT-IR spektrumu gözlenmektedir. Şekil 8.8 ise farklı sıcaklıklarda (400°C , 500°C , 700°C) piroliz ile elde edilen keten lifi katı ürününe ait FT-IR spektrumunu içermektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte 700°C 'ye ulaşıldığında ve alıkonma zamanı arttırıldığında uçucuların uzaklaşması ve karbon ağırlıklı katı ürün oluşumuyla birlikte fonksiyonel grupların azaldığı gözlenmektedir. 700°C için FT-IR spektrumu 400°C ve 500°C 'ye kıyasla az sayıda fonksiyonel grup içeriğinden dolayı daha düz bir spektrum göstermektedir. 500°C ve 1 saat alıkonma zamanında elde edilen piroliz katı ürünü için 1553 cm^{-1} 'de C=C gerilim bandı, 1016 cm^{-1} 'de karboksilik asit, alkol ve esterlerdeki C-O gerilim bandı, 852 cm^{-1} 'de =C-H bükülme bandı fonksiyonel grup içeriği gözlenmiştir [100].



Şekil 8.6. CH[500,1] numunesinin FT-IR spektrumu



Şekil 8.7. CH[500,1] ve CH[500,3] numunelerinin FT-IR spektrumu



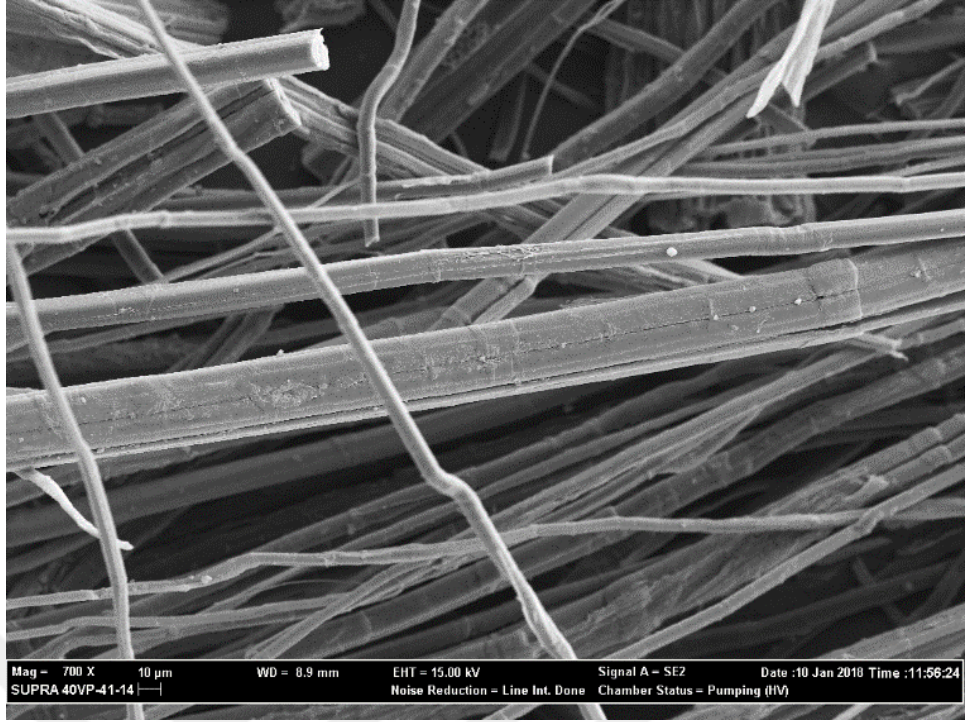
Şekil 8.8. CH[400,1], CH[500,1] ve CH[700,1] numunelerinin FT-IR spektrumu

8.2.4. Piroliz katı ürünlerinin BET analizi

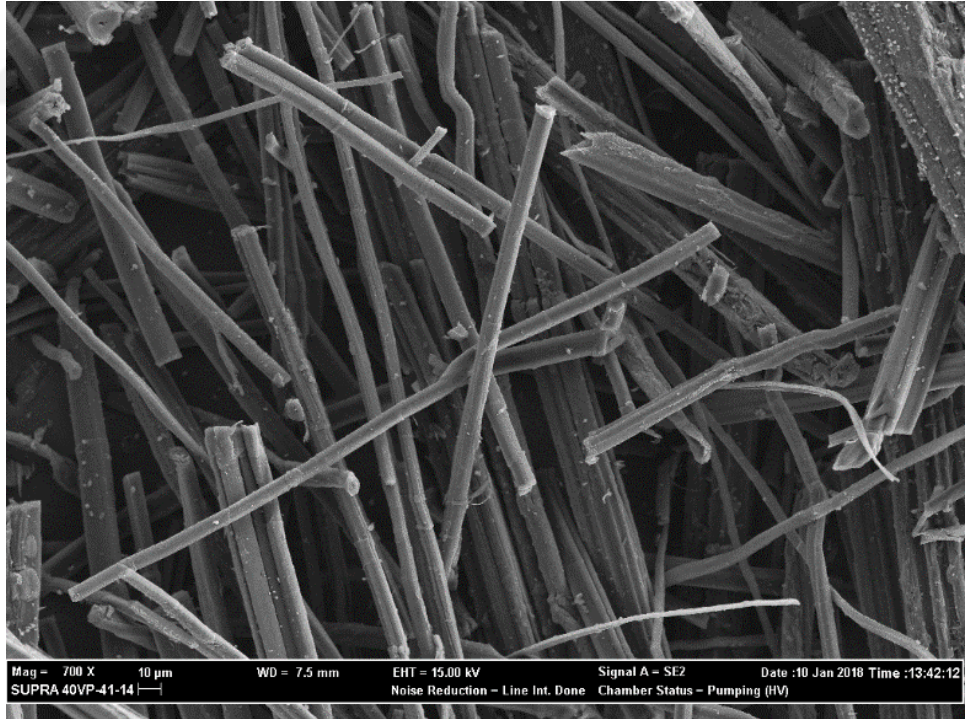
Piroliz sonucunda elde edilen katı ürün gözenekli yapıya sahip değildir ve yüzey alanı ölçümünde de 10,12 m²/g ile düşük bir değer gözlenmiştir.

8.2.5. Piroliz katı ürünlerinin SEM analizi

Şekil 8.9’da 500°C’de piroliz ile elde edilen katı ürünlerin morfolojik görüntüleri görülmektedir. Şekil 8.10’da ise farklı alıkonma zamanı (3 saat) piroliz ile elde edilen katı ürünlere ait SEM fotoğrafları görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde piroliz işlemi süresince uygulanan ısı işlem ile birlikte bütünleşik yapıdaki liflerde ayrılma gözlemlendiği söylenebilir. Piroliz esnasında sıcaklığın yükselmesiyle birlikte uçucu maddeler yapıdan uzaklaşmakta ve piroliz reaksiyonları gerçekleşmektedir. Bu durum morfolojik yapıdaki farklılık ile liflerin birbirinden uzaklaşması şeklinde SEM görüntülerinde de gözlenebilmektedir.



Şekil 8.9. CH[500,1] numunesinin SEM görüntüsü (700X)



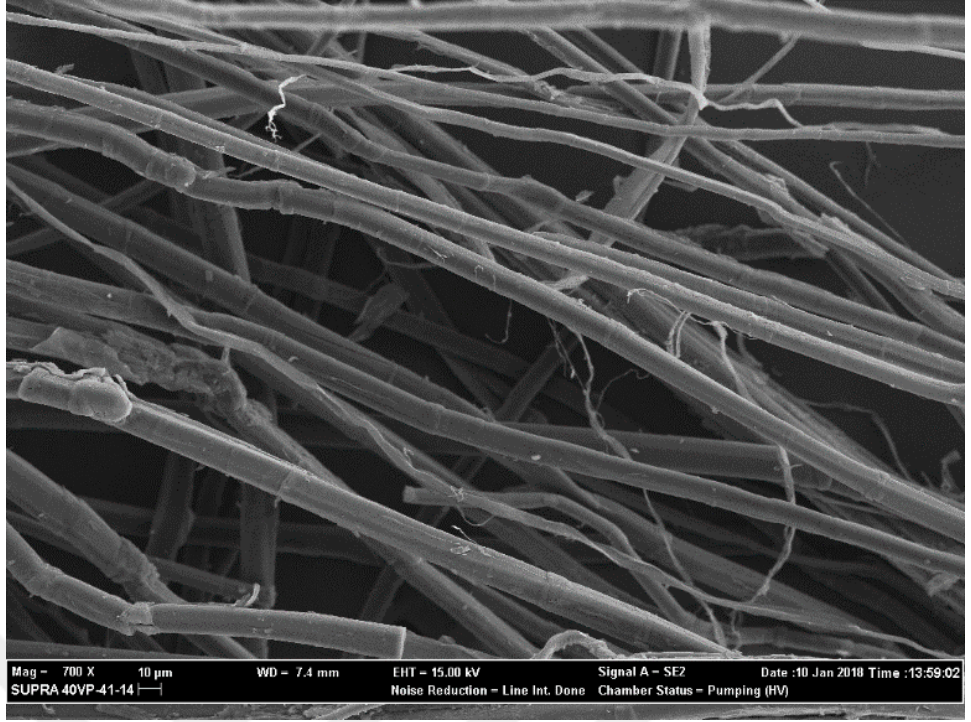
Şekil 8.10. CH[500,3] numunesinin SEM görüntüsü (700X)

Şekil 8.11’de ise 1 saat alıkonma zamanında ve farklı piroliz sıcaklıklarında (400°C, 700°C) elde edilen katı ürünlere ait SEM fotoğrafları görülmektedir. Pirolizde uygulanan sıcaklık ile liflerin ayrıldığı ve sıcaklık artışıyla birlikte yapısal ayrılmaların

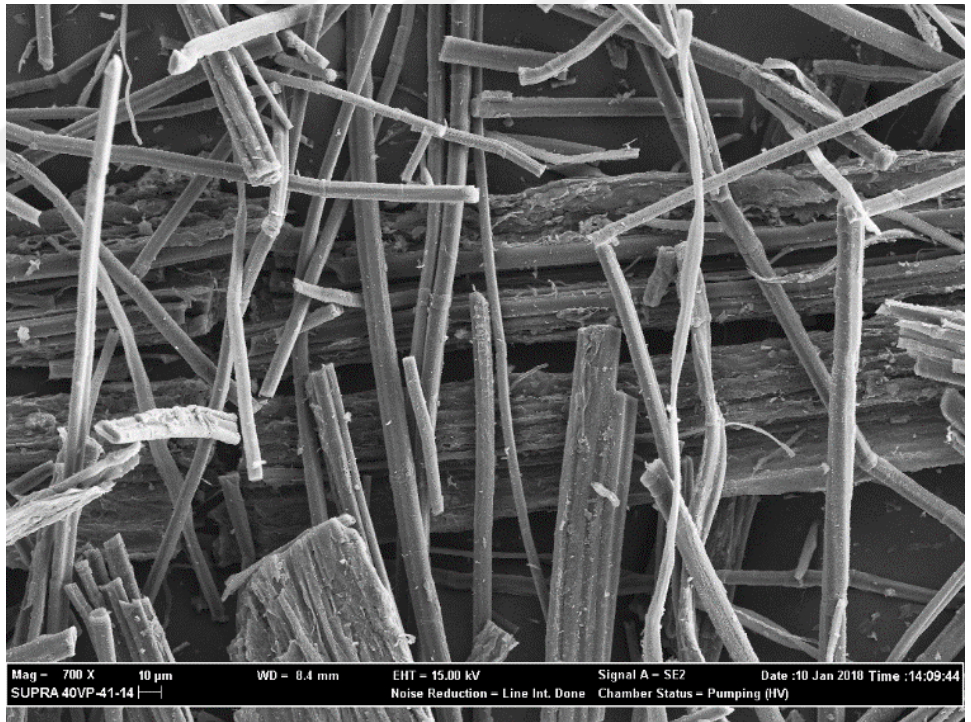
arttığı gözlenmiştir. 700°C’de elde edilen karbon ağırlıklı piroliz katı ürününde lif yapısı daha belirginleşmekle birlikte liflerde kopma meydana gelmiştir.

Piroliz işlemi süresince uygulanan sıcaklığın artmasıyla birlikte malzemenin uçucu bileşenlerini kaybetmesine bağlı olarak morfolojik yapıda değişiklikler gözlenmeye başlamıştır. Sıcaklık artışıyla birlikte farklı uçucuların dereceli olarak salınımı gerçekleşmektedir. Zayıflayan bazı noktalarda ise kopmalar meydana gelmiştir. Morfolojik yapıda liflerdeki ayrılmalar gerçekleşen plastik deformasyon boyunca uçucuların oluşması ve salınımı, ikincil reaksiyonların önem kazanmasıyla açıklanabilir. Pirolizde sıcaklığın yükselmesi ve uçucuların salınımıyla birlikte iç basınçta önemli değişimler oluşmakta ve morfolojik yapı daha açık bir hale gelmektedir [110,111].





a)



b)

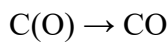
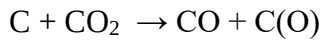
Şekil 8.11. CH[400,1] ve CH[700,1] numunelerinin SEM görüntüleri (700X) a) CH[400,1] b) CH[700,1]

8.3. Keten Lifinde CO₂ Aktivasyonu ve HNO₃ Modifikasyonu ile Elde Edilen Katı Ürünlerin Analizi

Piroliz katı ürününe gözenekli bir yapı ve fonksiyonel gruplar kazandırmak amacı ile CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu uygulanmıştır.

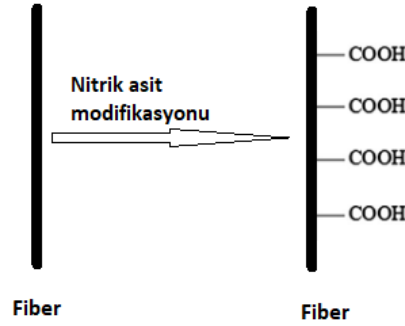
8.3.1. Keten lifinde CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu ile elde edilen katı ürünlerin elementel analizi

Çizelge 8.5’de keten lifinde CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu sonrası elde edilen ürününün elementel analiz sonuçları görülmektedir. CO₂ atmosferinde azot atmosferine kıyasla katı ürün içerisindeki karbon miktarı artış göstermiştir. Katı ürün içerisindeki hidrojen ve oksijen miktarı karbon miktarındaki artışa bağlı olarak azalmıştır. Artan karbon ve azalan hidrojen, oksijen yüzdelerinin bir nedeni azot ortamındaki deneylerin daha düşük sıcaklıkta, CO₂ ortamı deneylerinin ise daha yüksek sıcaklıkta (700°C) yürütülmüş olmasıdır. Yüksek sıcaklık karbonizasyon derecesini hızlandırmaktadır. Reaktörde piroliz süresince katı ürünün aromatikleşmesi hafif moleküler yoğunlaşmayan hidrokarbonların, H₂ gazının uzaklaşması ve katı ürünlerdeki hidrojen içeriğinin azalmasıyla sonuçlanmıştır [112]. CO₂ gazı, yüksek sıcaklıklarda yüzeyin kontrollü olarak gazlaşmasına sebep olmaktadır. Bu durum yeni gözeneklerin oluşması ve yüzey alanının artması ile sonuçlanmaktadır. Yüzeyde gerçekleşen reaksiyon karbonlu yüzey ve CO₂ arasında kısmi bir oksidasyon tepkimesidir ve aşağıdaki şekilde ifade edilebilir, C(O) yüzeyde adsorplanan oksijeni temsil etmektedir [113].



CO₂ ile aktive edilmiş katı üründe HNO₃ modifikasyonu sonrası ise karbon yüzdesinde azalma görülürken oksijen oranında bir miktar artış gözlenmektedir. Oksijen içeren fonksiyonel grupların artmasını destekleyecek şekilde karbon yüzdesi %81,60’dan %76,45’e düşerken oksijen oranı %15,49’dan %16,45’e yükselmiştir. HNO₃ ile modifikasyonu yapılan örneklerde oksijen, hidrojen ve azot yüzdelerinin oksitlenmemiş numuneye göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarında gözlenen bu farklılık oksidasyon işleminin bir sonucu olarak oksitlenmiş karbon yüzeyleri üzerinde yüksek yoğunlukta asidik oksijen gruplarının varlığı ile açıklanabilmektedir [114].

HNO_3 modifikasyonu ile birlikte yapıya hidrofilik asidik fonksiyonel gruplar kazandırılmaktadır ve örnek bir reaksiyon gösterimi Şekil 8.12'deki gibidir.



Şekil 8.12 Fiberin HNO_3 ile modifikasyonu [115]

Çizelge 8.5. $\text{CH}[500,1]$, $\text{CH}[\text{CO}_2]$ ve $\text{CH}[\text{CO}_2]/\text{HNO}_3$ numunelerinin elementel analizi sonuçları (%)

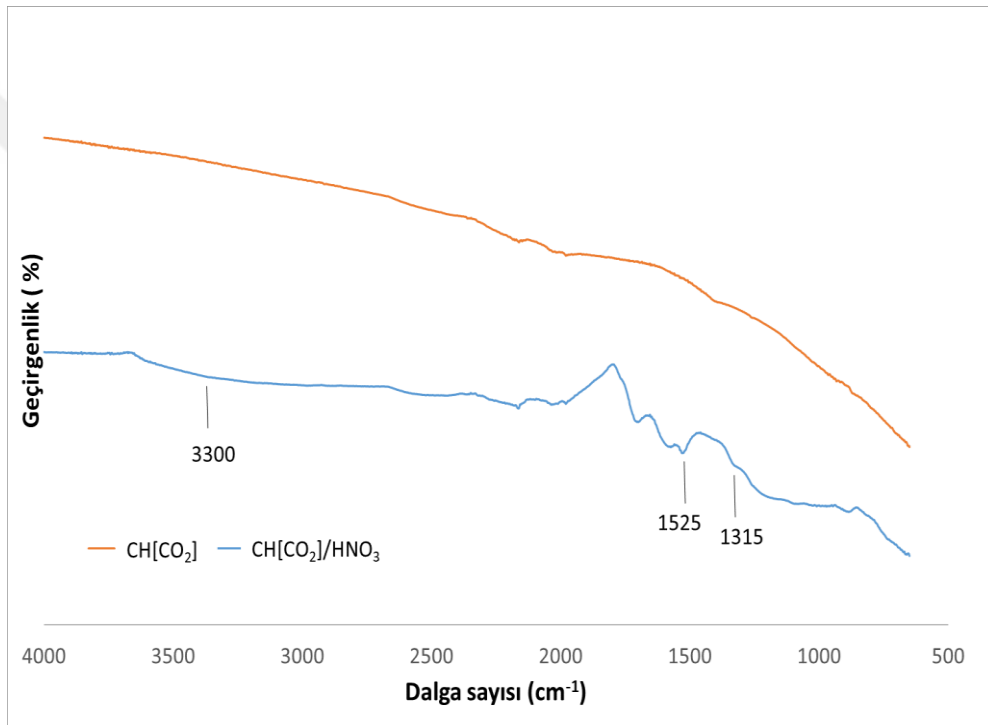
Numune	C	H	N	O
$\text{CH}[500,1]$	81,60	2,91	-	15,49
$\text{CH}[\text{CO}_2]$	82,64	1,71	-	15,65
$\text{CH}[\text{CO}_2]/\text{HNO}_3$	76,45	3,34	3,76	16,45

8.3.2. Keten lifinde CO_2 aktivasyonu ve HNO_3 modifikasyonu ile elde edilen katı ürünlerin FT-IR analizi

Şekil 8.13'de CO_2 aktivasyonu ve HNO_3 modifikasyonu sonrası elde edilen örneğe ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı görülmektedir. Modifiye edilmiş katı ürün örnekleri kıyaslandığında farklılık gözlenmektedir. Modifiye edilmiş katı ürününde $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında görülen zayıf pik OH grubu içeriğine işaret etmektedir ve yüzeyin oksitlendiğini desteklemektedir. 700°C 'de CO_2 aktivasyonu ile elde edilen keten lifi katı ürününe ait FT-IR spektumunda karbon ağırlıklı yapının oluşumuna bağlı olarak fonksiyonel grupların azaldığı gözlenmektedir. CO_2 aktivasyonu ile elde edilen katı ürünün HNO_3 ile modifikasyonu sonrası OH grubunun varlığından kaynaklanan $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ bant aralığındaki pik az da olsa gözlenmiştir. Bu fonksiyonel grup silanlama için bağlanmayı arttırmada olumlu etki yaratmasından dolayı yapıda istenir.

HNO_3 ile modifikasyon katı ürüne yeni fonksiyonel gruplarının dahil olmasını sağlamıştır. Bunlar 1525 cm^{-1} ve 1315 cm^{-1} 'de simetrik ve asimetrik N-O gerilme pikleridir. HNO_3 ile işlem süresince, yoğunlaşma reaksiyonu ile katı ürün karbon yapısına nitro fonksiyonel gruplar eklenir. İşlem esnasında reaksiyonun ekzotermik

doğasından kahverengi NO₂ (azot dioksit) gaz çıkışı gözlenmiştir. Katı ürünün oksitlenebilmesi için HNO₃ ile işlem yöntemi etkilidir. Andrew ve arkadaşları HNO₃-H₂SO₄ karışımıyla fiber katı ürününde yaptıkları çalışmada benzer FT-IR sonuçları bulmuştur. 1535 cm⁻¹ ve 1338 cm⁻¹'de simetrik ve asimetrik N-O gerilme piki oluşumunu gözlemişlerdir [116]. Bu fonksiyonel grupların yapıda bulunması fiber malzemeyi matrisle uyumlu hale getirerek katkı malzemesi olarak kullanılan fiberle matris arasındaki bağlanmayı güçlendirmekte ve mekanik özelliklerin gelişmesini sağlamaktadır.



Şekil 8.13. CH[CO₂], CH[CO₂]/HNO₃ numunelerinin FT-IR spektrumu

8.3.3. Keten lifinde CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu ile elde edilen katı ürünlerin yüzey alanlarının belirlenmesi

Çizelge 8.6'da piroliz ile elde edilen katı ürün, CO₂ ile aktivasyonu yapılan katı ürün, CO₂ ile aktivasyonu ve sonrasında HNO₃ ile modifiye edilmiş katı ürün için BET yüzey alanı sonuçları karşılaştırmalı verilmiştir. CO₂ ile aktivasyonu yapılan katı üründe BET yüzey alanının önemli oranda arttığı gözlenmiştir, ölçüm değeri 304,49 m²/g olarak kaydedilmiştir. CO₂ aktivasyonu 700°C'de gerçekleştirildiği için aktivasyon işleminde sıcaklığın etkisi de rol almıştır. Aktivasyon işleminden sonra HNO₃ ile modifikasyonu gerçekleştirilen numunede yüzey alanı ölçüm değeri 393,28 m²/g'a

yükselmiştir. BET yüzey alanı ölçüm değerinde aktivasyonu yapılan örneğe göre bir miktar artış olmakla birlikte, HNO_3 modifikasyonunun daha çok yüzeyde fonksiyonel grup oluşturmakla ilgili olduğu söylenebilir.

Çizelge 8.6. $\text{CH}[500,1]$, $\text{CH}[\text{CO}_2]$ ve $\text{CH}[\text{CO}_2]/\text{HNO}_3$ numunelerinin yüzey alanları

Numune	BET yüzey alanı (m^2/g)
CH/500/1	10,12
CH[CO_2]	304,49
CH[CO_2] HNO_3	393,28

Yüksek sıcaklık, ayrışma/pirolitik reaksiyonlara bağlı olarak oluşan piroliz ürün miktarındaki artışla birlikte, CO_2 ve ulaşılabilir yüzey arasında reaksiyon hızını da belirgin bir şekilde artırır. Gözeneklerde hali hazırda yer alan katran gibi ağır hidrokarbonların uzaklaştırılmasıyla ya da yüzey reaksiyonlarından kaynaklanan yeni gözeneklerin oluşmasıyla yüzey alanı artırılmış olur. Aktivasyon sıcaklığı reaksiyon hızını artırırken, yapısal olarak daha fazla karbon gaz ürünlere dönüştürülür, gözenek yapısı değişir. Sıcaklığın artması mikropor duvarların yıkılması ile sonuçlanan mikroporların birleşmesi ve dolayısıyla gözeneklerin genişlemesine sebep olmaktadır, yeni gözenekler yüksek aktivasyon sıcaklıklarında oluşmaktadır [113].

HNO_3 ile modifikasyon sonrasında da katı ürün ve asit arasındaki reaksiyona bağlı olarak yapıya fonksiyonel grupların katılmasının yanısıra yüzey alanında artış gözlenmektedir. Karbonlu yüzeyin bir kısmı karbonlu yüzeyden daha polar olan oksijenli fonksiyonel gruplara dönüşmektedir. Jin ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada HNO_3 ile modifiye edilen karbonlu yapıda yüzey alanı değerinin arttığı gözlenmiştir [117].

8.4. Piroliz Katı Ürünü ile CO_2 Aktivasyonu ve HNO_3 Modifikasyonu ile Elde Edilen Katı Ürünlerin Silanlama Sonrası Analizi

Bu bölümde piroliz katı ürünü, CO_2 aktivasyonu ve HNO_3 modifikasyonu ile elde edilen katı ürünlerin silanlama işlemi sonrası karakterizasyon çalışmalarıyla ilgili sonuçlara yer verilmiştir.

8.4.1. Piroliz katı ürünü ile CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu ile elde edilen katı ürünlerin silanlama sonrası elementel analizi

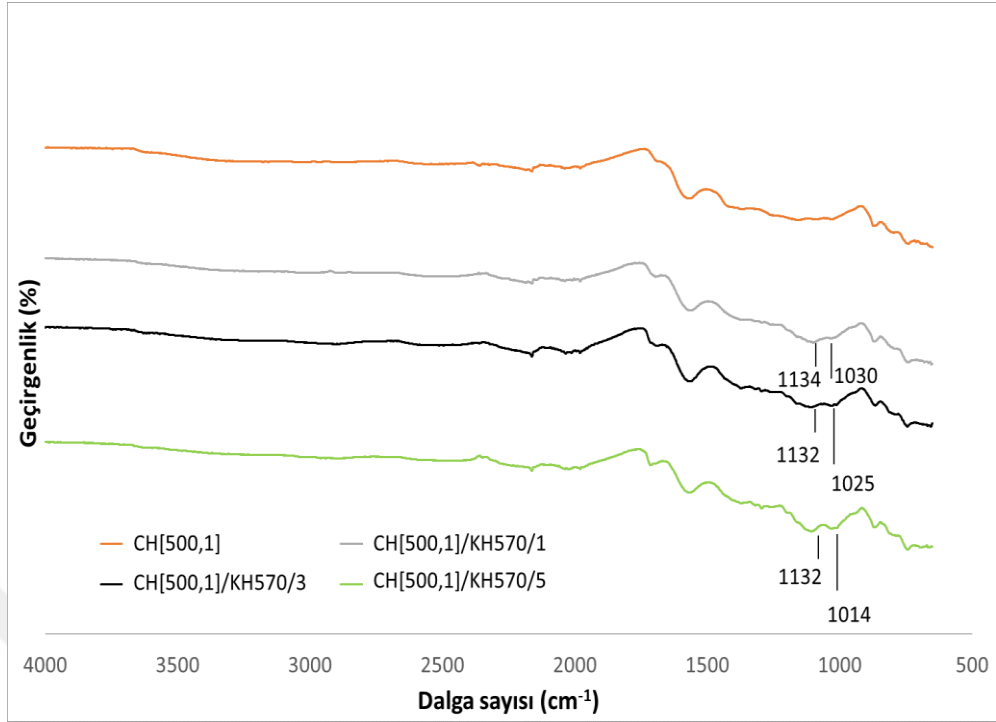
Çizelge 8.7’de CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu sonrası silanlama işlemine tabi tutulan katı ürün örneklerinin elementel analiz sonuçları verilmiştir. Modifikasyon işlemi gerçekleştirilen örneklerde de silanlama sonrası oksijenli bileşenlerin varlığına bağlı olarak beklendiği gibi oksijen oranında artış gözlenmiştir. Oksidasyon prosesi ile polaritesi artan ve fonksiyonel gruplar ile yüzeyi işlevsellik kazanan fiberlerin polimer ile uyumluluğu artmıştır. Silan bağlayıcı ajanlar ile de fiberin kazandığı fonksiyonel gruplar ve polimer matris arasında bağ yapısı iyileşmektedir. Fiber ve matris arasındaki bağ yapısının gelişmesi hazırlanan kompozit malzemenin mekanik özelliklerine olumlu yönde yansımaktadır.

Çizelge 8.7. CH[500,1], CH[CO₂]/HNO₃ ve CH[CO₂]/HNO₃/KH550/3 numunelerinin elementel analiz sonuçları (%)

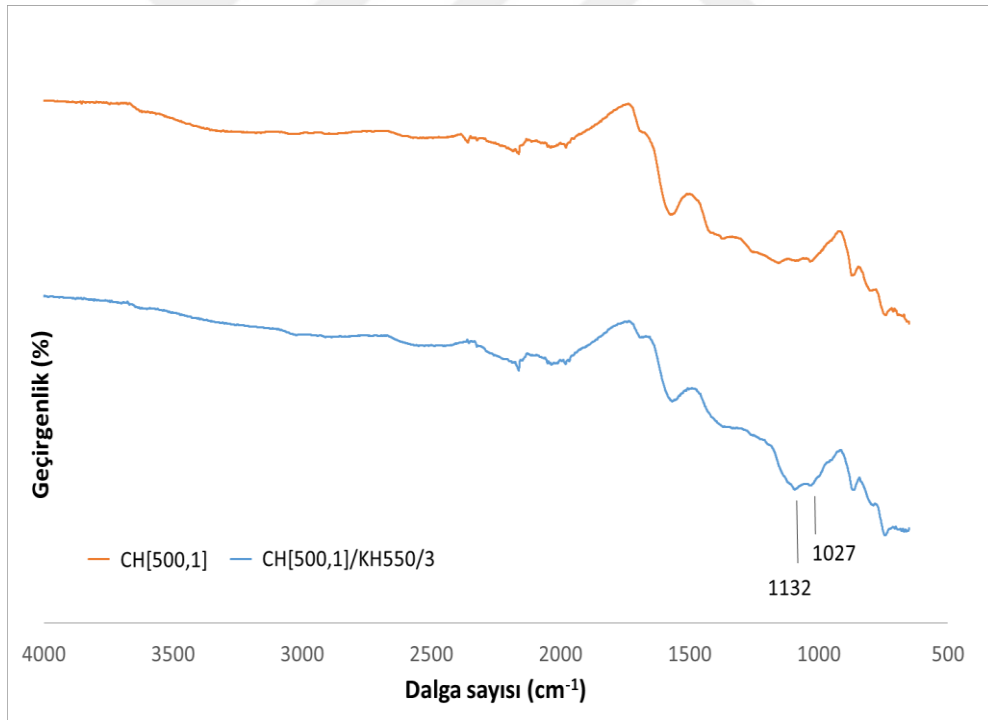
Numune	C	H	N	O
CH[500,1]	81,60	2,91	-	15,49
CH[CO ₂]/HNO ₃	76,45	3,33	3,77	16,45
CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3	70,56	3,65	5,22	20,57

8.4.2. Piroliz katı ürünü ile CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu ile elde edilen katı ürünlerin silanlama sonrası FT-IR analizi

Şekil 8.14, 8.15 ve 8.16’da piroliz ile elde edilen katı ürünlerin, CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu ile elde edilen piroliz katı ürününün silanlama işlemi sonrası FT-IR spektrumları verilmektedir. FT-IR analizine göre piroliz katı ürünü ve farklı silan tipi ve oranıyla silanlama işlemi gerçekleştirilmiş örnekler karşılaştırıldığında farklılıklar görülmektedir. Şekil 8.14 ve Şekil 8.15’de silanlama işleminde %1 KH570 ile modifiye edilen katı ürün, %3 KH570 ile modifiye edilen katı ürün, %5 KH570 ile modifiye edilen katı ürün ve %3 KH550 ile modifiye edilen katı ürün için 1130 ve 1020 cm⁻¹’lerde pikler gözlenmiştir. Bu piklerin silanların hidrolitik kondenzasyonuna bağlı olarak Si-O-C, Si-O-Si fonksiyonel gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir [118,119].



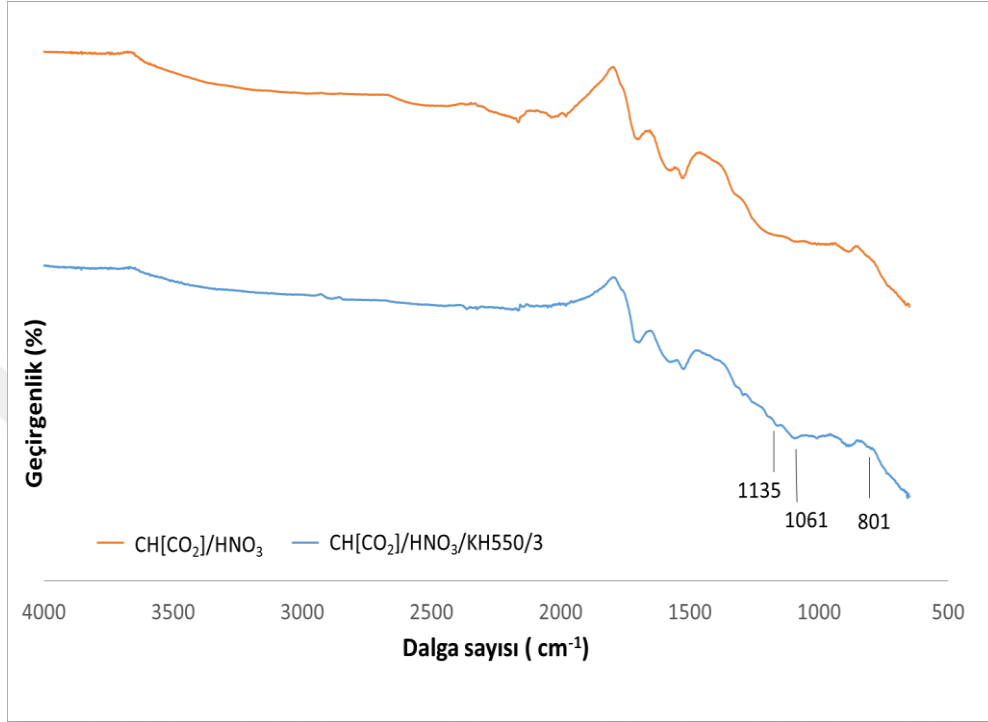
Şekil 8.14. CH[500,1], CH[500,1]/KH570/1, CH[500,1]/KH570/3, CH[500,1]/KH570/5 FTIR spektrumu



Şekil 8.15. CH[500,1] ve CH[500,1]/KH550/3 numunelerinin FTIR spektrumu

Şekil 8.16’da ise CO₂ ile aktivasyon ve HNO₃ ile modifikasyonu yapılmış katı ürünün silanlama sonrası FT-IR spektrumu görülmektedir. Analiz sonucuna göre silanın hidrolitik kondenzasyonuna göre Si-O-C, Si-O-Si fonksiyonel gruplarına işaret eden 1135 ve 1061 cm⁻¹’deki piklerin yanısıra silan ajanın yüzeye bağlanması ile ilgili olarak

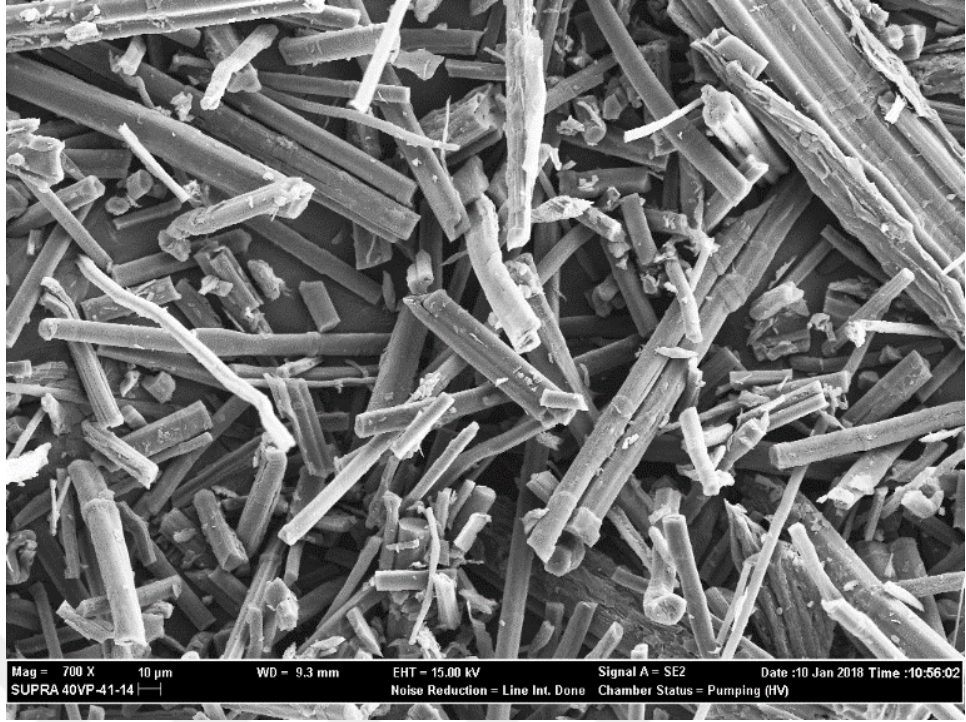
801 cm^{-1} 'de Si-OH titreşimi de belirgindir [120,121]. Modifikasyon sonrası keten lifinin kazandığı fonksiyonel grupların oluşturduğu bileşimler yapıya daha hidrofobik özellik kazandırdığından dolayı kompozit malzemede katkı maddesi ve matris arasındaki bağlanmayı ve dolayısıyla kompozit malzemenin mekanik özelliğini iyileştirmektedir.



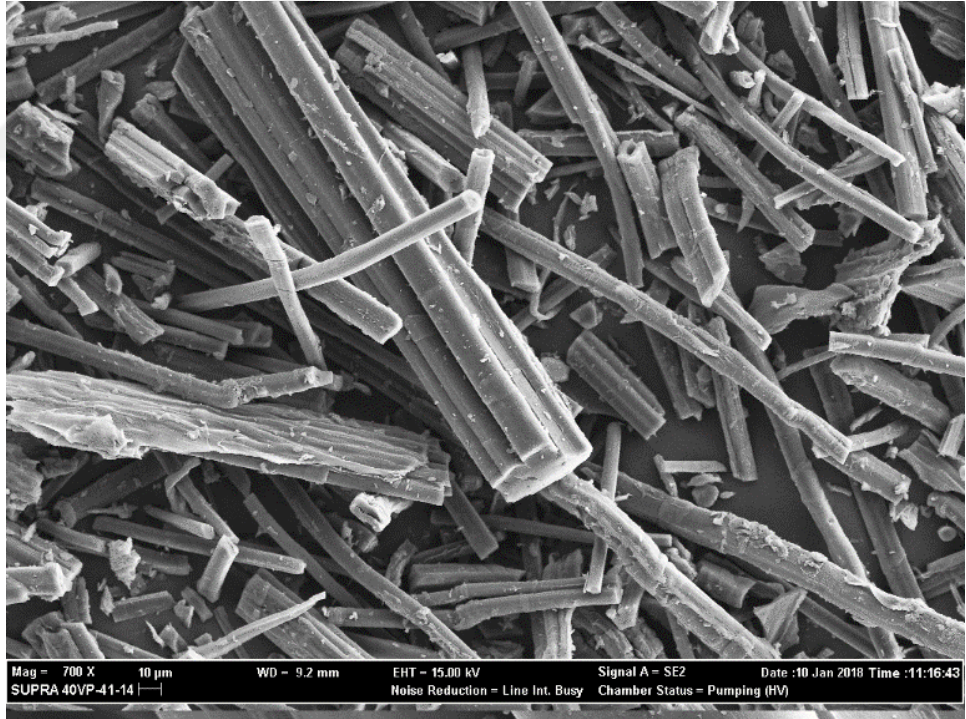
Şekil 8.16. $\text{CH}[\text{CO}_2]/\text{HNO}_3$ ve $\text{CH}[\text{CO}_2]/\text{HNO}_3/\text{KH550}/3$ numunelerinin FTIR spektrumu

8.4.3. Piroliz katı ürünü ile CO_2 aktivasyonu ve HNO_3 modifikasyonu ile elde edilen katı ürünlerin silanlama sonrası SEM analizi

Şekil 8.17’de 500°C’de piroliz ile elde edilen katı ürünün, %3 KH570 ve %3 KH550 ile silanlama işlemi sonrası elde edilen SEM görüntüleri bir arada verilmektedir. Silanlama süresince uygulanan mekanik işleme de bağlı olarak %3 KH570 ve %3 KH550 ile muamele edilmiş örneklerin fiberlerinde daha küçük parçalara ayrılma gözlenmiştir.



a)



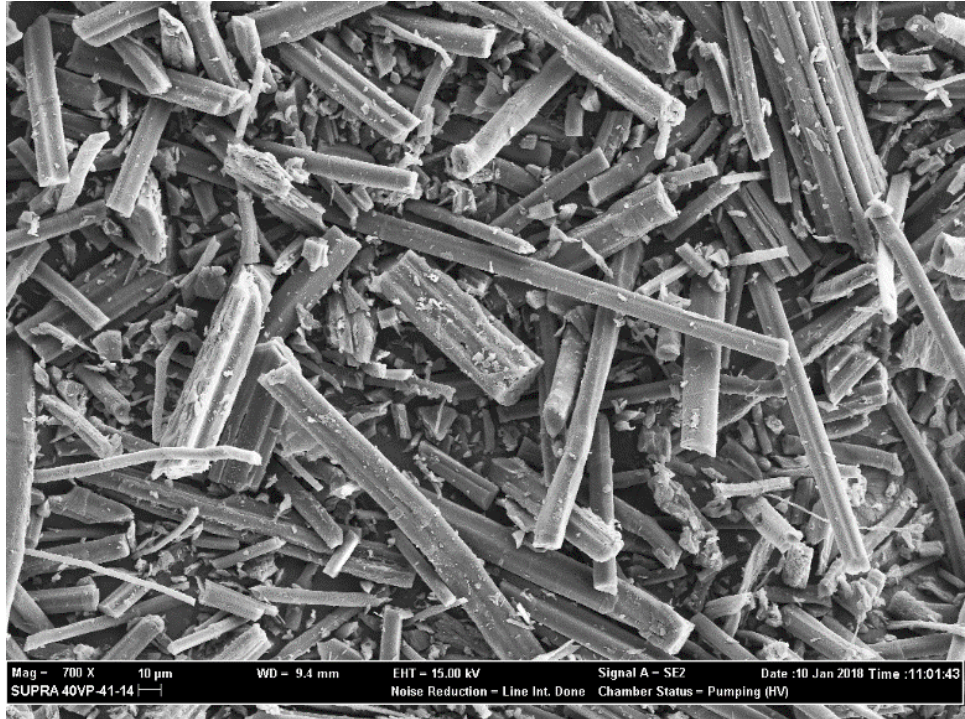
b)

Şekil 8.17. CH[500,1]/KH570/3 ve CH[500,1]/KH550/3 numunelerinin SEM görüntüleri (700X) a) CH[500,1]/KH570/3 b) CH[500,1]/KH550/3

Şekil 8.18’de ise CO₂ aktivasyonu, HNO₃ modifikasyonu ve silanlama işlemi sonrası elde edilen katı ürününe ait SEM görüntüleri bir arada verilmiştir. Silanlama

işlemi modifiye edilmiş katı ürün örneklerde de etkisini göstermiştir. Modifikasyon gerçekleştirilen ve silanlama ile muamele edilen örneklerde fiber boylarının kısaldığı görülmektedir. Fiberin mekanik etki ile parçalanabilmesinin fiberle güçlendirilen kompozit malzemenin mekanik özelliklerinde olumsuz etki yarattığı düşünülmektedir. Fiberdeki kopmanın matris ve katkı maddesi olarak kullanılan fiber arasındaki bağ yapısının zayıflamasına sebep olması ile açıklanabilir. Bu durum piroliz katı ürünüyle katkılanan polimer kompozit malzeme örneklerinde mekanik özelliklerinde gelişme gözlenmemesi ile de desteklenmektedir. Modifikasyon ve silanlama süresince uygulanan kimyasal ve mekanik işlemlere bağlı olarak diğer katı ürün örneklerine göre modifiye edilmiş örneklerde görsel olarak fiber yapısında küçük parçalara ayrılmanın daha fazla olduğu söylenebilir.

