

KARBON LİFLERİNİN ÜRETİMİ

MANUFACTURING OF CARBON FIBERS

Ar. Gör. Yük. Müh. Necla YAMAN
Ege Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü

Prof. Dr. Tülin ÖKTEM
Ege Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü

Prof. Dr. Necdet SEVENTEKİN
Ege Ü. Tekstil Mühendisliği Bölümü

ÖZET

Karbon lifleri, 40 yıllık bir gelişim süreci ve özel kullanım alanı bulmaları sayesinde ticari olarak üretilmeye başlamıştır. Poliakrilnitril lifleri, bitkisel esaslı hammaddeler, katran tortusu ve zift, polivinildenklorür veya polivinildenklorür kopolimerlerinden elde edilen karbon liflerinin özellikleri, hammadde ve işlem koşullarına bağlı olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Karbon lifleri, mezofaz, karbon lif üretimi

ABSTRACT

Carbon fibers have been used to be produced as commercial materials thanks to their specific usage areas and their 40 years development course. Properties of carbon fibers which are produced polyacrylonitril fiber, cellulosic materials, tar and pitch materials, polyvinylidene chloride or polyvinylidene chloride copolymer have depended on raw-materials and processes conditions.

Key Words: Carbon fiber, mesophase, carbon fiber usage

1. GİRİŞ

İnsanların kültür ve gelir seviyelerinin artması ile tekstil sektöründen beklentileri de değişmiştir. Amaç, örtünmek olmaktan çıkmış, konfor ve üstün özelliklere sahip ürünlerin kullanılması durumuna gelmiştir. Bunun sonucu olarak da yeni materyallerin üretilmesi veya mevcut materyallerin özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

Teknolojinin gelişimi sonucu üretim sırasında yüksek hızlara çıkılması nedeniyle hafif ve yüksek mukavemetli materyallerin kullanımı gerekmektedir. Hafif ve yüksek mukavemete sahip olma özelliği, kompozit materyaller ile sağlanabilmektedir. Kompozit malzemelerde değişik ham maddeler kullanılmaktadır, düşük yoğunluk ve yüksek mukavemet değerleri nedeniyle karbon lifleri kompozit materyallerde oldukça fazla kullanım alanı bulmaktadır.

Karbon liflerinin gelişimi ve uygulanabilirliğinin sağlanması ile kullanım alanı genişlemiştir. Başlıca kullanım alanları, savunma amaçlı giysiler, uzay araçları, otomobil sektörü, medikal kullanımlar (özellikle ortopedik operasyonlarda) vb. olarak verilebilir.

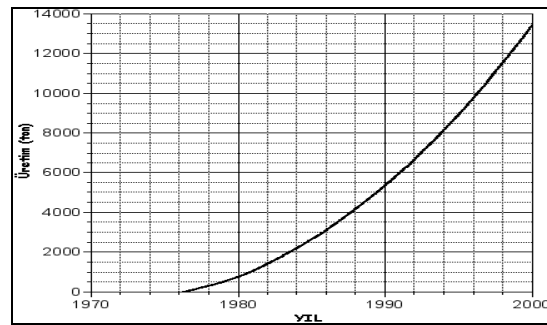
Tekstil liflerinin birçoğu organik kökenlidir ve organik kökenli polimerlerin yapı taşları karbon, oksijen, hidrojen ve azot atomlarından oluşmaktadır. Organik kökenli liflerin ısıtılması ile karbon hariç diğer atomlar uzaklaşırken, karbon atomlarından meydana gelmiş olan filamentler elde edilmektedir. Ancak bu şekilde üretilen filamentlerde amorf bölge fazla olmakta ve kristalizasyon işlemi uygulanarak mukavemetinin artırılması gerekmektedir (1).

Edison, pamuk ve bambu lifinden ürettiği karbon liflerinin elektrik ampullerinde kullanılabileceğini 1879 yılında aldığı patente göstermiştir. Bu patent karbon liflerinin varlığını gösteren ilk belgedir (2). İlk lif yapısı 1889 yılında

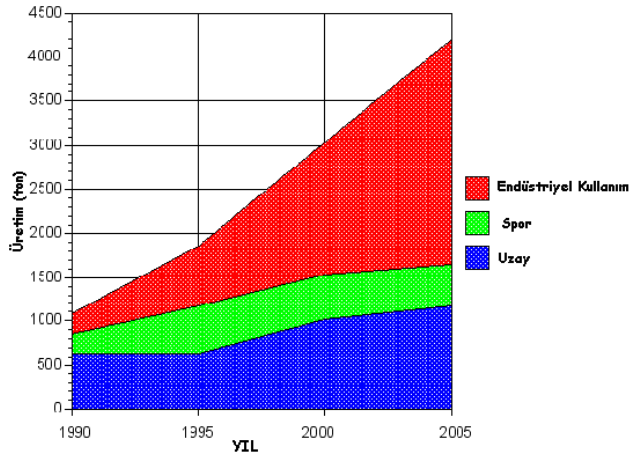
oluşturulmuştur (3). 1990'lı yıllarda petrol fiyatlarının hızla düşmesi ve uygun özellikleri nedeniyle karbon liflerinin kullanımı hızla artmıştır.

Kompozit materyallerde karbon liflerinin kullanımı 1960'lı yıllara dayanmaktadır. 1963 yılında yüksek dayanıma sahip karbon liflerinin üretim metotları geliştirilmiş ve 1968 yılından itibaren ticari olarak üretilmeye başlanmıştır (1).

Dünyadaki karbon lifi üretiminin yaklaşık yarısı Japonya tarafından karşılanmaktadır. En büyük karbon lifi tüketicisi % 60'lık payla Amerika'dır. Son yıllarda meydana gelen üretim fazlalığı nedeniyle yaklaşık 1350 ton/yıl üretim miktarı ile sınırlandırılmıştır. Şekil 1'de karbon liflerinin yıllara göre üretim



Şekil 1. Karbon liflerinin yıllara göre üretim miktarları (4)



Şekil 2. Karbon liflerinin alanlara göre kullanım miktarları (4)

miktarları ve Şekil 2'de kullanım alanlarına göre miktarları verilmektedir. Başlıca karbon lifi üreticileri Toray, Mitsubishi Rayon, Nippon Carbon, Amoco ve Kureha'dır (1).

