



TEKSTİL VE MÜHENDİS

(Journal of Textiles and Engineer)



<http://www.tekstilvemuhendis.org.tr>

Polibenzimidazol (PBI) Lifleri

Polybenzimidazole (PBI) Fibers

Ece KALAYCI, Ozan AVİNÇ, Arzu YAVAŞ
Pamukkale Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Denizli, Türkiye

Online Erişime Açıldığı Tarih (Available online): 29 Aralık 2014 (29 December 2014)

Bu makaleye atıf yapmak için (To cite this article):

Ece KALAYCI, Ozan AVİNÇ, Arzu YAVAŞ (2014): Polibenzimidazol (PBI) Lifleri, Tekstil ve Mühendis, 21: 96, 52-67.

For online version of the article: <http://dx.doi.org/10.7216/130075992014219606>



POLİBENZİMİDAZOL (PBI) LİFLERİ

Ece KALAYCI
Ozan AVINÇ*
Arzu YAVAŞ

Pamukkale Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü, Denizli, Türkiye

Gönderilme Tarihi / Received: 05.09.2014
Kabul Tarihi / Accepted: 15.12.2014

ÖZET: Polibenzimidazol (PBI) lifleri, yüksek termal ve kimyasal dayanıma sahip uzun zincirli aromatik bir polimer olan PBI polimerinden üretilmektedir. PBI lifleri; yüksek nem geri kazanımı, iyi tuşe ve dökümlülük gibi istenilen özelliklere sahiptir. İlk olarak koruyucu teknik tekstillerde kullanılan bu lifler, günümüzde tekstil ürünlerinin yanı sıra filtrasyon, yakıt hücresi ya da karbon yakalama sistemleri gibi tekstil alanı dışındaki çevre dostu uygulamalarda da sıkça kullanılmaktadır. Bu çalışmada, polibenzimidazol liflerinin üretimine, özelliklerine ve kullanım alanlarına yer verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polibenzimidazol lifi, Yüksek performanslı lif, Isıya dayanıklı lif, Kimyasala dayanıklı lif

POLYBENZİMİDAZOLE (PBI) FIBERS

ABSTRACT: Polybenzimidazole (PBI) fibers are produced from polybenzimidazole polymer which has a high thermal and chemical strength with a long chain aromatic structure. These fibers are first used in protective technical textile products due to their good moisture regain and textile performance properties like good hand and drape. Today, in addition to protective textile market, they are also used in environmental friendly applications such as filtration, fuel cell and carbon capture systems. In this review, production, properties and application areas of polybenzimidazole (PBI) fibers are discussed.

Keywords: Polybenzimidazole fiber, High performance fiber, Thermally resistant fiber, Chemically resistant fiber

* *Sorumlu Yazar/Corresponding Author: oavinc@pau.edu.tr*
DOI: 10.7216/130075992014219606, www.tekstilvemuhendis.org.tr

1. GİRİŞ

Geleneksel tekstil liflerine nazaran daha üstün mukavemet, modül, kimyasal dayanım, hava şartlarına dayanım, termal dayanım gibi özellikler gösteren liflerin yüksek performanslı lifler şeklinde ifade edildiği bilinmektedir [1,2]. Yüksek mukavemetli lifler, ısıya dayanıklı lifler ya da kimyasallara dayanıklı lifler olarak üç farklı kategoride incelenebilen yüksek performanslı lifler, genellikle birden fazla üstün özelliği aynı anda sergileyebilmektedirler. Ancak üstün özelliklere sahip herhangi bir lifin hangi kategori altında inceleneceğine, lifin son kullanım alanı göz önünde tutularak karar verilmektedir [1,3,4]. Tümüyle aromatik polimer zincirine sahip “merdiven polimer” olarak bilinen polibenzimidazol polimerinden elde edilen polibenzimidazol lifleri (PBI) de, yüksek erime noktasına sahip, termal ve kimyasal dayanıklılığı oldukça fazla yüksek performanslı sentetik bir lif türüdür [5-20]. PBI lifi nihai kullanım alanları incelendiğinde genel olarak ısıya ve aleve dayanıklı karakterinden faydalandığı gözlemlendiğinden, ısıya dayanıklı yüksek performanslı lifler kategorisinde değerlendirilmektedir [1,3].

1960’ların başında geliştirilen ancak yaklaşık son 30 yıldır ticari olarak erişilebilir hale gelen bu liflerin kullanımı ısıya dayanıklı koruyucu tekstiller ile başlamış ve günümüzde yakıt hücresi, karbon yakalama gibi çevre dostu uygulamalarda sık rastlanan bir isim haline gelmiştir.

Polibenzimidazol liflerinin tarihi 1959 yılında Brinker ve Robinson’un polibenzimidazol keşfine dayanmaktadır [21]. Mekanik dayanımının yanı sıra termal dayanımı da yüksek bir lif geliştirmek için, 1961 yılına kadar birçok araştırma gerçekleştirilmiş, ancak ilk olarak 1961 yılında Birleşik Devletler Hava Kuvvetleri adına H. Vogel ve C. S. Marvel tarafından sıra dışı termal ve oksidatif dayanıma sahip polibenzimidazol lifleri elde edilmiştir [17,22-28].

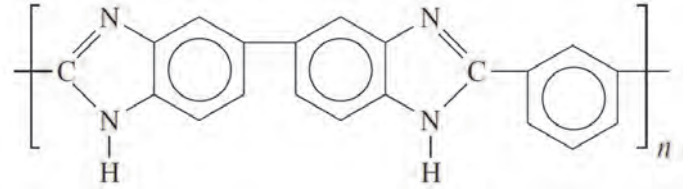
NASA ve Birleşik Devletler Hava Kuvvetleri Malzeme Laboratuvarları tarafından desteklenen çalışmalarda polibenzimidazol liflerinin uzay, havacılık ve savunma alanında kullanımı araştırılmış, 1970’lerde Sky Lab dünyaya düştüğünde yanmadan geri dönmeyi başaran tek kısmın polibenzimidazol lifleri ile kaplanmış bir parça olması bu liflerin performansının kanıtı olarak kabul edilmiştir [23].

İlk olarak 1983 yılında Amerikan ‘Celanese Americas’ firması tarafından ticari olarak üretilmeye başlanan polibenzimidazol (PBI) lifleri, bugün dünyada sadece ‘PBI Performance Products Inc.’ tarafından lif, kompozit, kalıplanmış reçine veya kullanıma hazır tekstil ürünleri olarak üretilmektedir [7,29]. Bu derlemenin ilerleyen kısımlarında PBI polimerinin yapısı, sentezlenmesi, PBI lif çekimi, PBI lif özellikleri, PBI liflerinin karışımları ve kullanım alanları gibi konulara yer verilecektir.

2. POLİBENZİMİDAZOLÜN GENEL YAPISI VE POLİBENZİMİDAZOL-LİFLERİNİN SENTEZLENMESİ

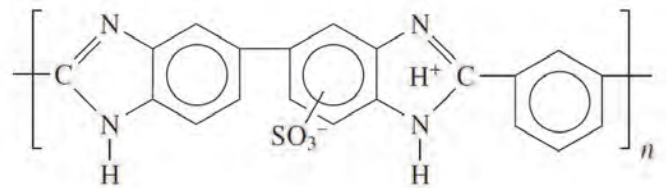
2.1. Polibenzimidazolün Genel Yapısı

Poli-[2,2’-(m-fenilen)-5,5’-dibenzimidazol]’ün kısaltılmış hali olan polibenzimidazol ya da PBI, yüksek kimyasal ve termal dayanım sağlayan uzun zincirli aromatik polimerlerdir. PBI’nın kimyasal yapısı Şekil 1’de verilmiştir [14,19,30].



Şekil 1. Polibenzimidazol (PBI)’ün kimyasal formülü [3,31-38]

Sülfürik aside maruz kalan PBI liflerinin (Şekil 2) alev dayanımının artması ve aleve direkt maruz kaldığında %10 daha az büzülme gerçekleştirmesinden dolayı, sülfürik asit ile işlem görmüş PBI liflerinin kullanım alanı çok daha geniştir [3,31]. Daha yüksek alev dayanımına ihtiyaç olan durumlarda ve özel uygulamalarda kullanılmak amacıyla üretilen ve çok daha mükemmel bir alev dayanımı sağlayan fosforik asit ile işlem görmüş PBI liflerini bulmak da mümkündür [3].



Şekil 2. Sülfürik Asit ile işlem görmüş PBI’nın kimyasal formülü [3,32,36,39]

2.2. Polibenzimidazolün Sentezlenmesi

Polibenzimidazolün sentezlenmesi, Şekil 3’de görüldüğü gibi tetra-aminobifenil (TAB) ve difenil isoftalat (DPIP)’ in yoğunlaşma reaksiyonları ile iki basamakta gerçekleşmektedir [3,19,35,40-46].