Silan ile işlem gören keten lifi katı ürünü örneklerinde işlem görmemiş katı ürün örneklerine göre farklılık görülmektedir. Bu farklılık şöyle açıklanabilir: i) etanol/su karışımının safsızlıkları uzaklaştırma etkisi ii) silan gruplarının yoğunlaşmasına bağlı olarak fiber yüzeyinde siloksan tabakasının oluşması [122]. Silanlama işleminden sonra silan moleküllerinin varlığına bağlı olarak liflerin yüzeyinin pürüzlü bir yapı kazandığı gözlenmekte ve bu durum FT-IR analiziyle de desteklenmektedir.



Şekil 8.18. $CH[CO_2]/HNO_3/KH550/3$ numunesinin SEM görüntüsü (700X)

8.5. Karbon Fiberin Karakterizasyonu

Bu bölümde karbon fiber ile gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarına yer verilmiştir.

8.5.1. Karbon fiberin elementel analizi

Çizelge 8.8’de karbon fiber malzeme için elementel analiz sonuçları görülmektedir. Karbon oranının %87,80 ile piroliz sonrasında elde edilen KT keten lifi katı ürününe göre (%81,60) daha fazla olduğu görülmektedir.

Karbon fiber üretiminde karbonizasyon prosesi boyunca hidrojenin H_2O , H_2 ve düşük molekül ağırlıklı alifatikler formunda yapıdan uzaklaştığı varsayılmaktadır. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ısıtılma işleminden geçirilen yapı, karbon içeriği ile ilişkilidir ve daha yüksek karbonizasyon sıcaklıklarının, daha yüksek kristallite ve karbon içeriğine sahip ürünlerin oluşumuna neden olduğu bilinmektedir [123].

Çizelge 8.8. Karbon fiber elementel analiz sonucu (%)

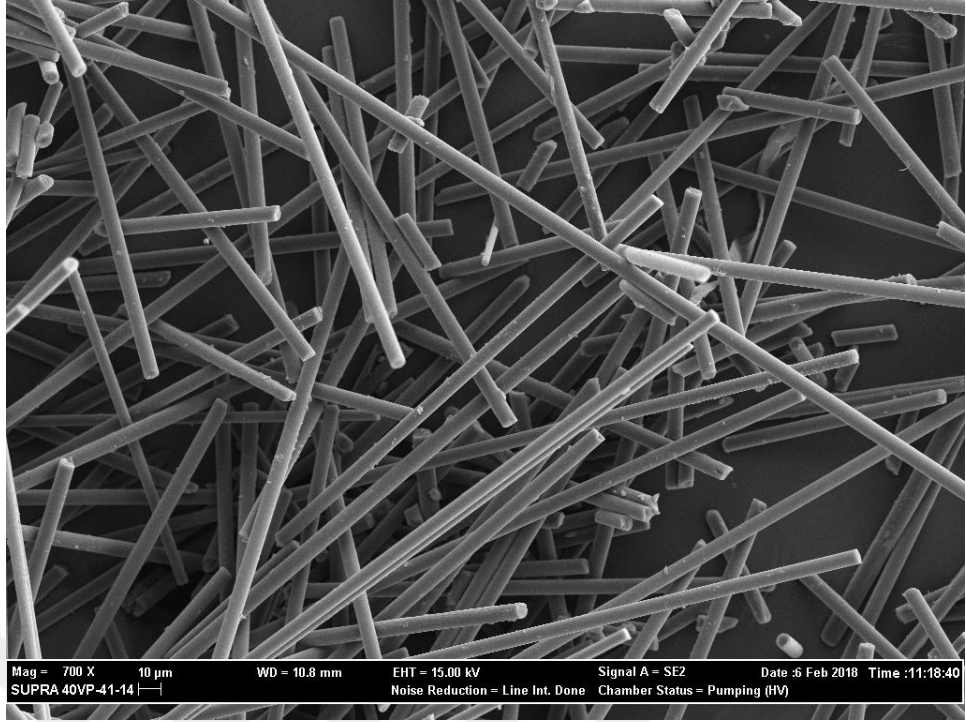
C	H	N	O
87,80	2,90	-	9,30

8.5.2. Karbon fiberin BET analizi

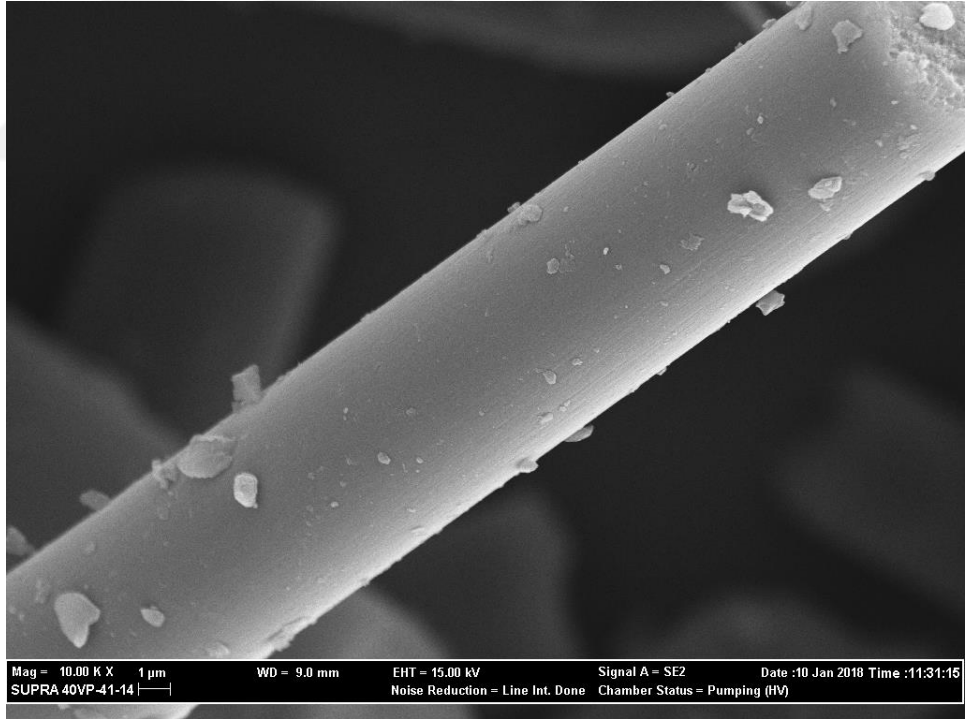
Karbon fiber için BET analizi gerçekleştirilmiş ve değeri 0,09 m²/g olarak ölçülmüştür. HNO₃ modifikasyonu sonrasında numunede BET analizi ile karşılaştırmalı sonuçları ilerleyen bölümde verilecektir.

8.5.3. Karbon fiberin SEM analizi

Şekil 8.19’da karbon fiberin SEM görüntüleri verilmiştir. İşlem görmeyen karbon fiberlerin yüzeyi serbest bir şekilde dağılmış bazı küçük safsızlıklarla birlikte nispeten düz, az pürüzlü görünmektedir. Safsızlıklar yüzeyde bulunmakta ve fiber üretimi boyunca oluştuğu düşünülmektedir [124].



a)



b)

Şekil 8.19. Karbon fiber SEM görüntüleri a)700X b)10000X

8.6. Karbon Fiberin HNO₃ Modifikasyonu sonrası Analizi

Bu bölüm HNO₃ modifikasyonu sonrası elde edilen karbon fiberin karakterizasyon çalışmaları ve sonuçlarını içermektedir.

8.6.1. Karbon fiberin HNO₃ modifikasyonu sonrası elementel analizi

Çizelge 8.9’da karbon fiber ve HNO₃ ile modifikasyonu ile elde edilmiş karbon fiberin elementel analiz sonuçları görülmektedir. HNO₃ ile modifiye edilen KT keten lifi katı ürününe benzer şekilde karbon oranı %87,80’den %77,67’ye düşerken oksijen oranının %9,30’dan %18,82’ye yükseldiği görülmüştür.

Karbon fiberin O/C oranı ve elementel kompozisyonu karbon fiberdeki yüzey modifikasyonu ile değişmiştir. İşlenmemiş fiberler en düşük O/C değerini (0,11) gösterirken HNO₃ ile işleminden geçirilen fiberlerde en yüksek O/C değeri (0,24) gözlenmiştir. Oksidasyon işlemi bu değeri ciddi oranda arttırmakta ve karbon konsantrasyonunu düşürmektedir [125].

Çizelge 8.9. CF ve CF/HNO₃ numunelerinin elementel analiz sonuçları (%)

Numune	C	H	N	O	O/C
CF	87,80	2,90	-	9,30	0,11
CF/HNO ₃	77,67	0,10	3,41	18,82	0,24

8.6.2. Karbon fiberin HNO₃ modifikasyonu sonrası yüzey alanlarının belirlenmesi

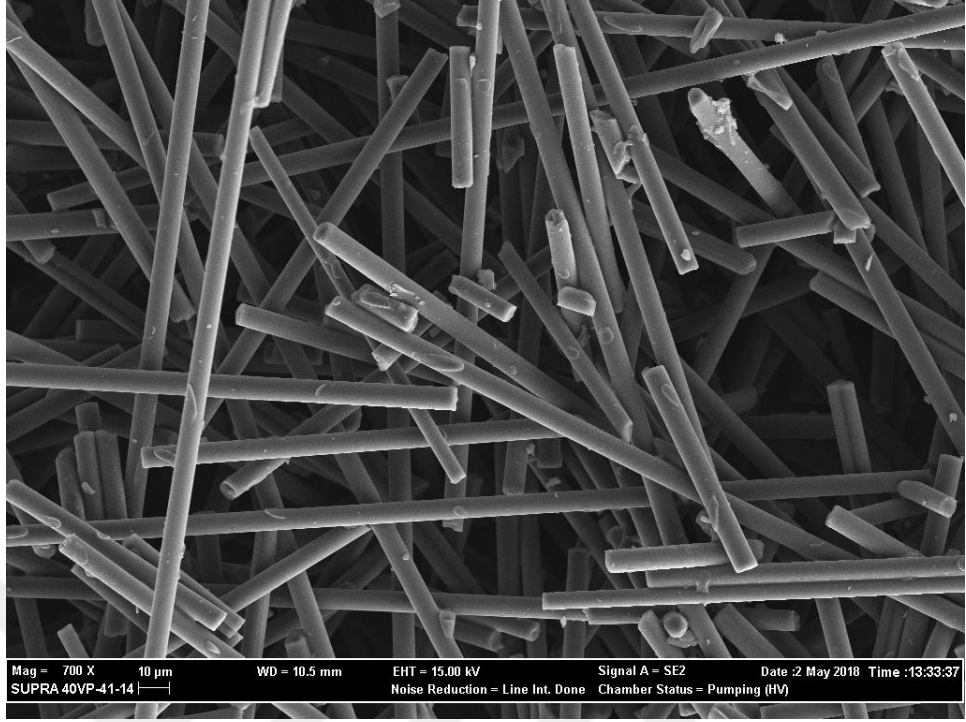
Çizelge 8.10’da karbon fiber ve HNO₃ ile modifiye edilmiş karbon fiber için ölçülen BET yüzey alanı değerleri karşılaştırmalı verilmiştir. HNO₃ ile modifiye edilen karbon fiberde uygulanan kimyasal işleme bağlı pürüz oluşumundan dolayı yüzey alanı değerinde artış saptanmıştır [126]. Fiberin kazandığı pürüzlü yapı matris ile bağlanmayı artırarak kompozit malzemenin mekanik özelliklerinin gelişimine katkı sağlamaktadır.

Çizelge 8.10. CF ve CF/HNO₃ numunelerinin yüzey alanları

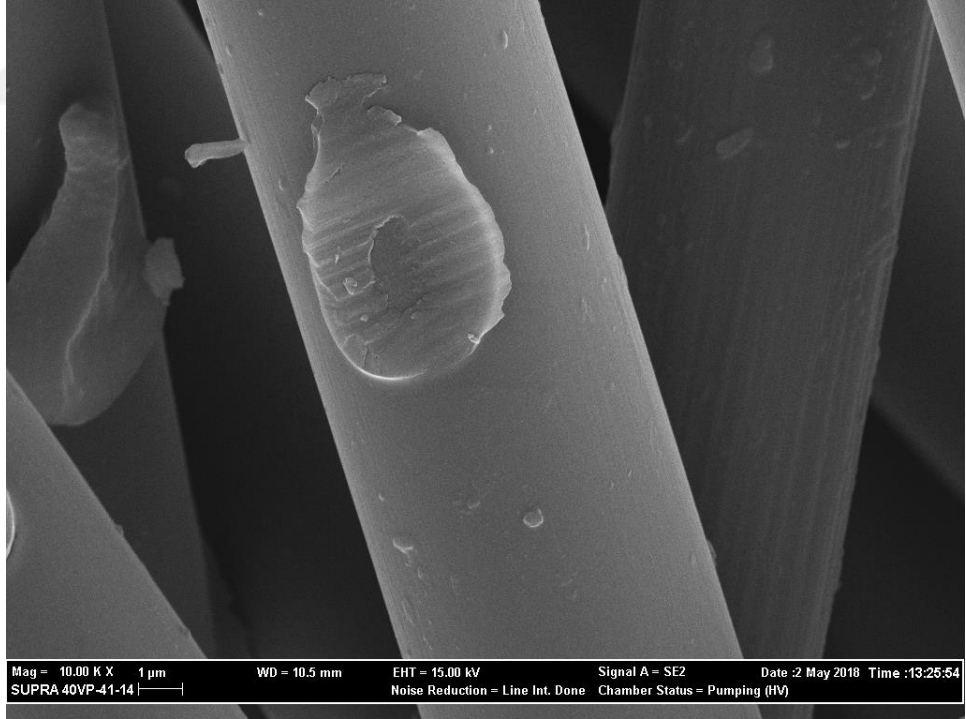
Numune	BET yüzey alanı (m ² /g)
CF	0,09
CF/HNO ₃	0,45

8.6.3. Karbon fiberin HNO₃ modifikasyonu sonrası SEM analizi

Şekil 8.20’de HNO₃ modifikasyonu ile elde edilen karbon fiber için SEM görüntüsü verilmiştir. HNO₃ ile modifikasyon sonrası karbon fiberin SEM görüntüsü incelendiğinde yapıdaki pürüz boyutunun arttığı saptanmıştır. Polar fonksiyonel grupların yapıya dahil olmasının buna neden olduğu düşünülmektedir [126,127,128].



a)



b)

Şekil 8.20. CF/HNO₃ numunesinin SEM görüntüleri a)700X b)10000X

8.7. Karbon Fiber ile HNO₃ Modifikasyonu Uygulanan Karbon Fiberin Silanlama Sonrası Analizi

Karbon fiberde HNO₃ modifikasyonu sonrası silanlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu kısımda silanlama işlemi sonrası HNO₃ ile modifiye edilmiş karbon fiberin karakterizasyonu ile ilgili bulgular paylaşılmıştır.

8.7.1. Karbon fiber ile HNO₃ modifikasyonu uygulanan karbon fiberin silanlama sonrası elementel analizi

Çizelge 8.11’de karbon fiber ve HNO₃ modifikasyonu ile elde edilen karbon fiberin silanlama işlemi sonrası elementel analiz sonuçları verilmiştir. Silanlama sonrasında KT keten lifi katı ürününe benzer şekilde karbon oranında azalma ve oksijen oranında artış gözlenmiştir. Silanlama işlemiyle birlikte hidrofobik yapı kazanan fiberlerde oksijen oranındaki artış beklenen bir durumdur. Bununla birlikte matris ve fiber arasındaki bağlanmanın iyileşmesi ve mekanik özelliklerde olumlu yönde değişim yaratması beklenmektedir.

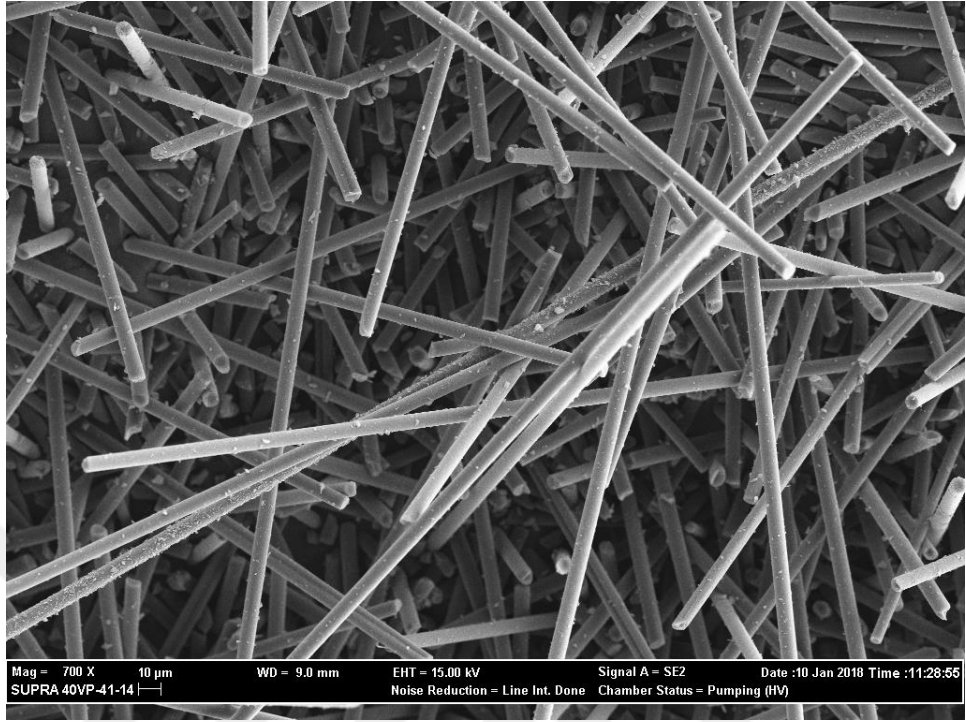
Çizelge 8.11. CF, CF/HNO₃ ve CF/HNO₃/KH550/3 numunelerinin elementel analiz sonuçları (%)

Numune	C	H	N	O
CF	87,80	2,90	-	9,30
CF/HNO ₃	77,67	0,10	3,41	18,82
CF/HNO ₃ /KH550/3	72,45	1,12	4,67	21,76

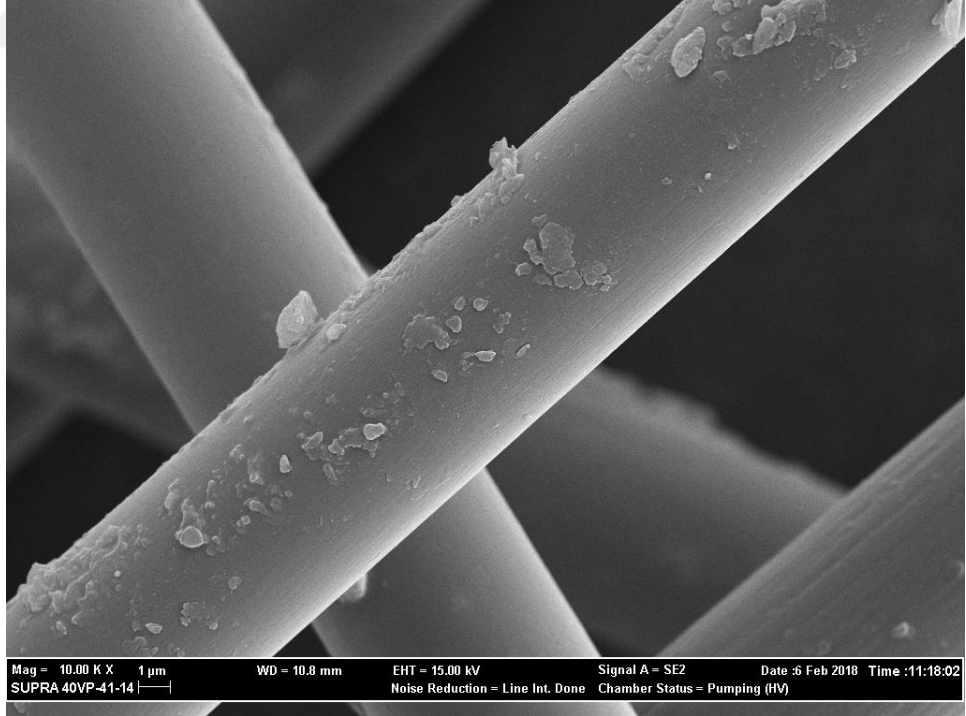
8.7.2. Karbon fiber ile HNO₃ modifikasyonu uygulanan karbon fiberin silanlama sonrası SEM analizi

Şekil 8.21, 8.22 ve 8.23’de sırasıyla karbon fiberin %3 KH570 ile silanlama, %3 KH550 ile silanlama ve HNO₃ ile modifikasyon sonrası %3 KH550 ile silanlama sonrası SEM görüntüleri verilmektedir. HNO₃ ile modifiye edilmeyen örnekler arasında karşılaştırma yapıldığında, %3 KH550 ile silanlama sonrası %3 KH570 ile silanlamaya göre daha fazla bir birikim gözlenmiştir. Karbon fiberde KH550, KH570 silana göre daha olumlu bir etki yarattığı için HNO₃ modifikasyonu sonrası karbon fiberde %3 KH550 ile silanlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Silanlama işleminden sonra, düz bir yapıda olan karbon fiberlerin üzerlerinde pürüzlü bir yapı oluştuğu görülmektedir. Bu pürüzlü yapı silan tabakasının karbon fiber yüzeyinde birikimine dayandırılabilir. SEM görüntülerine göre en büyük çaplı birikimin HNO₃ ve %3 KH550 ile modifiye edilmiş

numuneye ait olduğu görünmektedir. Bu durum HNO_3 modifikasyonunun yüzeyde tutunmayı arttırdığını desteklemektedir [70].

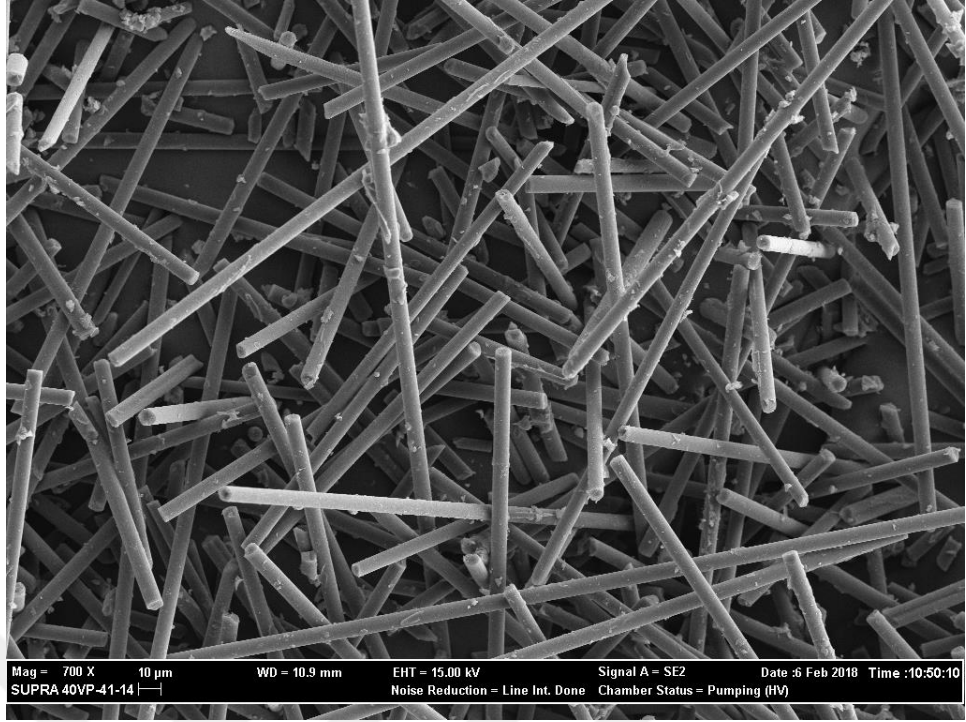


a)

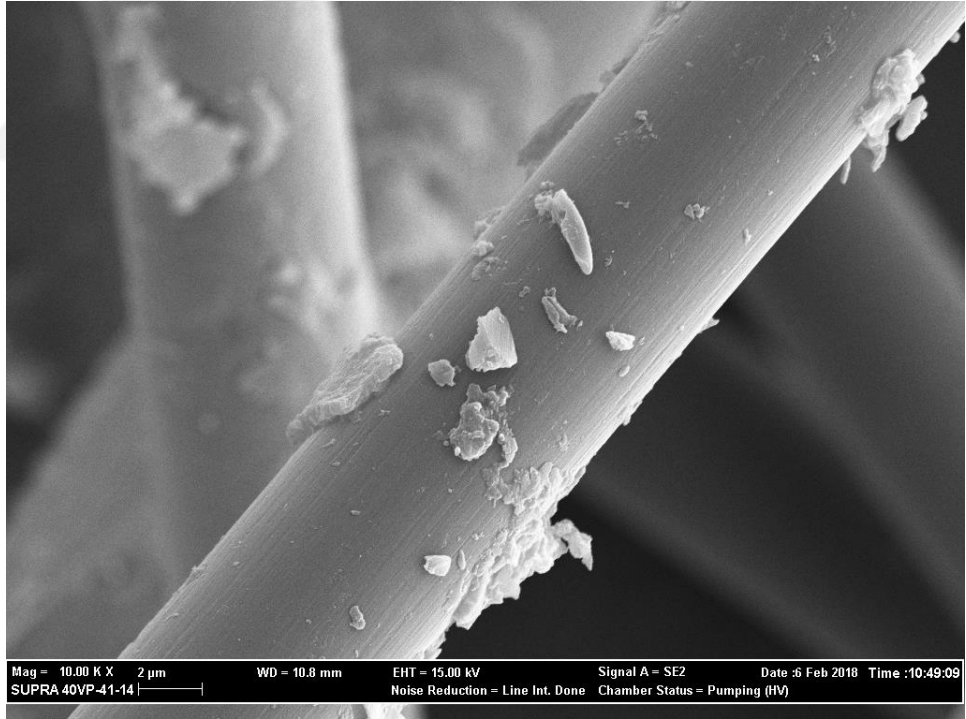


b)

Şekil 8.21. CF/KH570/3 numunesinin SEM görüntüleri a)700X b)10000X

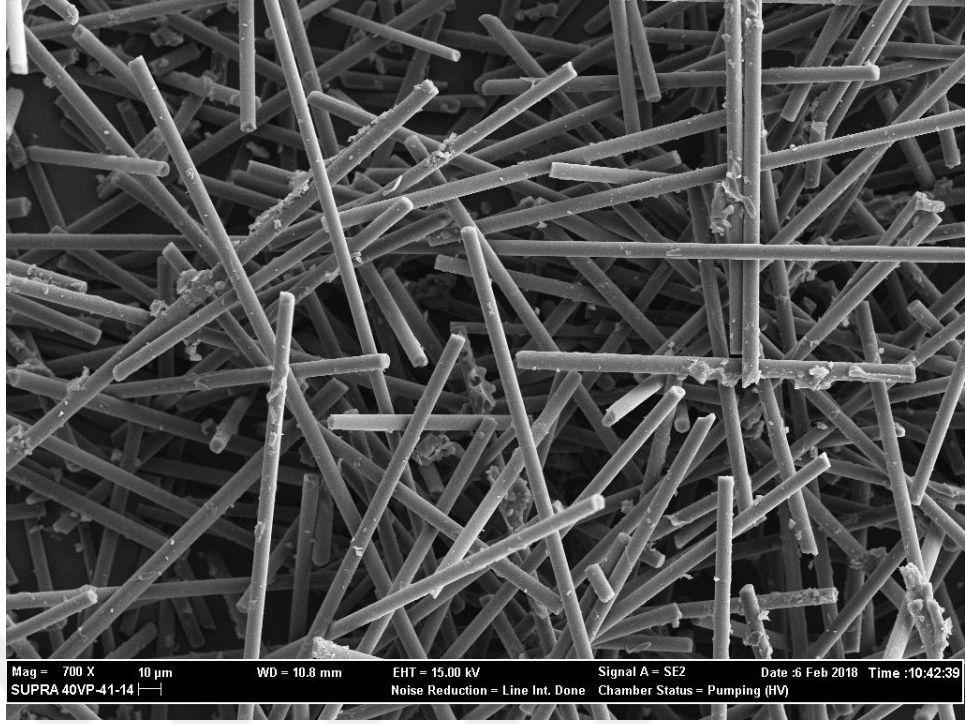


a)

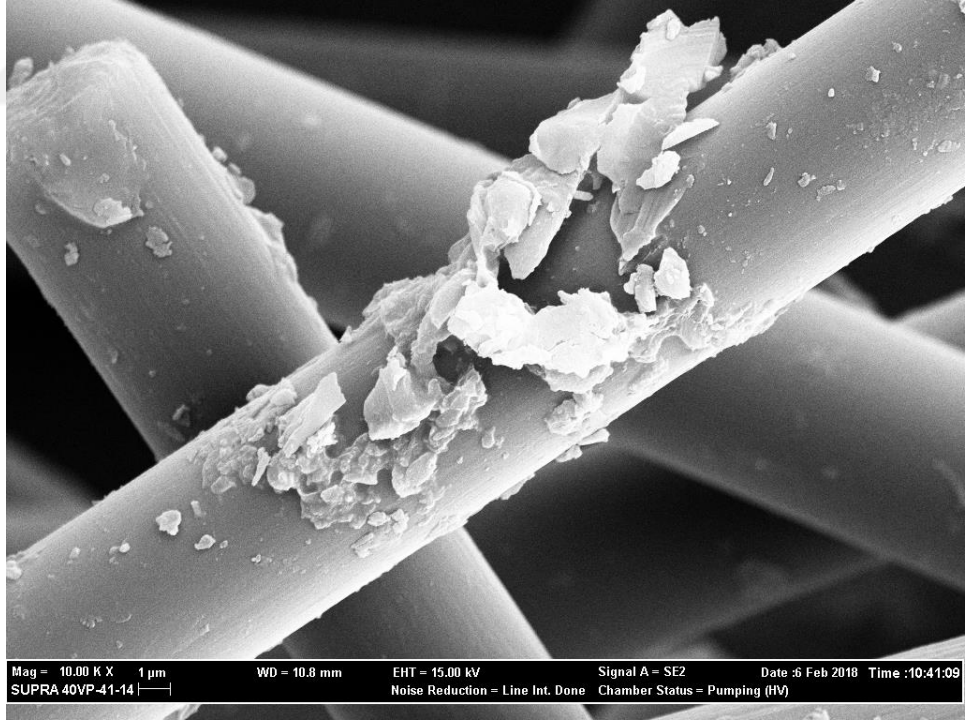


b)

Şekil 8.22. CF/KH550/3 numunesinin SEM görüntüleri a)700X b)10000X



a)



b)

Şekil 8.23. CF/HNO₃/KH550/3 numunesinin SEM görüntüleri a)700X b)10000X

8.8. Polimer Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

Bu bölümde verilecek karakterizasyon çalışmaları ile polimer kompozit malzemelerin mekanik özellikleri, su absorplama kapasitesi, termal bozunma davranışı ve termal iletkenlik özellikleri ortaya konmuştur.

8.8.1. Çekme testi sonuçları

Çizelge 8.12, 8.13, 8.14, 8.15, 8.16, 8.17 ve 8.18’de farklı parametrelerle hazırlanan piroliz katı ürünü ve karbon fiber katkılı PA66 kompozit malzeme örneklerinin çekme test sonuçları verilmektedir. Ayrıca Şekil 8.24-8.46’da çekme testi sonuçlarının grafiksel gösterimleri verilmiştir. Çekme test sonuçları çekme dayanımı(MPa), Young modülü (MPa) ve kopmada uzama miktarını(%) içermektedir. PA66 malzeme için çekme dayanımı 70,6 MPa, Young modülü 2336,7 MPa ve kopmada uzama miktarı %10,7 şeklindedir. PA66 malzeme için deneysel çalışma sonrası bulunan mekanik özellikleriyle ilgili değerler literatürle uyumludur [69].

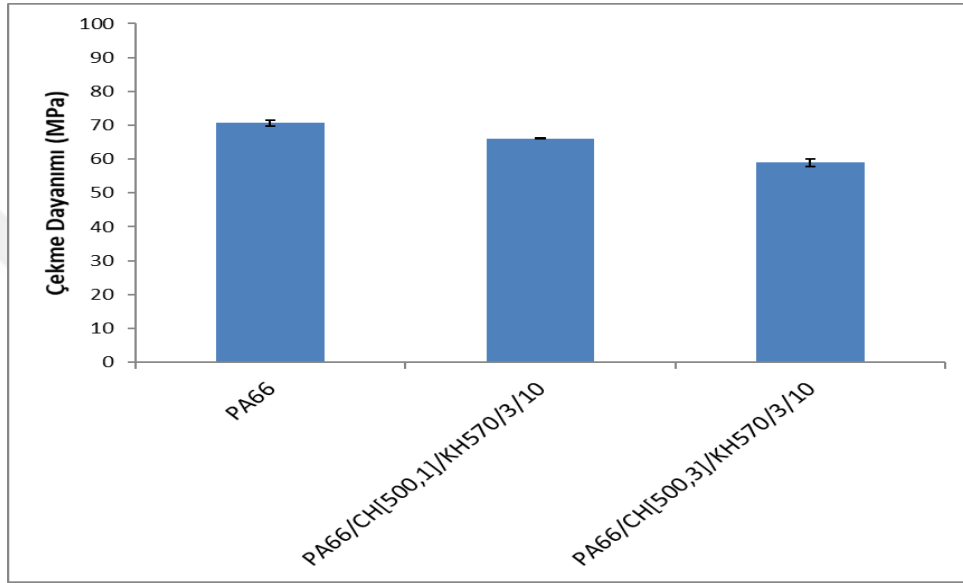
PA66’ya piroliz katı ürünü eklenmesiyle yenilenebilir kaynaklardan elde edilen yan ürünün değerlendirilmesi, aynı zamanda piroliz katı ürünü katkısıyla elde edilecek kompozit malzemede polimer özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Çizelge 8.12’de kullanılan keten lifi hammaddelerin 500°C’de ve 1 saat ve 3 saat alıkonma zamanında pirolizi ile elde edilen katı ürünlerinin %10’luk katkısıyla hazırlanan PA66 örneklerine ait çekme testi sonuçları görülmektedir.

Çizelge 8.12. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları

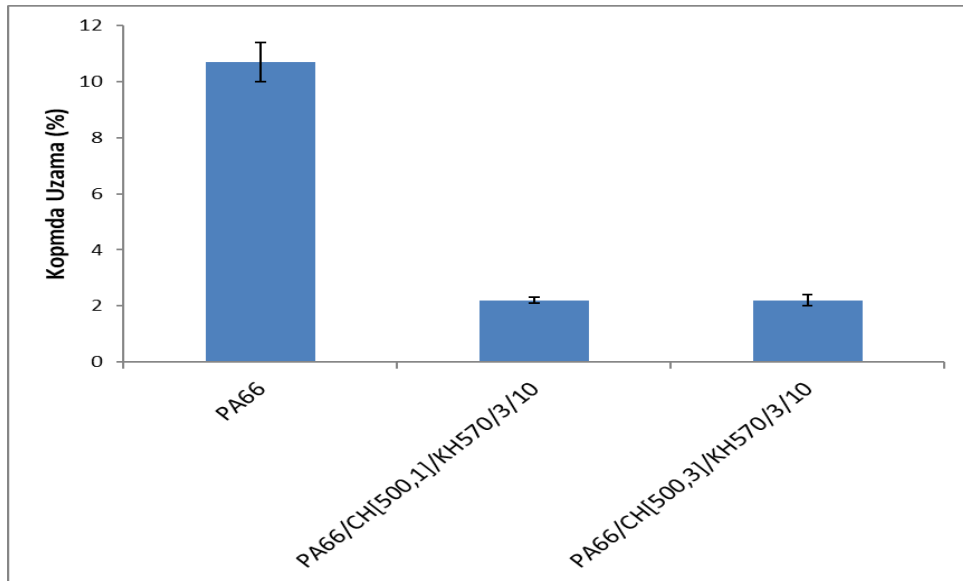
Numune	Çekme dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young Modülü (MPa)
PA66	70,6 ±0,9	10,68±0,7	2336,7±24,4
PA66/CH[500,1]/KH570/3/10	66,1±0,2	2,2±0,1	3121,3±72,5
PA66/CH[500,3]/KH570/3/10	58,9±1,2	2,2±0,2	2524,2±75,5

1 saat ve 3 saat alıkonma zamanında piroliz ile elde edilen katı ürün katkısıyla elde edilen PA66 malzemelerde Young modülü artış göstermiştir. Kopmada uzama miktarında azalma görülmüştür. 1 saat ve 3 saat alıkonma zamanı piroliz parametresi kullanıldığında çekme dayanımında artış olmamıştır. 3 saat alıkonma zamanında çekme

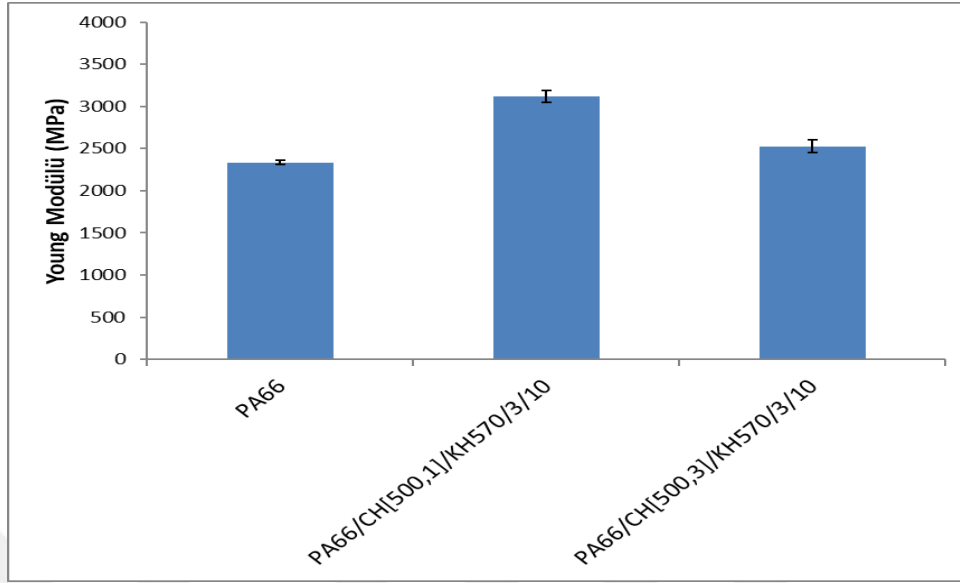
testinde olumlu bir değişim olmaması ve maliyet göz önüne alındığında 500°C sıcaklık 1 saat alıkonma zamanında deneylere devam edilmiştir. Alıkonma zamanının artışı ile yapıdan uçucular uzaklaşmaktadır. 3 saat alıkonma zamanında piroliz ile elde edilen katı ürün katkılı polimer kompozit malzemelerin çekme dayanımının daha düşük çıkması katı ürünün morfolojik yapısındaki lif ayrılımlarına bağlı olarak daha zayıf bağ yapısının kurulmasıyla açıklanabilir.