Tablo 1. 1998 yılında karbon liflerinin kompozitlerde kullanım miktarı (5)

PAZAR	KULLANIM HACMİ
Ulaşım	31.6
Yapı	20.8
Korozyon direnci	11.8
Denizcilik	10.1
Elektrik-Elektronik	10.0
İş Ekipmanları	5.5
Uçak	0.6
Diğer	9.6

2. ÜRETİM

Karbon lifinin özellikleri kullanılan hammadde, üretim aşamaları ve işlem sıcaklığı ile belirlenmektedir. Bu nedenle karbon liflerinin sınıflandırılması yapılırken bu özellikler dikkate alınarak, modüllerine, gerilim dayanımlarına ve son işlem sıcaklıklarına göre yapılmaktadır.

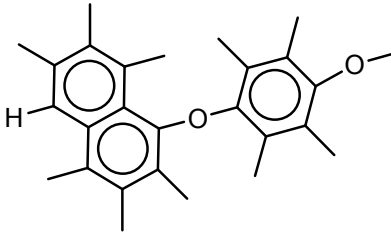
Karbon lifleri; stabilizasyon, karbonizasyon ve grafitizasyon gibi bir seri işlemden geçerek üretilmektedir. Poliakrilnitril (PAN), kömür ve petrol esaslı katran, selüloz ve fenolik reçine prekürsörler, polivinildenklorür veya polivinildenklorür kopolimerleri ve polimidin karbon lif üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (2, 3, 6, 7).

Karbon lifi üretimi sırasında yüksek sıcaklıklar sayesinde karbon olmayan elementler gaz fazına geçerek ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu şekilde lif üretimi için kullanılan hammaddenin erimeden önce ayrışmasını sağlamak için stabilize edilmektedir. Karbon-karbon bağlarını koparmak için yeterli enerji karbonizasyon adımı sağlanmadığından bu aşamada karbon liflerinde pek çok zarar meydana gelmektedir. Grafitizasyon işlem sıcaklığı olan 2500-3000°C'a kadar karbon lifleri oldukça stabildir. Karbon lifi üretimi sırasındaki gaz uzaklaşması lif çapındaki azalma ve ağırlık kaybı ile karakterize edilmektedir. İşlem koşulları ve hammadde cinsine bağlı olarak ağırlık kaybı %40-90 arasında değişmektedir. Mikroskopik seviyede karbon lifleri oldukça heterojen mikro yapıya sahiptir. Literatürde karbon liflerinin yapısını karakterize eden pek çok model verilmektedir. Bir karbon lifi lif eksenine çok az paralelleştirilmiş kurdela benzeri grafit yapıları lamellerden meydana gelmektedir. Bu lamellerden meydana gelen tabakalar hem boyuna hem de enine bağlarla birbirine bağlanmış durumdadır (8).

Elde edilen karbon lifinin birim hücresi Şekil 3'de verildiği gibidir. Birim hücredeki Ar-O:3/16, bağlanmış karbon miktarı 12/16, Ar-H:1/16 olarak verilmektedir (6).

Tablo 2. Karbon liflerinin sınıflandırılması

Modüllerine göre	Ultra Yüksek Modüllü (UHM)	Modülleri 820 GPa civarındadır. Örn: Thornel-Type P-120
	Yüksek Modüllü (HM)	Modülleri 300-500 GPa ve mukavemet/modül değeri $5-7 \cdot 10^{-3}$ 'dür. Örn: Toray firmasının ürettiği M50
	Orta Modüllü (IO)	Modülleri 300 GPa'a kadar ve mukavemet/modül oranı $5-7 \cdot 10^{-2}$ 'dir. Örn: Poliakrilnitril esaslı olan M30
	Düşük Modüllü (LM)	Modül değeri 100 Gpa civarında ve izotropik yapıdadır.
Mukavemetlerine göre	Çok Yüksek Mukavemetli (UHS)	Mukavemetleri 5 Gpa ve Mukavemet/sertlik değeri $2-3 \cdot 10^{-2}$ 'dir. Örn: Poliakrilnitril esaslı T1000 lifi
	Yüksek Mukavemetli (HS)	Mukavemetleri 3 Gpa ve Mukavemet/sertlik değeri $1,5-2 \cdot 10^{-2}$ 'dir.
Son işlem sıcaklığına göre	Tip 1	Son işlem sıcaklığı 2000 °C'dır. Yüksek modüllü liflerdir.
	Tip 2	Son işlem sıcaklığı 1500 °C'dır. Yüksek mukavemetli liflerdir.
	Tip 3	Son işlem sıcaklığı 1000 °C'dır. Düşük modül ve mukavemetli liflerdir.



Şekil 3. Karbon lifinin birim hücresi (6)

A. Poliakrilnitril Liflerinden Karbon Lifi Üretimi

Karbon lifi üretiminde ticari olarak en çok ilgi gören hammadde poliakrilnitril lifleridir. 1970'li yıllarda poliakrilnitril lif esaslı karbon lif üretimi artmıştır. Üretilen karbon liflerinin yaklaşık %90'ı poliakrilnitril lif esaslıdır. Akriklik liflerinden su uzaklaştırılması ve oksidasyon işlemleri ile oksijen ve azot içeren

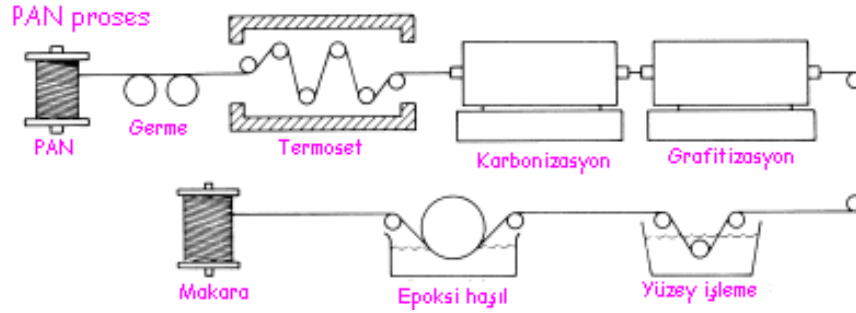
polimerler üretilmektedir (1). Genellikle kuru lif çekim yöntemine göre üretilmiş olan poliakrilnitril lifleri karbon lif üretiminde kullanılsa da, kopma dayanımı 500 N/mm^2 'den fazla olan yaş lif çekim yöntemine göre üretilmiş lifler de kullanılabilir. Karbon lif üretiminde kullanılan poliakrilnitril liflerinin oryantasyon derecesi üretilen karbon liflerinin özelliklerinin etkilemektedir (2). Poliakrilnitril lifleri %54 oranında karbon atomu içermektedir. Ancak poliakrilnitril liflerinden karbon lif üretimi sırasında verim yaklaşık %40-45 civarındadır. Poliakrilnitril liflerinden karbon lifi elde ederken geçtiği işlemler Şekil 4'de verilmiştir.