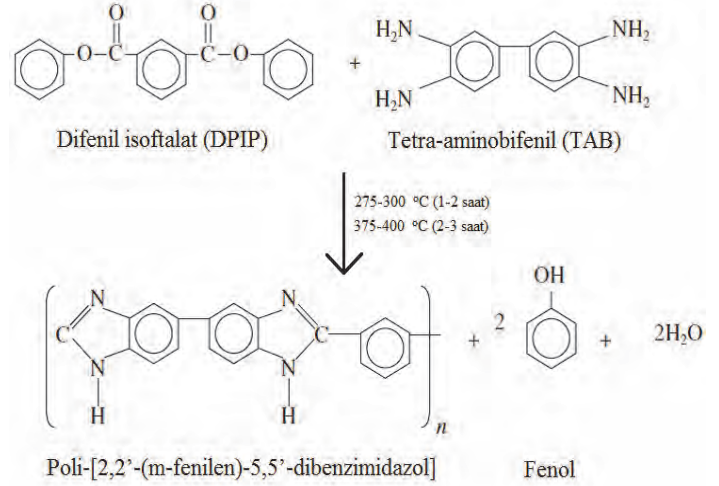
❖ Birinci basamakta, ilk olarak tetramin tepkenlerinin yükseltgenmesinden kaynaklanabilecek stokiometri kaybının (Stokiometri kaybı: Kimyasal bir tepkimeye giren ve çıkan maddeler arasındaki olası kütleli fark) engellenmesi için oksijen bir vakum sistemi ile uzaklaştırılıp, sistem nitrojen ile arındırılmaktadır. Eşit miktarlarda monomerden oluşan karışımın ısıtılıp, reaktif olmayan bir gaz atmosferinde eritilmesi (150 °C) ile monomerler tepkimeye girmeye başlamaktadır. PBI ön polimerinin oluşmaya başlaması ile birlikte, yan ürün olan su ve fenol ortaya çıkmaktadır. Oluşan su ve fenol PBI ön polimerin köpürmesine neden olduğundan 1-2 saat süresince sıcaklık 275 °C’ye çıkartılır ve köpüğün soğutulup yatıştırılmasının ardından ön polimer ince toz haline getirilir [3,42-44,47].

❖ İkinci basamakta, ince toz haline getirilmiş PBI ön polimeri, polimerizasyon işleminin tamamlanması ve daha sonraki işlemlerde arzu edilen molekül ağırlığının sağlanması için, ek olarak 2-3 saat 375-400 °C sıcaklıkta nitrojen gazı atmosferinde ısıtılmaktadır. İşlem sonunda altın ve kahve arası bir renkte PBI polimer tozu elde edilmektedir [3,32,39,42-44,47].

Endüstriyel üretim esnasında göz önünde bulundurulması gereken en önemli parametre ilk basamakta ortaya çıkan su ve fenol yan ürünlerinin neden olduğu köpük yapısıdır [3]. Köpüğü yüksek sıcaklık ve 2,1- 4,2 MPa basınç altında ortadan kaldırmak mümkündür, uygulanabilecek diğer bir yöntem ise difenileter gibi kaynaması noktası yüksek sıvıların ilavesidir [17]. Ancak polimerizasyon sonunda bu sıvıları liflerden tamamen uzaklaştırmak oldukça güç olup, lifler üzerinde sıvı kalma ihtimali mevcuttur [3,17,48].

PBI sentezi sonrasında, makro molekül zincirlerine eter, imidazol, florin vb. gruplar ekleyerek, ya da sen-

tez esnasında nitrik asit, sülfürik asit gibi asitlerle işleme sokularak PBI’ın işlenebilirliğini geliştirmek ya da özelliklerini modifiye etmek mümkündür [49-52].

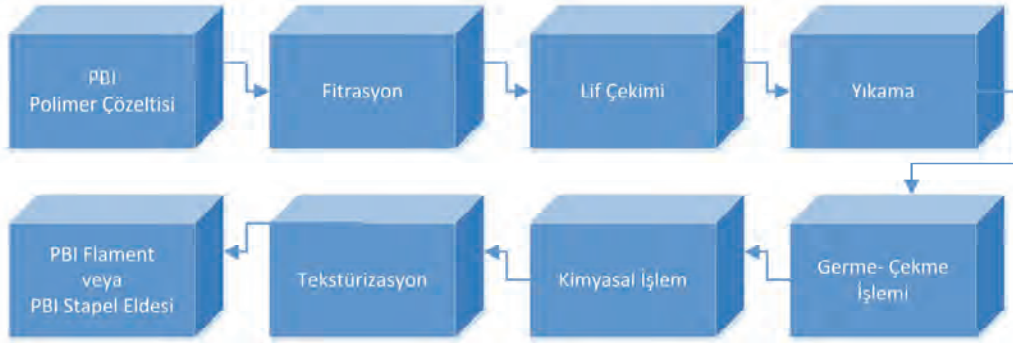


Şekil 3. PBI polimerinin sentezlenmesi [3,43]

Polibenzimidazol yapısının zayıf bağlantı noktası yapıdaki imino hidrojenidir [43]. Fenil grubu ile hidrojenin yer değiştirdiği polibenzimidazol (fenil grubunun hidrojenin yerini aldığı N-fenil polibenzimidazol örneğinde olduğu gibi), oksitleyici atmosferde yüksek sıcaklığa karşı çok daha dayanıklı hale gelmektedir [43].

3. POLİBENZİMİDAZOL LİF ÇEKİMİ

PBI liflerinin yaygın olarak kullanılan lif üretim yöntemi kuru lif çekimidir, fakat kuru-jet ya da yaş-jet lif çekim yöntemleri ile de üretilebilmektedir. Kuru çekim üretim basamakları Şekil 4’de gösterilmiştir. İlk işlem olan polimer çözeltisinin hazırlanması için başta dimetil asetamid (DMAC) olmak üzere sülfürik asit, dimetilformamid ve dimetilsülfoksit (DMSO) gibi maddeler çözücü olarak kullanılabilir [19,41, 53-59]. Bir PBI polimer çözeltisi genellikle %25-26 oranında PBI içermektedir ve viskozitesi oda sıcaklığında 1500-3000 poise civarındadır [3,32,41]. Polimer çözeltisini dengede tutmak ve raf ömrünü birkaç günden birkaç aya çıkartmak amacıyla lityum klorit (LiCl) ilavesi de yapılabilir (Tablo 1) [32].



Şekil 4. PBI lif üretim şeması [17]

Tablo 1. PBI polimer çözeltisinin tipik özellikleri [60]

Katı PBI (%)	26,2
Çözücü (DMAC) (%)	72,3
LiCl (%)	1,5
Viskozite (Poise)	2100 ± 200
Raf Ömrü	6 ay
Renk	Kırmızı kahve arasında

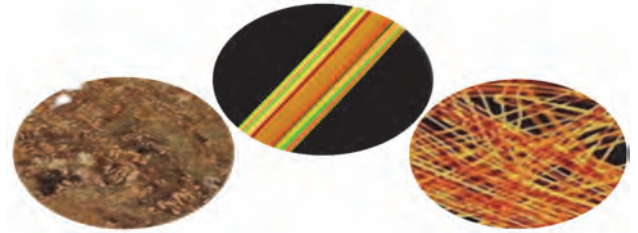
Tablo 2’de ısı dayanımı yüksek bazı liflerin lif çekimi için polimer çözeltileri ve maksimum uygulama sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 2. Isıya dayanıklı bazı liflerin polimer çözeltisi ve kullanım sıcaklığı [32]

Polimer	Polimer çözeltisi	Maksimum uygulama Sıcaklığı (°C)
Polibenzimidazol (PBI)	Dimetil asetamid + lityum klorit	420-450
Para-aramid	Dimetil asetamid + lityum klorit	400
Poli-p-fenilenbenzobisoksazol (PBO)	Polifosforik asit	450-500
Polidimidazopiridinile ndihidroksifenilen (PIPD)	Polifosforik asit	450

PBI polimer çözeltisinin filtreden geçirilmesi ve yüksek sıcaklıkta lif çekim işleminin gerçekleştirilmesinin ardından, lif üzerinde kalma ihtimali bulunan lityum klorit ve DMAC (dimetil asetamid) atıklarının uzaklaştırılması için tov bantları ısıtılarak su banyosundan geçirilmektedir. Liflere istenilen mekanik özelliklerin kazandırılması amacıyla çekme işlemi uygulanmakta ve alev ile büzülmesini daha da azaltan sülfürik asit ile türevlendirilmektedir. Sülfürün PBI

moleküllerine kimyasal olarak bağlanmasını için nitrojen vb. reaktif olmayan bir gaz atmosferinde, yüksek sıcaklıklarda ısıtılması gereklidir. Son olarak bitim işleminde ihtiyaca göre, liflere konvansiyonel yöntemlerle kıvrım verilmekte ve istenilen uzunlukta kesilmektedir (Şekil 5) [3].



Şekil 5. PBI stapel lifleri ve mikroskopik görüntüleri [48,61]

Konvansiyonel PBI lif üretiminin haricinde, PBI polimerinden nano lifler de üretilebilmektedir. PBI nano lif üretiminde genellikle elektrospinning nano lif çekim yöntemi kullanılarak ortalama 300 nm çapa sahip lifler üretilebilmektedir [62,63]. Fakat son yıllardaki gelişmelere göre elektrospinning lif çekim yöntemi ile 50-200 nm çapında PBI nano liflerinin de üretilebildiği bildirilmiştir [64,65].