Şekil 8.24. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri



Şekil 8.25. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları

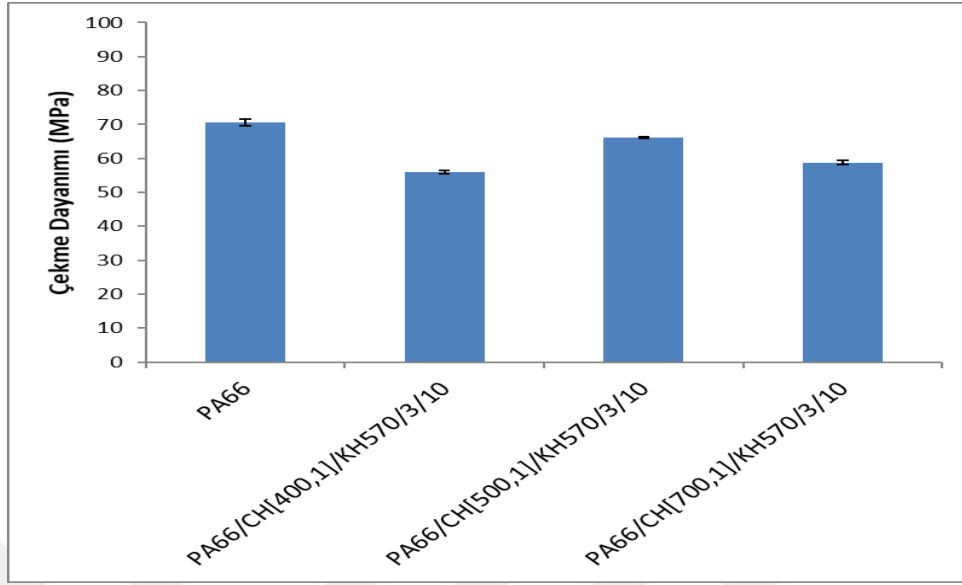


Şekil 8.26. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri

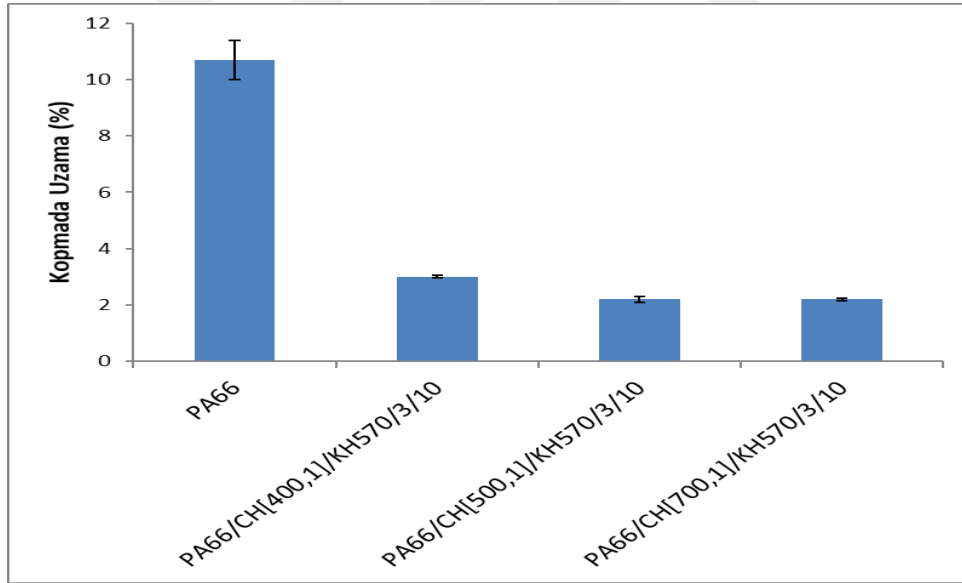
Çizelge 8.13’de farklı sıcaklıklarda (400°C, 500°C ve 700°C) piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerin katkısıyla hazırlanan PA66 örneklerine ait çekme testi sonuçları verilmiştir. Sıcaklık değişimiyle birlikte 400°C ve 700°C’de çekme dayanımı değerlerinde düşüş görülmüştür. Young modülü katı ürünün eklenmesiyle artarken kopmada uzama miktarında azalma gözlenmiştir. 500°C’de piroliz sonucu elde edilen katı ürünün PA66’ya eklenmesiyle elde edilen malzemenin çekme dayanımı ve Young modülü daha yüksek olduğu için deneylere 500°C sıcaklıkta piroliz ile devam edilmiştir.

Çizelge 8.13. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları

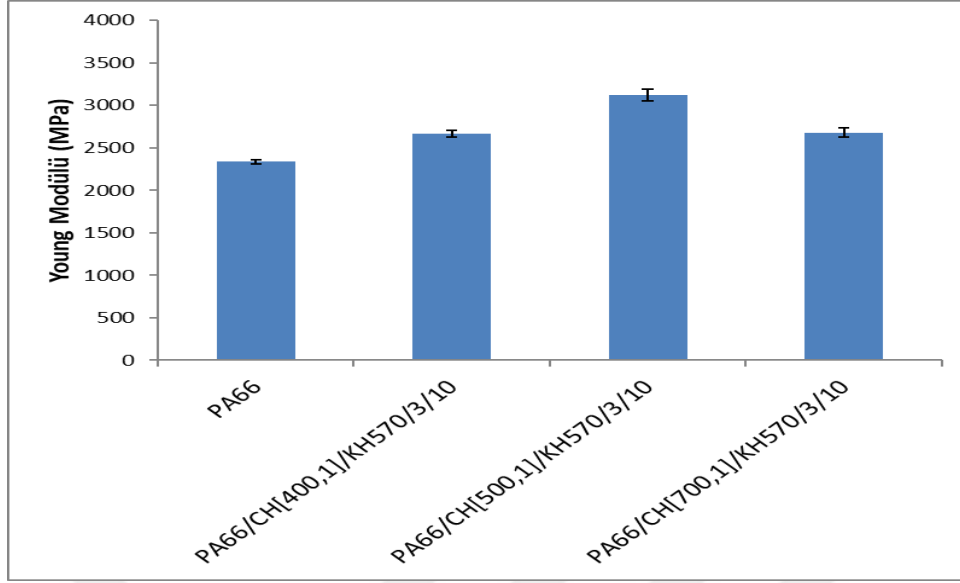
Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young Modülü (MPa)
PA66	70,6 ± 0,9	10,68 ± 0,7	2336,7 ± 24,4
PA66/CH[400,1]/KH570/3/10	56,0 ± 0,5	3,0 ± 0,05	2663,1 ± 40,9
PA66/CH[500,1]/KH570/3/10	66,1 ± 0,2	2,2 ± 0,1	3121,3 ± 72,5
PA66/CH[700,1]/KH570/3/10	58,7 ± 0,6	2,2 ± 0,04	2680,0 ± 53,5



Şekil 8.27. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri



Şekil 8.28. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları



Şekil 8.29. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri

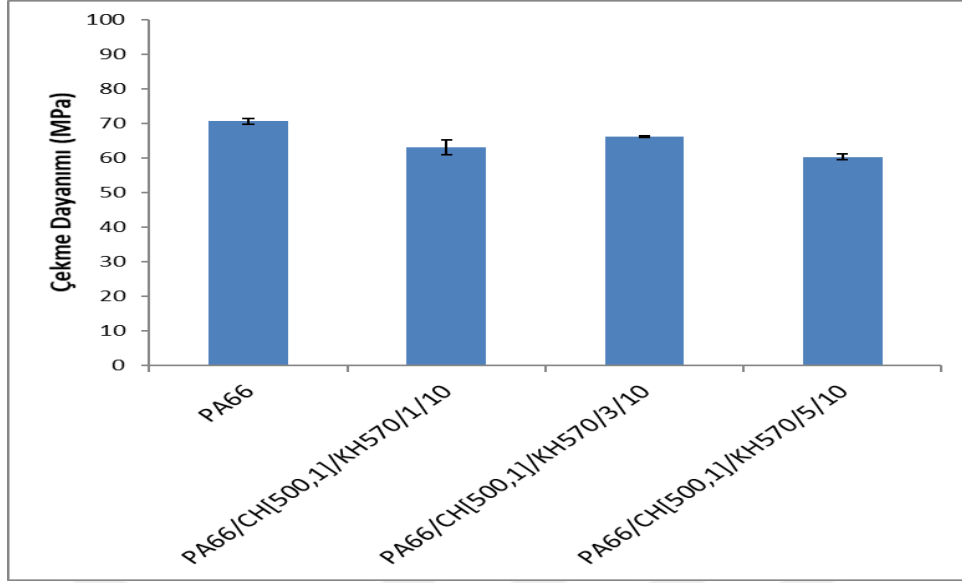
Sıcaklık ve alıkonma zamanı gibi piroliz parametrelerinin üretilen kompozit malzemenin mekanik özelliklerine etkisi olduğu söylenebilir. Sıcaklık artışıyla bağlarda zayıflama meydana gelmektedir ve bu durum kopmaya karşı dayanıklılığın azaldığı şeklinde yorumlanabilir. Piroliz parametrelerinin oluşan katı ürünün yapısında değişiklikler meydana getirdiği bilinmektedir, bu değişimler arayüzdeki stres transferi ve bağlanmayı etkilemekte olduğundan kompozitin mekanik özelliklerini değiştirmektedir.

Farklı oranlarda (%1, %3 ve %5) KH570 silanlama ile elde edilen keten lifi katı ürünü katkılı PA66 örneklerinin çekme testi sonuçları Çizelge 8.14'te görülmektedir. En yüksek çekme dayanımı değeri %3 KH570 silan ile modifiye edilen keten lifi katı ürünü katkılı PA66 örneklerinde görülmektedir. Literatürde silan katkısı için genel olarak %1-%5 silan oranı kullanılmaktadır ve düşük silan oranlarında daha iyi mekanik özellikler gözlenmektedir [129]. Rozman ve arkadaşları %1, %3 ve %5 oranında silan (KH570 ve KH550) kullanarak hazırladıkları kauçuk ve polietilen polimer kompozit örneklerinde %1 silan katkısıyla nispeten daha iyi mekanik özellikler elde etmişlerdir [130]. Shanshan ve arkadaşları %0,5, %1, %1,5 ve %2 oranında silan (KH550) ile hazırladıkları talaş katkılı PLA örneklerinde optimum yüzeyler arası yapışmayı %1,5 oranında silan ile bulmuşlardır [131].

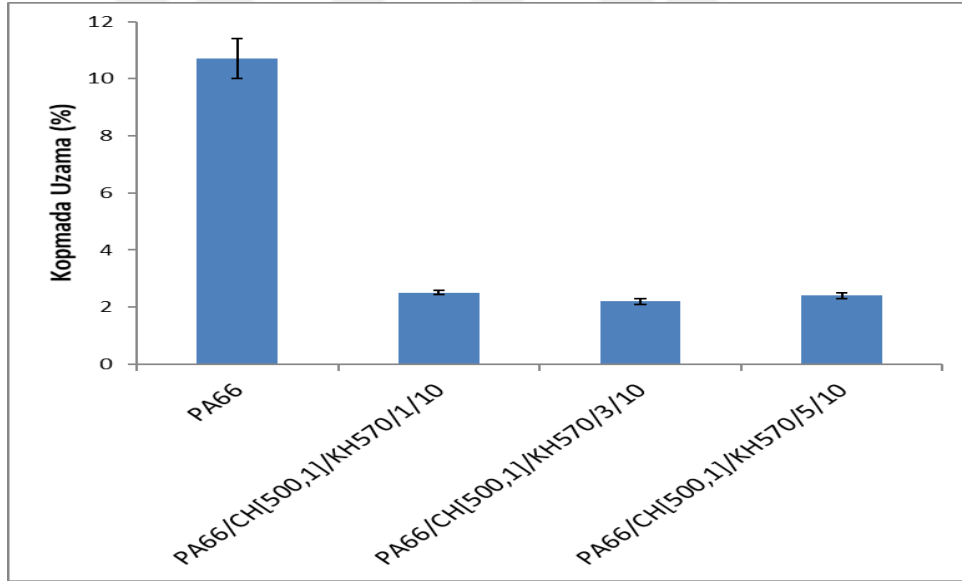
Çizelge 8.14. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/1/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları

Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young Modülü (MPa)
PA66	70,6 ±0,9	10,68±0,7	2336,7±24,4
PA66/CH[500,1]/KH570/1/10	63,0±2,1	2,5±0,07	2721,2±63,1
PA66/CH[500,1]/KH570/3/10	66,1±0,2	2,2±0,1	3121,3±72,5
PA66/CH[500,1]/KH570/5/10	60,3±0,8	2,4±0,1	2595,7±27,5

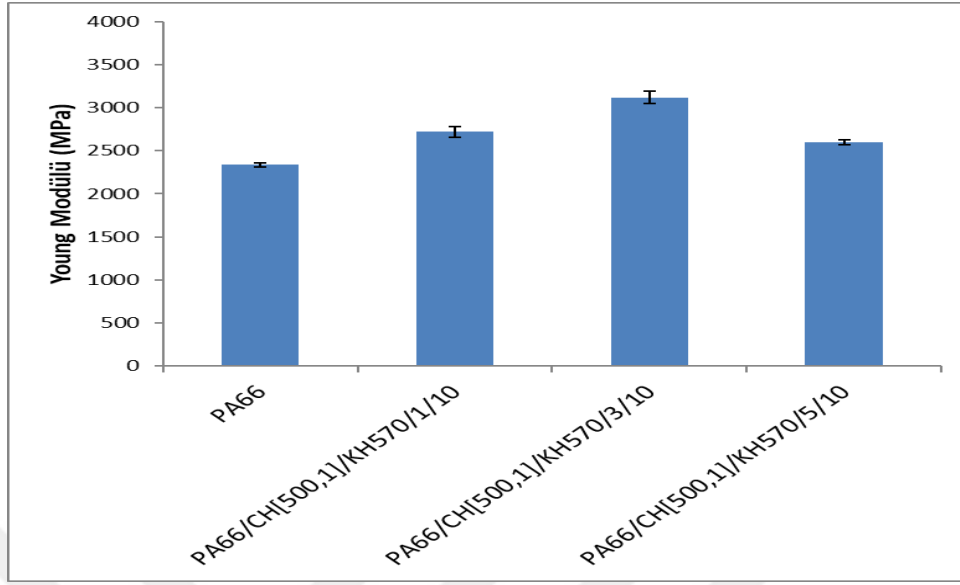
Mekanik özelliklerin sadece fiber ve matris malzemenin özelliklerine bağlı olmadığı, aynı zamanda arayüz aracılığıyla matristen fibere stres transferinin verimliliğine de bağlı olduğu bilinmektedir. Başka bir ifadeyle mekanik özellikler temel olarak sabit fiber yüklemesinde fiber ve matris arasındaki arayüz yapışmasına bağlıdır. %1, %3 ve %5 silan oranları karşılaştırıldığında en iyi çekme testi sonuçlarına %3 silan oranı ile ulaşılmıştır. Optimum bağlayıcı miktarı şu şekilde yorumlanabilir. Yüksek konsantrasyonda bağlayıcı eklenmesi fiber dağılımını destekler, kimyasal reaksiyonların oluşumuna izin verecek yeterli miktarda bağlanmayı sağlar, mekanik özelliklerin gelişimini olumlu etkiler. Diğer bir taraftan yüksek konsantrasyonda bağlayıcı, fiber yüzeyi üzerinde, fiber ve matris arasında bariyer görevi gören kalın bir film tabakası oluşturabilir. Bu da fiber ve matris arasındaki etkileşimin bozulmasına sebep olmaktadır. Bu iki açıdan optimum bağlayıcı miktarının çekme testi sonucuyla da uyumlu olarak %3 olarak belirlendiği söylenebilir [83].



Şekil 8.30. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/1/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri



Şekil 8.31. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/1/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları

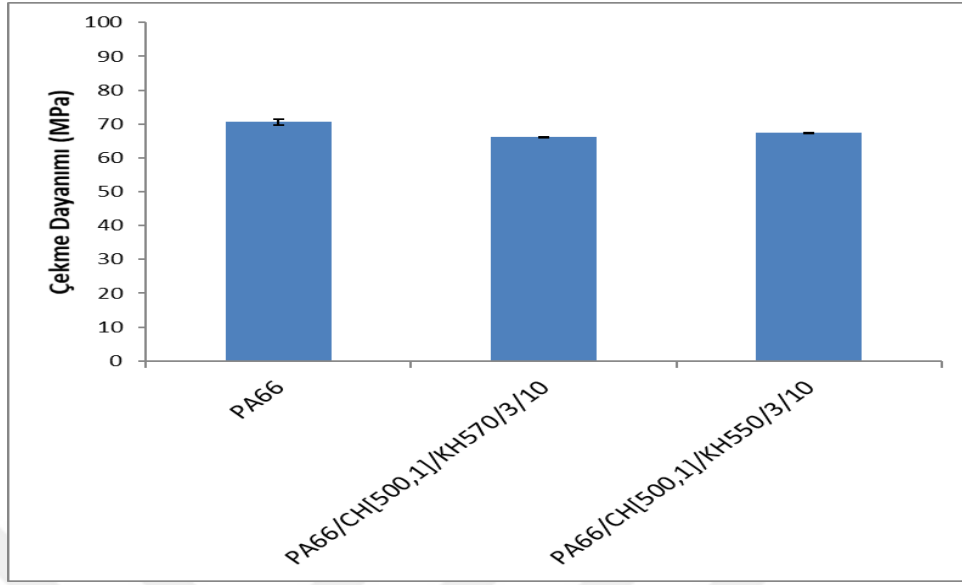


Şekil 8.32. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/1/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri

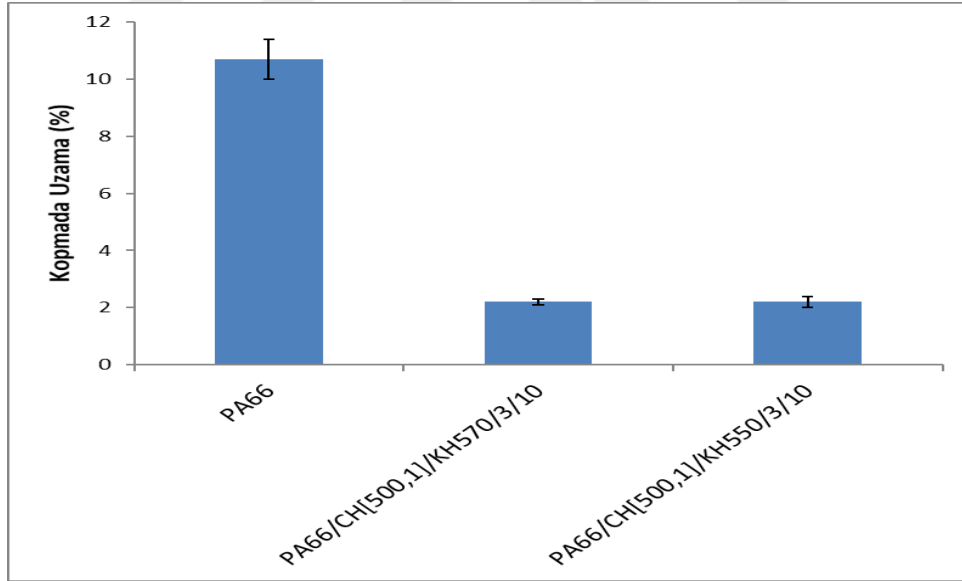
Çizelge 8.15’de farklı silan tipi (KH550 ve KH570) ile modifiye edilen keten lifi katı ürünü katkılı PA66 örneklerinin çekme testi sonuçları verilmiştir. Test sonuçlarına göre katı üründe KH550 ile modifiye edilen örnekler KH570 ile modifiye edilen örneklerle göre nispeten biraz daha yüksek çekme dayanımı ve Young modülü sonucuna sahiptir. Dolayısıyla sonraki deneylerde keten lifi piroliz katı ürününün KH550 silan ile modifikasyonu ile devam edilmiştir.

Çizelge 8.15. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları

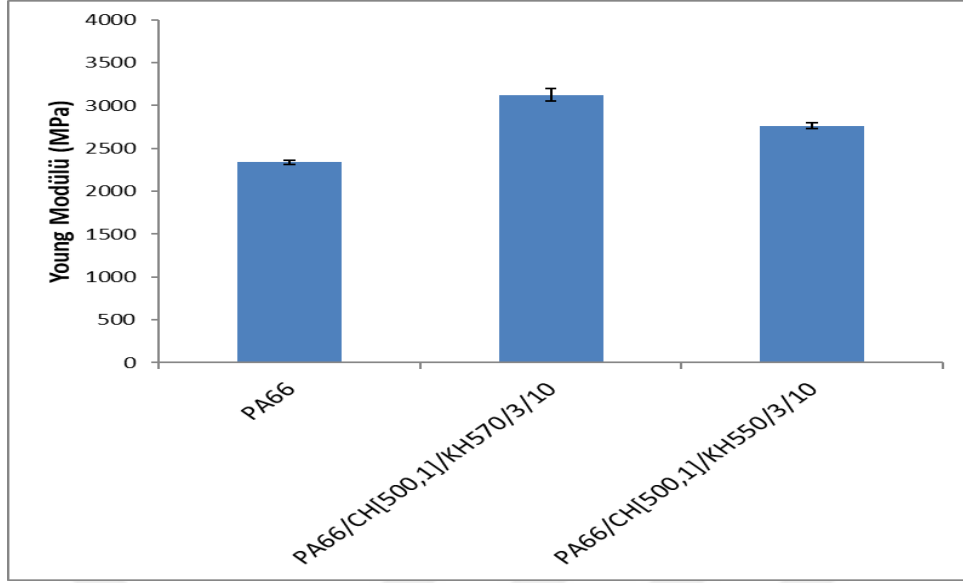
Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young Modülü (MPa)
PA66	70,6 ± 0,9	10,68 ± 0,7	2336,7 ± 24,4
PA66/CH[500,1]/KH570/3/10	66,1 ± 0,2	2,2 ± 0,1	3121,3 ± 72,5
PA66/CH[500,1]/KH550/3/10	67,4 ± 0,1	2,2 ± 0,2	2763,8 ± 32,4



Şekil 8.33. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri



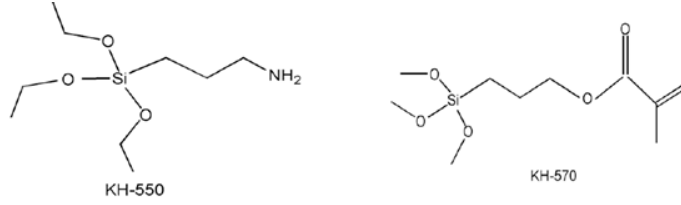
Şekil 8.34. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları



Şekil 8.35. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri

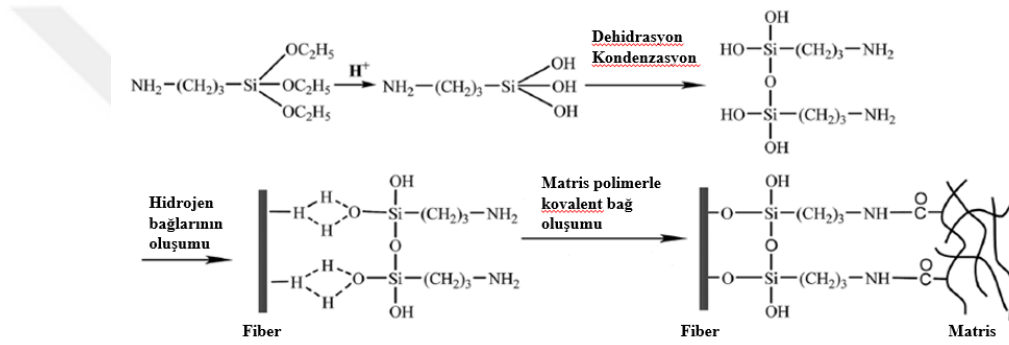
Çalışmaların buraya kadarki bölümü keten lifi örneklerinden değişik piroliz parametreleriyle (400, 500 ve 700°C, 1 ve 3 saat alıkonma zamanı) char ürün elde etmek, en verimli parametrede elde ettiğimiz char ürünü silan yardımıyla PA66 polimerine katkılayarak polimer kompozit malzeme elde etmek ve bu malzemenin karakterizasyonu ile ilgili idi. Buna göre; keten lifinin 500°C sıcaklık ve 1 saat alıkonma zamanında piroliziyle elde edilen katı ürünün %3 oranında KH550 ile silanlanmasıyla diğer parametrelere göre optimum sonuçlar elde edilmiştir.

Çalışmanın bundan sonraki aşamasında malzemenin mekanik özelliklerini iyileştirmek amacı ile karbon fiber ve karbon fiber-piroliz katı ürünü katkılı hazırlanan örneklerle deneyler sürdürülmüştür. Çizelge 8.16'da PA66'ya %3 KH550 ve %3 KH570 silan ilavesiyle %10 oranında karbon fiberin katılmasıyla hazırlanan örneklerin çekme testi sonuçları verilmiştir. Çekme testi sonuçlarına göre %3 KH570 ile silanlanmış karbon fiberin katıldığı PA66 örneklerinde çekme dayanımı için önemli ölçüde değişiklik olmadığı söylenebilir. %3 KH550 ile modifiye edilen karbon fiberin katkı malzemesi olarak kullanıldığı PA66 örneklerinde ise çekme dayanımının artmasıyla mekanik özelliklerinde gelişme sağlanmıştır. KH550 içerdiği NH₂ grubuyla yapıya hidrojen bağı sağlamaktadır [132]. KH550 ve KH570 bağlayıcı ajanların yapısı Şekil 8.36'da verilmektedir.



Şekil 8.36. KH550 ve KH570 silan kimyasal yapısı [131]

Silanlama işlemi boyunca etoksi grubu ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) ilk olarak hidrolize olur, reaktif silanolde hidroksil gruplarını oluşturur ve fiber yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla reaksiyona girer. Ayrıca polimer matris ve güçlendirici arasındaki yüzeyde bağlanmayı sağlamak için poliamid malzemenin $-\text{COOH}$ grubuyla silandaki $-\text{NH}_2$ fonksiyonel grubu kovalent bağ oluşturur (Şekil 8.37) [70].

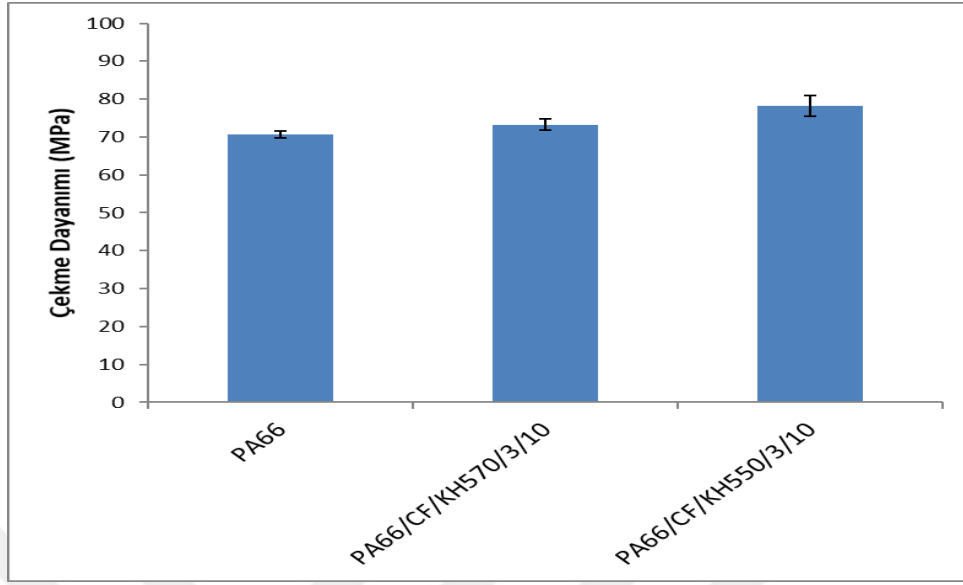


Şekil 8.37. Silanlamanın katkı polimer kompozit malzemede şematik gösterimi [70]

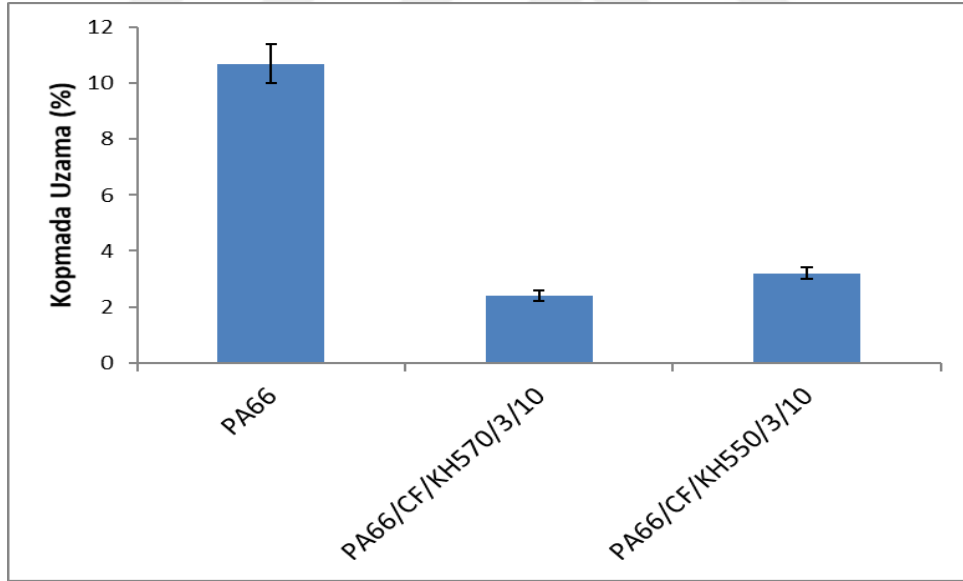
%3 KH570 ve %3 KH550 ile silanlama işlemi yapılan karbon fiber katkılı PA66 örneklerinde Young modülü artarken, kopmada uzama(%) miktarında azalma görülmüştür. %3 KH550 ile silanlama işlemi gerçekleştirilen fiber katkılı polimer kompozitlerin çekme testi sonuçlarının daha iyi çıkması fiberde meydana gelen değişimlerin gözlemlendiği SEM görüntüleriyle de bağdaşmaktadır (Şekil 8.22).

Çizelge 8.16. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları

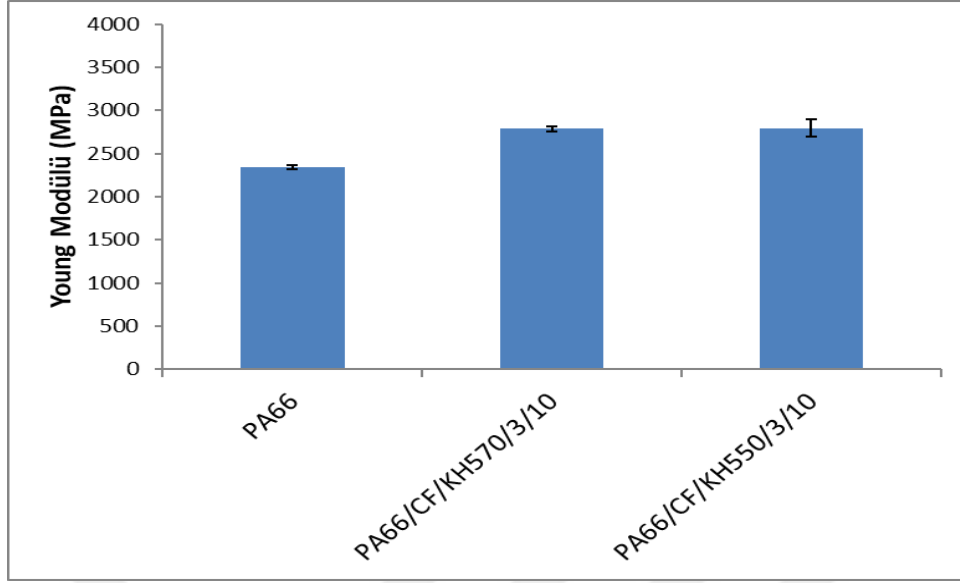
Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young Modülü (MPa)
PA66	70,6 ±0,9	10,68±0,7	2336,7±24,4
PA66/CF/KH550/3/10	78,2±2,8	3,2±0,2	2793,6±101,9
PA66/CF/KH570/3/10	73,2±1,5	2,4±0,2	2784,6±29,3



Şekil 8.38. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri



Şekil 8.39. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları

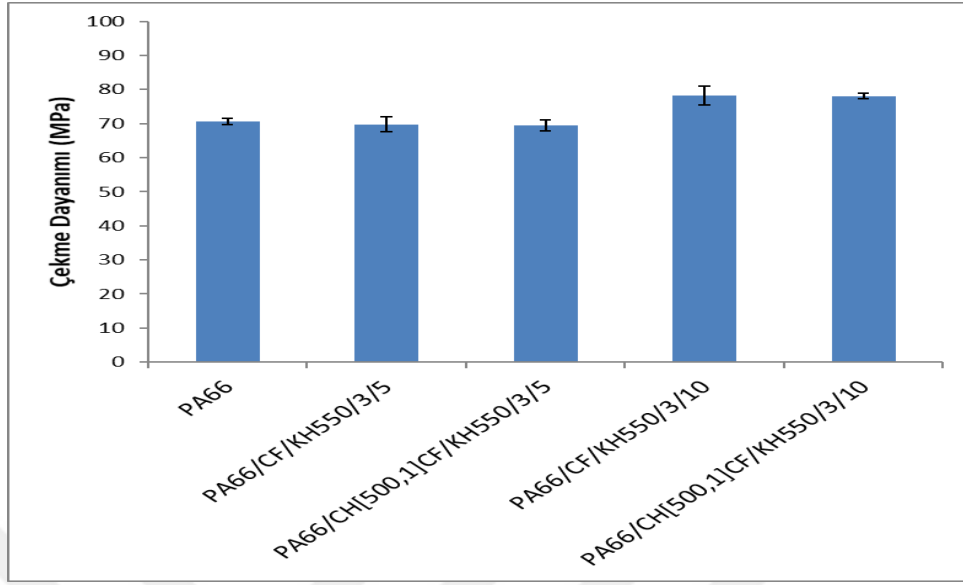


Şekil 8.40. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri

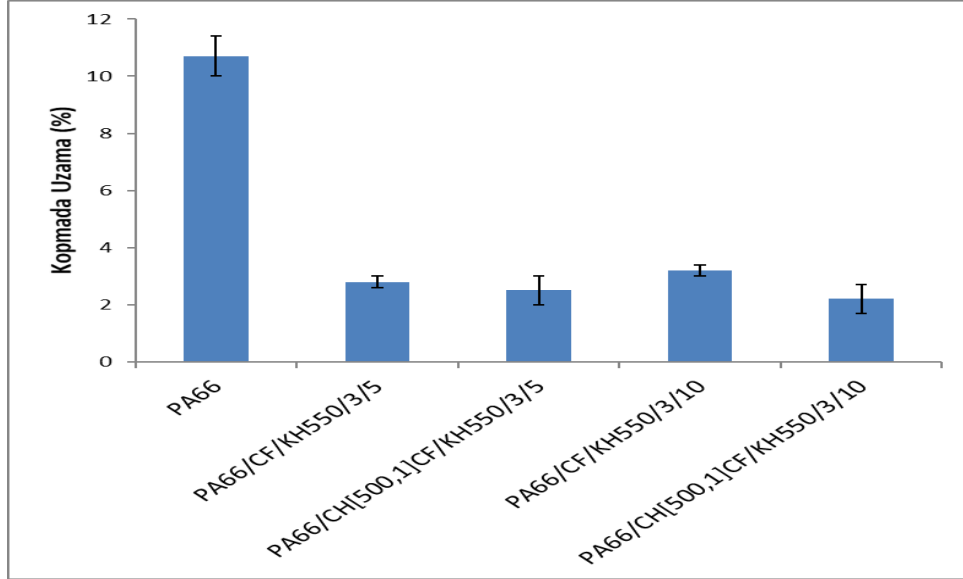
Farklı oranda katkı malzemesiyle de deneyler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 8.17’de %5 ve %10 katkı oranıyla hazırlanan PA66 örneklerinin çekme testi sonuçları verilmiştir. Çizelge aynı zamanda karbon fiberin yanısıra toplam katkı miktarının %50’si kadar keten lifi katı ürününün de kullanılmasıyla hazırlanan PA66 örneklerine ait çekme testi sonuçlarını içermektedir. %5 katkı oranı ile malzemenin mekanik özelliklerinde önemli ölçüde bir değişiklik sağlanamamıştır. %10 oranında karbon fiber katkı malzemesi kullanıldığında PA66’nın çekme dayanımının yükseldiği görülmüştür. %10 oranında katkı malzemesinin %50’si oranında keten lifi katı ürünü karbon fiber ile birlikte kullanıldığında mekanik özelliklerin geliştiği görülmektedir. Sadece karbon fiber katkısında elde edilen malzemede olduğu gibi çekme dayanımında artış gözlenmiştir.

Çizelge 8.17. PA66, PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları

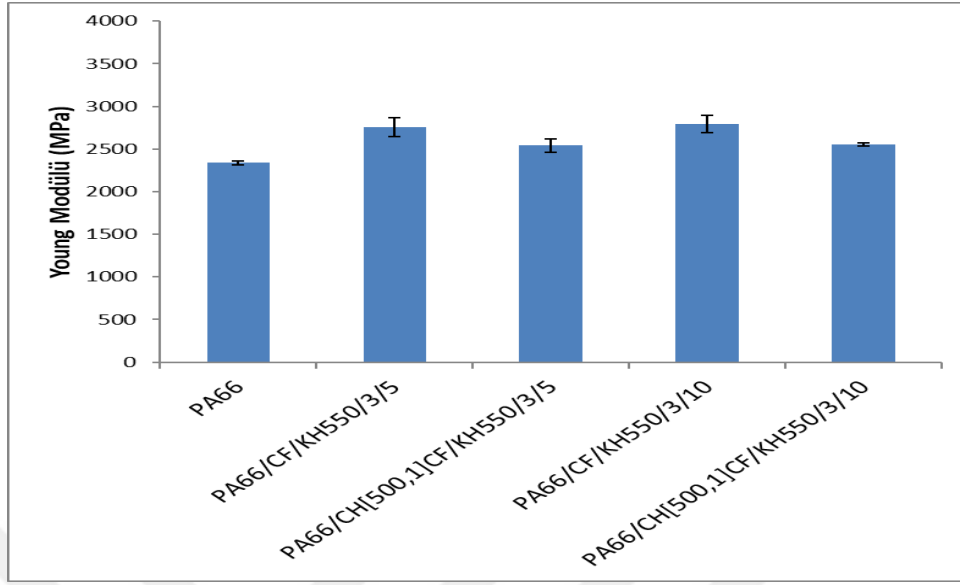
Numune	Çekme dayanımı (MPa)	Kopmada uzama (%)	Young modülü (MPa)
PA66	70,6 ±0,9	10,68±0,7	2336,7±24,4
PA66/CF/KH550/3/5	69,8±2,1	2,8±0,2	2752,1±110,3
PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5	69,4±1,6	2,5±0,5	2539,9±79,7
PA66/CF/KH550/3/10	78,2±2,8	3,2±0,2	2793,6±101,9
PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10	78,0±0,8	2,2±0,5	2553,4±20



Şekil 8.41. PA66, PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri



Şekil 8.42. PA66, PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları



Şekil 8.43. PA66, PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri

Çalışmanın bir sonraki bölümünde malzemenin özelliklerinde daha fazla iyileşme sağlama amacı ile CO₂ aktivasyon ve sonrasında HNO₃ modifikasyonu ile deneylere devam edilmiştir. Bu amaçla bir önceki aşamalarda char örneklerine uygulanan CO₂ aktivasyonu ve onu izleyen HNO₃ modifikasyonu çalışmaları karbon fiber örnekleri için de HNO₃ modifikasyonu ile tekrar edilmiştir. Silanlama için optimum değeri veren KH550 kimyasalı seçilmiştir.

CO₂ aktivasyonu ve onu izleyen HNO₃ modifikasyonu ile elde edilen piroliz katı ürünleri ve HNO₃ modifikasyonu ile elde edilen karbon fiberin silanlama işlemi sonrası %10 oranında PA66'ya katkılanması ile hazırlanan malzemelere ait çekme testi sonuçları Çizelge 8.18'de verilmiştir. CO₂ aktivasyonu ve onu izleyen HNO₃ modifikasyonu ile piroliz katı ürünü katkılı PA66 örneğinde de çekme dayanımı ve Young modülü değerinde bir miktar artış kaydedilmiştir.

Modifiye edilen karbon fiber ile hazırlanan polimer kompozit malzemede çekme dayanımı değerinde artış görülmüştür. Çekme dayanımı modifiye edilmemiş karbon fiber katkılı numunede 78,2 MPa iken HNO₃ ile modifiye edilen karbon fiberde 89 MPa ölçülmüştür. %10 oranında ve toplam katkı miktarının %50'sini piroliz katı ürünün oluşturduğu karbon fiber-keten lifi katı ürünü karışımı ile hazırlanan PA66 kompozit malzemede çekme dayanımı değerinde artış görülmüştür.

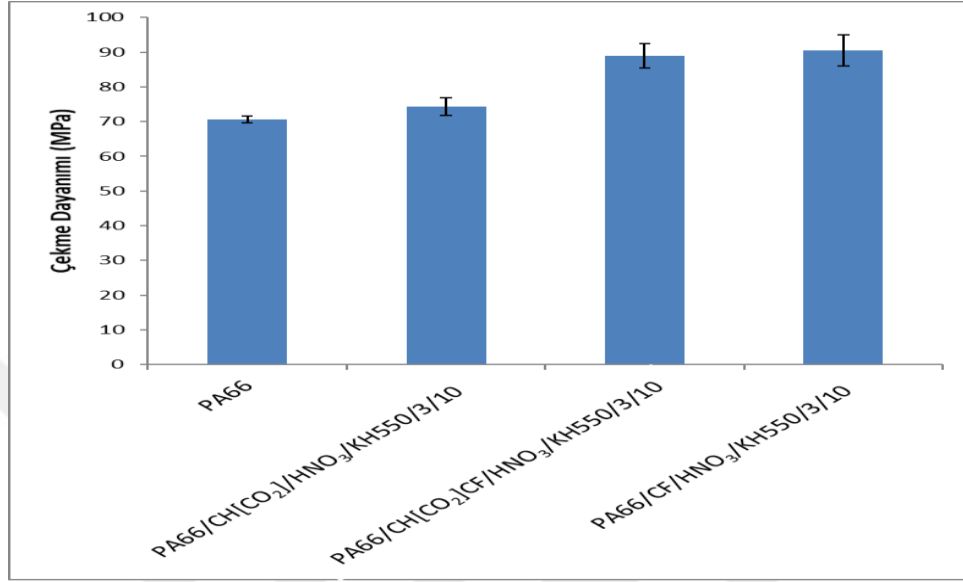
Modifiye edilmiş örneklerde de karbon fiberin yerine %50 oranında piroliz katı ürünü kullanılarak malzeme hazırlandığında mekanik özelliklerin iyileştiği, çekme dayanımının arttığı gözlenmektedir. Modifiye edilen piroliz katı ürünü ve karbon fiber katkı maddesi olarak kullanıldığında malzemelerdeki çekme dayanımı artışı modifiye edilmeyen örneklerle hazırlanan malzemelere kıyasla daha yüksektir. Modifikasyon ile katkı maddeleri ve PA66 matris malzeme arasında bağ yapısı geliştirildiği için mekanik özelliklerinde olumlu yönde değişim gözlenmektedir. Keten lifi katı ürünü ve karbon fiber yapısında HNO₃ modifikasyonu ile gerçekleşen değişimler 8.3 ve 8.6 bölümlerinde detaylı olarak açıklanmıştır. Ayrıca keten lifi katı ürünü ve karbon fiber katkı maddeleriyle hazırlanan PA66 kompozit örneklerinde gerçekleştirilen SEM analiziyle de yapıdaki olumlu değişim desteklenmektedir ve SEM görüntüleri ilerleyen kısımda verilmiştir.