Şekil 5'de PAN liflerinden karbon lifi üretimi sırasında izlenen yol ve işlem koşulları gösterilmektedir. PAN esaslı

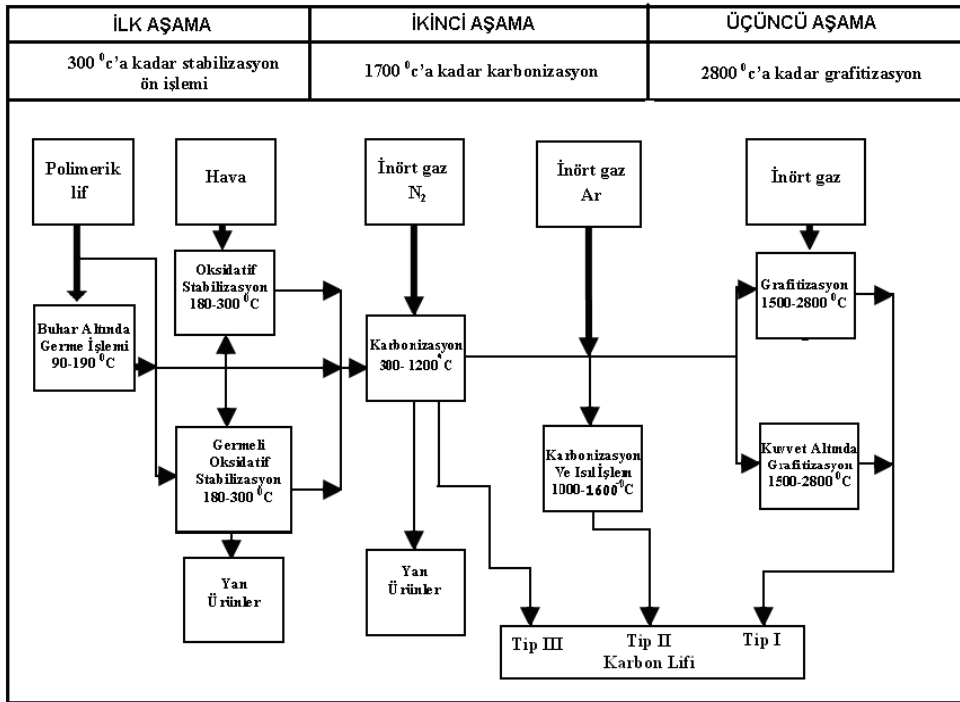
polimerlerden karbon lifi elde edilirken, $180-300^\circ\text{C}$ 'da oksidatif dengeye ulaşmakta, 1000°C sıcaklıkta karbonizasyon (1500°C 'a kadar çıkabilir) ve $1500-3000^\circ\text{C}$ 'da grafitizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir.

Karbon lifi üretiminin ilk aşamasında poliakrilnitril liflerine 180°C 'da termik işleme maruz bırakılmakta ve nitril gruplarının intermoleküler katılma reaksiyonu vermesi sağlanmaktadır. Daha sonra $225-300^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda hava oksijeni ile oksidasyon işlemi uygulanmakta ve %15 oranında oksijen life bağlanmaktadır. Şekil 6'da poliakrilnitrilden karbon lifi üretimi sırasında oksidasyon işleminin şematik gösterimi verilmektedir.

Oksidatif işlem ile, liflerin daha sonraki işlemlerde maruz kalacakları yüksek



Şekil 4. Poliakrilnitril liflerinden karbon lif üretimi



Şekil 5. Poliakrilnitril lifinden karbon lifi üretim aşamaları (2, 9)

sıcaklıklara dayanabilmesi sağlanmaktadır. Oksidasyon işlemi sırasında yapısal değişiklikler meydana gelebileğinden kontrollü olarak çalışılması gerekmektedir. İşlenmemiş liften elde edilen karbon lifleri ile ön oksidasyon işlemi görmüş liflerden elde edilen karbon liflerinin kimyasal yapıları arasında çok az bir fark bulunmaktadır. Aynı şekilde karbon liflerindeki gözenek miktarları arasında da fark yoktur (11). Oksidasyon işlemi sırasında meydana gelen olaylar aşağıda verildiği gibidir:

1. Merdiven tipi yapı oluşmasını sağlayan uçtaki siyanür grupların kristalizasyonu,
2. Konjuge çift bağ oluşumuna neden olan hidrojen uzaklaştırma işlemi,
3. Karboksilik asit grupları ve gevşek bağlanmış hidrojenlerin yer değiştirmesi.

Yapıda C – H bağlarının yanında C = N ve C = O bağları içeren heteroçiklik yapılar oluşmaktadır. Hidrojen uzaklaştırılması ile çapraz bağ oluşumunu sağ-

lanabildiği için daha yüksek bir oksidasyon ile merdiven tipi yapı oluşmaktadır (2, 11). Şekil 7'de poliakrilnitril liflerinin oksidasyonu sırasında meydana gelen yapısal değişiklik ve açığa çıkan düşük molekül ağırlığına sahip bileşikler verilmektedir.