4. POLİBENZİMİDAZOL LİFLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

4.1. Polibenzimidazol Liflerinin Genel Özellikleri

PBI lifleri diğer yüksek performanslı lifler arasında oldukça üstün termal ve oksidatif özellikler sergilemektedir. Bu lifin yoğunluğu hakkında literatürde farklı değerler verilmektedir; 1,43 g/cm³ [3,32,45] ve

1,30 g/cm³ [66]. Mukavemet değeri 240-270 cN/tex [32], 2,7-3,1 g/denye [3,7,12,26,67] olarak verilirken, kopma uzaması da %28-30 [3,7,26,32,67] aralığında yer almaktadır. Tablo 3’de PBI liflerinin bazı yüksek performanslı lifler ile karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 3. PBI liflerinin özelliklerinin diğer lifler ile karşılaştırması [7,66-70]

	Aramid	PBI	Poliimid
Yoğunluk (g/cm ³)	1,38-1,45	1,3- 1,43	1,41
Erime noktası (°C)	427-482 ^b	450 ^b	600
Mukavemet (g/denye)	5,3-22	2,7	2-3

b: erimez fakat bozunmaya başlar

PBI lifleri %15’lik yüksek nem geri kazanımı, tutum ve dökümünün iyi olması ile oldukça güzel tekstil özelliklerine de sahiptir [20,45,68,71]. Ayrıca, PBI liflerinin UV ışınlarına karşı kararlılık gösterdiği de literatürde belirtilmiştir [26,72].

PBI lifleri düşük elektrik iletkenliği ve düşük statik elektrik toplama özelliklerine sahiptir. 1MHz’ de ki dielektrik sabitinin 3,2 ve dielektrik dayanımının 21kV·mm⁻¹ olduğu belirtilmiştir [17]. PBI liflerinin elektrik iletkenliğinin artırılması için genelde lifler güçlü asitler ile işleme sokulmaktadır [17,73].

4.2. Polibenzimidazol Liflerinin Termal Dayanımı

Yüksek kararlılığı ve 400°C üzerindeki erime sıcaklığı sayesinde ısıya karşı oldukça dayanıklı olan PBI lifleri, 300°C’e kadar yapısını ve mukavemetini korumaktadır [66]. Zararlı gaz üretimi 560°C’den yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken, 600°C’de lifler sadece %10 büzülme göstermektedir. Isı transferi oldukça düşük olan bu liflerin ısı altında kullanım ömrü Tablo 4’ de verilmektedir [74,75].

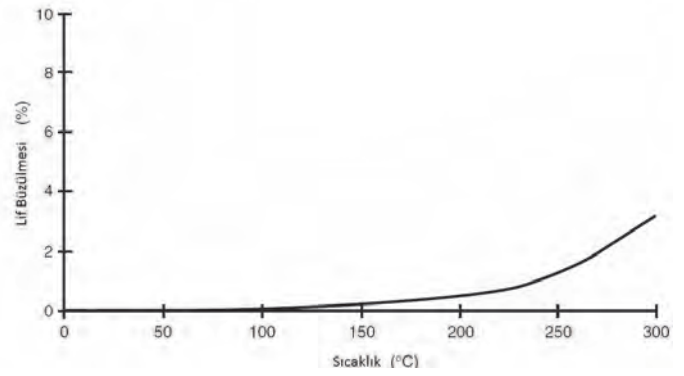
Tablo 4. PBI liflerinin termal dayanımı [3,69,76]

Sıcaklık (°C)	Kullanım Ömrü
600	3-5 sn.
450	5 dk.
400	1 sa.
330	24 sa.

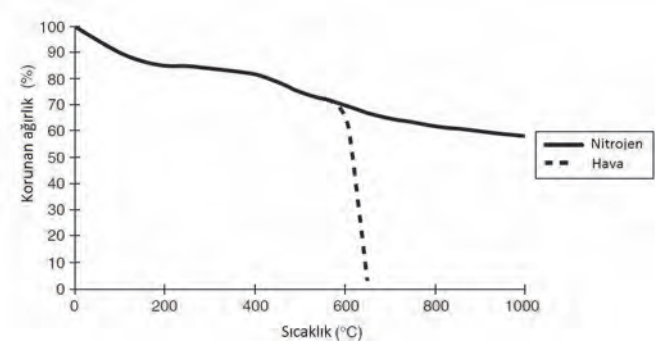
sn.: saniye, dk.: dakika, sa.: saat

PBI liflerinin ısı ile büzülme yüzdesini ifade eden Şekil 6 ve PBI liflerinin termagrovimetric analizini

gösteren Şekil 7’ e göre, PBI liflerinin havada 450°C’ e kadar, nitrojen gazı ortamında ise 1000°C’ e kadar sağlamlığını koruduğu gözlemlenmiştir [3,36].



Şekil 6. PBI liflerinin ısı artışı ile büzülmesindeki yüzde (%) değişimi (uygulama süresi 24 saat) [3]



Şekil 7. PBI liflerinin hava ve nitrojen ile termogrovimetric analizi [3]

4.3. Polibenzimidazol Liflerinin Yanma Dayanımı

Normal şartlar altında hava ile yanmaması ile bilinen PBI lifleri, alev direk maruz kaldığında alev almaz, erimez ya da gevrekleşmez [9,11,18,19,26,44,45,71,77,78]. Uygulanan LOI (Limit Oksijen İndeksi) testlerinde de görüldüğü gibi yanma için gerekli minimum oksijen miktarı % 41 civarındadır [69,79,80]. Tablo 5’den de anlaşılacağı gibi diğer liflerle karşılaştırıldığında yanmaya oldukça dayanıklı bir lif olduğu görülmektedir. LOI (Limit Oksijen İndeksi) değeri polimerlerin kimyasal yapıları ile yakından ilgilidir. LOI değeri molekül içerisindeki H-C gibi oksitlenebilir atom ya da moleküllerin varlığı arttıkça azalmaktadır yani yanması için ihtiyaç duyduğu minimum oksijen miktarı daha az olmaktadır. Polibenzimidazol liflerinin de aralarında bulunduğu aromatik yapı malzemelerin ise yanmaya dayanıklı olduğu ve LOI değerlerinin yüksek olduğu gözlemlenmektedir [67,69].

Tablo 5. Lif türlerine ve lifin kimyasal yapısına göre LOI yüzde-
leri [81,82]

Lif Türü	Lifin Yapısı	LOI(%)
Polyester	1-C, H, O + aromatik	21-22
Aramidler	2-C, H, O, N + aromatik	27-30
PBI	3-C, H, N + aromatik	41
Yün, poliamid, ipek,	C, H, N ve O, S	18-25
Pamuk, viskoz,	C, H ve O	17-20

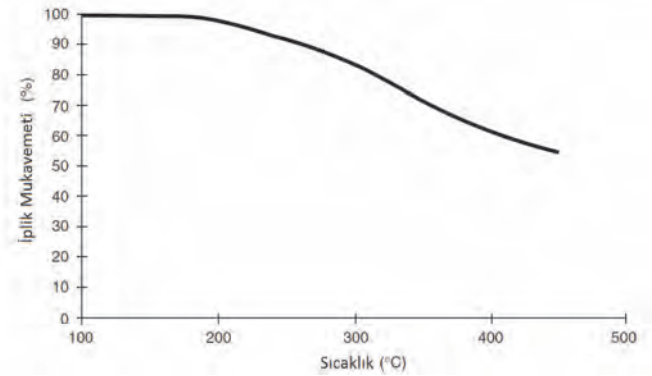
Güç tutuşurluğu değerlendirmek için kullanılan diğer bir test yöntemi ise dikey güç tutuşurluk (FSTM 191-5903) testidir. Bu test boyunca, örnek farklı sürelerden oluşan bir zaman zarfında, yüksek alev sıcaklığına maruz bırakılmaktadır. Güç tutuşurluk performansını, alev uzaklaştırıldıktan sonra örnek kumaşın yanmaya devam etme süresi ve alev tarafından bozundurulmuş kumaş uzunluğunun hesaplanması belirlemektedir. PBI liflerinden üretilmiş kumaşlara bu test uygulandığında, kumaşların ateş kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra yanmaya devam etmediği ve kumaşın alev ile bozulan kısmının uzunluğunun ortalama 10 mm civarında olduğu belirlenmiştir [3].

PBI lifleri hava ile yanmamasının yanında, duman da çıkartmamakta ya da çok az miktarda çıkartmaktadır [9,10,12,19,78]. Yaygın kullanılan diğer yüksek performans liflerinin ASTM E662 standart test yöntemi-ne göre dumanının optik yoğunluğu 3 ile 8 arasında değişirken, PBI liflerinin değerinin 2 olduğu kaydedilmiştir. Buna ilaveten alev ve ısıya maruz kalan PBI liflerinin US Federal Aviation Administration (FAA) tarafından yapılan ölçümlerde ısı çıkışının yok denilebilecek kadar az olduğu sonucuna varılmıştır. FAA'in belirlediği maksimum standart değer 65kW/m^2 iken, PBI liflerinin ortalama iki dakika içe-

risindeki ısı çıkışının 10kW/m^2 ' den az olduğu kayıt altına alınmıştır [83].

4.4. Polibenzimidazol Liflerinin Kimyasal Dayanımı

PBI lifleri organik asitlerin, bazların ve organik kimyasalların tüm çeşitlerine karşı dayanıklıdır [12,45,72,84]. Asetik asit, metanol, perkloretilen, dimetilasetamid, dimetilformamid, dimetilsükfoksit, kerosen, aseton ve gazolin gibi kimyasallarla 30°C ' de 168 saat boyunca işlem gören PBI lifleri kopma mukavemetini %100 oranda korumayı başarmıştır [3]. Aynı sürede 86°C 'de organik sıvılara maruz kaldığında da PBI liflerinin dayanımında herhangi bir kaybın yaşanmadığı gözlemlenmiştir [45]. PBI liflerinin farklı şartlarda (konsantrasyon, süre, sıcaklık gibi) inorganik asitlere ve bazlara batırılması sonucu kopma mukavemetinde meydana gelen değişimin çok az olduğu Tablo 6'den görülebilmektedir. Şekil 8'de ise %75 konsantrasyonlu sülfürik asit buharına maruz bırakılmış PBI liflerinin mukavemetindeki değişim verilmiştir.

**Şekil 8.** Sülfürik asit buharına (%75 konsantrasyondaki) maruz bırakılan PBI liflerinin asit buharına dayanma gücü [3]**Tablo 6.** PBI liflerinin inorganik asitlere ve bazlara batırılması sonucu kopma mukavemeti [3]

Bileşim	Konsantrasyon (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	Kopma dayanımının korunma yüzdesi (%)
Sülfürik Asit	50	35	144	90
Sülfürik Asit	50	70	24	90
Hidroklorik Asit	35	30	144	95
Hidroklorik Asit	10	70	24	90
Nitrik Asit	70	30	144	100
Nitrik Asit	10	70	48	90
Sodyum Hidroksit	10	30	144	95
Sodyum Hidroksit	10	93	2	65
Potasyum Hidroksit	10	25	24	88

4.5. Polibenzimidazol Liflerinin Nem Geri Kazanımı

Polibenzimidazol liflerini diğer sentetik liflerden ayıran en önemli özelliklerinden bir tanesi de olağanüstü nem geri kazanım özelliğine sahip olmasıdır ve bu sayede PBI liflerinden üretilen koruyucu giysilerin kullanımında büyük oranda konfor sağlamaktadır [9,11,19]. Nem geri kazanımı %15 olan PBI lifleri, nem geri kazanımı ortalama %8,5 olan pamuk liflerinden daha yüksek bir nem geri kazanımına sahiptir [9,26,45,85]. Buna bağlı olarak PBI liflerinden üretilen kumaşların %100 pamuklu kumaşlarla eşdeğer rahatlığa sahip olduğu söylenebilmektedir [45,48,75,78,86].

5. POLİBENZİMİDAZOL LİFLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Polibenzimidazol polimeri hem lif hem de reçine şeklinde farklı kullanım alanlarına sahiptir. Kalıplanmış PBI reçineler, yağ geri kazanımı ve kimya endüstrisinde buhar contaları, valf contaları ya da hidrolik contaları gibi sıvı izolasyonu gerektiren veya hava ve uzay endüstrisinde ısı ve elektriksel yalıtım sağlayan, yüksek mukavemetli hafif malzemeler için mükemmel bir adaydır (Şekil 9) [87,88].

PBI lifleri ise, ilk olarak paraşüt kumaşları ve uzay giysilerinde kullanılmak amacıyla keşfedilmiş ve keşfinden bugüne kadar literatürde farklı alanlarda kullanımları kaydedilmiştir [78]; uçaklarda ve uzay araçlarında alev önleyici kumaşlar [10,19,45,47,89-91], kompozit yapılar [43,88,90], olarak, ordu, astronot ve itfaiyeci giysilerinde [5,7,9-12,19,32,44,47,76,92-98], endüstri işçilerinin ve yarış arabası sürücülerinin kıyafetlerinde [9,19,45,99], kimyasaldan koruyucu giysilerde [9,12,100], asbestten üretilen koruyucu eldivenlerde asbest yerine [12,26], baca gaz filtrasyonu malzemelerinde [26,32], sıcak sıvı-gaz taşıma borularında ve supap yuvalarında [44,47,101], yakıt hücreleri ve hidrojen pillerinde [102,103], karbon yakalama sistemlerinde [104] ve ozmoz yöntemlerinde [105] kullanılmaktadır.



Şekil 9. PBI liflerinin kullanım alanlarına örnekler [48]

5.1. Koruyucu Tekstiller

Esnek olması, kolay şekil alabilmesi ve pamuktan daha yüksek nem geri kazanımı sayesinde iyi derecede konfor sağlayan PBI lifleri, termal ve kimyasal dayanıklılığı ile birlikte koruyucu tekstiller için ideal bir lif haline gelmektedir [33,43,45]. Dokuma ya da örme kumaş, dokusuz yüzey veya kompozit malzeme olarak karşımıza çıkan PBI koruyucu tekstiller; askeri üniformalardan, astronot kıyafetlerine, itfaiyeci giysilerine, motor sporlarında kullanılan sürücü elbiselerine ve endüstriyel alanda kullanılan giysi ve eldivenlerde sıkça kullanılmaktadır (Şekil 10) [20,31,38,45,92-100,106-115].



Şekil 10. a) PBI karışımı yarış arabası sürücüsü giysisi[116], b) PBI karışımı ile üretilmiş endüstriyel koruyucu giysi ve eldiven[116], c) NASA tarafından geliştirilen PBI ile üretilen astronot giysisi[27], d) PBI Gold uçuş kıyafeti [116]

PBI'nın bilinmediği zamanlarda, dökümhaneler gibi aşırı yüksek sıcaklıklarda çalışan kişilerin kullanımı için üretilen eldivenlere yeterli korumayı sağlayabilen tek lif olan asbest lifleri, PBI'nın geliştirilmesi ve yaygın kullanılmaya başlanması ile birlikte yerini PBI liflerine bırakmıştır [45]. Asbest kullanılarak üretilen eldivenler ile PBI lifleri kullanılarak üretilen eldiven-

ler karşılaştırıldığında, PBI liflerinden üretilen eldivenlerin dokuz kata kadar daha uzun ömürlü olduğu, daha yumuşak ve daha esnek olması ile kullanıcıya mükemmel bir hareket kolaylığı ve rahatlık sağladığı, rapor edilmiştir [117,118].

PBI'dan elde edilen koruyucu tekstiller sadece koruyucu giysi olarak değil, aynı zamanda yanıcı malzemelerin kaplanması da kullanılmaktadır. Mesela, katı yangın yönetmeliklerine tabii tutulan yolcu uçaklarında koltuk minderleri yanıcı bir madde olan poliüretan köpükten üretiliyorsa, ateş önleyici uygun bir malzeme ile kaplanmak zorundadır ki bu noktada PBI liflerinden üretilen kumaşların üstün performansı devreye girmektedir [45,89,90,119]. Ağırlık, uçaklarda yakıt tüketimini ve emisyonunu azalmak için önemli bir ayrıntı olduğundan, ortama olarak metrekarede 380g' e kadar lif kullanılarak kumaş üretimi yapılabilmektedir [120].

PBI liflerinden üretilen kompozit malzemeler mükemmel bir dayanıma ve yüksek sıcaklık performansına sahip olduğundan, uçakların burun kaplamalarında, kanatların uç kısımlarında, uzaydan atmosfere dönüş yapan giriş konilerinde, radar tertibatlarında ve buz çözücü kanallarda kullanılmaktadır [43].

5.2. PBI Membranlar

Elektrodializ, yakıt hücreleri, ozmoz teknikleri, ultra nano filtrasyon ya da gaz ayrıştırılmalarında genellikle yarı geçirgen olan PBI içi boş liflerinden elde edilen zar yapılar (membranlar) kullanılmaktadır [102,121-131]. Genellikle asit yüklemesi yapılarak geçirgenliği artırılan PBI liflerinin mekanik özelliklerinin korunması amacıyla, iyonik çapraz bağlı, kovalent çapraz bağlı ya da kompozit membran gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [52,54-55].

5.3. Yakıt Hücresi

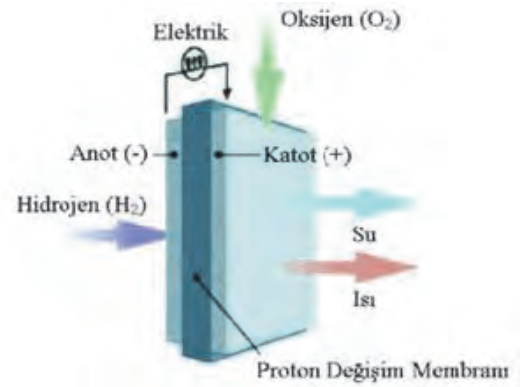
Yakıt enerjisini elektrokimyasal reaksiyon ile doğrudan elektrik enerjisine dönüştürme esasına dayanan yakıt hücreleri, bir cep telefonunun ihtiyacını karşılayacak kadar az ya da bir kente yetebilecek kadar çok güç üretebilecek bir kapasiteye sahiptir [132-135]. Yeni nesil çevre dostu enerji üretim mekanizması olan yakıt hücrelerinde, proton iletkenliğini sağlamak amacıyla kuvvetli asitler ile yüklenerek proton iletken

hale getirilen PBI kumaşlar ya da PBI proton değişim membranlar (PEM) kullanılabilir (Şekil 11) [125,136-145].



Şekil 11. PBI Proton değişim membran (PEM)[146]

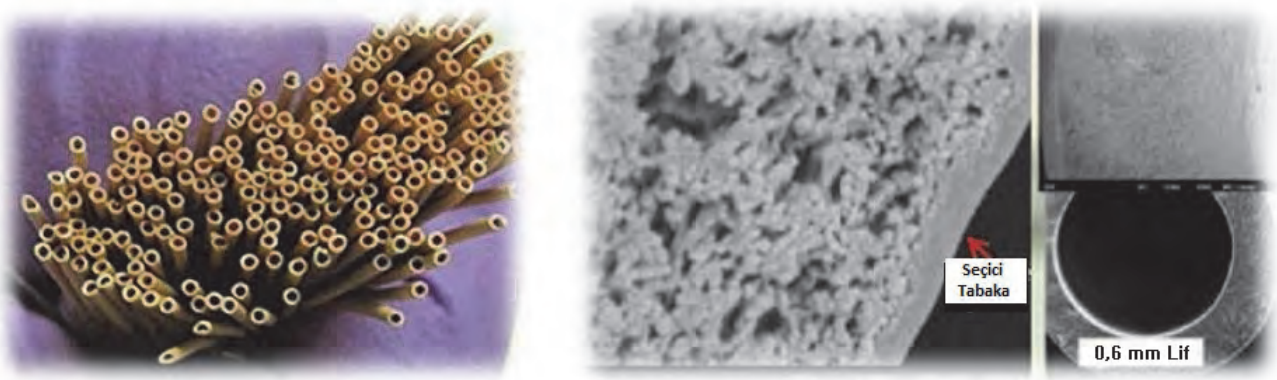
Literatürde yakıt hücreleri içerisinde iyi kimyasal ve mekanik özelliklere sahip proton değişim membranlarda kullanılmak üzere sentezlenen, sentetik olarak modifiye edilmiş AB-PBI [144], para-PBI [147], BTBP-PBI [140] gibi PBI polimerleri bulunmaktadır (Şekil 12).



Şekil 12. Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücresi [103]

5.4. Karbon Yakalama-Filtreleme

İklim değişikliklerine ve küresel ısınmaya neden olan sera gazı emisyonları, karbon ve karbondioksit gazlarının aşırı salınımını engellemek için karbon yakalama, depolama teknikleri geliştirilmiştir. PBI'nın diğer bir kullanım alanı da bu karbon emisyon yakalama işleminde kullanılan membranlardır. Genellikle içi boş nano PBI lifleri ile üretilen bu membranlar, Şekil 13' de gösterilen seçici tabaka sayesinde karbon gazı emisyonlarını yakalamakta ve tutulmasına yardımcı olmaktadır [100,104].



Şekil 13. İçi boş PBI lifli Membran yapıları [75-76]

PBI liflerinin sadece membran olarak değil kumaş halinde de gaz filtrasyonlarında ve karbon yakalamada kullanımı mevcuttur. Özellikle hem aşırı ısı hem de yoğun karbon çıkışına neden olan kömürlü ateş kazanlarının baca filtreleri için PBI lifli kumaşlarda elde edilen filtreler tercih edilmektedir [13].

5.5 Ozmoz Teknikleri

İçi boş PBI nano liflerinden elde edilen membranlar, atık su uygulamaları, farmasotik ve meyve suyu konsantrasyonları, deniz suyunun tuzdan arıtılması, güç jeneratörlerinde ve hatta uzayda içme suyu eldesi gibi birçok alanda ozmoz uygulamaları olarak kullanılmaktadır [105,130]. İçi boş PBI nano liflerinin dar gözenekli yapısı sayesinde mükemmel bir seçicilik elde edilmektedir [36].

6. PBI LİFLERİNİN KARIŞIMLARI

Hammadde fiyatının yüksek olmasından dolayı PBI lifleri oldukça pahalıdır bu sebeple PBI liflerinin karışımlarına literatürde sık rastlanmaktadır [3,148]. PBI liflerinin harmanlanması sadece fiyatın optimize edilmesini değil, aynı zamanda ihtiyaca göre, istenilen lif özelliklerinin geliştirilmesini de hedeflemektedir. Örneğin PBI lifleri ile aramid liflerinin karışım halinde kullanılması sonucu hem kumaş dayanımında artış sağlanmakta, hem de fiyat optimize edilmektedir [67,149]. Crown ve Dale (1992)' un aday uçuş giysilerini belirlemek için yürüttüğü bir çalışmada, iki

katmanlı 35 farklı kumaş sisteminin termal koruma performansı karşılaştırılmıştır. Dış tabakada başlıca aramid, PBI, yün lifleri ve karışımları iç katmanda ise pamuk, aramid, yanmazlık apresi uygulanmış yün ve pamuk lifleri ve karışımları kullanılmıştır. Farklı testlere tabi tutulan kumaşlar arasından, iç katmanda hangi lif kullanıldığı dikkate alınmaksızın, en mükemmel korumanın aramid/PBI uçuş kıyafeti tarafından sergilendiği gözlemlenmiştir [150]. Diğer bir örnekte ise; PBI liflerinin HMA (yüksek modüllü poliaramid) ile birlikte lif çekimi sonrası elde edilen karışım liflerinin kopma özelliklerinin, PBI liflerinin tek başına sahip olduğu kopma özelliklerinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir [151].

PBI liflerinin karışımlarında sadece aramid ve HMA (yüksek modüllü poliaramid) lifleri değil; karbon, PEEK (polieter eter keton), PPTA (poli (p -fenilen teraftalamid), PVDF (polivinilidin florid), PEI (polieterimid), PAI (poliamid-imid), PI (poliimid) gibi yüksek teknoloji lifler, pamuk, viskon, PET (polieterilen teraftalat) gibi geleneksel tekstil lifleri ya da bu geleneksel liflerin yanmazlık apresi uygulanmış halleri ile de karıştırılarak kullanılabilir (Şekil 14) [72,95,112,114,115,152-161]. Doğal lifler veya yanmazlık apresi uygulanmış doğal lifler ile PBI liflerinin karışımlarından üretilen kumaşlar genellikle 195-270 g/m² dimi ya da ripstop (yırılmaya dayanıklı aynı zamanda leke tutmayan dokuma türü) türünde dokuma kumaşlardır [31].



Şekil 14. PBI/ Kevlar® kaplı yün liflerinden üretilen yanmaz eldiven [156]

6.1. PBI Gold®

Hem PBI hem de yüksek mukavemetli bir aramid lifi olan Kevlar'ın 40/60 oranında harmanlanması ile elde edilen PBI Gold lifleri ateşe, kıvılcım alevine ve bir anda parlayan patlama alevine karşı mükemmel bir koruyucudur [5,76]. Yüksek düzeyde termal dayanım, konfor ve sağlamlığı bünyesinde barındıran bu kumaşlar, aşırı ısı ve alev maruz kalması halinde büzülmeden, gevrekleşmeden ya da kırılma olmadan mükemmel bir koruma sağladığından dünyanın dört bir yanından birçok itfaiye teşkilatı ve resmi daireler PBI Gold liflerinin üstün korumasından faydalanmaktadır [5,7,17,48,76,162].

North Carolina State Üniversitesi tarafından yapılan bir testte (PyroMan), geleneksel aramid lifli kumaşlardan üretilen itfaiyeci giysileri ile ve PBI Gold lifli kumaşlardan üretilen itfaiyeci giysilerinin performansları karşılaştırılmış, her ürün 10 saniye boyunca, yaklaşık 2000 °F (2Cal/cm²)'lik bir yanma işleminden oluşan temsili ani alevlenme şartlarına maruz bırakılmıştır. Test sonucu yapılan gözlemlere göre (Şekil 15) PBI Gold lifli itfaiyeci giysinin teste tabii tutulan diğer ürünlerden çok daha dayanıklı olduğu sonucuna ulaşılmıştır [17].

7. PBI LİFLERİNİN TERBİYE İŞLEMLERİ

PBI lifleri genellikle işlem görmeden ham halde kullanıldığından, bu liflerin terbiyesi ile ilgili kaynaklar kısıtlıdır. Literatür taramasından elde edilen sonuçlara göre;

- Aromatik bileşikler içeren PBI liflerinin polimer yapısındaki konjugasyonun (konjugasyon: organik yapıda bulunan sıralı çift ve tek bağların rezonans hallerinden bir kararlılık sağlanması şeklinde ifade edilmektedir.) yüksek derecesinden kaynaklanan ve ağartma ile sökülemeyen turuncu hatta altına yakın bir rengi vardır [163]. Bu sebeple bu lifin ağartılması ile ilgili bir kaynağa rastlanmamıştır.
- PBI lifi, uygulamalarda genellikle kendi yapısından gelen altın renginde kullanılmaktadır [10].



Şekil 15. PBI Gold lifli koruyucu giysinin diğer liflerden üretilen koruyucu giysileri ile karşılaştırılması [48]

- Yaygın kullanımı kendi altın rengin olmasına rağmen zor da olsa siyaha boyanabilmektedir. Siyah gibi koyu renklere boyanmış PBI kumaşları da uygulamalarda kullanılmaktadır [10].
- Konvansiyonel bazik boyarmaddeler ile orta koyuluktan koyuya kadar neredeyse tüm renk tonlarında boyanabilmektedir [19]
- PBI lifi bazik boyarmaddeler dışında, dispers, asit, metal-asit, reaktif, çözülmüş küp ve direkt boyarmaddeleri ile de boyanabilmektedir [164,165]. Boyamalar sonucunda genellikle iyi yıkama ve kuru temizleme haslıkları elde edilmiştir. Her boyarmadde sınıfının bazı boyarmaddelerinin çok iyi ışık haslıkları verdiği hatta PBI liflerini koruduğu gözlemlenmiştir. Fakat ortam ışığında dahi bozunabilen boyamaların da olduğu literatürde belirtilmektedir [164,165].
- PBI liflerinin kesilerek flok baskıda kullanımı da mümkündür [166].

8. SONUÇ

PBI lifleri sahip olduğu üstün kimyasal ve termal dayanıklılığı, yüksek nem geri kazanımı ve iyi tekstil özellikleri sayesinde teknik tekstillerde giderek önem kazanmaktadır. Özellikle itfaiyeci ve astronot elbiselerinde dünyanın dört bir yanında geniş bir kullanıma sahip olan bu liflerden tekstil sektöründe, elyaf, iplik, kumaş, dokusuz yüzey ya da kompozit gibi birçok uygulamada faydalanılmaktadır. Buna ilaveten, içi boş PBI lifleri ile elde edilen membran yapıların yakıt hücreleri, filtreler, ozmos ve karbon yakalama teknikleri gibi çeşitli doğa dostu uygulamalarda kullanımı da mevcuttur. Ancak hammadde fiyatlarının oldukça yüksek olmasından dolayı genellikle farklı liflerle karıştırılarak kullanılan PBI lifleri altına yakın bir rengi sahiptir bu sebeple ham rengiyle kullanımına daha sık rastlanmaktadır. PBI liflerinin her ne kadar fiyatı yüksek olsa da, yüksek performans özellikleri sayesinde tekstil veya diğer alanlarda ileride kullanımının artacağı düşünülmektedir.

Geliştirilen özel lifler, biyomateryaller, yeni üretim teknolojileri, nanoteknolojideki gelişmeler teknik

tekstillerin çeşitliliğinin ve kullanıldığı alanların daha da artmasını sağlamaktadır. Teknik tekstillerin her geçen gün önem kazandığı Türk tekstil sektöründe, katma değeri yüksek ürünler elde etmeyi hedefleyen araştırma geliştirme çalışmaları büyük önem taşımaktadır ve PBI lifleri gibi üstün performans özelliklerine sahip liflerin varlığının, özelliklerinin, kullanım alanlarının bilinmesi bu çalışmaların verimliliğinin artırılmasına katkıda bulunabilecektir. Bu derleme çalışması ile PBI liflerinin bilinirliğinin artırılması ve yüksek performans liflerine karşı farkındalık yaratmak amaçlanmıştır.

KAYNAKLAR

1. Erdoğan Ü.H., (2012), Yüksek Mukavemetli Lifler Ve İplikler, TSE Standard Ekonomik ve Teknik Dergi, 51, (602), 57-65.
2. Karakan G., (2008), Yüksek Performanslı Liflerin Balistik Amaçlı Kullanımı, Tekstil Teknolojileri E-Dergi,(2), 67-73.
3. Hearle J.W., (2001), High-Performance Fibres, CRC Press, Cambridge.
4. Mera H., Takata T., (1989), High - Performance Fibers, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
5. Horrocks A.R., (2005), Tekstilde Yeni Ufuklar “ Teknik Tekstiller”, İstanbul Ticaret Odası, İstanbul.
6. Surhone L.M., Timpledon, M.T., Marseken, S.F., (2010), Polybenzimidazole Fiber, VDM Publishing House.
7. Pan N., Sun, G., (2011), Functional Textiles for Improved Performance, Protection and Health, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
8. Mattila H.R., (2006), Intelligent Textiles and Clothing, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
9. Price A., Cohen, A.C., Johnson, I., (2005), Jj Pizzuto' S Fabric Science, Fairchild Publications, Inc., New York.
10. Elsasser V.H., (2005), Textiles: Concepts and Principles, Fairchild Publications, Inc., New York.
11. Warner S.B., (1995), Fiber Science, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
12. Collier B.J., Tortora, Q.C., (2001), Understanding Textiles, Prentice Hall, New Jersey.
13. Mijovic J., (1986), Polymer Materials - an Introduction for Technologists and Scientists, Christopher Hall, New York.
14. Houcks M.M., (2009), Identification of Textile Fibers, Woodhead Publishing Limited, Oxford.
15. PBI History, (2008), <http://itech.dickinson.edu/chemistry/?p=685> Ağustos 2014

16. Coffin D.R., Serad, G.A., Hicks, H.L. and Montgomery, R.T., (1982), Properties and Applications of Celanese PBI-Polybenzimidazole Fiber, *Textile Research Journal*, 52, (7).
17. Polybenzimidazole Fibers, http://en.wikipedia.org/wiki/Polybenzimidazole_fiber, Ağustos 2014
18. Ömeroğulları Z., Kut D., (2011), Tekstilde Güç Tutuşurluk, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 17, (1), 27-41.
19. Glossary C.T., (2001), Celanese Acetate, New York, 10016, 63.
20. Çiftçi Y., *Tekstil Teknolojileri El Kitabı*.
21. Brinker K.C., Robinson, I.M., (1959), Polybenzimidazoles, US Patent 2,895,948.
22. Leonard N.J., (1994), Biographical Memoirs National Academy of Science, National Academies Press, Washington, D. C.
23. Powers E., Serad G., (1986), History and Development of Polybenzimidazoles, *High Performance Polymers: Their Origin and Development*. Springer, 355-373.
24. Cireli A., Sarıışık, M., (2000), Koruyucu Giysilerde Termal, Biyolojik, Fiziksel, Kimyasal Test Yöntemleri, *Tekstil & Teknik*, Temmuz, (186), 120-128.
25. Cireli A., (2000), Isıya Ve Alev Dayanıklı Koruyucu Giysiler, *Tekstil & Teknik*, Aralık, (191), 181-187.
26. Needles H.L., (1986), *Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes: A Concise Guide*, Noyes Publications, Park Ridge, N.J.
27. Chow D., (2011), Everyday Tech from Space: Out of Nasa Tragedy, Better Fireproof Clothes, <http://www.space.com/10671-space-spinoff-technology-fireproof-clothing.html>, Ağustos 2014
28. Özyaytekin İ., Karataş İ., (2007), Adhesive and Anticorrosive Polimeric Coatings Obtained from Polybenzazoles (PBI and PBO), *SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi (e-Dergi)*, 2 (2), 188-196.
29. Shiels B.P., PBI Made in the USA - World's Leading and Only Producer: Properties and Applications of Polybenzimidazole Fiber, American Association of Textile Chemists and Colorists International Conference 2012, AATCC 2012, 156-160, 2012, North Carolina.
30. Horrocks A., Anands C., (2003), *Teknik Tekstiller El Kitabı (Technical Textiles Handbook)*, The Textile Institute, Türk Tekstil Vakfı, İstanbul.
31. Scott R.A., (2005), *Textiles for Protection*, CRC Press, Cambridge.
32. Mather R.R., Wardman, R.H., (2011), *The Chemistry of Textile Fibres*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
33. Gupta V., Kothari V., (1997), *Manufactured Fibre Technology*, Springer, Netherlands.
34. Clark J.H., Macquarrie D.J., (2008), *Handbook of Green Chemistry and Technology*, John Wiley & Sons, New Jersey.
35. Saçak M., (2004), *Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi*, Ankara.
36. Eichhorn S.J., Hearle, J.W.S., Jaffe, M., Kikutani, T., (2009), *Handbook of Textile Fibre Structure*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
37. Fan J., Hunter L., (2009), *Engineering Apparel Fabrics and Garments*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
38. Karmakar S.R., (1999), *Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles*, Elsevier, Amsterdam.
39. Kulkarni M.P., Peckham T.J., Thomas O.D., Holdcroft S., (2013), Synthesis of Highly Sulfonated Polybenzimidazoles by Direct Copolymerization and Grafting, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51, (17), 3654-3666.
40. Neuse E.W., (1982), Aromatic Polybenzimidazoles. Syntheses, Properties and Applications, *Advances in Polymer Science*, 47, 1-42.
41. Chung T.-S., (1997), A Critical Review of Polybenzimidazoles: Historical Development and Future R&D, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 37, (2), 277-301.
42. Meyers R.A., (1987), *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Academic Press, Orlando.
43. Chanda M., Roy S.K., (2010), *Plastics Fundamentals, Properties, and Testing*, CRC Press, Florida.
44. Odian G.G., Odian G., (2004), *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, New York.
45. Goswami B.C., Anandjiwala R.D., Hall D., (2004), *Textile Sizing*, CRC Press, New York.
46. Vogel H., Marvel C., (1961), Polybenzimidazoles, New Thermally Stable Polymers, *Journal of Polymer Science*, 50, (154), 511-539.
47. Braun D., Cherdron H., Ritter H., Braun D., Cherdron H., (2005), *Polymer Synthesis: Theory and Practice*, Springer, Berlin.
48. <http://pbiproducts.com/fabrics/en>, Ağustos 2014
49. Kulkarni M., Potrekar R., Kulkarni R.A., Vernekar S., (2008), Synthesis and Characterization of Novel Polybenzimidazoles Bearing Pendant Phenoxyamine Groups, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46, (17), 5776-5793.
50. Hergenrother P.M., Smith Jr J.G., Connell J.W., (1993), Synthesis and Properties of Poly(Arylene Ether Benzimidazole)S, *Polymer*, 34, (4), 856-865.
51. Chuang S.-W., Hsu S.L.-C., (2006), Synthesis and Properties of a New Fluorine-Containing Polybenzimidazole for High-Temperature Fuel-Cell Applications, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 44, (15), 4508-4513.
52. Xiao L., Zhang H., Jana T., Scanlon E., Chen R., Choe E.W., Ramanathan L.S., Yu S., Benicewicz B.C., (2005), Synthesis and Characterization of Pyridine-Based Polybenzimidazoles for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications, *Fuel Cells*, 5, (2), 287-295.

53. Lewin M., Preston, J., (1985), Handbook of Fibre Science and Technology, Marcel Dekker, New York.
54. Kricheldorf H.R., Nuyken O., Swift G., (2010), Handbook of Polymer Synthesis, Marcel Dekker, New York.
55. Mark H.F., Kroschwitz J.I., (1987), Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, New York.
56. Chenevey C.E., Conciatory A.B., (1969), Process for Preparing Polybenzimidazoles, US 3433772 A.
57. Ward B.C., Jamison C.E., Rierson D.R., (1987), Improvements in Two-Stage Polybenzimidazole Process, EP 0248666 A1.
58. Singleton R.W., Noether H.D., Tracy J.F., (1967), The Effects of Structural Modifications on the Critical Properties of Pbi Fiber, Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 19, (1), 65-75.
59. Richard A. Pethrick, Zaikov G.E., Pielichowski J., (2009), Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites Research: Synthesis, Properties and Applications, Nova Science Publishers, Inc., New York.
60. PBI Performance Products I., Polybenzimidazole (PBI) S26 Solution http://www.pbiproducs.com/images/uploads/main/Polymers/Solutions_Brochure.pdf, Ağustos 2014
61. Polarized Light Microscopy Digital Image Gallery, Polybenzimidazole Fibers, <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/polarized/gallery/pages/polybenzimidazole.html>, Ağustos 2014
62. Kim J.S., Reneker D.H., (1999), Polybenzimidazole Nanofiber Produced by Electrospinning, Polymer Engineering & Science, 39, (5), 849-854.
63. Electrospinning Technology, <http://textilelearner.blogspot.com.tr/2013/09/electrospinning-technology-properties.html>, Ağustos 2014
64. Anandhan S., Ponprapakaran K., Senthil T., George G., (2012), Parametric Study of Manufacturing Ultrafine Polybenzimidazole Fibers by Electrospinning, International Journal of Plastics Technology, 16, (2), 101-116.
65. Lingaiah S., Shivakumar K.N., Sadler R., Sharpe M., Electrospinning of Nanofabrics, International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 11, 2007, Baltimore, MD.
66. Fung W., Hardcastle M., (2001), Textiles in Automotive Engineering, Woodhead Publishing, Cambridge.
67. Hutten I.M., (2007), Handbook of Nonwoven Filter Media, Elsevier, Oxford.
68. Hearle J.W., Morton W.E., (2008), Physical Properties of Textile Fibres, CRC Press, Cambridge.
69. Zengin İ., (2000), Isıya Ve Alev Dayanıklı Lifler, Üretilme Yöntemleri Ve Kullanım Alanlarına Göre Karşılaştırılması, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
70. Chae H.G., Kumar S., (2006), Rigid-Rod Polymeric Fibers, Journal of Applied Polymer Science, 100, (1), 791-802.
71. Özcan G., (2002), Örme Kumaş Yapısının Güç Tutuşma Özelliklerine Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
72. Piñero R., (2004), PBI: High Performance in Extreme Conditions, Revista de la Industria Textil, (423), 62-66.
73. French S.M., Kim D.W., Marikar F., Onorato F.J., Sansone M.J., (1999), Process for Producing Fabrics of Polybenzimidazole Fibers for Use in Fuel Cells, EP 0996989 B1.
74. Jackson R.H., (1978), PBI Fiber and Fabric—Properties and Performance, Textile Research Journal, 48, (6), 314-319.
75. Demartino R.N., (1984), Comfort Properties of Polybenzimidazole Fiber, Textile Research Journal, 54, (8), 516-521.
76. Horrocks A.R., Anand S.C., (2000), Handbook of Technical Textiles, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
77. Kalın M.B., (2008), Tekstil Yüzeylerinin Yanmaya Karşı Dirençlerinin Arttırılması, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
78. Rouette H.-K., (2000), Encyclopedia of Textile Finishing, Springer, Aachen.
79. Ülger B., (2012), Yeni Nesil Teknik Lifler (Karbon, Leinzing Fr, Metaaramid, Paraaramid) Kullanılarak Özellikli İpliklerin Üretimi Ve Kalite-Maliyet Analizi, Çukurova University, Adana.
80. Schindler W.D., Hauser P.J., (2004), Chemical Finishing of Textiles, Elsevier, Cambridge.
81. Kayan S., (2004), Tekstil Materyallerinin Yanma Mekanizması Ve Limit Oksijen İndeks Değerleri, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
82. Öz M.K., (2006), Yanmaya Karşı Dirençli (Fr) Ve Katyonik Boyarlarla Boyanabilen (Cd) Polyester Üretimi Ve Bu Polyesterin Elyaf Prosesi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
83. Babrauskas V., Grayson S.J., (1992), Heat Release in Fires, Chapman and Hall, London.
84. Mujumdar A.S., (2006), Handbook of Industrial Drying, CRC Press, Boca Raton, FL.
85. Stylios G.K., (2007), International Journal of Clothing Science and Technology, IJCST, 13, (6), 3-110.
86. Moelter G., Tetreault R., Hefferon M., (1983), Polybenzimidazole Fiber, Polymer News, 9, 134.
87. Sandor R., (1990), PBI (Polybenzimidazole): Synthesis, Properties and Applications, High Performance Polymers, 2, (1), 25-37.
88. Iqbal H., Bhowmik S., Benedictus R., (2014), Process Optimization of Solvent Based Polybenzimidazole Adhesive for Aerospace Applications, International Journal of Adhesion and Adhesives, 48, 188-193.
89. Lilani H.N., Weber Sr J.W., (1988), Seat Cushion Fire Blocking Fabric, US 4743495 A.

90. Adams R.W., Trask E.G., (1988), Fire Retardant Structural Textile Panel, EP 0285338 A2.
91. Lyon R.E., (1997), Fire-Resistant Materials: Research Overview, DTIC Document.
92. Davis R., Chin J., Lin C.-C., Petit S., (2010), Accelerated Weathering of Polyaramid and Polybenzimidazole Firefighter Protective Clothing Fabrics, *Polymer Degradation and Stability*, 95, (9), 1642-1654.
93. Everyday Tech from Space: Out of Nasa Tragedy, Better Fireproof Clothes, (2011), <http://news.lib.ncsu.edu/textiles/2011/01/28/out-of-nasa-tragedy-better-fireproof-clothes/>, Ağustos 2014
94. David E., Arrieta C., Dolez P., Vu-Khanh T., Couderc H., Fréchet M.F., Dielectric Properties of High Performance Fibers, Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP, 1-4, 2010, West Lafayette, IN.
95. High-End Protection for Airport Fire Fighters, (2005), *Textile Network*, (4), 46-47.
96. Thomas C.A., Perry C.A., Tucker R.O., (2003), Textile Fabric for the Outer Shell of a Firefighter's Garment, US 20030040240 A1.
97. Hira M.A., (2003), Fire-Protective Clothing and Its Performance Testing, *Textile Asia*, 34, (3), 36-40.
98. Özcan G., Dayoglu H., Candan C., (2002), Protective Clothing Fibres for Fire-Fighters, *International Textile Bulletin: Nonwovens, Industrial Textiles*, 48, (2), 6-12.
99. Personal Protective Clothing: Ensuring Worker Safety, (2010), *Performance Apparel Markets*, (32), 18-46.
100. Mecit D., Ilgaz S., Duran D., Başal D., Gülümser T., Tarakçıoğlu I., (2007), Teknik Tekstiller Ve Kullanım Alanları (Bölüm 2), *Tekstil ve Konfeksiyon*, 17, (3), 154-161.
101. Biron M., (2011), Leading High Heat-Resistant Polymers Vie for a Spot in the Top 10, <http://www.omnexus.com/resources/print.aspx?id=27412>, Ağustos 2014
102. Li Q., Jensen J.O., Savinell R.F., Bjerrum N.J., (2009), High Temperature Proton Exchange Membranes Based on Polybenzimidazoles for Fuel Cells, *Progress in Polymer Science*, 34, (5), 449-477.
103. Hidrojen Yakıt Pili Teknolojileri, <http://scelik.tr.gg>, Ağustos 2014
104. Karbon Yakalama Ve Depolama Nedir?, http://www.eie.gov.tr/teknoloji/ccs_nedir.aspx, Ağustos 2014
105. Wang K.Y., Chung T.-S., Qin J.-J., (2007), Polybenzimidazole (Pbi) Nanofiltration Hollow Fiber Membranes Applied in Forward Osmosis Process, *Journal of Membrane Science*, 300, (1), 6-12.
106. Tomasino C., (1992), Chemistry & Technology of Fabric Preparation & Finishing, North Carolina State University, New York.
107. Weber J.W., (1982), Heat Resistant and Protective Fabric and Yarn for Making the Same, US 4,331,729.
108. Weber J.W., (1987), Heat Resistant and Protective Fabric and Yarn for Making the Same, US 4,670,327
109. Weber J.W., (1985), Protective Fabric and Fire Curtain with a Metallic Laminate, US 4,500,593
110. Fourmeux J., (2004), Fireproof Thermally Insulating Barrier, a Method of Fabricating Such a Barrier, and a Garment Comprising at Least One Such Barrier as Internal Insulation, US 6,743,498 B2
111. Bulgun E.Y., Yılmaz M., (2010), İtfaiye Elbiseleri Tasarımında Son Gelişmeler, *Tekstil & Mühendis*, 17, (77).
112. Chapman R., (2010), Applications of Nonwovens in Technical Textiles, Elsevier Science, Burlington.
113. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.-E., Lim T.-C., Ma Z., (2005), An Introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific Publishing Company, Singapore.
114. PBI Turtleskin Receives Certification; Fabric Offers Puncture Protection, Comfort, (2005), *International Fiber Journal*, 20, (2), 42.
115. Slapak M.J., Reed T.G., Tetreault R.F., (1990), PBI Fibres for Heat Protective Clothing, *Lenzinger Berichte*, (71), 18-23.
116. <http://www.code-2.com/Bulwark-Deluxe-Coverall-PBI-Gold-p/cpe2nab.htm>, Ağustos 2014
117. Celanese C., (1983), PBI in High-Temperature Protective Gloves
118. Coffin D., Serad G., Hicks H., Montgomery R., (1982), Properties and Applications of Celanese PBI—Polybenzimidazole Fiber, *Textile Research Journal*, 52, (7), 466-472.
119. Fung W., (2002), Coated and Laminated Textiles, Woodhead Publishing, Cambridge.
120. Albrecht W., Fuchs H., Kittelmann W., (2006), Nonwoven Fabrics: Raw Materials, Manufacture, Applications, Characteristics, Testing Processes, John Wiley & Sons, Weinheim.
121. Kumbharkar S.C., Karadkar P.B., Kharul U.K., (2006), Enhancement of Gas Permeation Properties of Polybenzimidazoles by Systematic Structure Architecture, *Journal of membrane science*, 286, (1), 161-169.
122. Sukumar P.R., Wu W., Markova D., Ünsal Ö., Klapper M., Müllen K., (2011), Macromolecular Chemistry and Physics Founded By, *Macromol Chem Phys*, 212, 627-634.
123. Faiz S., Anis A., Luqman M., Al-Zahrani S.M., (2014), Mechanical and Morphological Study of Novel Polybenzimidazole Fiber Reinforced High Density Polyethylene Composite, 1-7.
124. Besso M.M., Marikar Y., (1989), Process for Preparing Electrically Conductive Shaped Articles from Polybenzimidazoles, US 5,017,420

125. Jheng L.-C., Hsu S.L.-C., Tsai T.-Y., Chang W.J.-Y., (2014), A Novel Asymmetric Polybenzimidazole Membrane for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, (12), 4225-4233.
126. Dominguez P.H., Grygiel K., Weber J., (2014), Nanostructured Poly (Benzimidazole) Membranes by N-Alkylation, *Express Polymer Letters*, 8, (1).
127. Zhu W.-P., Sun S.-P., Gao J., Fu F.-J., Chung T.-S., (2014), Dual-Layer Polybenzimidazole/Polyethersulfone (PBI/Pes) Nanofiltration (Nf) Hollow Fiber Membranes for Heavy Metals Removal from Wastewater, *Journal of Membrane Science*, 456, (0), 117-127.
128. Staudt R., Intwala K.F., Epping K., (2006), Vb 5 Development of Polybenzimidazole-Based High Temperature Membrane and Electrode Assemblies for Stationary Applications, FY 2006 Annual Progress Report.
129. Wang D.G., (1984), Process for the Production of Semipermeable Polybenzimidazole Membranes with Low Temperature Annealing, US4448687 A.
130. Qian Y., Yu W.K., Tai-Shung C., (2011), Chemically-Modified Polybenzimidazole Membranous Tubes.
131. Jung J.W., Kim S.K., Lee J.C., (2010), Preparation of Polybenzimidazole/Lithium Hydrazinium Sulfate Composite Membranes for High - Temperature Fuel Cell Applications, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, (12), 1322-1329.
132. Yakıt Hücresi Nedir?, <http://hidroket.ankara.edu.tr/yakit-hucresi>, Ağustos 2014
133. Yakıt Hücresi, http://tr.wikipedia.org/wiki/Yakit_hucresi, Ağustos 2014
134. Polat C., Kılınç, N., (2007), Enerji Pazarında Yeni Alternatifler Ve Yeni Fırsatlar: Hidrojen Pazarı Ve Yakıt Hücreleri, http://www.aso.org.tr/kurumsal/media/kaynak/TUR/asomed_ya/kasim-aralik2007/Dosya.pdf, Ağustos 2014
135. Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A., (2010), *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, New York.
136. Choi S.-W., Park J.O., Pak C., Choi K.H., Lee J.-C., Chang H., (2013), Design and Synthesis of Cross-Linked Copolymer Membranes Based on Poly (Benzoxazine) and Polybenzimidazole and Their Application to an Electrolyte Membrane for a High-Temperature Pem Fuel Cell, *Polymers*, 5, (1), 77-111.
137. Berber M.R., Fujigaya T., Sasaki K., Nakashima N., (2013), Remarkably Durable High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell Based on Poly (Vinylphosphonic Acid)-Doped Polybenzimidazole, *Scientific reports*, 3.
138. Ergun D., Devrim Y., Eroğlu İ., Yüksek Sıcaklık Pem Yakıt Pilleri İçin Polibenzimidazole Membranların Hazırlanması Ve Performanslarının Belirlenmesi, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK, 2010, Ankara.
139. Li X., Qian G., Chen X., Benicewicz B., (2013), Synthesis and Characterization of a New Fluorine - Containing Polybenzimidazole (PBI) for Proton - Conducting Membranes in Fuel Cells, *Fuel Cells*, 13, (5), 832-842.
140. Li X., Qian G., Chen X., Benicewicz B.C., (2013), Synthesis and Characterization of a New Fluorine-Containing Polybenzimidazole (PBI) for Proton-Conducting Membranes in Fuel Cells, *Fuel Cells*, 13, (5), 832-842.
141. Li X., Chen X., Benicewicz B.C., (2013), Synthesis and Properties of Phenylindane-Containing Polybenzimidazole (PBI) for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (Pemfcs), *Journal of Power Sources*, 243, 796-804.
142. Perry K.A., Eisman G.A., Benicewicz B.C., (2008), Electrochemical Hydrogen Pumping Using a High-Temperature Polybenzimidazole (PBI) Membrane, *Journal of Power Sources*, 177, (2), 478-484.
143. Matsuda A., (2013), High-Performance Electrolyte Membrane for Advanced Fuel Cells Operating at Medium Temperature without Humidification, http://www.tut.ac.jp/english/newsletter/archive/no10/research_highlights/research_h03.html, August 2014
144. Gullledge A.L., Chen X., Benicewicz B.C., (2014), Investigation of Sequence Isomer Effects in Ab - Polybenzimidazole Polymers, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 52, (5), 619-628.
145. Hannink R.H., Hill A.J., (2006), *Nanostructure Control of Materials*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
146. Researchers Test Polymer Membrane for Fuel Cell, Hydrogen Applications, (2005), <http://www.newswise.com/articles/researchers-test-polymer-membrane-for-fuel-cell-hydrogen-applications>, Ağustos 2014
147. Yu S., Zhang H., Xiao L., Choe E.W., Benicewicz B., (2009), Synthesis of Poly (2, 2' - (1, 4 - Phenylene) 5, 5' - Bibenzimidazole)(Para - PBI) and Phosphoric Acid Doped Membrane for Fuel Cells, *Fuel Cells*, 9, (4), 318-324.
148. Messler R.W., (2004), *Joining of Materials and Structures: From Pragmatic Process to Enabling Technology*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Burlington, MA.
149. Ertekin M., Kırtay H.E., (2014), Aramid Ve Fr Pes Ring İplikleriyle Dokunmuş Aleve Dayanıklı Koruyucu Kumaşlar, XIIIth International Izmir Textile and Apparel Symposium, 278-279, 2014, İzmir.
150. Crown E.M., Ackerman M.Y., Dale J.D., Tan Y.-b., (1998), Design and Evaluation of Thermal Protective Flightsuits. Part II: Instrumented Mannequin Evaluation, *Clothing and Textiles Research Journal*, 16, (2), 79-87.
151. Chung T.S., Herold F.K., (1991), High-Modulus Polyaramide and Polybenzimidazole Blend Fibers, *Polymer Engineering & Science*, 31, (21), 1520-1526.
152. DeMeuse M.T., (2014), *High Temperature Polymer Blends*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.

153. Wilusz E., (2008), *Military Textiles*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
154. Shishoo R., (2005), *Textiles in Sport*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
155. Kutz M., (2005), *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, William Andrew, Inc., New York.
156. Hand Protection-Wool Lined Pb/Kevlar Gloves <https://www.safety-products.com/itemdisplay.php?productid=905>, Ağustos 2014
157. Kung G., Jiang L.Y., Wang Y., Chung T.-S., (2010), Asymmetric Hollow Fibers by Polyimide and Polybenzimidazole Blends for Toluene/Iso-Octane Separation, *Journal of Membrane Science*, 360, (1), 303-314.
158. Chung T.S., (1994), The Effect of Lithium Chloride on Polybenzimidazole and Polysulfone Blend Fibers, *Polymer Engineering & Science*, 34, (5), 428-433.
159. Robertson J.R., Roux C., Wiggins K., (2002), *Forensic Examination of Fibres*, Taylor & Francis, Philadelphia.
160. Olabisi O., Adewale K., (1997), *Handbook of Thermoplastics*, CRC press, New York.
161. Arrieta C., David E., Dolez P., Toan V.K., (2010), Thermal Aging of a Blend of High-Performance Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 115, (5), 3031-3039.
162. Lt S.P.D., (1996), *Fire Protection Fabric Launched in Uk*, *High Performance Textiles*, (January), 4.
163. Reinhart K.A., Powers E.J., Calundann G.W., Driscoll C.P., (1974), *PBI Dyeing and Color Stabilization*, DTIC Document.
164. Hassinger W.P., Powers E.J., (1976), *Process for the Dyeing of Polybenzimidazole Fibers with Anionic Dyestuffs*, US 3942950 A.
165. Neely N.E., (1992), *Method for Dyeing Fibrous Materials*, US5092904 A.
166. Gong R., (2011), *Specialist Yarn and Fabric Structures: Developments and Applications*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.