Çizelge 8.18. PA66, PA66/CF/KH550/3/10, PA66/CH[CO₂]/HNO₃/KH550/3/10, PA66/CH[CO₂]/CF/HNO₃/KH550/3/10, PA66/CF/HNO₃/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme testi sonuçları

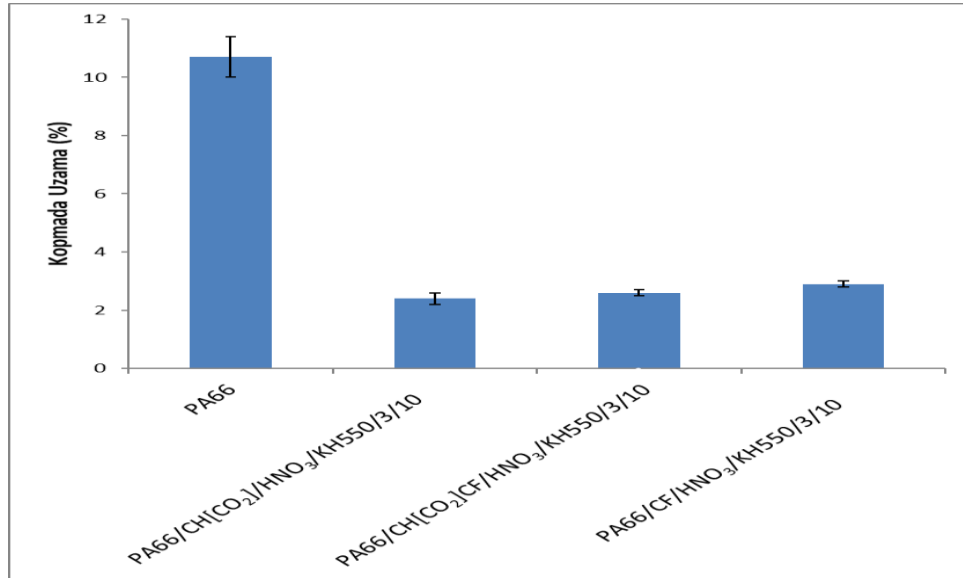
Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young Modülü (MPa)
PA66	70,6 ±0,9	10,68±0,7	2336,7±24,4
PA66/CF/KH550/3/10	78,2±2,8	3,2±0,2	2793,6±101,9
PA66/CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3/10	74,3±2,6	2,4±0,2	2905,6±72,4
PA66/CH[CO ₂]/CF/HNO ₃ /KH550/3/10	89±3,5	2,6±0,1	3553,3±3,0
PA66/CF/HNO ₃ /KH550/3/10	90,5±4,4	2,9±0,1	3734,0±89,0

Honglin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama ile elde ettikleri silanlama ve boyutlandırma işlemlerinden geçirilmiş uzun karbon fiber katkılı PA6 örneklerinin performans ve özelliklerini incelemiştir. Çekme dayanımı değeri katkısız PA6 örneği için ortalama 68,6 MPa değerinden %8 karbon fiber katkısıyla ortalama 108,6 MPa değerine yükselmiştir. Polimer matrisli kompozit hazırlamak üzere ekstrüder ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri kullanıldığında proses süresince fiberlerdeki kırılmaya bağlı olarak olumlu bir etkiye ulaşamamışlardır. Deneysel çalışmalarında ticari olarak satılan partikül halinde karbon fiber kullanılmıştır. Partikül halinde katkılanan poliamid kompozitlerin de mekanik özelliklerinde gelişme gözlenmiştir ancak uzun karbon fiber katkılı poliamid malzemeye göre nispeten düşük

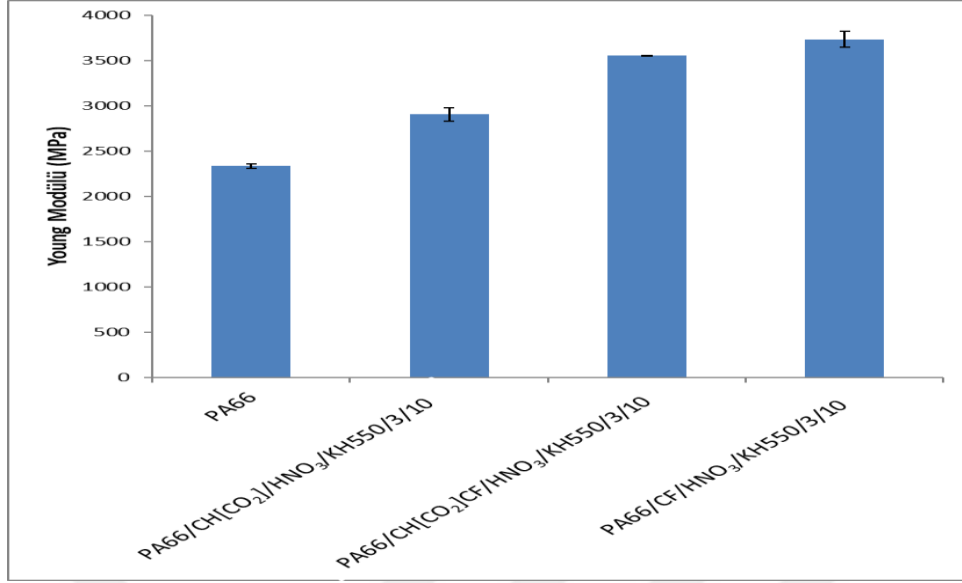
olmasını üretim prosesinin doğasına göre kırılan fiberlerin tam olarak performans sağlayamaması ile açıklamışlardır [83]. Dolayısıyla daha yüksek çekme dayanımı değerlerine ulaşabilmenin uzun karbon fiber katkısı ile mümkün olduğu söylenebilir.



Şekil 8.44. PA66, PA66/CF/KH550/3/10, PA66/CH[CO₂]/HNO₃/KH550/3/10, PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10, PA66/CF/HNO₃/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri



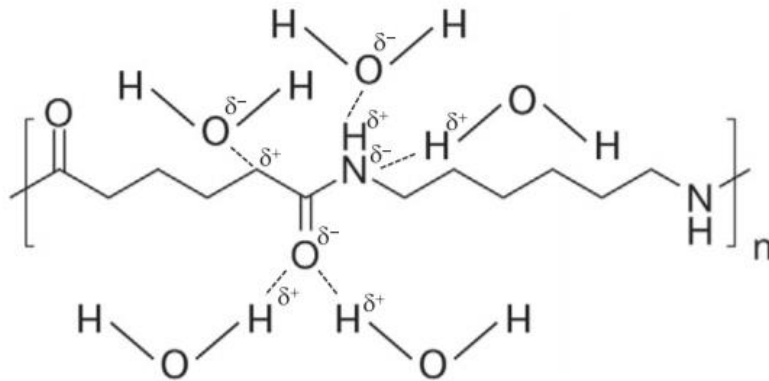
Şekil 8.45. PA66, PA66/CF/KH550/3/10, PA66/CH[CO₂]/HNO₃/KH550/3/10, PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10, PA66/CF/HNO₃/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı kopmada uzama miktarları



Şekil 8.46. PA66, PA66/CF/KH550/3/10, PA66/CH[CO₂]/HNO₃/KH550/3/10, PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10, PA66/CF/HNO₃/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı Young modülleri

8.8.2. Su absorpsiyon testi sonuçları

Saf poliamid veya poliamid kompozit malzemeyi suya daldırdıktan sonra su molekülünün polar yapısı su moleküllerinin amid grubuna çekilmesine neden olur. Polimer zincirlerindeki amid grupları arasındaki polar çekim zayıflayarak kristalin bölgelerin azalmasıyla sonuçlanır. Bundan dolayı, nem absorpsiyonuyla poliamidin çekme dayanımı ve sertliği azalırken, sünekliği artar. Ek olarak, nem matris ve fiber malzemeye dahil olduğunda polimerin camsı geçiş sıcaklığı düşer, su plastikleştirici olarak rol oynar. Su ve poliamid arasındaki etkileşim Şekil 8.47'deki gibidir [66].

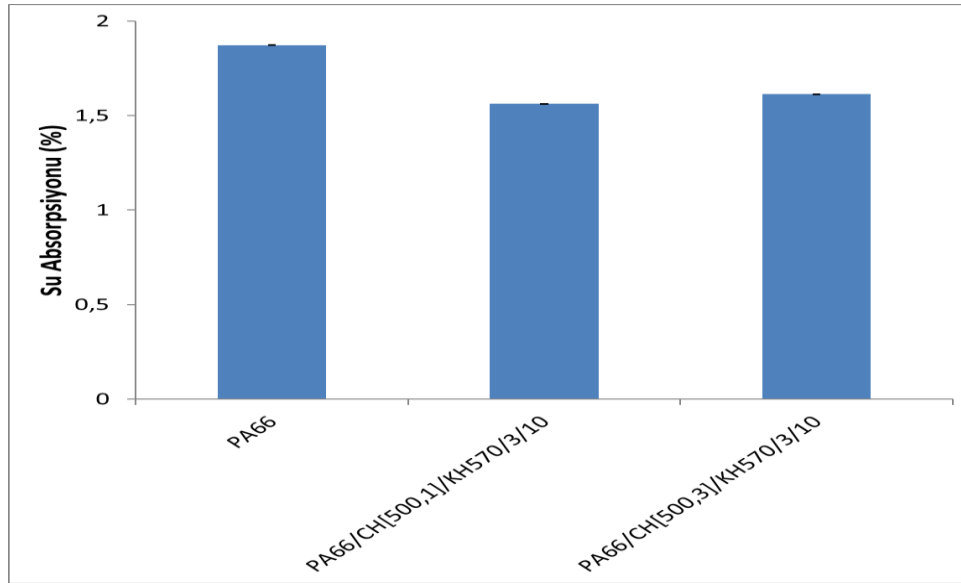


Şekil 8.47. Nem (su) ve poliamid arasındaki etkileşim [66]

Keten lifi hammaddelerin 500°C sıcaklıkta farklı alıkonma zamanında (1 saat ve 3 saat) piroliz ile elde edilen katı ürünlerinin katkılı PA66 kompozit malzeme için su absorpsiyon değerleri Çizelge 8.19’da, ayrıca keten lifinin farklı sıcaklıklarda (400°C, 500°C ve 700°C) pirolizi sonucu oluşan katı ürün katkılı PA66 kompozit malzeme için değerler ise Çizelge 8.20’de verilmiştir. Çizelge 8.21 ve 8.22’de ise katı üründe farklı silan oranı (%1, %3, %5) ve silan tipi (KH570, KH550) ile hazırlanan PA66 kompozit malzeme için su absorpsiyonu değerleri görülmektedir. Şekil 8.48, 8.49, 8.50 ve 8.51’de ise farklı parametrelerle piroliz katı ürünü katkısıyla hazırlanan PA66 kompozit örneklerinin su absorpsiyon değerlerinin grafiksel gösterimleri verilmiştir.

Çizelge 8.19. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon test sonuçları

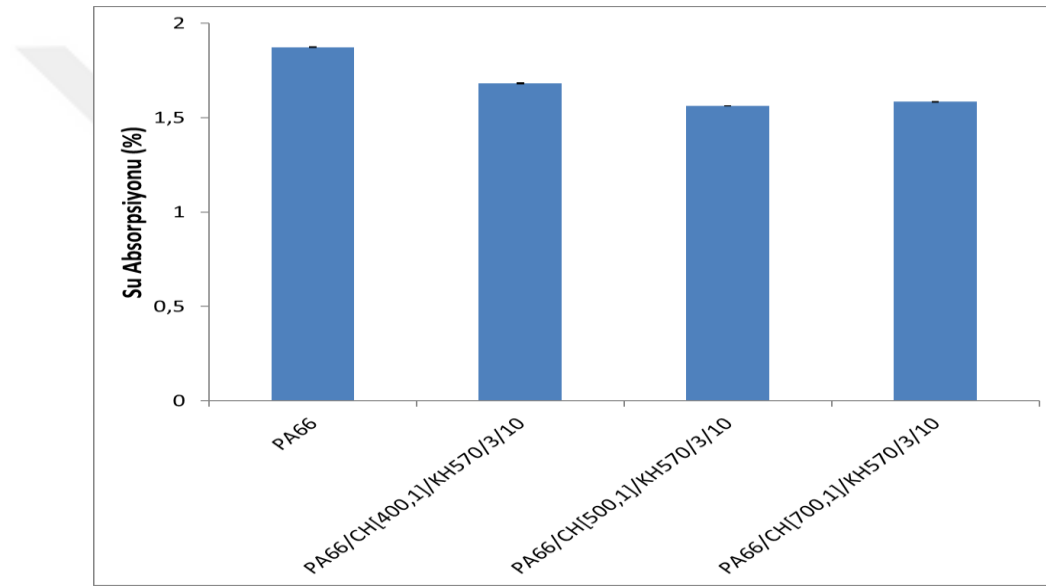
Numune	Su absorpsiyonu (%)
PA66	1,873±0,001
PA66/CH[500,1]/KH570/3/10	1,562±0,001
PA66/CH[500,3]/KH570/3/10	1,613±0,002



Şekil 8.48. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon miktarları

Çizelge 8.20. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon test sonuçları

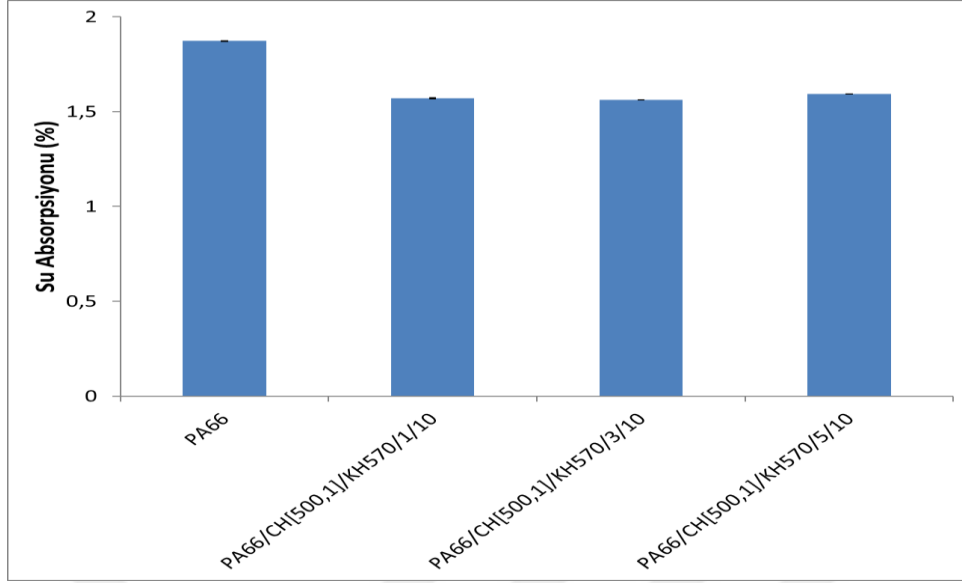
Numune	Su absorpsiyonu (%)
PA66	1,873±0,001
PA66/CH[400,1]/KH570/3/10	1,682±0,003
PA66/CH[500,1]/KH570/3/10	1,562±0,001
PA66/CH[700,1]/KH570/3/10	1,584±0,002



Şekil 8.49. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon miktarları

Çizelge 8.21. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/1/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon test sonuçları

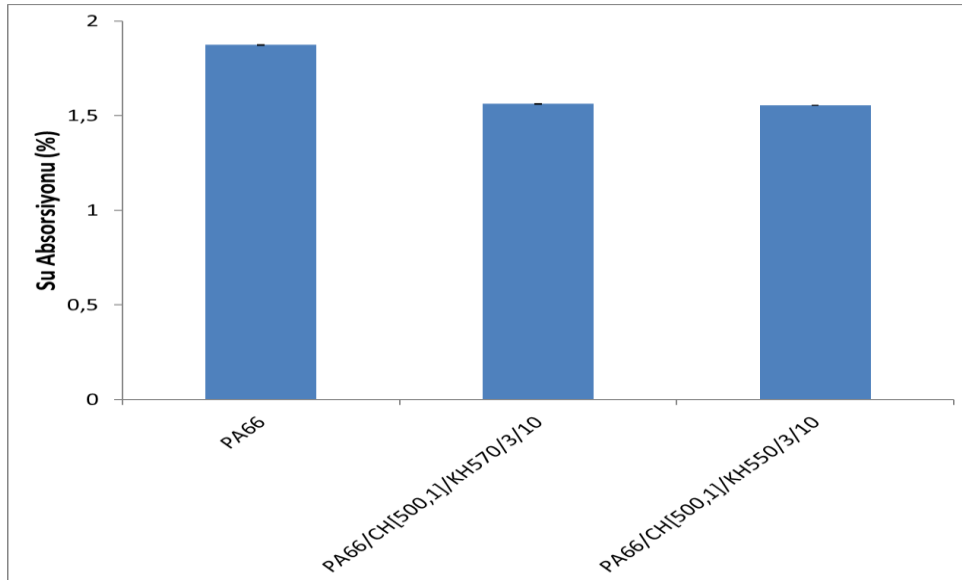
Numune	Su absorpsiyonu (%)
PA66	1,873±0,001
PA66/CH[500,1]/KH570/1/10	1,571±0,002
PA66/CH[500,1]/KH570/3/10	1,562±0,001
PA66/CH[500,1]/KH570/5/10	1,593±0,001



Şekil 8.50. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/1/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon miktarları

Çizelge 8.22. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon test sonuçları

Numune	Su absorpsiyonu (%)
PA66	1,873±0,001
PA66/CH[500,1]/KH570/3/10	1,562±0,001
PA66/CH[500,1]/KH550/3/10	1,554±0,001



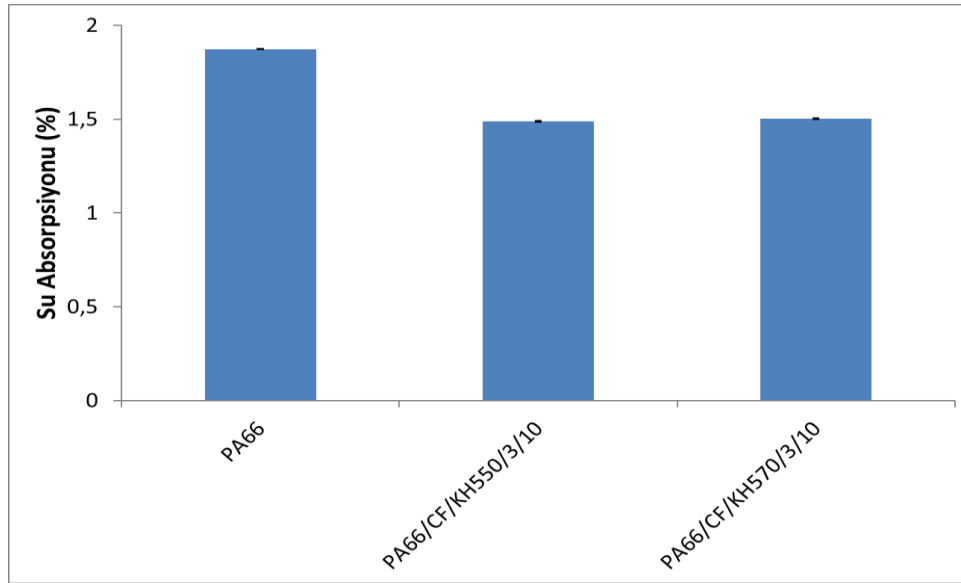
Şekil 8.51. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon miktarları

Katı ürün katkısıyla su absorpsiyonu sonuçlarında azalma gözlenmiştir. PA66'nın su absorplama kapasitesi yüksek bir malzeme olduğu bilinmektedir. Katı ürünün eklenmesi ve kompozit malzemedeki PA66 oranında azalma ile ürünün su absorplama kapasitesiyle ilgili özelliğinin geliştiği söylenebilir [65].

Çizelge 8.23'de %3 KH550 ve %3 KH570 ile silanlanmış %10 karbon fiber katkılı PA66 örnekleri için su absorpsiyonu test sonuçları, Şekil 8.52'de ise grafiksel gösterimi verilmiştir. Karbon fiber katkısıyla hazırlanan PA66 örneklerinin su absorpsiyonu değerlerinde azalma görülmüştür. Hammadde katı ürünü katkılı PA66 örneklerine göre azalma daha fazladır. Bu durum karbon fiberin PA66'ya daha iyi bağlanması ve çekme değerinin daha yüksek değerde görülmesi ile açıklanabilir. En düşük su absorpsiyon değeri %3 KH550 silan ile işlem gören karbon fiber katkılı PA66 örnek için gözlenmiştir.

Çizelge 8.23. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon testi sonuçları

Numune	Su absorpsiyonu (%)
PA66	1,873 ±0,001
PA66/CF/KH570/3/10	1,503±0,004
PA66/CF/KH550/3/10	1,489±0,003

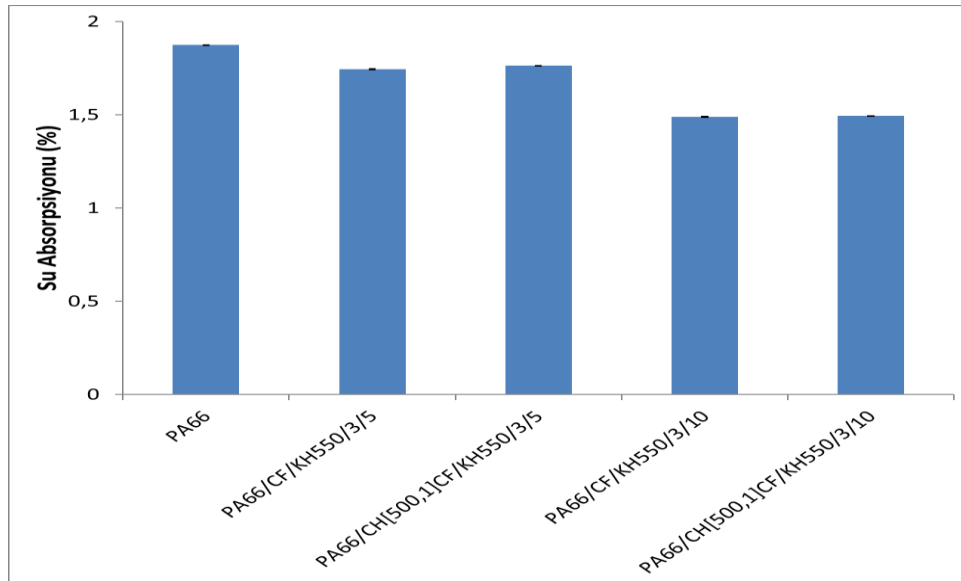


Şekil 8.52. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon miktarları

Çizelge 8.24’de karbon fiberin yanısıra piroliz katı ürünü ile de katkılanan PA66 örnekleri için su absorpsiyonu değerleri, Şekil 8.53’de grafiksel gösterimi verilmiştir. Karbon fiber ile birlikte katı ürün de kullanılarak hazırlanan örneklerin su absorpsiyon değerleri sadece karbon fiber kullanılarak hazırlanan örneklere göre daha yüksek değerde görülmektedir. Mekanik testte de gözlenebilen karbon fiber ve PA66 arasındaki bağlanmanın daha iyi olması karbon fiber katkısıyla hazırlanan örneklerin daha düşük su absorplama kapasitesine sahip olmasını desteklemektedir. Bununla birlikte katı ürün ve karbon fiber katkı oranı düşürüldüğünde su absorplama kapasitesinin yükseldiği görülmüştür. Kompozitlerde katkı oranı azalarak PA66 miktarının artmasıyla yüzde olarak su absorpsiyon değerinin yükselmesi beklenen bir durumdur.

Çizelge 8.24. PA66, PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon testi sonuçları

Numune	Su absorpsiyonu (%)
PA66	1,873±0,001
PA66/CF/KH550/3/5	1,743±0,003
PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5	1,762±0,001
PA66/CF/KH550/3/10	1,489±0,003
PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10	1,493±0,002

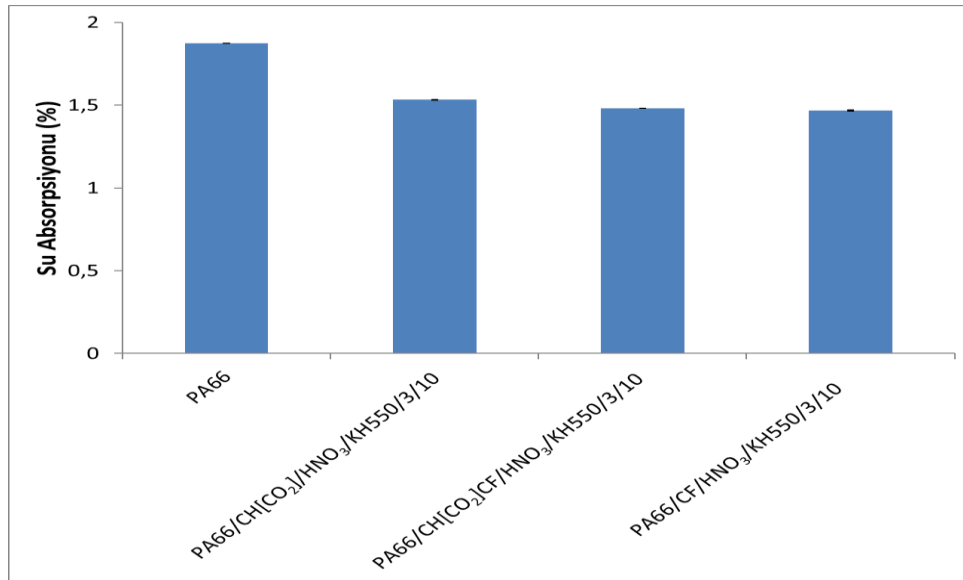


Şekil 8.53. PA66, PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon miktarları

Çizelge 8.25’de CO₂ aktivasyonu ve sonrasında HNO₃ ile modifiye edilerek hazırlanan piroliz katı ürünü ve HNO₃ ile modifiye edilmiş karbon fiber katkılı PA66 örnekleri için su absorpsiyon (%) değerleri, Şekil 8.54’de grafiksel gösterimi verilmiştir. Piroliz katı ürünü ve karbon fiberde HNO₃ modifikasyonu sonrası silanlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Piroliz katı ürünü CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu sonrası, karbon fiber HNO₃ modifikasyonu sonrası %3 KH550 ile silanlama yapılmıştır. Katkı maddelerinin HNO₃ modifikasyonu sonrası hazırlanan PA66 örneklerinde HNO₃ modifikasyonu yapılmayan katkı maddeleriyle hazırlanan örneklere göre nispeten daha düşük su absorpsiyonu görülmüştür.

Çizelge 8.25. PA66, PA66/CH[CO₂]/HNO₃/KH550/3/10, PA66/CH[CO₂]/CF/HNO₃/KH550/3/10 ve PA66/CF/HNO₃/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı su absorpsiyon testi sonuçları

Numune	Su absorpsiyonu (%)
PA66	1,873±0,001
PA66/CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3/10	1,532±0,003
PA66/CH[CO ₂]/CF/HNO ₃ /KH550/3/10	1,481±0,001
PA66/CF/HNO ₃ /KH550/3/10	1,467±0,002



Şekil 8.54. PA66, PA66/CF/KH550/3/10, PA66/CH[CO₂]/HNO₃/KH550/3/10, PA66/CH[CO₂]/CF/HNO₃/KH550/3/10, PA66/CF/HNO₃/KH550/3/10 su absorpsiyon miktarları

HNO_3 ile modifiye edilmiş ve silanlanmış karbon fiber ve keten lifi katı ürünü katkılı PA66 kompozit malzemelerinde su absorpsiyonunun azalma eğiliminde olduğu gözlenmektedir. Genel olarak moleküller arası güçlü fiber-matris bağlanması malzemenin su absorplama hızını düşürmektedir. Matris ve fiber arasındaki geliştirilmiş yapışma için daha fazla hidrofilik grup silanlamanın bağlayıcı etkisiyle kapatılırken arayüz bölgesinde daha az boşluk kaldığı için su absorpsiyonunun düşmesi beklenen bir etkidir. Bu etki HNO_3 ve silan ile modifiye edilen örneklerdeki geliştirilmiş arayüz yapışmasına bağlı olarak su absorpsiyon değerlerindeki azalma ile gözlenmekte ve sonuçlarla desteklenmektedir [133].

Su absorpsiyon miktarındaki azalma karbon fiber ve piroliz katı ürünü katılmasıyla katkı malzemeleri ve matris arasında oluşan efektif bağ yapısıyla ilgilidir. Bu durum kılcal hareket ile su absorplama eğilimini azaltmaktadır [134].

Suyun absorplanmasının kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin kötüleşmesinde önemli bir etkisi vardır. Su kompozitlere dağılarak matris içerisinde veya fiber matris arayüzünde bağlanır. Matris içerisindeki su miktarı arayüzdeki su miktarından farklıdır. Sonuç olarak matris ve fiber arasındaki volumetrik genişlemenin uyumsuzluğu kompozitlerde bölgesel gerilme ve gerinme oluşumuna sebep olur. Ayrıca, absorplanan su, fiber matris ara yüzündeki kılcal hareket ile kompozitlerin diğer kısımlarına iletilir. Absorplanan nem matrisin genişlemesine, plastikleşmesine, hidrolizine ve çatlakların oluşumuna, kompozitlerdeki suyun difüzyonunu arttırmasına yol açar. Bu yüzden absorplanan su mekanik performansı azaltır [135].

PA66 için su absorpsiyonu literatürde daha önce çalışılmıştır. PA66 malzemenin su absorplama kapasitesinin yüksek olduğu bilinmektedir. Lim ve arkadaşları 23°C sıcaklıkta suyun içerisindeki PA66'nın %8,5'a kadar su absorplayabildiğini bulmuştur. Ayrıca, tüm yarı kristalli polimerlerde olduğu gibi, su sadece amorf fazda (işlem parametrelerine bağlı olarak yaklaşık %65) absorplanabilmektedir, düşük kristallilik oranları daha yüksek su absorpsiyonuna sebep olmaktadır. PA66 için su absorpsiyonunun fazla olması, polimerin kimyasıyla açıklanabilir, amid bağının varlığı yüksek hidrofilikliğe sebep olmaktadır [136].

Saf PA66, piroliz katı ürünü ve karbon fiber ile hazırlanmış PA66 kompozit malzeme karşılaştırıldığında katkılı PA66 kompozit malzemenin daha düşük su absorpsiyon yüzdesi ve difüzyon katsayısı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Azalan su absorpsiyonu, matris ve katkı maddeleri arasında, suyun difüzyon hızını ve

ara yüzey bölgesindeki boşlukların sayısını azaltan bağ yapısının gelişmesi ile açıklanabilir [137].

Polimer kompozit malzeme tarafından başlangıçta absorplanan su lineer bir davranış sergiler ve Fick difüzyon kuralına uygundur. Daha sonra yaklaşık olarak doyumluğa ulaşır ve sabitlenir. Buradan sonra bir miktar daha gerçekleşen artışın polimer kompozit malzemedeki genişleme, nemin mikro çatlaklar boyunca ilerlemesi ve kılcal hareketiyle ilgili olduğu söylenebilir [135].

Fick yasası ile ilgili olarak; başlangıçta polimer ve polimer kompozit malzeme tarafından emilen suyun lineer olduğu ve Fick difüzyon yasasını takip ettiği gözlenmiştir. Daha sonra absorpsiyon neredeyse doyum hale gelmiş ve sabitlenmiştir. Su/nem difüzyon katsayısı Fickian difüzyonunda aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır.

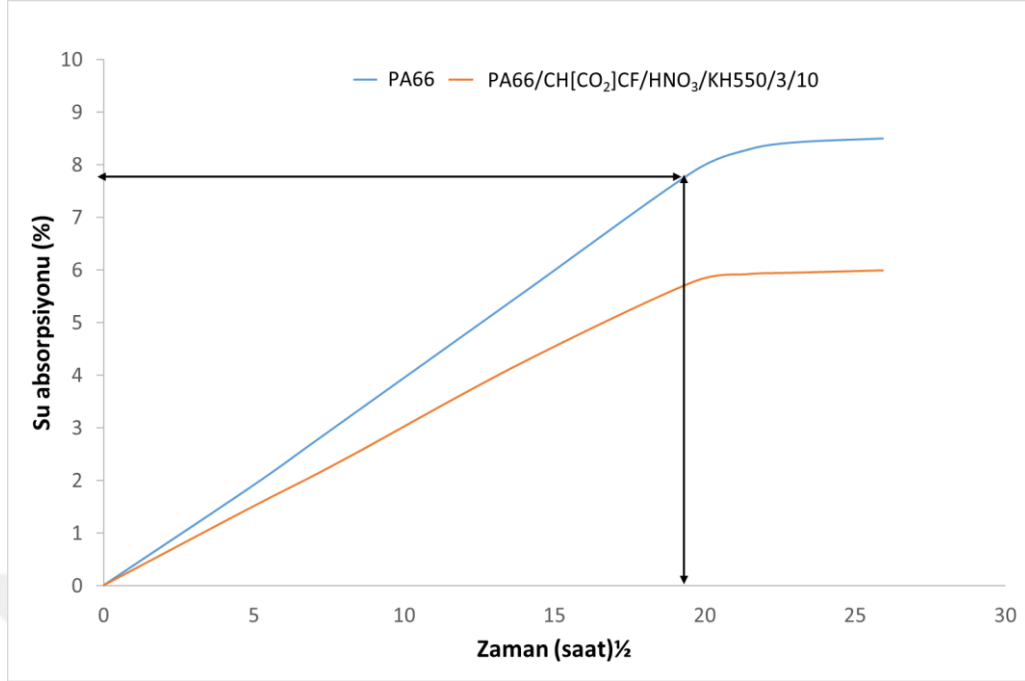
$$D_z = \pi \left(\frac{h}{4x(\%M_m)} \right)^2 x \left(\frac{(\%M_2 - \%M_1)}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2$$

M₁ ve M₂, sırasıyla t₁ ve t₂ zamanlarında absorplanan su yüzdesi miktarıdır. M_m Fickian difüzyonunda absorplanan maksimum su miktarıdır ve D_z ise difüzyon katsayısıdır. D_z örneğin kenarlarında gerçekleşen difüzyonu hesaba katmayan tek boyutlu difüzyon katsayısıdır. Düzeltilmiş difüzyon katsayısıyla ilgili olarak aşağıdaki denklem öne sürülmüştür. D düzeltilmiş difüzyon katsayısı iken, h kalınlık, w genişlik ve l uzunluğu ifade etmektedir [135].

$$\frac{D_z}{\left(1 + \frac{h}{l} + \frac{h}{w}\right)^2}$$

PA66 ve PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 için su absorpsiyon grafiği Şekil 8.55’de gösterilmektedir. Su absorpsiyon katsayısı saf PA66 için 7,47 x 10⁻¹² m²/s iken katkılı PA66 için 2,34 x 10⁻¹² m²/s olarak bulunmuştur.

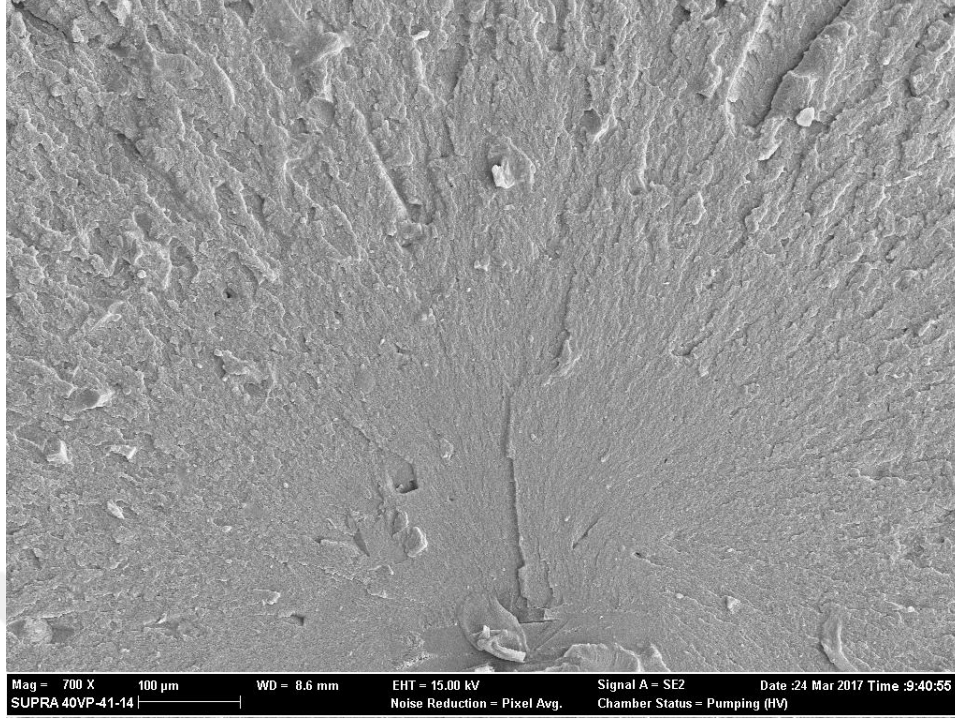
Abacha ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada %8 oranında kil katkısı ile hazırladıkları PA6 kompozit malzemelerin su absorpsiyon değeri ve difüzyon katsayısı saf PA6’dan daha düşük çıkmıştır. Saf PA6 için difüzyon katsayı değeri 2,25693x10⁻¹² m²/s bulunurken kil katkılı PA6 kompozit malzeme için bu değer 1.25389x10⁻¹² m²/s olarak elde edilmiştir [138].



Şekil 8.55. PA66 ve PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 için su absorpsiyon grafiği

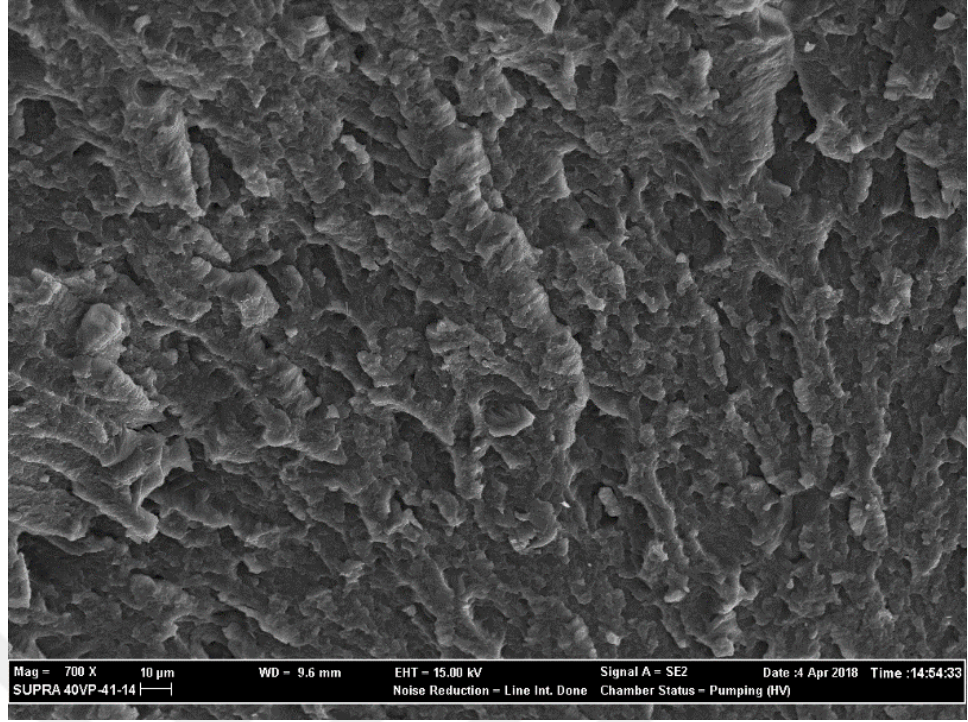
8.8.3. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (SEM)

Şekil 8.56'da ekstrüder ve enjeksiyon ile kalıplamadan geçirilen PA66 örneğinin çekme testi sonrası kırık yüzeyine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Poliamid yarı kristal bir polimerdir. Kristalin bölgeler, polimer zincirindeki amid grupları arasındaki polar çekim ile oluşmaktadır; bu da polimer zincirinin kendi üzerine katlanmasını sağlamaktadır [66].