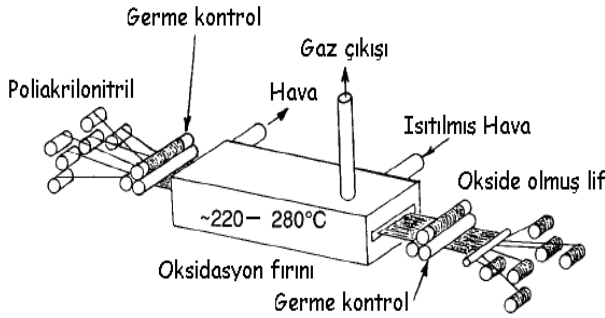
Oksidatif dengeye ulaşma sırasında, PAN moleküllerinin sertlikleri artar ve bir arada durmaları sağlanmaktadır. Bu işlem sayesinde karbonizasyon sırasında meydana gelebilecek olan zincir bölünmeleri engellenmektedir (11).

Oksidasyon işlemi sırasında, 300°C'a kadar yapıdaki nitril gruplarından hidrojen uzaklaştırılmakta ve çiklo yapı meydana gelmektedir. İşlem sırasındaki hidrojen uzaklaştırma ve çiklo yapı oluşumu aynı zamanda gerçekleşmektedir (10). Oksidasyon işlemi sırasında metil akrilat, vinil asetat gibi komonomer ilave edilirse çiklo yapı oluşumu için gereken aktivasyon enerjisi düşürülmektedir (11).

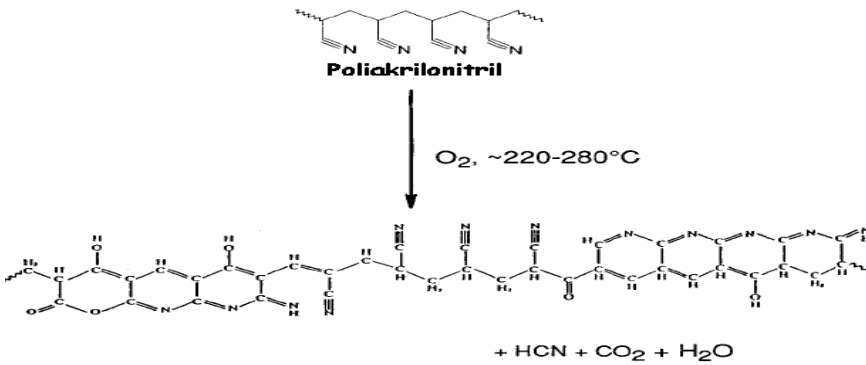
Oksidasyon işlemi sırasında lif rengi sarıya, kahveye ve sonunda siyaha dönmektedir. İşlem sırasında su, CO₂ ve HCN gibi gaz çıkışı nedeniyle ağırlık kaybı oluşmakta ve liflerde büzülme meydana gelmektedir. Oksidatif işlem sırasında 240-300°C arası reaksiyon ekzotermiktir ($\Delta H=30-40$ kJ/mol nitril grubu) (2).

Karbon lif üretimini ikinci aşaması olan karbonizasyon adımı, hava ile oksidasyon işlemi uygulanmış poliakrilnitril liflere, karbonizasyon işlemi inert gaz, CO, H₂ veya azot ortamında 1200-1600°C'da yapılmaktadır (1, 2, 9). Şekil 8'de karbonizasyon işleminin şematik gösterimi verilmektedir.

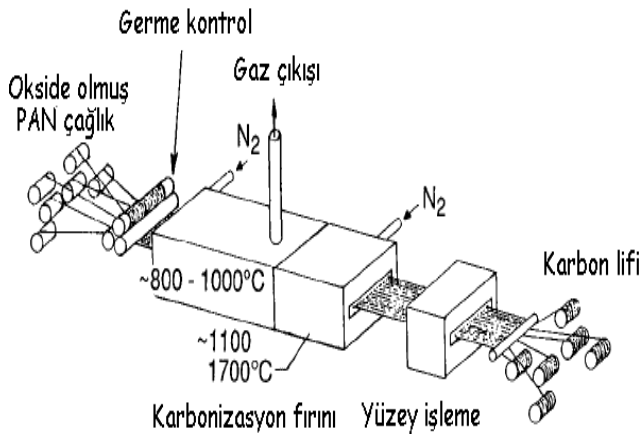
Karbonizasyon işlemi azot ortamında yapıldığı zaman, karbonizasyon ortamında bulunan oksijen nedeniyle hem lif parçalanmaları engellenmekte, hem de yavaş bir şekilde ısınmayı sağlayarak açığa çıkan CH₄, H₂O, NH₃, N₂, HCN, CO₂ ve CO gazların hızlı hareketleri nedeniyle karbonizasyon fırınlarına zarar vermesi engellenmektedir. Karbonizasyon iki aşamada gerçekleşmektedir. 1100°C'a kadar ön karboni-



Şekil 6. Poliakrilnitril liflerin oksidasyonu (10)



Şekil 7. Poliakrilnitril liflerin stabilizasyonu ve en çok gözlenen fonksiyonel gruplar (2, 10)



Şekil 8. Karbonizasyon işlemi (10)

den üretilmektedir. Selüloz hammad-
desinin doğada bulunuş şekli ve ısı
işlem sonrası meydana gelen yapısal
değişiklikler Şekil 11'de verilmektedir.

➤ Ligninden Karbon Lifi Üretimi

Lignin organik bir polimer madde olup,
doğal olarak bazı bitkilerin hücre yapı-
larında, odun küspesi ve kağıt yapı-
mında kullanılan odun hamuru artı-
klarında, şeker kamışı küspesinde, sa-
man içerisinde bol miktarda bulun-
maktadır. Farklı lignin hammaddeleri
farklı çözümler ile ekstrakte edilerek
saflaştırılır ve ekstrakte edilen lignin
hammaddesine bir halojen asidi (en
çok kullanılanı HI) ile demetoksilasyon
yapılmaktadır.

Ligninin polimerizasyonunu 180-210°C'
da ½-12 saat arasında ilk ısı işleme
veya β ve X-ışını gibi ışınları ile yapı-
lmaktadır. İşlem azot atmosferinde ger-
çekleştirilerek viskozite istenilen sevi-
yeye çıktıktan sonra lif çekimi yapı-
lmakta veya film elde edilmektedir.

Bu şekilde elde edilen lifler, azot at-
mosferinde 5°C/dakika'lık ısıtma hızı

ile 1500-1800°C'da, 10 dakika ile 2
saat arasında karbonizasyona işleme
tabi tutulmaktadır. İşlem sırasında lifler
gerdirilerek mukavemet kazanması
sağlanmaktadır. Gerdirme kuvveti ile
mukavemet arasında ters bir ilişki
bulunmaktadır (2).