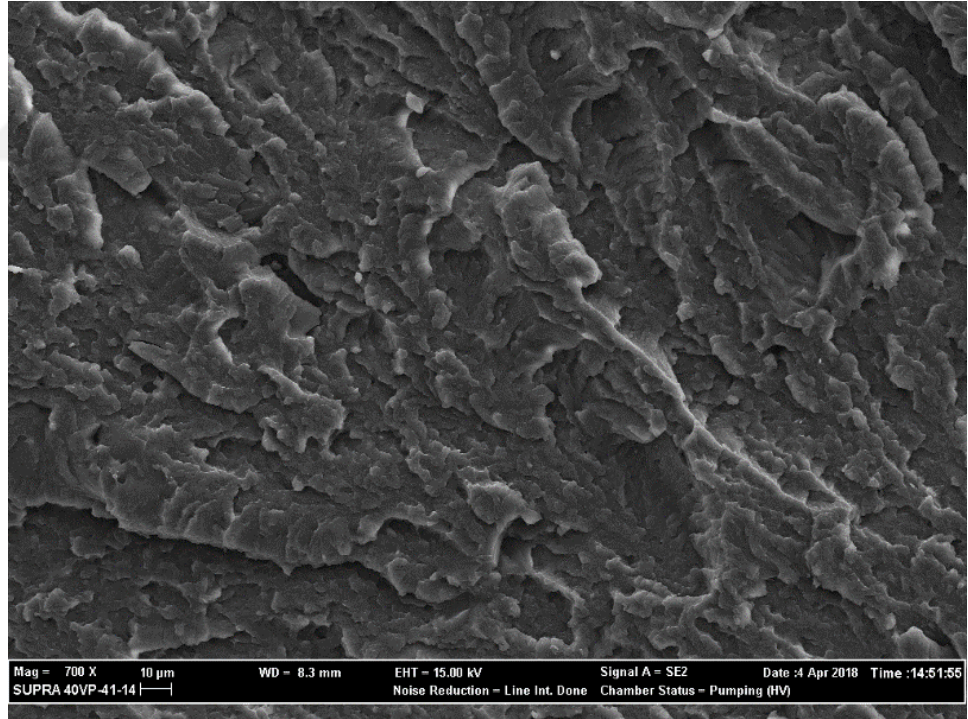


Şekil 8.56. PA66 numunesinin SEM görüntüsü (700X)

Şekil 8.57, 8.58 ve 8.59’da farklı parametrelerde işleminden geçirilerek elde edilen piroliz katı ürünü katkılı PA66 örnekleri için SEM analiz görüntüleri verilmiştir. Şekil 8.57 keten lifinin 500°C ve farklı alıkonma zamanlarında (1 saat ve 3 saat) pirolizi ile elde edilen katı ürün katkılı PA66 kompozitleri için SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 8.58’de farklı sıcaklıklarda (400°C ve 700°C) elde edilen piroliz katı ürününün eklenmesiyle hazırlanan PA66 örnekleri, Şekil 8.59’da ise keten lifi katı ürünün farklı silan tipi (KH550) kullanılarak hazırlanan PA66 örnekleri için SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 8.57’de 500°C’de 3 saat alıkonma zamanı ile pirolizlenmiş keten lifi katkılı PA66 kompozit malzemelerin SEM görüntülerinde PA66 ve katkı malzemesi arasındaki uyumsuzluğu gösterecek şekilde daha kaba bir yapı gözlenmektedir. Şekil 8.58’de farklı sıcaklık piroliz parametresinde (400°C ve 700°C) elde edilen piroliz katı ürünü katkılı PA66 kompozit örneklerinde SEM görüntülerine göre Şekil 8.57 ile karşılaştırıldığında en fazla uyumluluk 500°C’de elde edilen piroliz katı ürünü katkısı ile sağlanmıştır. Şekil 8.59’da KH570 ve KH550 silan tiplerinden KH550 ile silanlanmış piroliz katı ürünü katkılı PA66 kompozit malzemedde Şekil 8.57 ile kıyaslandığında daha pürüzsüz ve daha iyi bağlanmanın sağlandığı yapı gözlenmektedir [131]. SEM görüntülerine göre piroliz katı ürününün PA66 matris içerisinde dağıldığı söylenebilir.

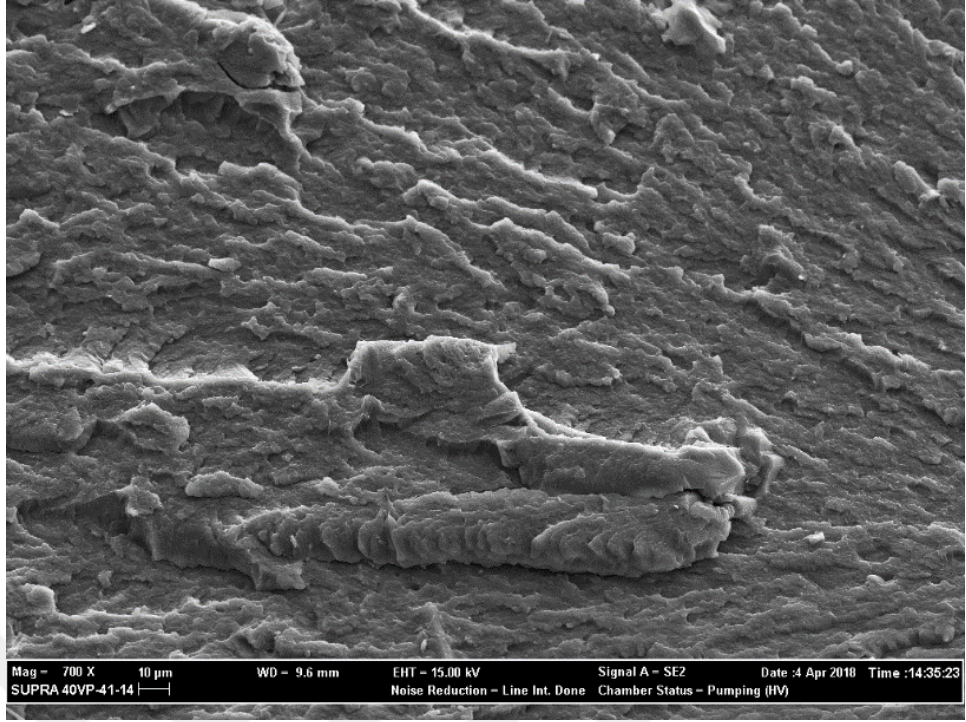


a)

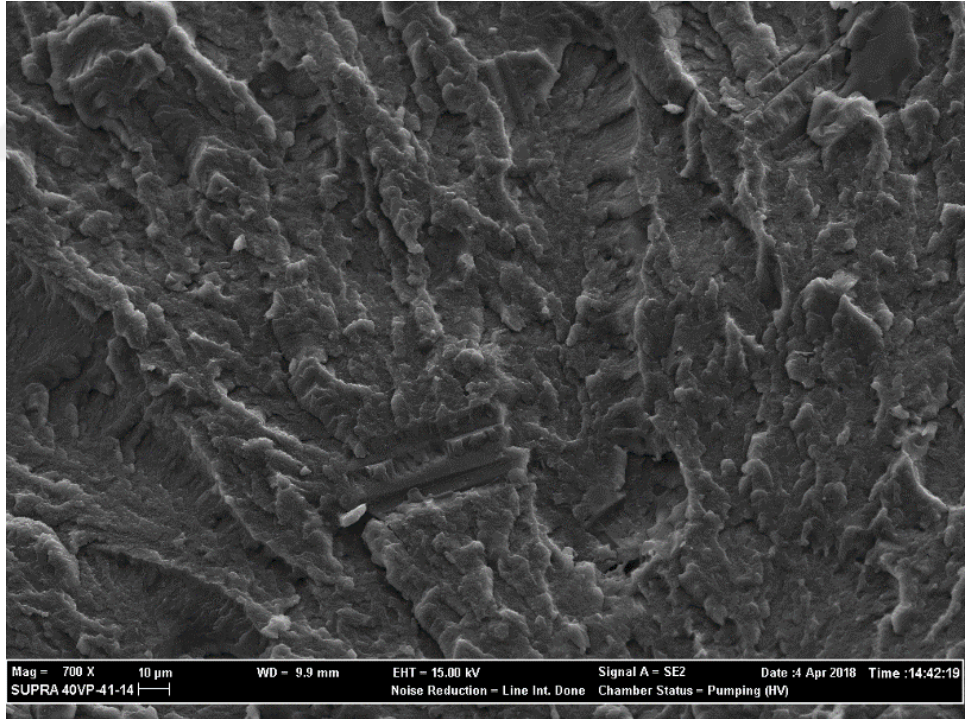


b)

Şekil 8.57. PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin SEM görüntüleri (700X) a) PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 b) PA66/CH[500,3]/KH570/3/10

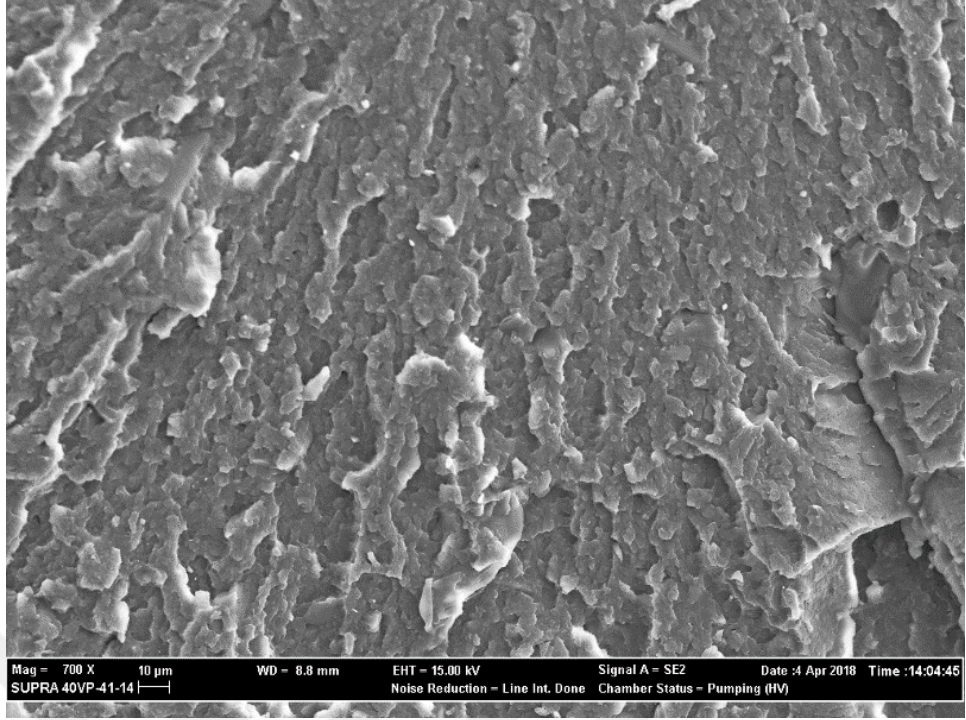


a)



b)

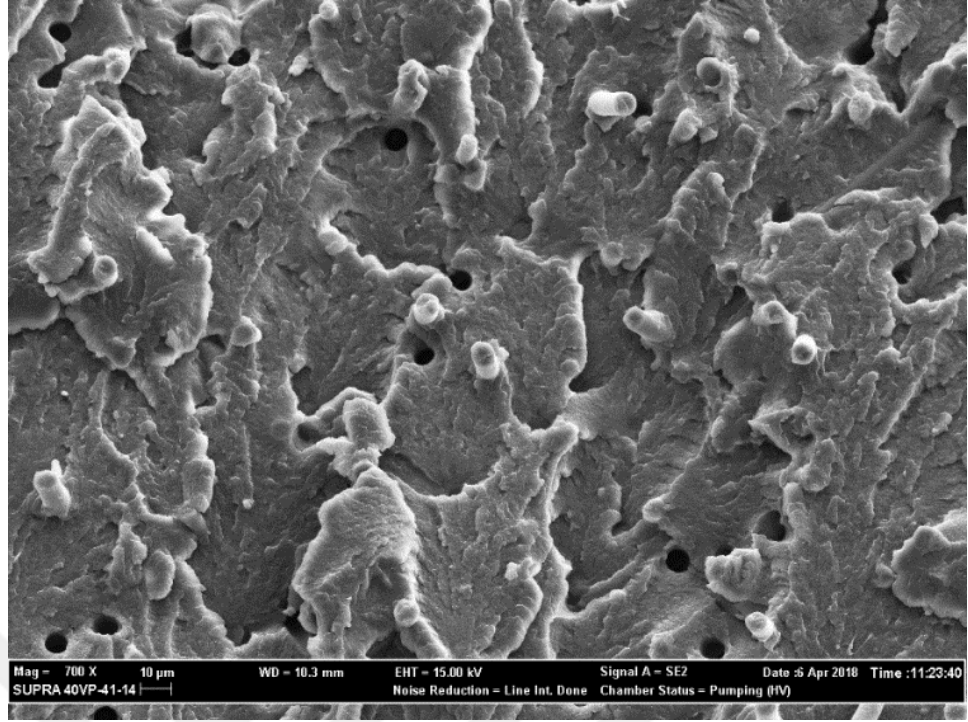
Şekil 8.58. PA66/CH[400,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin SEM görüntüleri (700X) a) PA66/CH[400,1]/KH570/3/10 katkı b) PA66/CH[700,1]/KH570/3/10



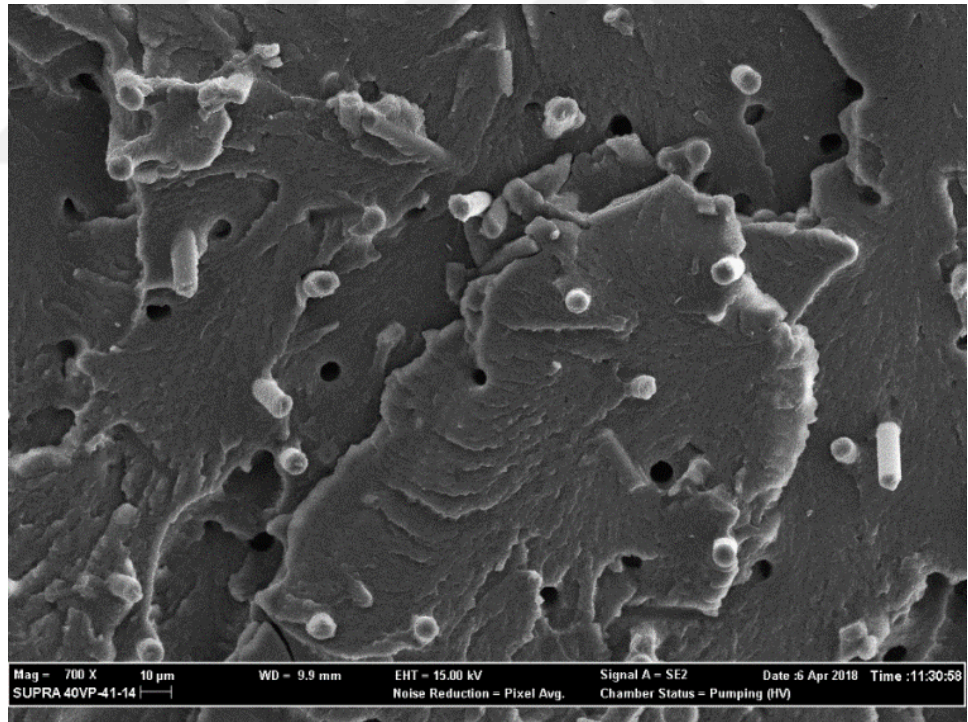
Şekil 8.59. PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunesinin SEM görüntüsü (700X)

Şekil 8.60’da %3 KH550, %3 KH570 ile silanlanmış karbon fiber ile katkılanan PA66 kompozit malzemelerin çekme testi sonrası kırık yüzeylerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. %3 KH550 ile silanlanan karbon fiber ile hazırlanan PA66 malzemenin çekme testi sonucunu da destekleyecek şekilde fiber ve matris malzeme arasında en iyi arayüzey bağlılığına sahip olduğu görülmektedir. %3 KH570 ile silanlanan karbon fiber ile hazırlanan PA66 malzemenin kırık yüzeyinde fiber ve matris arasındaki zayıf etkileşim gözlenmektedir. Matris malzemedan ayrılan fiberler belirgin bir şekilde gözlenmektedir, bu durum bağlanma eksikliği ile ifade edilebilir. SEM görüntülerinde en iyi arayüzey etkileşiminin %3 KH550 ile silanlanan karbon fiber için olduğu gözlenmektedir ve farklılık malzemenin mekanik özellikleri açısından çekme testi sonuçlarıyla da açıklanabilir.

KH550 ile silanlanan karbon fiber katkılı PA66 kompozitlerin etki yüzeyleri bazı fiberlerin çıkmasıyla fiber kırılması sergilemektedir. Fiberlerin çoğu matris içerisinde homojen olarak dağılmıştır. Bu durum fiber ve matris arasındaki etkileşimin göstergesidir. Şekilde görüldüğü gibi fiberler PA66 tarafından iyi bir şekilde tutulmuştur. Fiber yüzeyi matrisle bağlanacak şekilde fiber yüzeyleri polimerik tabakayla kaplanmış ve pürüzlü görünmektedir. Fiber ve matris arasında bağ yapısı kurulmaktadır ve bu nedenle daha iyi stres transferi beklenmektedir [139].



a)



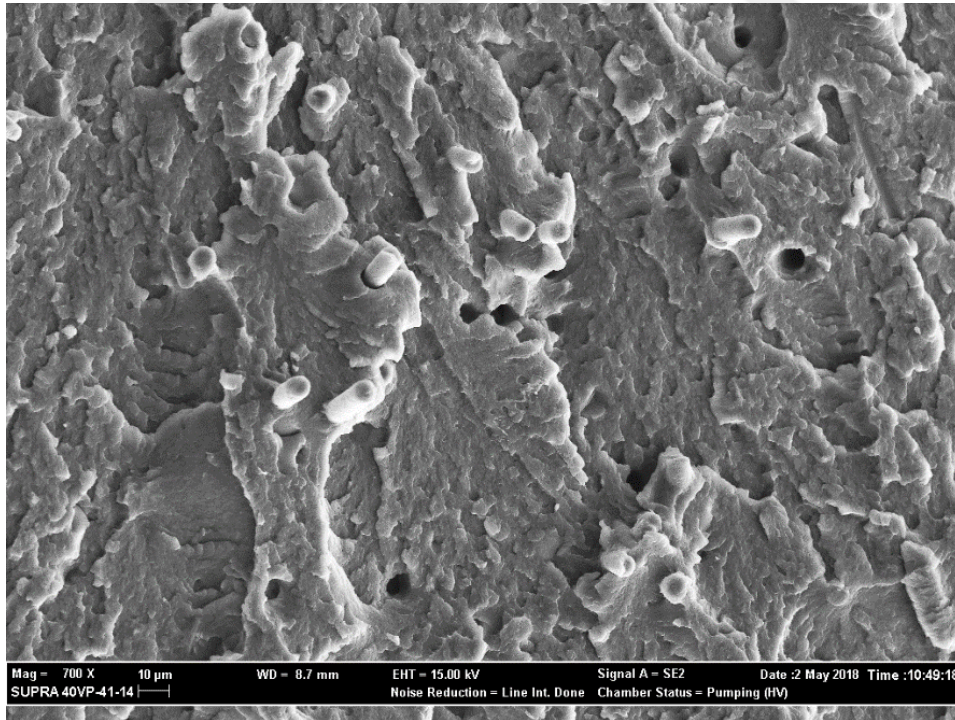
b)

Şekil 8.60. PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CF/KH570/3/10 numunelerinin SEM görüntüleri (700X) a) PA66/CF/KH550/3/10 b) PA66/CF/KH570/3/10

Karşılaştırma olarak KH570 ve KH550 ile silanlanan fiberlerle hazırlanan PA66 kompozit malzemelerin SEM görüntüleri incelendiğinde KH570 ile silanlanan fiberlerle hazırlanan PA66 kompozit malzemelerin kırık yüzeyi daha pürüzsüzdür ve fiberlerin

çevresinde boşluklar mevcuttur. Fiberler matris malzemeden ayrılmış bir yapı sergilemektedir ve yüzeyleri daha temiz ve pürüzsüz görünmektedir. Bu sonuçlar fiber kırılması ve ayrılması temelli zayıf fiziksel etkileşime bağlı olarak fiber ve matris arasındaki yüzeyle ilgili yapışmanın zayıf olduğunu göstermektedir. Fiber ve matris arasındaki etkileşim KH550 silan birleştirici ajan ile geliştirilmiştir. KH550 silanlama fiber ve matris malzeme arasında iyi bir etkileşim oluşturmuştur [68].

Şekil 8.61'de %10 oranında karbon fiber-piroliz katı ürünü katkılı PA66 kompozit malzemeler için çekme testi sonrası kırık yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntülerine göre karbon fiber-piroliz katı ürünü karışımı katkılanarak hazırlanan PA66 malzemeler Şekil 8.60 ile kıyaslandığında sadece karbon fiber katkısıyla hazırlanan PA66 malzemelere göre daha az boşluk içermektedir. Karbon fiber ve piroliz katı ürünü karışımıyla hazırlanan PA66 malzemelerde piroliz katı ürününün yapıda dağılım gösterdiği söylenebilir. Piroliz katı ürünü yapı içerisinde dağılarak karbon fiber ile birlikte malzemenin mekanik özelliklerinin gelişimine katkı sağlamaktadır.



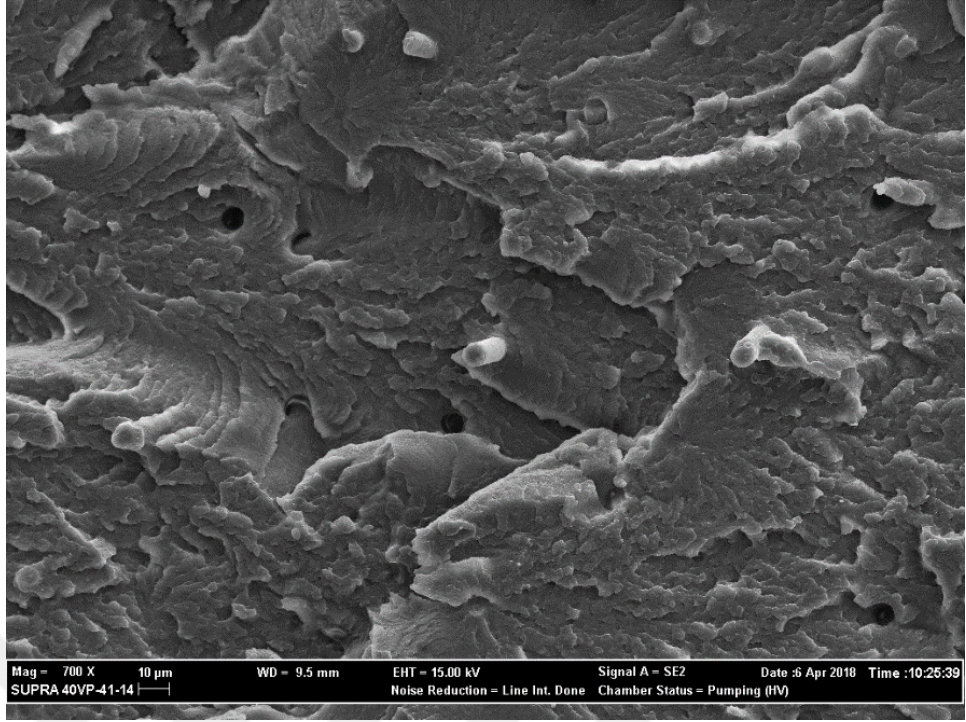
Şekil 8.61. PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunesinin SEM görüntüsü (700X)

Fiberlerin matrise iyi bir şekilde bağlandığı ve yüzeylerinde matris malzeme bulundurduğu görülmektedir. Fiberle güçlendirilmiş matris malzemenin kırık yüzeyleri ve polimer matrisle kaplanmış fiber yüzeyleri gözlenmektedir. Fiberle matris arasındaki yapışmanın iyi olduğu ve az sayıda fiberin yapıdan koptuğu gözlenmektedir. Şekillerde

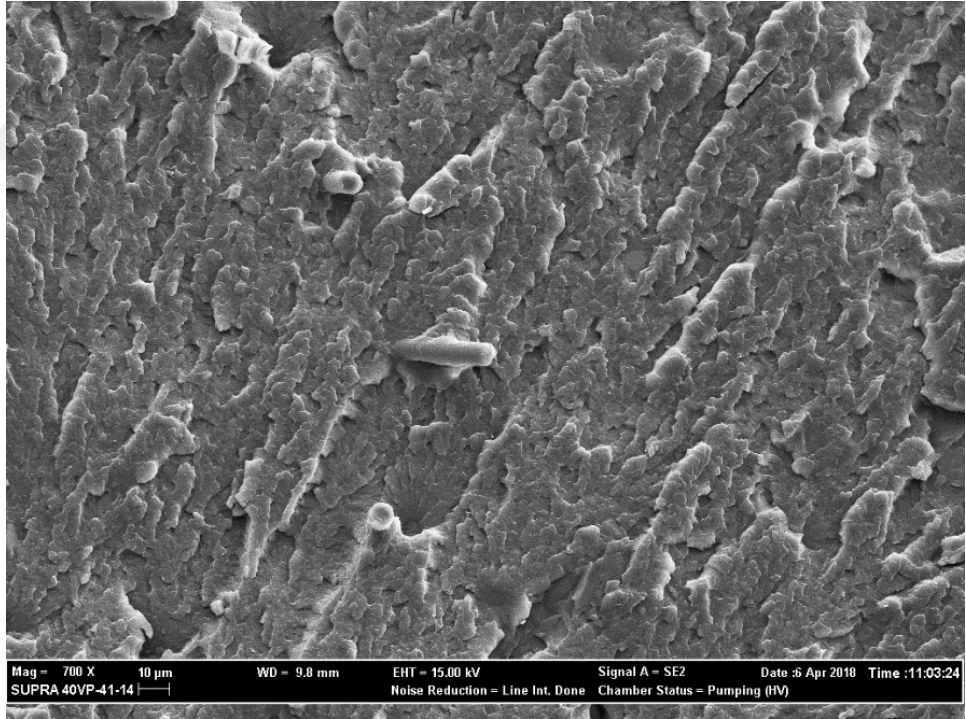
fiberin matris malzemeyle yapışmasının iyi olduğu, zayıf etkileşimi gösteren boşlukların az olduğu görülmektedir. Fiberlerin büyük bir kısmı matris malzemeye bağlanmış ve polimerik matrisle kaplanmış, fiberlerde ayrılma etkisi görülmemektedir [133].

Şekil 8.62’de %5 oranında karbon fiber ya da karbon fiber-piroliz katı ürünü katkılı PA66 kompozit malzemeler için SEM görüntüleri verilmiştir. Fiber oranı daha az miktardadır ve SEM görüntüsünde de belirgin bir şekilde gözlenmektedir. %10 oranında fiberle katkılanan PA66 kompozit malzemelere kıyasla mekanik özelliklerin geliştirilmesinde yeterli olmamıştır.





a)

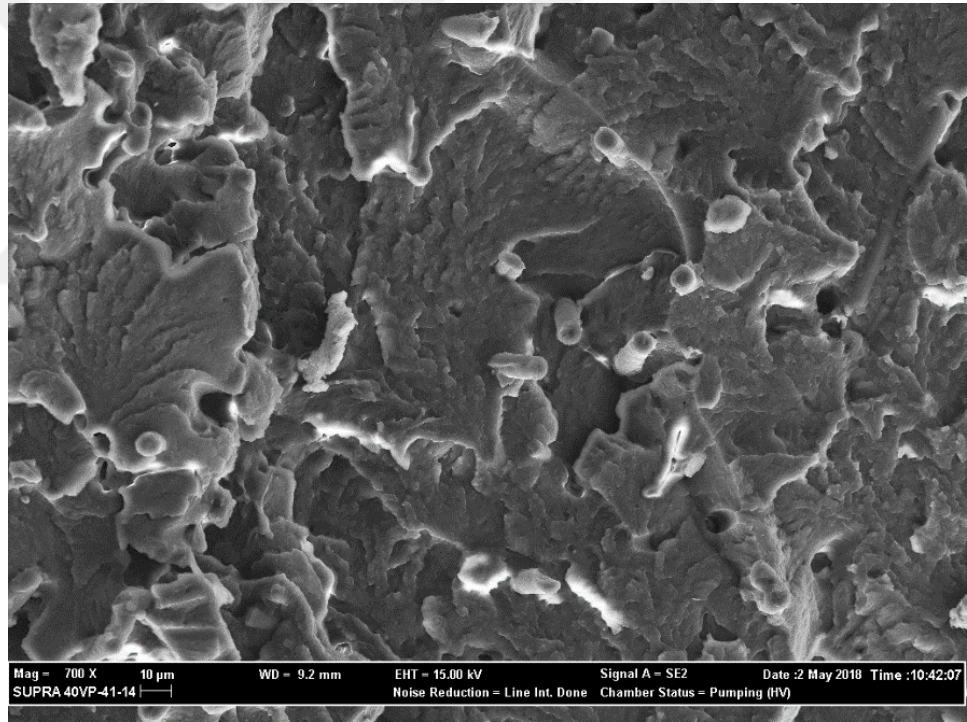


b)

Şekil 8.62. PA66/CF/KH550/3/5, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5 numunelerinin SEM görüntüleri (700X) a) PA66/CF/KH550/3/5 b) PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5

Şekil 8.63’de %10 katkı oranında HNO_3 ile modifiye edilmiş ve silanlanmış karbon fiber katkılı PA66 kompozit malzemelerin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri Şekil 8.60 ile karşılaştırıldığında HNO_3 ile modifiye edilen örnek için fiber matris arayüz bağlılığının daha iyi olduğu görülmektedir. HNO_3 modifikasyonu ile farklılık gösteren karbon fiber yapısının matris ile etkileşimi artmıştır. Karbon fiberdeki HNO_3 modifikasyonunun PA66 ile hazırlanan kompozit malzemede matris ile uyumluluğu arttırarak mekanik özellikleri geliştirdiği söylenebilir.

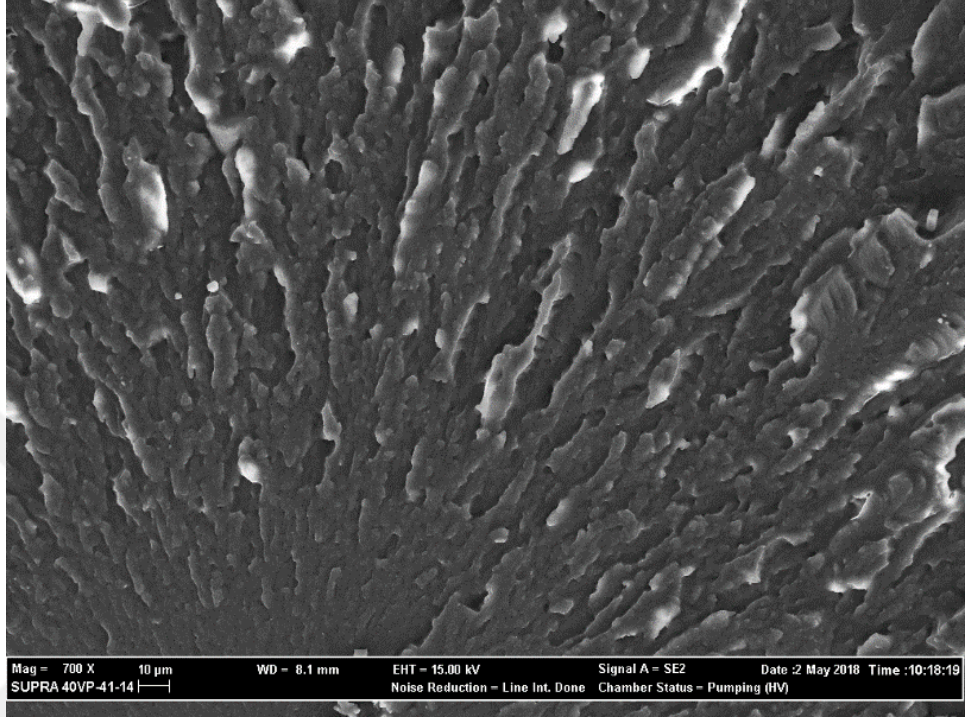
Fiberle güçlendirilen kompozit malzemelerde homojen ve dalgalı görünümlü bir yapı mevcuttur. Kompozit malzemenin karışması iyi durumdadır, heterojen yapılar görünmemektedir. Fiberlerin matris malzemeye yapışması mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için en önemli faktördür [63].



Şekil 8.63. PA66/CF/ HNO_3 /KH550/3/10 numunesinin SEM görüntüsü (700X)

Şekil 8.64’de %10 oranında piroliz katı ürünü ve CO_2 aktivasyonu sonrası HNO_3 ile modifiye edilmiş ve silanlanmış piroliz katı ürünü ile hazırlanan PA66 kompozit malzemelerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Piroliz katı ürününün modifikasyonu ile hazırlanan PA66 kompozit malzemeler daha pürüzsüz yapıdadır, morfolojide gözle görülür bir sınır gözlenmemektedir, piroliz katı ürününün PA66 matris malzeme içerisinde dağıldığı görülmektedir [131].

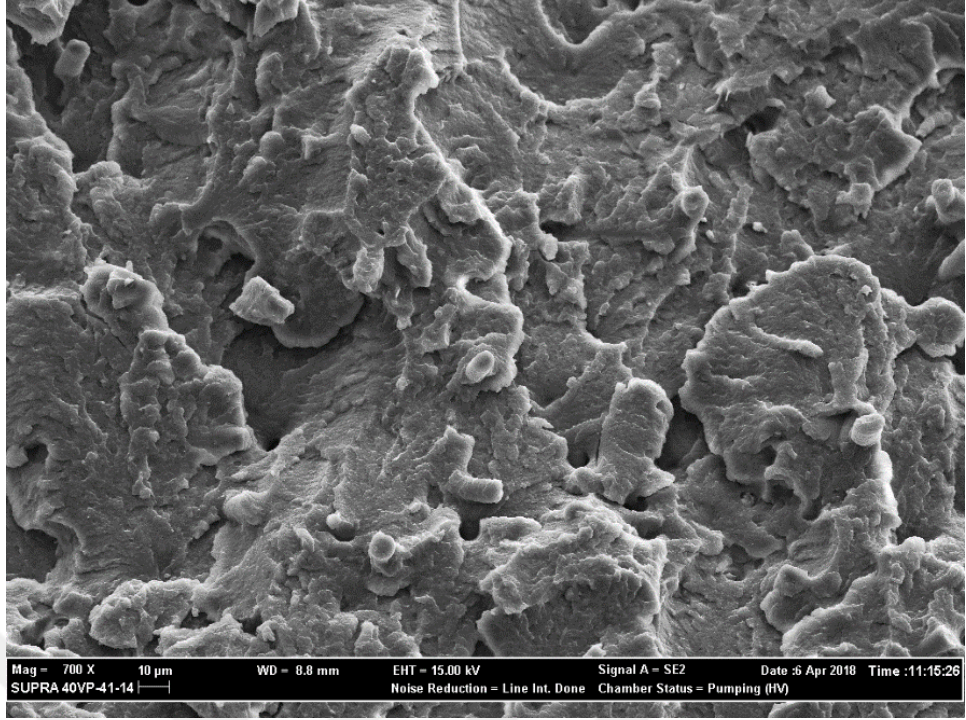
SEM görünümü char ve matris arasında yapışma eksikliği olmaksızın fiberlerin polimer içerisinde dağılımını göstermektedir. Ayrıca fiberler kümelenme veya toplanma karakteristikleri olmadan matris içerisinde homojen bir görünüm sergilemektedir [101].



Şekil 8.64. PA66/CH[CO₂]/HNO₃/KH550/3/10 numunesinin SEM görüntüsü (700X)

Şekil 8.65’de modifiye edilmiş ve silanlanmış karbon fiber-piroliz katı ürünü katkılı PA66 kompozit malzemelerinin SEM görüntüleri karşılaştırmalı verilmiştir. Piroliz katı ürünü ilavesiyle hazırlanan PA66 daha iyi arayüzey bağlılığına sahiptir. Piroliz katı ürünü yapı içerisinde dağılarak malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmiştir.

Yüzey fonksiyonel grupların, özellikle oksijen içeren grupların fiber ve matris arasındaki yapışmayı geliştirmede etkin bir rol oynadığı bilinmektedir. Modifiye edilmiş karbon fiber ve char karışımı katkılı PA66 kompozit malzemelerin sadece modifiye edilmiş karbon fiber katkılı PA66 kompozit malzemelerde olduğu gibi yüzeyler arası yapışmayı ispatlayacak şekilde SEM görüntülerinde belirgin bir boşluk yapısı gözlenmemiştir. Modifiye edilmiş piroliz katı ürünü yapı ile uyum sağlayarak mekanik özelliklerin gelişimine katkı sağlamıştır [81].



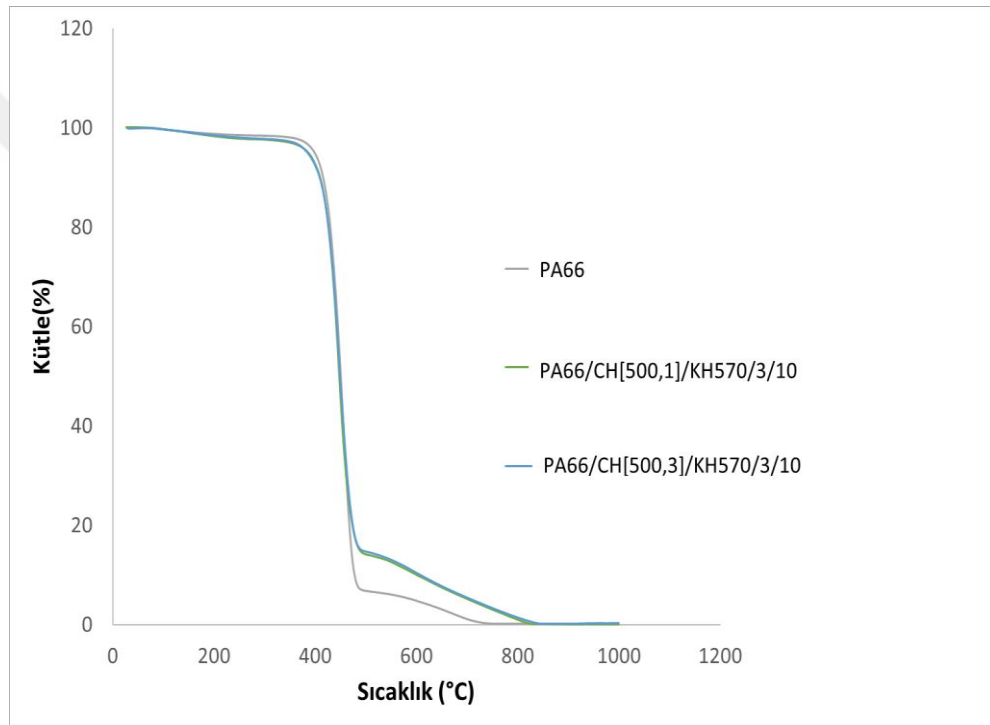
Şekil 8.65. PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 numunesinin SEM görüntüsü (700X)

8.8.4. Termal gravimetrik analiz sonuçları (TGA)

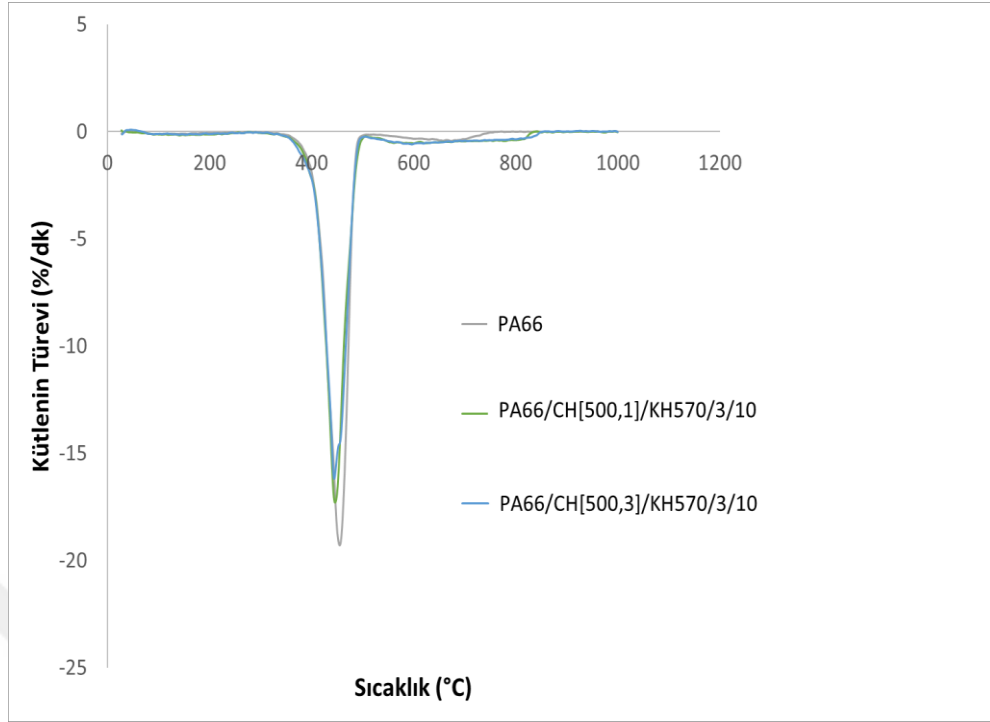
Çizelge 8.26-8.29’da PA66, piroliz katı ürünü katkılı PA66 kompozit örneklerine ait ilk kütle kaybının görüldüğü sıcaklık (T_{onset}), bu sıcaklıktaki kütle miktarı (%) (M_{onset}), maksimum kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık (T_{max}), bu sıcaklıktaki kütle miktarı (%) (M_{max}) değerleri verilmiştir. Ayrıca çizelgeler termal bozunmanın yavaşlama gösterdiği 600°C baz alınarak bu sıcaklık değerindeki kalan kütle miktarını içermektedir. Malzemelerin termal bozunma özelliklerini incelemek amacıyla TGA grafikleri Şekil 8.66-8.73’de verilmiştir.

Malzemelerin termal davranışını incelemek amacıyla örnekler oda sıcaklığından 1000°C’ye kadar ısıtılmıştır. Kütle kaybı profilleri incelendiğinde PA66, piroliz katı ürünü katkılı PA66 kompozit örneklerinde tek basamaklı bozunma gözlenmektedir. Şekil 8.66, 8.67 farklı alıkonma zamanı parametresinde piroliz ile elde edilen katı ürün katkılı PA66 örnekleri için TGA termogramlarını gösterirken Şekil 8.68, 8.69 farklı sıcaklıklardaki piroliz katı ürünü katkılı PA66 örnekleri için TGA termogramlarını göstermektedir. Şekil 8.70, 8.71’de farklı silan oranıyla hazırlanan piroliz katı ürünü katkılı PA66 örnekleri için, Şekil 8.72, 8.73’de farklı silan tipiyle hazırlanan piroliz katı ürünü katkılı PA66 örnekleri için TGA termogramları verilmiştir.

Katkılı PA66 örneklerinde malzemelerin ilk bozunmaya başladıkları sıcaklıkta önemli bir farklılık olmamakla birlikte 600°C baz alınarak kalan kütle miktarları değerlendirildiğinde katkılı örneklerin sahip olduğu değerlerin daha yüksek olduğu görülmektedir [68]. Keten lifi katı ürünü katkısıyla birlikte T_{max} değerinde az miktarda azalma gözlenmiştir, TGA sonuçlarına göre polimer kompozit malzemenin termal stabilitesini geliştirmediği şeklinde yorumlanabilir.



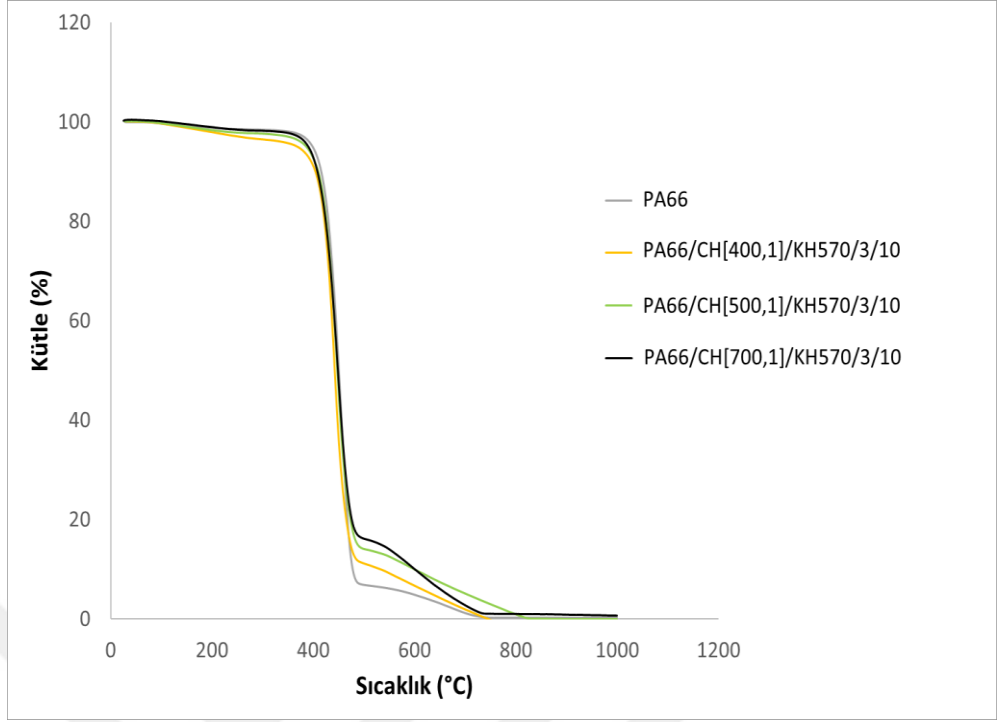
Şekil 8.66. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları



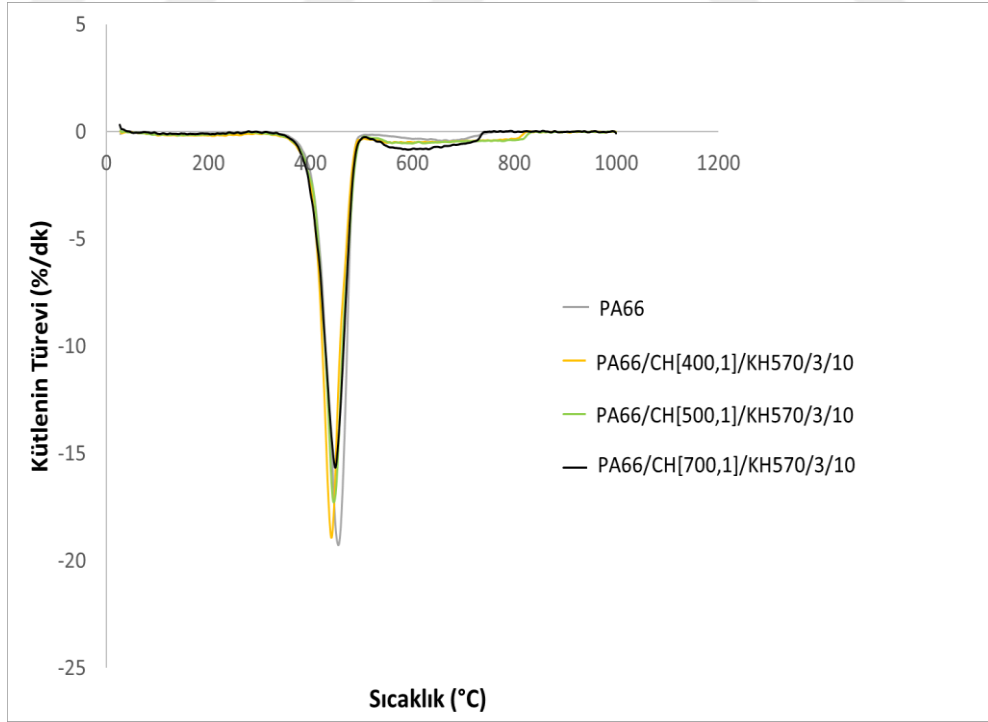
Şekil 8.67. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları

Çizelge 8.26. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,3]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri

Numune	T _{ilk} (°C)	M _{ilk} (°C)	T _{max} (°C)	M _{max} (%)	M ₆₀₀ (%)
PA66	389	96,27	453	43,62	4,78
PA66/CH[500,1]/KH570/3/10	390	94,43	444	55,83	9,96
PA66/CH[500,3]/KH570/3/10	390	94,22	443	59,14	10,46



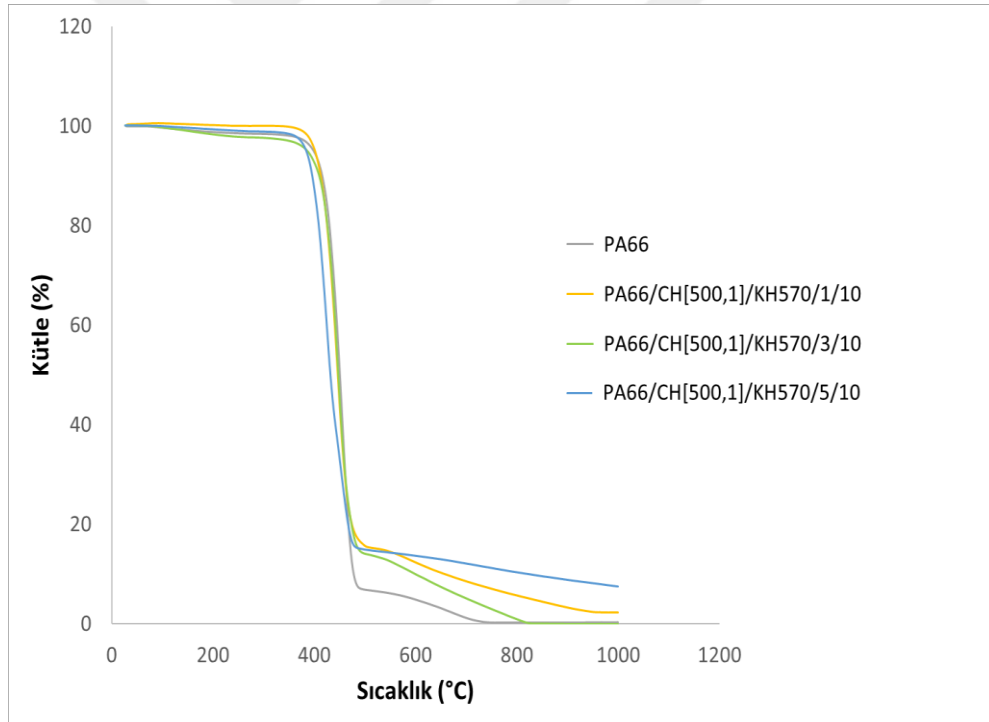
Şekil 8.68. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları



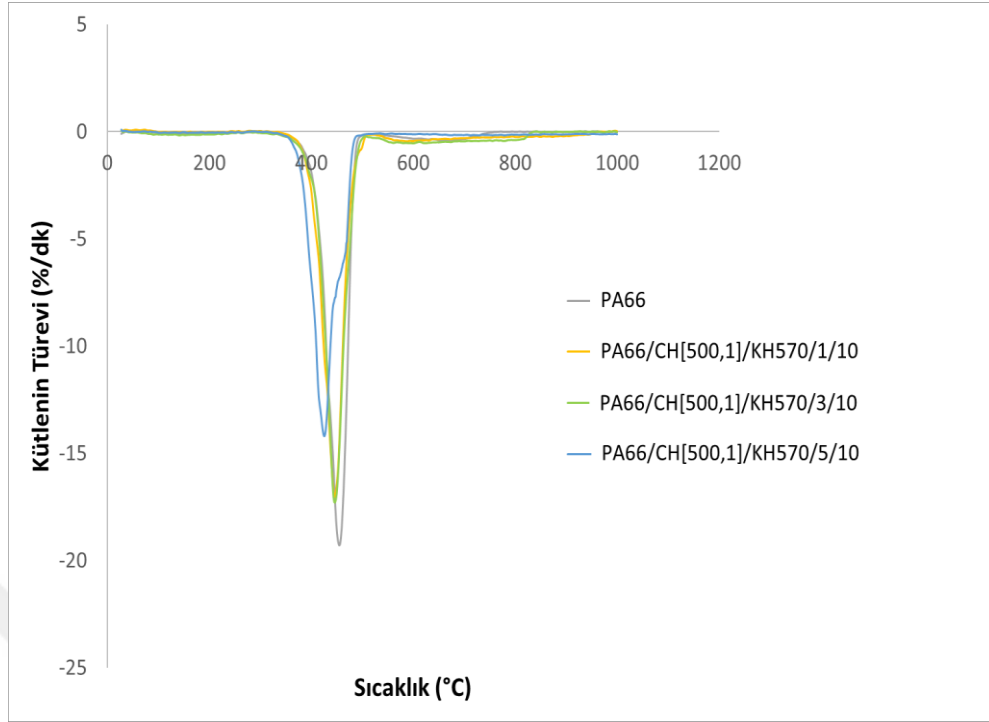
Şekil 8.69. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları

Çizelge 8.27. PA66, PA66/CH[400,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[700,1]/KH570/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri

Numune	T _{ilk} (°C)	M _{ilk} (%)	T _{max} (°C)	M _{max} (%)	M ₆₀₀ (%)
PA66	389	96,27	453	43,62	4,78
PA66/CH[400,1]/KH570/3/10	390	92,91	441	52,12	6,70
PA66/CH[500,1]/KH570/3/10	390	94,43	444	55,83	9,96
PA66/CH[700,1]/KH570/3/10	389	95,21	448	50,99	10,02



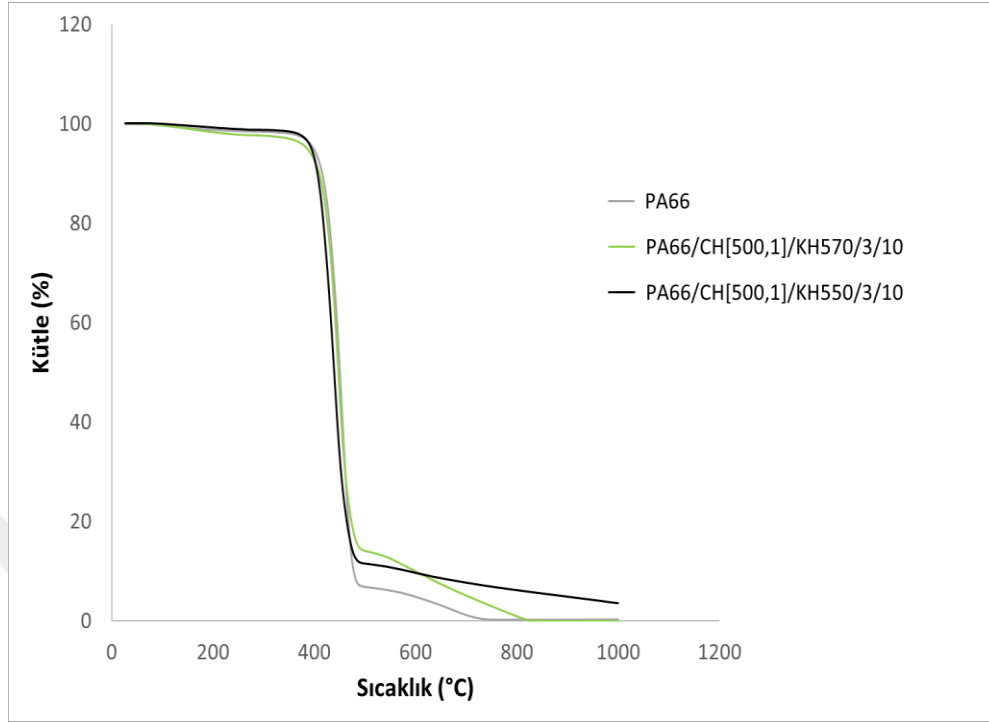
Şekil 8.70. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları



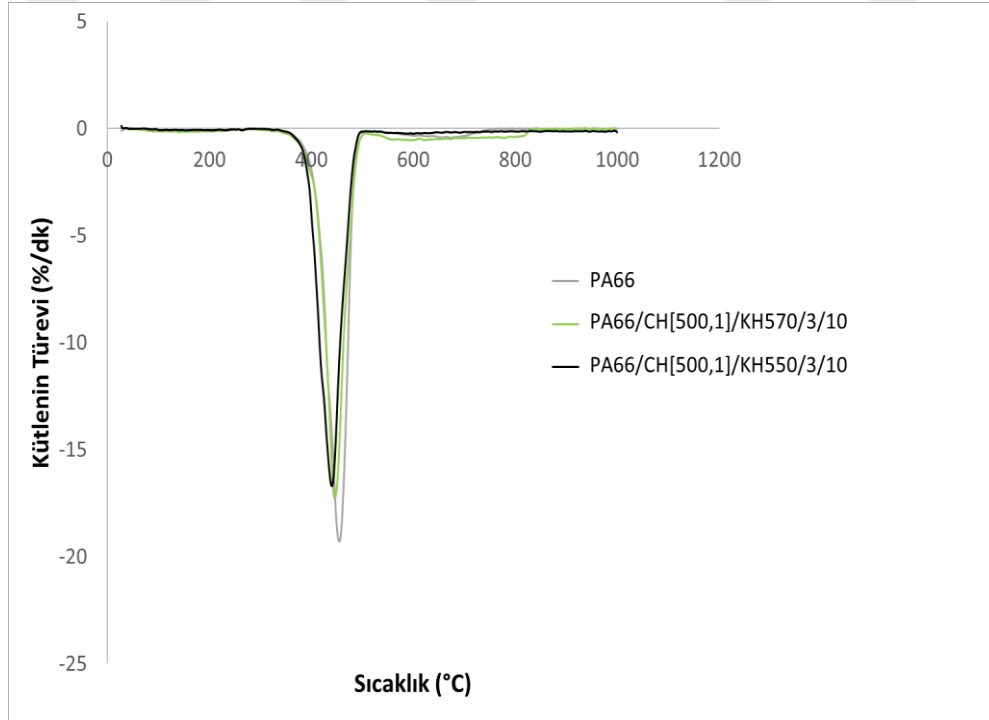
Şekil 8.71. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları

Çizelge 8.28. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH570/5/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri

Numune	T _{ilk} (°C)	M _{ilk} (%)	T _{max} (°C)	M _{max} (%)	M ₆₀₀ (%)
PA66	389	96,27	453	43,62	4,78
PA66/CH[500,1]/KH570/1/10	390	97,62	446	50,62	12,32
PA66/CH[500,1]/KH570/3/10	390	94,43	444	55,83	9,96
PA66/CH[500,1]/KH570/5/10	378	96,32	424	60,76	13,66



Şekil 8.72. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları



Şekil 8.73. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları

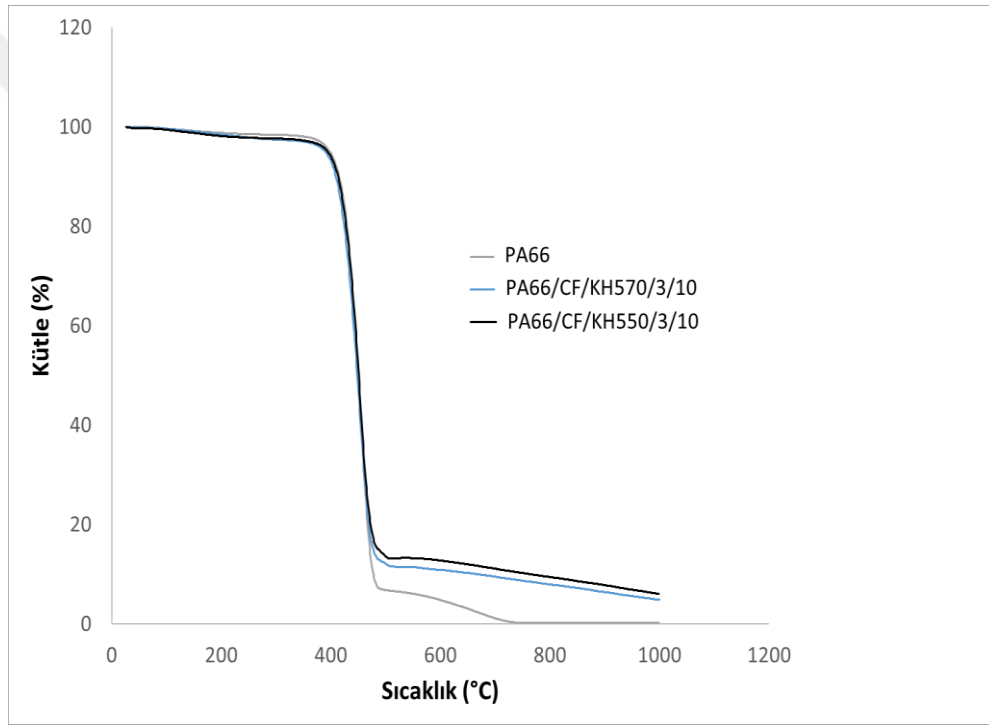
Çizelge 8.29. PA66, PA66/CH[500,1]/KH570/3/10 ve PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri

Numune	T _{ilk} (°C)	M _{ilk} (%)	T _{max} (°C)	M _{max} (%)	M ₆₀₀ (%)
PA66	389	96,27	453	43,62	4,78
PA66/CH[500,1]/KH570/3/10	390	94,43	444	55,83	9,96
PA66/CH[500,1]/KH550/3/10	389	96,16	440	48,72	9,67

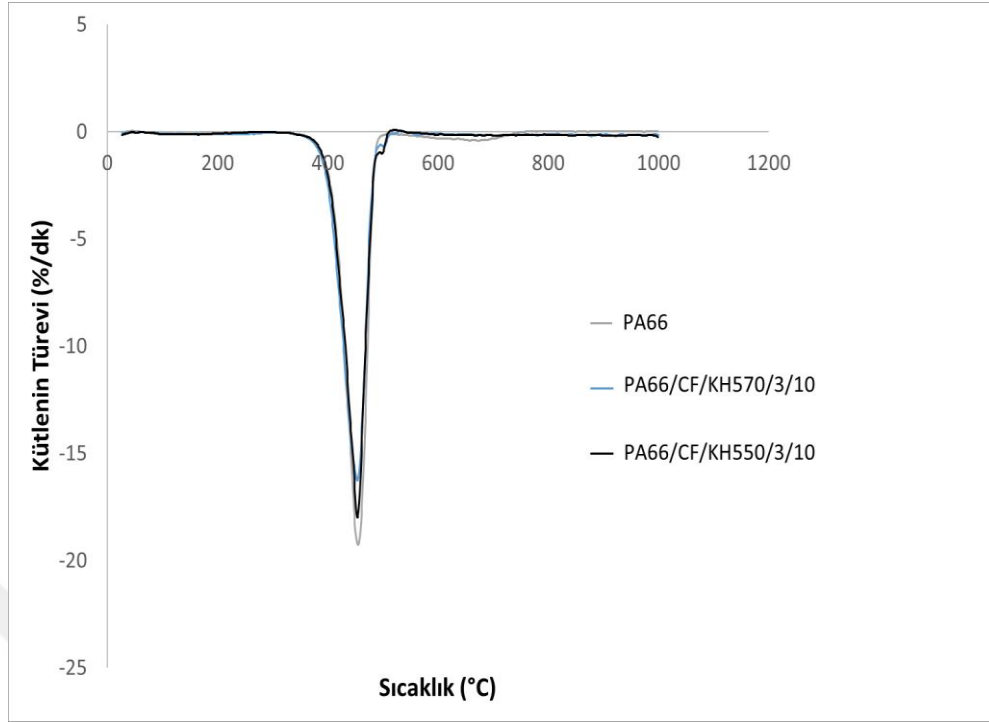
Keten lifi katı ürününün yanısıra karbon fiber katkısıyla hazırlanan PA66 kompozit malzeme örneklerinde gerçekleştirilen termogravimetrik analiz grafikleri Şekil 8.74-8.81’de verilmiştir. Çizelge 8.30-8.33’de PA66, karbon fiber, karbon fiber ve keten lifi katı ürünü katkılı PA66 kompozit örneklerine ait ilk kütle kaybının görüldüğü sıcaklık (T_{onset}), bu sıcaklıktaki kütle miktarı (%) (M_{onset}), maksimum kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık (T_{max}), bu sıcaklıktaki kütle miktarı (%) (M_{max}) değerleri verilmiştir. Termal bozunmanın yavaşlama gösterdiği 600°C baz alınarak bu sıcaklık değerindeki kalan kütle miktarları da çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 8.30 verilerine göre KH550 ile silanlama sonrası hazırlanan PA66 kompozit malzemelerin 600°C’de bozunmadan kalan kütle miktarı KH570 ile silanlanan karbon fiber katkılı PA66 kompozit malzemelere kıyasla daha yüksektir. Karbon fiber örneklerinde T_{max} değerinde piroliz katı ürününe kıyasla az miktarda artış görülmüştür. Bu durum matris ve fiber arasındaki bağlanmanın iyileşmesi ve malzemenin kompakt bir yapı kazanarak termal olarak daha kararlı hale gelmesiyle açıklanabilir. Yüksek sıcaklıklarda karbonizasyon yöntemiyle elde edilen ticari karbon fiber PA66 malzemenin termogravimetrik davranışını daha olumlu yönde etkilemiştir. Katkılı ve katkısız örneklerin ilk bozunmaya başladıkları sıcaklıkta önemli bir değişim gözlenmemiştir. Çizelge 8.31 karbon fiber ve karbon fiber piroliz katı ürünü katkılı PA66 kompozit malzemelerin termogravimetrik analiz sonuçlarını içermektedir. Karbon fiber katkılı ve karbon fiber-piroliz katı ürünü katkılı PA66 kompozit malzeme örnekleri benzer davranış göstermiştir, 600°C’de bozunmadan kalan kütle miktarları yakındır. Çizelge 8.32’de %5 katkı ile hazırlanan PA66 kompozit malzeme örneklerinde ilk bozunma sıcaklığında önemli bir fark görülmemekle birlikte 600°C’de kalan kütle miktarı %10 katkılı malzemeye göre daha düşüktür. Çizelge 8.33’de modifiye edilmiş ve silanlanmış karbon fiber ve piroliz katı ürünü karışımı ile katkılan PA66 kompozit malzeme 600°C’de kalan kütle miktarı açısından incelendiğinde modifiye edilmeden

sadece silanlama ile katkılanarak hazırlanan PA66 kompozit malzemeye göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Modifiye edilen karbon fiber-piroliz katı ürünü katkılı PA66 kompozit malzemenin T_{max} değerinin modifiye edilmemiş karbon fiber-piroliz katı ürünü katkılı PA66 kompozit malzeme ve katkısız PA66'ya göre nispeten daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum modifikasyonun kompozit malzemedeki yapının gelişimi ve dolayısıyla termal stabilitenin iyileşmesinde bir miktar etki yarattığı şeklinde yorumlanabilir. T_{ilk} değerlerinde modifiye edilmiş, modifiye edilmemiş katkılı örnekler ve PA66 için belirgin bir farklılık gözlenmemiştir.



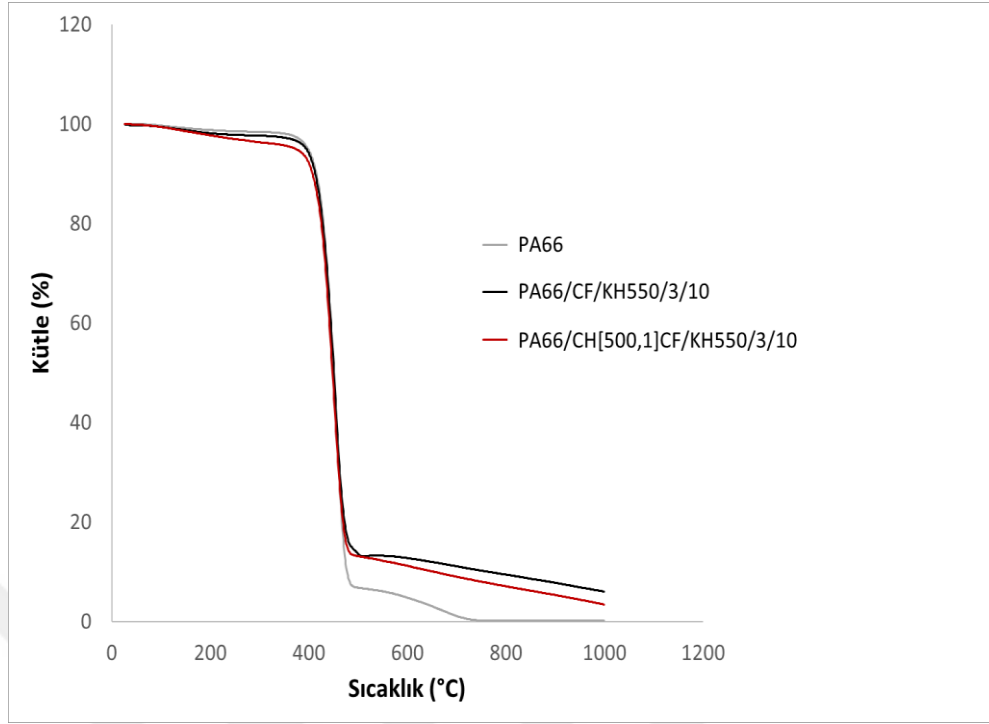
Şekil 8.74. PA66, PA66/CF/KH570/3/10 ve PA66/CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları



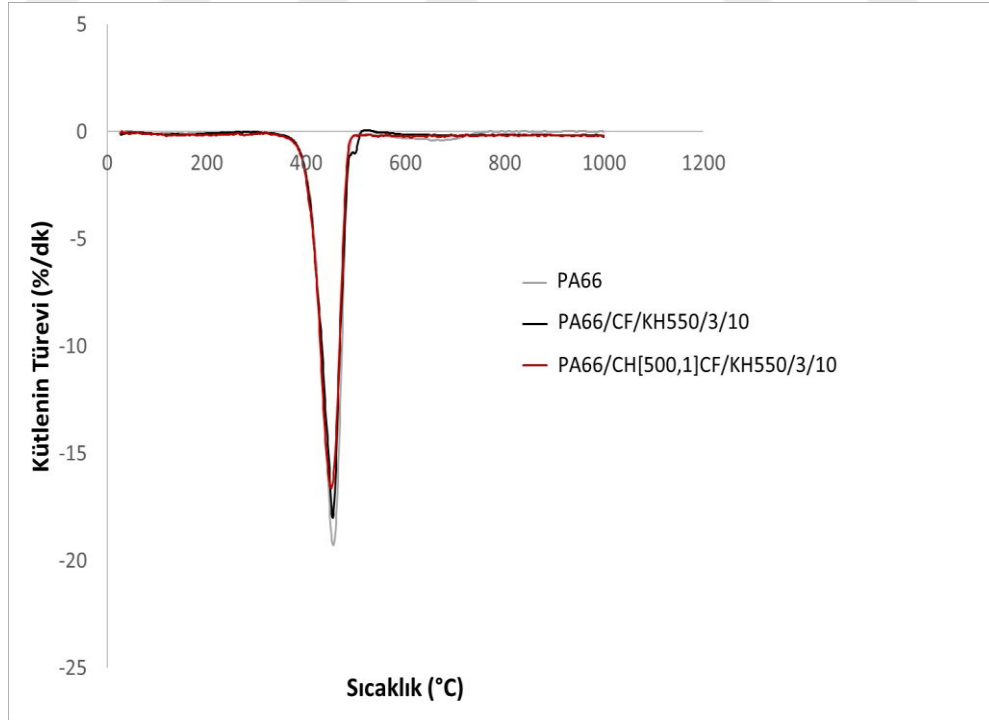
Şekil 8.75. PA66, PA66/CF/KH570/3/10 ve PA66/CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları

Çizelge 8.30. PA66, PA66/CF/KH570/3/10 ve PA66/CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri

Numune	T _{ilk} (°C)	M _{ilk} (%)	T _{max} (°C)	M _{max} (%)	M ₆₀₀ (%)
PA66	389	96,27	453	43,62	4,78
PA66/CF/KH570/3/10	390	94,99	454	40,92	10,84
PA66/CF/KH550/3/10	391	95,45	454	44,58	12,73



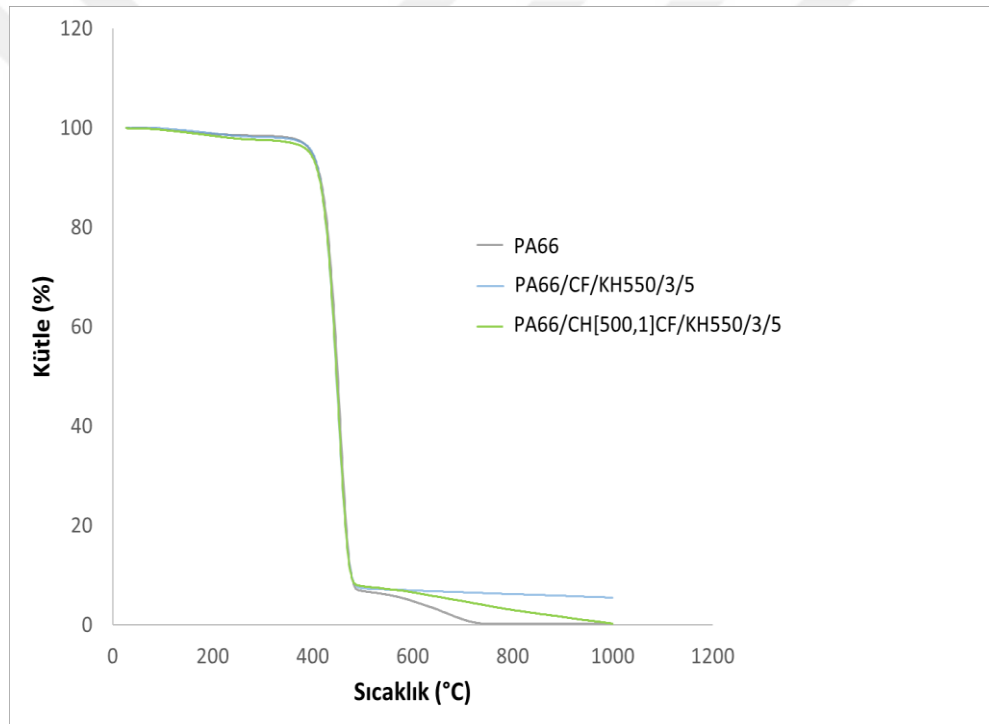
Şekil 8.76. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları



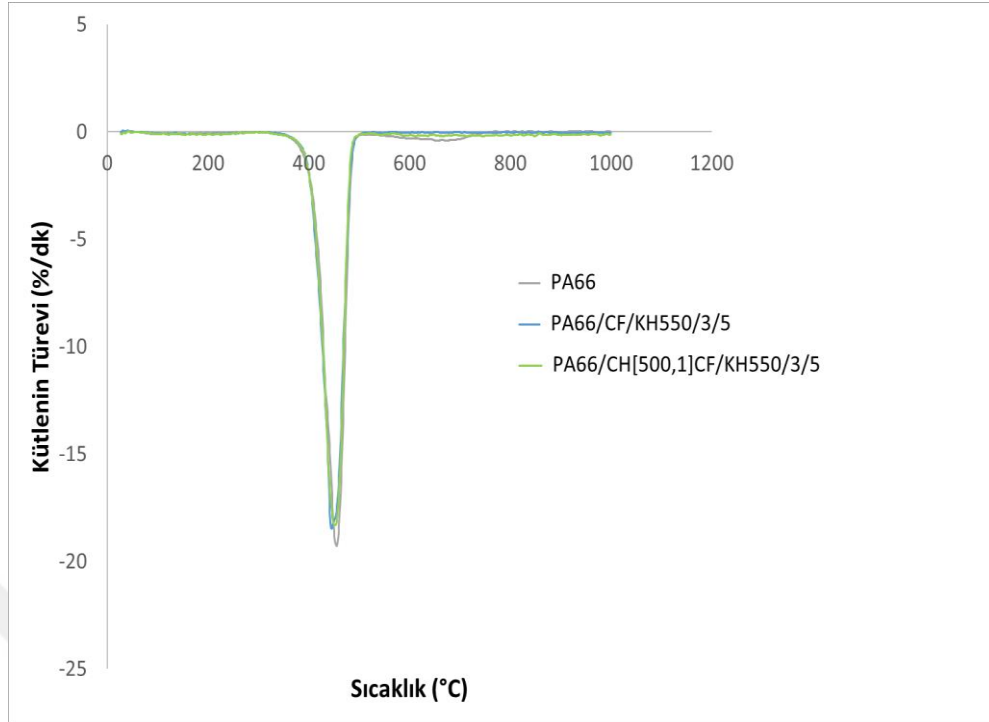
Şekil 8.77. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları

Çizelge 8.31. PA66, PA66/CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri

Numune	T _{ilk} (°C)	M _{ilk} (%)	T _{max} (°C)	M _{max} (%)	M ₆₀₀ (%)
PA66	389	96,27	453	43,62	4,78
PA66/CF/KH550/3/10	391	95,45	454	44,58	12,73
PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10	390	93,74	449	48,19	11,18



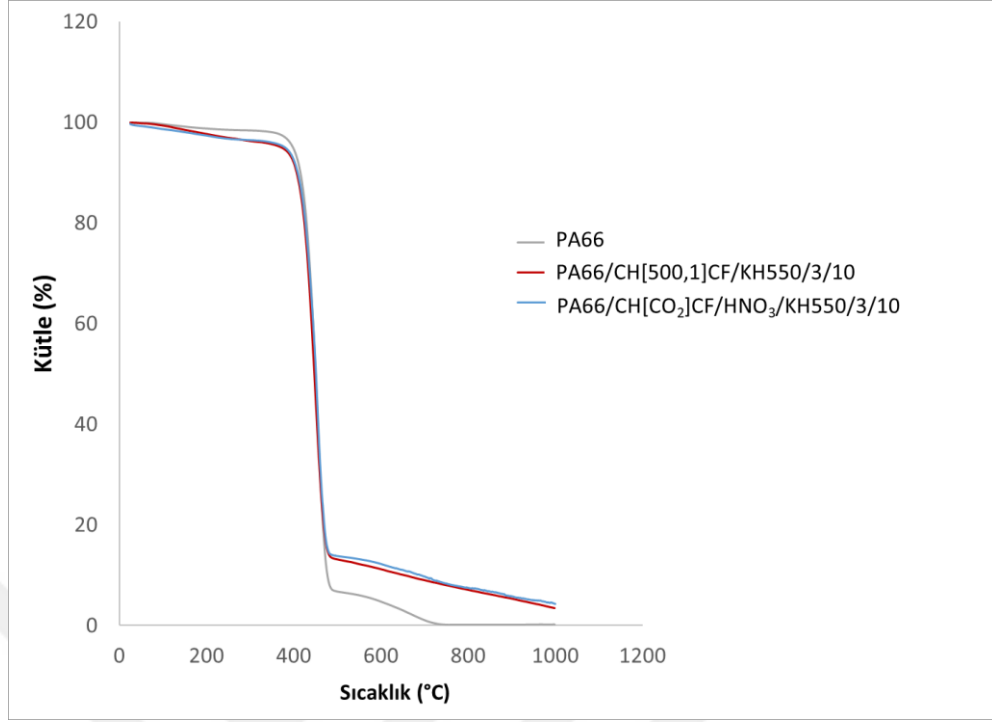
Şekil 8.78. PA66, PA66/CF/KH550/3/5 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları



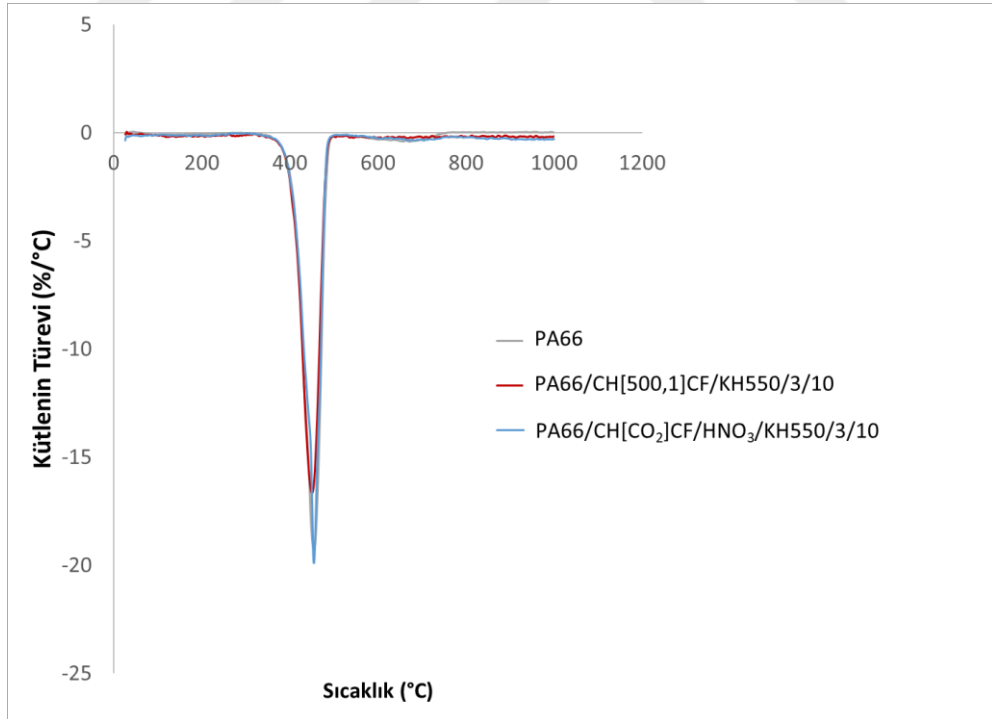
Şekil 8.79. PA66, PA66/CF/KH550/3/5 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları

Çizelge 8.32. PA66, PA66/CF/KH550/3/5 ve PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri

Numune	T _{ilk} (°C)	M _{ilk} (°C)	T _{max} (°C)	M _{max} (%)	M ₆₀₀ (%)
PA66	389	96,27	453	43,62	4,78
PA66/CF/KH550/3/5	392	96,08	445	54,30	6,91
PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5	390	95,44	452	42,42	6,53



Şekil 8.80. PA66, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA termogramları



Şekil 8.81. PA66, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı DTG termogramları

Çizelge 8.33. PA66, PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10 ve PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 numunelerinin karşılaştırmalı TGA verileri

Numune	T _{ilk} (°C)	M _{ilk} (°C)	T _{max} (°C)	M _{max} (%)	M ₆₀₀ (%)
PA66	389	96,27	453	43,62	4,78
PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10	390	93,74	449	48,19	11,18
PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10	390	94,24	455	43,31	12,31

PA66 ve fiber takviyeli PA66 kompozit malzemelerin termal bozunma davranışları ve buna bağlı olarak termal kararlılıklarıyla ilgili grafikler şekillerde verilmiştir. PA66 ve fiber katkılı poliamid kompozit malzeme örnekleri tek aşamalı bozunma gerçekleştirmiştir. Keten lifi katı ürünü katkılı ve karbon fiber katkılı kompozit malzeme örneklerinde toplam kütle kaybının fiber malzemelerin katılmasıyla daha az olduğu gözlenmektedir, T_{ilk} ve T_{max} değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır.

Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemleri kullanılarak PA66 ve karbon fiber-piroliz katı ürünü katkılı kompozit malzemelerin ayrışma aktivasyon enerjisi incelenmiştir.

Kissinger yöntemi, farklı ısıtma hızlarında (β) yapılan deneysel çalışmalara dayanmaktadır. Maksimum bozunma sıcaklığı, diğer bir ifade ile ekzotermik pik sıcaklığı (T_m), her bir ısıtma hızında elde edilen sabit dönüşüm noktası olarak alınmaktadır. Bu yöntemde aktivasyon enerjisi, aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilmektedir.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + \ln[n(1-x_m)^{n-1}] - \frac{E}{RT_m}$$

Denklemden x_m maksimum bozunma sıcaklığındaki dönüşümü, E aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti, β ısıtma hızını ifade etmektedir. 1/T_m değerlerine karşılık ln(β/T_m^2) değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrusal grafiklerin eğimi ile -E/R belirlenebilmektedir [140].