➤ Selüloz Maddesi ve Rejenere Selüloz Liflerinden Karbon Lifi Üretimi

Selüloz maddesi direk olarak karbon lif
üretiminde kullanılmamakta öncelikle
rejenere selüloz lifi üretilmekte daha
sonra karbon lif üretimi yapılabilmek-
tedir. Rayondan karbon lifi elde edil-
mesi 3 kompleks basamakta ger-
çekleşmektedir. Şekil 12'de selüloz esaslı
hammaddeden karbon lifi üretimi sıra-
sında meydana gelen reaksiyonlar gö-
rölmektedir.

Selüloz liflerine oksidasyon işlemi kar-
bon verimini artırmak için uygulanmak-
tadır. Temelde bir oksidasyon işlemi
olan stabilizasyon işlemi sırasında, 25-
150°C'da su fiziksel olarak uzaklaştı-
rılmakta, 150-240°C sıcaklıklarda sel-
ülöz yapı taşındaki su molekülü uzak-

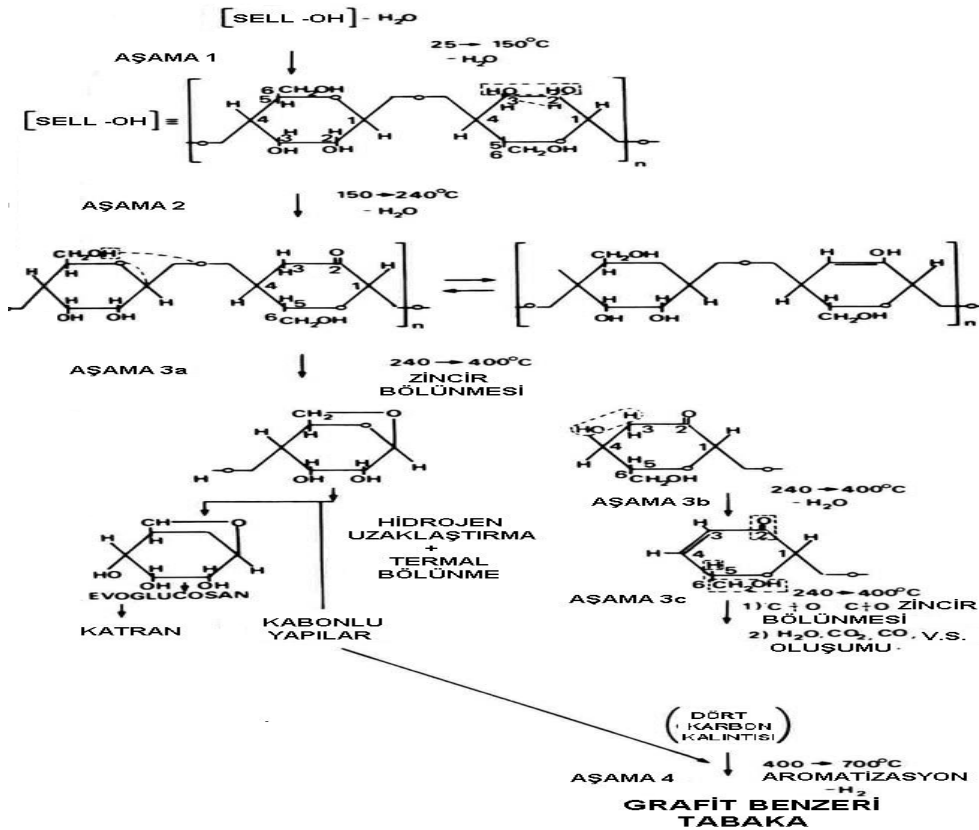
laşırken, 240-400°C sıcaklıklarda C—O
ve C—C bağları koparak aromatisas-
yon gerçekleşmektedir.

400-700°C aralığında karbonik atıkla-
rın aromatisasyonu sonucunda grafit
benzeri tabakalar oluşurken selülozun
yapısında ve oryantasyonunda bozul-
malar olmaktadır.

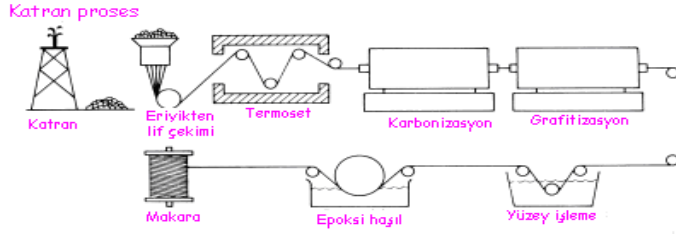
700-2700°C'da yapılan karbonizasyon
ve grafitizasyon işlemleri sırasında
germe ile boyuna oryantasyon sağlan-
maktadır (1, 2). Yüksek sıcaklıklarda
filamentler plastik yapıdadır ve %150
oranında germe işlemine tabi tutulmak-
tadır.

Selüloz hammaddesinden karbon lifi
üretiminde verim ancak %10-30 kadar-
dır. Bu düşük verim selülozun %44
oranında karbon içermesinden kaynak-
lanmaktadır (10).

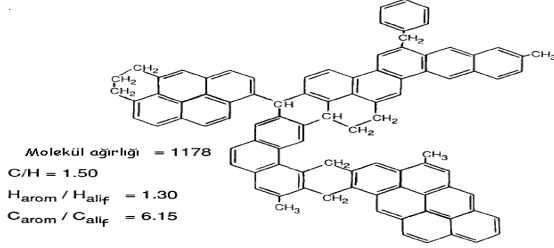
Lyocelden elde edilen karbon liflerinin
kristalin bölge oranı ve kristalin hücre
büyüklükleri daha fazla olduğu için,
rayondan elde edilen karbon liflerinin
iki katı bir dayanıma sahiptir (18).



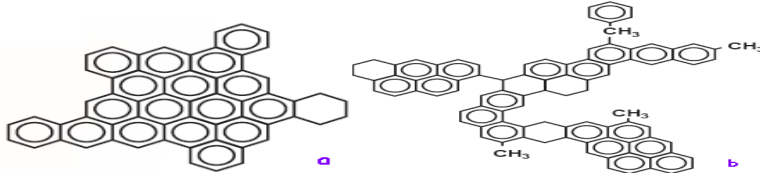
Şekil 12. Karbon lifinin oluşumu (2, 17)



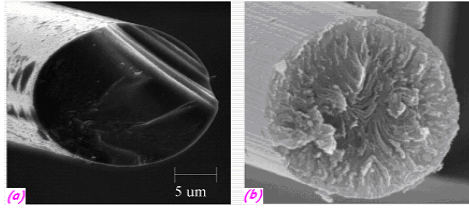
Şekil 13. Taş kömürü Katranı ve ziftten karbon lif üretimi



Şekil 14. Aromatik mezofaz'ın yapısı (10)



Şekil 15. (a) Taş kömürü katranının, (b) ziftin model yapısı (19)



Şekil 16. (a) İzotropik ve (b) mezofaz esaslı karbon liflerinin SEM resimleri (20)

C. Katran Tortusu ve Ziftten Karbon Lifi Üretimi

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

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

- Katran ve ziftten elde edilen karbon liflerinin yapısı grafit yapısına PAN liflerinden elde edilenlerden daha yakındır ve bu nedendir ki daha az enerji ile grafit haline getirilebilmekte, daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürede karbonize edilebilmektedir.
- Katran ve zift hammaddesi PAN'dan daha az miktarda azot, hidrojen ve diğer elementlerden içerdiği için karbonizasyon sırasında üretilen karbon miktarı daha fazladır. PAN liflerinden %40-45 oranında karbon lifi elde edilirken, katran ve zift kullanıldığında bu oran %75 olmaktadır (10).

Taş kömürü katranı ve ziftten karbon lif üretim şeması Şekil 13'de verilmektedir.

Katran ve ziftten elde edilen ham maddeler izotropik ve anizotropik yapıda olabilmektedir. Genellikle anizotropik yapıda ve molekül ağırlıkları yüksek olan katran, "mezofaz (MP)" olarak adlandırılır. Taş kömürü katranından elde edilen mezofaz oldukça aromatik yapıdadır. Ziftten elde edilen mezofaz ise alifatik zincir yapısı içermesi nedeniyle daha açık bir yapıya sahiptir. Şekil 14'de aromatik yapıdaki mesofazın ve Şekil 15'de izotropik yapıdaki taşkömürü ve ziftin yapısı verilmektedir (10).

İzotropik yapıdaki katran ve zift tortusundan da karbon lifi üretilebilmektedir. Ancak bu hammaddeden üretilen karbon liflerinin grafitizasyon işlemi sırasında germe işlemi zor olmakta ve mezofaz yapıda olan hammaddeden üretilen liflerden daha düşük modüle sahip lif elde edilmektedir. Bu nedenle izotropik yapıda hammaddeden karbon lifi üretimi pek yaygın olmamaktadır (10). Mezofaz yapısında olduğundan lif çekimi sırasında kolaylıkla oryante olabilmektedir. Mezofaz esaslı karbon lifleri yüksek germe dayanımına ve grafitizasyon işlemi sırasında yüksek kristaliniteye sahip olmaktadır. Şekil 16'da İzotropik ve mezofaz yapıdaki katrandan elde edilmiş karbon liflerinin SEM görünüşleri verilmektedir.

Katran tortusu ve ziftten karbon lifi üretim aşamaları aynı olup katran tortusu sadece ilave bir filtrasyon işlemi gerektirmektedir. Katran tortusu içerisindeki katı taneciklerin ayrılması için bir filtrasyon işlemine tabi tutulmaktadır.

Filtre edilmiş katran tortusu ve zifte, lif çekimini kolaylaştırmak amacı ile polietilen, polipropilen, polistiren ve polinorbornen gibi termoplastik veya fenolformol reçineleri, poliester gibi termosetting katkı maddeleri ilave edilmektedir.

Aditif ilave edilmiş katran tortusu ve zift karıştırılarak 400°C sıcaklığa kadar ısıtılmakta ve bu sırada düşük molekül ağırlığına sahip olan bileşikler buharlaştırılarak uçması sağlanmaktadır. Bu

işlem sırasında aditifler ile hammadde arasında köprü bağları oluşmakta ve ağ yapısı meydana gelmektedir. Bu fazda işlem sıcaklığı oldukça önemlidir, çünkü katran tortusu için 410-420°C, zift için 440-450°C üzeri sıcaklıklarda mezofaz anizotrop bir yapı meydana gelmekte ve bu karışımdan lif çekimi oldukça zor olmaktadır.

Lif çekimi sırasında mezofaz molekülleri lif eksenine paralel yerleşir ve elde edilen yapılar termodinamik olarak stabildir. Sabit yapı nedeniyle karbonizasyon işlemi boyunca molekül oryantasyonu kısmen korunmaktadır.

Asıl dönüşüm reaksiyonundan önce karbon ham maddesi lif haline getirilmektedir. Katran tortusu ve ziftten lif çekimi pnömatik lif çekimi ve gaz üfleterek lif çekimi şeklinde iki farklı sistem ile yapılmaktadır.

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

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

Elde edilen liflerin eriyebilir özelliğini gidermek için, 1°C/dk artış hızı ile 250°C'da sülfirikasit anhidriti ile sülfonlama işlemi ve 250-300°C'da hava ile 1-2 saatlik bir oksidasyon işlemi

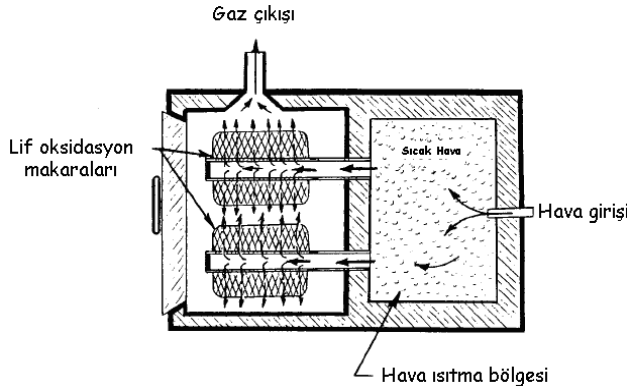
yapılmaktadır. Oksidasyon işlemi uzun sürede ve dikkatli bir şekilde yapılması gerekmektedir. Oksidasyon işlemi kısaltmak için sülfonlama işlemi yapılmaktadır. Bu işlem sırasında lif ağırlığında artış meydana gelmektedir (2). Şekil 17'de katran ve zift mezofaz için lif oksidasyon makaraları ve oksidasyon işlemi gösterilmektedir.