Flynn-Wall-Ozawa yöntemi ise reaksiyon mekanizması için bir varsayımda bulunmadan reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı ve reaksiyon mekanizmasından bağımsız olduğu yaklaşımı ile aktivasyon enerjisini belirleyebilmek için çözümler sunan izo-dönüşümsel bir yöntemdir [96].

Flynn-Wall-Ozawa yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Farklı ısıtma hızlarında aktivasyon enerjisi aşağıdaki formül ile hesaplanabilmektedir.

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(x)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{R T}$$

X değeri sabit iken 1/T değerine karşılık $\ln\beta$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğimi ile aktivasyon enerjisi belirlenebilmektedir [141].

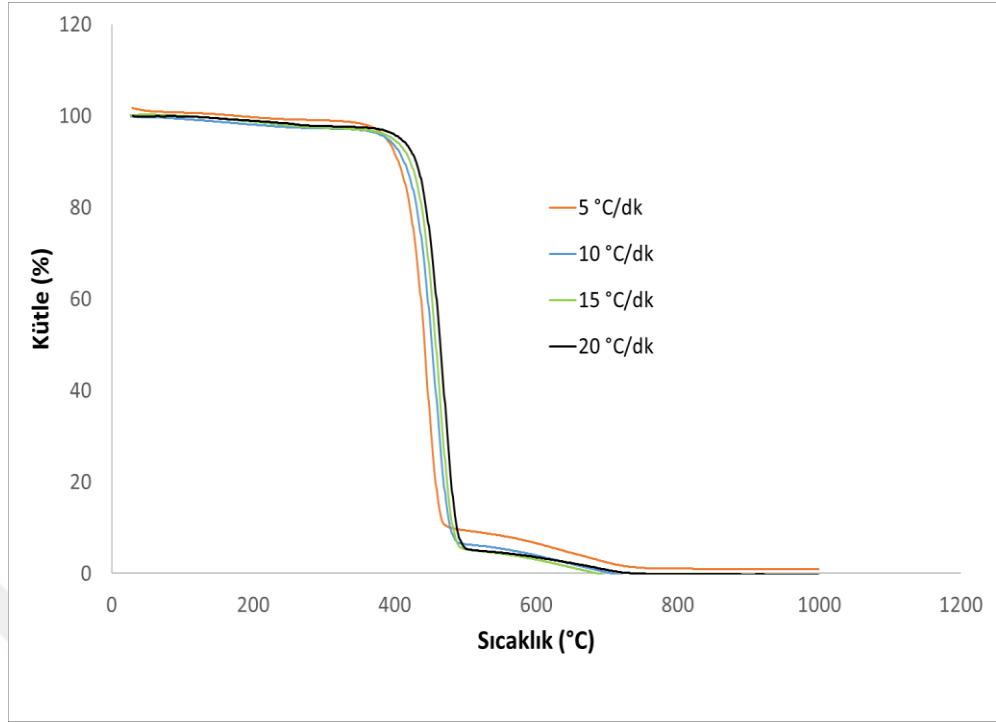
Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa metodlarına göre PA66 için Şekil 8.82 ve 8.83 farklı ısıtma hızlarındaki TG ve DTG grafiği, Şekil 8.84 Kissinger grafiği ve Şekil 8.85 FWO grafiği içermektedir. Şekil 8.86 ve Şekil 8.87’de ise PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 için farklı ısıtma hızlarındaki TG ve DTG grafiği görülmektedir. Şekil 8.88’de PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 için Kissinger grafiği verilirken Şekil 8.89’da PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 için FWO grafiği verilmiştir. Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemleri ile hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri Çizelge 8.34’de verilmiştir. Çizelge 8.34 verilerine göre katkısız PA66’ya kıyasla katkılı PA66 kompozit malzeme örneklerinde aktivasyon enerjisinde bir miktar artış gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisindeki artış termal stabilitedeki artış ile açıklanabilmektedir. Flynn-Wall-Ozawa yöntemi için de benzer sonuçlar gözlenmiştir [142].

Herrera ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada PA66’nın termal degradasyonu ve kinetik verileri çalışılmış ve PA66 için aktivasyon enerjisi 91 kJ/mol olarak bulunmuştur [143].

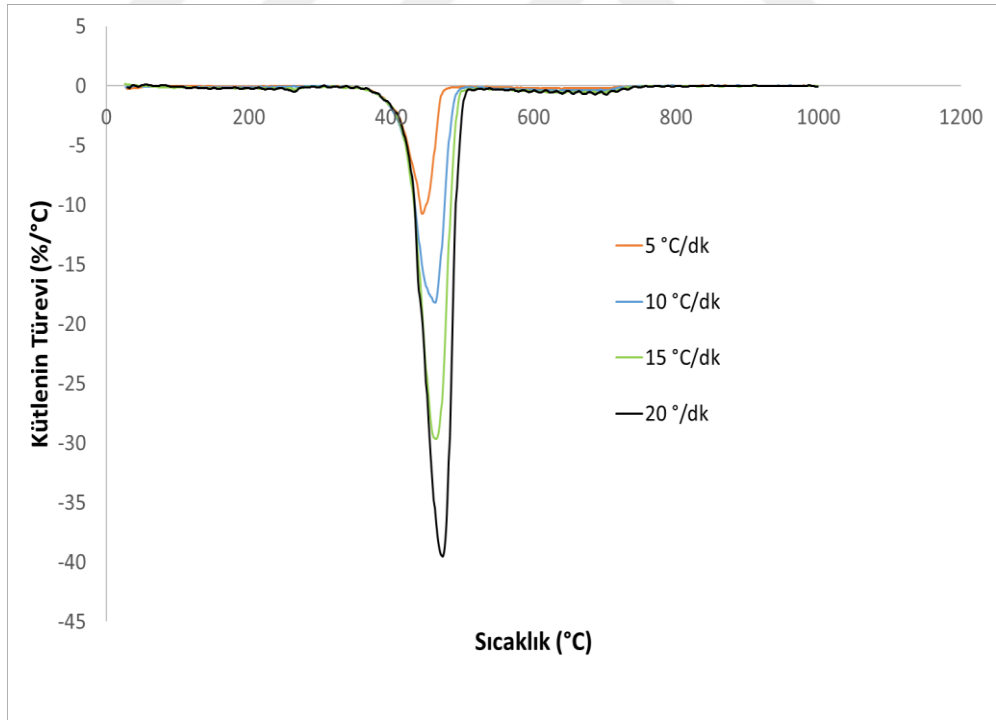
Literatürde PA66 için 51 kJ/mol ve 182 kJ/mol aralığında aktivasyon enerjisi değerleri bulunmuştur [144].

Çizelge 8.34. PA66 ve PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 için aktivasyon enerjisi değerleri (kJ/mol)

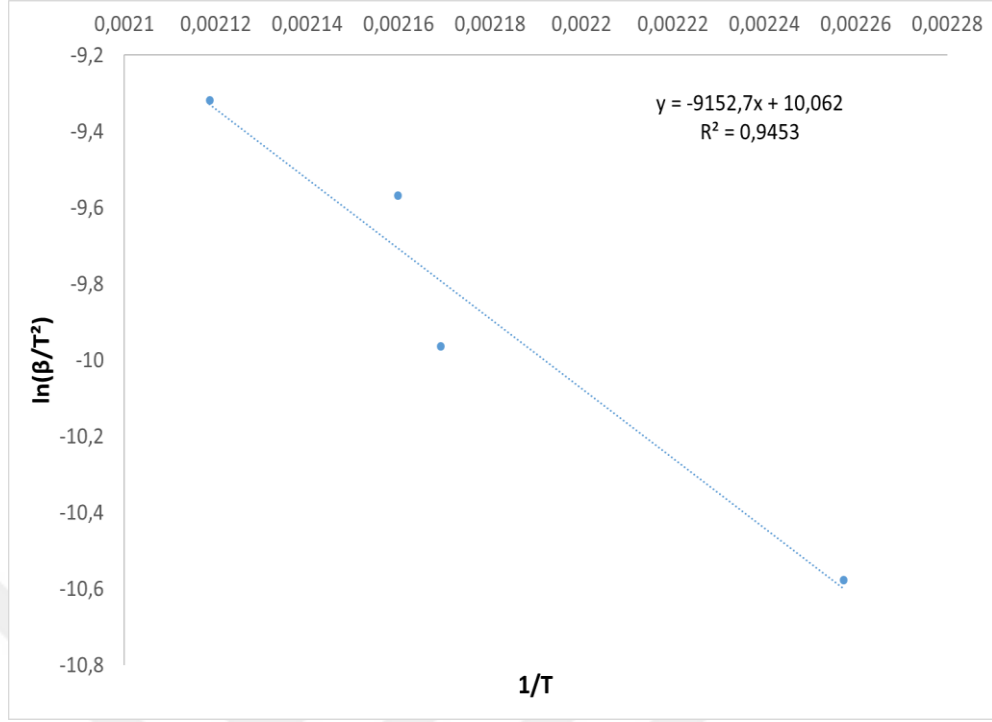
Numune	Kissinger Yöntemi	Flynn-Wall-Ozawa Yöntemi
PA66	76,09	85,29
PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10	98,54	102,10



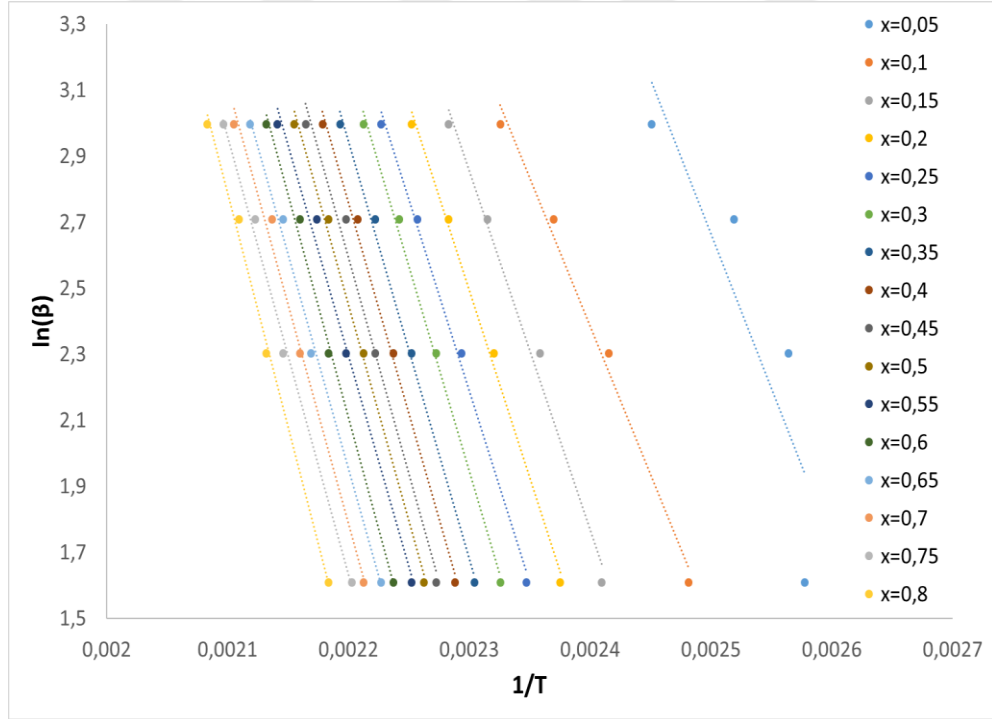
Şekil 8.82. PA66 farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri



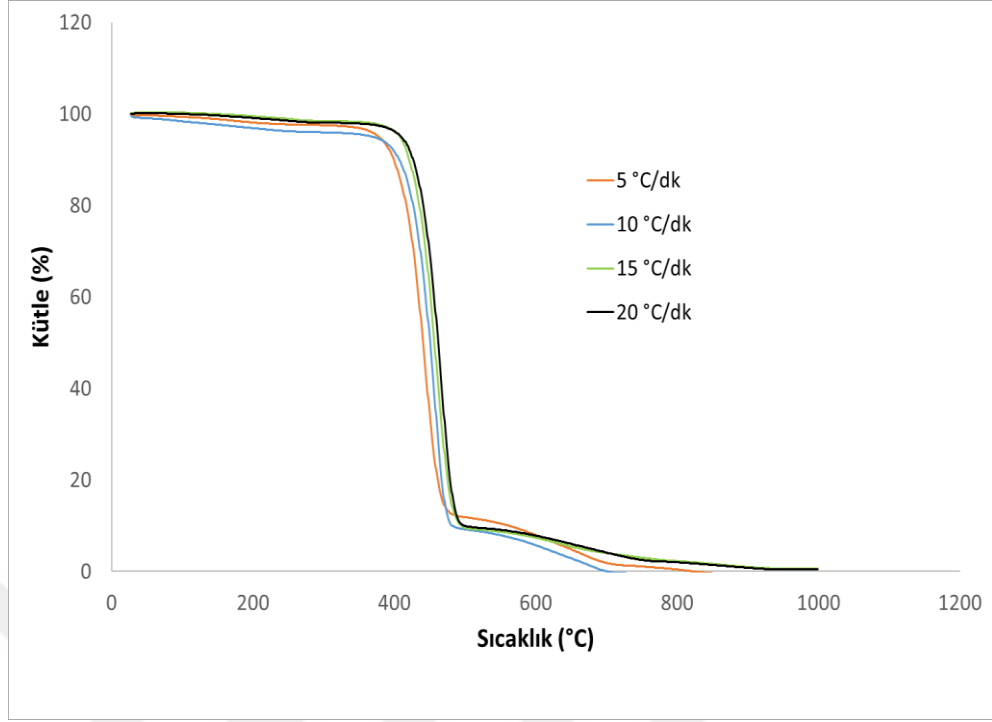
Şekil 8.83. PA66 farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri



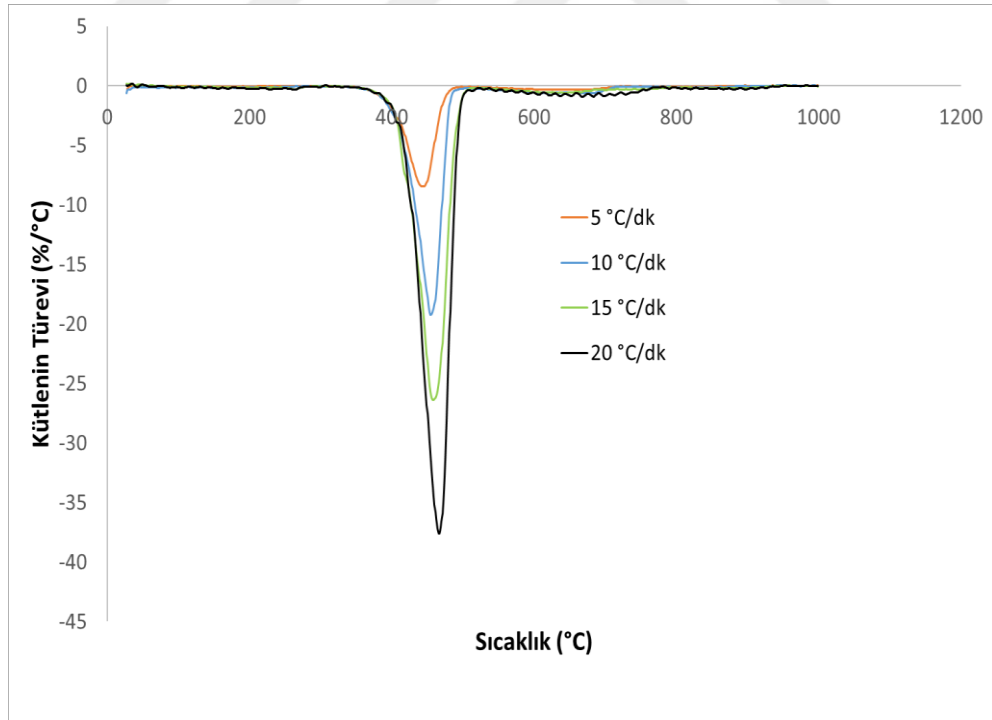
Şekil 8.84. PA66 için Kissinger grafiği



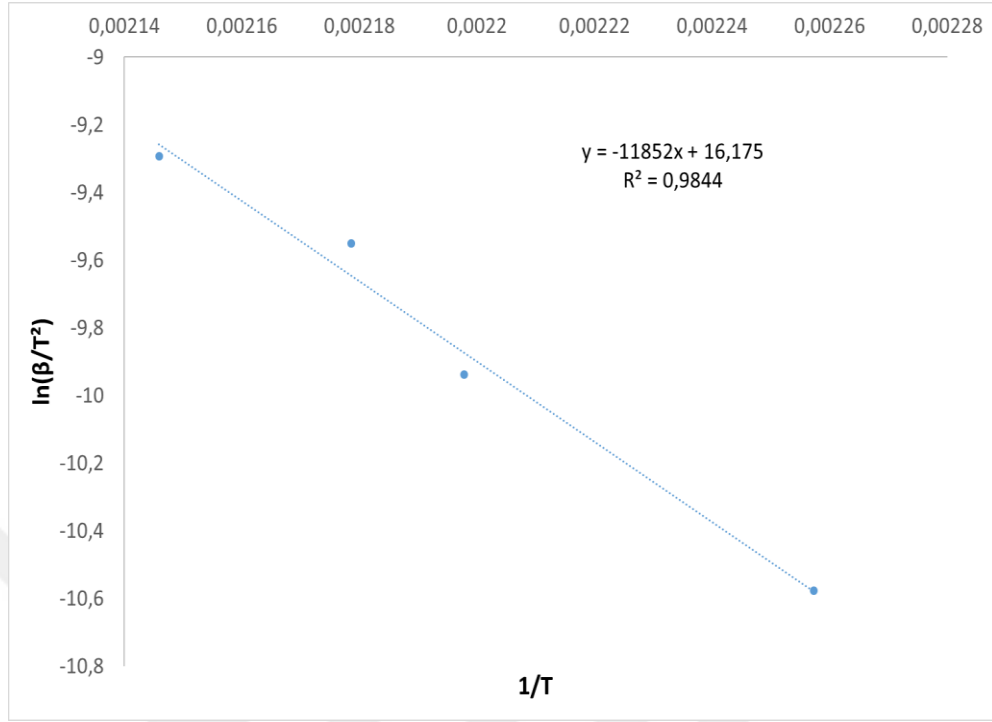
Şekil 8.85. PA66 için FWO grafiği



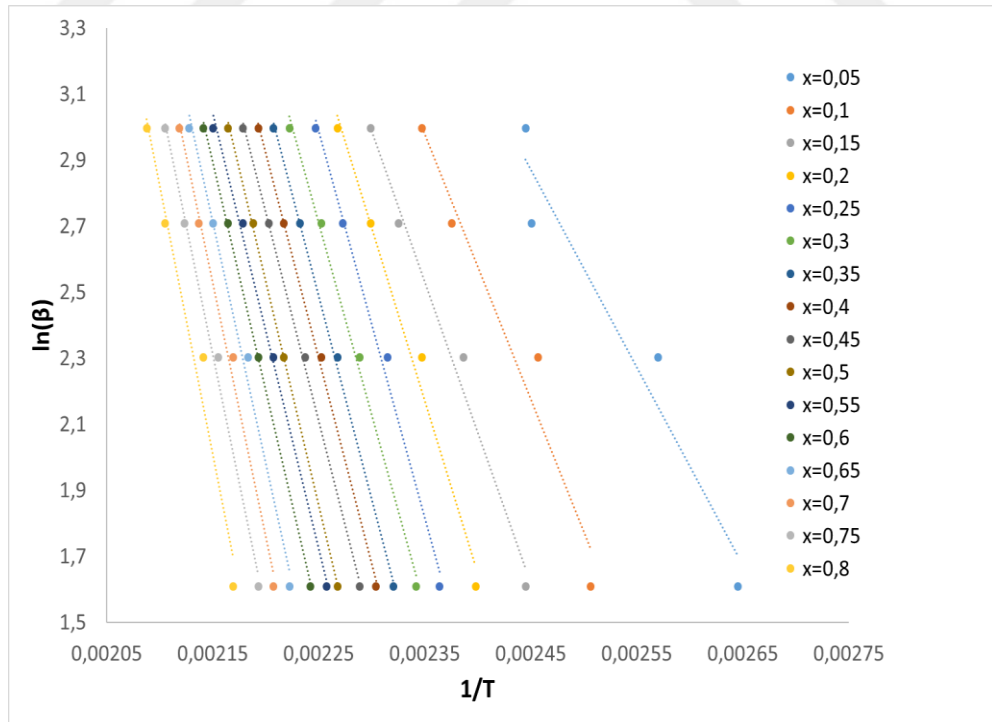
Şekil 8.86. PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 için farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri



Şekil 8.87. PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrileri



Şekil 8.88. PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 için Kissinger grafiği



Şekil 8.89. PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 için FWO grafiği

8.8.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

PA66 ve PA66 kompozit malzemelerde DSC ısıtma ve soğutma grafikleri Şekil 8.90 ve Şekil 8.91’de verilmiştir. İkinci ısıtma eğrilerinden numunelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_e), erime entalpisi (ΔH_m) belirlenmiş ve buna bağlı olarak hesaplanan kristalinite değerleri, soğutma döngüsünde gözlenen kristallenme sıcaklığı (T_c) ile birlikte Çizelge 8.35’de verilmiştir. PA66 için erime sıcaklığına bağlı olarak 262°C’de endotermik pik görülmüştür ve bu değer literatürle uyumludur [82].

Çizelge 8.35’e göre PA66 ve PA66 kompozit malzemelerin erime sıcaklıklarının benzer olduğu görülmektedir. DSC ısıtma eğrilerinin de PA66 ve PA66 kompozitleri için katkı maddesinin erime prosesini etkilemediğini gösterecek şekilde benzer olduğu belirtilebilir [145].

Kristal bir polimer için matrisin kristallliği (X_c) bileşimlerinin fiziksel özelliklerini büyük ölçüde belirlemektedir. Hazırlanan malzemelerin performansında X_c ’nin etkisi bulunmaktadır. Yüksek kristallik genellikle daha iyi mekanik özellikler anlamına gelmektedir. Yapıya HNO_3 ile modifiye edilmiş %10 oranında karbon fiber ve char katıldığında PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 için X_c değerinin saf PA66 malzemeye kıyasla geliştiği görülmüştür. X_c değeri saf PA66 için %38 iken PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 için %41 bulunmuştur. Saf PA66’nın fiber yüzeyi boyunca kristalleştiği düşünülmektedir. PA66’nın kristallenme prosesi boyunca fiber, heterojen çekirdeklemeye yardımcı ajan olarak davranmıştır. Yuan ve arkadaşlarının %30 karbon fiber katkısıyla hazırladıkları PP kompozit malzemelerin DSC analizinde kristallik değerinde saf PP ile karşılaştırıldığında %56,3’den %59,5’a, %3,2 artış ile gelişme görülmüştür [146].

PA66 moleküllerinin karbon fiber ve piroliz katı ürünü tabakaları arasında etkileşim olmuştur. Bazı PA66 molekülleri hareketsiz hale gelmiş ve kristallenmeye katkıda bulunmuştur [145].

Anita ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada karbon fiberin kompozit malzemede çekirdeklenme mekanizması ve kristallenme davranışında önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Kristallik değeri (X_c) PA6 için %24 iken %10 karbon fiber katkılı PA6 için %33’e yükselmiştir [147].

Ayrıca daha önce yapılan çalışmalarda Young modülünün kristalinite ile birlikte arttığı bulunmuştur [148]. Çekme testi sonuçlarına göre saf PA66 için Young modülü

değeri 2336,7 MPa iken PA66/CH[CO₂]CF/HNO₃/KH550/3/10 için Young modülü 3553,3 Mpa değerine yükselmiştir.

Lin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada karbon fiber ile hazırladıkları PA6 kompozit malzemede DSC karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Katkısız PA6 ile karşılaştırıldığında PA6 için kristallik değeri 22,2 bulunurken %10 karbon fiber katkılı PA6 kompozit malzeme için kristallik değeri 25,7 olarak elde edilmiştir. Karbon fiber katkısının PA6 kristallliğini geliştirdiği bulunmuştur [70].

DSC sonuçlarına göre karbon fiberin char katkı maddesine kıyasla kristallliğe olumlu yönde daha fazla etkisinin olduğu görülmektedir. En düşük kristallik oranı PA66/CH[500,1]/KH550/3/10 kompozit malzemede görülmüştür [67].

Çizelge 8.35. PA66, PA66 kompozit numunelerinin DSC verileri

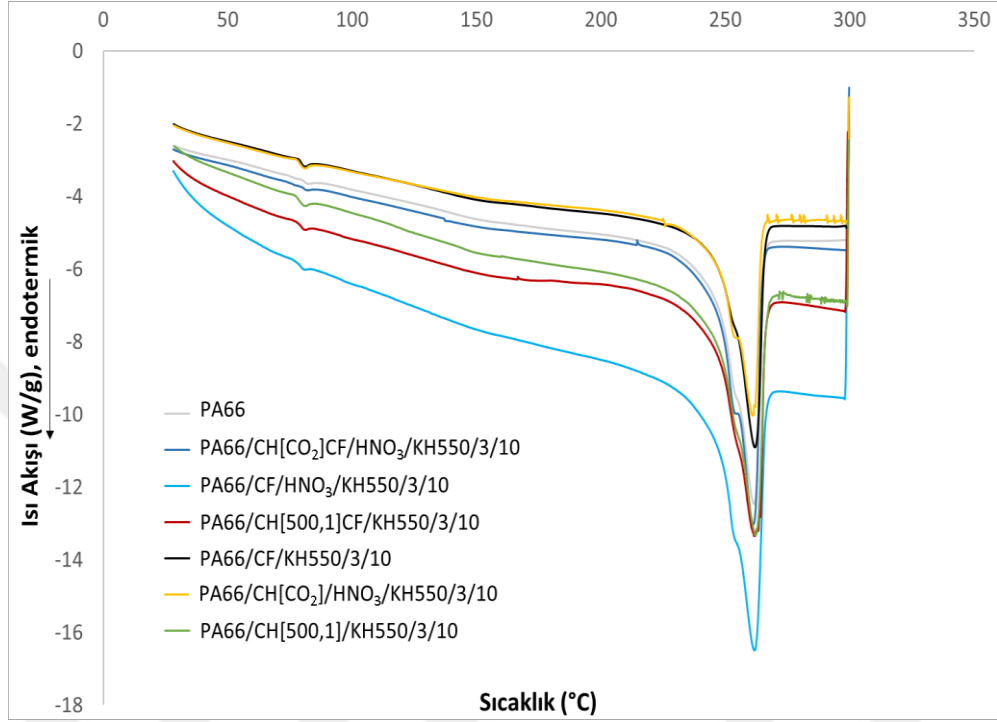
Numune	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	Kristalinite (%)
PA66	81	262	74	245	38
PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10	81	261	73	245	41
PA66/CF/HNO ₃ /KH550/3/10	80	262	72	245	41
PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10	80	262	64	245	36
PA66/CF/KH550/3/10	79	262	65	245	37
PA66/CH[CO ₂]HNO ₃ /KH550/3/10	79	260	63	245	36
PA66/CH[500,1]/KH550/3/10	79	262	62	245	35

Malzemenin mekanik özelliklerinde önemli ölçüde gelişme HNO₃ modifikasyonu ile sağlanmıştır. Dolayısı ile güçlendirme mekanizması fiber ve matris arasındaki gelişmiş arayüzeyden kaynaklanmaktadır. Ayrıca en yüksek kristalleşme oranı da HNO₃ ile modifikasyonu gerçekleştirilmiş fiberlerle hazırlanmış PA66 kompozit malzemelerde gözlenmiştir [146].

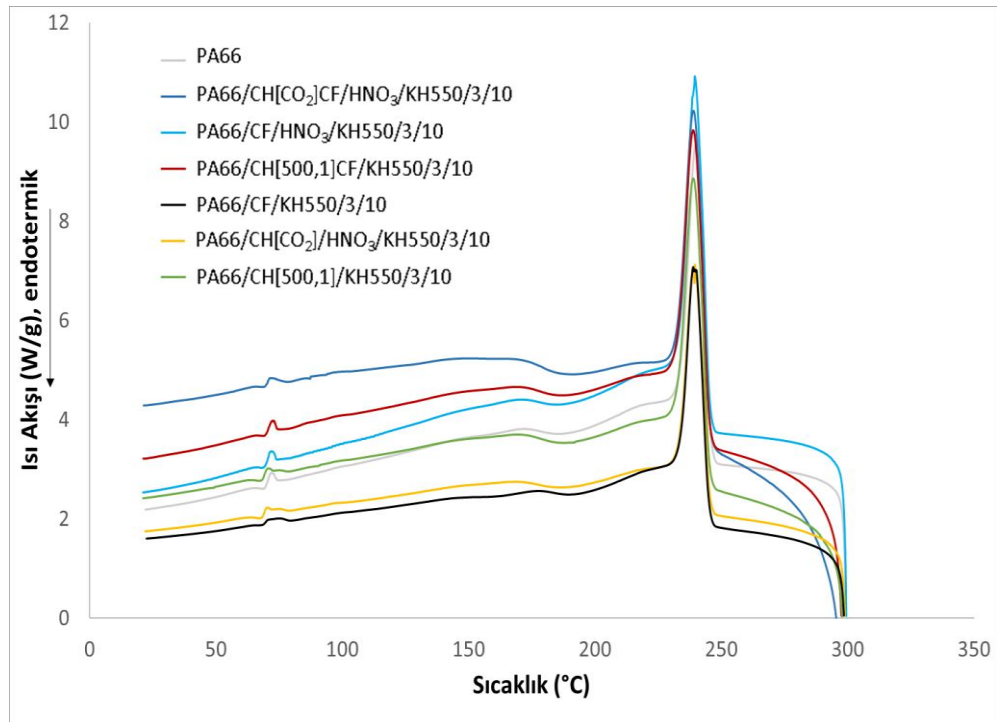
Bu sebeple, mekanik özelliklerdeki artış esas olarak HNO₃ modifikasyon işlemi ve karbon fiberin güçlendirme etkisiyle ilişkilendirilebilir [149].

Karbon fiberin hazırlanan kompozitlerde heterojen çekirdekleşme ajanı olarak davranış gösterdiği şeklinde yorumlanabilir. Bununla birlikte, char katkı maddesi

varlığının, kristal büyümesinde yalnızca heterojen çekirdekleşme ajanı olarak değil aynı zamanda polimer zincirlerinin düzenli dizilimini engellemek için sınırlama bölgeleri olarak da etki ettiği söylenebilir [150].



Şekil 8.90. PA66 ve PA66 kompozit numunelerinin DSC ısıtma diyagramı



Şekil 8.91. PA66 ve PA66 kompozit numunelerinin DSC soğutma diyagramı

8.8.6. Termal iletkenlik

Çizelge 8.36’da piroliz katı ürünü ve karbon fiber katkısıyla farklı parametrelerde hazırlanan PA66 kompozit örneklerinin termal iletkenlik değerleri görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen (400, 500 ve 700°C) piroliz katı ürünü ile hazırlanan PA66 örnekleri termal iletkenlik sonuçları açısından incelendiğinde hammaddedeki uçucuların uzaklaşması ve karbon içeriği yüksek ürünün kalması sebebiyle 700°C’de diğer sıcaklıklara göre 0,392 W/mK ile nispeten daha yüksek termal iletkenlik değeri gözlenmiştir. Karbon fiber katkısı ile hazırlanan PA66 örneklerinde piroliz katı ürününe kıyasla daha yüksek termal iletkenlik değerleri görülmektedir ve bu durum karbon fiberin karbon içeriğinin piroliz katı ürününün karbon içeriğinden daha fazla olmasıyla açıklanabilir. Kompozit yapıdaki katkı malzemesinin oranı karbon fiber için %10’dan %5’e düşürüldüğünde termal iletkenlik değeri 0,458 W/mK’den 0,423 W/mK değerine azalmıştır. Karbon fiber-piroliz katı ürünü için katkı oranı %10’dan %5’e düşürüldüğünde termal iletkenlik değeri 0,446 W/mK’den 0,419 W/mK değerine azalmıştır. Malzemedeki karbon içerikli malzemenin oranının azalmasıyla karbon içeriğinin de azalmasıyla birlikte bu beklenen bir durumdur. Karbon fiber ile birlikte piroliz katı ürünü kullanıldığında termal iletkenlik değeri sadece karbon fiber ile hazırlanan malzemeye göre düşük, fakat yakın değerlerde gözlenmiştir. Piroliz katı ürününün CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu sonrası PA66’ya katkısı ile hazırlanan kompozit örneklerinde termal iletkenlik değeri 0,238 W/mK’den 0,410 W/mK değerine yükselmiştir. HNO₃ ile modifiye edilen karbon fiber ve CO₂ aktivasyonu-HNO₃ modifikasyonu sonrası piroliz katı ürünü karışımının %10’luk katkısı ile hazırlanan PA66 kompozit örneklerinin termal iletkenlik değeri 0,283 W/mK’den 0,461 W/mK değerine yükselmiştir. HNO₃ ile modifiye edilen karbon fiber katkılı PA66 için 0,475 W/mK değerine yükselmiştir. Karbon fiber ve piroliz katı ürününün modifikasyonu sonrası PA66’ya eklenmesi ile elde edilen kompozit örneklerin modifiye edilmeden katılanan PA66 örneklerine göre termal iletkenlik değerlerinde bir miktar artış gözlenmekle birlikte, belirgin bir farklılık görülmemektedir [151].

Enjeksiyon prosesinde karbon fiberlerin yönelimi karbon fiber/PA66 kompozit örneklerin termal iletkenlik değerlerinde önemli rol oynamaktadır. Tao ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada paralel ve dikey karbon fiber yönelimleri farklı

enjeksiyon kalıplarla elde edilmiştir. Dikey karbon fiberlerin termal iletkenliği paralel karbon fiberler ile karşılaştırıldığında %29,3 oranında artış göstermiştir. Karbon fiber içeriğinin ve hazırlama yönteminin termal iletkenlik değerine etkisini gözlemlemişlerdir. Ekstrüzyon ve çözelti tekniğiyle üretilen karbon fiber katkılı PA66 kompozit örneklerinde karbon fiber artışıyla non lineer artış görülmüştür. Ekstrüzyon metoduyla üretilen karbon fiber katkılı PA66 örnekler %27 karbon fiber katkısında PA66'nın termal iletkenliğini 0.33 W/mK'den 1.307 W/mK'e yükseltmiştir. Çözelti tekniği ile üretilen örneklerin termal iletkenlik değerleri daha yüksektir. Grafiksel gösterime göre %10 karbon fiber katkısında 0.5-0.6 W/mK termal iletkenlik değerleri gözlenmiştir [73].

Kullanılan polimer kompozit üretim yönteminin yanısıra karbon fiber yönelimi malzemelerin termal iletkenlik değerini önemli ölçüde etkilemektedir. Çalışmada partikül halinde ticari karbon fiber kullanılmıştır. Dolayısıyla termal iletkenlik artışını belirli bir ölçüde sınırladığı söylenebilir.

Çizelge 8.36. *Piroliz katı ürünü ve karbon fiber katkısıyla farklı parametrelerde hazırlanan PA66 kompozit malzemelerin termal iletkenlik değerleri*

Numune	Termal iletkenlik katsayısı (W/mK)
PA66	0.283±0,001
PA66/CH[400,1]/KH570/3/10	0.355±0,002
PA66/CH[500,1]/KH570/3/10	0.364±0,001
PA66/CH[700,1]/KH570/3/10	0.392±0,001
PA66/CF/KH550/3/10	0.458±0,002
PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/10	0.446±0,002
PA66/CF/KH550/3/5	0.423±0,001
PA66/CH[500,1]CF/KH550/3/5	0.419±0,001
PA66/CH[CO ₂]/HNO ₃ /KH550/3/10	0.410±0,003
PA66/CH[CO ₂]CF/HNO ₃ /KH550/3/10	0.461±0,001
PA66/CF/HNO ₃ /KH550/3/10	0.475±0,002

9. GENEL SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada daha önce doğal katkı malzemesi olarak çalışılan keten lifinin piroliz sonucunda elde edilen yan ürün olarak değerlendirilerek PA66 esaslı kompozit örneklerinin üretilmesi ve katkı maddelerinin, proses sürecinde uygulanan farklı parametrelerin etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca karbon fiber ve keten lifi piroliz katı ürününün karışımıyla sağlanan sinerjik etkinin ve HNO₃ modifikasyonunun etkilerinin de incelenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen kompozit malzeme örneklerinde çekme testi, su absorpsiyon testi, termal iletkenlik testi, SEM, TGA ve DSC analizi gerçekleştirilirken, keten lifi piroliz katı ürünü ve karbon fiberde elementel analiz, SEM, FT-IR, TGA ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir.

Kompozit örneklerin yanısıra üretiminde kullanılan keten lifi piroliz katı ürünü ve karbon fiber için de karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

Elementel analiz sonuçlarına göre piroliz işlemi sonrasında uçucuların uzaklaşması ve karbonca zengin katı ürününün kalması dolayısıyla keten lifi katı ürününün karbon içeriğinde artış görülmüştür. Keten lifinde karbon oranı %53,65 iken 500°C'de piroliz işlemi sonrası %81,60'a yükselmiştir. Karbon fiber için ise karbon oranı elementel analiz sonuçlarına göre %87,80'dir. Keten lifi piroliz katı ürünü ve karbon fiber karbon bakımından zengindir. Piroliz sonrasında yapıdaki değişime bağlı olarak piroliz katı ürününde hidroksil grubu görülememiştir. HNO₃ modifikasyonu sonrasında ise FT-IR sonuçlarına göre yapıda hidroksil grubu gözlenmiştir. Silanlama işlemi sonrasında hidroksil grupları bağ oluşumunda etkin hale gelmiştir ve PA66 matris malzeme ile etkileşimi artırarak kompozit ürünün mekanik özelliklerini olumlu yönde değiştirmiştir. CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu sonrasında silanlama işlemi gerçekleştirilen piroliz katı ürününde karbon oranı %81,60'dan %70,56'ya düşerken, oksijen oranı %15,49'dan %20,57'ye yükselmiştir. Karbon fiber için ise HNO₃ modifikasyonu ve silanlama işlemi sonrasında %72,45 karbon oranı görülmüştür, oksijen oranı ise %9,30'dan %21,76'ya artmıştır.

BET analizi ile de keten lifi piroliz katı ürününde CO₂ aktivasyonu ve HNO₃ modifikasyonu, karbon fiberde HNO₃ modifikasyonunun etkileri görülmektedir. Keten lifi piroliz katı ürününde CO₂ fiziksel aktivasyonu ile BET yüzey alanı ciddi oranda artış göstermiştir. Char için 10,12 m²/g BET yüzey alanı CO₂ ile aktivasyon sonrasında 304,49 m²/g'a yükselmiştir. HNO₃ modifikasyonu ile BET yüzey alanında az bir

miktar artış ve bağ yapısının gelişimi söz konusudur. CO₂ aktivasyonu sonrasında HNO₃ ile modifiye edilen char için 393,28 m²/g değeri gözlenmiştir. Karbon fiber malzemede HNO₃ modifikasyonu ile birlikte BET yüzey alanında büyük bir artış görülmüştür. Karbon fiber için BET yüzey alanı 0,09 m²/g'dan 0,45 m²/g'a artmıştır. Keten lifi piroliz katı ürünü ve karbon fiber mikro gözenekler ile pürüzlü bir yapı kazanmış, bu durum PA66 ile hazırlanan kompozit üründe olumlu değişiklik yaratmıştır.

Keten lifinin farklı alıkonma zamanı (1 ve 3 saat) ve farklı sıcaklık (400°C, 500°C ve 700°C) değerlerinde pirolizi ile elde edilen keten lifi katı ürünü katkılı PA66 örneklerinde çekme testi sonuçlarında artış görülmemiştir. Farklı alıkonma zamanı parametresi denemelerinde çekme dayanımı sonucu 500°C sıcaklıkta 1 saat alıkonma zamanında 66,1 MPa bulunurken 3 saat alıkonma zamanında 58,9 MPa elde edilmiştir. Proses maliyeti ve 1 saat alıkonma zamanında nispeten daha yüksek çekme dayanımı sonucuna istinaden 1 saat alıkonma zamanı ile devam edilerek farklı sıcaklık parametreleri denenmiştir. 1 saat alıkonma zamanında diğer sıcaklık parametrelerine göre daha yüksek çekme dayanımı sonucu 66,1 MPa ile 500°C'de elde edilmiştir. Silan oranı (%1, %3, %5) denemelerinde %1 silan parametresinde 63,0 MPa ve %5 silan parametresinde 60,3 MPa çekme dayanımı değeri elde edilmiştir. Optimum oran 66,1 MPa çekme dayanımı değeri ile %3 olarak bulunmuştur. Farklı silan tipi (KH550) ile yapılan denemelerde KH550 ile silanlanan örneklerle katkılanarak elde edilen kompozit malzemelerde KH570 parametresine göre az bir miktar artış olduğu görülmüştür (67,4 MPa), fakat PA66 malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmede yeterli olmamıştır. Çalışmanın ikinci kısmında keten lifi piroliz katı ürünü karbon fiber ile karıştırılarak PA66 matris içerisine katkılanmıştır. Karbon fiber ve keten lifi piroliz katı ürünü ile hazırlanan PA66 örneklerinde çekme testi sonuçlarında bir miktar iyileşme görülmüştür. Sadece karbon fiber katkılı PA66 kompozit malzemelerin çekme dayanımı 78,2 MPa, karbon fiber ve piroliz katı ürünü karışımıyla hazırlanan PA66 kompozit malzemelerin çekme dayanımı ise 78,0 MPa olarak bulunmuştur. HNO₃ ile modifiye edilen keten lifi piroliz katı ürünü ve karbon fiber ile hazırlanan PA66 kompozit örneklerinde ise değerlerde daha fazla bir artış gözlenmiştir, örneklerin mekanik özelliklerinin geliştirildiği söylenebilir. HNO₃ ile modifiye edilen karbon fiber ve karbon fiber-piroliz katı ürünü katkılı PA66 kompozit malzemelerde sırasıyla 90,5 MPa ve 89 MPa çekme dayanımı değerleri elde edilmiştir.