Elde edilen okside olmuş lifler inört gaz ortamında, 1000°C'de karbonizasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Taş kömürü katranından ve ziftten elde edilen liflerin karbonizasyonu sırasında da CH₄ ve H₂ gibi gazlar açığa çıkmaktadır. Öncelikle 900-1000°C'da birkaç dakikalık bir ön karbonizasyon işlemi uygulanmaktadır. Hidrojen gaz çıkışı yine 1000°C sıcaklık altında meydana gelmektedir. Karbonizasyon işlemi sırasında ortamda oksijen olmamalı ve işlem azot atmosferinde yapılmalıdır. İşlem sırasında oluşan is ve katran gibi maddeler azot ile ortamdan uzaklaştırılmalıdır ve lifte bir ağırlık kaybı görülmektedir (2).

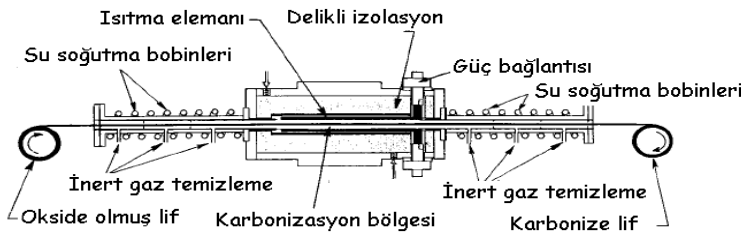
Bu liflerin grafitizasyon işlemi sırasında ek bir gerdirme gerekmediğinden katrandan karbon lifi elde etme daha avantajlıdır. Şekil 18'de taş kömürü katranından ve ziftten elde edilen liflerin karbonizasyonu görülmektedir.

Karbonizasyon ve grafitizasyon işleminden sonra elde edilen karbon lifleri poliakrilnitril liflerinden elde edilenlere benzer olduğu için yüzey işleme ve haşıl işlemleri uygulanmaktadır. Ancak katran ve ziftten elde edilen karbon lifleri yüzey oksidasyonuna daha az reaktif olduğundan yüzey işleme sırasında farklı reaksiyon koşulları kullanılmaktadır. Şekil 19'da mezofazdan karbon lifi üretim aşamalarındaki görünüşleri verilmektedir.

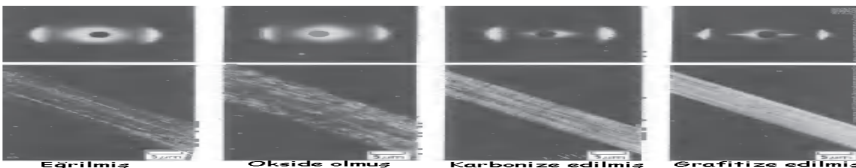
Şekil 20'de okside olmuş, karbonize ve grafitizasyon işleminden geçmiş karbon liflerinin oryantasyon derecesini ve kristalin büyüklüğünü göstermektedir. Karbonize olmuş karbon liflerinde kristalin bölge miktarı oldukça azdır. Oksidasyon aşamasında liflerin oryantasyonunda azalma olmaktadır.



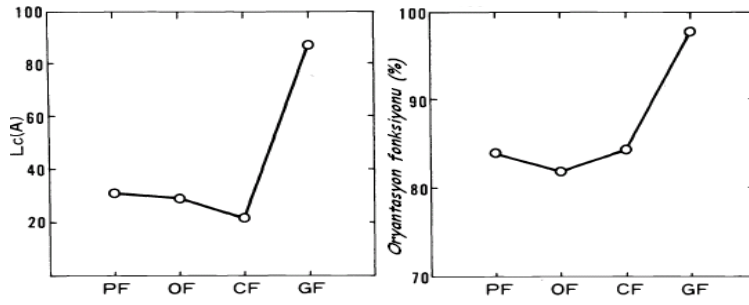
Şekil 17. Katran ve zift mezofaz için oksidasyon makaraları (10)



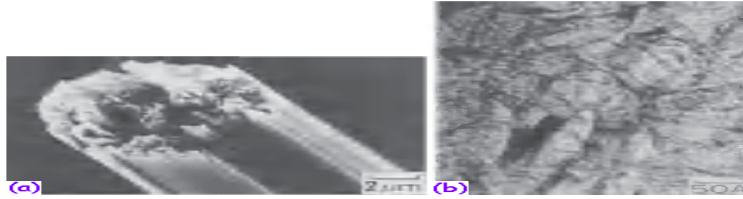
Şekil 18. Katran ve zift mezofaz'ın karbonizasyonu (10)



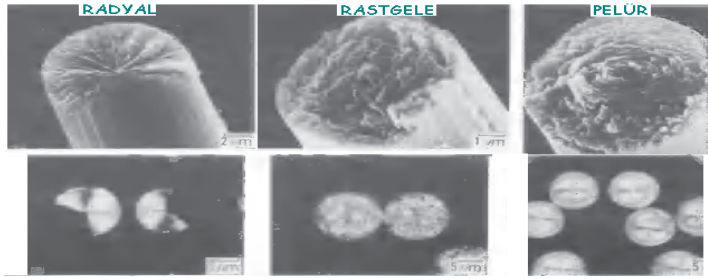
Şekil 19. Karbon lifinin oluşum aşamalarında polariza ışık mikroskopunda ve X-ray'deki görünüşleri (15)



Şekil 20. Mezofaz esaslı karbon liflerinin her aşamada oryantasyon derecesi ve kristalin büyüklüğü (Lc). PF: Lif (Eğrilmiş), OF: Okside olmuş lif, CF: Karbonize olmuş lif, GF: Grafitizasyon olmuş (15)



Şekil 21. (a) Mezofaz esaslı karbon liflerinin SEM, (b) mezofaz esaslı karbon lifinin latisinin TEM resimleri (15)



Şekil 22. Radyal, rastgele ve pelür yerleşimine sahip lifler SEM ve polarizasyon ışık mikroskopundaki görünüşleri (15)



Şekil 23. Polimerik prekürsörden karbon membranların üretimi (5)

Şekil 21'de mezofaz esaslı karbon lifinin SEM ve aynı karbon lif latisinin TEM resimleri verilmektedir.

Mezofaz esaslı karbon lifleri radyal, rastgele ve pelür yerleşim şeklinde farklı yapıda olmaktadır. Şekil 22'de bu yapılar görülmektedir.

D. Polivinildenklorür veya Polivinildenklorür Kopolimerlerinden Karbon Liflerinin Üretimi

Vinildenklorürün polimerizasyonu ile elde edilen güç tutuşur ve ısı iletmez polivinildenklorür liflerinin molekül ağırlıkları 20.000–22.000 arasında değişmektedir. Güç tutuşur olan bu lifler

izolasyon malzemesi olarak kullanılabilir gibi, güç tutuşur karbon lifi üretiminde de kullanılmaktadır.

Darrell ve arkadaşları, polivinildenklorür filamentleri metil amin, etil amin, propil amin, çiklik amin veya pirolidin gibi azot içeren organik bir bileşik içerisinde, nemsiz ortamda 125°C'dan düşük sıcaklıklarda, %25-80 oranında dehalojenlendirme işlemi yapılmaktadır. Daha sonra 90°C'den 1500°C'a kadar düzgün bir ısı artışı ile en az 5 dakika karbonize edilerek karbon lifi elde edilmektedir.

Karbon lifi üretiminde saf polivinildenklorür lifleri kullanılabilir gibi %15–20 oranında vinilklorür, vinilasetat, stiren, etilakrilat, metilakrilat, metilmetakrilat ve akrilonitril gibi kopolimer içeren polivinildenklorür lifleri de kullanılmaktadır. Polivinildenklorür lifleri kristalin yapıda olup çok düzgün bir yapıya sahiptir.

Bu şekilde elde edilen karbon liflerinin grafitizasyonu en az 10 sn olacak şekilde 1500–3000°C'da yapılmaktadır (2).

Membranların üretimi PAN hammadde den karbon lifi üretim aşamalarına benzemektedir. Karbon membranlar inorganik madde destekli düz bir film tabakasıdır ve yüksek paketleme yoğunluğuna sahip olan delikli bir yapıya sahiptir (Polieterimid delikli lifler). Şekil 23'de polimerik hammadde den karbon membranların üretim aşamaları verilmektedir.

3. SONUÇ

Üretilen karbon liflerinin özellikleri kullanılan hammaddeye, işlem sıcaklığına ve üretim aşamalarına bağlı olarak değişmektedir. Karbon lifleri farklı hammaddelerden yola çıkarak üretilebilmekte ve teknik tekstillerin yaygınlaşması ile de karbon liflerinin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır ve daha da artacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Lüleci C., Karbon Lifleri, Yüksek Lisans Ders Ödevi, İzmir, 2000.
2. Seventekin, N., Kimyasal Lifler, 2001, İzmir, s: 136.
3. Hoque A., Alam MK., Tibbets GG., Synthesis of Catalyst Particles in a Vapor Grown Carbon Fiber Reactor, Chemical Engineering Science, 2001, 56, 4233-4243.
4. <http://www.technica.net/NF/NF2/efibreinorganiche.htm>
5. <http://www.engr.utk.edu/mse/pages/Textiles/CARBON%20FIBERS.htm>
6. Worasuvannarak N., Hatori S., Nakagawa H. ve Miura K., Effect of Oxidation Pre-treatment at 220-270 °C on The Carbonization And Activation Behavior of Phenolic Resin Fiber, Carbon, 2003, 41, 933-944.
7. Paiva MC., Kotasthane P., Edie DD. ve Ogale AA, UV Stabilization Route for Melt-Processible PAN-Based Carbon Fibers, Carbon, 2003, 41, 1399-1409.
8. http://www.eng.uab.edu/epcl/b_fiber.htm#carbon
9. Burland WJ, Parsons JL., Pyrolysis of Polyacrylonitrile, J. Polimer Sci., 1956, 22(101), 249-256.
10. Edie, D.D., Diefendorf R.J., C C Materials and Composites- Chapter 2 Carbon fiber Production.
11. Pandey GC. ve Kumar A, Determination Of density Of Oxidized Fiber by IR Spectroscopy, Polymer Testing, 2002, 21, 397-401.
12. Stephenson CV., Lacey JC., Wilcox WS., Ultraviolet Irradiation of Plastics. III. Decomposition Products and Mechanisms, J. Polym. Sci., 1961, 55, 477-488.
13. Dietrich J., Hirt P., Herlinger H., Electron-Beam-Induced Cyclisation to Obtain C-Fibre Precursors From Polyacrylonitrile Homopolymers, Eur. Polym J., 1996, 32(5), 617-623.
14. Wangxi Z., Jie L. ve Gang W., Evolution of Structure and Properties of PAN Precursor During Their Conversion to Carbon Fibers, Carbon, 2003, 41, 2805-2812.
15. Matsumoto T., Mesophase pitch and its carbon fibers, Pure&Appl. Chem., 1985, 57(11), 1553-1562.
16. <http://acswebcontent.acs.org/landmarks/landmarks/carbon/car7.html>
17. http://www.apparelsearch.com/nonwoven_carbonfig2.jpg
18. Zhang WX., Wang YZ., Manufacture of Carbon Fibers From Polyacrylonitrile Precursors Treated With CoSO₄, Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(1), 153-158.
19. <http://mgc-a.com/newProducts/media/ARBrochure.pdf>
20. http://optics.nasa.gov/tech_days/tech_days2004/docs/18%20Aug%202004/35%20MER%20Fiber%20Reinforced%20Mirror%20Substrate.pdf

TEKSTİL ve KONFEKSİYON SORUNLARINIZA EN SERİ ÇÖZÜM MERKEZİ:

**E. Ü. Tekstil ve Konfeksiyon
Araştırma-Uygulama Merkezi**

Tel. 0222 299 79 50