Keten lifi, karbon fiber, karışımları ve HNO₃ modifikasyonu sonrası ürünlerin PA66 ile elde edilen kompozit örneklerinde su absorpsiyon testi sonuçlarına göre % olarak su absorplama kapasitesinin eklenen katı malzemeye birlikte düştüğü görülmüştür. PA66'nın su absorplama kapasitesinin yüksek olduğu bilinmektedir ve kompozit örneğindeki oranı düşürüldüğünde beklenen bir durumdur. % 10 oranında karbon fiber ve piroliz katı ürünüyle katılan PA66 kompozit malzemede %1,493 su absorpsiyon değeri elde edilmiştir. Katkı oranı %10'dan %5'e düşürüldüğünde su absorpsiyon değeri de %1,762'ye yükselmiştir. En düşük su absorpsiyon değerleri HNO₃ ile modifiye edilmiş katkı maddeleriyle hazırlanan PA66 kompozit malzemelerinde gözlenmiştir. Bu durum modifikasyon ve katılama sonrası polimer kompozit malzemede bağ yapısının gelişmesi ile açıklanabilir. Buna bağlı olarak kompozit malzemede su absorplama kapasitesinde azalma görülmüştür. PA66 için su absorpsiyonu %1,873 iken HNO₃ ile modifiye edilmiş karbon fiber ve karbon fiber/char karışımı katkılı PA66 kompozitlerin su absorpsiyon değeri sırasıyla %1,467 ve %1,481 olarak bulunmuştur. Ayrıca saf PA66 ve düşük su absorpsiyon değerine sahip, HNO₃ modifikasyonu ile arayüzey yapışmasının geliştirildiği karbon fiber-char karışımı katkılı PA66 kompozit malzemede su difüzyon katsayısı çalışılmıştır. Saf PA66 için difüzyon katsayısı $7,47 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ iken, HNO₃ ile modifiye edilmiş karbon fiber ve char katkılı PA66 malzeme için su difüzyon katsayısı $2,34 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ olarak bulunmuştur. Fiberler ve matris arasındaki bağ yapısının gelişmesi arayüzeyde boş alan miktarını azaltarak su absorpsiyon hızını düşürmüştür. Dolayısıyla malzemede absorplanan su miktarında azalma sağlanmıştır.

Karbon fiber ve keten lifi piroliz katı ürününün elementel içeriklerinde karbon oranının yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla karbonlu malzemelerin PA66 ile hazırlanan kompozit örneklerinin termal iletkenlik değerlerinde artış görülmüştür. HNO₃ ile modifiye edilmiş karbon fiber/char karışımı katkılı PA66 kompozitlerin termal iletkenlik değeri 0,461 W/mK iken PA66 için bu değer 0,283 W/mK olarak bulunmuştur.

SEM sonuçlarına göre karbon fiber ve piroliz katı ürünü ile hazırlanan PA66 kompozit örneklerinde fiber yapısı gözlenmektedir. Piroliz katı ürünü kompozit örnekte dağılım göstererek yapıyı desteklemektedir. HNO₃ modifikasyonu ve silanlama işlemi sonrası gerek karbon fiber gerekse piroliz katı ürünü yapısının pürüzlü bir görünüm kazandığı görülmektedir. Bu pürüzlü yapı PA66 matris malzeme ile daha iyi bir

etkileşim yaratarak kompozit örneğin mekanik özelliklerinin gelişimine yardımcı olmuştur.

Kompozit örneklerin TGA analizlerinde katkılı kompozit örnekleri için ilk bozunma sıcaklığında çok büyük bir değişim gözlenmemiştir. Modifiye edilmiş karbon fiber ve piroliz katı ürünü katkısında modifiye edilmemiş katkılı malzemeye göre kütle kaybının maksimum olduğu T_{max} sıcaklık değerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. HNO_3 ile modifiye edilmiş karbon fiber-piroliz katı ürünü katkılı PA66 malzemede TGA degradasyon kinetik çalışması ile Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemleri kullanılmış ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Her iki yöntemde benzer sonuçlar bulunmuştur, malzemenin aktivasyon enerjisi termal stabilitedeki iyileşmeyi gösterecek şekilde saf PA66 malzemeye kıyasla artmıştır. Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemine göre, saf PA66 için sırasıyla 76,09 kJ/mol ve 85,29 kJ/mol aktivasyon enerjisi değerleri elde edilirken, HNO_3 ile modifiye edilmiş karbon fiber-char karışımı katkılı PA66 malzemesi için sırasıyla 98,54 kJ/mol ve 102,10 kJ/mol aktivasyon enerjisi değerleri elde edilmiştir.

PA66 ve PA66 kompozit malzemelerde DSC analizi gerçekleştirilerek kristallik değeri incelenmiştir. En yüksek kristallik değerine HNO_3 ile modifiye edilmiş karbon fiber ve char katkılı PA66 kompozit malzemenin sahip olduğu görülmüştür. En düşük kristallik değeri ise modifiye edilmeden katkılanmış char ile hazırlanan PA66 kompozit malzemede görülmüştür. Kristallik değerinin malzemenin mekanik özellikleriyle ilgili olduğu düşünüldüğünde bu durum sonuçlarda da gözlenmiştir. Karbon fiberin malzemenin kristalliğine etkisi char malzemeye göre daha fazladır. HNO_3 modifikasyonu malzemenin kristalliğini etkilemiştir. Kristallik değeri modifiye edilmiş karbon fiber-char karışımı katkılı PA66 malzemede %41 bulunurken saf PA66 için %38 olarak bulunmuştur.

Günümüzde polimer matrisli kompozit malzemeler birçok firma ve araştırmacı tarafından havacılık sistemlerinde hem işlevini hem de mekanik özelliklerini daha da geliştirmek için çalışılmaktadır. Bu nedenle, gelecekte polimer matrisli kompozitlerin, havacılık ve havacılığı destekleyen alanlarında artarak kullanılacağı açıktır.

Havacılık ve uzay teknolojilerinde polimer malzemelerde termal iletkenliğin artırılması hedeflenmektedir. Havacılık ve uzay sektöründe kullanılan cihazlar, önemli miktarda ısı enerjisi üreten elektronik sistemlerle bütünleşik olarak kullanılmaktadır. Soğurulmadığı takdirde üretilen bu ısı, bu bölgelerde kullanılan poliamidlerin yapısal

bütünlüğünü etkileme riski taşımaktadır. Polimer matris, çok düşük termal iletkenliğe sahip olduğu için geliştirilmeye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tez çalışmasında polimer matrisin termal iletkenliğini arttırmak üzere çeşitli deneysel çalışmalar yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonrası katkısız numuneye göre karbon fiber ve piroliz katı ürününün birlikte katkılандığı PA66 kompozit malzemede termal iletkenliğin yükseldiği görülmüştür.

Ek olarak düşük yoğunlukları, düşük üretim maliyetleri, yüksek mekanik ve fiziksel özellikleri nedeniyle, poliamid malzemeler çeşitli havacılık uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu duruma verilebilecek en uygun örnekler ise sivil havacılıkta kullanılan uçaklarda görülmektedir. Boeing markasına ait olan 747 ve 767 tipi yolcu uçaklarının yeni nesillerinde, ağırlığı azaltmak, yakıt verimliliğini ve taşınan faydalı yükü artırmak için dümen, kapı, irtifa dümeni, spoyler, flap, eleron gibi modüllerin alt bileşenlerinde poliamid malzemelerden yararlanılmaktadır [152, 153]. Bu tez kapsamında geliştirilmiş olan malzemelerin sivil amaçlı kullanılan uçaklarda statik iş yükü olan parçalar yerine kullanımı önerilebilir.

Polimer matrisli kompozitler günümüzde otomotiv teknolojisi alanlarında da uygulamaya sahiptir [152]. Polimer matrisli kompozitler düşük sıcaklıklarda (300°C altında) yüksek yorulma direnci, korozyon direnci ile kullanılabilir. Ayrıca kolay şekil verilebiliyor olmaları kompleks geometrilerin üretiminde metalik parça sayısı azaltılmasını sağlamaktadır. PA66 katkısız maddenin otomotiv endüstrisinde, yağ ve soğutma sirkülasyon sistemleri, yakıt enjeksiyon sistemleri, motor koruyucu kapaklarda kullanıldığı bilinmektedir [154].

Ayrıca poliamid otomotiv sektöründe radyatör su pompası çarkı üretiminde ve motor bloğu su soğutma ceketlerinin ara parçalarında kullanıldığı görülmektedir. Kullanılan bu ara parçalar çift taraflı olarak sıcak akışkanla temas halindedir. PA'nın talaşlı imalatla kolay işlenebiliyor olması akışkan temas eden yüzeylerde düşük yüzey pürüzlülüğü elde edilmesini sağlamaktadır. Bu durumun içten yanmalı motorlarda yakıt ekonomisini olumlu yönde etkilediği farklı ticari kuruluşlar tarafından kanıtlanmıştır [155].

Karbon fiber / PA66 kompozitler, yüksek performans, hafiflik, yüksek tokluk, kolay işlenebilme gibi uygulama avantajları sebebiyle birçok alanda metal yerine alternatif malzeme durumundadır. Savunma sanayide alüminyum alaşımı yerine %40 oranında karbon fiber takviyeli PA66 füze motoru parçalarında kullanılmaktadır [156].

Tasarıma bağılı olarak (1 veya daha fazla parça) alüminyum ve / veya çelik malzemelerden PA66'ya geçişte ağırlıkça % 20-50 (1,5 kg'a kadar) azaltma mümkündür [157].

Poliamid malzemeler otomotiv, havacılık ve kimya endüstrisinde dişliler, kamlar, rulman ve contalar gibi tribolojik makine parçalarına yoğunlaşmıştır. Enjeksiyonla kalıplanmış PA66 mühendislik plastiklerinde kullanılmaktadır. Fakat bu malzemelerin düşük ve geliştirilmeye ihtiyaç duyulan mekanik özellikleri, düşük termal iletkenlikleri kullanım olanaklarını kısıtlamaktadır. Bu sebeple malzeme özelliklerini geliştirmek adına karbon fiber, cam fiber gibi katkı maddeleri kullanılmaktadır [39].

Üretilen malzemenin mekanik özellikleri katkısız PA66 malzemeye göre geliştirilmiştir. Buna göre mevcut geliştirilen malzemenin havacılıkta veya otomotiv sektörlerinde içten yanmalı motorların komponentlerinde kullanılabileceği öngörülmektedir. Öte yandan polimer matris malzemelerin özelliklerini geliştirmek için karbon fiber kullanmak oldukça maliyetlidir. Karbon fiber yerine kullanılabilecek katkı maddelerinin geliştirilmesi ve polimer kompozit malzemelerde kullanımı ile ilgili literatürde çok fazla çalışma yer almamaktadır. Bu anlamda yapılan çalışma ile literatüre katkı sağlanmış olacaktır. Ayrıca bu çalışma ile karbon fibere ikame olarak geliştirilen katkı maddesi ile daha düşük maliyetli kompozitlerin üretimi sağlanmış ve yenilenebilir bir kaynak olan biyo fiberlerin endüstride kullanımı desteklenmiştir.

Kompozit malzemeler Airbus A350 XWB ve Boeing 787 Dreamliner'ın yapısının yaklaşık %50'sini temsil etmektedir, bu da yakıt tüketiminde yaklaşık % 20-25 azalma sağlamaktadır. Kompozit yapıların çoğu termoset matrisli kompozitlere dayanmakla birlikte, termoplastik matris ile değiştirmeye artan bir ilgi söz konusudur. Bu eğilim, hammadde maliyetlerinin yüksek olması, yüksek enerji tüketimi, uzun işlem süreleri, karmaşık onarım prosedürleri, geri dönüşüm zorlukları ve önemli miktarda hurda oluşumu gibi sorunlardan kaynaklanmaktadır. Termoplastik matris kolay geri dönüşüm olanakları, daha düşük maliyetler ve daha esnek işleme koşulları sunmaktadır ve bu durum termoplastik kompozitleri termoset kompozitlerin eksiklikleri için umut verici bir çözüm haline getirmektedir. Termoplastik matrislerde genel olarak 300 °C'nin üzerinde işlem sıcaklığı gerektiren PEEK, PPS veya PEI gibi yüksek performans polimerleri tercih edilmektedir, fakat bu polimerlerin maliyetleri oldukça fazladır. Bu sebeple maliyet ve işleme koşulları değerlendirilerek yüksek potansiyele sahip mühendislik polimeri olan PA66 matris malzeme olarak seçilmiştir. Malzemede

geliştirme çalışmaları gerçekleştirilerek özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır [158].

Bu çalışmada karbon fiber yerine kullanılacak piroliz katı ürünü ile PA66 kompozit malzemeler hazırlanmış ve karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. %50 oranında karbon fiberin piroliz katı ürünü ile değişiminde %100 karbon fiber katkılı örneklerle kıyasla yakın sonuçlar bulunmuştur. Bu durum karbon fiber maliyeti göz önüne alındığında maliyeti düşürmek ve karbon fibere alternatif yenilenebilir katkı maddelerinin geliştirilmesi açısından olumlu bir sonuç olarak yorumlanmaktadır. Ayrıca polimer kompozit malzemenin özellikleri hem katkı maddeleri, oranları hem de katkı maddelerinin elde edilmesinde etkili olan piroliz parametreleri açısından incelenmiştir, daha önce literatürde bu şekilde kapsamlı bir çalışma yer almamaktadır.

KAYNAKÇA

- [1] Sharma, A., Pareek, V., & Zhang, D. (2015). Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081-1096.
- [2] Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129, 695-716.
- [3] Yu, J., Paterson, N., Blamey, J., & Millan, M. (2017). Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*, 191, 140-149.
- [4] Rowell, R. M. (2014). The use of biomass to produce bio-based composites and building materials. In *Advances in Biorefineries* (pp. 803-818).
- [5] Ramesh, M., Palanikumar, K., & Reddy, K. H. (2017). Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 558-584.
- [6] Hristozov, D., Wroblewski, L., & Sadeghian, P. (2016). Long-term tensile properties of natural fibre-reinforced polymer composites: comparison of flax and glass fibres. *Composites Part B: Engineering*, 95, 82-95.
- [7] Sanjay, M. R., Arpitha, G. R., & Yogesha, B. (2015). Study on mechanical properties of natural-glass fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. *Materials today: proceedings*, 2(4-5), 2959-2967.
- [8] Yan, L., Chouw, N., & Jayaraman, K. (2014). Flax fibre and its composites—A review. *Composites Part B: Engineering*, 56, 296-317.
- [9] Codispoti, R., Oliveira, D. V., Olivito, R. S., Lourenço, P. B., & Figueiro, R. (2015). Mechanical performance of natural fiber-reinforced composites for the strengthening of masonry. *Composites Part B: Engineering*, 77, 74-83.
- [10] Yao, S. S., Jin, F. L., Rhee, K. Y., Hui, D., & Park, S. J. (2017). Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review. *Composites Part B: Engineering*, 142, 241-250.
- [11] Karataş, M. A., & Gökkaya, H. (2018). A review on machinability of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) and glass fiber reinforced polymer (GFRP) composite materials. *Defence Technology*, 14(4), 318-326.
- [12] Tiwari, S., & Bijwe, J. (2014). Surface treatment of carbon fibers—a review. *Procedia Technology*, 14, 505-512.

- [13] YANG, M. Z. (2013). Thèse de l'Université de Lyon délivrée par l'Ecole Centrale de Lyon (Doctoral dissertation, Institut des Nanotechnologies de Lyon).
- [14] Zhang, L., Xu, C. C., & Champagne, P. (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, 51(5), 969-982
- [15] McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource technology*, 83(1), 47-54.
- [16] Patel, M., Zhang, X., & Kumar, A. (2016). Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1486-1499.
- [17] Richardson, Y., Drobek, M., Julbe, A., Blin, J., & Pinta, F. (2015). Biomass gasification to produce syngas. In *Recent advances in thermo-chemical conversion of biomass* (pp. 213-250).
- [18] Singh, R., Prakash, A., Dhiman, S. K., Balagurumurthy, B., Arora, A. K., Puri, S. K., & Bhaskar, T. (2014). Hydrothermal conversion of lignin to substituted phenols and aromatic ethers. *Bioresource technology*, 165, 319-322.
- [19] Bhaskar, T., Bhavya, B., Singh, R., Naik, D. V., Kumar, A., & Goyal, H. B. (2011). Thermochemical conversion of biomass to biofuels. In *Biofuels* (pp. 51-77).
- [20] Adams, P., Bridgwater, T., Lea-Langton, A., Ross, A., & Watson, I. (2017). Biomass conversion technologies.
- [21] Das, O., Sarmah, A. K., & Bhattacharyya, D. (2015). A sustainable and resilient approach through biochar addition in wood polymer composites. *Science of the Total Environment*, 512, 326-336.
- [22] Guedes, R. E., Luna, A. S., & Torres, A. R. (2017). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 134-149.
- [23] Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.
- [24] Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467-481.

- [25] Akhtar, J., & Amin, N. S. (2012). A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 5101-5109.
- [26] Sönmez, M. (2009). Polimer Matrisli Kompozitlerin Endüstri Ürünleri Tasarımında Önemi Ve Geleceği: Türkiye’den Dört Örnek Firma Üzerine Bir İnceleme (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [27] https://www.elsevier.com/__data/assets/pdf_file/0011/87176/Polymer-Matrix - Composites-and-Technology_Intro_Excerpt.pdf
- [28] Shekar, H. S., & Ramachandra, M. (2018). Green Composites: A Review. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2518-2526.
- [29] Pariti, V. N. P. M. (2017). Mechanical Behavior of Carbon and Glass Fiber Reinforced Composite Materials Under Varying Loading Rates.
- [30] Tudu, P. (2009). Processing and characterization of natural fiber reinforced polymer composites (Doctoral dissertation).
- [31] Ilie, N., & Hickel, R. (2009). Macro-, micro-and nano-mechanical investigations on silorane and methacrylate-based composites. *Dental Materials*, 25(6), 810-819.
- [32] Thakur, V. K., & Thakur, M. K. (2014). Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohydrate polymers*, 109, 102-117.
- [33] Rana, S., & Fangueiro, R. (Eds.). (2016). *Advanced composite materials for aerospace engineering: Processing, properties and applications*. Woodhead Publishing.
- [34] Joshi, M., & Chatterjee, U. (2016). Polymer nanocomposite: An advanced material for aerospace applications. *In Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering* (pp. 241-264).
- [35] Vieille, B., Aucher, J., & Taleb, L. (2009). Influence of temperature on the behavior of carbon fiber fabrics reinforced PPS laminates. *Materials Science and Engineering: A*, 517(1-2), 51-60.
- [36] Leung, S. N. (2018). Thermally conductive polymer composites and nanocomposites: Processing-structure-property relationships. *Composites Part B: Engineering*.

- [37] Panigrahy, B. S., Rana, A., Panigrahi, S., & Chang, P. (2006). Overview of flax fiber reinforced thermoplastic composites. In 2006 ASAE Annual Meeting (p. 1). American Society of Agricultural and Biological Engineers.
- [38] Gündüz, H.Ö. (2009). Flame retardancy of poliamid compounds and micro /nano composites(Yüksek Lisans Tezi).
- [39] Demirci, M. T., & Düzcükoğlu, H. (2014). Wear behaviors of Polytetrafluoroethylene and glass fiber reinforced Poliamid 66 journal bearings. *Materials & Design*, 57, 560-567.
- [40] <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-4557-2598-4.00007-1>
- [41] <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-31016-1.00006-4>
- [42] Sastri, V. R. (2010). Engineering thermoplastics: acrylics, polycarbonates, polyurethanes, polyacetals, polyesters, and poliamids. *Plastics in Medical Devices*, 121-173.
- [43] Mount, E. M. (2017). Extrusion Processes. In *Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition)* (pp. 217-264).
- [44] Abdallah, W., Karakağ, G., & Yilmazer, Ü. (2010). Preparation and characterization of thermally stable organoclays and their use in polymer based nanocomposites (Doctoral dissertation, Middle east technical university).
- [45] Siaotong, B. A. C. (2006). Effects of fiber content and extrusion parameters on the properties of flax fiber-polyethylene composites (Doctoral dissertation).
- [46] Primo Benitez-Rangel, J., Domínguez-González, A., Herrera-Ruiz, G., & Delgado-Rosas, M. (2007). Filling process in injection mold: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46(7), 721-727.
- [47] Kabir, M. M., Wang, H., Aravinthan, T., Cardona, F., & Lau, K. T. (2011, April). Effects of natural fibre surface on composite properties: A review. In *Proceedings of the 1st international postgraduate conference on engineering, designing and developing the built environment for sustainable wellbeing (eddBE2011)* (pp. 94-99). Queensland University of Technology.
- [48] Teklal, F., Djebbar, A., Allaoui, S., Hivet, G., Joliff, Y., & Kacimi, B. (2018). A review of analytical models to describe pull-out behavior–Fiber/matrix adhesion. *Composite Structures*.
- [49] <https://www.princeton.edu/~ota/disk2/1988/8801/880106.PDF>

- [50] Xie, Y., Hill, C. A., Xiao, Z., Militz, H., & Mai, C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7), 806-819.
- [51] Gündüz, T. (2002). *İnstrümental Analiz*, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, Ankara. International Standard (ISO, 1976), ISBN975-7313-43-2.
- [52] Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press.
- [53] Bellamy, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hill, London 1975. Google Scholar, 72.
- [54] Yıldız, A., Genç, Ö., & Bektaş, S. (1997). *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, (A64).
- [55] Mansaray, K. G., & Ghaly, A. E. (1998). Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. *Bioresource technology*, 65(1-2), 13-20.
- [56] Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Lyman, C.E., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*.
- [57] Davis, J. R. (Ed.). (2004). *Tensile testing*. ASM international.
- [58] http://ctherm.com/products/tci_thermal_conductivity/how_the_tci_works/mtps/
- [59] Naderi, M. (2015). Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). In *Progress in filtration and separation* (pp. 585-608).
- [60] Menczel, J. D., & Prime, R. B. (Eds.). (2014). *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [61] Koech, J., Omollo, E., Nzioka, F., & Mwasiagi, J. (2017). Thermal Analysis of Poliamid-66/POSS nanocomposite fiber. *International Journal of Engineering and Technical Research*, 7(4).
- [62] Zhang, X., Chen, Y., & Hu, J. (2018). Recent advances in the development of aerospace materials. *Progress in Aerospace Sciences*, 97, 22-34.
- [63] Lingesh, B. V., Rudresh, B. M., & Ravikumar, B. N. (2014). Effect of short glass fibers on mechanical properties of poliamid 66 and polypropylene (PA66/PP) thermoplastic blend composites. *Procedia. Mater. Sci*, 5, 1231-40.

- [64] Mouhmid, B., Imad, A., Benseddiq, N., Benmedakhène, S., & Maazouz, A. (2006). A study of the mechanical behaviour of a glass fibre reinforced poliamid 6, 6: Experimental investigation. *Polymer Testing*, 25(4), 544-552.
- [65] Zhao, R. G., Luo, W. B., Xiao, H. M., & Wu, G. Z. (2006). Water-absorptivity and mechanical behaviors of PTFE/PA6 and PTFE/PA66 blends. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16, s498-s503.
- [66] Chaichanawong, J., Thongchuea, C., & Areerat, S. (2016). Effect of moisture on the mechanical properties of glass fiber reinforced poliamid composites. *Advanced Powder Technology*, 27(3), 898-902.
- [67] Frihi, D., Layachi, A., Gherib, S., Stoclet, G., Masenelli-Varlot, K., Satha, H., & Seguela, R. (2016). Crystallization of glass-fiber-reinforced poliamid 66 composites: Influence of glass-fiber content and cooling rate. *Composites Science and Technology*, 130, 70-77.
- [68] Li, L., Li, B., & Tang, F. (2007). Influence of maleic anhydride-grafted EPDM and flame retardant on interfacial interaction of glass fiber reinforced PA-66. *European polymer journal*, 43(6), 2604-2611.
- [69] Rudzinski, S., Häussler, L., Harnisch, C., Mäder, E., & Heinrich, G. (2011). Glass fibre reinforced poliamid composites: Thermal behaviour of sizings. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(2), 157-164.
- [70] Sang, L., Wang, Y., Chen, G., Liang, J., & Wei, Z. (2016). A comparative study of the crystalline structure and mechanical properties of carbon fiber/poliamid 6 composites enhanced with/without silane treatment. *RSC Advances*, 6(109), 107739-107747.
- [71] Liu, B., Xu, A., & Bao, L. (2017). Preparation of carbon fiber-reinforced thermoplastics with high fiber volume fraction and high heat-resistant properties. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 30(5), 724-737.
- [72] Botelho, E. C., Rezende, M. C., & Lauke, B. (2003). Mechanical behavior of carbon fiber reinforced poliamid composites. *Composites Science and Technology*, 63(13), 1843-1855.
- [73] Liu, T., Li, J., Wang, X., Deng, Z., Yu, X., Lu, A., ... & He, J. (2015). Preparation and properties of thermal conductive poliamid 66 composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28(1), 32-45.

- [74] Liao, G., Li, Z., Cheng, Y., Xu, D., Zhu, D., Jiang, S., ... & Zhu, Y. (2018). Properties of oriented carbon fiber/polyamid 12 composite parts fabricated by fused deposition modeling. *Materials & Design*, 139, 283-292.
- [75] Arao, Y., Yumitori, S., Suzuki, H., Tanaka, T., Tanaka, K., & Katayama, T. (2013). Mechanical properties of injection-molded carbon fiber/polypropylene composites hybridized with nanofillers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 55, 19-26.
- [76] Unterweger, C., Duchoslav, J., Stifter, D., & Fürst, C. (2015). Characterization of carbon fiber surfaces and their impact on the mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 108, 41-47.
- [77] Do, V. T., Nguyen-Tran, H. D., & Chun, D. M. (2016). Effect of polypropylene on the mechanical properties and water absorption of carbon-fiber-reinforced-polyamid-6/polypropylene composite. *Composite Structures*, 150, 240-245.
- [78] Tanaka, K., Hanasaki, T., & Katayama, T. (2013). Effect of Water absorption on the mechanical properties of carbon fiber reinforced polyoxamide composites. *Computational Methods and Experimental Measurements XVI*, 55, 297.
- [79] Tanaka, K., Mizuno, S., Honda, H., Katayama, T., & Enoki, S. (2013). Effect of water absorption on the mechanical properties of carbon fiber/polyamid composites. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 7(5), 520-529.
- [80] Chen, J., Wang, K., & Zhao, Y. (2018). Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface. *Composites Science and Technology*, 154, 175-186.
- [81] Li, J. (2008). Interfacial studies on the O3 modified carbon fiber-reinforced polyamid 6 composites. *Applied Surface Science*, 255(5), 2822-2824.
- [82] Botelho, E. C., & Rezende, M. C. (2006). Monitoring of carbon fiber/polyamid composites processing by rheological and thermal analyses. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(1), 61-69.

- [83] Luo, H., Xiong, G., Ma, C., Li, D., & Wan, Y. (2014). Preparation and performance of long carbon fiber reinforced poliamid 6 composites injection-molded from core/shell structured pellets. *Materials & Design*, 64, 294-300.
- [84] Downey, M. A., & Drzal, L. T. (2016). Toughening of carbon fiber-reinforced epoxy polymer composites utilizing fiber surface treatment and sizing. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90, 687-698.
- [85] Karsli, N. G., & Aytac, A. (2013). Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced poliamid 6 composites. *Composites Part B: Engineering*, 51, 270-275.
- [86] Gulnare Ahmetli, Suheyla Kocaman, Ilkay Ozaytekin, Pinar Bozkurt, *Polymer Composites*, 2013, Pages 501-509
- [87] Peterson, S. C. (2012). Evaluating corn starch and corn stover biochar as renewable filler in carboxylated styrene–butadiene rubber composites. *Journal of Elastomers & Plastics*, 44(1), 43-54.
- [88] Peterson, S. C. (2013). Utilization of low-ash biochar to partially replace carbon black in styrene–butadiene rubber composites. *Journal of Elastomers & Plastics*, 45(5), 487-497.
- [89] Zaverl, M.J., Misra, M., Mohanty, A.K. (2013). *The Proceedings of the 19th International Conference on Composite Materials*, 11, 7802-7809.
- [90] Williams, P. T., & Reed, A. R. (2003). Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70(2), 563-577.
- [91] Czajczyńska, D., Nannou, T., Anguilano, L., Krzyżyńska, R., Ghazal, H., Spencer, N., & Jouhara, H. (2017). Potentials of pyrolysis processes in the waste management sector. *Energy Procedia*, 123, 387-394.
- [92] Uzun, B. B. (2005). Pirinin iki kademeli pirolizi ve ürünlerinin karakterizasyonu.
- [93] Bioenergy, I. E. A. (2010). “Thermal Pre-treatment of biomass for large-scale applications. Energy Technology Network.
- [94] Gokce, Y., & Aktas, Z. (2014). Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science*, 313, 352-359.

- [95] Williams, P. T., & Reed, A. R. (2006). Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. *Biomass and Bioenergy*, 30(2), 144-152.
- [96] Moriana, R., Vilaplana, F., Karlsson, S., & Ribes, A. (2014). Correlation of chemical, structural and thermal properties of natural fibres for their sustainable exploitation. *Carbohydrate polymers*, 112, 422-431.
- [97] Yeo, J. Y., Chin, B. L. F., Tan, J. K., & Loh, Y. S. (2017). Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics. *Journal of the Energy Institute*.
- [98] Yagmur, E., Ozmak, M., & Aktas, Z. (2008). A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, 87(15-16), 3278-3285.
- [99] Tiriyaki, B., Yagmur, E., Banford, A., & Aktas, Z. (2014). Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 276-283.
- [100] Dizbay-Onat, M., Vaidya, U. K., Balanay, J. A. G., & Lungu, C. T. (2018). Preparation and characterization of flax, hemp and sisal fiber-derived mesoporous activated carbon adsorbents. *Adsorption Science & Technology*, 36(1-2), 441-457.
- [101] Elsabbagh, A., Steuernagel, L., & Ring, J. (2017). Natural Fibre/PA6 composites with flame retardance properties: Extrusion and characterisation. *Composites Part B: Engineering*, 108, 325-333.
- [102] Liu, Z., & Han, G. (2015). Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis. *Fuel*, 158, 159-165.
- [103] Biswas, B., Pandey, N., Bisht, Y., Singh, R., Kumar, J., & Bhaskar, T. (2017). Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresource technology*, 237, 57-63.
- [104] Varol, E. (2007). Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemleri uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi (Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi).
- [105] Tomljenović, A., & Erceg, M. (2016). Characterisation of Textile and Oleaginous Flax Fibrous and Shives Material as Potential Reinforcement for Polymer Composites Lastnosti vlaken in pezdurja iz predivnega in oljnega lana kot potencialnega materiala za ojačitev polimernih kompozitov.

- [106] Pehlivan, E., Özbay, N., Yargıç, A. S., & Şahin, R. Z. (2017). Production and characterization of chars from cherry pulp via pyrolysis. *Journal of environmental management*, 203, 1017-1025.
- [107] Monteiro, S. N., Calado, V., Rodriguez, R. J. S., & Margem, F. M. (2012). Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites—An overview. *Materials Science and Engineering: A*, 557, 17-28.
- [108] [http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/184797/14/14_chapter %206.pdf](http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/184797/14/14_chapter%206.pdf)
- [109] El-Hendawy, A. N. A. (2006). Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75(2), 159-166.
- [110] Azargohar, R., Nanda, S., Kozinski, J. A., Dalai, A. K., & Sutarto, R. (2014). Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass. *Fuel*, 125, 90-100.
- [111] Uzun, B. B., Apaydin-Varol, E., Ateş, F., Özbay, N., & Pütün, A. E. (2010). Synthetic fuel production from tea waste: characterisation of bio-oil and bio-char. *Fuel*, 89(1), 176-184.
- [112] Biswas, B., Singh, R., Kumar, J., Singh, R., Gupta, P., Krishna, B. B., & Bhaskar, T. (2018). Pyrolysis behavior of rice straw under carbon dioxide for production of bio-oil. *Renewable energy*, 129, 686-694.
- [113] Karaman, I., Yagmur, E., Banford, A., & Aktas, Z. (2014). The effect of process parameters on the carbon dioxide based production of activated carbon from lignite in a rotary reactor. *Fuel Processing Technology*, 118, 34-41.
- [114] El-Hendawy, A. N. A. (2003). Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. *Carbon*, 41(4), 713-722.
- [115] Gao, B., Zhang, R., He, M., Sun, L., Wang, C., Liu, L., ... & Cao, A. (2016). Effect of a multiscale reinforcement by carbon fiber surface treatment with graphene oxide/carbon nanotubes on the mechanical properties of reinforced carbon/carbon composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90, 433-440.
- [116] Anstey, A., Vivekanandhan, S., Rodriguez-Urbe, A., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2016). Oxidative acid treatment and characterization of new biocarbon

- from sustainable Miscanthus biomass. *Science of The Total Environment*, 550, 241-247.
- [117] Jin, H., Wang, X., Gu, Z., & Polin, J. (2013). Carbon materials from high ash biochar for supercapacitor and improvement of capacitance with HNO₃ surface oxidation. *Journal of Power Sources*, 236, 285-292.
 - [118] Zhang, L., Jiao, H., Jiu, H., Chang, J., Zhang, S., & Zhao, Y. (2016). Thermal, mechanical and electrical properties of polyurethane/(3-aminopropyl) triethoxysilane functionalized graphene/epoxy resin interpenetrating shape memory polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90, 286-295.
 - [119] Kelkar, A. D., Tian, Q., Yu, D., & Zhang, L. (2016). Boron nitride nanoparticle enhanced prepregs: A novel route for manufacturing aerospace structural composite laminate. *Materials Chemistry and Physics*, 176, 136-142.
 - [120] Kathi, J., & Rhee, K. Y. (2008). Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Materials Science*, 43(1), 33-37.
 - [121] Kathi, J., Rhee, K. Y., & Lee, J. H. (2009). Effect of chemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes with 3-aminopropyltriethoxysilane on mechanical and morphological properties of epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(6-7), 800-809.
 - [122] Sepe, R., Bollino, F., Boccarusso, L., & Caputo, F. (2018). Influence of chemical treatments on mechanical properties of hemp fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, 133, 210-217.
 - [123] Heo, Y. J., Park, M., Kang, W. S., Rhee, K. Y., & Park, S. J. (2018). Preparation and characterization of carbon black/pitch-based carbon fiber paper composites for gas diffusion layers. *Composites Part B: Engineering*.
 - [124] Invernizzi, M., Natale, G., Levi, M., Turri, S., & Griffini, G. (2016). UV-assisted 3D printing of glass and carbon fiber-reinforced dual-cure polymer composites. *Materials*, 9(7), 583.
 - [125] Li, J., Xia, Y.C. (2009). Interfacial studies of poliamid 6 composites filled with oxidation carbon fiber. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 16, 319-325.

- [126] Jang, J., & Yang, H. (2000). The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites. *Journal of materials science*, 35(9), 2297-2303.
- [127] Zhang, X., Pei, X., Jia, Q., & Wang, Q. (2009). Effects of carbon fiber surface treatment on the tribological properties of 2D woven carbon fabric/polyimide composites. *Applied Physics A*, 95(3), 793-799.
- [128] Zhang, X. R., Pei, X. Q., & Wang, Q. H. (2007). The effect of fiber oxidation on the friction and wear behaviors of short-cut carbon fiber/polyimide composites. *Express Polymer Letters*, 1(5), 318-325.
- [129] Spear, M.J., Eder, A., Carus, M. (2015). Wood polymer composites. *Wood Composites*, 10, 195-249.
- [130] Rozman, H. D., Kon, B. K., Abusamah, A., Kumar, R. N., & Ishak, Z. M. (1998). Rubberwood–high-density polyethylene composites: Effect of filler size and coupling agents on mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 69(10), 1993-2004.
- [131] Lv, S., Tan, H., Gu, J., & Zhang, Y. (2015). Silane modified wood flour blended with poly (lactic acid) and its effects on composite performance. *Bioresources*, 10(3), 5426-5439.
- [132] Lu, J. Z., Wu, Q., & McNabb, H. S. (2007). Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. *Wood and fiber science*, 32(1), 88-104.
- [133] Georgiopoulos, P., Christopoulos, A., Koutsoumpis, S., & Kontou, E. (2016). The effect of surface treatment on the performance of flax/biodegradable composites. *Composites Part B: Engineering*, 106, 88-98.
- [134] Prasad, V., Joseph, M. A., & Sekar, K. (2018). Investigation of mechanical, thermal and water absorption properties of flax fibre reinforced epoxy composite with nano TiO₂ addition. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 115, 360-370.
- [135] Nayak, R. K., Mahato, K. K., & Ray, B. C. (2016). Water absorption behavior, mechanical and thermal properties of nano TiO₂ enhanced glass fiber reinforced polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 90, 736-747.

- [136] Broudin, M., Le Gac, P. Y., Le Saux, V., Champy, C., Robert, G., Charrier, P., & Marco, Y. (2015). Water diffusivity in PA66: Experimental characterization and modeling based on free volume theory. *European Polymer Journal*, 67, 326-334.
- [137] Bajwa, D. S., Adhikari, S., Shojaeiarani, J., Bajwa, S. G., Pandey, P., & Shanmugam, S. R. (2019). Characterization of bio-carbon and ligno-cellulosic fiber reinforced bio-composites with compatibilizer. *Construction and Building Materials*, 204, 193-202.
- [138] Abacha, N., Kubouchi, M., & Sakai, T. (2009). Diffusion behavior of water in poliamid 6 organoclay nanocomposites. *Express Polymer Letters*, 3(4), 245-255.
- [139] Feng, N., Wang, X., & Wu, D. (2013). Surface modification of recycled carbon fiber and its reinforcement effect on nylon 6 composites: Mechanical properties, morphology and crystallization behaviors. *Current Applied Physics*, 13(9), 2038-2050.
- [140] Corres, M. A., Zubitur, M., Cortazar, M., & Múgica, A. (2011). Thermal and thermo-oxidative degradation of poly (hydroxy ether of bisphenol-A) studied by TGA/FTIR and TGA/MS. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 92(2), 407-416.
- [141] Ounas, A., Aboulkas, A., Bacaoui, A., & Yaacoubi, A. (2011). Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. *Bioresource technology*, 102(24), 11234-11238.
- [142] Sengupta, R., Sabharwal, S., Bhowmick, A. K., & Chaki, T. K. (2006). Thermogravimetric studies on Poliamid-6, 6 modified by electron beam irradiation and by nanofillers. *Polymer Degradation and Stability*, 91(6), 1311-1318.
- [143] Herrera, M., Matuschek, G., & Kettrup, A. (2001). Main products and kinetics of the thermal degradation of poliamids. *Chemosphere*, 42(5-7), 601-607.
- [144] Rammo, N. N., & Mahdi, H. A. (2017). Thermal Degradation Kinetics of Poliamid 6, 6 Cable Ties by Thermogravimetric Analysis. *Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science*, 26(3), 199-210.

- [145] Gabr, M. H., Okumura, W., Ueda, H., Kuriyama, W., Uzawa, K., & Kimpara, I. (2015). Mechanical and thermal properties of carbon fiber/polypropylene composite filled with nano-clay. *Composites Part B: Engineering*, 69, 94-100.
- [146] Liu, Y., Zhang, X., Song, C., Zhang, Y., Fang, Y., Yang, B., & Wang, X. (2015). An effective surface modification of carbon fiber for improving the interfacial adhesion of polypropylene composites. *Materials & Design*, 88, 810-819.
- [147] Grozdanov, A., & Bogoeva-Gaceva, G. (2010). Carbon fibers/polyamid 6 composites based on hybrid yarns. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23(1), 99-110.
- [148] Garcia-Gonzalez, D., Rodriguez-Millan, M., Rusinek, A., & Arias, A. (2015). Investigation of mechanical impact behavior of short carbon-fiber-reinforced PEEK composites. *Composite Structures*, 133, 1116-1126.
- [149] Stoeffler, K., Andjelic, S., Legros, N., Roberge, J., & Schougaard, S. B. (2013). Polyphenylene sulfide (PPS) composites reinforced with recycled carbon fiber. *Composites Science and Technology*, 84, 65-71.
- [150] Hu, C., Liao, X., Qin, Q., Wang, G. (2019). The fabrication and characterization of high density polyethylene composites reinforced by carbon nanotube coated carbon fibers. *Composites Part A*, 121, 149-156.
- [151] Wang, D., Liu, Q., Wang, Y., Li, M., Liu, K., Chen, J., & Qing, X. (2015). Reinforcement of Polyethylene Terephthalate via Addition of Carbon-Based Materials. In *Poly (Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites* (pp. 41-64).
- [152] Ayesha Kausar, Irum Rafique & Bakhtiar Muhammad (2017) Aerospace Application of Polymer Nanocomposite with Carbon Nanotube, Graphite, Graphene Oxide, and Nanoclay, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56:13, 1438-1456.
- [153] [https://www.vestamid.com/sites/lists/re/documentshp/flyer%20aerospace% 2003-2017.pdf](https://www.vestamid.com/sites/lists/re/documentshp/flyer%20aerospace%2003-2017.pdf)
- [154] https://lanxess.com/uploads/tx_lxsmatrix/121127_under_the_hood_and_powertrain_solutions_meier.pdf

- [155] Glasscock, D., Atolino, W., Kozielski, G., & Martens, M. (2008). High performance polyamids fulfill demanding requirements for automotive thermal management components. DuPont Engineering Polymers.
- [156] <http://www.gwcfc.com/en/index.php?case=archive&act=show&aid=55>
- [157] https://www.dsm.com/content/dam/dsm/stanyl/en_US/documents/ANTEC2009_Automotive_Trends_and_Technology_Developments_vs_DSM_EP_activities_-_Dec2009.pdf
- [158] Pelin, C.E., Pelin, G., Stefan, A., Andronescu, E., Dinca, I., Ficai A., Roxana T. (2016). Mechanical properties of polyamid/carbon-fiber-fabric composites. *Materials and technology*, 50 (5), 723–728.



ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Görkem Değirmen Biricik
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Eskişehir / 1988
E-Posta : gorkem.degirmen@hotmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2010, Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- 2012, Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
- 2012, Proje Asistanı, Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı