KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

POLİAMİT KOMPOZİTLERİN KIRILMA TOKLUĞU VE KIRILMA DAVRANIŞININ ESAS KIRILMA İŞİ VE J-İNTEGRAL METOTLARI İLE ANALİZİ

SİNAN YILMAZ

KOCAELİ 2015

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

POLİAMİT KOMPOZİTLERİN KIRILMA TOKLUĞU VE KIRILMA DAVRANIŞININ ESAS KIRILMA İŞİ VE J-İNTEGRAL METOTLARI İLE ANALİZİ

SİNAN YILMAZ

Doç.Dr. Taner YILMAZ
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Prof.Dr. Tamer SINMAZÇELİK
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Prof.Dr. Özgen Ümit ÇOLAK
Jüri Üyesi, YTÜ .....

Doç.Dr. Erol FEYZULLAHOĞLU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 30.04.2015

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bir mühendislik malzemesinin teknik beklentileri karşılayabilmesi için çalışma şartları dikkate alınarak tasarlanması ve karakterize edilmesi gerekir. Mühendislik uygulamalarında çoğunlukla ihmal edilmesine karşın kırılma tokluğu, malzeme karakterizasyonunda en önemli parametrelerden birisidir. Zira mikro ve nano boyuttaki hatalar gerilme yığılmalarına neden olarak malzeme kapasitesinin çok altındaki yüklerde dahi ani hasarlara neden olabilmektedir. Dolayısıyla, kırılma tokluğunun uygun bir test metodu ile tayini ve üretim aşamasında optimizasyonu önemli bir ihtiyaç olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmada, özellikle otomotiv endüstrisinde yaygın biçimde kullanılmakta olan Poliamit 6'nın kırılma tokluğu iki farklı yöntem ile incelenmiş ve uygun katkı maddeleri kullanılarak optimize edilmiştir.

Bu çalışmaya 113M194 no.lu TÜBİTAK Hızlı Destek Projesi-1002 kapsamında sağladığı destekten ötürü TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Lisans öğrenimimden bu yana, her anlamda örnek ve destek olan, akademik hayata başlamama vesile olan, pragmatik kişiliği ve özgün bilimsel bakış açısı ile çalışmalarıma ışık tutan, bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük katkısı olan, üzerimdeki emekleri için minnettar olduğum değerli hocam Prof. Dr. Tamer SINMAZÇELİK'e sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Tecrübelerini, engin bilgi birikimini ve sahip olduğu laboratuar imkânlarını cömertçe paylaşarak, tez çalışmasının bilimsel altyapısının oluşmasında büyük katkısı olan Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında vermiş oldukları desteklerden dolayı Öğr. Gör. Mehmet KODAL, Yrd. Doç. Dr. Onur ÇOBAN, Dr. Nevin Gamze KARSLI YILMAZ, Arş. Gör. Alp Eren ŞAHİN, Arş. Gör. Okan GÜL ve kadim dostum Tahir GÖÇER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çocukları olmaktan kıvanç ve mutluluk duyduğum Annem ve Babama, hiçbir zaman ödeyemeyeceğimi bildiğim emekleri ve her zaman yanımda oldukları için sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimimden bu yana bana duyduğu güveni ve desteği her zaman hissettiğim, sonsuz gibi görünen enerjisi ile motive eden, şevklendiren ve yol gösteren, değerli emekleri için minnettar olduğum danışman hocam Doç. Dr. Taner YILMAZ'a en kalbi şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Nisan – 2015 Sinan YILMAZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR viii
ÖZET xii
ABSTRACT xiii
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 5
1.1. Literatür İncelemesi 8
1.1.1. Kauçukla toklaştırılmış PA6 alaşımları 8
1.1.2. Cam fiber takviyeli PA6 matrisli kompozitler 18
1.1.3. Cam fiber takviyeli PA6 matrisli kompozitlerin toklaştırılması 23
1.1.4. PA6'nın kristalizasyon özellikleri ve dinamik mekanik davranışı 24
1.1.5. PA6'nın moleküler yapısının modifiye edilmesi 26
1.1.6. POSS katkısının PA6'nın özelliklerine etkisi 29
1.1.7. PA6'nın kırılma davranışı 32
1.2. Bu Çalışmanın Özgünlüğü 39
1.3. Çalışmada Kullanılan Malzemeler 40
1.3.1. Poliamit 6 40
1.3.2. Karbonil bis(1-kaprolaktam) 43
1.3.3. Polihedral oligomerik silseskuiokzan 43
1.3.4. Etilen - akrilik ester - glisidil metakrilat ve etilen - akrilik ester - maleik anhidrit terpolimerleri 45
1.3.5. Kısa cam fiber 47
1.4. Kompozit Üretimi 51
1.5. Karakterizasyon Yöntemleri 53
1.5.1. Esas kırılma işi metodu 53
1.5.2. J-integral metodu 62
1.5.3. Çekme testi 67
1.5.4. Üç nokta eğme testi 70
1.5.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi 71
1.5.6. Dinamik mekanik analiz 72
1.5.7. Taramalı elektron mikroskobu analizi 75
2. MALZEMELER VE YÖNTEM 77
2.1. Malzemeler 77
2.2. Eriyik Harmanlama ve Enjeksiyon Kalıplama ile Örnek Hazırlama 78
2.3. Karakterizasyon 81
2.3.1. Çekme testi 81
2.3.2. Esas kırılma işi testi 81
2.3.3. Üç nokta eğme testi 82
2.3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi 83

2.3.5. Dinamik mekanik analiz 84
2.3.6. Taramalı elektron mikroskobu analizi 85
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 86
3.1. KCF, G-POSS ve CBC'nin Etkisi 86
3.1.1. Çekme testi sonuçları 86
3.1.2. Esas kırılma işi testi sonuçları 88
3.1.3. J-integral testi sonuçları 93
3.1.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları 96
3.1.5. Dinamik mekanik analiz sonuçları 98
3.1.6. Fraktografik analiz sonuçları 103
3.2. Lotader® 4700, Lotader® 8900 ve CBC'nin Etkisi 106
3.2.1. Çekme testi sonuçları 106
3.2.2. Esas kırılma işi testi sonuçları 108
3.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları 117
3.2.4. Dinamik mekanik analiz sonuçları 118
3.2.5. Fraktografik analiz sonuçları 121
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 124
KAYNAKLAR 130
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 146
ÖZGEÇMİŞ 148

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. KT sistemi için mikro-mekanik deformasyon aşamaları: a) Gerilme yığılması, b) Genişleme (dilatasyon), c) Boşluk oluşumu, d) Gözeneklenme 9
Şekil 1.2. PP/EPR blok kopolimeri için çoklu kavitasyon prosesi 10
Şekil 1.3. Kauçukla modifiye edilmiş polimer malzemelerdeki toklaştırma mekanizmaları 12
Şekil 1.4. Kısa fiber takviyeli termoplastik malzemeler için hasar mekanizmaları 19
Şekil 1.5. Fiber takviyeli kompozitlerde çatlak büyüme aşamaları 20
Şekil 1.6. Enjeksiyon kalıplama ile üretilen bir kompozit malzemede fiber yönlenmesi: a) Kesit boyunca oluşan katmanlar, b) Çekirdek katmanındaki fiber yönlenmesi 22
Şekil 1.7. Yarı kristalin polimerler için muhtemel deformasyon mekanizmaları: a) Deformasyon yok, b) Kristal lamelleri arasında kayma, c) Lamellerin birbirinden ayrılması, d) Eksantrik yükleme sonucu dönme 27
Şekil 1.8. Yarı kristalin polimerlerde kristalizasyon sonrası amorf zincirler için üç farklı durum: a) Bağ molekülü, b) Gevşek ilmek, c) Birbirine dolanmış gevşek ilmekler 28
Şekil 1.9. Elastomer, uyumlaştırıcı ve POSS içeren PA6 için tahmini dağılım mekanizması 31
Şekil 1.10. Poliamitlerin genel yapısı 40
Şekil 1.11. PA6'nın polimerizasyonu: a) ω-aminokaproik kullanılarak, b) ε-kaprolaktam kullanılarak 41
Şekil 1.12. CBC'nin kimyasal yapısı 43
Şekil 1.13. POSS molekülünün kafes yapısı 44
Şekil 1.14. Lotader® AX8900'ün kimyasal yapısı 46
Şekil 1.15. Lotader® AX4700'ün kimyasal yapısı 46
Şekil 1.16. Cam fiberlerde yüzey modifikasyonu; a) Yüzeylerin organosilan ile kaplanması, b) Fiber yüzeyinin kaplanması sonucu fiber-matris etkileşimi 50
Şekil 1.17. Çift vidalı ekstrüderlerde vida kombinasyonları 52
Şekil 1.18. Enjeksiyonla kalıplama işleminde kullanılan ekipmanlar ve sürecin aşamaları 53
Şekil 1.19. ÇKÇÇ numunesi için iç kırılma proses bölgesi (İKPB) ve dış plastik deformasyon bölgesi (DPDB) 55
Şekil 1.20. EKİ metodu ile kırılma tokluğunun saptanması: a) Toplam kırılma işi, b) Esas kırılma işi grafiği 57
Şekil 1.21. Enerji ayırma metotlarının şematik gösterimi: a) Çatlak başlatma, b) Ani akma, c) Zamanla meydana gelen akma 59
Şekil 1.22. Düzlem gerilme durumu 60
Şekil 1.23. Düzlem genleme durumu 64

Şekil 1.24. J-integral yönteminde çatlak mesafelerinin ölçülmesi: a) İlk çatlak uzunluğunun ölçülmesi, b) Çatlak ilerleme miktarının ölçülmesi 64
Şekil 1.25. J-integral metodu ile kırılma tokluğunun saptanması: a) Kırılma enerjisi ve çatlak ilerleme mesafesi, b) Çatlak körelme çizgisinin tayini 65
Şekil 1.26. a) Güç yasası için J-Δa eğrisinin bölgeleri, b) Regresyon çizgisinin çizilebilmesi için gerekli olan yardımcı çizgiler 66
Şekil 1.27. J-integral metodunda kullanılan standart test numuneleri: a) Kompakt çekme numunesi, b) TKÇE numunesi 67
Şekil 1.28. Elektromekanik bir çekme cihazının önemli kısımları 69
Şekil 1.29. Katkısız PA6 çekme numunelerine ait tipik gerilme-genleme diyagramı 69
Şekil 1.30. Üç nokta eğme testinde uygulanan yükün ve numunenin mesnetlere göre konumu 70
Şekil 1.31. DTK hücresinin kesiti 71
Şekil 1.32. Polimer esaslı malzemeler için tipik bir DTK eğrisi 72
Şekil 1.33. DMA'nın çalışma prensibi; a) DMA cihazının şematik gösterimi, b) Elde edilen kuvvet-yer değiştirme eğrileri 73
Şekil 1.34. Kompleks modül (E^*)'ın, depo modülü (E') ve kayıp modülü (E")'nin fonksiyonu olarak değiştiği fazör diyagram 74
Şekil 1.35. Yere bırakılan bir top için kayıp modülü ve depo modülünün gösterimi 75
Şekil 1.36. SEM'in temel elemanlarının basitleştirilmiş şeması 76
Şekil 2.1. Numunelerin hazırlanmasında kullanılan cihazlar: a) Mikro karıştırıcı, b) Mikro kalıplayıcı 79
Şekil 2.2. Deney numunelerinin üretildiği kalıplar: a) EKİ numunesi, b) J-integral numunesi, c) Çekme numunesi 80
Şekil 2.3. Numunelere çentik açmak için kullanılan freze tezgahı 81
Şekil 2.4. Instron 3345 üniversal elektromekanik çekme testi cihazı 82
Şekil 2.5. Shimadzu AG-X test cihazı 83
Şekil 2.6. J-integral testlerinde kullanılan TKÇE numunelerinin boyutları 83
Şekil 2.7. Q200 DTK cihazı 84
Şekil 2.8. Q800 DMA cihazı 85
Şekil 2.9. JEOL JSM-6060 SEM cihazı 85
Şekil 3.1. Katkısız, KCF, G-POSS ve CBC içeren PA6'ya ait gerilme genleme eğrileri 86
Şekil 3.2. PA6 ve kompozitlerine ait yük-uzama eğrileri: a) PA6, b) %1 CBC içeren PA6, c) %1 G-POSS içeren PA6 88
Şekil 3.3. PA6 matrisli kompozitlere ait yük-uzama eğrileri: a) %10 KCFT-PA6, b) %1 CBC içeren %10 KCFT-PA6, c) %1 G-POSS içeren %10 KCFT-PA6 89
Şekil 3.4. PA6 matrisli kompozitlere ait yük-uzama eğrileri: a) %20 KCFT-PA6, b) %1 CBC içeren %20 KCFT-PA6, c) %1 G-POSS içeren %20 KCFT-PA6 90
Şekil 3.5. L =10 mm için PA6 ve kompozitlerine ait yük-uzama eğrileri 91
Şekil 3.6. PA6 ve kompozitleri için toplam kırılma işi değerinin, çentikler arası uzunluk ile değişimi 92

Şekil 3.7. Takviyesiz PA6'ya ait J-Δa eğrisi 94
Şekil 3.8. Ağırlıkça %10 KCFT-PA6 kompozitlere ait J-Δa eğrisi 95
Şekil 3.9. Ağırlıkça %20 KCFT-PA6 kompozitlere ait J-Δa eğrisi 96
Şekil 3.10. Katkısız, G-POSS, CBC ve KCF içeren PA6'nın 5 ºC/dk. ısıtma hızında elde edilmiş diferansiyel taramalı kalorimetre eğrileri..... 97
Şekil 3.11. Katkısız, G-POSS, CBC ve KCF içeren PA6 için kayıp modülünün sıcaklıkla değişimi 99
Şekil 3.12. Katkısız, G-POSS, CBC ve KCF içeren PA6 için depo modülünün sıcaklıkla değişimi 100
Şekil 3.13. Katkısız, G-POSS, CBC ve KCF içeren PA6 için sönümleme faktörünün sıcaklıkla değişimi 103
Şekil 3.14. PA6 ve kompozitlerine ait SEM görüntüleri: a) PA6, b) Ağırlıkça %1 CBC katkılı PA6, c) Ağırlıkça %1 G-POSS katkılı PA6 104
Şekil 3.15. PA6 ve kompozitlerine ait SEM görüntüleri: a) Ağırlıkça %10 KCFT-PA6, b) %1 CBC katkılı %10 KCFT-PA6, c) %1 G-POSS katkılı %10 KCFT-PA6, d) %20 KCFT-PA6, e) %1 CBC katkılı %20 KCFT-PA6, f) %1 G-POSS katkılı %20 KCFT-PA6..... 105
Şekil 3.16. Katkısız, Lotader® 4700, Lotader® 8900 ve CBC içeren PA6'ya ait gerilme genleme eğrileri 107
Şekil 3.17. PA6 numunelere ait yük-uzama eğrileri ve enerji ayırma metodunun uygulanışı 108
Şekil 3.18. PA6/Lotader 4700 alaşımlarına ait yük-uzama eğrileri 109
Şekil 3.19. PA6/Lotader 8900 alaşımlarına ait yük-uzama eğrileri 109
Şekil 3.20. L = 10 mm için PA6/Lotader alaşımlarına ait yük-uzama eğrileri 110
Şekil 3.21. PA6/Lotader alaşımları için toplam kırılma işi değerinin, çentikler arası uzunluk ile değişimi..... 111
Şekil 3.22. Enerji ayırma metodu ile bulunan EKİ parametreleri: a) Akma için spesifik kırılma işi teriminin L boyu ile değişimi, b) Boyun verme için spesifik kırılma işi teriminin L boyu ile değişimi 113
Şekil 3.23. PA6/Lotader alaşımları için kopma uzamasının çentikler arası uzunluk ile değişimi 114
Şekil 3.24. PA6 ve PA6/Lotader4700 alaşımları için net kesit gerilmesinin çentikler arası uzunluk ile değişimi..... 115
Şekil 3.25. PA6 ve PA6/Lotader AX8900 alaşımları için net kesit gerilmesinin çentikler arası uzunluk ile değişimi..... 116
Şekil 3.26. PA6/Lotader alaşımlarının 5 ºC/dk. ısıtma hızında elde edilmiş diferansiyel taramalı kalorimetre eğrileri: a) Lotader 4700 ve CBC içeren karışım, b) Lotader AX8900 ve CBC içeren karışım..... 117
Şekil 3.27. PA6/Lotader alaşımları için kayıp modülünün sıcaklıkla değişimi 119
Şekil 3.28. PA6/Lotader alaşımları için depo modülünün sıcaklıkla değişimi 120
Şekil 3.29. PA6/Lotader alaşımları için sönümleme faktörünün sıcaklıkla değişimi 121
Şekil 3.30. PA6/Lotader 4700 alaşımlarına ait SEM görüntüleri: a) %5 Lotader 4700, b) %5 Lotader 4700 ve %1 CBC, c) %10 Lotader 4700, d) %10 Lotader 4700 ve %1 CBC..... 122
Şekil 3.31. PA6/Lotader AX8900 alaşımlarına ait SEM görüntüleri: a) %5 Lotader 8900, b) %5 Lotader 8900 ve %1 CBC, c) %10 Lotader 8900, d) %10 Lotader 8900 ve %1 CBC..... 123

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Cam fiberlerin kimyasal bileşimleri 49
Tablo 2.1. Deneylerde kullanılan malzemeler 77
Tablo 2.2. Hazırlanan numunelere ait karışım oranları 78
Tablo 3.1. Katkısız, KCF, G-POSS ve CBC içeren PA6'nın mekanik özellikleri 87
Tablo 3.2. Katkısız, KCF, G-POSS ve CBC içeren PA6'ya ait EKİ parametreleri 93
Tablo 3.3. PA6 ve kompozitlerinin termal özellikleri 98
Tablo 3.4. Katkısız, Lotader® 4700, Lotader® 8900 ve CBC içeren PA6'nın mekanik özellikleri 107
Tablo 3.5. PA6/Lotader alaşımlarına ait EKİ parametreleri 111
Tablo 3.6. PA6/Lotader alaşımlarına ait akma ve boyun verme için EKİ parametreleri 114
Tablo 3.7. PA6/Lotader alaşımları için ÇAM ve ÇAM yardımıyla hesaplanmış olan w_e^* değerleri 115
Tablo 3.8. PA6/Lotader alaşımlarının termal özellikleri 118

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

a : Çatlak uzunluğu, (mm)
a_0 : Başlangıç çatlağının uzunluğu, (mm)
Al_2O_3 : Alümina
B : Tek kenardan çentikli eğme numuneleri için numune kalınlığı, (mm)
B_2O_3 : Boron trioksit
$CaCO_3$: Kalsiyum karbonat
CaO : Kalsiyum oksit
Cp : Isı kapasitesi, (J/K)
d_0 : Çatlak ucu plastik bölgenin çapı, (mm)
D_L : Süneklik derecesi
E : Elastiklik modülü, (MPa)
e_0 : Çatlak açılma mesafesi, (mm)
E' : Depo modülü, (MPa)
E" : Kayıp modülü, (MPa)
e_b : Kopma uzaması, (mm)
F : Kuvvet, (N)
F_2 : Flor
Fe_2O_3 : Demir oksit
G_{IC} : Kritik enerji salıverme oranı, (kJ/m^2)
H : Çift kenardan çentikli çekme numunesinin uzunluğu, (mm)
J : Çatlak ilerleme direnci, (kJ/m^2)
J_{IC} : Kararlı çatlak büyümesinin başladığı kritik enerji miktarı, (kJ/m^2)
J_Q : J-R eğrilerinden elde edilen kritik enerji miktarı, (kJ/m^2)
K_2O : Potasyum oksit
K_{IC} : Kritik gerilme şiddeti faktörü, ($MPa\sqrt{m}$)
L : Çentikler arası uzunluk, (mm)
m : Plastik akış sınırlama faktörü
MgO : Magnezyum oksit
Na_2O : Sodyum oksit
R^2 : Korelasyon katsayısı
r_p : Çatlak ucu plastik bölgenin yarıçapı, (mm)
S : Tek kenardan çentikli eğme numuneleri için mesnetler arası uzunluk, (mm)
SiO_2 : Silika
SO_3 : Sülfür trioksit
t : Çift kenardan çentikli çekme numunesinin kalınlığı, (mm)
T_c : Kristalizasyon sıcaklığı, (°C)
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
T_{GS} : Gevrek-sünek geçiş sıcaklığı, (°C)
TiO_2 : Titanyum dioksit
T_m : Erime sıcaklığı, (°C)
U : Çatlağa dışarıdan etkiyen toplam iş, (kJ)

w : Birim hacimde harcanan genleme enerjisi yoğunluğu, (kJ/m^3)
W : Numune genişliği, (mm)
w_e : Spesifik esas kırılma işi, (kJ/m^2)
w_e^* : ÇAM yardımı ile hesaplanan spesifik esas kırılma işi, (kJ/m^2)
$w_{e,I}$: Çatlak başlatma için spesifik esas kırılma işi, (kJ/m^2)
$w_{e,II}$: Çatlak ilerletme için spesifik esas kırılma işi, (kJ/m^2)
$w_{e,nt}$: Boyun verme-yırtılma için spesifik esas kırılma işi, (kJ/m^2)
$w_{e,y}$: Akma için spesifik esas kırılma işi, (kJ/m^2)
W_e : Esas kırılma işi, (kJ)
W_f : Toplam kırılma işi, (kJ)
w_f : Spesifik toplam kırılma işi, (kJ/m^2)
w_p : Spesifik esas olmayan kırılma işi, (kJ/m^2)
$w_{p,I}$: Çatlak başlatma için esas olmayan kırılma işi, (kJ/m^2)
$w_{p,II}$: Çatlak ilerletme için spesifik esas olmayan kırılma işi, (kJ/m^2)
$w_{p,nt}$: Boyun verme-yırtılma için spesifik esas olmayan kırılma işi, (kJ/m^2)
$w_{p,y}$: Akma için spesifik esas olmayan kırılma işi, (kJ/m^2)
W_p : Esas olmayan kırılma işi/plastik deformasyon işi, (kJ)
X_c : Kristalinite oranı, (%)
Z : Çift kenardan çentikli çekme numunesi için çeneler arası mesafe, (mm)
β : Plastik deformasyon bölgesi şekil faktörü
δ : Faz farkı, (Hz)
Δa : Çatlak ilerleme miktarı, (mm)
$\Delta a_{p\text{-}maks}$: Maksimum çatlak ilerleme miktarı, (mm)
$\Delta a_{p\text{-}min}$: Minimum çatlak ilerleme miktarı, (mm)
ΔH_m : Erime entalpisi, (J/g)
$\Delta H_{m\%100}$: %100 kristalin polimerin erime entalpisi, (J/g)
ε : Genleme, (%)
λ : Plastik deformasyon bölgesi şekil faktörü
σ : Normal gerilme, (MPa)
σ_n : Net kesit gerilmesi, (MPa)
σ_y : Akma dayanımı, (MPa)
τ : Kayma gerilmesi, (MPa)

Kısaltmalar

ABS : Akrilonitril Bütadien Stiren
ABS-g-MA : Maleik Anhidrit Aşılanmış Akrilonitril Bütadien Stiren
a-PA : Amorf Poliamit
ASKM : Akma Sonrası Kırılma Mekaniği
CBC : 1.1′ Carbonyl Bis Caprolactam (Karbonil Bis Kaprolaktam)
CTOD : Crack Tip Opening Displacement (Çatlak Ucu Açılma Mesafesi)
ÇAM : Çatlak Açılma Mesafesi
ÇDYPE : Çok Düşük Yoğunluklu Polietilen
ÇKÇÇ : Çift Kenardan Çentikli Çekme
ÇUAM : Çatlak Ucu Açılma Mesafesi
DDS : Darbe Dayanımı Sağlayıcı
DENT : Double Edge Nothced Tension (Çift Kenardan Çentikli Çekme)
DGEBA : Diglisidil Eter Bisfenol A

DMA : Dinamik Mekanik Analiz
DPDB : Dış Plastik Deformasyon Bölgesi
DPIM : Dynamic Packing Injection Molding (Dinamik Paketleme Enjeksiyon Kalıplama)
DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
DTK : Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EKİ : Esas Kırılma İşi
ENR : Epoxidized Natural Rubber (Epoksidize Doğal Kauçuk)
EPDM : Etilen Propilen Dien Monomeri
EPDM-g-MA : Maleik Anhidrit Aşılanmış Etilen Propilen Dien Monomeri
EPKM : Elastik Plastik Kırılma Mekaniği
EPM : Etilen Propilen Monomeri
EPR : Ethylene Propylene Random (Etilen Propilen Rastgele Kopolimeri)
EPR-g-MA : Maleik Anhidrit Aşılanmış Etilen Propilen Rastgele Kopolimeri
ESIS : Test Protocol for Essential Work of Fracture (Esas Kırılma İşi Test Protokolü)
EVA : Etilen Vinil Asetat
EWF : Essetial Work of Fracture (Esas Kırılma İşi)
FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Enfraruj Spektroskopisi)
GMA : Glisidil Metakrilat
G-POSS : Glisidilizobütil Oligomerik Silseskuiokzan
HNT : Haloysit Nanotüp
İKPB : İç Kırılma Proses Bölgesi
KCF : Kısa Cam Fiber
KCFT-PA6 : Kısa Cam Fiber Takviyeli Poliamit 6
KF : Karbon Fiber
KKF : Kısa Karbon Fiber
KT : Kauçukla Toklaştırma
LEKM : Lineer Elastik Kırılma Mekaniği
LNR : Liquid Natural Rubber (Sıvı Doğal Kauçuk)
MA : Maleik Anhidrit
MBS : Metakrilat Bütadien Stiren
MFD : Mold Flow Direction (Kalıp Akış Doğrultusu)
MMA-GMA : Metil Metakrilat ko Glisidil Metakrilat
MMA-MAH : Metil Metakrilat ko Maleik Anhidrit
NR : Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
NTI : Notched Tensile Impact (Çentikli Çekme Darbe)
PA6,6 : Poliamit 6,6
PA6 : Polyamide 6 (Poliamit 6)
PBO : 1,3 Fenilen Bis Oksazolin
PE : Polietilen
PEEK : Poli Eter Eter Keton
PMCs : Polymer Matrix Composites (Polimer Matrisli Kompozitler)
PMK : Polimer Matrisli Kompozitler
PMMA : Polimetil Metakrilat
POE-g-MA : Maleik Anhidrit Aşılanmış Polietilen Okten Elastomer

PP	: Polipropilen
PPE	: Polyphenylene Ether (Polifenilen Eter)
RT	: Rubber Toughening (Kauçukla Toklaştırma)
SAN	: Stiren Akrilo Nitril
SEBS	: Stiren Etilen Bütadien Stiren
SEBS-g-MA	: Maleik Anhidrit Aşılanmış Stiren Etilen Bütadien Stiren
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SENB	: Single Edge Notched Bending (Tek Kenardan Çentikli Eğme)
SGF	: Short Glass Fiber (Kısa Cam Fiber)
TKÇE	: Tek Kenardan Çentikli Eğme
XRD	: X Ray Diffraction (X Işını Kırınımı)

POLİAMİT KOMPOZİTLERİN KIRILMA TOKLUĞU VE KIRILMA DAVRANIŞININ ESAS KIRILMA İŞİ VE J-İNTEGRAL METOTLARI İLE ANALİZİ

ÖZET

Bu çalışma esas olarak, Poliamit 6 (PA6) ve kısa cam fiber (KCF) takviyeli PA6 kompozitlerin mekanik özelliklerinden ödün vermeden kırılma tokluğunu arttırmayı hedeflemektedir. Bu amaçla, PA6 matris içerisine, Lotader® ticari ismi ile bilinen iki farklı tür terpolimer katılmıştır. Daha sonra, zincir karmaşıklığının kırılma davranışı üzerideki etkisini açığa çıkarmak üzere PA6/terpolimer karışımlarına zincir uzatıcı olarak karbonil bis(1-kaprolaktam) (CBC) ilave edilmiştir. Ek olarak, glisidilizobütil oligomerik silseskuiokzan (G-POSS) ve CBC ayrı ayrı olmak üzere PA6 ve KCF ile takviye edilmiş PA6 (KCFT-PA6)'nın yapısına katılmıştır. Katkı maddesi tür ve ağırlık oranının kırılma, mekanik ve termal özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan tüm numuneler eriyik harmanlama prosesi ile hazırlanmış ve ilgili test prosedürüne uygun olarak enjeksiyon kalıplama prosesi ile standart test numunelerine dönüştürülmüştür.

Gerek numune hazırlama ve test etme, gerekse veri azaltma konusundaki basitliği nedeniyle bu çalışma kapsamında üretilen numunelerin kırılma davranışını karakterize etmek üzere Esas Kırılma İşi (EKİ) metodu seçilmiştir. Ancak EKİ metodu, gevrek kırılma davranışı sergiledikleri için KCF takviyeli PA6 kompozitlerin kırılma davranışını karakterize etmekte yetersiz kalmıştır. Bu nedenle bu malzemelerin kırılma tokluğunu tayin etmek üzere J-integral yöntemi kullanılmıştır.

Kırılma test sonuçları göstermiştir ki özellikle CBC ile birlikte katıldığında Lotader, PA6'nın kırılma tokluğu değerinde belirgin bir artışa neden olmaktadır. Ayrıca, KCFT-PA6'ya G-POSS ve CBC katılması ile gevrek-sünek kırılma geçişi meydana geldiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Cam Fiber, Kauçukla Toklaştırma (KT), Kırılma Tokluğu, Mekanik Özellikler, Polimer Matrisli Kompozitler (PMK).

ANALYSIS OF FRACTURE TOUGHNESS AND FRACTURE BEHAVIOR OF POLYAMIDE COMPOSITES BY USING ESSENTIAL WORK OF FRACTURE AND J-INTEGRAL METHODS

ABSTRACT

This work was essentially aimed at improving fracture toughness of Polyamide 6 (PA6) and short glass fiber (SGF) reinforced PA6 composites without sacrificing the mechanical properties. In this purpose, two different kinds of terpolymer, known by the trade name Lotader®, were incorporated into the PA6 matrix. Furthermore, carbonyl bis(1-caprolactam) (CBC), as a chain extender, was added into PA6/terpolymer blends to reveal the effect of chain entanglement on fracture behavior of the blends. Additionally, glycidylisobutyl oligomeric silsesquioxane (G-POSS) and CBC were individually added into neat PA6 and SGF reinforced PA6 composites. Effect of additive type and weight ratio on fracture, mechanical and thermal properties was investigated. All samples used in this study were prepared via melt compounding process and then compounds were formed to standard test samples according to relevant testing procedure by injection moulding process.

Owing to simple specimen preparation, easy testing and data reduction procedure, Essential Work of Fracture (EWF) method was chosen to characterize fracture behavior of fabricated materials in this study. However, it was found that the EWF method is incapable to characterize fracture response of SGF reinforced PA6 composites due to brittle fracture event. Therefore, fracture toughness values of these materials were evaluated by using J-Integral method.

Fracture test results indicated that, incorporation of Lotader into PA6 matrix gave rise to a remarkable enhancement on the EWF toughness, especially in presence with CBC. Incorporation of G-POSS and CBC into the SGF reinforced PA6 matrix led to a transition on the fracture event from brittle to ductile.

Keywords: Glass Fiber, Rubber Toughening (RT), Fracture Toughness, Mechanical Properties, Polymer Matrix Composites (PMCs).

GİRİŞ

Egzoz emisyonunun azaltılması ve yakıt verimliliğinin arttırılması gibi ekolojik ve ekonomik nedenlerden ötürü başta otomotiv, denizcilik, havacılık ve uzay endüstrisi olmak üzere birçok alanda daha önceden metal esaslı malzemelerden imal edilen fonksiyonel makine elemanları, günümüzde polimer esaslı malzemelerden imal edilmektedir. Ancak bu makine elemanlarının birçoğu işletme şartlarında yüksek sıcaklık ve zorlanmalara maruz kalmaktadır. Katkısız polimerler, bu koşullar için beklentileri karşılayamadıklarından farklı takviye elemanları ile istenilen özelliklerinin arttırılması gerekmektedir. Takviyeli polimerik malzemelerin metal esaslı malzemelere tercih ediliyor olmasının temel nedeni, ağırlıklarına kıyasla yüksek modül ve dayanım değerlerine sahip olmaları ve makul üretim maliyetleridir (Güllü ve diğ., 2006), (Tsang ve diğ., 2008), (Wang ve diğ., 2002).

Farklı amaçlara yönelik üretilen polimer kompozitlerde matris malzemesi olarak yüksek tokluk, tekrar üretilebilirlik, yüksek kimyasal direnç ve ısıl kararlılık gibi avantajları nedeniyle termosetlerin yerine termoplastik polimerler kullanılmaktadır. Yarı kristalin termoplastik polimerler yüksek servis sıcaklıkları, kolay ve tekrar üretilebilirlikleri yanında yüksek darbe dirençleri ve dayanımları ile bu grubun öne çıkan matris malzemeleridir (Boey ve Lee, 1991 ve 1994).

Termoplastik malzemeler içerisinde poli (metil metakrilat) (PMMA), polietilen (PE), poli (eter eter keton) (PEEK), polipropilen (PP) gibi yaygın kullanım alanı olan polimerler olsa da, düşük maliyet, yüksek sıcaklıklarda dayanım/modül, iyi kimyasal direnç, yüksek boyutsal kararlılık, düşük sürtünme katsayısı ve abrasif aşınma direnci, yüksek tokluk ve çarpma direnci gibi cazip özellikleri nedeniyle alifatik grupta yer alan PA6, bazı uygulamalar için eşsiz bir mühendislik malzemesidir. Naylon 6 olarak da bilinen PA6, tüm bu üstün özelliklerine rağmen düşük sıcaklıklarda yüksek deformasyon oranlarında kırılgan davranış sergilemektedir. Bu kusuru, PA6'nın yük taşıyan makine elemanlarındaki kullanımını sınırlandırmakta ve diğer mühendislik malzemelerine kıyasla daha az tercih edilir olmasına yol

açmaktadır. Bu nedenle PA6'nın çentik hassasiyetinin giderilerek, kullanım alanını geliştirmek amacıyla modifiye edilmesi gerekmektedir (Crespy ve Landfester, 2005), (Kudva ve diğ., 2000), (Liu ve diğ., 2012), (Mark, 1999), (Tanrattanakul ve diğ., 2008).

Çoğunlukla göz ardı edilmesine rağmen kırılma tokluğu, mühendislik uygulamaları için en önemli malzeme özelliklerinden birisidir. Çünkü mikro ve nano boyuttaki çatlaklar gibi malzeme kusurları, gerilme yığılmalarına neden olarak malzeme kapasitesinin çok altındaki zorlanmalarda bile ani hasarlara yol açmaktadırlar. Dolayısıyla PA6'nın çentik hassasiyetinin giderilmesi suretiyle tokluğunun arttırılması, malzeme tasarımı açısından önemli bir konudur. Diğer yandan son yıllarda özellikle KCFT-PA6 matrisli kompozitler otomotiv ve diğer endüstriyel alanlarda yaygın biçimde kullanılmaya başlamıştır. Bunun nedeni, düşük maliyetli bir imalat süreci sonunda matrisin modül ve dayanım gibi özelliklerinin arttırılabilmesidir (Deák ve diğ., 2010), (Mouhmida ve diğ., 2006). Ancak bu kazanımların yanında cam fiber takviyesi, PA6'nın çentik hassasiyetini azaltmasına rağmen kırılma tokluğunu hatırı sayılır bir şekilde azaltmaktadır. Sonuç olarak PA6'nın kırılma tokluğunun araştırılması ve üretim aşamasında farklı yöntemlerle modifiye edilerek özelliklerinin iyileştirilmesi güncel bir ihtiyaçtır.

Kopolimerizasyon ve takviye etme gibi yöntemler de mevcut olmasına rağmen polimer alaşımlama/polimer karıştırma (blending), polimer malzemelerin özelliklerini modifiye etmek ya da belirli özelliklerini iyileştirmek üzere uygulanan eşsiz bir yöntemdir. Karışımda kullanılacak olan polimerlerin özellikleri bilindiği için karışımın özelliklerini tahmin etmek mümkün olmakta ve bu şekilde ucuz, kolay ve üstün özelliklere sahip malzemeler geliştirilebilmektedir (Yilmaz ve diğ., 2014a). Alaşımlama yoluyla matris içerisinde ikincil bir elastomerik faz oluşturarak mühendislik polimerlerinde tokluk artışı sağlamak endüstride yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Bucknall, 1977), (Pearson ve diğ., 2000). Bu ikincil faz, sır çatlağı (crazing) ve kayma deformasyonu (shear yielding) gibi enerji absorbe eden mekanizmaları tetiklemek suretiyle tokluk artışı sağlamaktadır. Mekanizmanın esası, elastomer taneciklerinin ve matris malzemesinin farklı modül değerlerine sahip olmasıdır. Matris içerisindeki elastomer tanecikleri gerilme yığılmasına neden olarak

matrisin kayma deformasyonuna uğramasına yol açmaktadır. Diğer taraftan matris ve elastomerik parçacıklar arasındaki ara yüzey adezyonu/kavitasyonu kadar, matris içerisine dağılmış olan fazın parçacık boyutu ve elastomer tanecikleri arasındaki mesafe de kauçukla toklaştırma işlemi için önemli parametrelerdir (Vocke ve diğ., 1999), (Wong ve diğ., 2002).

Tüm polimerlerde olduğu gibi yarı kristalin polimerlerin özellikleri de kimyasal yapıları ile doğrudan ilişkilidir; polimer zincirlerinin uzaması kristalin ve amorf bölgeleri birbirine bağlayan moleküllerin (tie molecules) ve bunun bir sonucu olarak zincir karmaşıklığının (chain entanglement) artmasına neden olur. Üstelik uzun zincirler daha fazla ikincil bağ yapma kabiliyetine sahiptirler. Fonksiyonel kimyasal yapısı sayesinde PA6, kimyasal modifikasyon için çok uygun bir malzemedir (Kudva ve diğ., 2000). Ek olarak kimyasal modifikasyon sonucunda zincirlerin uzaması, elastomerik faz ile matris arasındaki kavitasyonu geliştirerek KT'nin etkinliğini de arttırmaktadır (Baouz ve Fellahi, 2005), (Wang ve diğ., 2009), (Wang ve diğ., 2000). Öte yandan kompozitlerin özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden birisi katkı maddesi-matris ara yüzey etkileşimidir. Çeşitli yöntemler olmasına rağmen, özellikle küçük boyutlu katkı maddeleri kullanılarak bu etkileşimi geliştirmek mümkün olmaktadır. Poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (POSS) molekülleri bu iş için ideal malzemeler olma potansiyeline sahiptir. Bu moleküller, sahip oldukları reaktif guruplar vasıtasıyla organik-inorganik malzemeler arasında köprü görevi görmektedirler (Baldi ve diğ., 2006), (Gnanasekaran ve diğ., 2013), (Laura ve diğ., 2002).

Tüm bu bilgiler ışığında bu tez çalışmasının amacı, PA6'nın kırılma tokluğunun doğru bir şekilde saptanması ve arttırılması olarak belirlenmiştir. Ancak, bir malzemenin kırılma tokluğunun doğru bir şekilde tayin edilebilmesi için seçilen yöntemin, malzemenin kırılma davranışına uygun olması gerekir. Çatlak ucunda önemli derecede plastik deformasyon bölgesi oluştuğu için plastikler, alışılmış (lineer elastik) kırılma mekaniği konsepti içerisinde değerlendirilemezler. Sonuç olarak bu tez çalışması kapsamında, üretim aşamasında PA6'ya takviye edici olarak KCF, uyumlaştırıcı ve zincir uzatıcı olarak POSS ve CBC ve toklaştırma ajanı olarak da iki farklı tür terpolimer (Lotader®) katılmış, üretilen malzemelerin kırılma

tokluğu değerleri iki farklı test metodu ile tayin edilmiştir. Ayrıca mekanik, termal, termo-mekanik ve morfolojik özelikler ile kırılma davranışı arasındaki ilişkinin ortaya konması için tüm malzemelere karakterizasyon testleri yapılmıştır.

Bu tez çalışması dört bölümden oluşmakta olup, çalışmanın ilk bölümünde konuyla ilgili literatür taraması yapılmış, çalışmanın özgün yanı ortaya konmuş ve çalışmada kullanılan malzemeler hakkında genel bilgiler verilmiştir. Ayrıca yine aynı bölümde, malzeme, üretim yöntemi ve kullanılan cihazlar tanıtılarak üretilen malzemelerin karakterizasyonu için seçilen yöntemler hakkında teorik bilgi verilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, kompozit üretiminde kullanılan malzemelerin özellikleri, kompozit karışım oranları, üretim koşulları ve malzeme karakterizasyonu için seçilen test parametrelerine değinilmiştir.

Üçüncü bölümde, üretilen kompozitlere ait karakterizasyon testlerinden elde edilen bulgular paylaşılmış ve tartışılmıştır.

Son bölümde ise bu çalışmaya ait sonuçlar ve öneriler sunulmuştur.

1. GENEL BİLGİLER

Mühendislik uygulamalarında malzeme seçimi yapılırken işletme şartları ve kullanım süresi dikkate alınarak optimum özelliklerdeki malzemelerin tercih edilmesi gerekir. Düşük maliyetleri, üretim kolaylığı ve yüksek spesifik mekanik özellikleri ile polimerler, bu anlamda cazip bir malzeme türü olarak karşımıza çıkmaktadır. Polimerlerin özellikleri çok geniş bir yelpazede değişmekle birlikte, kimyasal yapılarının modifiye edilmesi ile spesifik ihtiyaçlara cevap verecek malzemelerin üretilmesi mümkün olmaktadır. Örneğin, tekrar eden zincirdeki atomik kompozisyonun değişmesi veya molekül ağırlığının değişmesi ya da molekül ağırlığı dağılımının değişmesi ile farklı özelliklere sahip bir polimerin üretimi mümkün olmaktadır. Diğer yandan yan zincir dallanması ve yan zincirlerin uzunluğu ve polaritesini değiştirmek suretiyle malzemenin elastik özelliklerini değiştirmek mümkün olmaktadır (Harper, 2002). Ancak çoğu zaman çalışma koşullarında malzemeler birden fazla zorlayıcı etkiye maruz kalmakta ve dayanma sınırları aşılmaktadır. Bu nedenle polimerlerin katkısız halde kullanımı mühendislik uygulamaları için çoğu zaman beklentileri karşılamamaktadır. Dolayısıyla birçok özelliği bünyesinde barındıran yeni malzemelerin kullanımı zorunlu olmaktadır. İşte bu zorunluluk nedeniyle polimerlerin, henüz üretim aşamasında, farklı yöntemler ve katkı maddeleri kullanılarak takviye edilmesi ve arzu edilen özelliklerinin arttırılması endüstride yaygın kullanılan bir yöntemdir (Biron, 2013).

Kompozit kavramı, iki veya daha fazla malzemenin makroskobik boyutta bir araya gelerek üçüncü bir faydalı malzeme meydana getirmesini ifade eder. Buradaki makroskobik boyuttan kasıt, kompoziti oluşturan bileşenlerin makro ölçekte ayırt edilebilmesidir. Kompozit malzemelerin en önemli avantajı, iyi tasarlanmış olmaları durumunda kendilerini oluşturan bileşenlerin en iyi özelliklerine ya da genellikle iki bileşenin de sahip olmadıkları özelliklere sahip olmalarıdır. Kompozit malzeme oluşturmak suretiyle mukavemet, rijitlik, korozyon ve aşınma dayanımı, ağırlık, yorulma ömrü vb. gibi birçok malzeme özelliği iyileştirilebilir (Jones, 1999).

Tüm bu nedenlerden ötürü son yıllarda kompozit malzemelere olan ilgi artmış ve bu malzemeler otomotiv, havacılık, denizcilik, beyaz eşya, spor ekipmanları, askeri uygulamalar ve elektronik cihazlarda çok geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmuş, günlük yaşantımızın bir parçası haline gelmişlerdir (Biron, 2013).

Kompozit malzemeler için matris türünü (polimer esaslı) belirlemek üzere dikkate alınması gereken ilk husus malzemenin mekanik özellikleridir. Yüksek performanslı kompozit malzemeler için matrisin sahip olması gereken başlıca özellikler çekme modülü (kompozitin basınç altındaki davranışını belirler), çekme mukavemeti (tabakalar arası çatlak oluşumu direnci), yüksek kırılma tokluğu (çatlak büyümesi ve tabakalar arası ayrılma direnci). Ayrıca yüksek sıcaklıkta boyutsal kararlılık, nem veya çözücülere karşı direnç (polimer çözünmemeli, şişmemeli, çatlamamalı veya aşınmamalıdır) gibi özellikler de önem arz etmektedir. Ayrıca polimer yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olmalıdır (pratikte T_g değerinin maksimum kullanım sıcaklığından daha büyük olması beklenir). Fiber takviyeli matris malzemesi seçiminde geleneksel olarak termosetlerin (reçine) kullanıldığını görmekteyiz ancak bu malzemeler; sınırlı depolama ömrü, uzun kalıplama süresi ve düşük kopma uzaması nedeniyle düşük çarpma dayanımı gibi olumsuz özelliklere sahiptirler. Oysa ki termoplastiklerin en önemli üstünlükleri yüksek çarpma dayanımı ve kırılma direncidir. Genel olarak termoplastiklerin kopma uzaması değerleri yüksektir ve bu özellik sayesinde termoplastiklerde, termoset matrislerdeki tabakalar arası çatlama oluşumu gözlenmez. Termoplastiklerin diğer avantajları ise oda sıcaklığında sınırsız depolama ömrü, kısa üretim süreleri, tekrar işlenebilirlik, kolay taşınabilirlik (yapışmaz), kaynak veya diğer yöntemlerle birleştirilebilmesi, tekrar kullanılabilirlik ve geri dönüştürülebiliyor olmasıdır (Mallik, 2007). Bu çerçeveden bakıldığında üstün mekanik özellikleri, kolay işlenebilirliği, yüksek aşınma dayanımı ve kimyasal direnci ile termoplastik bir polimer olan PA6, mühendislik uygulamaları için çok geniş bir yelpazede kullanım alanı olan yüksek performanslı bir mühendislik polimeridir. Ancak tüm bu üstün yanlarına rağmen, oda sıcaklığında sünek kırılma davranışı sergilese de PA6, yüksek deformasyon hızlarında ve/veya düşük sıcaklıklarda gevrek bir malzemedir ve bu kusur, PA6'nın otomotiv endüstrisindeki bazı uygulamalar için kullanımını sınırlayan esas faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu problemin üstesinden gelmek için düşük modüllü toklaştırma

ajanları kullanılarak kauçukla toklaştırılmış alaşımlar üretmek patrik bir çözümdür ve bu konuda yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Shashidhara ve Pradeepa, 2014), (Tanrattanakul ve diğ., 2008). Farklı fiziksel özelliklere sahip polimerlerin bu şekilde alaşımlanması (blending), karşımı oluşturan malzemelerin arzu edilen özelliklerinin sinerjik kombinasyonuna sahip özgün bir malzeme elde etmeyi mümkün kılmaktadır. Polimer alaşımlarını kompozitlerden ayıran temel fark, alaşımlarda iki farklı polimerin makroskobik olarak homojen karışım oluşturmasıdır (Work ve diğ., 2007). Ancak yüksek molekül ağırlığı ve olumsuz etkileşimlerden ötürü birçok polimer çok fazlı bir yapı oluşturmaya yani alaşımla yoluyla üretilmeye uygun değildir. Bu nedenle, çok fazlı polimer malzemelerin özellikleri sadece karışımı oluşturan polimerlerin özelliklerine değil, oluşan morfolojiye de bağlıdır (Li ve Shimizu, 2005). Bu nedenle alaşımlamada bileşenlerin birbiriyle uyumlaştırılarak nihai malzemenin performansını arttırmak üzere üçüncü bir malzeme kullanılması kabul görmüş bir yaklaşımdır (Araújo ve diğ., 2003a), (Okada ve diğ., 2000).

Yarı kristalin malzemelerin mekanik özellikleri kristal lameller arasındaki bağların varlığına bağlıdır. Yapıdaki bağ moleküllerinin sayısı ve karmaşıklığı arttıkça mekanik özellikler artar (Seguela 2005). Diğer taraftan zincir uzunluğu ve molekül ağırlığının artması yapıdaki elastomer tanecik boyutunu azalttığı ve kavitasyonu arttırdığı için toklaştırma işleminin verimini de arttırmaktadır (Kayano ve diğ., 1998). Sonu olarak polimerlerde malzeme özelliklerini iyileştirmek için uygulanabilecek diğer yöntem kimyasal modifikasyondur ve bu amaçla üretim aşamasında matrise zincir uzatıcı ajanlar katılabilir.

Üretim kolaylığı dikkate alındığında polimer modifikasyonu için kullanılan en yaygın yöntemlerden bir diğeri ise matris malzemesinin fiberler ile takviye edilmesidir. Polimerlere fiber takviyesi yapılması ile mukavemet artışı sağlanırken, özelikle cam fiber takviyesi için, aynı mukavemetteki katkısız malzemelere kıyasla daha düşük maliyetli ürün elde etmek mümkün olmaktadır. Cam fiber, karbon fiber, aramid ve borid gibi elemanlarla takviye edilen plastiklerde üstün çekme dayanımı, sertlik, tokluk, darbe dayanımı ve boyut kararlılığı elde edilmektedir (Folkes, 1982). Ancak bu malzemelerin özellikleri fiber dağılımı, fiber boyutları, fiber yükleme oranı ve fiber-matris ara yüzey mukavemetine bağlıdır. Fiber-matris ara yüzey yapışması

(adezyonu) arttıkça, matris-fiber kuvvet iletimi iyileşeceğinden, kompozit malzemenin mekanik özellikleri artacaktır. Ara yüzey yapışması mekanik etkileşim, elektrostatik çekim, matrisin fiber yüzeyini ıslatma kabiliyeti, kimyasal bağlanma vb. birçok etkileşime bağlıdır. Fiber-matris ara yüzey yapışmasını iyileştirmek için matris modifikasyonu ve fiber modifikasyonu olmak üzere iki temel yöntem vardır. Matris modifikasyonu için üretim aşamasında matrise reaktif kimyasallar ve uyumlaştırıcılar eklenmesi ve fiber modifikasyonu için kaplama, plazma, dolgulama ve yüzey işlemleri söz konusudur (Rosato ve Rosato, 2004), (Erden ve diğ., 2009). Fiber yüzeylerinin silan gibi düşük enerjili malzemeler ile kaplanması durumunda, matrisin fiber yüzeyini ıslatma kabiliyetinin iyileştirilmesi ve bu şekilde ara yüzey yapışmasının arttırılması mümkün olmaktadır. Ara yüzey mukavemetini daha da arttırmak üzere kompozite, yapısında nitrojen bulunan ikincil bir plastik eklenebilir. Bu ikincil katkı maddesi sayesinde fiber yüzeylerindeki nem giderilmiş olur. Diğer fiberlerle kıyaslandığında düşük maliyeti nedeniyle cam fiberler, polimerlerin takviyesi amacıyla yaygın biçimde kullanılmaktadır (Güllü ve diğ., 2006).

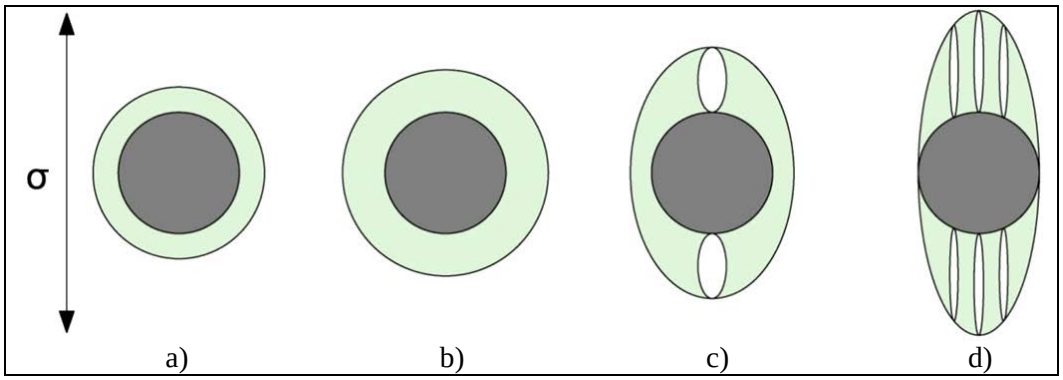
1.1. Literatür İncelemesi

1.1.1. Kauçukla toklaştırılmış PA6 alaşımları

Tokluk terimi bir malzemenin kırılma sonucu hasara uğrayıncaya kadar absorbe ettiği enerjiyi, diğer bir ifade ile malzemenin kırılma dayanımını ifade eder. Yüksek tokluk, kırılma olmaksızın yüksek darbe direnci ve plastik deformasyon kabiliyeti demektir. Bu nedenle tokluk, bir malzeme ya da ürün için en çok arzulanan malzeme özelliklerinden birisidir ve tanımından da anlaşılacağı gibi tokluğu arttırmak için malzemenin enerji absorbe etme kabiliyetini arttırmak gerekir (Michler ve Baltá-Calleja, 2005), (Çağatay, 2005). Polimerlerde enerji absorbsiyonunu geliştirmek suretiyle tokluk artışını sağlamak için elastomer taneciklerinin kullanılması fikri ilk olarak 1956 yılında Merz ve diğ. tarafından ortaya atılmıştır. Kauçukla toklaştırılmış polimerlerde kırılma enerjisi, matris ve elastomer tanecikleri tarafından absorbe edilen enerji olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Kauçukla toklaştırılmış çok fazlı bir polimerde tokluk artışının kaynağı elastomer taneciklerinin absorbe ettiği enerjiden ziyade matrisin deformasyonu sonucu absorbe edilen enerjidir. Kauçukla

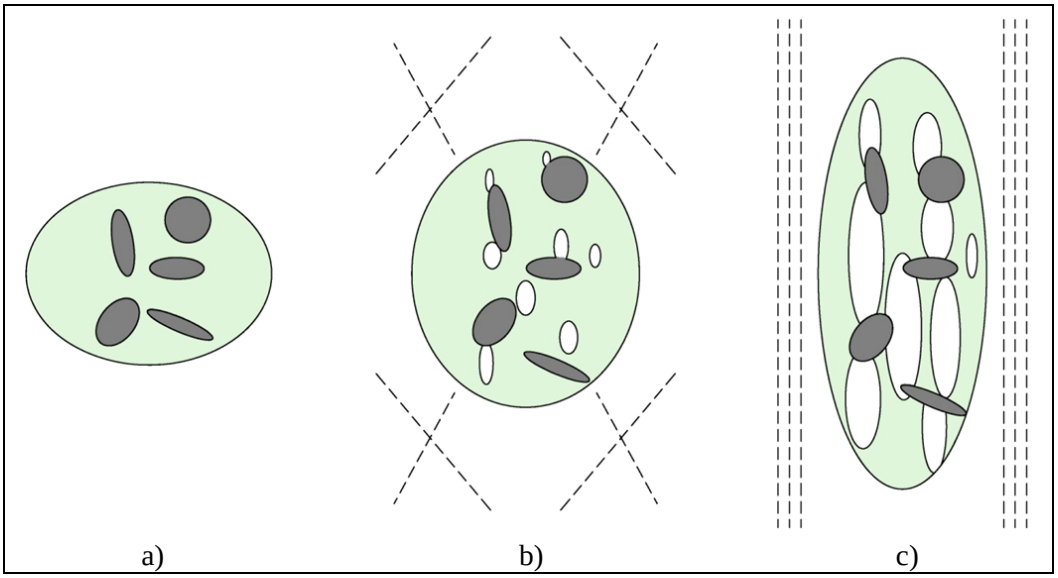
toklaştırılmış polimerik bir malzemenin yük etkisi altındaki başlıca enerji absorbe etme mekanizmaları; kayma deformasyonu (shear yielding), sır çatlağı oluşumu (crazing), kavitasyon ve boşluk oluşumudur (voiding/gözeneklenme). Bu mekanizmalardan en etkili olanı ise kayma deformasyonu mekanizmasıdır (Collyer, 1994).

Heterojen polimer malzemelerde elastomer taneciklerinin iç çatlamaları (kavitasyon) ya da partikül ile matris arasındaki yapışma (adezyon) hataları (soyulma-debonding) nedeniyle plastik deformasyonun başlangıç safhalarında kauçuk tanecikleri etrafında mikro-boşluklar (micro-voids) meydana gelir. Bu boşluklar matris ve elastomer taneciklerinin farklı mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle meydana gelen yüksek negatif basınç sonucu oluşur. Büyük miktarda enerji absorbsiyonu söz konusu olmamasına karşın kavitasyon, matriste sır çatlağı oluşturması ve kayma deformasyonuna neden olması açısından önemli bir toklaştırma mekanizmasıdır. Kauçukla toklaştırılmış kristalin bir matriste kayma gerilmesi sonucu kavitasyon ve kavitasyon sonucu da kayma deformasyonu meydana gelir. Eğer malzemedeki geneleme miktarı yeterli derecede yüksekse yapıdaki kauçuk taneciklerinde hacim artışı meydana gelir. Bu hacim artışının nedeni kavitasyondur. Kauçuk tanecikleri kavitasyon yoluyla matrisin genleme enerjisini absorbe ederler. Bu durum bölgesel hidrostatik gerilmeleri azaltır ve alaşımın akma gerilmesini düşürür. Gözeneklenme ve kayma bantlarının nedeni kavitasyondur. Şekil 1.1'de kauçukla toklaştırılmış bir polimerin mikro-mekanik deformasyonunun şematik modeli verilmiştir (Kim ve diğ., 1998a), (Collyer, 1994).



Şekil 1.1. KT sistemi için mikro-mekanik deformasyon aşamaları: a) Gerilme yığılması, b) Genişleme (dilatasyon), c) Boşluk oluşumu, d) Gözeneklenme (Kim ve diğ., 1998)

Şekil 1.1a'da görüldüğü üzere matris ve elastomer taneciklerinin farklı Poisson oranı ve modül değerlerine sahip olması nedeniyle elastomer taneciklerinin ekvator bölgelerinde maksimum gerilme meydana gelir. Bu gerilme yığılması, tanecik içerisinde daha yüksek bir hidrostatik gerilme oluşmasına neden olur. Ve bu üç eksenli gerilme hali Şekil 1.1b'de görülen hacim artışına neden olur. Bu noktaya kadar meydana gelen tüm olaylar elastik sınırlar içerisindedir. Elastomer taneciklerinin etrafında aşılanmış kopolimerin oluşturduğu bir kabuk kısmı vardır. Bu kabuk, matris ile elastomer arasında güçlü bir yapışma kuvveti oluşturur. Üç eksenli gerilme hali maksimum değerine ulaşıncaya dek, elastomeri saran kabuk kısmı çekme doğrultunda uzarken ekvator kısmından daralarak kayma bantları oluşmasına neden olur. Daha sonra maksimum gerilme değerine ulaşıldığında ise Şekil 1.1c'de görülen, plastik deformasyona uğramış kabuk kısmı ile kauçuk tanesi arasında mikro-boşluk meydana gelir. Bu noktadan sonra deformasyona devam edilirse mikro-boşluk oluşumu kutuplardan ekvatora doğru yayılır (Şekil 1.1d). Modifiye edici tanecik içersinde yeni boşlukların oluşması ve mevcut boşlukların büyümesi ile üç eksenli gerilme şiddeti azalırken taneciklerarasındaki plastik deformasyon artar ve şiddetli bir kayma deformasyonu oluşumu gözlenir (Kim ve diğ., 1998a).



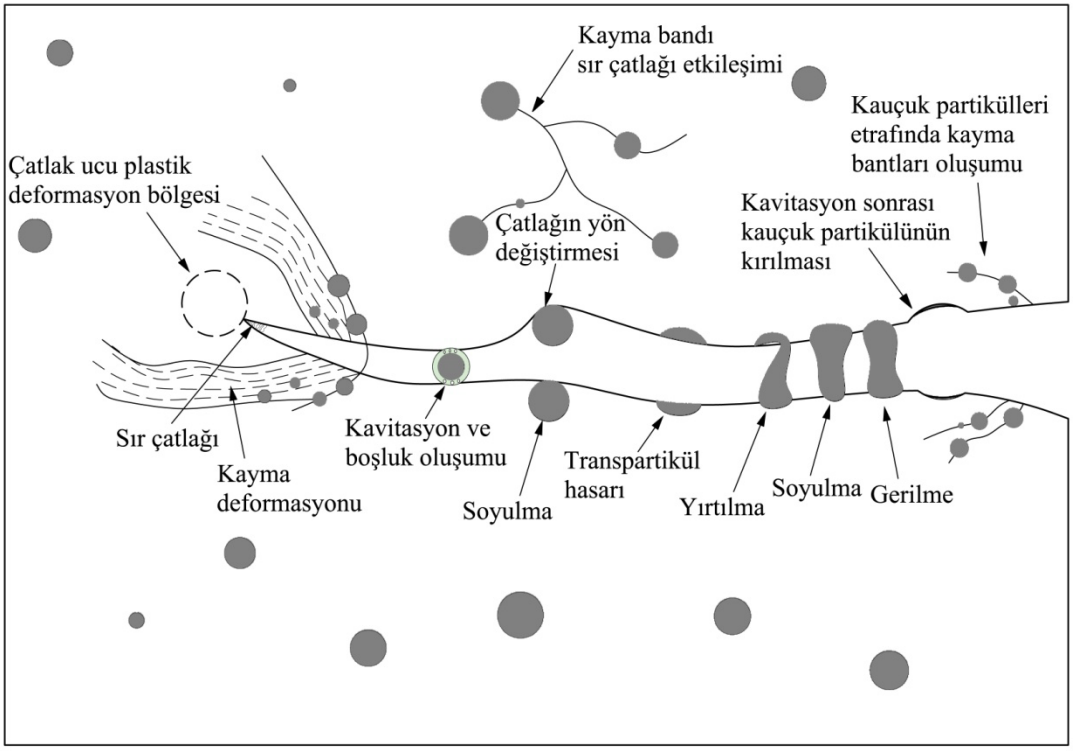
Şekil 1.2. PP/EPR blok kopolimeri için çoklu kavitasyon prosesi (Kim ve diğ., 1998b)

Şekil 1.2'de PP ve etilen-propilen kauçuğu (ethylene-propylene rubber, EPR) kopolimeri için çoklu kavitasyon prosesi şematik olarak sunulmuştur. Çoklu kavitasyon prosesinde de mekanizmalar Şekil 1.1'de verildiği şekilde işlemektedir. Ancak burada vurgulanması gereken husus, Şekil 1.2c'de görüldüğü üzere boşluk oluşumunun ilerlemesi sonucu üç eksenli gerilme hali, iki eksenli ya da tek eksenli gerilme haline dönüşerek kayma deformasyonuna neden olmaktadır (Kim ve diğ., 1998b).

Sır çatlağı, polimerlerde genellikle T_g'nin altında meydana gelen küçük bir alanda yoğunlaşmış plastik ayrılma deformasyonudur. Sır çatlağının kenarları, püskül (tufts) adı verilen yoğun biçimde uzamış, yaklaşık 1μm uzunluğundaki lifler tarafından birbirine bağlanır. Bu liflerin çapı polimerin moleküler ağırlığına bağlı olarak değişir. Malzemeye uygulanan yükün bir bölümü bu püskül tarafından taşınarak yapısal bütünlük korunur. Püskülü meydana getiren liflerin kopması ile oluşan boşluğun büyümesi sonucunda çatlak meydana gelir. Sır çatlağının sıradan çatlak oluşumundan temel farkı budur. Sır çatlakları çoğunlukla amorf polimerlerde görülmesine karşın kristalin yapılarda da lameller arasında büyümek suretiyle meydana gelebilir (Michler ve Baltá-Calleja, 2005). Kauçukla toklaştırılmış sistemlerde sır çatlağı maksimum şekil değişiminin meydana geldiği bölgede yani kauçuk taneciklerinin ekvatoruna yakın yerlerde meydana gelir. Elastomer tanecikleri sır çatlağı oluşumunu başlatmak ve kontrol etmek suretiyle tokluk artışı sağlarlar. Elastomer taneciklerinin varlığında matriste çok sayıda küçük çatlak meydana gelirken, katkısız matriste ise az sayıda ve büyük ölçekli çatlaklar oluşur. Sır çatlağı oluşumu önemli bir tokluk arttırıcı mekanizma olmasına rağmen kayma deformasyonuna göre daha az miktarda enerji absorbsiyonu sağlar (Collyer, 1994), (Kausch ve diğ. 1999). KT-PA6 için yapılan çalışmalarda başlıca enerji absorbe etme mekanizmalarının kayma deformasyonu, kavitasyon ve gözeneklenme olduğu, sır çatlağı oluşumunun pek etkili olmadığı rapor edilmiştir (Borggreve ve diğ.,1987), (Borggreve ve diğ.,1989b).

Kayma deformasyonu, gerilme etkisi altındaki malzemenin kalıcı olarak şekil değiştirmesidir. Matris içerisindeki kauçuk partiküllerinin neden olduğu gerilme yığılması sonucu meydana gelen kayma deformasyonu, KT mekanizmaları

arasındaki en etkili enerji absorbe etme mekanizmasıdır (Martuscelli ve diğ., 1996). Bölgesel kayma bantları şeklinde ya da daha genel bir oluşum olarak matrise yayılmış olan kayma deformasyonu, elastik deformasyonun devamında meydana gelir. İkincil bir etki olarak kayma deformasyonu, kayma bantları ile sır çatlaklarının önünü kestiği ve çatlak büyümesini önlediği için malzemenin hasara uğramasını geciktirir. Kauçuk partiküllerinin yarattığı etki, üç eksenli gerilme nedeniyle plastik deformasyon başlatmaktan çok, delaminasyon ve iç sürtünme neticesinde hidrostatik basınç boşalması sonucu, yoğun bir kayma deformasyonu oluşturmaktır (Borggreve ve diğ., 1989), (Collyer, 1994). Geniş bir sıcaklık aralığında meydana gelebilmekle birlikte kayma deformasyonu olayı, ancak akma için gerekli olan kayma gerilmesi sır çatlağı başlangıcı ve gelişimi için gereken gerilmeden düşük olduğu durumlarda meydana gelebilir (Martuscelli ve diğ., 1996). Bahsi geçen tüm bu kauçukla toklaştırma mekanizmaları Şekil 1.3'te sunulmuştur.



Şekil 1.3. Kauçukla modifiye edilmiş polimer malzemelerdeki toklaştırma mekanizmaları (Collyer, 1994)

Bu bölümde öncelikle KT işlemi ile kırılma tokluğu arttırılmış olan PA6'ya ait literatür araştırması yapılmış ve bulunan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

PA6'nın EPR kullanılarak toklaştırıldığı bir çalışmada (Dijkstra ve diğ., 1994a), ağırlıkça %5-20 arasında değişen oranlarda kauçuk kullanılmış ve çift aşamalı eriyik harmanlama ve enjeksiyon kalıplama metoduyla üretilen numuneler, yüksek hızda çentikli çekme darbe (notched tensile impact, NTI testing) testlerine maruz bırakılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre, modifiye edilmemiş PA6'ya uygulanan tüm çekme hızları için kararsız çatlak büyümesi meydana gelmiş ve uygulanan test hızı aralığında yarı gevrek-gevrek kırılma davranışı geçişi gözlemlenmiştir. Düşük deformasyon hızlarında düşük kauçuk oranları için bile karışımlar, çatlak ilerlemesi safhasında absorbe ettikleri yüksek enerji nedeniyle süper-tok (super-tough) kırılma davranışı sergilemişlerdir. Düşük deformasyon oranlarında kauçuk oranındaki artış ile kırılma enerjisinin azaldığı görülmüştür. Orta deformasyon hızlarında kırılma ve çatlak ilerleme enerjisinin azaldığı belli bir noktadan sonra tekrar arttığı görülmüştür. Bu durumun nedeni, artan deformasyon hızlarında çatlak ucunda meydana gelen erime bölgesi ve çatlak ucu körelmesi olarak ortaya konmuştur.

Dijkstra ve diğ., (1994b) tarafından yapılan bir çalışmada ağırlıkça 5 farklı oranda elastomer içeren PA6/polibütadien alaşımlarının kırılma ve deformasyon davranışları, sıcaklık ve deformasyon oranının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Çalışmada kullanılan çentikli çekme darbe ve Izod darbe test numuneleri -40, 0, 40 ve 80 °C olacak şekilde dört farklı sıcaklıkta ve 4 farklı deformasyon hızında test edilmiştir. Yapılan testler sonucunda, kauçuk oranı arttıkça karışımların kırılma davranışının genleme/deformasyon oranı ve test sıcaklığına hassasiyetinin azaldığı, düşük deformasyon oranları için katkısız PA6'nın camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda dahi sünek kırılma davranışı sergileyebildiği görülmüştür. Ayrıca sünek kırılma davranışı için kauçuk oranı arttıkça kırılma enerjisinin azaldığı ve bunun nedeninin artan kauçuk oranı ile azalan akma dayanımı olduğu vurgulanmıştır.

Dijkstra ve Gaymans (1994c) tarafından yapılan çalışmada, matris molekül ağırlığının kauçukla toklaştırılmış PA6'nın darbe davranışına etkisini incelemek üzere elastomer olarak polibütadien ve matris olarak iki farklı molekül ağırlığına sahip PA6 kullanılmıştır. Eriyik harmanlama ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri ile elde edilen numunelere, farklı test sıcaklıkları ve hızlarında Izod Darbe Testleri ve yüksek hızda çentikli çekme darbe yapılmıştır. Molekül ağırlığının artması, gevrek-

sünek geçiş sıcaklığının (T_{GS}) azalmasına ve test hızının armasına neden olmuş dolayısıyla malzemenin kırılma davranışını geliştirmiştir. Bu durum, modül, akma dayanımı ve çatlak ucu gerilme yoğunluğu parametreleri ile açıklanmıştır.

PA6'nın kauçukla toklaştırılması için epoksidize edilmiş doğal kauçuğun (epoxidized natural rubber, ENR) seçildiği bir çalışmada (Tanrattanakul ve diğ., 2008), önce ağırlıkça %30 oranında ENR ve doğal kauçuk (natural rubber, NR) kullanılarak mekanik ve darbe test sonuçları kıyaslanmıştır. Çalışmada, ENR'nin mekanik özellikleri NR'ye göre daha olumsuz etkilediği ancak darbe dayanımını çok daha fazla arttırdığı görülmüş ve bu durum karışım morfolojisi ve polarite ile ilişkilendirilmiştir. Aynı çalışmada ayrıca yükleme oranının, ENR türünün (iki farklı tür) ve karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Test sonuçlarına göre karışım hızının mekanik ve kırılma özelliklerini belirgin biçimde etkilemediği, ENR yükleme oranının artması ile mekanik özelliklerin azaldığı ancak darbe dayanımının arttığı ve vulkanize edilmiş ENR kullanılması durumunda kauçuk partikül boyutunun artması neticesiyle mekanik özelliklerin iyileştiği ancak darbe dayanımının gerilediği ifade edilmiştir.

Toklaştırma ajanı olarak etilen vinil asetat (EVA) kullanılan bir çalışmada (Bhattacharyya ve diğ., 2002), ağırlıkça %0-50 arasında EVA içeren PA6 karışımların mekanik ve kırılma özellikleri araştırılmıştır. Yapılan bu çalışmada, EVA içeriği arttıkça darbe dayanımının arttığı ve mekanik özelliklerin azaldığı, ağırlıkça %10 EVA yüklemesi ile maksimum darbe dayanımı değerinin elde edildiği, teorik tahmin metodu ile yapılan hesaplamalar sonucunda PA6/EVA etkileşiminin maksimum olduğu yükleme oranının %20 olduğu sonucu çıkarılmıştır.

Shashidhara ve Pradeepa (2014) tarafından yapılan bir çalışmada PA6'ya düşük molekül ağırlıklı sıvı doğal kauçuk (liquid natural rubber, LNR) katılmış ve karışımların termal mekanik ve kırılma özellikleri incelenmiştir. Mekanik ve kırılma testleri sonucunda kauçuk oranının artması ile mekanik özelliklerin azaldığı, darbe dayanımının arttığı tespit edilmiştir. Ağırlıkça %10 yükleme oranından sonra gevrek-sünek kırılma geçişi gözlenmiş ve optimum özellikler için ağırlıkça LNR oranının %10 olması gerektiği vurgulanmıştır.

Sözü edilen bu çalışmaların ortak yönü PA6'nın toklaştırılması için yalnızca kauçukla toklaştırma işlemi yapılmış olmasıdır. Oysa matris ile toklaştırma ajanı arasındaki etkileşimi arttırmak suretiyle üretilen malzemelerin mekanik ve kırılma özelliklerini iyileştirmek mümkün olmaktadır. Literatürde bu konuda yapılmış çok sayıda bilimsel yayın bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Araújo ve diğ. (2003a) tarafından yapılan bir çalışmada, PA6/ABS (akrilonitril bütadien stiren) alaşımlarına uyumlaştırıcı olarak metil metakrilat-ko-maleik anhidrit (MMA-MAH) ve metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat (MMA-GMA) katılmıştır. Çalışmada PA6/ABS oranları ağırlıkça %70/30 ve 50/50 olmak üzere iki farklı karışım oranı için farklı 5 farklı yükleme oranında MMA-MAH'ın etkisi incelenmiş, MMA-GMA içinse tek bir yükleme oranı için 6 farklı sıralamada üretim yapılarak Izod darbe test sonuçları karşılaştırılmıştır. Her iki uyumlaştırıcının da karışımların kırılma tokluğu değerini arttırdığı, ancak özellikle MMA-MAH'ın varlığında ağırlıkça %30 ABS için bile kırılma tokluğunun arttığı ve T_{GS}'nin -10 °C'ye kadar düştüğü görülmüştür.

Aynı ekibin yapmış olduğu diğer bir çalışmada (Araújo ve diğ., 2003b), PA6/ABS karışımlarına ağırlıkça %3-20 arasında değişen 4 farklı oranda metil metakrilat-maleik anhidrit (MMA-MA) kopolimeri katılmış ve uyumlaştırıcının karışımların morfolojilerine olan etkisi araştırılmıştır. Uyumlaştırıcı katılması ile matris içerisinde dağılmış olan elastomerik fazın boyutunun azaldığı ve tokluğun arttığı, bunun nedeninin de PA6'nın amin grupları ile kopolimer arasındaki reaksiyon olduğu vurgulanmıştır. Özellikle sterik stabilizasyon etkisi nedeniyle stiren akrilonitril (SAN) bulunması durumunda, MMA-MA'nın etkinliğinin arttığı ve mekanik özelliklerin geliştiği vurgulanmıştır.

Borggreve ve diğ. (1987)'nin yaptıkları bir çalışmada, ağırlıkça %0-20 arasında değişen oranlarda kauçuk ve %0,1, 0,25, 0,40 olmak üzere 3 farklı oranda MA içeren PA6/EPDM (etilen propilen dien monomer) karışımları tek vidalı ekstrüderde hazırlanmış, kauçuk yükleme oranı ve partikül boyutunun mekanik ve kırılma özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada ortaya konan Izod darbe testi

sonuçlarına göre, matris içerisindeki elastomerik fazın, karışımların T_{GS} değerini PA6 matrisin camsı geçiş sıcaklığından bağımsız olacak şekilde, elastomer yükleme oranının artması ya da parçacık boyutunun azalması ile birlikte belirgin bir şekilde düşürdüğü görülmüştür. Gözeneklenme ve kayma deformasyonu olmak üzere iki farklı deformasyon modu olduğu vurgulanmıştır. Deformasyon sırasında sır çatlağı görülmemiştir. Partikül boyutu ve ara yüzey adezyonunun karışımların akma gerilmesi ve modül değerine etki etmediği vurgulanmıştır.

Borggreve ve Gaymans'ın (1989), ağırlıkça %10 EPDM içeren PA6 alaşımlarında maleik anhidrit (MA)'nın kırılma davranışı ve alaşımlama prosesi üzerindeki etkisini inceledikleri çalışmalarında, alaşımlara farklı oranlarda MA ve peroksit eklemişler ve Izod darbe testlerinden elde ettikleri sonuçları paylaşmışlardır. MA'nın kullanılması ile EPDM'in PA6 matris içerisindeki dağılımının belirgin bir şekilde geliştiği, T_{GS}'nin azaldığı ve MA'nın PA6'daki amid grupları ile reaksiyona girdiği vurgulanmıştır. Ancak MA'nın %0,13 ila 0,89 aralığında kullanılması durumunda alaşımın özelliklerine belirgin bir etkisi olmadığı da ayrıca not edilmiştir.

Borggreve ve diğ. (1989a) (kauçuğun etkisi ile ilgili kaynakça) tarafından yapılan bir çalışmada ağırlıkça %90 PA6 ve %10 darbe dayanımı sağlayıcı (DDS) katkı maddesi içeren polimer alaşımları çift vidalı ekstrüderde hazırlanmıştır. DDS olarak EPDM, EPM (etilen propilen monomeri), PE, dört farklı poli(eter) ester ve bazı ticari maddeler kullanılmıştır. EPDM, EPM ve PE'yi fonksiyonelleştirmek için MA kullanılmıştır. Çalışmada üretilen numunelerdeki kauçuk konsantrasyonu ağırlıkça %10 ile sınırlandırılmışken MA 0,2 ila 0,9 arasında değişen oranlarda kullanılmıştır. Yapılan testler sonucunda, PA6'nın darbe direncinin ikincil bir faz ile arttırılabileceği, optimum darbe testi sonuçlarının EPM katkılı alaşımlardan elde edildiği ve bunun elastomerin düşük modülünden kaynaklandığı vurgulanmıştır.

Borggreve ve diğ. (1989b), kauçuk türü, yükleme oranı ve partikül boyutunun toklaştırma mekanizmalarından birisi olan gözeneklenme üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmalarında, toklaştırma ajanı olarak farklı partikül boyutları ve yükleme oranlarında EPDM, EPM, Keltaflex®, PE ve iki farklı türde Arnitel® kullanmışlardır. Çekme test sonuçlarına göre, gözeneklenme olayı üzerinde kauçuk

yükleme oranı ve partikül boyutunun etkisi olmadığı, kauçuk türünün ise belirgin bir etkisi olduğu görülmüştür. Diğer bir ifadeyle, kauçuk partikülleri tarafından oluşturulan gerilme yığılmalarının, kavitasyon prosesini etkilemediği açığa çıkmıştır. Ayrıca, çekme testleri esnasında kauçuk taneciklerinin kavitasyonu (kauçuk tanecikleri ile matrisin farklı şekilde deforme olmasından kaynaklanan) sırasında oluşan gerilme (tanecikleri matristen ayırmaya çalışan kuvvet) ile darbe dayanımı arasında açık bir ilişki olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, PA6'nın toklaştırılmasında kauçuk taneciklerinde oluşan kavitasyon gerilmesi ve tanecikler arası mesafenin önemli bir rolü olduğu vurgulanmıştır. Bu çalışma, PA6'nın kauçuk ile toklaştırılması mekanizmalarını açıklaması bakımından önemlidir.

Oshinski ve diğ. (1996)'nin yapmış oldukları bir çalışmada, etilen propilen rastgele (EPR) kopolimer ve stiren etilen bütadien stiren (SEBS) içeren PA6 alaşımlarında, matris molekül ağırlığının kırılma davranışı üzerindeki etkisini incelemek üzere, numunelerin sıcaklığa bağlı olarak Izod darbe dayanımı değerleri ölçülmüştür. Aynı çalışmada ayrıca MA'nın etkisini incelemek üzere MA içeren ve içermeyen karışımların test sonuçları karşılaştırılmıştır. Darbe test sonuçlarına göre, T_{GS}'nin kauçuk partikül boyutuna ve kullanılan kauçuk türüne bağlı olarak değiştiği, kauçuk partikül boyutu azaldıkça ve sabit MA oranı için matrisin molekül ağırlığı arttıkça T_{GS}'nin düştüğü görülmüştür. Ayrıca aynı çalışmada, matris molekül ağırlığının artması ile birlikte artan eriyik viskozitesinin bir sonucu olarak, kauçuk partikül boyutunun azaldığı vurgulanmıştır. Aynı zamanda, sabit partikül boyutu için molekül ağırlığının artması ile T_{GS}'nin düştüğü görülmüş ancak bu duruma bilimsel bir açıklama getirilememiştir.

Wang ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada kauçuk partiküllerinin oryantasyonu ve yük etkisiyle şekil değiştirmesinin, MA ile aşılanmış PA6/EPDM karışımlarının darbe dayanımı üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada üretim yöntemi olarak konvansiyonel enjeksiyon ve dinamik paketleme enjeksiyon kalıplama (dynamic packing injection molding, DPIM) olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır. Konvansiyonel yöntem ile kıyaslandığında karışım oranları için DPIM ile elde edilen numunelerin daha yüksek darbe dayanımına sahip olduğu ve SEM (scanning electron microscope) sonuçlarına göre bu numunelerdeki kauçuk partikül

boyutunun daha küçük olduğu görülmüştür. Bu sonucun, üretim esnasında PA6 ile EPDM arasında oluşuna yüksek kayma gerilmelerinden kaynaklandığı vurgulanmıştır. İki yöntem ile de üretilen numunelerin kristal yapıları kıyaslandığında belirgin bir fark olmadığı görülmüştür. Yapılan çalışmada, DPIM ile üretilen numunelerdeki çatlak ilerleme yönüne dik yönde uzamış yassı kauçuk partiküllerinin çatlak saptırıcı etkisi, tokluk arttırıcı mekanizma olarak gösterilmiştir.

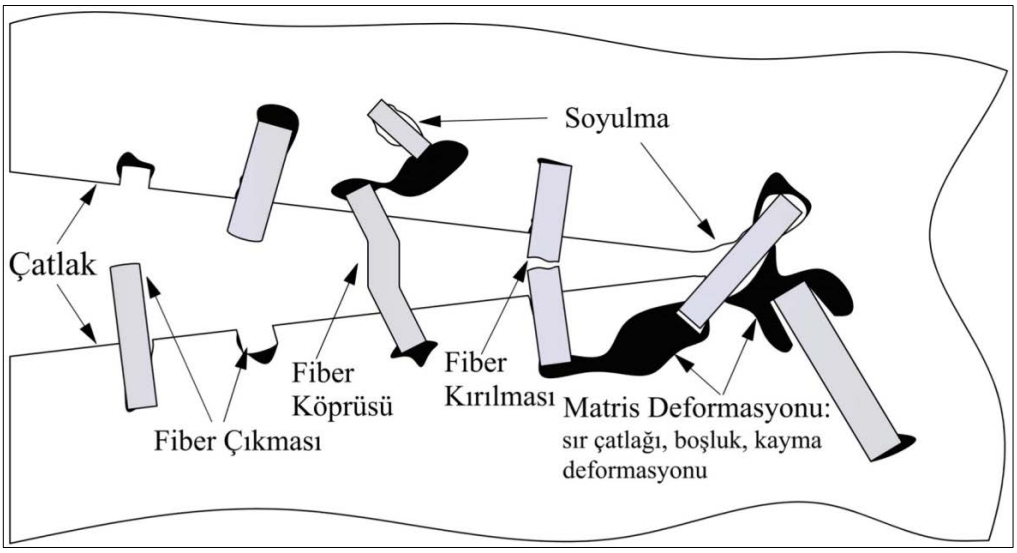
PA6'nın toklaştırılmasıyla ilgili diğer makalelere bakıldığında, bu çalışmaların bir kısmında PA6'nın özelliklerinin amorf PA6 ile kıyaslandığı (Huang ve diğ., 2004) , (Huang ve diğ., 2006) ve bir kısmında ise toklaştırma ajanı olarak kullanılan ABS'nin PA6 ile uyumlaştırılarak toklaştırıcı etkisinin incelendiği (Kudva ve diğ., 1998), (Kitayama ve diğ., 2000) görülmektedir. Ayrıca literatürde, PA6'nın toklaştırılmasında her zaman doğrudan kauçuk değil, bazen PP (Tucker ve diğ., 2000), (Zeng ve diğ., 2002), (Liu ve diğ., 2006), bazen de PE (Kudva ve diğ., 1999), (Vocke ve diğ., 1999), (Liu ve diğ., 2014) kullanıldığı görülmektedir.

Yukarıda değinilen tüm bu çalışmalar, PA6'nın toklaştırılması için kullanılan elastomerik malzeme türlerinin bilinmesi, toklaştırma mekanizmalarının anlaşılması ve mekanik özelliklerden önemli ölçüde kayıp vermeden kullanılabilecek en uygun yükleme oranlarının saptanması açısından önemlidir. Ancak bu çalışmaların hiçbirisinde toklaştırma ajanı olarak Lotader® AX8900 ya da Lotader® 4700 kullanılmamış, kırılma tokluğunun saptanmasında Esas Kırılma İşi (EKİ) ya da J-integral yöntemi uygulanmamıştır. Literatürdeki bu eksikliği gidermek için bu doktora tez çalışması kapsamında toklaştırıcı elastomer olarak iki farklı tür terpolimer (Lotader® AX8900 ve 4700) kullanılmış ve elde edilen PA6/terpolimer alaşımlarının kırılma davranışı EKİ yöntemi ile analiz edilmiştir.

1.1.2. Cam fiber takviyeli PA6 matrisli kompozitler

Kısa cam fiber takviyeli termoplastik polimer matrisli kompozitlerdeki mikro boyuttaki hasar mekanizmaları Şekil 1.4'te şematik olarak sunulmuştur. Bu mekanizmalar matris kaynaklı (sır çatlağı, gözeneklenme, kayma deformasyonu ve matris kırılması) ve fiber kaynaklı (soyulma, fiber çıkması ve fiber kırılması) olmak üzere gruplandırılabilirler. Sürekli fiber takviyeli kompozitler için fiber kaynaklı

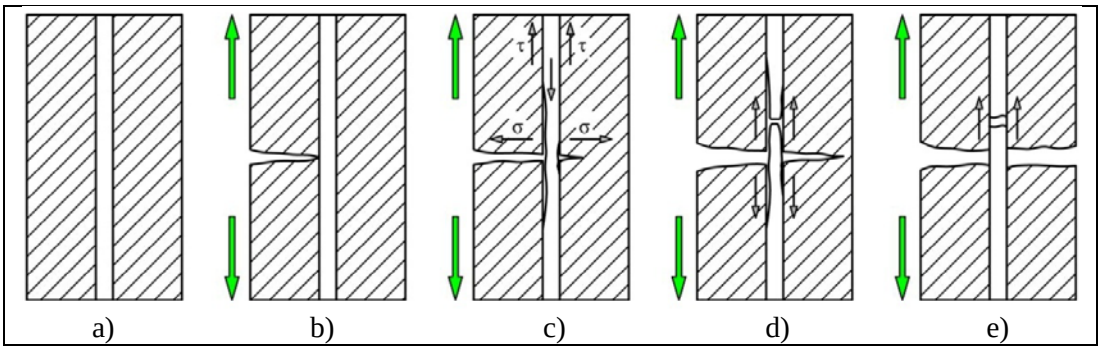
mekanizmalara fiber köprüsü, çoklu fiber kırılması ve fiber kayması mekanizmaları da eklenebilir. Bu mekanizmaların türü ve sırası fiber yönlenmesi ile doğrudan ilişkilidir. Hasar başlangıcı ilk olarak fiberlerin uç noktalarında meydana gelir. Bu noktalardaki yüksek gerilme yığılması nedeniyle matriste sır çatlağı oluşur ve sonucunda fiber yüzeyi boyunca soyulma meydana gelir. Deformasyon esnasında matrisin genelinde düzlem genleme durumu söz konusu iken fiber yüzeylerinde düzlem gerilme hali mevcuttur. Fiber soyulması, çıkması ve kırılması şeklinde ortaya çıkan sır çatlakları matris kaynaklı hasar mekanizmaları ile de birleşerek nihai çatlak güzergâhını belirler (Karger-Kocsis, 1995).



Şekil 1.4. Kısa fiber takviyeli termoplastik malzemeler için hasar mekanizmaları (Karger-Kocsis, 1995)

Şekil 1.4'te verilen bu hasar mekanizmalarının hangi sırayı izleyerek oluştuğu Şekil 1.5'te şematik olarak verilmiştir. Buna göre, çatlak içeren fiber takviyeli bir kompozite uygulanan yük arttırıldığında, çatlak ucundaki fiber ve matrisin farklı şekil değiştirme özellikleri nedeniyle bölgesel gerilmeler oluşacaktır. Bu bölgesel gerilmeler Poisson daralmasını tetikleyerek fiber matris ara yüzeyine dik yönde gerilmelerin meydana gelmesine neden olacak ve sonucunda da fiber soyulması durumu ortaya çıkacaktır (Şekil 1.5c). Fiber matris ara yüzeyinde meydana gelen kayma gerilmesinin nedeni ise fiber ve matrisin farklı modül değerlerine sahip olmasıdır. Bu kayma gerilmeleri nedeniyle soyulma, çatlak düzleminden başka düzlemlere taşınarak ilerleyecek ve bu da çatlağın fiberin ötesine geçerek

büyümesine neden olacaktır. Soyulma gerçekleştikten sonra fiber uygulanan yüke dayanamayarak kırılacak (Şekil 1.5d) ve fiberler, uçlarından geri çekilerek eski çaplarına döneceklerdir. Bu durumdayken yük matris tarafından taşındığından çatlak daha da ilerleyerek kırılmaya neden olacak ve deformasyon devam ederse fiberler bu kırık uçlardan matris dışına çıkacaktır (Şekil 1.5e), (Collyer, 1994).



Şekil 1.5. Fiber takviyeli kompozitlerde çatlak büyüme aşamaları (Collyer, 1994), (Horst ve Spoormaker, 1997)

Özellikle otomotiv sektöründe, hava giriş manifoldu ve radyatör fanı gibi parçaların imalatında kullanılacak olan malzemelerin sürünmeye, elastik şekil değişimine ve uygulanan yüke karşı dayanıklı olması gerekir. PA6 kimyasal direnç, modül ve mukavemet açısından uygun bir mühendislik plastiği olsa da, bu tarz uygulamalarda cam fiberler ile takviye edilerek kullanılması genel kabul görmüş bir yöntemdir. Zira cam fiber ve PA6'nın birlikteliğinde, fiberler modül ve mukavemet artışı sağlarken, PA6 bu fiberleri bir arada tutmakta ve yapıya kimyasal direnç kazandırmaktadır (Fu ve diğ., 2009).

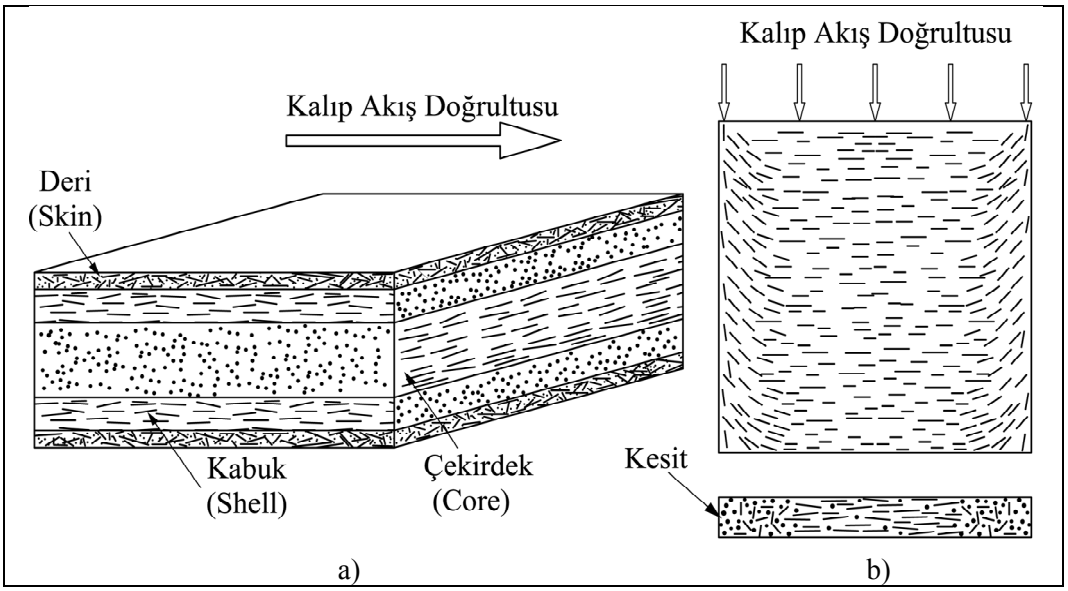
Wang ve diğ.'nin 2002'de yapmış oldukları bir çalışmada, ekstrüzyon ve enjenksiyon ile hazırlanmış olan kısa E-Camı takviyeli PA6 matrisli kompozitlerin mekanik özelliklerinin deformasyon hızı ve test sıcaklığı ile değişimi araştırılmıştır. Yapılan testler sonucunda modül ve çekme dayanımının artan sıcaklık ile azaldığı ve deformasyon hızı ile arttığı görülmüştür. Çalışmada, ekstrüzyon sonucu üretilen malzemelerin anizotropik olduğu ve Ekstrüzyon doğrultusuna dik doğrultuda test edilen numunelerin sıcaklık ve deformasyon hızına olan hassasiyetlerinin daha düşük olduğu görülmüştür.

Güllü ve diğ. (2006), KCF takviyesinin PP ve PA6'nın çentik darbe direnci ve mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla matris içerisine ağırlıkça %15 ve 30 olacak şekilde KCF takviyesi yapmışlardır. Yapılan bu çalışma sonucunda, kompozitin mekanik ve kırılma özelliklerine etki eden en önemli parametrelerin fiber uzunluğu ve fiber yükleme oranı olduğu vurgulanmıştır. Fiber uzunluğunun artması ile birlikte, çekme mukavemeti ve darbe dayanımının arttığı, enjeksiyon hızının artması ile birlikte fiberlerin akış doğrultusuna dik uzanması (fiber yönlenmesi) neticesinde kırılma tokluğunun arttığını ve çekme dayanımının azaldığı saptanmıştır.

Wu ve diğ. (2001), farklı yükleme oranlarında KCF, kısa karbon fiber (KKF) ve kil içeren PA6 matrisli kompozitlerin termal, mekanik ve kırılma özelliklerini incelemişlerdir. Kil takviyesinin KCF'nin etkinliğini arttırdığı ve mekanik özellikleri geliştirdiği görülmüştür. KCF yükleme oranı arttıkça modül ve çekme dayanımının artmasına karşılık, yüzde uzama ve darbe dayanımının azaldığı vurgulanmıştır.

Fiber takviyeli kompozitlerde malzeme özelliklerine etki eden en önemli parametrelerden birisi fiber yönlenmesidir. Fiber yönlenmesi, fiber yükleme oranı kadar proses parametreleri ile de alakalıdır Güllü ve diğ. (2006), (Fu ve diğ., 2009). Literatürde fiber yönlenmesinin araştırıldığı çalışmalar incelenerek aşağıda özetlenmiştir.

Bernasconi ve diğ. (2007) fiber yönlenmesinin KCFT-PA6'nın yorulma dayanımı üzerine etkisini inceledikleri çalışmalarında, ağırlıkça %30 oranında KCF içeren PA6 matrisli kompozitlere mekanik ve yorulma testleri yapmışlardır. Sonuçlar göstermiştir ki, yönlenme açısının artması ile birlikte mekanik özellikler azalmıştır. Kırılma yüzey sonuçları incelendiğinde katmanlı bir yapı ile karşılaşılmış, yüzeye yakın tabakada fiberlerin çoğunun kalıp akış doğrultusuna (mold flow direction, MFD) paralel yönlendiği, ince olan merkez tabakada ise fiberlerin akış doğrultusuna dik yönlendiği görülmüştür.



Şekil 1.6. Enjeksiyon kalıplama ile üretilen bir kompozit malzemede fiber yönlenmesi: a) Kesit boyunca oluşan katmanlar, b) Çekirdek katmanındaki fiber yönlenmesi (Horst ve Spoormaker, 1997), (Gomina ve diğ., 2003)

Horst ve Spoormaker (1997) tarafından yapılan çalışmada da yine fiber yönlenmesinin KFCT-PA6 matrisli kompozitlerin yorulma sonucu kırılma davranışına etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada enjeksiyon ile üretilen numunelerde fiber yönlenmesi oluştuğu yere göre deri (skin), kabuk (shell) ve çekirdek (core) olmak üzere üç kısma ayrılmış, fiber yönlenmesinin en dış katmanda gelişi güzel, kabuk kısmında kalıp akış doğrultusuna paralel ve çekirdek kısmında dik olduğu vurgulanmıştır (Şekil 1.6). Çalışmada ayrıca, çekme numuneleri ile yorulma numunelerinin kırılma davranışı arasında belirgin fark olduğu, çekme durumunda matrisin gevrek hasara uğradığı ve fiberlerde oluşan gerilmenin yalnızca kayma gerilmesi olduğu vurgulanmıştır.

Yukarıda özetlenen çalışmalar, PA6 için uygun KCF yükleme oranının seçilmesi, fiber yönlenmesinin malzeme özellikleri üzerine etkisinin bilinmesi, KCFT-PA6 kompozitlerdeki hasar mekanizmalarının anlaşılması ve fiber-matris ara yüzey yapışmasının öneminin vurgulanması açısından önem arz etmektedir. Ancak bu çalışmaların hiç birisinde, KCFT-PA6 kompozitlerin kırılma tokluğunu arttırmak üzere POSS ya da CBC türü bir katkı maddesi kullanılmamış, yalnızca malzemelerin mekanik özellikleri ve çentik darbe direnci ya da yorulma davranışları incelenmiştir. Literatürdeki bu eksikliği gidermek amacıyla bu doktora tez çalışması kapsamında

KCFT-PA6 kompozitlere uyumlaştırıcı olarak POSS ve CBC katılmıştır. Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama metoduyla üretilen malzemelerin kırılma davranışları EKİ ve J-integral metodu ile analiz edilmiştir.

1.1.3. Cam fiber takviyeli PA6 matrisli kompozitlerin toklaştırılması

Laura ve diğ. (2000), farklı yükleme oranlarında KCF ve MA aşılanmış EPR (EPR-g-MA) içeren PA6 matrisli kompozitlerin İzod darbe dayanımı ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Hem KCF, hem de EPR-g-MA için ağırlıkça %0-20 olacak şekilde 5 farklı yükleme oranı seçmişler, takviye edilmemiş numunelerde EPR oranı arttıkça modül ve akma gerilmesinin azaldığını saptamışlardır. Bu kaybı telafi etmek için EPR içeren PA6'ya KCF takviyesi yapıldığında göreceli olarak hem yüksek modül ve akma dayanımı hem de iyi darbe direncine sahip malzemeler üretilebileceği ifade edilmiştir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda tüm KCF yükleme oranları için kauçuk takviyesi yapılması tokluğu arttırmış, sıcaklık azaldıkça dereceli olarak tokluk düşmüş, sünek malzemelerde olduğu gibi gevrek-sünek kırılma geçişi yaşanmamıştır.

Aynı ekip tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise (Laura ve diğ., 2002) KCF'nin yüzeyi anhidrit, epoksi ve amin ile fonksiyonelleştirilerek kauçukla toklaştırılmış PA6'nın mekanik ve kırılma özelliklerine etkisi incelenmiştir. Kauçuk içermeyen karışımlarda %30 KCFT-PA6 matrisli kompozitlerde kaplama malzemesi türünün belirgin bir fark yaratmadığı görülmüştür. Ancak karışıma %20 EPR eklendiğinde en düşük akma gerilmesi ve İzod darbe dayanımı değerlerinin amin kaplaması ve en yüksek değerlerin ise anhidrit kaplaması ile elde edildiği görülmüştür. Epoksinin ise ortalama bir değer verdiği görülmüştür. Bunun nedeni olarak kaplama malzemelerinin farklı reaktiflik derecesinde olmaları gösterilmiştir. Reaktif olmayan silan (oktil grupları) ile kaplanmış KCF içeren kompozitlerde ise düşük akma ve darbe direnci elde edilmiştir.

2009 yılında Shojaei ve Fereydoon'un yaptıkları bir çalışmada, ağırlıkça %5-20 arasında EPR-g-MA ve yine ağırlıkça %5-20 KCF içeren PA6 matrisli kompozitlerin üretim şartlarının ve katkı oranlarının mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, üretim şartlarının optimizasyonu için Taguchi yöntemi

kullanılmıştır. Test sonuçlarına göre, kauçuk yükleme oranı arttıkça partikül boyutunun düştüğü, mekanik ve kırılma özellikleri üzerinde üretim değişkenlerinin çok az bir etkisi olduğu asıl etkili parametrenin kauçuk partikül boyutu olduğu saptanmıştır. Üretim parametreleri içersinde ise en önemli değişkenin karıştırma sıcaklığı olduğu, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen termal bozunma nedeniyle mekanik özelliklerin düştüğü görülmüştür.

KFC içeren PA6'nın toklaştırılmasıyla ilgili yapılan diğer bir çalışmada (Xie ve diğ., 2007), toklaştırma ajanı olarak SEBS-g-MA (MA aşılanmış SEBS) ve epoksi kullanılmıştır. Kauçuk içermeyen KCFT-PA6 için fiberlerin gelişigüzel dağıldığı, %20 SEBS-g-MA eklendiğinde artan viskozite ile fiberlerin bir miktar akış doğrultusunda yönlendiği ve karışıma %1 epoksi eklendiğine fiberlerin büyük kısmının kalıp akış doğrultusunda yönlendiği görülmüştür. KCFT-PA6'ya SEBS katılması ile kırılganlığın bir miktar düştüğü, epoksinin tek başına katılması ile belirgin bir fark olmadığı ancak SEBS ve epoksinin birlikte katılması ile sinerjik bir etki oluştuğu ve sünekliğin belirgin biçimde arttığı görülmüştür.

Özetlenen bu çalışmalarda, KCFT-PA6 kompozitlerin toklaştırılması için matrisin elastomer ile modifiye edilmesi ya da KCF'nin epoksi, silan ya da amin kaplanarak modifiye edilmesi yoluna gidilmiştir. Kırılma davranışının karakterizasyonu için yalnızca çentik darbe deneyleri uygulanmıştır.

1.1.4. PA6'nın kristalizasyon özellikleri ve dinamik mekanik davranışı

Bu bölümde öncelikle PA6'nın kristalizasyon özelliklerinin incelendiği çalışmalar araştırılmış ve aşağıda bu çalışmalara ait özetler sunulmuştur.

PA6'nın yapısı ve mekanik özellikleri arasındaki ilişkinin incelendiği iki farklı çalışmada (Penel-Pierron ve diğ., 2001a ve 2001b), kristalin yapı ve mekanik özellikler arasındaki ilişki sistematik bir şekilde ele alınmıştır. Bu çalışmalarda PA6'nın baskın kristalin formunun α, β ve γ olduğu durumlar incelenmiş ve camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda kristal formun malzemenin akma dayanımı ve sünekliğini belirgin biçimde etkilediği görülmüştür. Çalışmada, en yüksek akma gerilmesi ve en düşük süneklik değeri α türü kristal yapıdan elde

edilmiştir. En düşük akma dayanımı ve en yüksek süneklik değeri ise γ türü kristal yapıdan elde edilmiştir.

Bureau ve diğ. (2002), PA6'ya ağırlıkça %2 oranında kil takviyesinin mekanik özelliklere etkisini inceledikleri çalışmalarında, basınçlı kalıplama yöntemi ile ürettikleri numunelere diferansiyel taramalı kalorimetre (DTK), Fourier dönüşümlü enfraruj spektroskopisi (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) ve X-ışını kırınım (X-ray diffraction, XRD) testleri yaparak malzemenin kristal yapısını araştırmışlardır. Bu amaçla karşılaştırma yapılacak olan numuneler tavlanmış (annealed) ve su verilmiştir (quenched). Yapılan testler sonucunda, yüksek soğuma hızında düşük kristalinite ve β fazı oluştuğu, normal soğuma hızları için yüksek kristal yapı ve α fazı oluştuğu saptanmıştır. Morfolojik ve mekanik sonuçlar analiz edildiğinde amorf yapının artması ile sünekliğin arttığı ve akma gerilmesinin düştüğü, kristal yapının artması ile de dayanımın belirgin biçimde arttığı ancak sünekliğin azaldığı görülmüştür.

Toklaştırma ajanı olarak MA aşılanmış ABS (ABS-g-MA)'in kullanıldığı bir çalışmada (Shulin ve diğ., 2011) uyumlaştırıcı olarak epoksi kullanılmış ve karışımların kırılma, mekanik ve termal özellikleri incelenmiştir. Ağırlıkça ABS-g-MA oranı %5-35 ve epoksi oranı %1-10 arasında değişecek şekilde farklı kompozisyonlardaki karışımların üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sunulan DTK sonuçlarına göre ABS-g-MA çekirdeklenme ajanı olarak etki etmiş ve PA6'nın kristalizasyon yeteneğini geliştirmiş ayrıca epoksi zincir uzatıcı ajan olarak etki etmiş ve karışımın viskozitesini arttırmıştır. Epoksi katkısının PA6'nın kristalizasyon davranışına olumlu bir etkisi olmamıştır.

KCF ve kil takviyeli PA6'nın kristalizasyon özellikleri 2012'de Şanlı ve diğ. tarafından yapılan bir çalışmaya konu olmuştur. Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri ile üretilen malzemelerde katkı maddesi oranları, ağırlıkça %15 KCF, %15 kil ve %0,5 çekirdeklenme ajanı olacak şekilde seçilmiştir. Çalışmada, artan kil ve KCF katkısı ile PA6'nın kristalinite derecesinin az da olsa azaldığı rapor edilmiştir. Erime piki sıcaklığının ise katkı türü ve yükleme oranından etkilenmeksizin neredeyse aynı kaldığı grafiksel olarak sunulmuştur.

Yukarıda özetlenen çalışmalara ek olarak, literatürde PA6'nın dinamik mekanik analizini konu alan çalışmalar araştırılarak aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

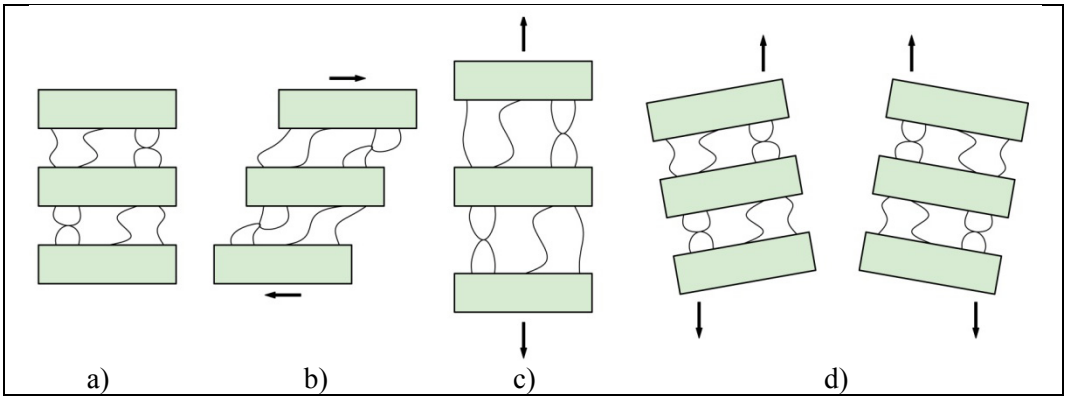
Koszkul ve Kwiatkowski (2006), tavlamanın KCFT-PA6 kompozitlerin dinamik mekanik özelliklerine etkisini incelemek üzere yaptıkları çalışmada, ağırlıkça %10, 30 ve 50 oranında KCF içeren kompozit malzemelere Dinamik Mekanik Analiz (DMA) testleri yapmışlardır. Test sonuçlarına göre KCF oranı arttıkça depo modülü artmış ve sönümleme faktörü değeri azalmıştır. Isıl işlem görmüş kompozitlerde ise hem depo modülünün hem de sönümleme faktörünün arttığı vurgulanmıştır.

Karsli ve Aytac (2013), karbon fiber (KF) uzunluğu ve yükleme oranının PA6'nın mekanik, termal ve morfolojik özellikleri üzerine etkisini inceledikleri çalışmalarında ağırlıkça %0-20 arasında KF içeren PA6 matrisli kompozitleri üretmek için ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama metotlarını kullanmışlardır. Yapılan termal test sonuçlarına göre, KF yükleme oranının PA6'nın erime sıcaklığı (T_m) ve T_g üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı görülmüş ancak artan yükleme oranı ile birlikte kristalizasyon derecesinin azaldığı saptanmıştır. Ayrıca DMA sonuçlarına göre artan KF yükleme oranı ile kompozitlerin depo modülü ve kayıp modülü değerlerinin arttığı görülmüştür.

Farklı oranlardaki kil takviyesinin PA6'nın bariyer ve termal özelliklerine etkisini konu alan bir çalışmada Allafi ve Pascall (2013) yaptıkları testler sonucunda, katkı maddesi yükleme oranının artması ile birlikte T_m ve erime entalpisinin azaldığını, kristalizasyon sıcaklığı ve depo modülü değerinin arttığını saptamışlardır.

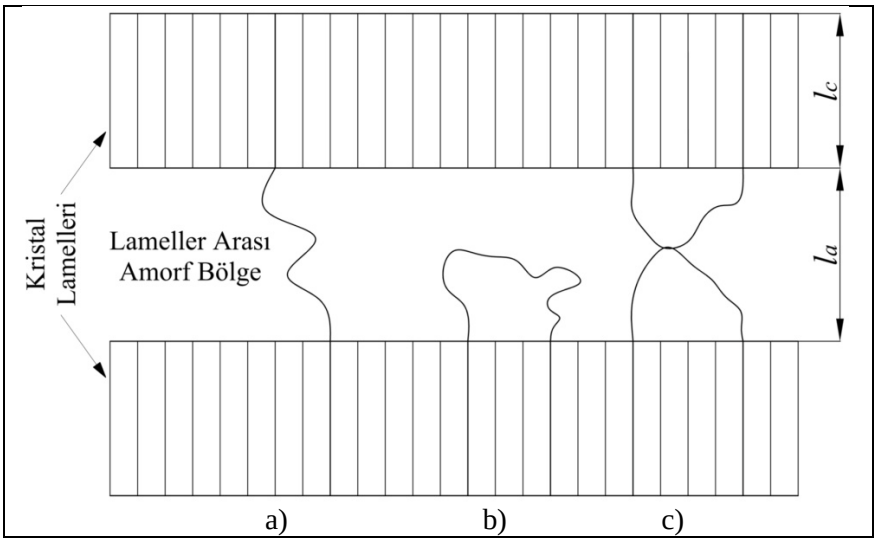
1.1.5. PA6'nın moleküler yapısının modifiye edilmesi

PA6 yarı kristalin bir malzemedir. Yarı kristalin malzemeler hem kristal hem de amorf yapılar içerir. Kristalinite oranı kimyasal yapının yanı sıra malzemenin soğuma hızına bağlı olarak da değişir. Malzeme hızlı bir şekilde soğutulduğunda kristalinite oranı azalır. Kristalinite oranı malzemenin özelliklerini önemli derecede etkiler. Yarı kristalin polimer malzemelerde kristalinite oranının artması ile birlikte sertlik, modül, dayanım, abrazyon direnci, kalıpta büzülme, yoğunluk ve opaklık artar. Bunun yanında, süneklik ve kopma uzaması değerleri azalır (Goss, 2010).



Şekil 1.7. Yarı kristalin polimerler için muhtemel deformasyon mekanizmaları: a) Deformasyon yok, b) Kristal lamelleri arasında kayma, c) Lamellerin birbirinden ayrılması, d) Eksantrik yükleme sonucu dönme (Kausch ve diğ., 1999)

Ancak yarı kristalin polimerlerde malzeme özelliklerine etki eden tek parametre kristalinite oranı değildir, kristal bölgeler arasındaki moleküler bağlar (tie molecules) da malzeme özelliklerine belirgin biçimde etki eder. Şekil 1.7'de görüldüğü üzere yarı kristalin polimerlerin deformasyonu bu bağlar ile doğrudan ilişkilidir. Kovalent bağlardan oluşması gereken bu bağlar, zayıf hidrojen ya da van der Waals bağları biçimindeyse kristalin bölgeler birbiri üzerinden kolayca kayar veya gerilme etkisiyle birbirlerinden ayrılır ve bu da malzemede makroskobik mertebede bir kırılganlık meydana getirir. Dolayısıyla kristal düzlemler arasındaki bağlar yavaş çatlak ilerleme direncinin bir ölçüsü olarak malzemenin tokluğunu belirler. Diğer taraftan bu bağların formu da mekanik özellikler üzerinde etkin bir rol oynar. Kristal bölgeler arasındaki bağlar karmaşık zincirler şeklinde meydana gelirse bu zincirler arasında ek bağlar oluşacağı ve zincirleri çözmek için ek bir enerji harcanacağı düşünüldüğünde malzemenin kırılma tokluğunun ve mekanik özelliklerinin artmasını beklemek yanlış olmaz. Bu durum Şekil 1.8'de şematik olarak verilmiştir. Buradaki l_c ve l_a sırasıyla kristal ve amorf bölgenin kalınlığıdır. Sonuç olarak yarı kristalin bir malzeme olan PA6'nın moleküler yapısının modifiye edilmesi kırılma tokluğunun gelişmesine katkı sağlayabilir (Bartczak, 2005), (Seguela, 2005).



Şekil 1.8. Yarı kristalin polimerlerde kristalizasyon sonrası amorf zincirler için üç farklı durum: a) Bağ molekülü, b) Gevşek ilmek, c) Birbirine dolanmış gevşek ilmekler (Seguela, 2005)

Bu bölümde, PA6'nın mekanik ve termal özelliklerine, zincir uzatıcı katkı maddelerinin etkinsinin incelendiği çalışmalar araştırılmış ve özetlenmiştir.

Buccella ve diğ. 2013'te yayımlanan çalışmalarında eriyik harmanlama ve enjeksiyon kalıplama yöntemleri ile ürettikleri, CBC ve 1,3 fenilenbisoksazolin (PBO) içeren PA6'nın termo-mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmanın reoloji test sonuçlarına göre zincir uzatıcı miktarının artması ile birlikte karışımların viskozitesinin arttığı, buna karşın ekstrüderde yüksek sıcaklıkta bekleme süresi arttıkça viskozitenin azaldığı tespit edilmiştir. Çalışmanın dikkat çeken tarafı katkı maddesi oranlarının çok düşük seçilmiş olması (ağırlıkça maksimum %0,4) buna rağmen zincir uzatıcı ilavesi ile mekanik özelliklerde belirgin değişimler meydana gelmesidir. Termal test sonuçlarına göre CBC ve PBO oranı arttıkça PA6'nın kristalizasyon oranı azalmıştır. Çekme test sonuçlarına göre katkı maddelerinin ilavesi ile birlikte PA6'nın kopma uzamasında belirgin bir artış meydana gelmiş gibi görünse de bu çalışmada kullanılan PA6'nın düşük kopma uzamasına sahip olması dikkat çekici bir husustur. Son olarak bu çalışmada, CBC'nin PA6'nın amino ve karboksilik son gruplarına işlevsellik kazandırmak suretiyle bir ya da daha fazla zinciri bağlayarak PA6'nın molekül ağırlığını arttırdığı vurgulanmıştır.

Aynı ekibin yapmış olduğu diğer bir çalışmada (Buccella ve diğ., 2014) ise yine zincir uzatıcı olarak CBC kullanılmış ve CBC yükleme oranının PA6'nın reolojik, termal ve mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. CBC yükleme oranı ağırlıkça maksimum %0,4 olarak seçilmiş olsa da mekanik testler sonucunda CBC oranı arttıkça PA6'nın hem akma mukavemeti hem de kopma uzamasının geliştiği görülmüştür. Çalışmada CBC'nin PA6 ile iki farklı şekilde reaksiyona girdiğinin ve bu reaksiyonların karıştırma sıcaklığı ile doğrudan ilişkili olduğunun altı çizilmiştir. Ayrıca yine bu çalışma da CBC yükleme oranının artması ile birlikte PA6'nın kristalizasyon oranının azaldığı vurgulanmıştır.

Loontjens (2003) tarafından yayımlanan bir çalışmada, alışılmış polimerlerin özelliklerinin CBC kullanılarak modifiye edilebileceği, viskozite ve mekanik özelliklerinin arttırılabileceği ifade edilmiştir. Bu çalışmada PA6'nın viskozitesinin artan CBC yükleme oranı ile lineer olarak arttığı vurgulanmıştır. Ayrıca aynı çalışmada CBC ve alkol kullanılarak karmaşık ekipmanlara ve zararlı kimyasallara ihtiyaç duyulmadan polimer sentezlenebileceği ileri sürülmüştür.

PA6'nın moleküler yapısını modifiye etmek üzere CBC'nin kullanıldığı bu çalışmaların ortak noktası, PA6'nın takviyesiz olması, CBC oranının düşük tutulması (%1'in altında) ve malzemelerin yalnızca mekanik ve termal özelliklerinin incelenmiş olmasıdır. Yapılan bu tez çalışmasında ise PA6 ve KCFT-PA6 kompozitlerde CBC'nin kırılma davranışı üzerindeki etkisi EKİ ve J-integral yöntemi ile incelenmiştir.

1.1.6. POSS katkısının PA6'nın özelliklerine etkisi

Literatürde PA6'nın POSS ile modifikasyonunu konu alan sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda PA6'nın yanmazlık özelliği (Dasari ve diğ., 2009), sentezi (Ramasundaram ve Kim, 2007), PA6/POSS kompozitlerde yüzey özellikleri (Zhou ve diğ., 2013), silika takviyeli PA6/POSS kompozitlerde dağılım ve yüzey özellikleri (Zhou ve diğ., 2011) ve PA6/POSS kompozitlerin termo-reolojik özellikleri (Andrade ve diğ., 2014) incelenmiş, cam ya da karbon fiber türü bir takviye ediciden ziyade takviyesiz PA6, kil içeren ve grafit oksit içeren kompozitlerdeki POSS etkileşimi vurgulanmış ve kırılma tokluğuna değinilmemiştir.

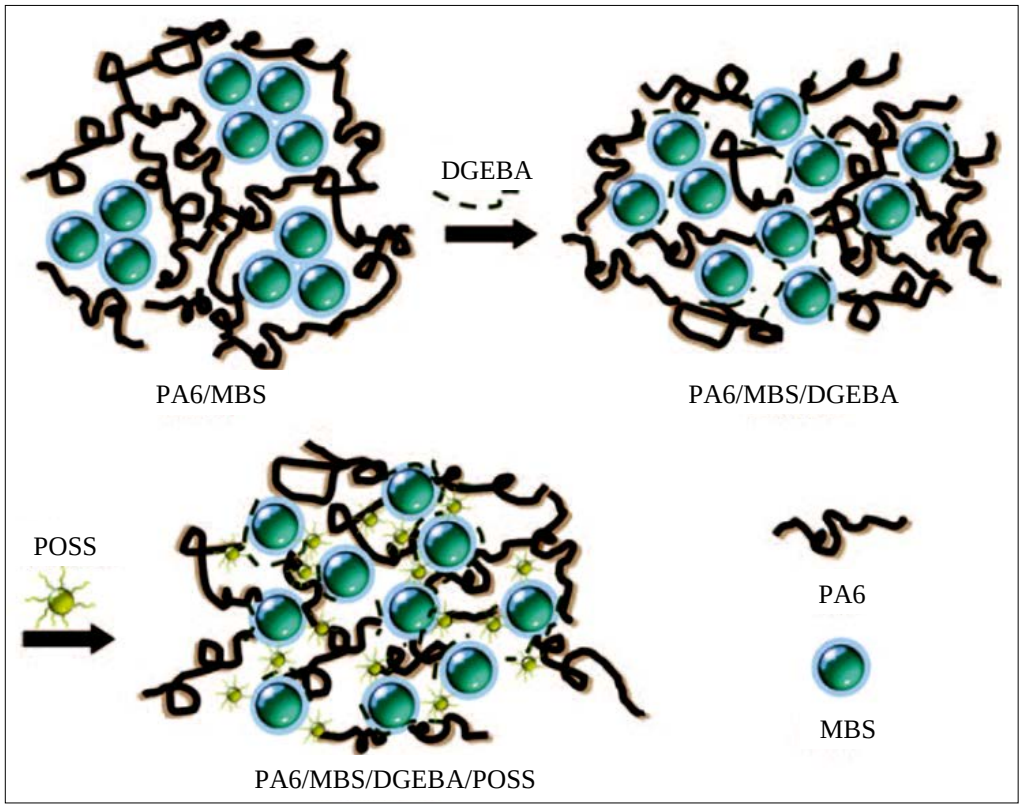
Bunun yanında, POSS'un mekanik özelliklere etkisi, POSS-PA6 etkileşimi ve en uygun POSS yükleme oranının belirlenmesi açısından dikkate alınması gereken çalışmalar incelenerek aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

Lim ve diğ. (2012) yapmış oldukları çalışmada, aminopropilisobütil-POSS, aminopropilisooktil-POSS ve aminopropilfenil-POSS olmak üzere, üç farklı POSS türünün farklı yükleme oranları için PA6'nın özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Yapılan testlerin sonuçlarına bakıldığında, tüm POSS türlerinin PA6'nın çekme dayanımı, modül ve kopma uzaması özelliklerini geliştirdiği ve ağırlıkça %5 yükleme oranı için maksimum özelliklerin elde edildiği görülmektedir. Çalışmada kullanılan POSS türleri kıyaslandığında ise aminopropilisobütil-POSS'un PA6 için en uyumlu tür olduğu görülmektedir.

Aminopropilisobütil-POSS'un PA6'nın özelliklerine etkisinin incelendiği bir diğer çalışmada (Milliman ve diğ., 2012), ağırlıkça %2,5-10 arasında değişen oranlarda POSS kullanılmış ve test sonuçları rapor edilmiştir. Mekanik test sonuçlarına göre POSS yükleme oranı arttıkça modül ve çekme dayanımı değerleri kademeli olarak azalırken, kopma uzaması değerinde keskin bir düşüş meydana gelmiştir. DTK sonuçlarına bakıldığında POSS katkısının PA6'nın kristalizasyon derecesine ve erime davranışına (belirgin bir camsı geçiş sıcaklığı olmadığına işaret edilerek) neredeyse etkisi olmadığına dikkat çekilmiştir. Bu veriler ve SEM görüntülerindeki yetersiz POSS dağılımı (kümelenme meydana gelmiş) gerçeğine işaret edilerek bu POSS türünün PA6 ile yeterli kimyasal etkileşime girmediği sonucu çıkarılmıştır.

PA6'da kauçukla toklaştırma, POSS içeriği ve uyumlaştırıcının kırılma tokluğu üzerindeki etkinsini incelemesi bakımından Ding ve diğ. (2012) tarafından yapılan çalışma önem arz etmektedir. Bu çalışmada toklaştırma ajanı olarak PA6'ya ağırlıkça %20 metakrilat-bütadien-stiren (MBS), uyumlaştırıcı olarak %2 diglisidil eter bisfenol A (DGEBA) ve %1 epoksi POSS katılmıştır. Uyumlaştırıcı katılması ile kauçuk ile matris arasındaki kimyasal etkileşimin arttığı ve bu sayede özelliklerin iyileştiği, ayrıca uyumlaştırıcının zincir karmaşıklığını arttırarak enerji absorbsiyonunu arttırdığı vurgulanmıştır (Şekil 1.9). Diğer taraftan POSS katılması ile viskozitenin düştüğü, POSS'un zincirler arası yağlayıcı gibi işlev görerek proses

kolaylaştırıcı gibi davrandığının ve çatlak ucunda körelme etkisi yaparak tokluk artışı sağladığının altı çizilmiştir. POSS'un asıl etkisi ise kauçuk partikül boyutunun azalmasına ve dağılımının artmasına yardım ederek tokluğu dolaylı olarak arttırması şeklinde açıklanmıştır.



Şekil 1.9. Elastomer, uyumlaştırıcı ve POSS içeren PA6 için tahmini dağılım mekanizması (Ding ve diğ., 2012)

Baldi ve diğ. (2006)'nin yapmış olduğu çalışmada üç farklı yükleme oranında POSS içeren PA6 sentezlenmiş ve malzemelerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada sunulan test sonuçlarına göre, POSS katkısı ile PA6'nın modülü düşmüş, çekme dayanımı ve kopma uzaması artmıştır. Ayrıca DTK sonuçlarına bakıldığında POSS katkısı ile birlikte PA6'nın kristalizasyon derecesinin azaldığı görülmektedir.

Jeziórska ve diğ. (2011), yapmış oldukları bir çalışmada, farklı oranlarda oktakisdimetilsiloksiglisidoksipropilokta POSS içeren PA6 matrisli kompozitleri eriyik harmanlama yöntemi ile üretmişlerdir. Mekanik testler ve kırılma testleri sonucunda, POSS takviyesinin PA6'nın darbe dayanımı ve kopma uzamasını (katkısız PA6 için %20 olan) arttırdığı görülmüştür. Mekanik özelliklerdeki bu

artışın nedeni olarak, matris ve POSS arasında oluşan kimyasal bağlanma gösterilmiştir. Malzemelere uygulanan DMA testleri sonucunda, artan POSS yükleme oranı ile birlikte E' değerinin bir yere kadar arttığı sonra azaldığı gösterilmiştir. Çalışmada malzemelerin E'' değerlerine değinilmemiş, artan POSS yükleme oranı ile birlikte tan δ için pik yüksekliğinin ve sıcaklığının arttığı grafiksel olarak sunulmuştur. DTK sonuçlarına göre, POSS katkısı ile birlikte PA6'nın camsı geçiş sıcaklığında belirgin bir artış meydana gelmiş, erime sıcaklığı neredeyse aynı kalmış, düşük POSS yükleme oranları için kristalizasyon derecesi ise az da olsa artmıştır.

Yukarıda özetlenen bu çalışmalar PA6 için en uygun POSS yükleme oranının seçilmesi açısından önemlidir. Bu çalışmaların hiçbirisinde G-POSS kullanılmamıştır.

1.1.7. PA6'nın kırılma davranışı

Düşük sıcaklıklarda ve yüksek deformasyon hızlarında çentik hassasiyeti ve gevrek kırılma davranışı sergileyen PA6, oda sıcaklığında yoğun bir plastik deformasyon sonrası belirgin bir akma göstererek sünek biçimde hasara uğrar. Bu nedenle PA6'nın kırılma tokluğunu incelemek üzere uygun kırılma mekaniği yaklaşımları ve test metotlarını benimsemek gerekmektedir. EKİ ve J-integral bu metotlardan bazılarıdır. Bu bölümde öncelikle literatürde EKİ metodu kullanılarak PA6'nın kırılma davranışının karakterize edildiği çalışmalar araştırılmış ve bu çalışmalarından bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Yamakawa ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada numune kalınlığı, üretim şartları ve deney koşullarının PA6'nın kırılma davranışı üzerindeki etkisi EKİ metodu ile incelenmiştir. Buna göre enjeksiyon ve basınçlı kalıplama ile üretilmiş, çentik açılmış ve çentik ucu keskinletilmiş (pre-cracked) numuneler farklı deformasyon hızlarında test edilmiş ve sonuçlar analiz edilmiştir. Çalışmada sunulan EKİ sonuçları incelendiğinde PA6'nın tokluğunun test değişkenlerinden belirgin bir şekilde etkilendiği ve 1,6 kJ/m^2'den 65,7 kJ/m^2'ye kadar geniş bir aralıkta değiştiği görülmektedir. Basınçlı kalıplama ile üretilen numunelerin kırılma tokluğu değeri, enjeksiyon kalıplama ile üretilenlerden daha yüksek ve çentik ucu keskinletilmiş

numunelerin keskinletilmemişlerden daha düşük olacak şekilde bulunmuştur. Ayrıca çalışmanın sonuçları incelendiğinde test hızı, numune kalınlığı ve kırılma tokluğu arasında lineer bir ilişki olmadığı görülmektedir.

K-reçine (yüksek oranda stiren içeren stiren bütadien kopolimeri) ile alaşımlamak suretiyle PA6'nın çentik hassasiyetini gidermek ve dolayısıyla tokluğunu arttırmak üzere yapılan bir çalışmada (Jing ve diğ., 2006), eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanana PA6/K-reçine karışımlarına ağırlıkça %10, 30, 50, 70 ve 90 oranında K-reçine ilave edilmiştir. Darbe test sonuçlarına göre K-reçine içeriği ağırlıkça %50 olduğunda maksimum darbe dayanımı değeri elde edilmiştir. Çalışmada dört farklı çentik uzunluğu seçilerek hazırlanan çift kenardan çentikli çekme-ÇKÇÇ (double edge nothced tension-DENT) numunelerine EKİ metodu uygulanmıştır. ÇKÇÇ numunelere ait yük-uzama (F-x) eğrilerine bakıldığında, özellikle ağırlıkça %30, 50 ve 70 oranında K-reçine içeren karışımların kopma uzaması değerlerinde çok belirgin bir artış olduğu görülmüştür. EKİ sonuçlarına bakıldığında katkısız PA6 için kırılma tokluğu değerinin çok düşük (yaklaşık 4 kJ/m^2) olduğu ancak K-reçine katkısı ile bu değerin yaklaşık 300 kJ/m^2'ye yükseldiği görülmektedir.

Huang ve Paul (2006) tarafından yapılan çalışmada, kauçukla toklaştırılmış amorf poliamit (a-PA) ve PA6'nın mekanik ve kırılma özellikleri karşılaştırmalı olarak araştırılmıştır. Bu çalışmada kauçuk oranı ağırlıkça %20 olarak sabit tutulmuş, kırılma tokluğu ölçümleri için Izod darbe deneyleri, EKİ deneyleri ve lineer elastik kırılma mekaniği (LEKM) deneyleri yapılmıştır. Yapılan testlerin sonuçları karışımların kırılma davranışlarının test sıcaklığı, numune geometrisi, karışım oranı ve morfoloji (kauçuk partikül boyutu ve dağılımı) ile doğrudan ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Darbe testi sonuçlarından, a-PA'nın daha düşük bir T_{GS} ve daha yüksek darbe dayanımı değeri verdiği görülmektedir. Yazarlar, tokluk artışının asıl nedeninin kauçuk partiküllerinin kavitasyonu olduğunu, matriste sır çatlakları ve şiddetli bir akma (shear yielding) meydana geldikten sonra kırılmanın meydana geldiğini vurgulamışlardır. Bu çalışma, PA6'da KT mekanizmasını açıklaması açısından önemlidir. LEKM test sonuçlarına göre her iki polimer için de kritik enerji salıverme oranı G_{IC}, kauçuk yükleme oranı arttıkça artmış, partikül boyutu arttıkça azalmıştır. EKİ sonuçlarına bakıldığında ise a-PA'nın PA6'ya göre oda sıcaklığında

daha yüksek bir esas olmayan kırılma işi değeri verdiği ancak daha düşük bir esas kırılma işi değeri verdiği ifade edilmiştir. Çalışmada, farklı yöntemlerle ile hesaplanan kırılma tokluğu değerleri birbiriyle karşılaştırılmamıştır. PA6'nın EKİ metodu ile hesaplanan kırılma tokluğu değerinin çok düşük olduğu görülmektedir.

Okada ve diğ. 2000 yılında yaptıkları çalışmalarında EPR-g-MA ile toklaştırılmış PA6'dan enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmiş olan tek kenardan çentikli eğme numunelerine-TKÇE (single edge notched bending-SENB) EKİ metodu uygulamışlardır. Karışımlarda kauçuk yükleme oranı ağırlıkça %20 ile sınırlandırılmıştır. Bu çalışmada MA oranını değiştirmek suretiyle kauçuk partikül boyutu kontrol edilerek kırılma tokluğu üzerindeki etkisi izlenmiştir. Darbeli yüklemeye maruz bırakılan TKÇE numunelerin EKİ analizi sonucunda spesifik plastik deformasyon işi teriminin partikül boyutu, kalınlık ve üretim şartlarına spesifik esas kırılma işi teriminden daha hassas olduğu vurgulanmıştır.

Kayano ve diğ. (1998), matris moleküler ağırlığının ve kauçuk partikül boyutunun PA6'nın kırılma davranışına etkisini incelemek üzere yaptıkları çalışmada, yüksek ve düşük olmak üzere iki farklı molekül ağırlığına sahip PA6 matris içerisine ağırlıkça %20 yükleme oranında SEBS-g-MA ve EPR-g-MA takviyesi yapmışlardır. Bu çalışmada, tokluk arttırıcı mekanizma olarak matris plastik deformasyonu ve bunun kaynağı olarak kauçuk kavitasyonu gösterilmiştir. Düşük molekül ağrılıklı PA6 ile aynı tokluk değerine sahip olsa da yüksek molekül ağırlıklı PA6'nın kauçuk takviyesi ile tokluğunun belirgin biçimde artması, kauçuk partiküllerinin yüksek molekül ağırlıklı matris içerisinde daha kolay kavitasyona uğramalarına bağlanmıştır.

Fu ve diğ. (2011), tek aşamalı ve iki aşamalı olmak üzere iki farklı üretim süreci sonunda elde edilen nano $CaCO_3$ (kalsiyum karbonat), MA aşılanmış EPDM (EPDM-g-MA) ve PA6 üçlü alaşımlarında, mikro yapılarının kırılma tokluğu üzerine etkisini EKİ metodu ile incelemişlerdir. Tek aşamalı süreçte tüm bileşenler aynı anda karıştırılmıştır. İki aşamalı süreçte ise önce $CaCO_3$ ile EPDM-g-MA karıştırılarak ön karışım hazırlanmış ve daha sonra bu karışım PA6'ya eklenmiştir. Tek aşamalı süreç ile elde edilen karışımlarda katkı maddeleri gelişigüzel ayrışmış dağılım sergiledikleri için kırılma tokluğu değerleri belirgin biçimde daha düşük çıkmıştır.

Çalışmada ayrıca akma öncesi ve sonrası kırılma işi terimleri ayrı ayrı analiz edilmiş, iki aşamalı süreç ile üretilen karışımların akma sonrası kırılma işi terimi daha yüksek olacak şekilde bulunmuştur. Bu sonuç SEM analizi ile ortaya konan daha belirgin lifçik (fibrillation) oluşumu durumu ile örtüşmektedir.

Haloysit nanotüp (HNT) yükleme oranının PA6'nın mekanik, termal, viskoelastik ve kırılma özelliklerine etkisini konu alan bir çalışmada (Prashantha ve diğ., 2011) ağırlıkça %2, 4 ve 6 oranında HNT içeren kompozitler eriyik harmanlama yöntemi ile üretilmiş ve kırılma tokluğu tayini için EKİ metodu kullanılmıştır. Çalışmada sunulan DTK sonuçlarına göre, PA6 matris içerisindeki HNT çekirdeklenme ajanı gibi davranarak kristalizasyon derecesini ve sıcaklığını arttırmıştır. Ancak HNT yükleme oranının DTK sonuçları üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı görülmüştür. DMA sonuçlarına bakıldığında ise HNT takviyesi ile depo modülü ve T_g'nin arttığı görülmüştür. Kırılma ve mekanik test sonuçları birlikte incelendiğinde göze çarpan en şaşırtıcı sonuç ağırlıkça %2 ve 4 yükleme oranları için HNT takviyesi ile birlikte kopma uzamasında bir değişiklik olmaksızın mukavemetin ve tokluğun artmasıdır.

Yapmış oldukları çalışmada Ching ve diğ. (2003), KCF yükleme oranının kauçukla toklaştırılmış PA6'nın darbeli ve statik yük altındaki kırılma davranışına etkisini EKİ metodu ile analiz etmişlerdir. Toklaştırma ajanı olarak ağırlıkça %20 SEBS/SEBS-g-MA kullanılan bu çalışmada, KCF yükleme oranı %10, 20 ve 30 olarak seçmiştir. Statik yük altındaki EKİ sonuçlarına göre, KCF içeren karışımlar çok düşük plastik deformasyon işi ile kırılmaya uğramış olsalar da ağırlıkça %10 KCF takviyesi için tokluk artışı meydana gelmiştir. %10 KCF içeriği matrisin enerji absorbsiyonunu çok şiddeti bir şekilde etkilemeden fiber soyulması (debonding), kırılması ve çıkması (pull out) gibi fiber esaslı toklaştırma mekanizmalarını harekete geçirdiği için karışımın tokluğunu arttırmıştır. Ancak darbeli yükleme durumunda matris gevrek kırıldığı için tokluk artışı fiber esaslı olduğundan KCF yükleme oranı arttıkça karışımın tokluğu artmıştır.

KCFT-PA6 matrisli kompozitlerde KT'nin etkisinin incelendiği bir çalışmada (Laura ve diğ., 2001), darbeli yüke maruz TKÇE tipi numunelere EKİ analizi yapılmıştır. Çalışmada sırasıyla ağırlıkça %5-20 arasında değişen oranlarda EPR-g-MA ve %10-

20 arasında değişen oranlarda KCF kullanılmıştır. Çalışmada sunulan kırılma test sonuçlarına bakıldığında, kauçuk içermeyen KCFT-PA6 kompozitlerin kırılma davranışını karakterize etmek üzere EKİ metodu yetersiz kalmıştır (gevrek kırılma davranışı sergiledikleri için). %15 KCF içeren PA6 için kritik bir kauçuk yükleme oranından sonra sünek kırılma davranışının ortaya çıktığı EKİ metodu ile ortaya konmuştur. Ayrıca %20 kauçuk içeren PA6 kompozitler için KCF oranı arttıkça kırılma tokluğunun arttığı vurgulanmıştır.

Laura ve diğ. (2003), tarafından yapılan bir başka çalışmada ise kauçuk türü ve partikül boyutunun KCFT-PA6 kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada ağırlıkça %15 KCF kullanılmış, toklaştırma ajanı olarak ağırlıkça %20 EPR/EPR-g-MA ve SEBS/SEBS-g-MA kullanılmış ve MA aşılanmış EPR ya da SEBS'in oranını değiştirmek suretiyle de kauçuk partikül boyutu kontrol edilmiştir. Üretilen malzemelerin hem darbe dayanımları hem de EKİ metodu kullanılarak kırılma tokluğu değerleri tayin edilmiştir. EKİ metodu için üç nokta eğme testleri yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda, karışımlara KCF eklendiğinde artan viskozite nedeniyle kauçuk partikül boyutunun azaldığı görülmüştür. KCF'siz karışımlarda en yüksek tokluk değerini SEBS'li karışımlar verirken, KCF içeren karışımlarda en iyi tokluk EPR'li karışımlardan elde edilmiştir.

Literatürde PA6'nın kırılma tokluğunun J-integral metodu ile incelendiği çalışmalar araştırılmış ve bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

PA6 ve çok düşük yoğunluklu polietilen (ÇDYPE) alaşımlarının fiziksel ve mekanik özelliklerinin araştırdıkları çalışmalarında Lazzeri ve diğ. (1999), karışımların kırılma tokluğunu saptamak üzere J-integral yöntemini kullanmışlardır. Çalışmada sunulan sonuçlara göre PA6'nın J-integral yöntemi ile hesaplanan kırılma tokluğu (çatlak başlama direnci) değeri 0,95 kJ/m^2'dir. PA6'ya %20 oranında ÇDYPE katıldığında kırılma tokluğu artmakta, uyumlaştırıcı olarak MA kullanıldığında ise 11 kJ/m^2'ye çıkmaktadır.

Lim ve diğ. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, organokil ve MA aşılanmış polietilen-okten elastomer (POE-g-MA) yükleme oranının PA6'nın kırılma davranışı üzerine etkisi J-integral metodu ile analiz edilmiştir. Ağırlıkça %5 organokil içeren

PA6 için kırılma tokluğu değerinin %10 elastomer yükleme oranında belirgin biçimde arttığı ancak bundan sonraki yükleme oranları için neredeyse aynı kaldığı, ağırlıkça %30 elastomer içeren PA6'nın kırılma tokluğu değerinin ise organokil katkısı ile lineer olarak azaldığı saptanmıştır. Katkısız PA6'nın kırılma tokluğu değeri yaklaşık 8 kJ/m^2 olarak tayin edilmiştir.

Kauçukla toklaştırılmış kil katkılı PA6 kompozitlerin darbeli yük etkisi altındaki kırılma davranışının J-integral metodu ile analiz edildiği bir çalışmada (Kelnar ve diğ., 2006), PA6'ya toplam katkı maddesi oranı ağırlıkça maksimum %12 olacak şekilde kil (Cloisite 30B) ve etil-metil akrilat kopolimeri katılmıştır. Test sonuçlarına göre katkısız PA6 için kırılma tokluğu değeri 5 kJ/m^2 bulunmuştur. Kil ve kauçuk takviyesi ile modülde hafif bir azalma olmasına karşın kırılma dayanımında belirgin bir artış (yaklaşık üç kat) elde edilmiştir.

Chiou ve diğ. (2001), PA6/PPE (polifenilen eter) karışımlarının kırılma davranışına kauçuk takviyesinin etkisini inceledikleri çalışmalarında, kırılma davranışı karakterizasyonu için hem LEKM hem de EPKM (elastik plastik kırılma mekaniği) yöntemlerini uygulamışlardır. Çalışmada, J-integral yönteminin pratikte uygulanışına yönelik olarak farklı yaklaşımlar karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. LEKM mekaniği test yöntemleri ile hesaplanan kırılma tokluğu değerleri kırılgan davranış sergileyen karışımların kırılma tokluğunu hesaplamak üzere yeterli bulunmuş, bu değerlerin numune kalınlığından etkilenmediği saptanmış ve elastomer oranının artması ile tokluğun arttığı vurgulanmıştır. Sünek karışımların J-integral ile karakterizasyonunda farklı yaklaşımların uygulanmasında farklı sonuçlar elde edildiğine işaret edilerek, çatlak körelme çizgisini dikkate alırken yeni bir yaklaşımın uygulanabileceğini göstermişlerdir.

Kroll ve diğ. (2013), ağırlıkça %40 KCFT-PA6 matrisli kompozitlerin darbeli yük etkisi altındaki kırılma davranışına nem içeriğinin, test sıcaklığının ve elastomer katkısının etkisini J-integral yöntemi ile incelemişleridir. Test sonuçlarına göre, nem içeriğinin camsı geçiş sıcaklığını belirgin biçimde etkilediği ve mekanik özellikleri düşürdüğü görülmüştür. Ayrıca elastomer katkısının T_{GS}'yi düşürdüğü gözlenmiştir. Oda sıcaklığında test edilen kauçuk içermeyen %40 KCFT-PA6 matrisli

kompozitlerin kırılma tokluğu değeri 17,6 kJ/m^2 olarak bulunmuştur. Bu değer aynı ekibin yapmış olduğu çalışmada (Nase ve diğ., 2009) sunulan %30 KCFT-PA6 matrisli kompozitlere ait kırılma tokluğu değerinin çok üzerindedir.

Ağırlıkça %35 oranında KCFT-PA6 matrisli kompozitlerde nem içeriğinin mekanik ve kırılma özelliklerini araştıran Ferreño ve ekibi (2011), malzemelerin kırılma tokluğunu araştırmak üzere hem lineer elastik kırılma mekaniği, LEKM, hem de EPKM, yöntemlerini kullanılmışlardır. Yapılan testler sonucunda, nem oranın artması ile birlikte mekanik özelliklerin ve kopma uzamasının arttığı, bir nevi malzemenin yumuşadığı görülmüştür. Sonlu elemanlar analizi metodu ile elde edilen J-Δa eğrilerine göre nem oranı arttıkça malzemenin kırılma tokluğu değeri artmıştır. Bu eğrilerden, nem içeriği %0 olan PA6 için kırılma tokluğu değerinin yaklaşık 12 kJ/m^2 olduğu görülmektedir.

Gomina ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışma KCFT-PA6 matrisli kompozitlerin kauçukla toklaştırılması ve kırılma davranışının J-integral metoduyla analiz edilmesi açısından önemli bir yayındır. Yapılan bu çalışmada, ağırlıkça %1-30 arasında değişen oranlarda KCF ve %8-20 arasında değişen oranlarda kauçuk kullanılmıştır. Çalışmanın sonuç kısmında, yüksek fiber-matris ara yüzeyinin yüksek mekanik özellikler kazandırdığı, düşük yükleme oranlarında dahi elastomer katkısının kırılma tokluğunu arttırdığı ve fiber takviyesinin düşük yükleme oranları için bile modülü arttırırken kırılma tokluğunu azalttığı vurgulanmıştır. Çalışmada katkısız PA6'nın kırılma tokluğu değeri 6 kJ/m^2 olarak verilmiş, kauçuk içermeyen fiber takviyeli karışımlar için herhangi bir sayısal değer sunulmamıştır.

PA6'nın kırılma davranışının irdelendiği literatür özeti kısmındaki çalışmalara bakıldığında, katkısız PA6 için hem EKİ, hem de J-integral yöntemine göre ortak bir kırılma tokluğu değerinin olmadığı görülmektedir. Bu durum, malzemelerin farklı üreticilerden tedarik edilmesi, farklı üretim proseslerinin ya da proses şartlarının seçilmesi, farklı test prosedürlerinin uygulanması vb. gibi birçok farklı etkenden kaynaklanmaktadır. Özetlenen bu çalışmaların hiçbirisinde CBC, G-POSS ya da Lotader türü terpolimer içeren PA6'nın ya da KCFT-PA6'nın kırılma davranışı EKİ ya da J-integral metodu ile incelenmemiştir.

1.2. Bu Çalışmanın Özgünlüğü

İlk ticari termoplastik mühendislik malzemelerinden birisi olan PA6, cazip özellikleri nedeniyle başta otomotiv sektörü olmak üzere birçok endüstriyel alanda, katkısız ya da cam fiberlerle takviye edilmek suretiyle, yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ancak önceki bölümlerde de değinildiği üzere, çentikle zayıflatılması halinde bu malzemenin en büyük dezavantajı düşük kırılma tokluğudur. Mühendislik uygulamalarında kullanılan bir malzemenin, düşük kırılma tokluğu nedeniyle ani hasara uğraması, parça değişimi sırasında sarf edilen işçilik ve enerji, yeni parça maliyeti, ortaya çıkan atıklar nedeniyle beliren çevre sorunları gibi olumsuz etkileri nedeniyle üzerinde çalışılması ve giderilmesi gereken önemli bir mühendislik problemidir. Diğer bir ifadeyle, malzemelerin kırılma davranışlarının anlaşılması ve iyileştirilmesi, kullanım ömürlerinin uzatılması yolunu açarak ekonomik faydaların yanında ekolojik fayda da sağlayacaktır. Bu sebeple, bu çalışmanın amacı, KCFT ya da takviyesiz PA6'nın mekanik özelliklerinden ödün vermeden kırılma tokluğunu iyileştirmek ve kullanım alanını genişletmek olarak belirlenmiştir. Bu amaçla, literatürdeki örnekleri de dikkate alınarak, PA6'nın moleküler yapısının modifiye edilmesi, matris içerisinde ikincil bir elastomerik faz oluşturulması ve KCFT-PA6 matrisli kompozitlerde fiber matris etkileşiminin arttırılması şeklinde üç farklı yaklaşım benimsenmiş ve çalışma planı bu eksende kurgulanmıştır.

Bu çalışmada, literatürdeki çalışmalardan farklı olmak üzere ilk kez, PA6'nın kırılma tokluğunun, bir terpolimer olan Lotader takviyesi ile arttırılabileceği EKİ metodu ile analiz edilerek ortaya konmuştur. Yine literatürden farklı olmak üzere bu çalışmada ilk defa KCFT-PA6'nın kırılma tokluğunu arttırmak üzere POSS ve CBC kullanılmış ve bu kompozitlerin kırılma davranışı EKİ metodu ile tayin edilmiştir. Ayrıca literatürden farklı olarak ilk kez KCFT-PA6'nın kırılma tokluğu J-integral metodu ile tayin edilmiştir.

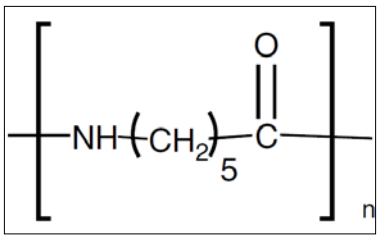
Diğer taraftan çalışmanın konusu olan matris malzemesinin endüstride çok yaygın kullanılıyor olması ve tüm üretimlerin konvansiyonel yöntemler ile gerçekleştirilmiş olması, endüstride faaliyet gösteren ilgili kuruluşların bu yeni kompozisyonları seri üretim koşullarında kolayca üretebilmesine imkân sağlamaktadır.

1.3. Çalışmada Kullanılan Malzemeler

1.3.1. Poliamit 6

Bazı özel mühendislik uygulamaları için ön plana çıkan ve büyük bir bölümü tekstil endüstrisinde iplik formunda kullanılmakta olan poliamitler 1930'lardan bu yana ticari olarak üretilen en eski plastik malzemelerden birisidir. Bu grubun ilk üyesi olan Poliamit 6,6 (PA6,6) ilk kez 1935 yılında, Carothers ve ekibi tarafından kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu ürününün ticari olarak üretilmesi ve iplik formuna getirilmesi ise ilk kez 1939'da DuPont Company tarafından gerçekleştirilmiştir. II. Dünya Savaşı yıllarına tekabül etmesi ve paraşüt yapımında alternatif bir malzeme olarak kullanılması nedeniyle Amerikalılar tarafından ürüne Nylon (now you lose old nippon) ismi verilmiştir. İlk döküm Poliamit DuPont tarafından 1941 yılında piyasaya sürülmüş olsa da 1950'lere kadar önemi anlaşılamamış ve kullanımı yaygınlaşmamıştır (Brydson, 1999), (Ram, 1997). DuPont'un patent almasının hemen ardından alman kimyagerler tarafından yapılan çalışmalar sonuç vermiş, 1939 yılında ω-aminokaproik asit kullanılarak ve 1946 yılında da kaprolaktam kullanılarak PA6 ilk kez sentezlenmiştir. PA6 ticari olarak ilk kez 1954 yılında Allied Chemical Company tarafından piyasaya sürülmüştür (Chanda ve Roy, 2006), (Melton ve diğ., 2011).

Poliamitler yüksek modül, mukavemet, darbe dayanımı, düşük sürtünme katsayısı ve abrazyon direncine sahip kristal yapılı polimer malzemelerdir. Özellikleri geniş bir aralıkta değişen bu malzemelerin tamamı ana zincirlerinde amid bağı (−CONH−) içerirler. Poliamitlerin genel yapısı Şekil 1.10'da sunulmuştur.



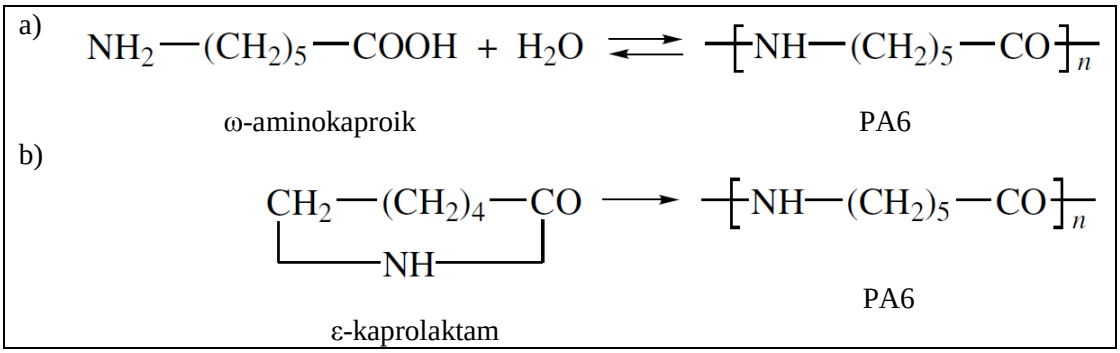
Şekil 1.10. Poliamitlerin genel yapısı (Harper, 1999)

Poliamitlerin polimerizasyonu için beş temel yöntem vardır;

1) Bir diamin ile bir dikarboksilik asitin kimyasal tepkimesi,
2) Uygun bir aminoasitin kondenzasyonu,
3) Laktamın halka açılması,
4) Bir diamin ile bir diasit klorürün kimyasal tepkimesi,
5) Bir diizosiyanatın bir dikarboksilik asit ile tepkimesi (Baker ve Mead, 2002), (Brydson, 1999).

Poliamitler monomerlerinde bulunan karbon atomu sayısına göre isimlendirilirler. Diğer taraftan amid bağları arasındaki karbon sayısı da poliamitin özelliklerini belirler. Eğer yalnızca bir monomer (laktam ya da amino asit) kullanılıyorsa poliamit tek bir sayı ile ifade edilir (PA6 ya da PA12 gibi). Eğer iki farklı monomer kullanılıyorsa poliamit iki sayı ile ifade edilir (PA 6,6 ya da PA 6,12 gibi). Buradaki ilk sayı kullanılan diamindeki karbon atomu sayısını, ikinci sayı ise diasitteki karbon atomu sayısını ifade eder (Baker ve Mead, 2002), (Harper, 1999).

PA6'nın polimerizasyonu için ω-aminokaproik asit ve ε-kaprolaktam kullanılabilir (Şekil 1.11). Ancak saflaştırma ve elde etme işleminin daha kolay olması nedeniyle üreticiler tarafından ε-kaprolaktam tercih edilmektedir (Kumar ve Gupta, 2003), (Brydson, 1999).



Şekil 1.11. PA6'nın polimerizasyonu: a) ω-aminokaproik kullanılarak, b) ε-kaprolaktam kullanılarak (Kumar ve Gupta, 2003)

PA6'nın bazı karakteristik özellikleri şu şekildedir;

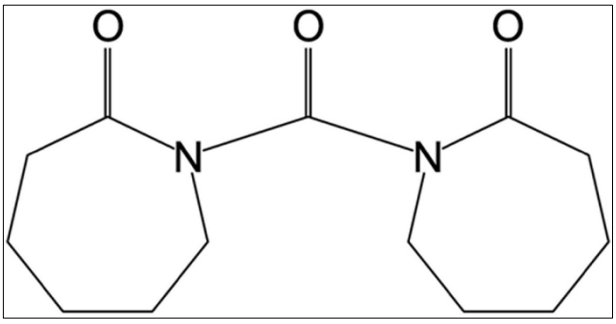
- Dengeli mekanik özellikler,
- Yağlara ve kimyasallara karşı üstün dayanım,
- Yüksek aşınma ve abrazyon direnci,
- Alevlenmeme özelliği,
- Uzun süre yüksek sıcaklık dayanımı (maksimum çalışma sıcaklığı, 80-150 ºC),
- Cam fiber ya da diğer malzemeler ile takviye edildiğinde yüksek modül ve dayanım,
- Düşük benzin geçirgenliği ve yüksek gaz bariyeri özelliği,
- Takviyeli durumda bile yüksek yüzey düzgünlüğü,
- Yüksek nem absorbsiyonu,
- Güçlü asit ve bazlara karşı düşük kimyasal direnç (McKeen, 2014).

PA6'nın özelliklerini belirgin biçimde etkileyen kristalizasyon miktarı (sferülit miktarı ve boyutu) genellikle üretim koşulları tarafından belirlenir. Kalıplama yoluyla üretilen PA6'nın yavaş soğutulması ve ardından tavlanması durumunda kristalinite oranı %50-60 civarında olurken, hızlı soğutulmuş ince cidarlı bir geometride bu oran %10'a kadar düşmektedir. Sferülitlerin küçük boyutlu olması daha uniform bir yapıya neden olacağından çekme dayanımı, abrazyon direnci ve sertliğin artmasına, kopma uzamasının ve darbe direncinin azalmasına yol açacaktır. Malzemenin nem absorbsiyonu amorf bölgede gerçekleştiğinden kristalinite oranı arttıkça nem absorbsiyonu azalacak ve daha stabil malzeme özellikleri elde edilecektir (Chanda ve Roy, 2006).

PA 6'nın tekstil sektörü dışındaki başlıca kullanım alanları; dişli çarklar, rulmanlar, tesisat malzemeleri, elektrik anahtarları, bobinler, konektörler, spor ekipmanları, gıda ambalajlama malzemeleri, balıkçılık (misine), gıda saklama kapları, kablo yalıtım malzemeleri, güç üniteleri kafes sistemi, tekerlekli sandalye tekerleri, otomotivde soğutma fanları ve diğer kaput altı parçalardır (Mark, 1999).

1.3.2. Karbonil bis(1-kaprolaktam)

CBC, 115 ºC erime sıcaklığına sahip, ticari olarak piyasada beyaz toz şeklinde bulunabilen, poliamit ve poli (etilen tereftalat) gibi polikondenzasyon tepkimesi ile üretilen polimerlerin reaktif ekstrüzyon sürecinde molekül ağırlığını arttırmak üzere kullanılan, doğrusal yapılı bir kimyasaldır. CBC'nin farklı polimerlerle tepkimeye girme süresi farklıdır. Örneğin CBC'nin poliamitlerin amino son grupları (−CNH−) ile yaptığı zincir uzatma reaksiyonu bir dakika içerisinde gerçekleşirken poliesterlerin hidroksil son gruplarıyla reaksiyona girmesi üç dakikayı bulmaktadır. Bunun nedeni amino grupların hidroksil gruplardan daha reaktif olmasıdır. CBC'nin PA6'daki amit (−CONH−) grubuyla reaksiyona girmesi ise söz konusu değildir. Bunun yanı sıra bağlanma ajanı olarak da kullanılabilen CBC'nin moleküler yapısı Şekil 1.12'de verilmiştir (Karslı Yılmaz, 2014), (Loontjens, 2005).

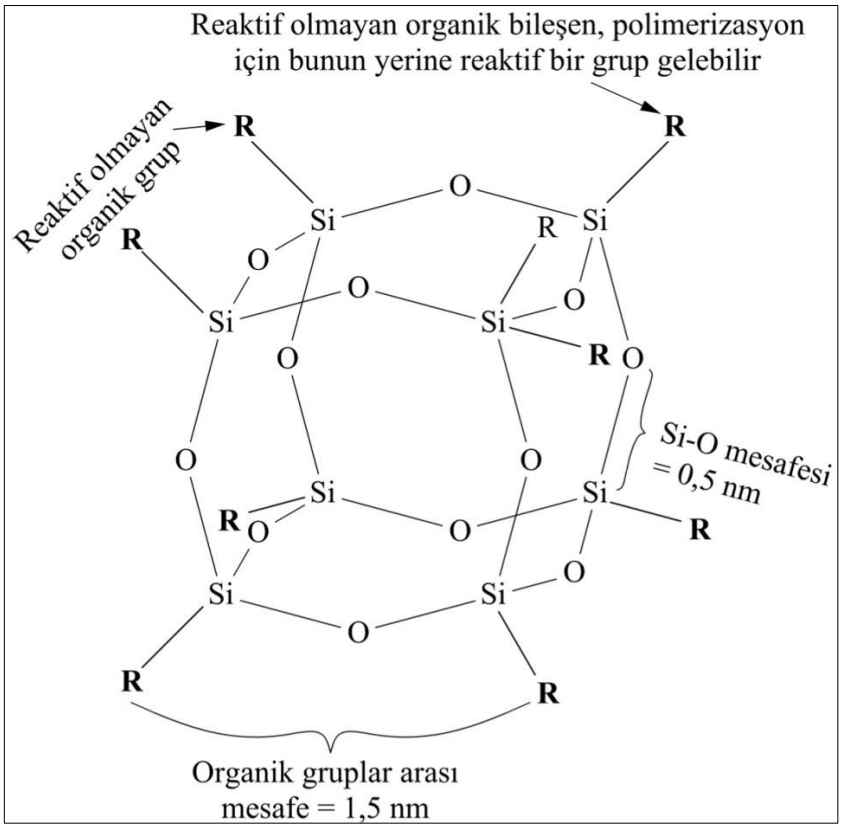


Şekil 1.12. CBC'nin kimyasal yapısı (Scheirs ve Long, 2003)

1.3.3. Polihedral oligomerik silseskuiokzan

Son yıllarda polimerlerin takviye edilmesi konusunun bu kadar ilgi çekmesinin nedeni, spesifik mekanik özelliklere sahip takviye maddelerinin çok az miktarda kullanılması durumunda dahi basit üretim yöntemleri ile son ürünün mekanik, bariyer, elektriksel ve termal özelliklerinde belirgin bir artış elde edilebilmesidir. Mikro ya da nano boyutta katkı maddelerinin kullanılması, yüzey/kütle oranının artması ile yüzey etkileşiminin geliştirilmesine neden olacağından takviyenin etkinliği artacak ve özellik artışı daha belirgin olacaktır. Diğer bir ifadeyle katkı maddesi boyutları ne kadar küçülürse ara yüzey etkileşimi o derece büyük olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda özellikle nanokompozitlere olan ilgi artmıştır.

Ancak katkı maddesi boyutunun nano boyuta inmesi ile yüzey enerjisinin etkisi daha baskın hale gelmekte ve toplam yüzey alanını azaltabilmek için katkı maddeleri topaklanma eğilimi sergilemektedirler. Nanokompozitlerde katkı maddesi olarak farklı boyut ve oranlarda silika, karbon nanotüp ve POSS kullanılmak suretiyle mekanik, termal ve fizikokimyasal özelliklerde belirgin bir artış sağlanmaktadır. Özellikle POSS kullanılarak elde edilen nanokompozitlere bakıldığında ise yanmazlık gerektiren uygulamalar ve yüksek sıcaklık uygulamaları için yüksek performanslı malzemelerin üretiminin mümkün olduğu görülmektedir (Andrade ve diğ., 2014), (Kuo ve Chang, 2011).



Şekil 1.13. POSS molekülünün kafes yapısı (URL-1, 2014)

POSS, nano yapılı polihedral silikon-oksijen iskeletten (ya da kafesten) meydana gelen hibrit (inorganik-organik) bir malzemedir. Bu iskeletin kapalı formülü $(SiO_{1,5})_n$ şeklindedir ve organik bileşeni simgeleyen n, 4'ten büyük olmak üzere, çoğunlukla 8'dir (Baldi ve diğ., 2006). Organik bileşen hidrokarbon ya da fonksiyonel bir grup olabilir. Esasen POSS'un matrise uyumluluğunun ölçütü bu organik bileşendir. Bu gruplar, alkiller, olefinler, alkoller, esterler, anhidritler, asitler, aminler, imidler,

epoksiler, tioller, sülfonatlar, floroalkiller, silanoller ve siloksitler olabilir (URL-1, 2014). Dolayısıyla iskeletin köşelerinde konumlanmış olan Si atomlarında farklı türde organik bileşenler bağlanabileceğinden geniş bir POSS çeşitliliği söz konusudur (Şekil 1.13). POSS molekülleri 1,5 nm çapında ve yaklaşık 1000 Da moleküler ağırlıktadır. Bu sebeple POSS molekülleri neredeyse birçok polimer zincirin de moleküler boyutlarına eşittir (Feher ve diğ., 2000).

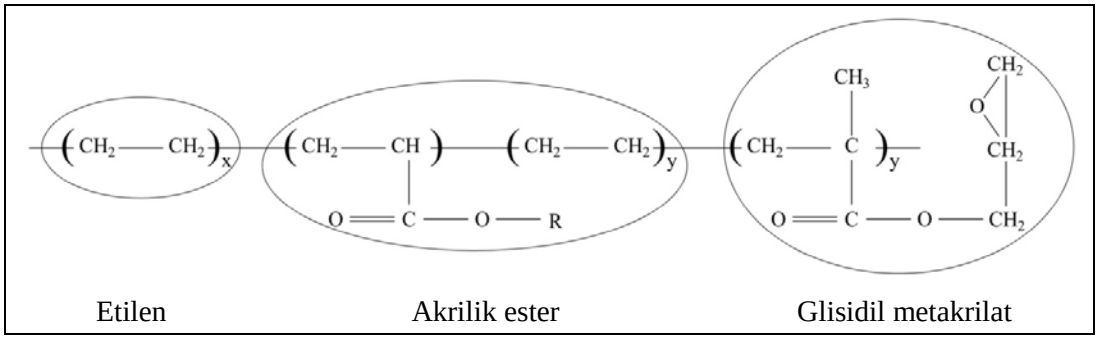
Evrensel kabul görmüş optimum bir POSS yükleme oranı bulunmamakla birlikte POSS'un polimerlerde katalizörler ya da yüzey modifikasyon ajanı olarak kullanımı genellikle ağırlıkça %1 seviyesinin altındadır. Ancak bazı uygulamalar için bu oran %50 seviyelerine kadar çıkmaktadır. Takviye edici ya modifiye edici (dispersant) ajan olarak POSS genelde ağırlıkça %1-10 arasında kullanılmaktadır. Termoplastikler için POSS'un yaygın kullanım oranı %0,5-10 arasında olmaktadır (URL-1, 2014), (Li ve diğ., 2001).

POSS'un silika kısmı inert ve sert iken etrafındaki organik grup matrisle etkileşime girerek işlenebilirliği kolaylaştırır. Bu nedenle POSS hibrit malzeme sınıfına girer. POSS'u diğer dolgu maddelerinden ayıran ne önemli üstünlüğü budur. Ayrıca diğer dolgu maddeleri matris içerisinde topaklanma eğilimi gösterirken matrisle uyumlu olan POSS çözünerek performans arttırıcı etkide bulunur. POSS'un polimerde çözünebilmesi için polimerin polaritesine uygun yan gruplar içermesi gerekmektedir. Yanlış seçim POSS ve matris arasında faz ayrılmasına neden olacaktır (URL-1, 2014), (Kodal ve Ozkoc, 2013).

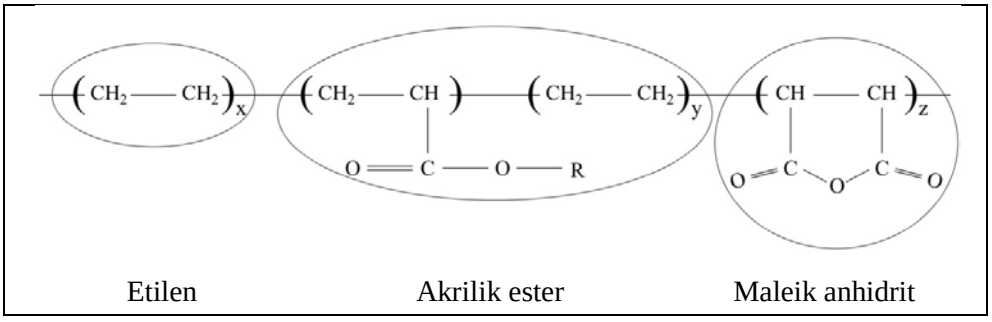
1.3.4. Etilen - akrilik ester - glisidil metakrilat ve etilen - akrilik ester - maleik anhidrit terpolimerleri

Polimerler makro molekül denilen binlerce hatta milyonlarca atom içeren moleküllerden meydana gelirler. Bu makro moleküller ise monomer adı verilen, zincir içerisinde tekrar eden, küçük moleküllerin birbirlerine bağlanması ile oluşur. Yani polimerleri büyük binalar olarak tasvir edersek, monomerleri bu binaları oluşturan tuğlalar olarak düşünebilir (Chanda ve Roy, 2009). Polimerler, iki farklı monomer kullanılarak elde edilmiş ise kopolimer, üç farklı monomer kullanılarak elde edilmiş ise terpolimer (üçlü polimer) adını alırlar (Cheremisinoff, 1996).

Lotader® AX8900, etilen, akrilik ester ve glisidil metakrilat (GMA)'nın yüksek basınç otoklav prosesi ile sentezlenmesinden oluşan rastgele bir terpolimerdir. Şekil 1.14'te Lotader® AX8900'ün basitleştirilmiş kimyasal yapısı verilmiştir. Buradaki etilen malzemeye esneklik, akrilik ester termal kararlılık, esneklik ve polarite, GMA ise matris ile uyumlaştırma kabiliyeti kazandırır. Akrilik ester miktarının artması kristalinitenin azalmasına ve darbe direncinin artmasına neden olur. Diğer taraftan GMA ise matrisle etkileşimi (OH, COOH ve NH_2 gruplar ile reaksiyona girerek aşılama yapmak gibi) arttırarak elastomer taneciklerinin yapıya homojen dağılmasına katkıda bulunur. Lotader® AX8900'ün kullanımına bakıldığında ise tek başına kullanımının yanında özellikle başka bir elastomer ile kullanıldığında elastomer taneciklerinin matris içerisindeki dağılımını arttırmak ve boyutunu küçültmek suretiyle KT'nin verimini arttırdığı görülmektedir (Scheirs ve Long, 2003), (URL-2, 2014).



Şekil 1.14. Lotader® AX8900'ün kimyasal yapısı (Scheirs ve Long, 2003)



Şekil 1.15. Lotader® AX4700'ün kimyasal yapısı (URL-3, 2014)

Şekil 1.15'de Lotader® 4700'ün kimyasal yapısı verilmiştir. Lotader® 4700, etilen, akrilik ester ve maleik anhidrit monomerlerinin yüksek basınç otoklav prosesi ile polimerizasyonundan üretilen rastgele bir üçlü terpolimerdir. Etilen ve akrilik ester

Lotader® AX8900'de olduğu gibi yapıya tokluk kazandırır. MA ise özellikle poliamitlerin amin grubu ile etkileşime girerek aşılama ve yapıya homojen dağılma özellikleri kazandırır (URL-2, 2014).

Lotader® rastgele üçlü polimerleri MA ya da epoksit (GMA) gibi fonksiyonel gruplar içeren reaktif bir poliolefin'dir. Bu malzemeler çok iyi yapışma özelliği sergiledikleri için birçok polimer ile uyumlu olacak şekilde, özellikle baskılı filmler gibi zor yüzeylere ekstrüzyon ile kaplama yapılmasında, paketleme endüstrisinde kullanılan çok tabakalı ambalajlarda, boru hattı kaplamalarında, kablo kaplamalarında ve sıcakta eriyen yapıştırıcılar gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bunun yanında Lotader® rastgele üçlü polimerleri elektronik ve otomotiv sektörlerinde kullanılan poliamit ve polyester gibi mühendislik polimerlerinin darbe dayanımını arttırmak amacıyla yaygın biçimde kullanılmaktadır (URL-2, 2014).

1.3.5. Kısa cam fiber

Metaller ile karşılaştırıldığında plastik malzemelerin bazı dezavantajları olduğu görülmektedir;

- Düşük modül ve çekme dayanımı,
- Yüksek nem absorbsiyonu ve genleşme katsayısı nedeniyle boyutsal kararsızlık,
- Düşük darbe dayanımı,
- Düşük maksimum işletme sıcaklığı,
- Düşük sürünme dayanımı,
- Düşük sertlik ve çizilme dayanımı.

Bu dezavantajları minimize etmek için polimerlerin takviye edilmesi yaygın uygulanan bir yöntemdir. Tüm takviyeli termoplastikler ve takviye malzemeleri dikkate alındığında en önemli gruplardan birinin cam takviyeli poliamitler olduğunu, cam takviyesinin ise fiber ya da boncuk formunda olduğu görülmektedir(Brydson, 1999).

Camın takviye malzemesi olarak bu denli yaygın kullanılmasının nedeni yüksek maliyet/performans oranına sahip olmasıdır. Yeterli mekanik özelliklere sahip olsa da cam fiberler, karbon fiberler ile kıyaslandığında düşük modül ve çekme

dayanımına sahiptirler. Kimyasal içerik ve geometrik şekil olarak birçok farklı türü bulunan camın, termoset ve termoplastik matrisli kompozitler içerisinde en çok kullanılan türü fiber formundaki E-camıdır. E-camı en ucuz cam türüdür. Bir malzemenin fiber formundaki mekanik performansı kütle formuna kıyasla çok daha yüksektir. Örneğin cam fiberin laboratuar şartlarındaki çekme dayanımı 7 GPa iken, ticari fiberlerin çekme dayanımı 2,8-4,8 GPa arasında değişmektedir. Oysaki plaka formundaki camın çekme dayanımı 7 MPa olmaktadır. İşte bu nedenle takviye malzemesi olarak kullanılan cam matris içerisine fiber formunda katılmaktadır (Rosato ve Rosato, 2004). Ana zinciri silika (SiO_2)'dan oluşan cam fiberler çeşitli oksit bileşenler içeren amorf bir malzemedir. Cam fiberler silika kumu, kireçtaşı, borik asit ve az miktarda diğer malzemeler (kil, kömür ve kalsiyum floriti) kullanılarak elde edilirler (Campell, 2004).

Matrise cam fiber takviyesi yapılması ile dayanım, modül, sertlik ve sürünme dayanımında belirgin bir artış elde edilmektedir. Cam fiber takviyeli poliamitler takviyesizlere kıyasla üç kat daha yüksek bir sürünme dayanımı sergilemektedirler. Ancak takviyesiz durumda tok olan ve sünek kırılma davranışı gösteren poliamitler cam fiber takviyesi ile gevrekleşmektedirler. Diğer taraftan cam fiber takviyeli poliamitlerin çentik hassasiyetinin azalması işletme şartlarındaki kullanımını geliştirmektedir (Brydson, 1999).

Kimyasal yapısına göre cam (Tablo 1.1), farklı isimlerle anılmaktadır;

- A-camı (Alkali); yüksek miktarda alkali içeren orijinal bir cam fiber türüdür. Kimyasal bileşimi pencere camı ile aynı olan bu cam türünün takviye malzemesi olarak kullanımı gün geçtikçe azalmakta ve yerine diğer cam türleri tercih edilmektedir.
- E-camı (Elektrik); kalsiyum alumino-borosilikat bileşimidir. Düşük alkali içeriğine sahip bu malzeme A-camından daha mukavimdir. Takviye amacıyla kullanılan cam türleri içerisinde en çok tercih edilen cam budur. Yüksek çekme/basma dayanımı, yüksek modül ve iyi elektriksel özelliklere sahip olan bu malzemenin maliyeti göreceli olarak düşük olmasına rağmen darbe dayanımı da düşüktür. E-camının özel bir türü olan E-CR camı ise kimyasal dayanımın önemli olduğu (özellikle korozyon direnci) uygulamalar için geliştirilmiştir.

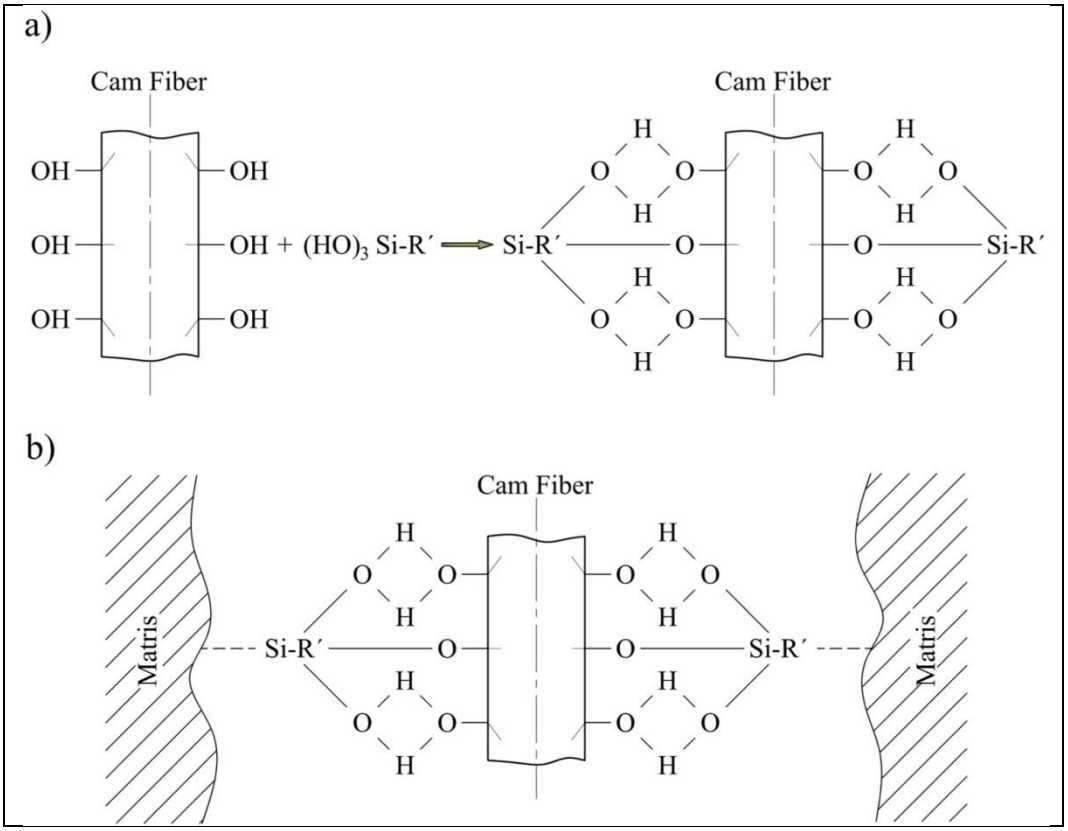
- C-camı (Kimya); kimyasallara karşı üstün dayanımı olan bu malzeme yüzey uygulamaları için tercih edilir.
- D-camı (Dielektirik); üstün yalıtım özelliklerine sahip olan bu malzeme özellikle elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır.
- R ve S-camı; havacılık ve savunma sanayindeki yüksek performanslı uygulamalar için talebi karşılamak üzere (yüksek dayanım ve modül) geliştirilmiş olan bu malzemeler farklı kimyasal bileşimlere sahiptir. Yüzey alanlarını arttırmak üzere bu fiberler daha ince (küçük çap) olacak şekilde kullanılırlar. Bu suretle matris fiber ara yüzey yapılma kabiliyeti arttırılmış olur. S-camı Amerika'da, R-camı ise Avrupa'da geliştirilmiştir. Bu malzemelerin özellikleri birbirine çok benzemektedir ve yoğunlukları E-camı ile aynıdır (Murphy, 2001).

Tablo 1.1. Cam fiberlerin kimyasal bileşimleri (Harper, 1999)

Bileşen	**Cam Türü (ağırlıkça %)**					
	A	**C**	**D**	**E**	**R**	**S ve S2**
SiO_2	72	65	74	52-56	60	65
CaO	10	14	0,5	16-25	9	-
Al_2O_3	0,6	4	0,3	12-16	25	25
MgO	2,5	3	-	0-5	6	10
B_2O_3	-	6	22	5-10	-	-
TiO_2	-	-	-	0-1,5	-	-
Na_2O	14,2	8	1	0-2	-	-
K_2O	-	-	1,5	-	-	-
Fe_2O_3	-	0,2	-	0-0,8	-	-
SO_3	0,7	0,1	-	-	-	-
F_2	-	-	-	0-1	-	-

Fiberlerin performansını arttırmak üzere yüzeylerine özel işlemler uygulanır. Bu yüzey işleminin esasen iki görevi vardır: fiber-matris ara yüzeyini fiziksel ya da kimyasal etkileşimler sonucu güçlendirmek, fiber yüzeyini nem ve kimyasal etkilere karşı korumak. En yaygın kullanılan yüzey işlemi, fiber yüzeyini $R+Si(OH)_3$ kısa formülü ile simgelenen organofonksiyonel silikon bileşikleri ile kaplamaktır (Mallick, 2007). Organosilanların organo kısmı R, organik matris ile ve silan kısmı $Si(OH)_3$ inorganik fiberler ile etkileşime girerek fiber matris ara yüzey dayanımını arttırırlar. Bu nedenle, silanların organo kısmının matris ile uyumlu (polyester için vinil silan, epoksi reçine için volan gibi) olması gerekir (Baker ve diğ, 2004).

Fiber yüzeylerinin kaplanması ve kaplama sonrasındaki fiber-matris etkileşimi Şekil 1.16'da verilmiştir. Cam fiberlerin yüzeyleri sulu çözelti içerisinde kaplanır. Su içerisine katılan silan bağlayıcılar hidrolize olarak fiber yüzeylerini kaplarlar. Yüzeyi kaplanmış bir fiber matris içerisine katıldığında Şekil1.25b'de görüldüğü gibi silan bağlayıcıların reaktif grubu ile matris arasında kimyasal etkileşim meydana gelir (Mallick, 2007).



Şekil 1.16. Cam fiberlerde yüzey modifikasyonu; a) Yüzeylerin organosilan ile kaplanması, b) Fiber yüzeyinin kaplanması sonucu fiber-matris etkileşimi (Mallick, 2007)

Bağlayıcı ajan olmasa da fiberler ile matris arasında kuvvet/gerilme transferi olur. Bunun nedeni fiberler ile matrisin farklı termal genleşme katsayısına sahip olmasıdır. Üretim safhasında kompozitin soğuması sırasında büzülme miktarı fiberlerden 10 kat daha fazla olan matris, fiberlerin etrafını sararak mekanik kenetlenmeye neden olur. Bu kenetlenme neticesinde fiberlerde ve etrafındaki matriste artık gerilmeler meydana gelir. Ancak yüksek işletme sıcaklıklarında ve yüksek kuvvet etkisi altında mekanik kenetlenme sonucu oluşan bu gerilmelerde azalma meydana gelir. Sınır şartlar söz konusu olduğunda fiber matris ara yüzeyinde mikro çatlaklar oluşabilir ve

bu durum kompozitin özelliklerinde bir azalmaya neden olur. Daha sonra oluşan bu çatlaklara nem ya da reaktif akışkanlar girerek fiber özelliklerinin bozulmasına yol açar. Bu nedenle fiber yüzeylerinin kaplanması önemli bir husustur (Mallick, 2007).

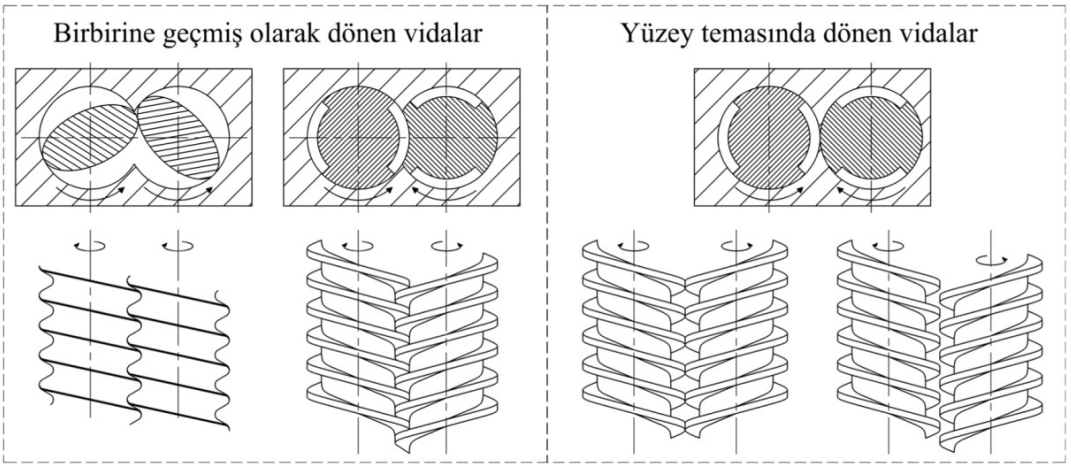
Günümüzde mineral (cam) takviyeli poliamitler, otomotiv endüstrisinde; tekerlek disklerinde, farlarda, su pompalarında, hava giriş ızgaraları ve filtrelerinde, elektrik ve elektronik endüstrisinde; cihaz ve tüketim mallarında geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Ayrıca son yıllardaki çalışmalar neticesinde mineral takviyeli poliamitler, otomobil motor kapağı yapımında da kullanılmaya başlamıştır. Mineral malzeme olarak çoğunlukla cam fiber ve matris malzemesi olarak da PA6 kullanılmaktadır. Araç ağırlığını azaltmak maksadıyla otomotiv endüstrisinde kullanılan mineral dolgulu poliamitlerde cam fiberin matris içerisindeki ağırlığı %20'ye düşmüş olsa da halen bazı uygulamalar için bu oran, %40 seviyelerine kadar çıkmaktadır (Rosato ve Rosato, 2004).

1.4. Kompozit Üretimi

Ekstrüzyon, katı haldeki bir termoplastik malzemeyi eriterek ya da yumuşatarak arzu edilen kesit geometrisine sahip bir kalıptan geçirip, soğutarak dönüştürme işlemidir. Bu işleme tekniği tüp, boru, plaka, film, tel kaplama ve profil üretimlerinin yanı sıra plastik karışımları elde etmek amacıyla da kullanılır. Ekstrüzyon hatlarının tümünde bulunan ortak donanım, ekstrüder adı verilen pompadır. Diğer donanımlar ise işlemin ihtiyacına cevap verecek şekilde özelleşmiştir. Ekstrüderin temel görevi, işlenecek olan malzemeyi yeterli basınç oluşturmak suretiyle kalıba doğru itmektir. Tek vidalı, çift vidalı ve özel uygulamalar için ram tipi olmak üzere temelde üç tip ekstrüder vardır (Harper, 1999), (Vegt, 2002).

En yaygın kullanılan plastik ekstrüzyon yöntemi vida ekstrüzyonudur. Adından da anlaşılacağı gibi vidalı ekstrüderlerde kovan içerisinde dönen sarmal besleme vidası mevcuttur. Vidalı ekstrüderlerde boy/çap oranı (L/D) ve standart çap (D) gibi ekstrüderi tanımlayan karakteristik boyutlar vardır. Bunun yanında vida boyutları kadar vida sayısı da önemlidir. Karıştırma kuvvetini ve verimini arttırmak için tek vida yerine çift vida kullanılabilir. Çift vidalı ekstrüderde vidaların dönme yönü ve konumu Şekil 1.17'deki gibi farklı kombinasyonlarda olabilir. Katı haldeki plastiğin

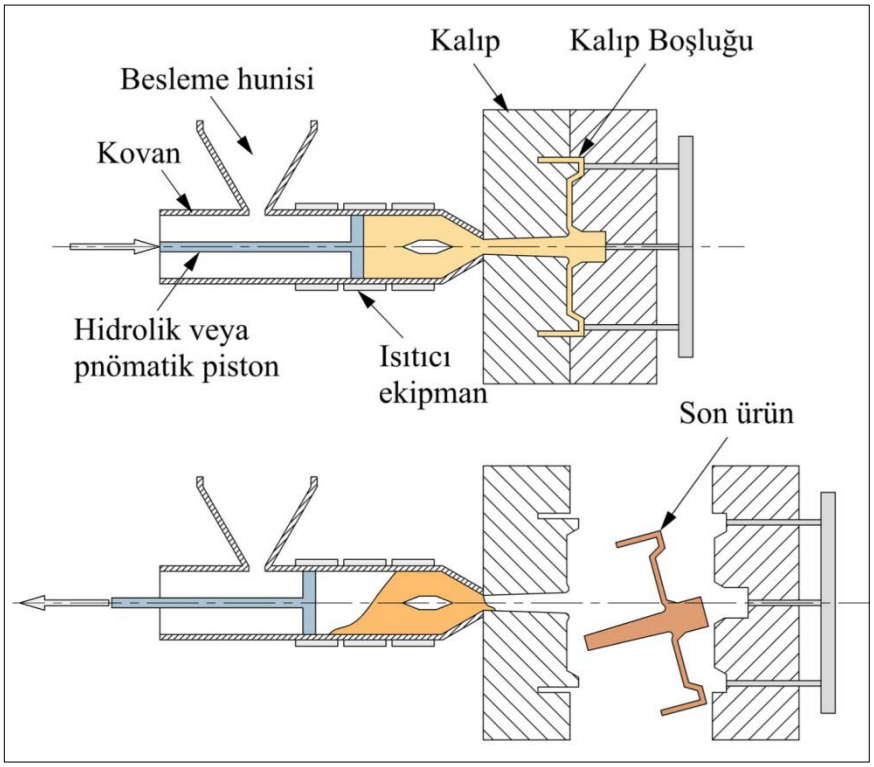
eriyik viskoz bir akışkana dönüşmesi ekstrüderin kovan kısmında, vidanın mekanik enerjisi ve elektrik direnç ısıtıcılarının ısı enerjisi sayesinde gerçekleşir. Malzeme, vida tarafından sıkıştırıldığı kovana doğru yönlendirilir. Erime sıcaklığının üzerinde sıvı halde olan plastik malzeme basınç altında karıştırılır. Uygun sıcaklık ve sürede basınç altında karıştırılan eriyik malzeme daha sonra kalıp/kafa (orifiz) kısmından kovan dışına alınır (Rauwendaal, 2014), (Osswald ve Hernández-Ortiz, 2006).



Şekil 1.17. Çift vidalı ekstrüderlerde vida kombinasyonları (Osswald ve Hernández-Ortiz, 2006)

Plastik üretimi için kullanılan en önemli işleme metodu enjeksiyon kalıplamadır. Gündelik hayatımızın bir parçası haline gelmiş olan termoplastik malzemelerin üçte birinden fazlası bu yöntem ile üretilmekte ve polimer işleme ekipmanlarının yarısından fazlası enjeksiyon kalıplama prosesinde kullanılmaktadır. Enjeksiyon kalıplama tekniğinin bu denli yaygınlaşmış olmasının nedeni, seri üretim için ideal olması, ölçü tamlığı gerektiren karmaşık şekilli ürünlerin imalatına imkân tanıması ve gram mertebelerinden 150 kg'a kadar varan geniş boyut yelpazesindeki ürünler için uygulanabiliyor olmasıdır. Enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilen malzemelere bakıldığında ise el matkabı gövdesi, yoğurt kutuları, televizyon çerçeveleri, şırıngalar, boya fırçası sapları, kasklar, dişli çarklar, telefon gövdeleri şeklinde uzayıp giden bir liste ile karşılaşılmaktadır (Harper, 1999), (Osswald ve Hernández-Ortiz, 2006), (Crawford, 2002).

Enjeksiyon kalıplama makinesi esas olarak Şekil 1.18'deki gibi kalıplama basıncını oluşturacak bir piston silindir sistemi (vidalı piston da olabilir) ve değiştirilebilir bir kalıptan oluşur. Şekil verilecek olan granül ya da toz formundaki malzeme, önce silindirin bir ucunda bulunan huniden kovan içerisine beslenir ve elektrikli ısıtıcılar yardımıyla eriyinceye kadar ısıtılır. Daha sonra eriyik, istenilen geometrideki kalıba uygun basınç altında enjekte edilir ve katılaşıncaya kadar beklenir. Son olarak kalıp açılarak katı haldeki ürün çıkarılır (Zeng ve diğ, 2011).



Şekil 1.18. Enjeksiyonla kalıplama işleminde kullanılan ekipmanlar ve sürecin aşamaları (Teegarden, 2004)

1.5. Karakterizasyon Yöntemleri

1.5.1. Esas kırılma işi metodu

Kırılma mekaniği, kusur ya da çentik içeren bir malzemenin yük altındaki davranışını inceleyen ve kırılma tokluğunu ölçmek için test metotları sunan bir bilim dalıdır. Kırılma mekaniği kavramı ilk kez Griffith tarafından 1921 yılında çatlak boyutu ile kırılma gerilmesi arasındaki ilişkiyi tanımlamak suretiyle ortaya konmuştur. 1950'lerde Irwin, Griffith'in yaklaşımını geliştirip sünek malzemeler

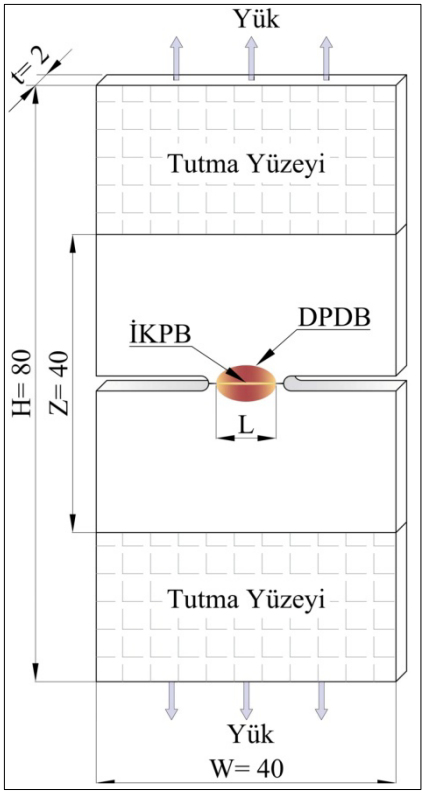
için genleme enerjisi salıverme oranı konseptini ortaya koyana kadar, bu teori yalnızca gevrek malzemeler ile sınırlıydı. Daha sonra Irwin kendi teorisini geliştirerek çatlak ucundaki bölgesel gerilmeler yer değiştirmeler arasındaki ilişkiyi, daha sonraları gerilme şiddeti faktörü ismiyle anılacak olan, basit bir sabit sayı ile tanımlayabileceğini gösterdi. 1960'lara kadar kırılma mekaniği alanında yapılan tüm çalışmalarda LEKM yaklaşımı benimsenmiş ve çatlak ucundaki plastik bölge göz ardı edilmiştir. LEKM yaklaşımı, bir sınır gerilme değerinden sonra hızlı çatlak büyümesi ve ani kırılma davranışı sergileyen kırılgan malzemelerin kırılma tokluğunu karakterize etmek için kullanılır. Gevrek malzemelerde kırılma sürecinde meydana gelen çatlak veya çentik ucu plastik deformasyon bölgesi numune boyutlarına kıyasla çok küçüktür ve bu bölge kırılma süreciyle doğrudan ilişkilidir. Dolayısıyla bu tip malzemelerin deformasyon ve kırılma mekanizmaları Hooke Kanununa uygun olarak gerçekleşir ve bu malzemelerin kırılma davranışını karakterize etmek için kritik gerilme şiddeti faktörü (K_{IC}) ve G_{IC} gibi basit LEKM parametreleri gayet iyi sonuç vermektedir (Martinez ve diğ., 2009), (Yılmaz, 2010).

Ancak sünek malzemelerde kırılma sürecince çatlak ucunda belirgin bir plastik deformasyon bölgesi oluşur. Buradaki plastik deformasyon olayının büyük bölümü kırılma prosesiyle doğrudan ilişkili değildir ve bu plastik deformasyon numune geometrisi ve yükleme konfigürasyonuna bağlı olarak değişir. Bu yüzden LEKM yaklaşımı bu malzemeler için uygulanabilir olmaktan çıkmaktadır (Chen ve Wu, 2007).

Bu noktadan hareketle 1961 yılında Wells tarafından, çatlak ucunda önemli derecede plastik deformasyon meydana gelen malzemelerin kırılma tokluğunu saptamak üzere çatlak ucu açılma mesafesi (crack tip opening displacement-CTOD) metodu geliştirilmiştir. 1968'de ise ilk kez Rice tarafından enerji salıverme oranı metodu, lineer olmayan elastik davranış olarak çatlak ucu plastik deformasyonu da dikkate alarak, sünek malzemelere uyarlanmış ve J-integral metodu olarak adlandırılmıştır. Çatlak ucu plastik bölgeyi de dikkate alan bu yaklaşımlar EPKM olarak adlandırılmıştır.

Daha sonra Broberg tarafından kararlı çatlak büyümesi gösteren ve akma sonrası hasara uğrayan bir malzemenin kırılma davranışının basit bir parametre ile tanımlanabileceği teorik olarak ortaya konmuş ve akma sonrası kırılma mekaniği (ASKM-post yield fracture mechanics) yaklaşımı geliştirilmiştir. 1977'de bu teori Cotterel ve Reddel tarafından test edilerek sünek kırılma tokluğu parametreleri EKİ yöntemiyle saptanmıştır (Martinez ve diğ., 2009).

Günümüzde EKİ metodu sünek polimerlerin düzlem gerilme kırılma tokluğunu karakterize etmekte çok popüler hale gelmiştir. EKİ'nin bu denli geniş bir uygulama alanı bulmasının nedeni deney verilerinin azaltılabilmesi, numune hazırlığının ve testlerin kolay olmasıdır. Özellikle Mod-I türü yükleme şartlarında kullanılıyor olsa da EKİ metodu Mod-II ve Mod-III türü yüklemelere de adapte edilmiştir. Bunun yanında bazı araştırmacalar düzlem gerilme hali için de EKİ metodunu kullanmayı denemişlerdir (Karger-Kocsis ve diğ., 2013).



Şekil 1.19. ÇKÇÇ numunesi için iç kırılma proses bölgesi (İKPB) ve dış plastik deformasyon bölgesi (DPDB) (Yilmaz ve Yilmaz, 2014)

Yukarıda bahsedildiği üzere çatlak ucunda önemli derecede plastik deformasyon oluşan malzemelerin kırılma tokluğu değeri saptanırken bu plastik bölgede harcanan enerjinin dikkate alınması gerekir. Bu noktadan hareketle EKİ metoduna göre kırılma bölgesi dış plastik deformasyon bölgesi (DPDB) ve iç kırılma proses bölgesi (İKPB) olmak üzere iki bölgeden meydana gelir (Şekil 1.19). Öyleyse malzemeyi kırmak için harcanan toplam enerji DPDB'deki mekanizmaları harekete geçirmek için harcanan iş ve İKPB'de iki yeni yüzey (kırılma yüzeyleri) oluşturmak için harcanan iş olmak üzere ikiye ayrılır. İKPB'de harcanan enerjiye Esas Kırılma İşi denir ve bu değer malzeme özelliği (kırılma tokluğu) olarak dikkate alınır (Bárány ve diğ., 2010).

EKİ metoduna göre Şekil 1.19'daki gibi çentik içeren bir numuneyi kırmak için gereken toplam enerji Şekil 1.20a'da verilen F-x (yük-uzama) eğrisinin altında kalan alandır ve bu enerji Denklem (1.1)'deki gibi iki farklı bölgede harcanan enerjilerin toplamıdır;

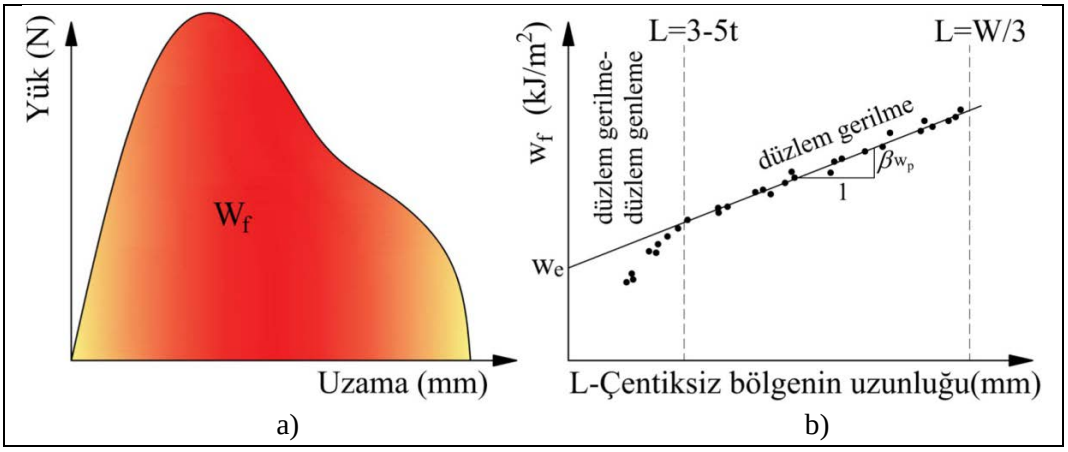
$$W_f = W_e + W_p \tag{1.1}$$

buradaki ilk terim olan W_e, İKPB'de harcanan enerjidir ve esas kırılma işi (essential work of fracture) olarak adlandırılır. İkinci terim olan W_p ise DPDB'de harcanan enerjidir ve plastik deformasyon işi (esas olmayan kırılma işi) olarak adlandırılır. Daha önce de değinildiği gibi W_e, iki boyutlu bir bölgede yani kırılma yüzeyinde harcanan enerjidir. W_p ise üç boyutlu bir bölgede harcanan hacimsel bir terimdir. Bu bilgiler dikkate alınarak Denklem (1.1)'deki terimler kırılma kesit alanına bölündüğünde;

$$W_e = w_e tL \text{ ve } W_p = \beta w_p tL^2 \tag{1.2}$$

elde edilir. Buradaki w_e terimi birim alanda harcanan kırılma işidir, spesifik esas kırılma işi olarak adlandırılır ve verilen bir kalınlık için malzeme sabiti olarak dikkate alınır. w_p ise spesifik esas olmayan kırılma işidir ve birim alanda harcanan plastik deformasyon işini ifade eder.

Denklem (1.2)'deki β terimi plastik deformasyon bölgesinin hacmi ile ilgili olan bir orantı sabitidir. Orantı sabitinin değeri numune ve çatlağın şekline bağlı olarak değişmekle birlikte çentikler arası mesafeden (ligament length-L, Şekil 1.19) bağımsızdır.



Şekil 1.20. EKİ metodu ile kırılma tokluğunun saptanması: a) Toplam kırılma işi, b) Esas kırılma işi grafiği

Denklem (1.1) ile (1.2) birlikte dikkate alındığında;

$$w_f = w_e + \beta w_p L \tag{1.3}$$

şeklinde yazılabilir.

Görüldüğü gibi Denklem (1.3)'deki eşitlik bir doğru denklemidir. Bun göre farklı L uzunluklarına sahip numuneler için EKİ testleri yapılarak w_f terimleri hesaplandığında ve w_f - L grafiği çizildiğinde, eğimi βw_p olan bir doğru elde edilir ve bu doğrunun düşey ekseni kestiği nokta malzemenin kırılma tokluğunu ifade eden w_e değerini verir (Yilmaz ve diğ., 2014b), (Kuno ve diğ., 2008).

EKİ metodunda tek kenardan çentikli çekme (TKÇÇ) ve ÇKÇÇ olmak üzere iki farklı tipte numune kullanılıyor olsa da simetrik olması nedeniyle yükleme esnasında burkulma meydana gelmediği için ÇKÇÇ numuneler daha çok tercih edilmektedir. Diğer taraftan ÇKÇÇ numunelere açılan çentiklerin aynı eksen üzerinde olması gerekir, aksi takdirde kararlı olmayan çatlak ilerlemesi meydana gelebilir. Bunun yanında TKÇÇ numunelere ait F-x eğrilerinde genellikle tam olarak akmanın

meydana geldiğini gösteren ani yük düşüşü gözlenmemektedir. Ancak ÇKÇÇ numuneler için böyle bir durum söz konusu değildir (Yilmaz ve diğ., 2014a).

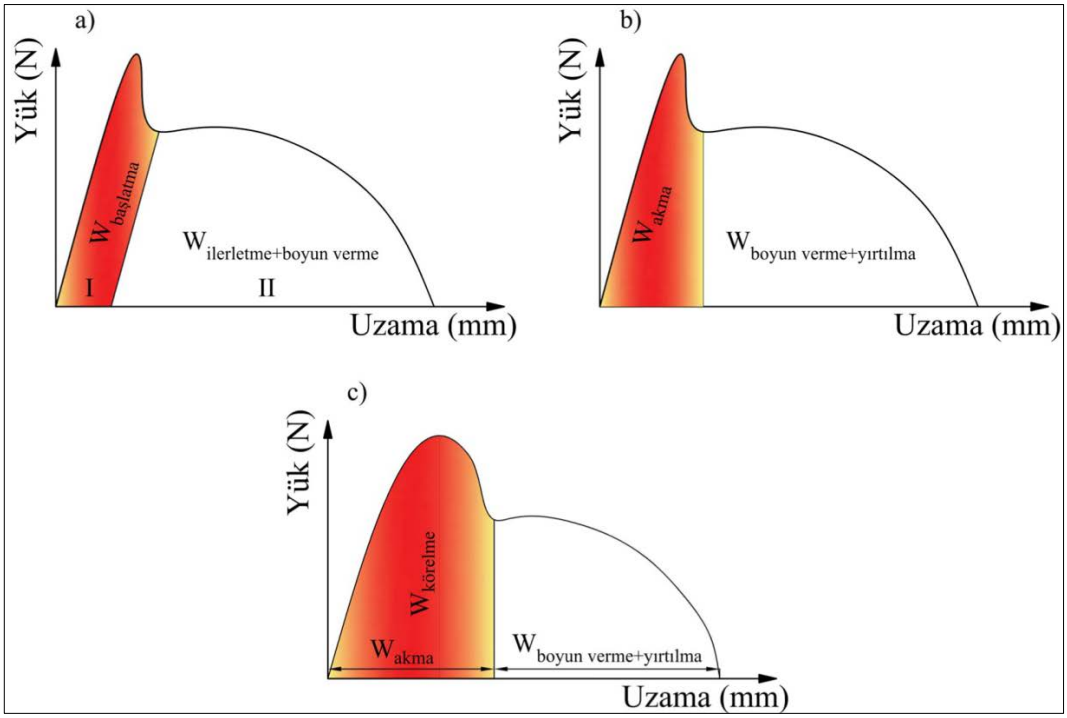
Bir malzemenin EKİ metoduna göre kırılma tokluğu değerinin tam olarak hesaplanabilmesi için şu ön şartların sağlanması gerekir;

- Çatlak başlamadan önce tam olarak akmanın gerçekleşmesi,
- Farklı L uzunluklarına sahip numuneler için F-x eğrilerinin benzer geometride olması,
- Düzlem gerilme şartının sağlanması ve DPDB'nin L^2 ile orantılı olması.

Her ne kadar tam olarak akmanın gerçekleşmesi, çatlağın ilerlemeye başladığını işaret etmesi açısından önemli bir ön koşul olsa da birçok malzemenin F-x eğrisinde ani yük düşüşü sergilemeden hasara uğradığı bilinmektedir. Bu nedenle EKİ için birçok durumda tek ön koşul olarak "F-x eğrilerindeki benzerlik" olmaktadır. Düzlem gerilme ön şartının sağlanması için Şekil 1.20b'de görüldüğü üzere L'nin belli değerleri aşmaması gerekir. Çatlak ucu plastik deformasyon bölgesini sınırlayarak kenar etkisi meydana getirmemesi için L'nin maksimum değerinin $2r_p$'den küçük olması gerekir. Çatlak ucu plastik bölgenin yarı çapı olan r_p, Denklem (1.4)'deki eşitlik yardımıyla hesaplanır (Arkhireyeva ve diğ., 1999).

$$2r_p = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Ew_e}{\sigma_y^{\,2}}\right) \tag{1.4}$$

Alternatif bir yöntem olarak düzlem gerilme şartının sağlanıp sağlanmadığını kontrol etmek amacıyla Hill kriteri dikkate alınabilir. Buna göre F-x eğrisindeki maksimum yük değerinin kesit alanına bölünmesi ile elde edilen maksimum net kesit gerilmesi değeri (σ_n), $m\sigma_y$ eşit ve L'den bağımsız olmalıdır. Buradaki σ_y malzemenin akma gerilmesi, m ise plastik akış sınırlama faktörüdür ve değeri TKÇÇ numuneler için 1 ve ÇKÇÇ numuneleri için 1,15'dir. Karışık modlu yükleme halinde (Şekil 1.20b, doğrusallığın bozulduğu bölge) L azaldıkça σ_n artar ve bu aralıkta hesaplanan EKİ parametreleri malzemenin kırılma tokluğunu hesaplarken dikkate alınmaz (Plucknett ve Normand, 2000).



Şekil 1.21. Enerji ayırma metotlarının şematik gösterimi: a) Çatlak başlatma, b) Ani akma, c) Zamanla meydana gelen akma (Bárány ve diğ., 2010)

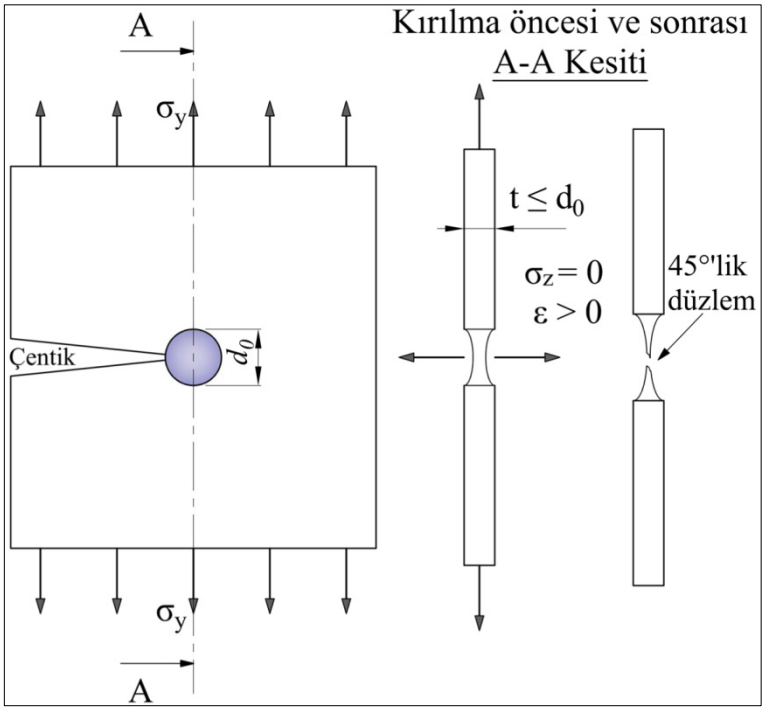
Esas ve esas olmayan iş terimleri şeklinde enerji terimlerini niteliklerine göre ayırma metodu olan EKİ, daha da geliştirilebilir. Buna göre, malzemenin kırılmasına kadar geçen süreç boyunca harcanan enerji, Şekil 1.21'de görüldüğü gibi farklı yaklaşımlara göre parçalara ayrılabilir. Mai ve Cotterel tarafından çatlak başlatma enerjisi yaklaşımına göre numune içerisinde depolanan elastik enerji dikkate alınır (Şekil 1.21a). F-x eğrisindeki ani yük düşüşünü temel alan bir diğer yaklaşımda ise akma noktasına kadar absorbe edilen enerjinin tamamı hesaba katılır ve elastik enerji göz ardı edilir (Şekil 1.21b). Bu iki yaklaşım arasındaki temel fark maksimum yük noktasına kadar depolanan enerjidir. Çatlak başlatma enerjisi yaklaşımında, maksimum yüke kadar depolanan enerjinin sonraki kırılma prosesinde salıverildiği kabul edilmektedir. Bu iki yaklaşımın matematiksel ifadesi şu şekilde olmaktadır;

$$W_f = W_{f,y} + W_{f,nt} \Rightarrow w_f = \left(w_{e,y} + \beta w_{p,y} L\right) + \left(w_{e,nt} + \beta w_{p,nt} L\right) \quad (1.5)$$

$$W_f = W_{f,I} + W_{f,II} \Rightarrow w_f = \left(w_{e,I} + \beta w_{p,I} L\right) + \left(w_{e,II} + \beta w_{p,II} L\right) \quad (1.6)$$

Bazı polimerler ise Şekil 1.21c'de görüldüğü gibi zamana bağlı olan bir akma davranışı sergilerler. Bu tür malzemeler için akma enerjisi, çatlak körelme enerjisi ve çentiksiz bölgenin tam olarak akması için harcanan enerji olmak üzere ikiye ayrılabilir (Bárány ve diğ., 2010), (Karger-Kocsis, 1996).

EKİ metodunun en büyük sınırlamalarından birisi F-x doğrusunun eğiminin negatif çıkmasıdır. Fiziksel olarak gerçekleşmesi mümkün olmayan bu durumun birçok nedeni olmasının yanında temel nedeni sünek-gevrek kırılma geçişi ve gerilme durumunun değişmesidir (Yilmaz ve Yilmaz 2014), (Yamakawa ve diğ., 2004). Bu problemin çözülmesi için yukarıda bahsedilen enerji ayırma yöntemleri kullanılabilir. Mouzakis ve Karger-Kocsis (1999), sünek-gevrek kırılma geçişi gösteren malzemeler için sünek/gevrek oranı şeklinde bir parametre tanımlamak suretiyle bu soruna çözüm aramışlardır. Marchal ve diğ. (1997), tarafından yapılan bir çalışmada ise karışık yükleme durumunu düzlem gerilme halinden ayırmak suretiyle minimum L değerinin tam olarak saptanması suretiyle negatif eğim sorunun çözülebileceğine değinilmiştir.



Şekil 1.22. Düzlem gerilme durumu (Yayla, 2007)

EKİ metodu ile bir malzemenin kırılma tokluğunu tam olarak hesaplayabilmek için düzlem gerilme halinin geçerli olması gerekir. Çünkü ancak düzlem gerilme şartı sağlandığında çatlak ucu plastik deformasyon bölgesi serbestçe büyüyebilir. Düzlem gerilme durumunda malzemenin kalınlığı t, çatlak ucu plastik bölgenin çapı d_0'dan küçüktür ve Poisson daralması sonucu kalınlık boyunca oluşan gerilme değeri $\sigma_z = 0$ olur. Şekil 1.22'de görüldüğü gibi düzlem gerilme halinde büyük σ_y gerilmeleri ve sıfır σ_z için x ile y eksenleri arasındaki 45°'lik düzlemde kayma gerilmesi maksimum olur. Bu yüzden çatlak bu düzlem boyunca yönlenir. Yırtılma olarak da bilinen bu hasar türünde kararlı çatlak büyümesi söz konusudur (Yayla, 2007).

Diğer bir çözüm ise Martinez ve diğ. (2009) tarafından önerilen süneklik derecesidir (D_L). Çentikli bir numune için kopma uzamasının çentiksiz bölgenin uzunluğuna bölünmesi ile elde edile D_L için farklı durumlar söz konusudur;

- $D_L < 0{,}1$ olduğu zaman gevrek kırılma,
- $0{,}1 < D_L < 0{,}15$ olduğu zaman sünek (kararsız) kırılma,
- $0{,}15 < D_L < 1$ olduğu zaman akma sonrası kırılma,
- $0{,}1 < D_L < 1{,}5$ olduğu zaman körelme,
- $D_L > 1{,}5$ olduğu zaman boyun verme.

Sünek malzemelerinin kırılma davranışını karakterize etmek üzere EKİ metodunun yanı sıra çatlak ucu açılma mesafesi (ÇUAM) ve J-integral metodu kullanılmaktadır. Bu üç metodun da ortak yönü lineer olmayan kırılma mekaniği yaklaşımına tabi olmalarıdır. ÇUAM metoduna göre çatlak ilerlemesi için belirli bir uzama miktarı ve bunun sonucunda kritik bir çatlak ucu açılma miktarı gerekmektedir. Ancak bu metodun başlıca dezavantajı çatlak ucunda sır çatlağı oluşumu ya da çatlak ucunun körelmesidir.

İlk kez Hashemi tarafından ileri sürülmüş (ve daha sonra kendisi tarafından basitleştirilmiş) olan yönteme göre spesifik esas kırılma işi, çatlak açılma mesafesi (ÇAM) terimleri ile hesaplanabilir. Buna göre, Denklem 1.7'de görüldüğü üzere kopma uzaması (e_b)'nin L boyu ile değişimi doğrusal olacak ve bu doğrunun düşey ekseni kestiği ÇAM'ı ifade eden e_0 değerini verecektir;

$$e_b = e_0 + e_p L \tag{1.7}$$

Daha sonra bu denklemden elde edilen ÇAM değeri ve Denklem 1.8'de verilen eşitlik kullanılarak w_e hesaplanabilir;

$$w_e = \lambda \sigma_y e_0 \tag{1.8}$$

Buradaki σ_y malzemenin akma gerilmesi, λ ise değeri parabolik plastik deformasyon bölgesi şekli için 0,67-0,77 arasında değişen sabit bir sayıdır. Bu çalışmada λ'nın değeri 0,77 olarak alınmıştır (Hashemi, 1997 ve 2003), (Arkhireyeva ve Hashemi, 2004).

Literatürde, EKİ yönteminin teorik altyapısı, uygulanabilmesi için gereken ön koşullar, doğrulanması ve literatür özeti ile ilgili yapılmış çok sayıda yayın bulunmaktadır (Mouzakis ve diğ., 2013), (Arkhireyeva ve diğ., 1999), (Bárány ve diğ., 2010), (Martinez ve diğ., 2009), (Mouzakis ve Karger-Kocsis, 2000), (Ferrer-Balas ve diğ., 2001), (Yılmaz, 2010), (Tuba ve diğ., 2013), (Yilmaz ve diğ., 2011).

1.5.2. J-integral metodu

Elastik plastik deformasyon davranışı gösteren malzemelerde çatlak kararsızlığını ya da çatlak büyümesini karakterize etmek için Rice tarafından ortaya konulmuş olan J-integral metodu kullanılmaktadır (Rice, 1968). Rice'ın teorisine göre integrasyon çizgisi (p) tarafından çevrelenmiş olan bir alandaki dış kuvvetin yaptığı iş ile iç potansiyel enerji arasındaki ilişki şu şekilde yazılabilir;

$$J = \int_p w dy - T\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right) ds \tag{1.9}$$

bu eşitlikteki; p- çatlağı saran herhangi bir yön, *w*- birim hacimde harcanan genleme enerjisi yoğunluğu, T- p boyunca n normali doğrultusunda oluşan çekme vektörü, u-şekil değişimi vektörü ve ds- ark boyudur.

Denklem (1.9)'dan görüldüğü üzere p ile çevrelenmiş olan alan içerisinde malzeme tarafından herhangi bir enerji harcanmıyorsa (depolanmıyorsa) J değeri 0 olacaktır.

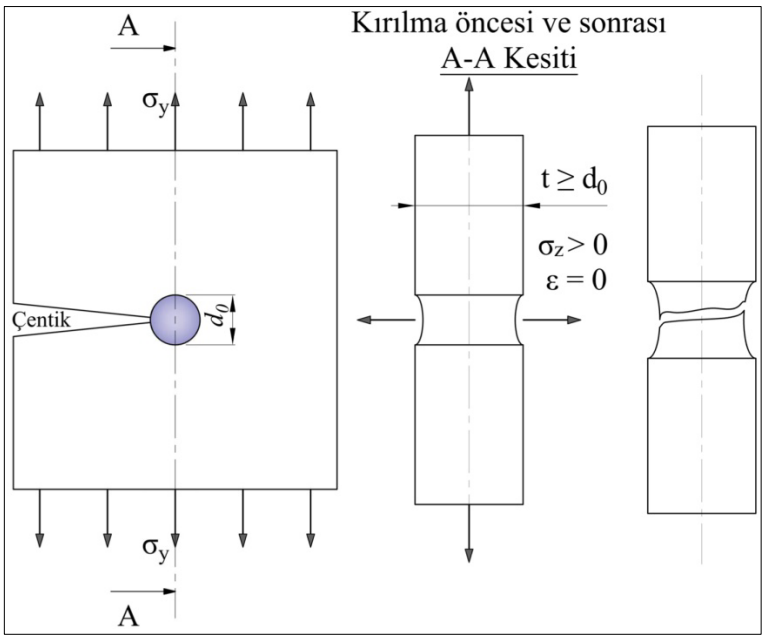
Eğer büyümekte olan bir çatlak, bahsi geçen bu p çizgisi tarafından çevreleniyorsa J değeri bize birim alanda çatlak büyümesi için gereken iş değerini verir. Yani kalınlığı B olan bir malzemedeki herhangi bir çatlağın büyümesi için birim alanda harcanan iş değeri;

$$J = \frac{1}{B}\frac{\partial U}{\partial a} \tag{1.10}$$

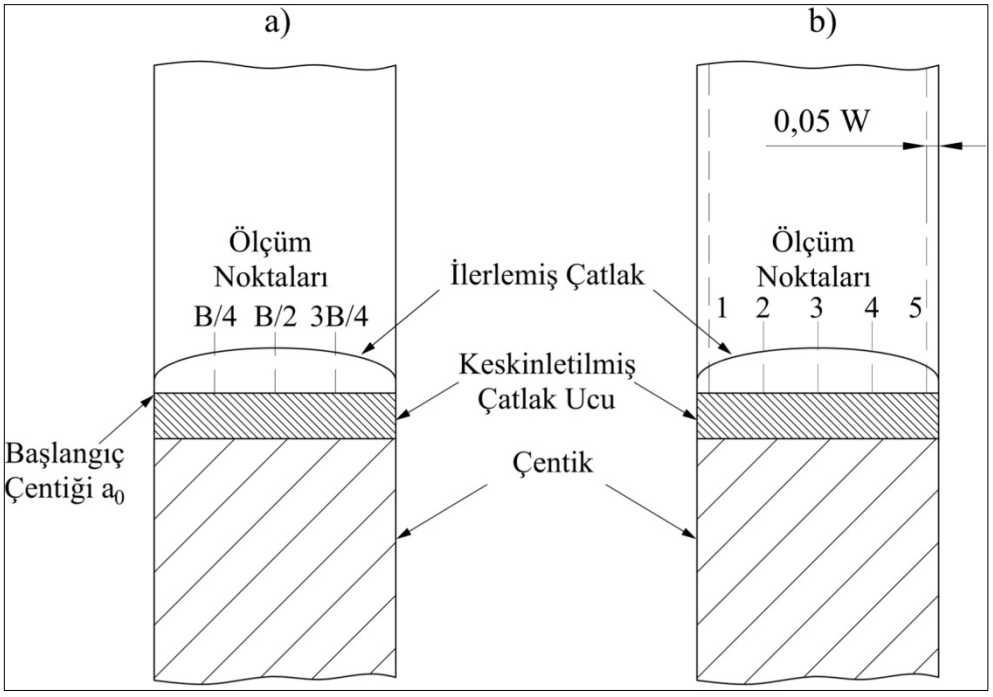
şeklinde elde edilir. Buradaki a çatlak uzunluğu, U ise dışarıdan etkiyen toplam iş değeridir. Denklem (1.10)'un uygulanabilmesi için şu şartların sağlanması gerekir;

- Üçüncü boyuttaki deformasyon ihmal edilebilir; yani çatlak alanına göre numune kalınlığının büyük olması gerekir. Ayrıca çatlak uzunluğu ve ilk çatlak ucunun yüzeye olan uzaklığı J-protokol tarafından verilen minimum değerden büyük olmalıdır.
- Kinetik etki söz konusu olmamalıdır (düşük hızlar için sorun teşkil etmez).
- Test boyunca numune sıcaklığının sabit kalması zaruridir. Aksi takdirde Rice'ın teorisi geçersiz olur ve J değeri numune boyutlarından bağımsız olarak hesaplanamaz.
- Tatbik edilen yükün kararlı bir şekilde artması gerekir. Test boyunca yük kaldırılmamalıdır (Hale ve Ramsteiner, 2001).

Sıralanan bu ön koşullar dikkate alındığında J-integral yönteminde düzlem genleme şartının sağlaması gerektiği açıkça ortadadır. Parça kalınlığının plastik bölgenin çapından büyük olduğu düzlem genleme durumunda kalınlık etkisiyle Poisson daralması oluşmaz ve bu nedenle kalınlık doğrultusunda bir gerilme (σ_z) meydana gelir. Bu gerilme nedeniyle kesitin iç kısmında kayma gerilmeleri meydana gelmez ve malzeme maksimum gerilmeye (σ_y) dik doğrultuda oluşan çatlak yüzeyleri boyunca ayrılır. Yan yüzeylerde kalınlık etkisi zayıfladığından bu gerilme halinde dahi Poisson daralması olur ve buralarda çatlak maksimum gerilmeye göre 45º açı yapan düzlemde ilerler (Şekil 1.23). Düzlem genleme durumunda kararsız çatlak ilerlemesi ve nispeten gevrek kırılma söz konusudur (Yayla, 2007).



Şekil 1.23. Düzlem genleme durumu (Yayla, 2007)



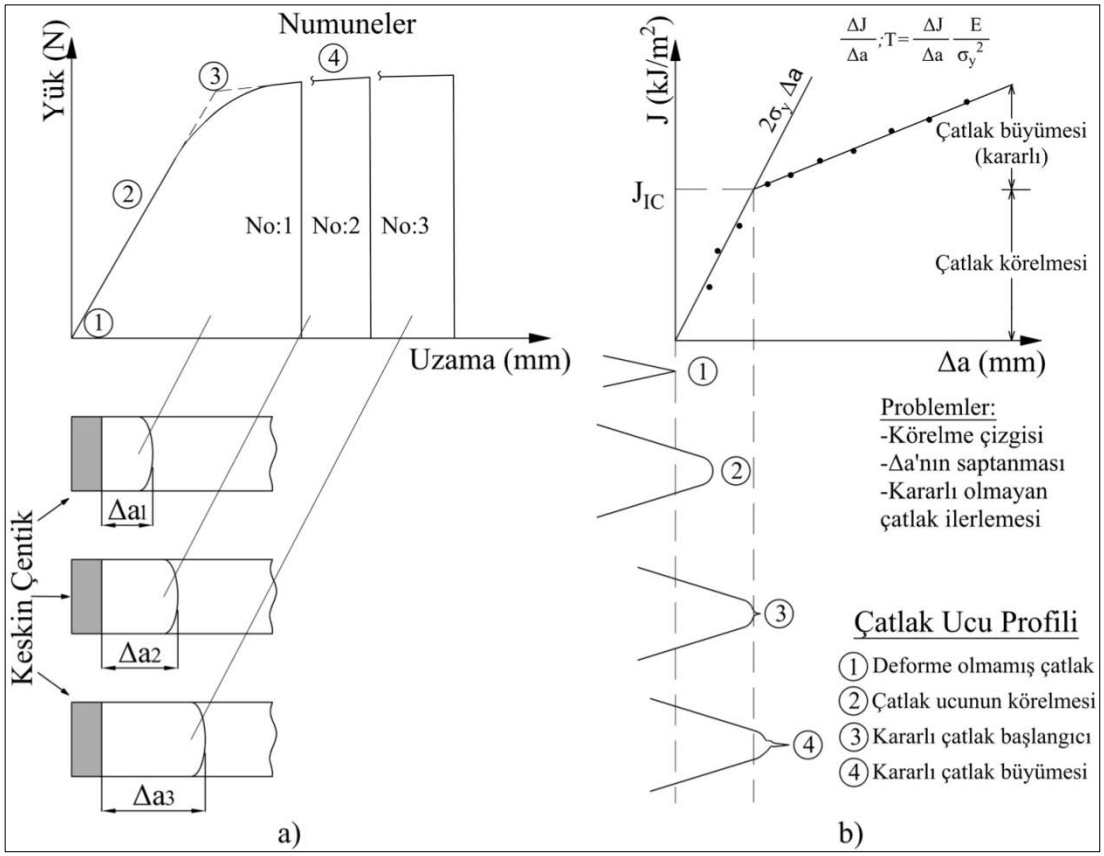
Şekil 1.24. J-integral yönteminde çatlak mesafelerinin ölçülmesi: a) İlk çatlak uzunluğunun ölçülmesi, b) Çatlak ilerleme miktarının ölçülmesi (ASTM D6068-10, 2012)

ASTM standartlarına göre sünek metaller için J-integral metodunda çoklu ve tek numune kullanılarak J-R eğrileri çizdirilebilir (ASTM D6068-10, 2012), (ASTM E1820-11, 2012). Bu J-R eğrileri a uzunluğunda ön çatlak içeren polimerik bir

malzemenin kararlı yavaş çatlak büyümesine direncini karakterize eder. Literatürde tek numune ile çizilen eğrilerin güvenilir olmadığına dair çalışmalar bulunmaktadır (Varadarajan ve diğ., 2008).

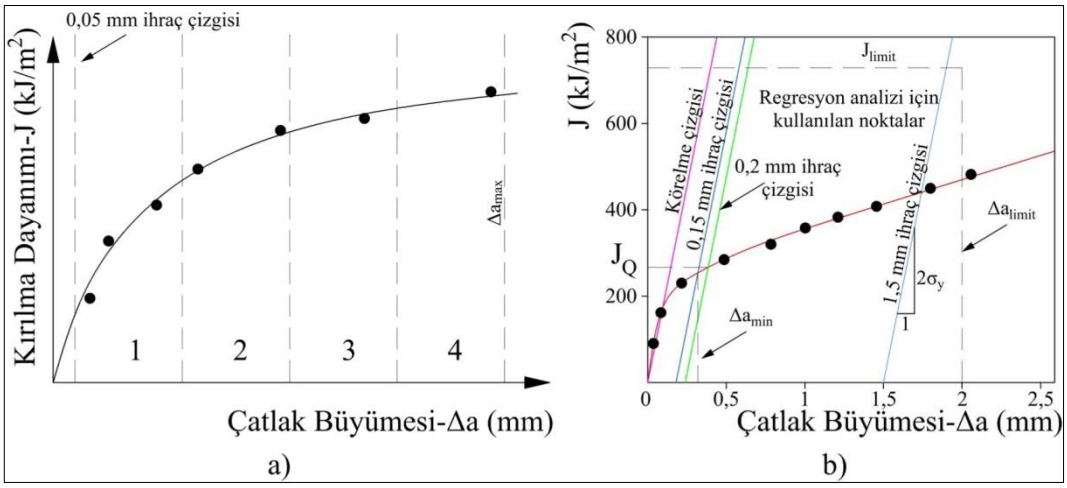
Uygulamada bu testin en büyük zorluğu çatlak mesafelerinin tam olarak ölçümüdür. İlk çentik uzunluğu a_0'ın ölçülmesi (Şekil 1.24a) kritik bir konudur ancak bu ölçüm nispeten çatlak ilerleme miktarı Δa'nın ölçülmesinden daha kolaydır (Şekil 1.24b). Çatlak ilerlemesini ölçmek üzere geliştirilmiş farklı metotlar mevcuttur:

- Teste tabi tutulmuş numuneyi sıvı nitrojen ya da katı karbondioksit ile soğutmak,
- Ortam sıcaklığında yüksek hızlarda darbe sonucu kırılma,
- Düşük sıcaklıklarda ya da ortam sıcaklığında darbeli yorulma sonucu kırılma,
- Çatlak yüzeyine mürekkep enjekte etmek,
- Kesiti parlatılmış numune üzerinden çatlak boyu ölçümü (Hale ve Ramsteiner, 2001).



Şekil 1.25. J-integral metodu ile kırılma tokluğunun saptanması: a) Kırılma enerjisi ve çatlak ilerleme mesafesi, b) Çatlak körelme çizgisinin tayini (Karger-Kocsis, 1995), (Saxena, 1998)

Birden fazla numune kullanılarak yapılan J-integral deneylerinde Şekil 1.25a'daki gibi her bir numune için farklı miktarda çatlak ilerlemesi sağlanarak yük-uzama eğrisi altındaki alan ölçülür. J-integral yöntemine göre kırılma tokluğunu saptayabilmek için Şekil 1.25b'de verilen J-R eğrilerinin çizilmesi gerekir. J_{IC} değeri kararlı çatlak büyümesinin başladığı kritik enerjiyi ifade eder. Diğer bir ifade ile belirgin plastik deformasyon sergileyen sünek malzemeler için bu kritik enerji değeri, malzemenin kırılma tokluğudur. Küçük deformasyon miktarları için körelme nedeniyle çatlak ilerlemediği için değeri $2\sigma_y\Delta a$ olan körelme çizgisinin çizilmesi gerekir (Perez, 2004).



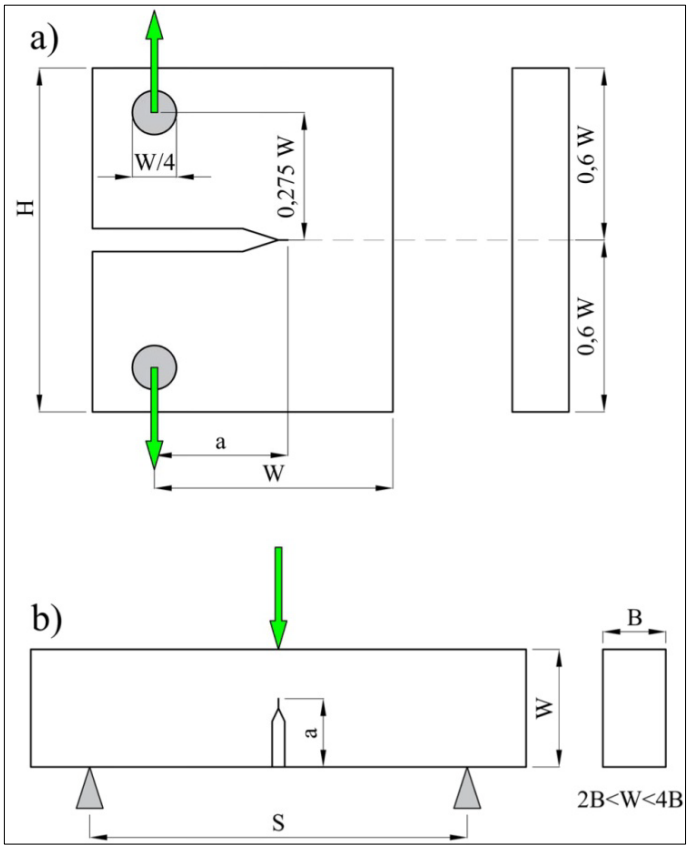
Şekil 1.26. a) Güç yasası için J-Δa eğrisinin bölgeleri, b) Regresyon çizgisinin çizilebilmesi için gerekli olan yardımcı çizgiler (ASTM E1820-11, 2012)

J-integral testinin yapılışında şu sıra takip edilir;

- İlgili standartlarda göre ilk çentik uzunluğu saptanır (ilk çentik, a_0), (Şekil 1.24a),
- İlgili standartlarda göre maksimum ve minimum çatlak ilerleme mesafeleri saptanır (Şekil 1.26a), (ASTM D1820-11, 2012),
- J-Δa grafiğinin güç yasasına uyması için Şekil 1.26a'da gösterilen aralıklara tekabül edecek şekilde (en az 7 numune kullanılmalıdır) numuneler yüklenir,
- Yük boşaltılır ve yük-uzama eğrileri kaydedilir (Şekil 1.25a),
- Çatlak ilerleme mesafeleri ölçülür (Şekil 1.24b),
- Denklem (1.10)'u kullanılarak J değeri hesaplanır,
- Her bir Δa'ya tekabül eden J değeri belirlenir ve $J = 2\sigma_y\Delta a$ doğrusuna (körelme çizgisi) paralel olan ihraç çizgileri çizilir (Şekil 1.26b).

- İhraç çizgileri arasında kalan noktalar dikkate alınarak, 0,2 mm çatlak uzama mesafesine ötelenmiş olan körelme çizgisi ile J-Δa eğrisinin kesiştiği noktadan J_{IC} (J_Q) değeri elde edilir (Şekil 1.26b), (Yılmaz, 2010), (Janssen ve diğ., 2004).

J-integral yönteminin uygulanması için kompakt çekme numuneleri ya da tek kenardan çentikli çekme numunelerinden herhangi birisi kullanılabilir. Şekil 1.27'de ASTM standartlarında belirtilmiş olan numuneler görülmektedir.



Şekil 1.27. J-integral metodunda kullanılan standart test numuneleri: a) Kompakt çekme numunesi, b) TKÇE numunesi (ASTM D6068-10, 2012)

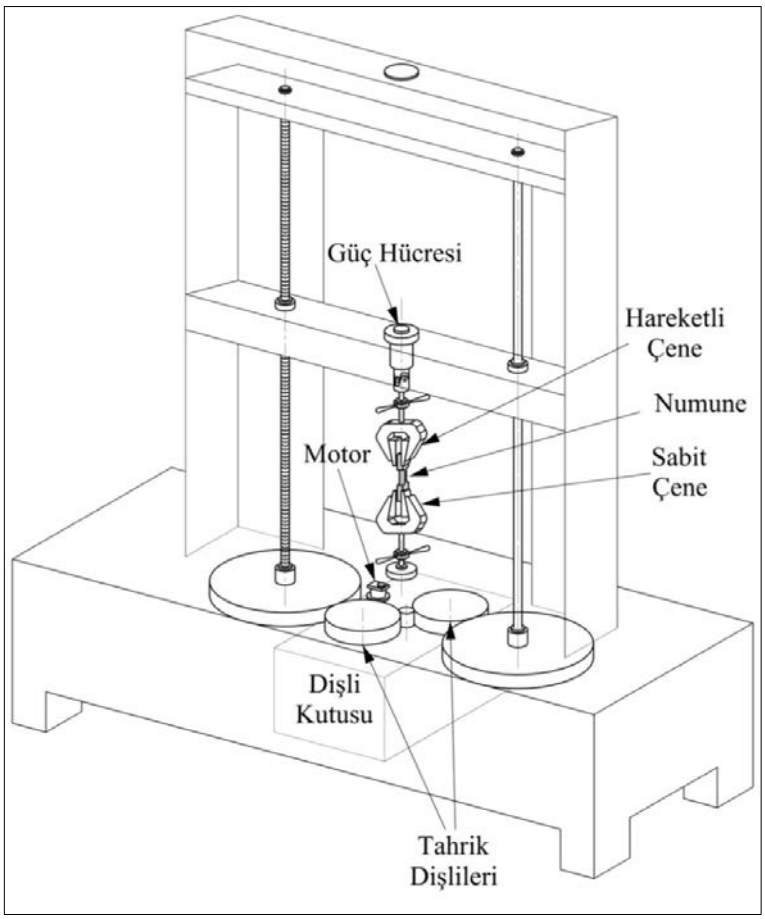
1.5.3. Çekme testi

Malzemelere çekme testi yapılmasının birkaç nedeni vardır. Mühendislik uygulamaları için malzeme seçiminde çekme testinden elde edilen sonuçlar dikkate alınır. Diğer taraftan üretici firmalar ürün kalitesinin bir ölçütü olarak çekme test sonuçlarını malzeme şartnamelerinde belirtirler. Bunlara ek olarak, yeni malzemelerin geliştirilmesi safhasında mevcut malzemeler ile karşılaştırma yapmak

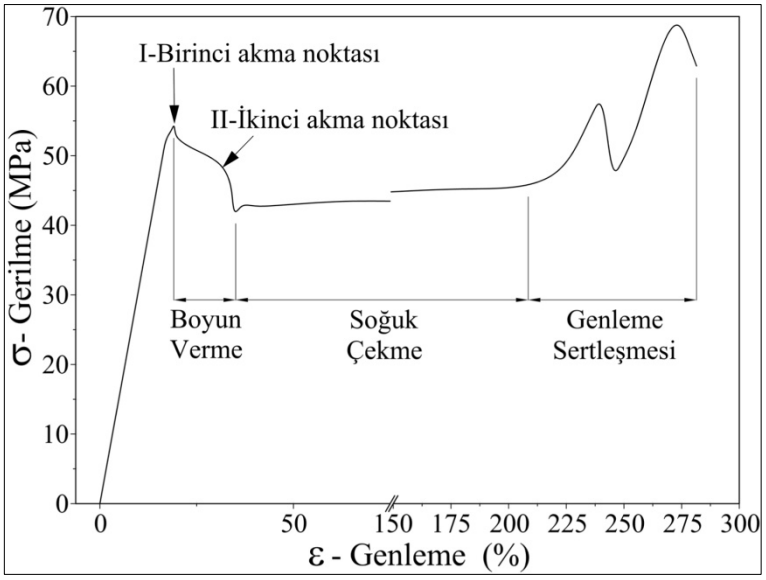
amacıyla çekme testleri yapılır. Son olarak, işletme şartlarında malzemelerin yük altındaki davranışını tahmin etmek amacıyla çekme testi sonuçları kullanılır (Davis, 2004).

Çekme testinde mekanik özellikleri tayin edilmek istenen standart test numunesi, çekme testi cihazına bağlanarak tek eksen doğrultusunda deforme edilir. Malzeme koparak hasara uğrayıncaya dek sergilediği uzama miktarı ve direndiği kuvvet değeri kaydedilir. Çekme testi sonucu elde edilen temel veriler tasarım ve uygulama aşamasında çok faydalı olmaktadır. Bu verilerden en önemlisi ise dayanım/mukavemettir. Mukavemet, malzemenin plastik deformasyona uğradığı gerilme sınırı ya da dayanabileceği maksimum gerilmeyi ifade eder. Tasarım aşamasında güvenlik gereksinimlerinden dolayı malzemelerin mukavemet değerlerinin bilinmesi gerekir. Doğrudan tasarım kriteri olarak ele alınmasa da süneklik, tokluğun bir ölçütü olması ve üretilen malzemenin kalitesinin izlenmesi açısından önemlidir. Düşük süneklik düşük tokluk anlamına gelmektedir. Diğer yandan çekme testinden malzemenin elastik özellikleri (elastiklik modülü ve Poisson oranı) de tayin edilebilir. Ancak bu ölçümler için özel teknikler kullanılması gerekir ve daha hassas ölçümler için ultrasonik teknikler kullanılmalıdır (Davis, 2004), (Brown, 1999).

Şekil 1.28'de çekme deneylerinde kullanılan elektromekanik bir çekme test cihazının önemli kısımları şematik olarak verilmiştir. Mekanik olarak çekme testi cihazı, deney numunesinin bağlandığı birbirine göre izafi hareket yapan çeneler ve bu çeneleri tahrik eden sistemlerden meydana gelir. Ayrıca cihazda, çenelerin hareket miktarını ve uygulanan kuvvetin şiddetini ölçen elektromekanik sistemler mevcuttur. Çekme testleri sabit deformasyon hızında ya da sabit kuvvet altında gerçekleştirilebilir. Her iki durumda da uygulanan kuvvete karşılık gelen deformasyon miktarı ölçülerek kaydedilir. Çekme testi sonucunda elde edilen yük-uzama (F-x ya da σ-ε) eğrisinden malzemenin akma dayanımı, çekme dayanımı, Young modülü ve kopma uzaması gibi özellikleri belirlenebilir (Nielsen ve Landel, 1994). Her malzemenin kendine özgü bir σ-ε eğrisi vardır. Şekil 1.29'da katkısız PA6'nın çekme testinden elde edilmiş olan σ-ε görülmektedir.



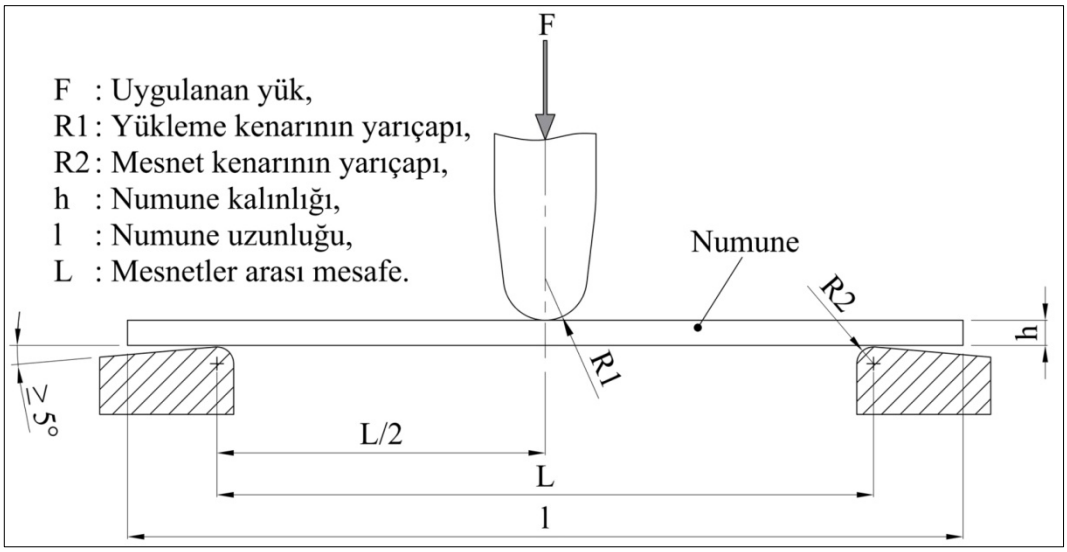
Şekil 1.28. Elektromekanik bir çekme cihazının önemli kısımları (Davis, 2004)



Şekil 1.29. Katkısız PA6 çekme numunelerine ait tipik gerilme-genleme diyagramı (Luo ve diğ., 2009)

1.5.4. Üç nokta eğme testi

Plastik malzemelere sıklıkla uygulanan bükme ya da eğme testleri, ISO 178 dokümanı ile standartlaştırılmıştır. Uygun numune boyutları, deformasyon hızı ve kenar yarıçapı değerleri bu standart tarafından belirlenmiştir (URL-4, 2014), (Şekil 1.30).



Şekil 1.30. Üç nokta eğme testinde uygulanan yükün ve numunenin mesnetlere göre konumu (URL-4, 2014)

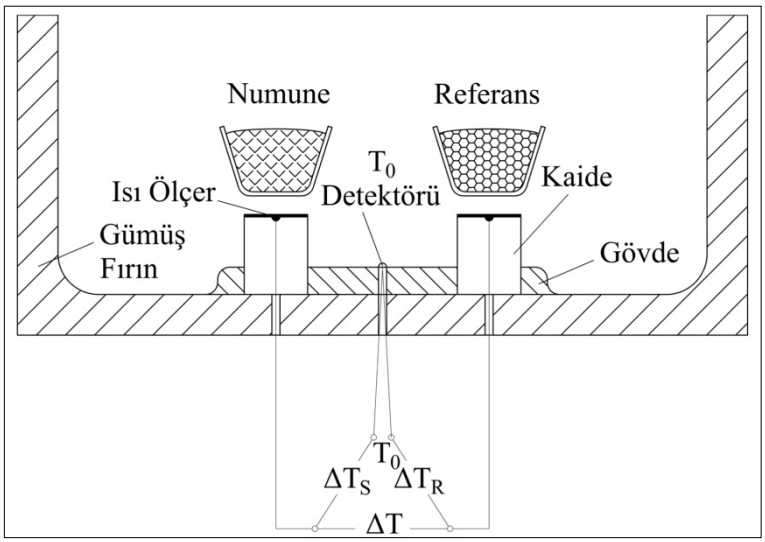
Sandviç ya da hücresel yapılı malzemeler kapsam dışında tutulmuş olsa da eğme testleri çok geniş yelpazedeki bir malzeme grubu için kullanılmaktadır. Buna göre üç nokta eğme testinin yaygın biçimde kullanıldığı malzemelere, ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama ile üretilen termoplastik (katkılı ve katkısız) malzemeler, rijit termoplastik levhalar, dolgulu ya da takviyeli kalıplanmış ısıyla sertleşen plastikler örnek gösterilebilir (URL-5, 2014).

Basit çekme ve basma testlerinden farklı olarak eğme testinde gerilmenin dağılımı numune kesiti boyunca uniform değildir. Bu nedenle gerilme ve genleme kirişlerin tam ortasındaki kesitin dış yüzeyleri için önem kazanır ve tanımlanır. Özetle numune kesitinde oluşan gerilmenin kaynağı eğilme momenti olduğundan gerilmeyi hesaplamak için eğilme momenti ve kesit mukavemet momentlerinden faydalanılır (Brown, 1999), (Crawford, 2002).

Bu tez çalışmasında J-integral metodu kullanılarak kırılma tokluğu tayin edilecek numuneler için eğme testleri yapılmış olup, yöntemin teorisi gereği gerilme-sehim yerine yük-uzama parametreleri dikkate alınmıştır.

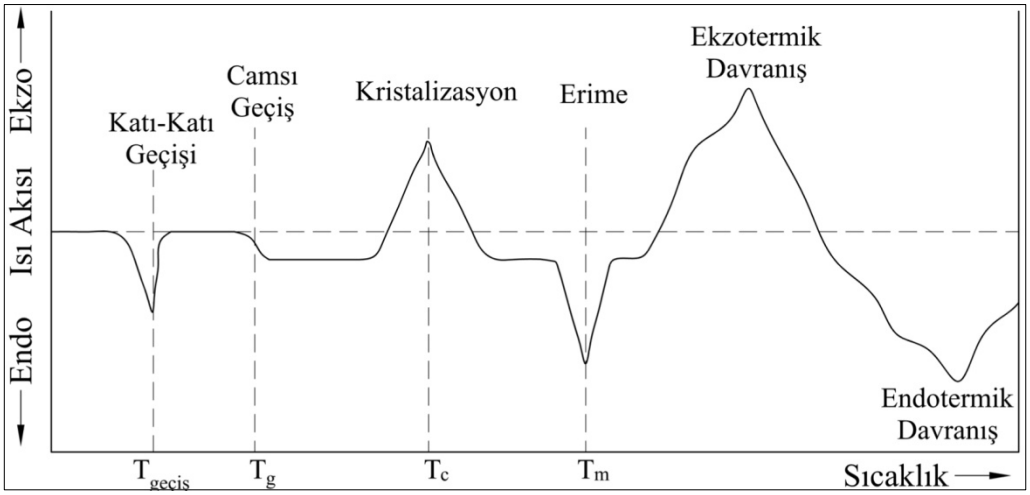
1.5.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre (differential scanning calorimetry, DSC), malzemelerin ısı kapasitelerinin (C_p) sıcaklıkla değişimini inceleyen ısıl analiz tekniğidir. Bu teknik ile kütlesi bilinen bir test numunesinin ısıtılması ya da soğutulması esnasında değişen ısı akısından faydalanılarak, ısı kapasitesindeki değişimler saptanır. Bu ısıl değişimler sayesinde bir malzemenin erime sıcaklığı, camsı geçiş sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı, entalpi değişimleri, pişme sıcaklığı veya ısıl bozunma sıcaklığı gibi değerler hesaplanır (URL-6, 2014), (Höhne ve diğ., 2003).



Şekil 1.31. DTK hücresinin kesiti (Höhne ve diğ., 2003)

Şekil 1.31'de ısı akısı (heat flux) prensibiyle çalışan bir DTK hücresinin kesiti ve hücreyi oluşturan elemanlar görülmektedir. Numune ağırlığı tespit edildikten sonra alüminyumdan yapılmış olan kutuya (DTK pan) konur. Referans kısmındaki kutu ise boş bırakılır. Daha sonra referans ve örnek aynı sıcaklığa ısıtılarak veya soğutularak absorbe ettikleri ısı enerjileri karşılaştırılır. DTK analizi tamamlandıktan sonra Şekil 1.32'de gösterildiği gibi DTK termogramları elde edilir ve test edilen malzemeye ait ısıl geçişler bu termogramlar yardımıyla saptanır.

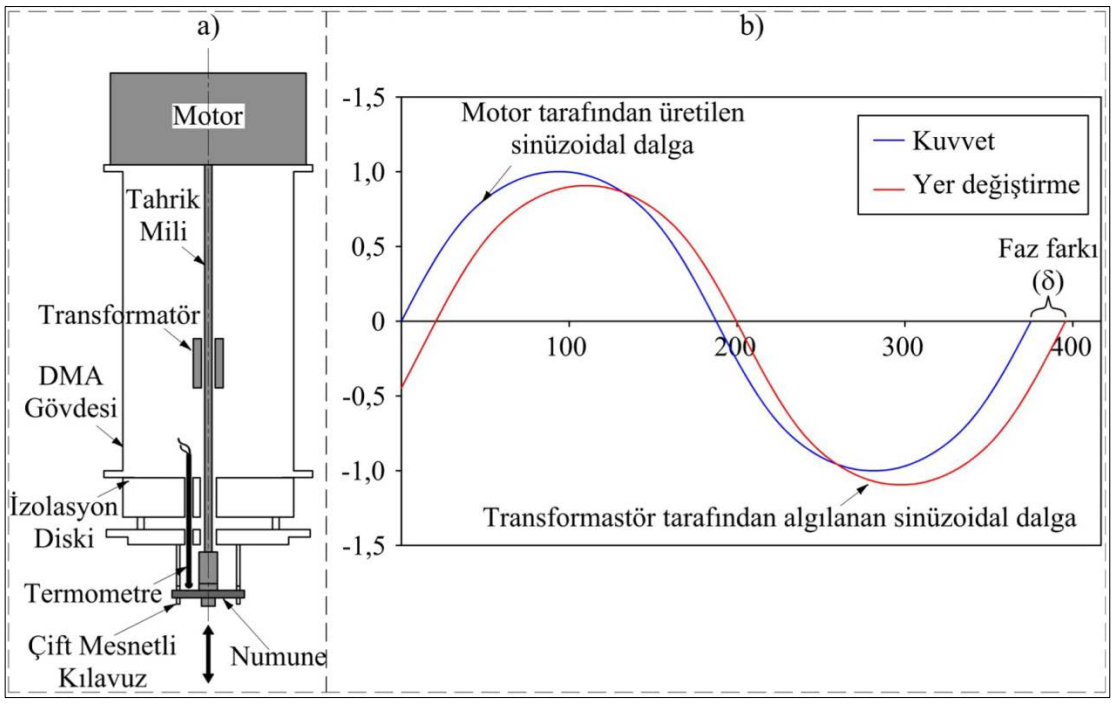


Şekil 1.32. Polimer esaslı malzemeler için tipik bir DTK eğrisi (Stuart, 2003)

1.5.6. Dinamik mekanik analiz

Dinamik Mekanik Analiz (DMA) yönteminin en basit tanımı, malzemeye zamanla değişen bir yük uygulamak ve malzemenin bu yüke karşını tepkisini analiz etmek, şeklinde yapılabilir. Bu analiz ile faz farkından malzemenin akma eğilimi (viskoz davranışını) ve eski haline geri dönme kabiliyetinden modülü hesaplanabilir. Bu özellikler çoğunlukla malzemenin ısı şeklinde enerji kaybetmesi (sönümleme) ve deformasyon sonucu eski halini alma yeteneği (elastiklik) şeklinde tanımlanır. Aslında bahsi geçen bu özelliklerin kaynağı, polimer zincirlerinin gevşemesi ve polimerde oluşan serbest hacimdir (Menard, 2008).

DMA cihazının yapısı ve bileşenleri Şekil 1.33a'da verilmiştir. Buna göre cihazın yüksek hassasiyetteki doğrusal değişken fark transformatorü tarafından test örneğine sinüzoidal bir kuvvet uygulanır ve buna karşılık malzeme tarafından yer değiştirme (sinüzoidal gerinim) olarak görülen bir cevap verilir (Şekil 1.33b). Elde edilen gerilme ve gerinim sinüzoidal dalgaları arasındaki gecikmeden ya da bir başka ifadeyle faz açısından δ (delta) değeri elde edilir. Malzemenin elastik davranışını temsil eden depo modülü (E') deformasyon pikinin genliğinden. Ayrıca bu değerlerden malzemenin viskoz davranışını gösteren kayıp modülü (E") belirlenir. Kayıp modülünün depo modülüne oranı ise tan δ olarak adlandırılan kayıp faktörünü verir (Menard, 2008).



Şekil 1.33. DMA'nın çalışma prensibi; a) DMA cihazının şematik gösterimi, b) Elde edilen kuvvet-yer değiştirme eğrileri (Menard, 2008)

Sinüzoidal yüke maruz kalmış bir parçadaki herhangi bir zamandaki gerilme değeri şu şekilde yazılabilir;

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \qquad (1.11)$$

buradaki ω, değeri $= 2\pi f = \frac{2\pi}{T}$ olan açısal hızdır. Bu eşitlikteki f değeri sinüzoidal dalganın frekansı, T ise periyodudur. Sinüzoidal yüke maruz kalan malzemenin elastik davranış sergilemesi durumunda ise genlemede farklılık olacak ve bu durum kendisini gerilmede faz farkı şeklinde gösterecektir. Buradan;

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \qquad (1.12)$$

Ancak viskoelastik malzemelerde genleme gerilmenin faz farkı kadar gerisinde meydana geleceğinden, viskoelastik malzemelerde genleme;

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \qquad (1.13)$$

şeklinde yazılır. Buradaki δ değeri faz farkıdır.

Faz farkını da dikkate alarak gerilme için verilen eşitlik aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\sigma = \sigma_0 \sin\omega t \cos\delta + \sigma_0 \cos\omega t \sin\delta \qquad (1.14)$$

Böylece gerilme iki bileşenden oluşandan bir vektör olarak dikkate alınabilir;

- $\sigma_0 \cos\delta$ genleme ile aynı fazdaki bileşen,
- $\sigma_0 \sin\delta$ genleme ile arasında 90° faz farkı olan bileşen.

Bu nedenle E' ve E" şeklinde iki farklı dinamik modül vardır ve bunların değeri;

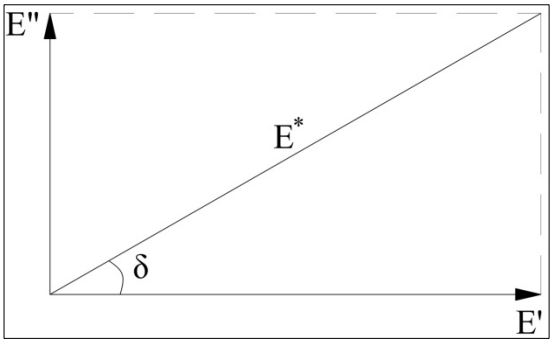
- $E' = (\sigma_0 \cos\delta)/\varepsilon_0$ genleme ile aynı fazdaki modül,
- $E'' = (\sigma_0 \sin\delta)/\varepsilon_0$ genleme ile arasında 90° faz farkı olan modül.

Bu iki bileşen Şekil 1.34'deki gibi fazör diyagramda gösterildiğinde kompleks modül E^* adı verilen bileşke vektör hesaplanabilir;

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \sqrt{E'+E''} = E'+iE'' \qquad (1.15)$$

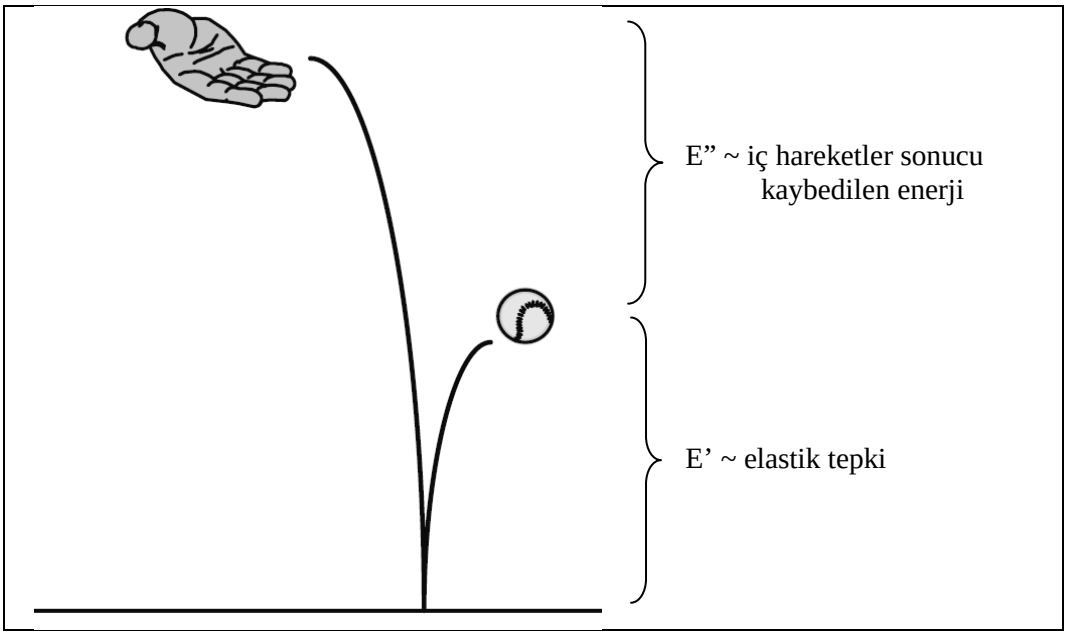
buradaki E' gerçek modül ya da depo modülü, E" hayali modül ya da kayıp modülü olarak adlandırılır. i'nin değeri ise $\sqrt{-1}$'dir (Crawford, 2002).

Hooke yasasının geçerli olduğu ideal elastik malzemeler için E"= 0 ve Newton yasasının geçerli olduğu ideal viskoz malzemeler için E"= 0'dır (Koszkul ve Kwiatkowski, 2006).



Şekil 1.34. Kompleks modül (E^*)'ın, depo modülü (E') ve kayıp modülü (E")'nin fonksiyonu olarak değiştiği fazör diyagram (Crawford, 2002)

Denklem (1.15)'deki eşitlikte verilen terimler yere bırakılan top örneği ile pratik olarak izah edilebilmektedir. Yere bırakılan bir top için kayıp modülü ve depo modülü değerleri Şekil 1.35'te gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere, terimlerden bir tanesi (E'), malzemenin elastik özelliklerini ifade ederken, diğeri (E") viskoz (sönümleme) özelliklerini ifade etmektedir (Menard, 2008).



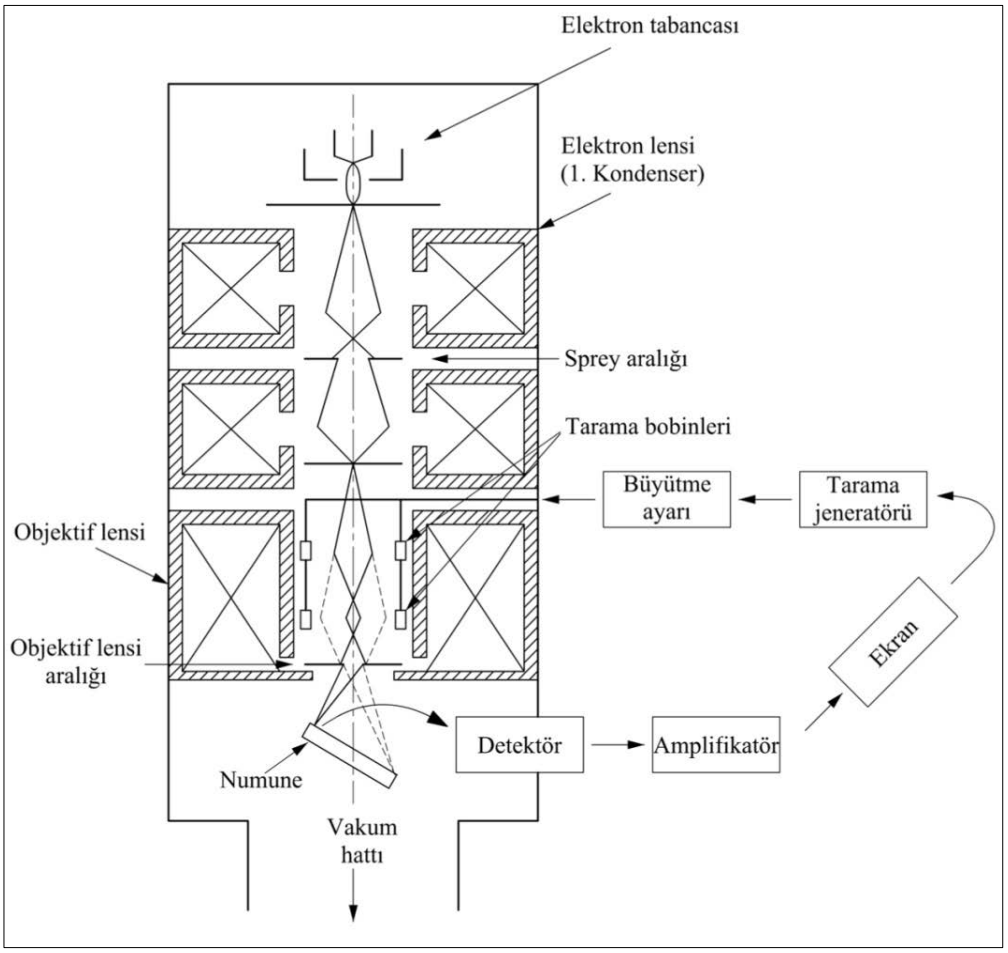
Şekil 1.35. Yere bırakılan bir top için kayıp modülü ve depo modülünün gösterimi (Menard, 2008)

1.5.7. Taramalı elektron mikroskobu analizi

Çeşitli kaynaklardan elde elden elektronlar, elektriksel potansiyel farkından yararlanılarak tahrik edilebilir ve düz bir hat boyunca yönlendirilebilir. Bu şekilde üretilen elektronlara birincil elektronlar denir. Bu birincil elektronlar odaklanarak incelenecek olan yüzeye çarptıklarında yüklü parçacıklar ve fotonlar meydana getirirler. İnce parçalarda ise elektronlar malzeme içerisinden kat ederler. Yüzey ile etkileşime giren bu elektronlar ve yüklü parçacıklar toplanarak görüntü, kırınım demeti ya da kimyasal spektrum oluşturmada kullanılabilirler.

Şekil 1.36'da SEM'in temel bileşenleri verilmiştir. Buna göre, üst kısımda bulunan elektron tabancasının ürettiği birincil elektronlar, elektriksel potansiyel farkı oluşturulmuş vakum altındaki düşey bir hat boyunca ilerler. Bu düşey hat boyunca elektronlar yoğunlaştırma lenslerinden geçerek malzeme yüzeyine odaklanırlar.

Elektron demetleri numuneye çarptığında, oluşan ikincil parçacıklar ve geri saçılmış elektronlar detektör tarafından toplanarak sinyale dönüştürülür ve bu sinyal amplifikatörde yükseltilerek ekranda görüntüye dönüştürülür. Böylece deney numunesinin yüzey topografyası görüntülenmiş olur (Stokes, 2008).



Şekil 1.36. SEM'in temel elemanlarının basitleştirilmiş şeması (Goldstein ve diğ., 2003)

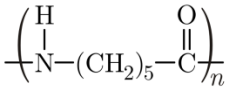
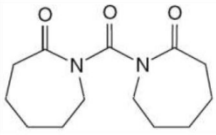
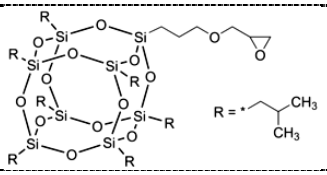
SEM analizi vakum altında ve elektriksel prensiplere göre yapıldığından iletken olmayan numunelerin yüzeylerinin ince iletken bir malzeme ile kaplanması gerekir. Numune hazırlama aşamasında püskürtmeli kaplama (sputter coater) cihazları kullanılır. Vakum altındaki numunelerin dışına bir çember geçirilir ve argon atomlarının pozitif yüklenmesi sağlanır. Pozitif yüklü argon iyonları daha sonra negatif yüklü altın folyo ile birleştirilir. Argon iyonları altın folyo yüzeyinden altın atomlarının kopmasına neden olur. Yüzeyden kopan bu altın atomları ise test edilecek örneğin yüzeyinde ince bir altın kaplama oluşturur (Remier, 1998).

2. MALZEMELER VE YÖNTEM

2.1. Malzemeler

Doktora tez çalışması kapsamında kullanılan malzemeler, temin edildikleri firmalar ve özellikleri Tablo 2.1'de listelenmiştir. Bu malzemeler seçilirken Eplamid 6 NC P ticari ismi ile temin edilen matris malzemesine ve amaca uygunluk esas alınmıştır. Takviye edici olarak yüzeyi silan kaplı KCF, tokluk arttırıcı özelliği nedeniyle G-POSS, yine tokluk arttırıcı özelliği nedeniyle iki farklı tür terpolimer ve zincir uzatıcı olarak da CBC tercih edilmiştir.

Tablo 2.1. Deneylerde kullanılan malzemeler

Malzeme	**Ticari Adı ve Firma**	**Kimyasal Yapısı / Fiziksel Görünümü**	**Özellikleri**
Poliamit 6	EPLAMİD 6 NC P, EPSAN		T_m: 220 °C, Yoğunluk: 1,11g/cm^3, Kopma Dayanımı: 60 MPa, Görünüm: Granül.
Kısa Cam Fiber	PA1 (D), CAM ELYAF A.Ş.		Cam Tipi: E, Bağlayıcı Türü: Silan, Fiber Çapı: 13 µm, Kırpma Boyu: 4,5 mm.
CBC	DSM		T_m: 62 °C, Görünüm: Toz, Kullanımı: Zincir uzatma ajanı.
G-POSS	HYBRID PLASTICS, INC. USA		Çözündüğü Solventler: THF ve Kloroform, Görünüm: Beyaz toz, Kullanımı: Aşılama ajanı, zincir sonlandırıcı ve tokluk arttırıcı.
Lotader® AX8900	ARKEMA		T_m: 65 °C, Yoğunluk: 0,94 g/cm^3, Kopma Dayanımı: 4 MPa, Görünüm: Granül.
Lotader® 4700			T_m: 65 °C, Yoğunluk: 0,94 g/cm^3, Kopma Dayanımı: 5,5 MPa, Görünüm: Granül.

2.2. Eriyik Harmanlama ve Enjeksiyon Kalıplama ile Örnek Hazırlama

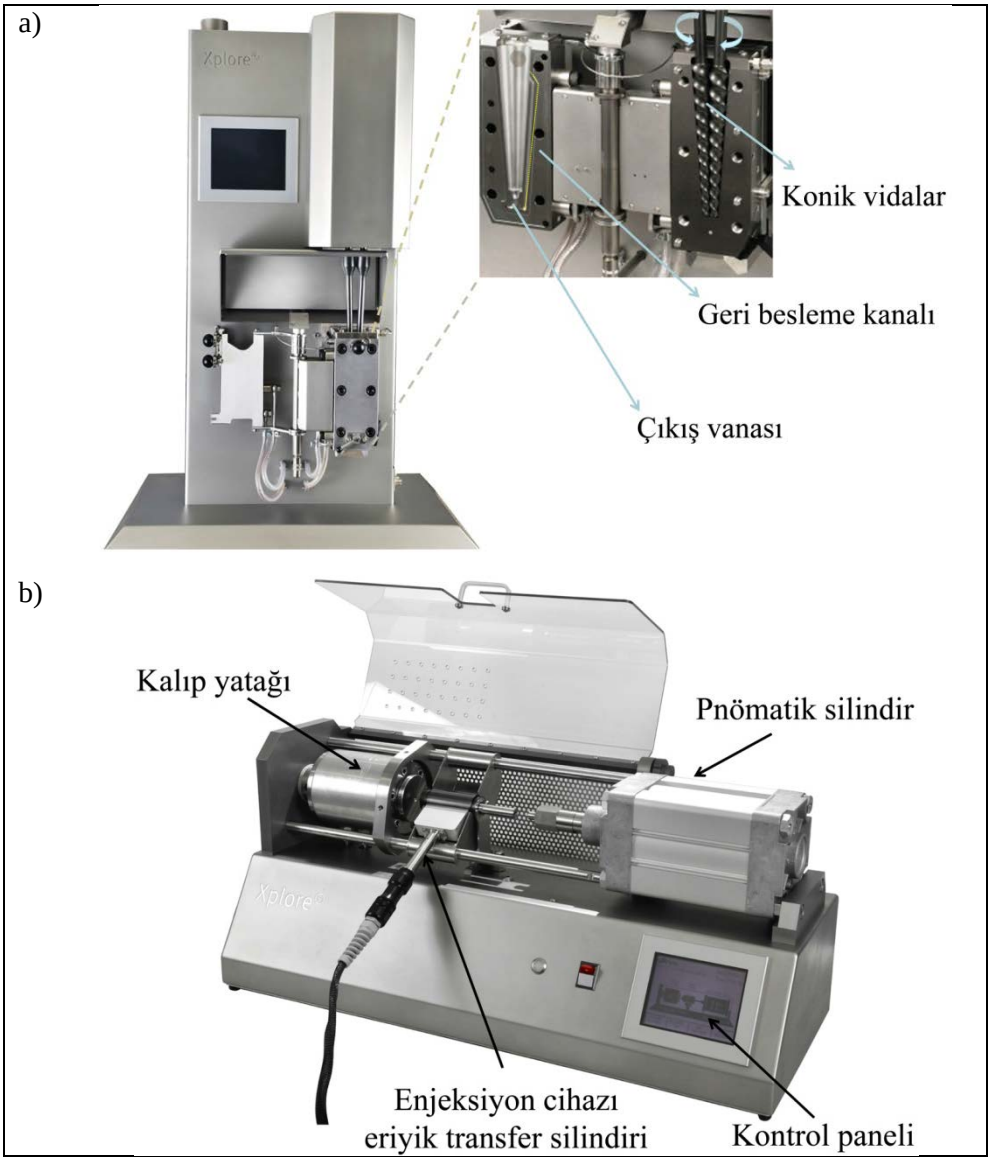
Eriyik harmanlama sürecinden önce, hazırlanacak olan numunelere ait karışım oranları belirlenmiş ve numuneler katkı maddesi içeriklerine göre kodlanmıştır. Kodlama yapılırken katkı maddelerinin isimleri kısaltılmış ve ağrılık oranları yüzde cinsinden ifade edilmiştir. Örneğin PA6_10L4700_1G kodu, karışımın ağırlıkça %10 oranında Lotader® 4700 ve %1 oranında G-POSS içerdiğini belirtmektedir. Karakterizasyon testlerinde kullanılan numunelere ait numune kodları ve karışım oranları Tablo 2.2'de listelenmiştir.

Tablo 2.2. Hazırlanan numunelere ait karışım oranları

Numune Kodu	**Ağırlıkça %**					
	PA6	**CBC**	**G-POSS**	**KCF**	**Lotader® 4700**	**Lotader® AX8900**
PA6	100	0	0	0	0	0
PA6_1CBC	99	1	0	0	0	0
PA6_1G	99	0	1	0	0	0
PA6_10KCF	90	0	0	10	0	0
PA6_10KCF_1CBC	89	1	0	10	0	0
PA6_10KCF_1G	89	0	1	10	0	0
PA6_20KCF	80	0	0	20	0	0
PA6_20KCF_1CBC	79	1	0	20	0	0
PA6_20KCF_1G	79	0	1	20	0	0
PA6_5L4700	95	0	0	0	5	0
PA6_5L4700_1CBC	94	1	0	0	5	0
PA6_5L4700_1G	94	0	1	0	5	0
PA6_10L4700	90	0	0	0	10	0
PA6_10L4700_1CBC	89	1	0	0	10	0
PA6_10L4700_1G	89	0	1	0	10	0
PA6_5L8900	95	0	0	0	0	5
PA6_5L8900_1CBC	94	1	0	0	0	5
PA6_5L8900_1G	94	0	1	0	0	5
PA6_10L8900	90	0	0	0	0	10
PA6_10L8900_1CBC	89	1	0	0	0	10
PA6_10L8900_1G	89	0	1	0	0	10

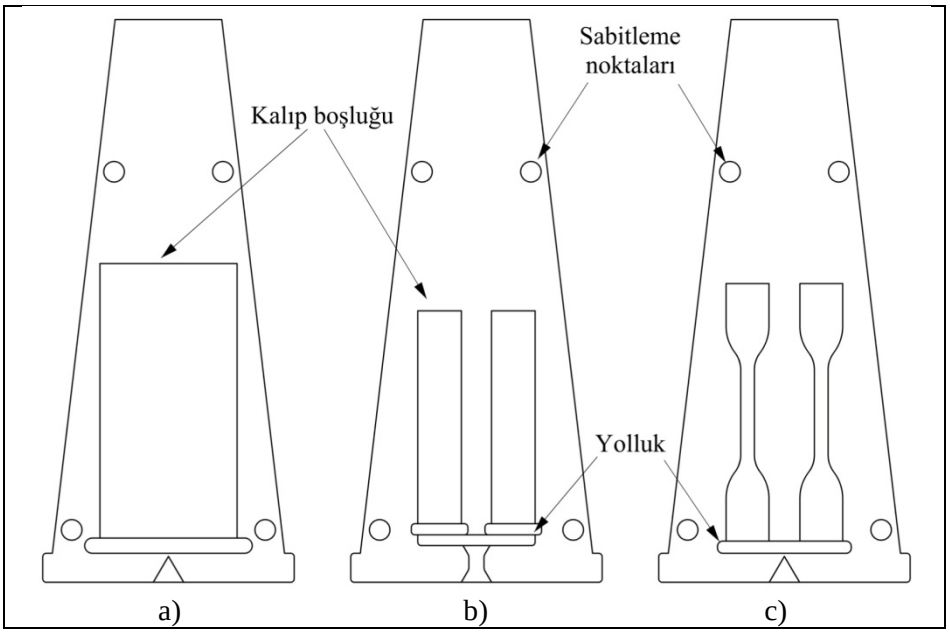
PA6 ve kompozitleri, laboratuar tipi, çift vidalı, Xplore marka mikro karıştırıcıda eriyik harmanlama metodu ile hazırlanmıştır. Toplam kovan hacmi 15 cm^3 olan mikro harmanlayıcı, dikey konumlandırılmış konik çift vidalı bir ekstrüderdir. Ekstrüderdeki eriyik, karıştırma esnasında bir geri besleme kanalı yardımıyla

devamlı suretle vidalara yönlendirilir (Şekil 2.1a). Malzeme belirlenen süre içerisinde uygun karıştırma hızı ve sıcaklığında karıştırıldıktan sonra bu eriyik, bir vana yardımıyla kafa (die) kısmından dışarı alınır. Harmanlama işlemi, 240 ºC sıcaklıkta, 100 rpm vida hızında ve 3 dakikalık alıkonma süresinde gerçekleştirilmiştir. İşlem öncesinde PA6, 80 ºC sıcaklıktaki bir etüvde 12 saat süre vakum altında kurutulmuştur.



Şekil 2.1. Numunelerin hazırlanmasında kullanılan cihazlar: a) Mikro karıştırıcı, b) Mikro kalıplayıcı

Mikro harmanlayıcıda karıştırılan malzemeler, mikro kalıplayıcının transfer silindirine alınarak test numunelerine dönüştürülmüştür. Bu tez çalışmasında test edilen numunelerin üretimi için Şekil 2.1b'de verilmiş olan DSM Xplore marka mikro enjeksiyon cihazı kullanılmıştır Enjeksiyon kalıplama işlemi, 240 ºC eriyik, 50 ºC kalıp sıcaklığında ve 10 bar enjeksiyon basıncında gerçekleştirilmiştir. Numune üretimi için mikro harmanlayıcı ve enjeksiyon kalıplama cihazları eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. Belirlenen kompozisyonlarda hazırlanmış olan malzemeler mikro harmanlayıcıda uygun vida hızı, karıştırma süresi ve sıcaklığında karıştırıldıktan sonra eriyik halde mikro harmanlayıcının kafa kısmından mikro enjeksiyon cihazının transfer silindirine alınmıştır. Transfer silindiri ekstrüder ile aynı sıcaklığa ayarlanmıştır. Daha sonra da uygun basınç altında, önceden istenen sıcaklığa getirilmiş olan kalıba enjekte edilmiştir.



Şekil 2.2. Deney numunelerinin üretildiği kalıplar: a) EKİ numunesi, b) J-integral numunesi, c) Çekme numunesi

Test numunelerini elde etmek üzere kullanılan kalıplara ait kalıp geometrileri Şekil 2.2'de verilmiştir. Kalıp boşluğu boyutları EKİ numuneleri için 80x40x2 mm^3, J-integral numuneleri için 12x12,7x6,4 mm^3'tür. Mekanik özelliklerin tayini için kullanılan çekme testi numuneleri ise ISO-527-2 standardında belirtilen Type-5A'ya uygun olarak üretilmiştir.



Şekil 2.3. Numunelere çentik açmak için kullanılan freze tezgahı

EKİ yönteminde kullanılan ÇKÇÇ numunelerine ve J-integral numunelerinde kullanılan TKÇE numunelerine Şekil 3.4'te verilmiş olan değişken devirli Optimum BF46 Vario tipi masaüstü freze tezgahında Ø2 mm parmak freze çakısı ile hassas bir şekilde çentik açılmıştır. Çentik açma sırasında malzeme özelliklerinin değişmemesi için kesme hızı asgari düzeyde tutulmuştur. Daha sonra açılan çentiklere jilet kullanılarak çentik keskinletme işlemi yapılmıştır.

2.3. Karakterizasyon

2.3.1. Çekme testi

Dayanım, modül ve kopma uzaması değerlerini elde etmek üzere, ISO-527-2 standardına uygun olarak, her bir malzeme için 5 adet numune, Şekil 2.4'te verilmiş olan Instron 3345 marka test cihazı ile test edilmiş ve ortalama değerler dikkate alınmıştır.

2.3.2. Esas kırılma işi testi

Esas kırılma işi yaklaşımı için çekme testi sonuçlarından elde edilen yük-uzama eğrilerinin önemi büyüktür. Yöntemin uygulanabilirliği ve sonuçların güvenilirliği açısından, farklı L boylarına sahip numunelere çekme testi uygulanarak elde edilen

yük-uzama eğrilerinin, geometrik olarak benzer olması gerekir. Esas kırılma işi metodunun uygulanabilirliği için en önemli şart budur (Yılmaz, 2010).



Şekil 2.4. Instron 3345 üniversal elektromekanik çekme testi cihazı

Malzemelerin EKİ yöntemiyle kırılma tokluğunun tayini ve mekanik karakterizasyonu için uygulanan tek eksenli çekme testleri Instron 3345 (Şekil 2.4) üniversal çekme test cihazında yapılmıştır. Tek eksenli çekme testleri 2 mm/dk. sabit çekme hızında ve oda sıcaklığında yapılmıştır.

EKİ testleri yapılırken ESIS (Test Protocol for Essential Work of Fracture) protokolü dikkate alınmıştır (ESIS, 1997). EKİ testlerinde, 2 mm artımlarla 6 ile 14 mm arasında değişen 5 farklı çentikler arası uzunluğa (L) sahip ÇKÇÇ numuneleri kullanılmıştır. Her bir L uzunluğu için 3 adet numune test edilmiştir.

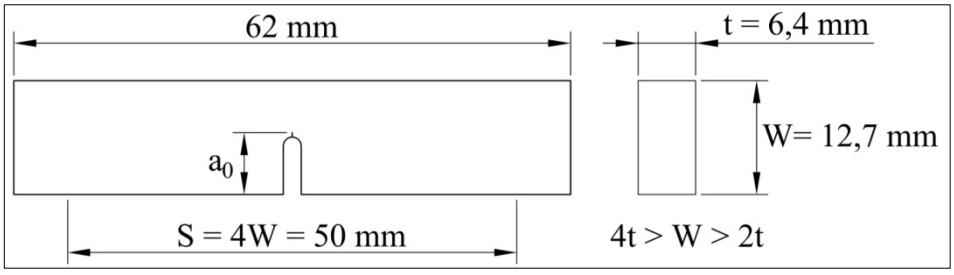
2.3.3. Üç nokta eğme testi

Üretilen numunelerin J-integral yöntemiyle kırılma tokluğunu tayin etmek üzere Shimadzu AG-X test cihazı kullanılarak (Şekil 2.5) 3 nokta eğme testleri yapılmıştır. 10 kN yük kapasiteli test cihazı Trapezium X programı ile kontrol edilebilmektedir.



Şekil 2.5. Shimadzu AG-X test cihazı

J-integral testinde seçilen ilk çatlak boyu (a_0), minimum ve maksimum çatlak ilerleme miktarlarının ($\Delta a_{p\text{-}min}$ ve $\Delta a_{p\text{-}maks}$) numune boyutları (Şekil 2.6) ile orantılı olması gerekir. Buna göre, TKÇE numunelerine 6,4 mm ($0{,}5W < a_0 < 0{,}65W$) çentik açılmış, destekler arası mesafe S = 50 mm seçilmiş ve çatlak ilerleme miktarları 0,2-0,6 mm aralığında olacak şekilde numuneler teste tabi tutulmuştur (ASTM E1820-11, 2012).



Şekil 2.6. J-integral testlerinde kullanılan TKÇE numunelerinin boyutları

2.3.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi

Üretilen malzemelerin kristalizasyon davranışı TA Instruments Q-Series Q200 marka DTK cihazı kullanılarak ölçülmüştür (Şekil 2.7). Ölçümler, azot atmosferi altında, 25

°C'den 250 °C'ye kadar 5 °C/dk. ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin erime sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_m) ve kristalinite oranı (X_c), ölçümlerde kaydedilen DTK eğrilerinden yararlanılarak bulunmuştur. DTK eğrilerinden elde edilen X_c değeri şu eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır;

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{(1 - w_t)\Delta H_{m\%100}} 100 \qquad (2.1)$$

buradaki $\Delta H_{m\%100}$ değeri %100 kristalin polimerin erime entalpisi değeridir ve yaklaşık 190 J/g olarak alınmıştır (Campoy ve diğ., 1998). w_t, matris içerisindeki katkı maddelerinin yüzde cinsinden kütle oranını göstermektedir.



Şekil 2.7. Q200 DTK cihazı

2.3.5. Dinamik mekanik analiz

Viskoelastik özelliklerin incelenmesi amacıyla TA Instruments firmasının DMA Q800 model dinamik mekanik analiz cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.8). Numuneler 1 Hz frekansta, 1,5 x 10^{-5} m dinamik yer değiştirme şartlarında, 25 °C ile 120 °C aralığında 1 °C/dk. ısıtma hızında test edilmişlerdir. Analiz sonucunda numunelerin depo modülü ve sönümleme faktörü değerleri saptanmıştır.



Şekil 2.8. Q800 DMA cihazı

2.3.6. Taramalı elektron mikroskobu analizi

Malzemelerin kırılma davranışını anlamak ve bu davranışı etkileyen mekanizmaları araştırmak amacıyla kırılma yüzeylerine SEM analizi yapılmıştır. Numune yüzeyleri JEOL JFC-1100E marka yüzey kaplama cihazı ile altın kaplandıktan sonra Şekil 2.9'da verilmiş olan JEOL JSM-6060 marka SEM cihazı ile analizler gerçekleştirilmiştir.



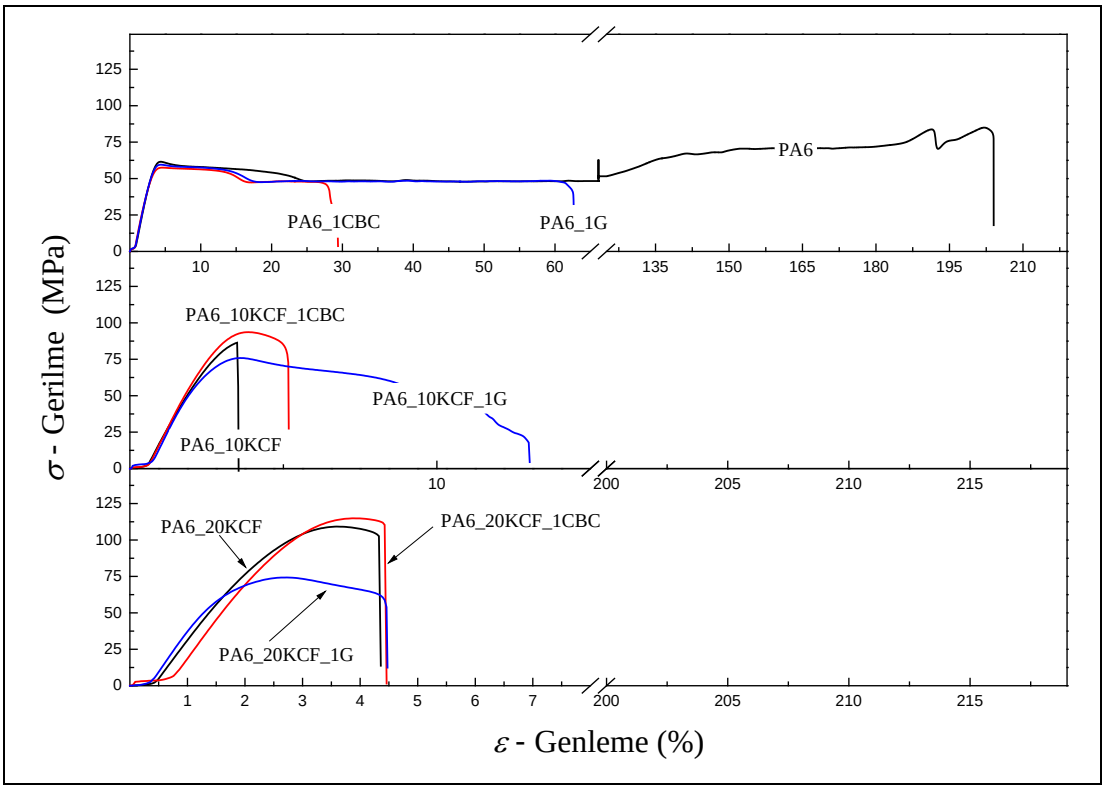
Şekil 2.9. JEOL JSM-6060 SEM cihazı

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. KCF, G-POSS ve CBC'nin Etkisi

3.1.1. Çekme testi sonuçları

G-POSS ve CBC'nin takviyesiz ve KCF takviyeli PA6'nın mekanik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla tek eksenli çekme testleri yapılmış ve deneylerden elde edilen değerler Şekil 3.1'de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Çekme testi eğrilerinden elde edilen elastiklik modülü (Young modülü), akma gerilmesi ve kopma uzaması değerleri Tablo 3.1'de listelenmiştir. Daha detaylı bir gösterim için takviyesiz PA6'nın yaklaşık %70-140 aralığındaki deformasyon bölgesi eğriden çıkarılmıştır.



Şekil 3.1. Katkısız, KCF, G-POSS ve CBC içeren PA6'ya ait gerilme genleme eğrileri

Mekanik özelliklerin sunulduğu Şekil 3.1 ve Tablo 3.1 dikkate alındığında takviyesiz PA6'nın oldukça yüksek bir yüzde uzama oranı ile sünek kırılma davranışı sergilediği görülmektedir. Fiber takviyeli kompozitlerde ise fiber yükleme oranına bakılmaksızın kopma uzaması değerinin çok belirgin bir şekilde düştüğü görülmektedir. Fiber yükleme oranı %10'dan %20'ye çıkarıldığında kompozitin modül değeri takviyesiz PA6'nın modül değerinin iki katından daha fazla olmaktadır. Maksimum modül değeri ise %1 G-POSS içeren %20 KCFT-PA6 kompozitlerde elde edilmiştir. Tablo 3.1'deki en çarpıcı sonuç ise, hem %10 hem de %20 oranında KCFT-PA6 kompozitlere yapılan %1 oranındaki CBC ilavesi ile modülden ödün vermeden akma dayanımının arttırılmış olmasıdır. Bu durum, artan zincir uzunluğu sonucu oluşan zincir karmaşıklığından dolayı matrisin fiberleri sınırlayıcı etkisinin artmış olmasına bağlanabilir. Diğer taraftan, reaktif ekstrüzyon prosesi ile elde edilen karışımın kalıplanması sırasında, uzamış polimer zincirleri kalıp akış doğrultusunda yönlenirler. Dolayısıyla, KCFT-PA6 kompozitlerdeki fiber yönlenmesine ek olarak meydana gelen bu zincir yönlenmesi akma dayanımını belirgin biçimde arttırmıştır (Buccella ve diğ., 2013), (Fink, 2013).

Tablo 3.1. Katkısız, KCF, G-POSS ve CBC içeren PA6'nın mekanik özellikleri

Numune Adı	**E (GPa)**	**σ_y (MPa)**	**ε (%)**
PA6	2,4 ±0,03	61,5 ±0,3	204,2
PA6_1CBC	2,5 ±0,01	57,5 ±0,2	29,5
PA6_1G	2,4 ±0,02	59,5 ±0,1	62,6
PA6_10KCF	3,8 ±0,06	86,6 ±0,9	3,5
PA6_10KCF_1CBC	4,2 ±0,02	93,9 ±0,1	5,2
PA6_10KCF10_1G	4,3 ±0,01	76,0 ±0,2	13,0
PA6_20KCF	5,3 ±0,05	109,2 ±1,0	4,4
PA6_20KCF_1CBC	5,4 ±0,03	115,1 ±0,4	4,5
PA6_20KCF_1G	5,7 ±0,03	74,5 ±0,5	4,5

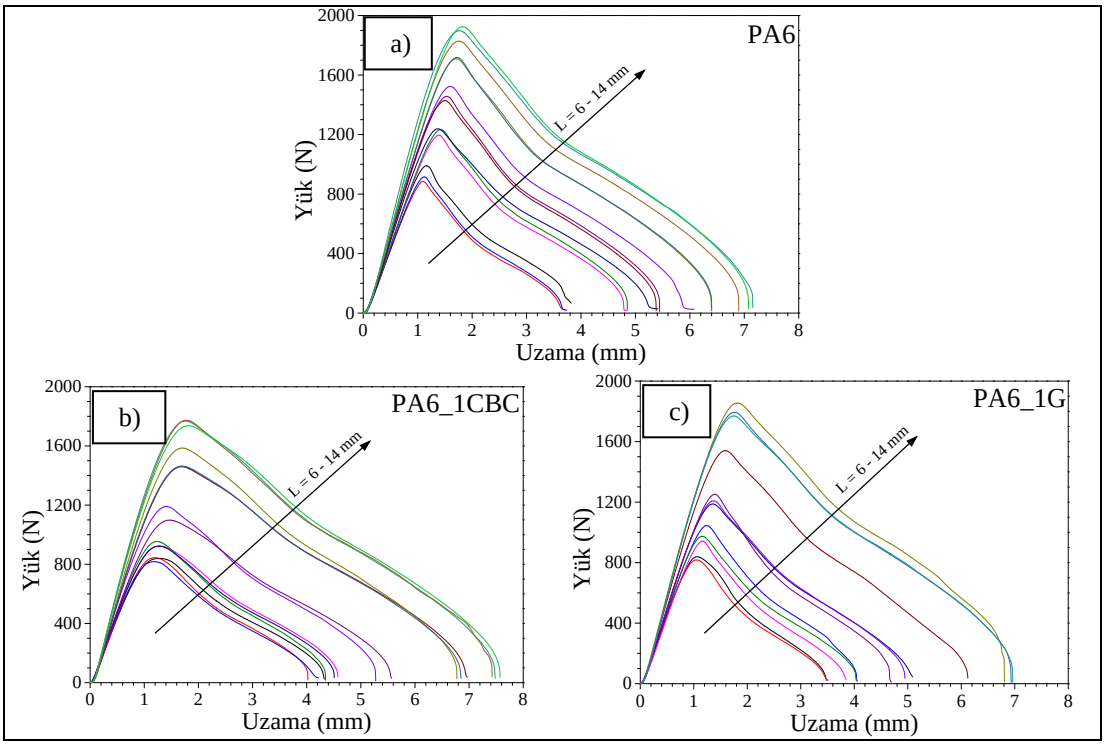
Tablodaki diğer bir dikkat çekici bulgu ise %1 G-POSS takviyesi ile %10 KCFT-PA6 kompozitlerin kopma uzamasında belirgin bir artış meydana gelmiş olmasıdır.

Literatür incelendiğinde yüksek kristalinite oranına sahip polimer alaşımlarının/kompozitlerin yüksek modül ve akma dayanımı sergiledikleri görülmektedir (Bureau ve diğ., 2002), (Liao ve Tjong, 2012). Ancak Tablo 3.1'deki

sonuçlara bakıldığında, KCF olmaksızın G-POSS ve CBC'nin PA6'nın modül ve/veya akma dayanımını arttırmadığı görülmektedir. Diğer taraftan CBC'nin PA6 matris içerisindeki varlığı kristalinite oranını azaltmaktadır (Bölüm 3.1.4), (Buccella ve diğ., 2013). Bu nedenle özellikle G-POSS içeren KCFT-PA6 matrisli kompozitlerin mekanik özelliklerinde meydana gelen bu artış kristalinite oranından çok matris-fiber etkileşiminden kaynaklanmaktadır (Deák ve diğ., 2010).

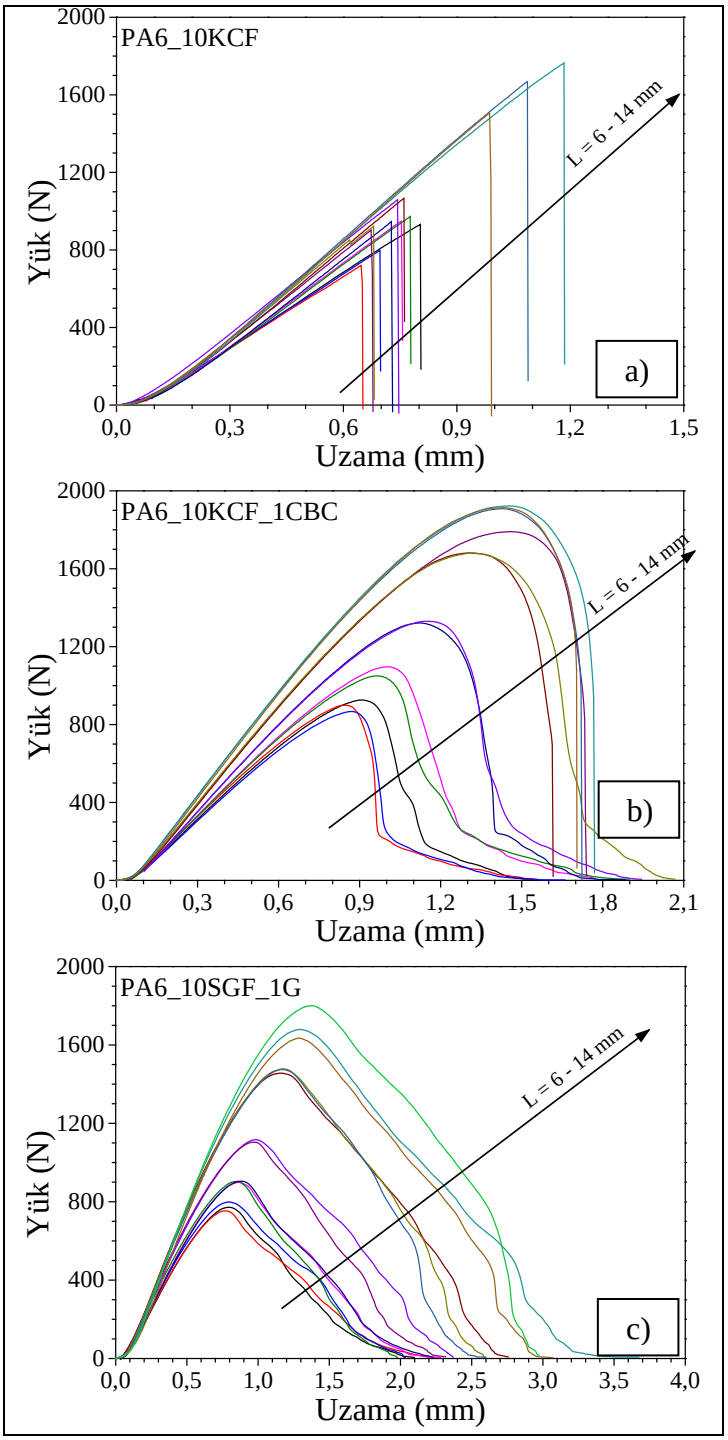
3.1.2. Esas kırılma işi testi sonuçları

Şekil 3.2'de katkısız, ağırlıkça %1 oranında G-POSS katkılı ve ağırlıkça %1 oranında CBC katkılı ÇKÇÇ PA6 numunelerinin EKİ çekme testlerinden elde edilen yük-uzama eğrileri verilmiştir. Eğriler incelendiğinde, geometrik benzerlik açısından katkısız PA6 ve diğer kompozisyonlar arasında belirgin bir fark olduğunu söylemek zor olsa da %1 CBC içeren numuneler için küçük L boylarında kopma uzaması değerinin önemli derecede arttığı görülmektedir.

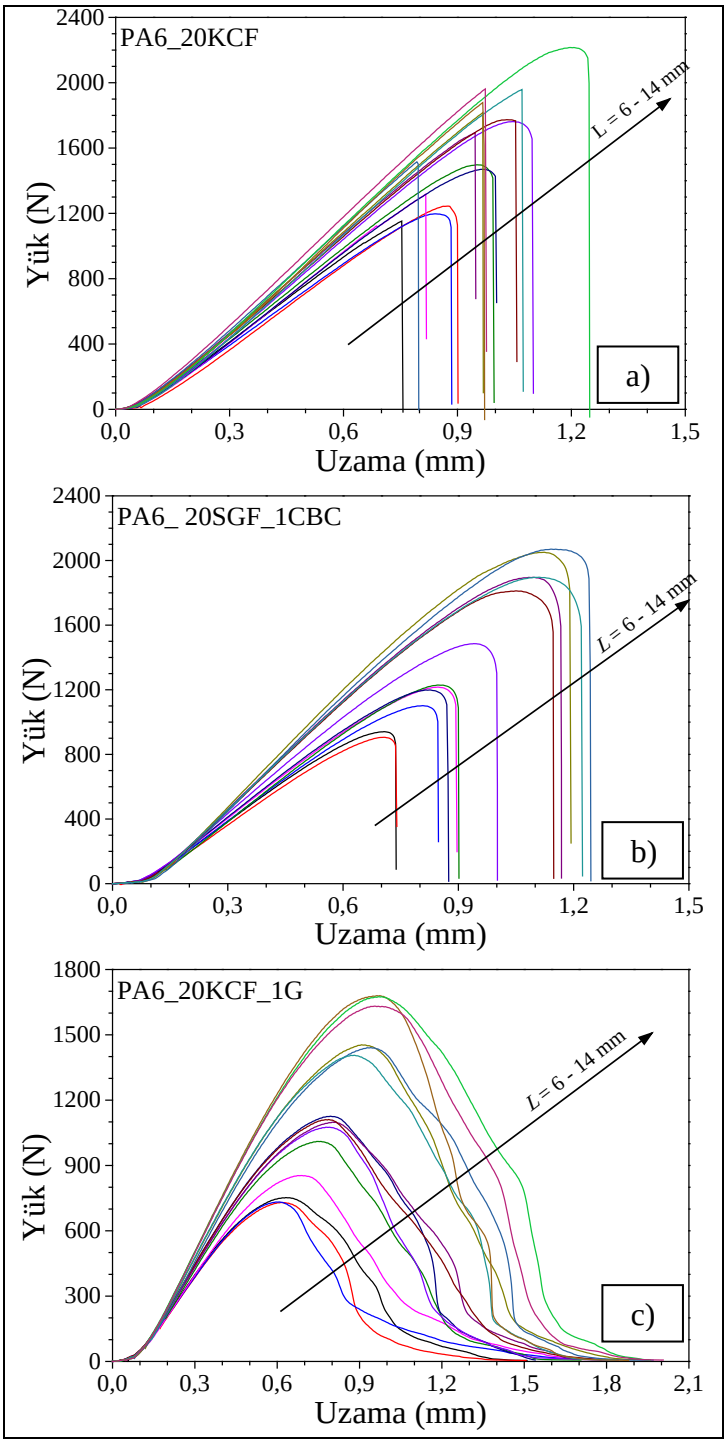


Şekil 3.2. PA6 ve kompozitlerine ait yük-uzama eğrileri: a) PA6, b) %1 CBC içeren PA6, c) %1 G-POSS içeren PA6

Ağırlıkça %10 ve 20 oranında KCFT-PA6 matrisli ÇKÇÇ numunelerin yük-uzama davranışına G-POSS ve CBC'nin etkisi Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.3. PA6 matrisli kompozitlere ait yük-uzama eğrileri: a) %10 KCFT-PA6, b) %1 CBC içeren %10 KCFT-PA6, c) %1 G-POSS içeren %10 KCFT-PA6

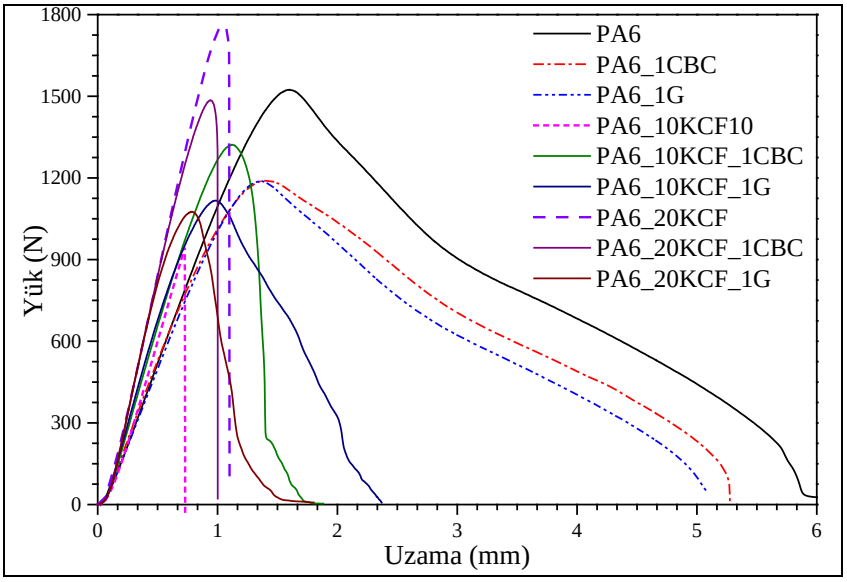


Şekil 3.4. PA6 matrisli kompozitlere ait yük-uzama eğrileri: a) %20 KCFT-PA6, b) %1 CBC içeren %20 KCFT-PA6, c) %1 G-POSS içeren %20 KCFT-PA6

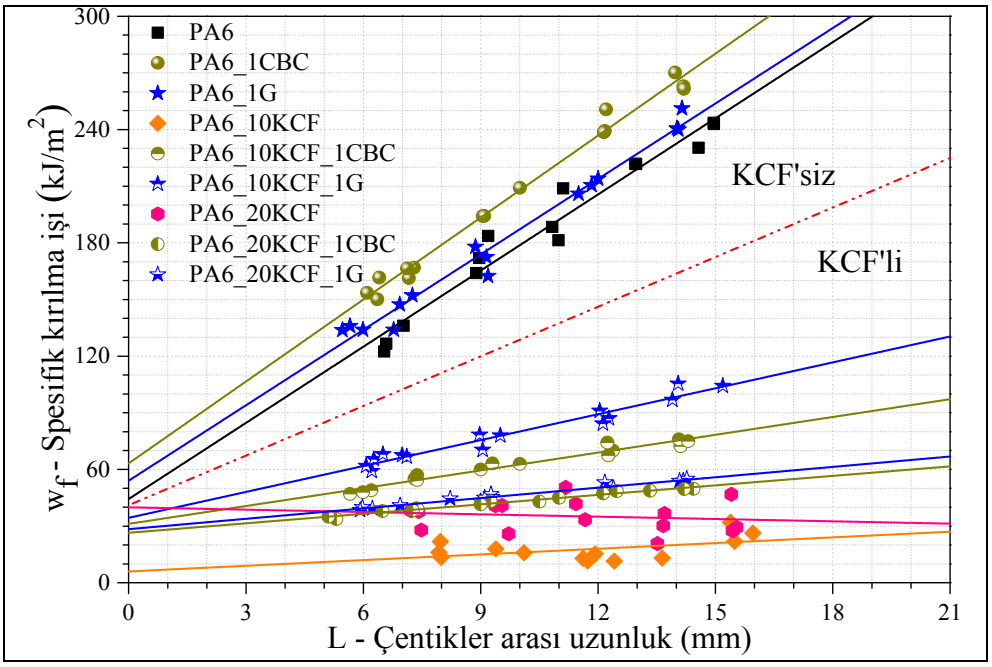
Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 birlikte dikkate alındığında görülmektedir ki KCF içermeyen numunelerde çatlak ilerlemeden önce önemli derecede akma meydana gelmiş ve numuneler sünek kırılma davranışı sergilemişlerdir. KCF takviyeli PA6

matrisli kompozitler kararlı çatlak ilerlemesi göstermeden ani bir şekilde gevrek kırılmaya maruz kalmış olsalar da CBC ve G-POSS katkısı ile malzemelerin yük-uzama eğrileri belirgin biçimde değişmiştir. Özetle, KCF içeren numunelerin yük-uzama eğrilerinde geometrik benzerlikten söz etmek mümkün olmadığı için bu numuneler EKİ yöntemine uygun olarak hasara uğramamışlardır (Bárány ve diğ., 2010). G-POSS takviyesinin KCF takviyeli PA6 matrisli numunelerin maksimum yük sonrası kırılma davranışını belirgin ölçüde değiştirdiği çok açıktır. Bu şekillerde dikkate çarpan diğer bir husus ise fiber yönlenmesinin etkisidir. Şekil 3.4b'de görüldüğü üzere, %10 KCFT-PA6 kompozitlere %1 oranında CBC ilavesi ile birlikte kalıp akış doğrultusunda dik olarak yönlenmiş fiberler ile matris arasındaki iyileştirilmiş etkileşim nedeniyle özellikle küçük L boylarında kopma uzamasında belirgin bir artış meydana gelmiştir (Horst ve Spoormaker, 1997). Bu numuneler için F-x eğrilerinin geometrik benzerliğinin bulunmaması EKİ metodunun ön şartlarından birisinin ihlal edildiğini göstermiş olsa da Tablo 3.2'de verilen 0,95'lik R^2 (korelasyon katsayısı) değeri, EKİ metodunun bu numuneler için de geçerli olduğunun kanıtıdır.

Katkı maddelerinin ÇKÇÇ PA6 numunelerin çekme özelliklerine etkisini, L = 10 mm sabit çentik boyunda karşılaştırmak amacıyla Şekil 3.5'deki yük-uzama eğrileri verilmiştir.



Şekil 3.5. L =10 mm için PA6 ve kompozitlerine ait yük-uzama eğrileri



Şekil 3.6. PA6 ve kompozitleri için toplam kırılma işi değerinin, çentikler arası uzunluk ile değişimi

Şekil 3.6'da tüm numunelere ait EKİ parametreleri grafiksel olarak sunulmuş ve sonuçlar Tablo 3.2'de listelenmiştir. Grafik ve tablo incelendiğinde, G-POSS ve CBC içermeyen KCFT-PA6 dışındaki kompozitler için en küçük R^2 değeri 0,94 olacak şekilde bir w_f - L ilişkisi olduğu görülmektedir. Ancak G-POSS ve CBC içermeyen KCFT-PA6 kompozitlere ait βw_p değerlerinin negatif olması bu numuneler için EKİ yaklaşımının uygulanabilir olmadığının işaretidir. Çünkü βw_p değerinin negatif bir değer alması pratik olarak mümkün değildir (Bárány ve diğ., 2010), (Laura ve diğ., 2001), (Mouzakis ve Karger-Kocsis, 1999). Ancak G-POSS ve CBC ilavesi ile birlikte KCFT-PA6 kompozitlerin yük-uzama eğrileri ve dolayısıyla kırılma davranışı değişmekte ve bu numuneler için EKİ yöntemi, uygulanabilir bir yöntem olmaktadır. Aslında Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 dikkate alındığında bu sonuç şaşırtıcı değildir. Bu numuneler için takviye elemanı ile matris malzemesi arasındaki etkileşimin iyileşmesi sonucunda kırılma tokluğu değerinin arttığı söylenebilir. Kırılma tokluğuna yaptıkları katkı açısından G-POSS ve CBC karşılaştırıldığında, KCFT-PA6 kompozitlerde G-POSS ilavesinin daha etkili olduğu görülmektedir. Bunun nedeni POSS moleküllerinin kimyasal yapısıdır zira bu moleküller organik-inorganik malzemeler arasında köprü görevi görerek hibrit plastiklerin elde edilmesine imkân sağlamaktadır. Yani bir diğer ifade ile G-POSS

ilavesi fiber soyulması, fiber çıkması ve çatlak köprüleme gibi fiber kaynaklı tokluk mekanizmalarını (Şekil 1.4) devreye sokmuştur. Bunun sonucunda da EKİ kırılma tokluğu değerinde (w_e) artış meydana gelmiştir (Karger-Kocsis, 1995).

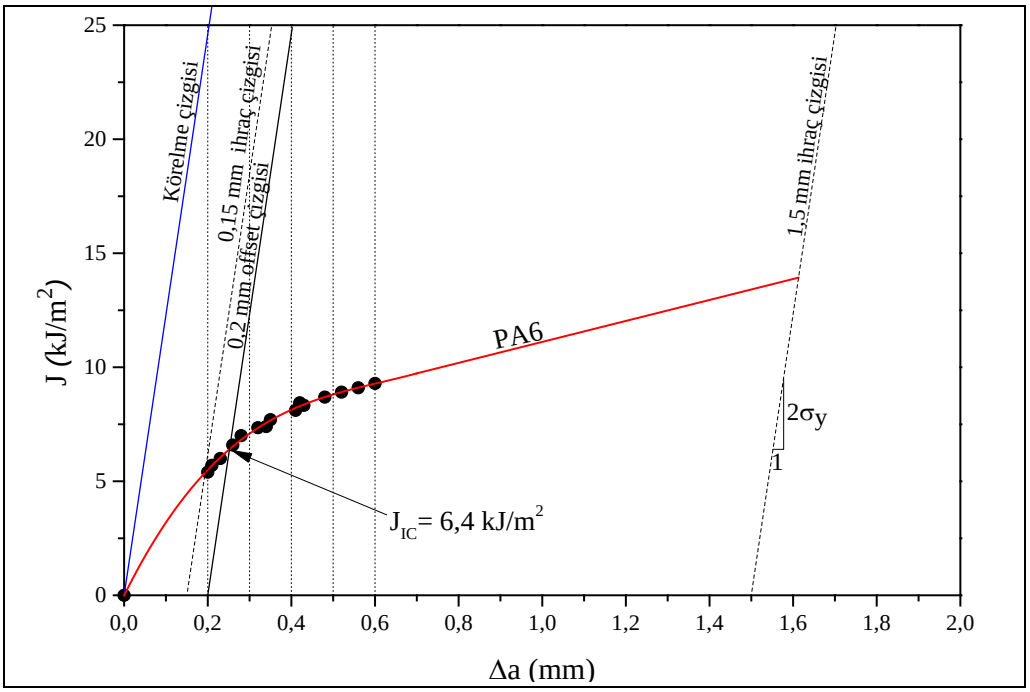
Tablo 3.2. Katkısız, KCF, G-POSS ve CBC içeren PA6'ya ait EKİ parametreleri

Numune Adı	**w_e (kJ/m^2)**	**βw_p (MJ/m^3)**	**R^2**
PA6	44,4 ±8,9	13,4 ±0,8	0,96
PA6_1CBC	63,2 ±4,4	14,5 ±0,4	0,99
PA6_1G	54,0 ±5,3	13,3 ±0,5	0,98
PA6_10KCF	6,0 ±6,9	1,0 ±0,6	0,15
PA6_10KCF_1CBC	31,2 ±2,0	3,1 ±0,2	0,95
PA6_10KCF_1G	34,4 ±3,0	4,6 ±0,3	0,94
PA6_20KCF	39,9 ±9,1	-0,4 ±0,8	0,02
PA6_20KCF_1CBC	26,5 ±0,7	1,7 ±0,1	0,98
PA6_20KCF_1G	28,4 ±1,0	1,8 ±0,1	0,96

Takviyesiz PA6 için G-POSS ve CBC'nin kırılma tokluğu üzerine etkisi karşılaştırıldığında ise CBC'nin G-POSS'tan daha etkili bir toklaştırma ajanı olduğu görülmektedir. Bunun nedenlerinden birisi CBC'nin PA6'nın hidroksil ya da amino son grupları ile reaksiyona girerek viskoziteyi arttırmasıdır. Bunun yanında CBC'nin varlığında PA6'nın amino son grupları hidroksil gruplarından daha reaktif davranarak zincir uzamasına yol açmıştır. Zincir uzamasının sonucu olarak da zincir karmaşıklığı artmıştır. Zincir karmaşıklığı arttıkça zincirleri çözmek ve kristalin lamellerden sıyırmak için daha fazla enerji gerekeceğinden kırılma tokluğu artmıştır (Seguela, 2005), (Yilmaz ve Yilmaz, 2014). Ağırlıkça %1 oranında CBC içeren PA6 numunelerin kırılma tokluğu değeri, katkısız PA6'dan yüksek çıkmıştır. Bunun temel nedeni Şekil 3.2'den görüldüğü üzere düşük L uzunluklarında meydana gelen yüksek uzama miktarı ve yüksek enerji absorbsiyonudur.

3.1.3. J-integral testi sonuçları

Şekil 3.7'de katkısız PA6 için J-integral testlerinden elde edilen J-Δa verileri grafiksel olarak sunulmuştur. Grafikte belirtilmiş olan körelme çizgisi (blunting line), ihraç çizgileri (exclusion line) ve öteleme çizgisi (offset line) ilgili standarda göre hesaplanmıştır.



Şekil 3.7. Takviyesiz PA6'ya ait J-Δa eğrisi

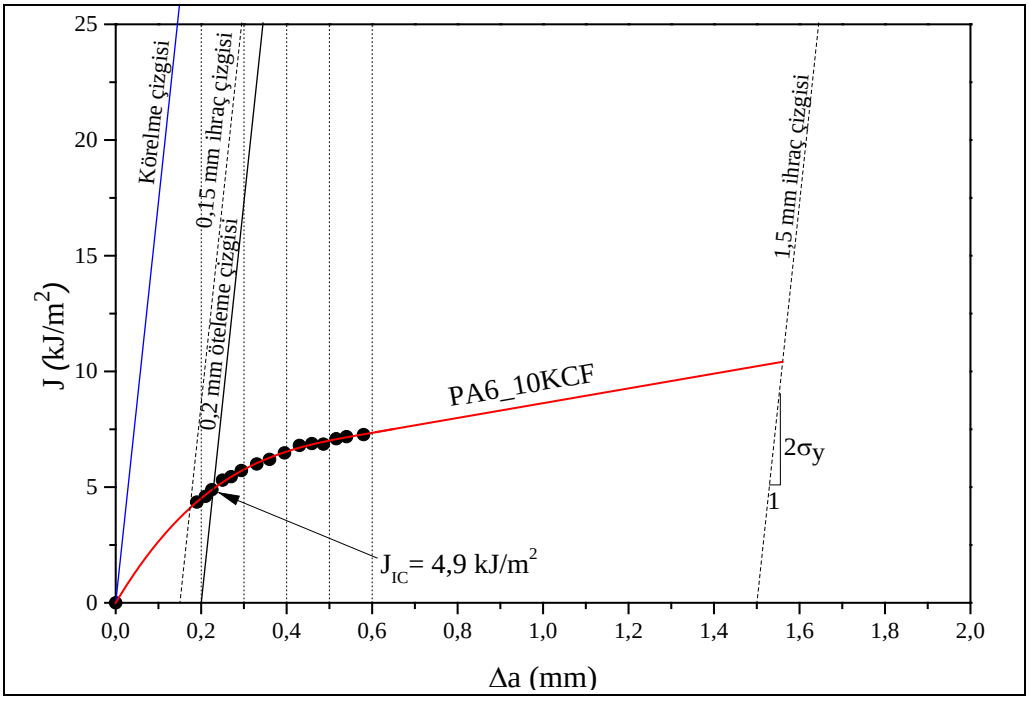
Başlangıç çentik boyu a_0= 6,2 mm olan TKÇE numuneleri, minimum ve maksimum çatlak ilerleme mesafesi değerleri de sırasıyla $a_{p,min}$= 0,2 mm ve $a_{p,maks}$= 0,6 mm olacak şekilde eğilme zorlanmasına maruz bırakılmıştır. J-integral teorisine göre kırılma tokluğu değerini veren çatlak başlama noktası (crack initiation point, J_{IC}) değeri, Şekil 3.7'deki grafikte görüldüğü üzere J-Δa çizgisinin 0,2 mm öteleme çizgisini kestiği nokta dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Karşılaştırma yapıldığında görüleceği üzere, 6,4 kJ/m^2 olarak bulunan J_{IC} değeri EKİ yöntemine göre PA6'nın kırılma tokluğunu ifade eden w_e= 44,4 kJ/m^2 değerinden çok daha küçük olacak şekilde bulunmuştur. Hesaplanan değerlerin bu denli farklı olması, çatlak ucu plastik bölgenin oluşumu (düzlem gerilme ya düzlem genleme), deformasyon oranı ve kullanılan yöntemlerin teorilerinin farklı olması ile açıklanabilir.

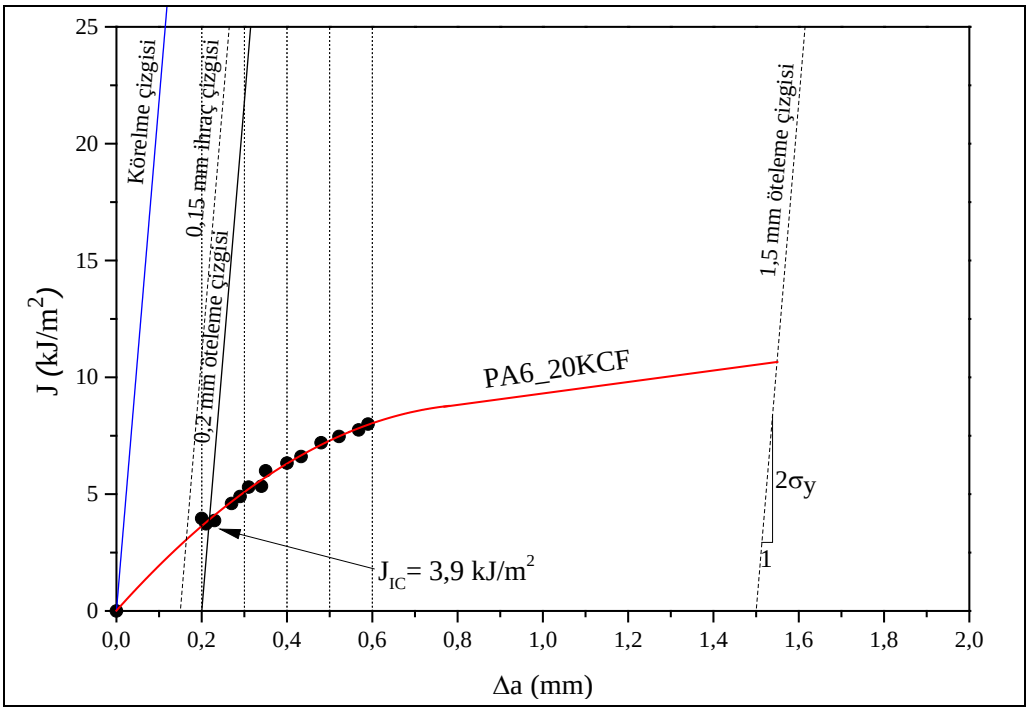
EKİ ve J-integral yöntemlerinin her ikisinin de kullanıldığı çalışmalara bakıldığında bu iki yöntemden elde edilen kırılma tokluğu parametrelerinin aynı olmadığı görülmektedir. Diğer taraftan, bazı araştırmacılar J_c ve w_e değerlerinin aynı olmasa da en azından orantılı olduğunu iddia etmişlerdir. Buna göre, $w_e/J_c = \beta w_p (dJ/da)^{-1}$

ya da $w_e/J_c = 4\beta w_p (dJ/da)^{-1}$ eşitliklerinin sağlanması gerektiği vurgulanmış olsa da bu eşitliklerin deneysel sonuçlar ile uyuşmadığı da yine bazı araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Dayma ve diğ., 2012), (Elmeguenni ve diğ., 2013). Ancak yeterince sünek olmayan malzemeler için EKİ ve J-integral testlerinden elde edilen sonuçların oldukça tutarlı olduğu rapor edilmiştir (Wong ve Mai, 1999).

Şekil 3.8 ve 3.9'da sırasıyla ağırlıkça %10 ve %20 oranında KCFT-PA6 matrisli kompozitlere ait J-Δa grafikleri verilmiştir. Beklendiği üzere cam fiber takviyesi ile PA6'nın kırılma tokluğu değerinde azalma meydana gelmiş, %10 cam fiber takviyesi için J_{IC}= 4,9 kJ/m^2 ve %20 cam fiber takviyesi için J_{IC}= 3,9 kJ/m^2 olarak hesaplanmıştır. KCFT-PA6 matrisli kompozitlerin EKİ yöntemi ile hesaplanan kırılma tokluğu değerleri yöntemin teorisine uygun olarak elde edilemediğinden (Tablo 3.2), bu sonuçların J-integral yöntemi ile karşılaştırılması mümkün olmamaktadır.



Şekil 3.8. Ağırlıkça %10 KCFT-PA6 kompozitlere ait J-Δa eğrisi

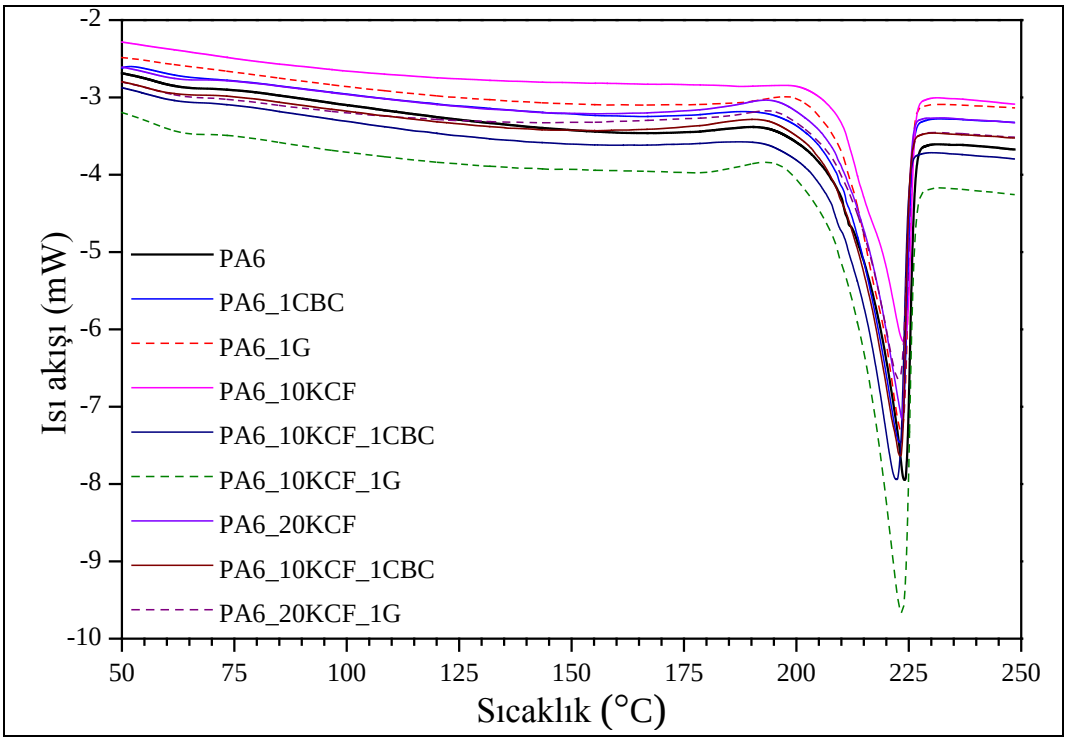


Şekil 3.9. Ağırlıkça %20 KCFT-PA6 kompozitlere ait J-Δa eğrisi

3.1.4. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları

PA6'nın termal özelliklerine KCF, CBC ve G-POSS'un etkisini incelemek üzere DTK kullanılmıştır. DTK ile elde edilen eğriler Şekil 3.10'da verilmiştir. Malzemelerin erime sıcaklığı (T_m) ve erime entalpisi (ΔH_m) değerleri bu eğrilerden elde edilmiştir. Daha sonra ΔH_m değerleri ve Denklem (2.1) kullanılarak kristalinite oranı (X_c) hesaplanmış ve tüm bu değerler Tablo 3.3'te listelenmiştir.

Tablo 3.3'ten görüldüğü üzere, PA6'nın kristalleşme sıcaklığı katkı türü ve oranından belirgin biçimde etkilenmemiştir. Diğer taraftan, PA6_1CBC dışındaki tüm karışım oranları için kristalinite oranının belirgin biçimde değişmediği görülmektedir. KCF ile takviye edilmemiş PA6'ya %1 oranında CBC ilavesi kristalinite oranının azalmasına neden olmuştur. Bunun nedeni, uzayan zincirler sonucunda molekül ağırlığında meydana gelen artıştır. Artan molekül ağırlığı kristalizasyon sırasında makromoleküllerin kristal yapı içerisinde sıralanmasını engelleyerek kristaliniteyi düşürmektedir (Buccella ve diğ., 2014).



Şekil 3.10. Katkısız, G-POSS, CBC ve KCF içeren PA6'nın 5 ºC/dk. ısıtma hızında elde edilmiş diferansiyel taramalı kalorimetre eğrileri

POSS katkısının polimerlerin termal özellikleri üzerinde farklı etkileri olduğu literatürdeki çalışmalarda rapor edilmiştir. Buna göre bazı durumlarda POSS molekülleri çekirdeklenme ajanı gibi davranarak polimerdeki kristalinite oranını arttırırken bazı durumlarda ise plastikleştirici gibi davranarak kristaliniteyi azaltmaktadır (Kuo ve Chang, 2011), (Zhou ve diğ., 2013). Diğer taraftan, özellikle düşük miktarlardaki POSS ilavesinin kristalinite üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni, POSS'un mikro boyutta topaklanması sonucu yapıda faz ayrışması olmasıdır. Diğer bir ifade ile katkı maddesi ile matris arasında yüksek derecede etkileşimin olmadığı hallerde kristalinite oranı belirgin biçimde değişmemektedir (Milliman ve diğ., 2012).

KCFT-PA6 kompozitler için Tablo 3.3 incelendiğinde, kristalinite oranı değerinin neredeyse aynı kaldığı görülmektedir. Genel olarak düşük oranda fiber takviyesi ile birlikte polimerlerde kristalinite oranı artmaktadır. Ancak fiber yükleme oranı belirli bir değeri aştığı anda polimer zincirlerinin hareketliliği fiberler tarafından sınırlandırılır ve bunun sonucu olarak matris içerisindeki kristal oluşumu engellenir (Karsli ve Aytac, 2013). Burada da aynı durum söz konusudur.

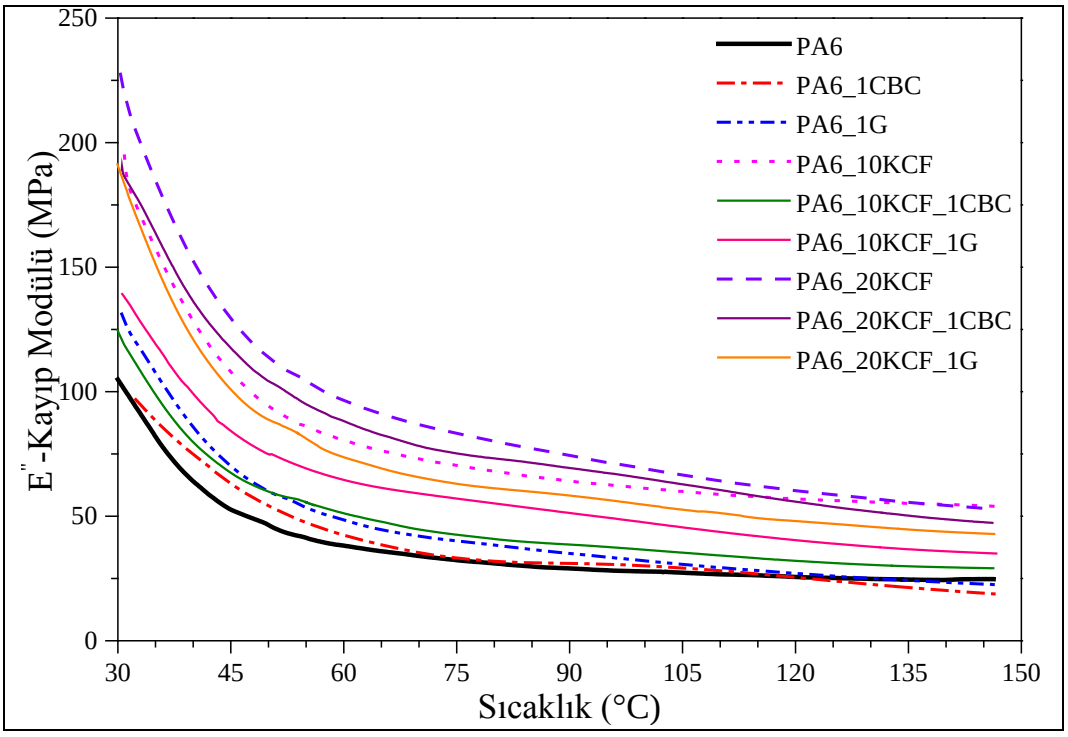
Tablo 3.3. PA6 ve kompozitlerinin termal özellikleri

Numune Adı	**T_m (°C)**	**ΔH_m (J/g)**	**X_c (%)**
PA6	224	69,7	36,7
PA6_1CBC	223	62,1	33,0
PA6_1G	223	71,2	37,8
PA6_10KCF	224	61,3	35,9
PA6_10KCF_1CBC	222	62,5	36,9
PA6_10KCF_1G	224	62,0	36,7
PA6_20KCF	223	55,8	36,7
PA6_20KCF_1CBC	223	54,1	36,0
PA6_20KCF _1G	223	56,1	37,4

3.1.5. Dinamik mekanik analiz sonuçları

Bu tez çalışmasında G-POSS ve CBC takviyesinin PA6 ve KCFT-PA6'nın viskoelastik özelliklerine etkisini incelemek üzere üretilen numunelere dinamik mekanik analiz testleri yapılmıştır. DMA testleri sonucunda malzemelerin kayıp modülü, depo modülü ve sönümleme faktörü değerleri elde edilmiştir. Katkı maddesi türünün kayıp modülü, depo modülü ve sönümleme faktörü üzerindeki etkisi sırasıyla Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'te grafiksel olarak sunulmuştur.

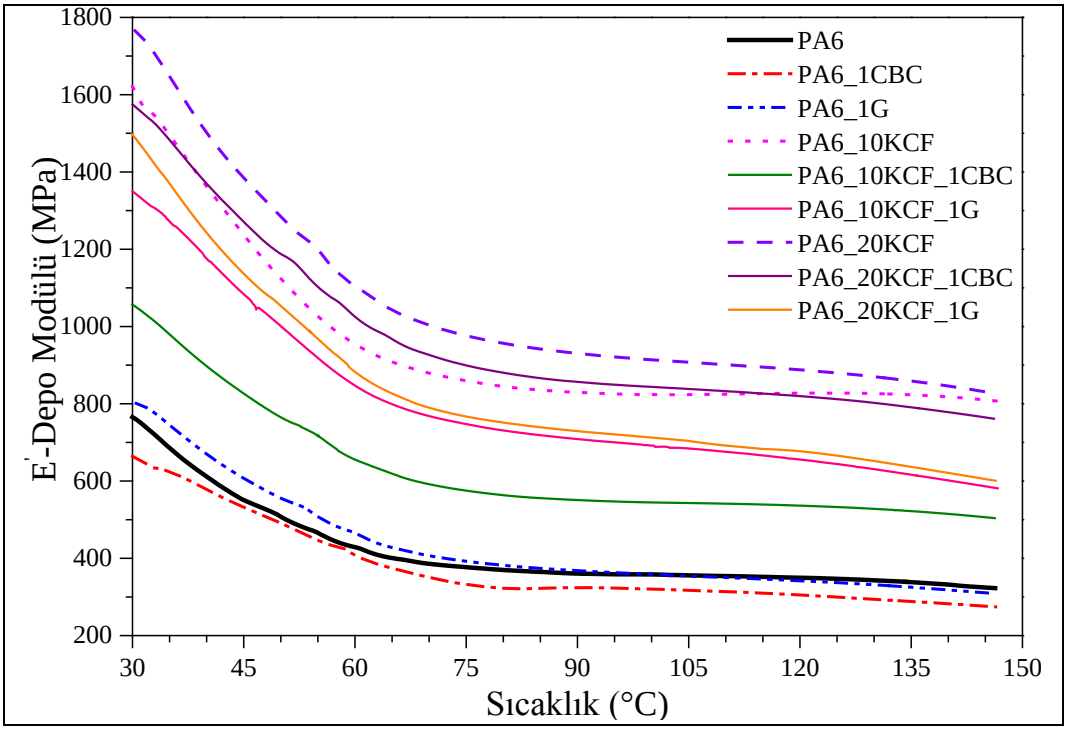
Şekil 3.11 incelendiğinde, eğrilerde herhangi bir pik bölgesinin bulunmadığı ve tüm katkı maddesi türü ve oranları için kompozitlerin kayıp modülü değerinin PA6'ya kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Özellikle KCF takviyeli kompozitler için E'' değerinde belirgin bir artış meydana gelmiştir. Yalnızca CBC ve G-POSS içeren numunelerin E'' değerinde, katkısız PA6'ya kıyasla belirgin bir artış olmadığı görülmektedir. Diğer bir ifade ile ağırlıkça %1 oranında G-POSS ve CBC katkısı, PA6'nın viskoelastik özelikleri üzerinde önemli derecede bir değişim meydana getirmemiştir.



Şekil 3.11. Katkısız, G-POSS, CBC ve KCF içeren PA6 için kayıp modülünün sıcaklıkla değişimi

Kayıp modülü, malzemenin deformasyonu sırasında ısı enerjisi olarak açığa çıkan ya da moleküllerin yeniden düzenlenmesi için harcanan enerjiyi ifade etmektedir. Belirli bir yükseklikten bırakılan top örneğinde olduğu gibi, top zemine çarptıktan sonra ilk yüksekliğine geri dönemeyecektir. Burada yere çarpan topun yerden ne kadar yükselebileceği E' ve ilk yüksekliğine göre oluşan enerji kaybı ise E'' ile ilişkilidir (Şekil 1.35). Dolayısıyla yüksek elastik özelliklere sahip bir malzeme için E'' değerinin mümkün olduğunca düşük olması beklenir. Ancak Şekil 3.11'de görüldüğü üzere, matrise yapılan fiber takviyesi sonucunda E'' değerinde belirgin bir artış meydana gelmiştir. Çünkü fiber takviyesi ile ya da fiber yükleme oranının artması ile birlikte malzeme akışı (zincir hareketliliği) azalır ve bunun sonucunda kayıp modülü artar. Kayıp modülünün maksimum olduğu sıcaklıktaki enerji kaybı maksimumdur. Bu maksimum değerden sonra sıcaklık arttıkça kayıp modülü azalır. Kısacası kayıp modülü malzemenin viskoz özeliklerinin ölçütüdür ve sıcaklık arttıkça azalır (Razei ve diğ., 2009). Şekil 3.11'de de aynı durum söz konusudur ve herhangi bir sıcaklık değeri için en yüksek kayıp modülü ağırlıkça %20 KCFT-PA6 kompozitlerden elde edilmiştir. Şekilde dikkat çeken diğer bir husus, KCFT-PA6 kompozitlere katılan G-POSS ve CBC'nin kayıp modülünü bir miktar düşürmüş olmasıdır.

Literatürde de benzer şekilde matrise katılan cam fiber, karbon fiber ve kil gibi takviye maddelerinin kayıp modülünü arttırdığı rapor edilmiştir (Karsli ve Aytac, 2013), (Sepe, 1998), (Bose ve diğ., 2009).



Şekil 3.12. Katkısız, G-POSS, CBC ve KCF içeren PA6 için depo modülünün sıcaklıkla değişimi

Bir malzemeye uygulanan gerilme basma, çekme, kayma ve eğme şeklinde olabilir. Malzemenin gerilme altındaki davranışı, uygulanan gerilmenin türüne ve numunenin geometrisine bağlıdır. İzotropik ve homojen bir malzemede dahi farklı gerilme türleri ve geometrilerle deney yapıldığında farklı sonuçlar elde edilir. Örneğin basma gerilmesinde malzeme belirli bir noktadan sonra sıkıştırılamaz hale gelir ve bir limit durum söz konusu olur. Ancak çekme için böyle bir durum söz konusu değildir. Çekmede malzeme boyun vererek yüksek oranlarda genlemeye maruz kalabilir. Dolayısıyla basma durumunda oluşan limit modül ile çekmede oluşan modül değerleri farklılık gösterir. Çekme testinden elde edilen modül (Young modülü) molekül ağırlığı, kristalinite, plastikleştirici ya da rijit katkı maddelerinin varlığı, deformasyon hızı, çapraz bağlanma ve yönlenme (moleküllerin ya da katkı maddelerinin) gibi birçok faktöre bağlıdır. Diğer taraftan DMA analizinden elde edilen ve malzemenin elastik özelliklerinin karşılığı olan E', ideal şartlarda çekme

testinden elde edilen Young modülüne eşittir. Ancak bazı nedenlerden ötürü gerçek dünyada depo modülü Young modülüne eşit değildir. Birincisi, Young modülü değeri geniş bir gerilme genleme aralığı için elde edilen eğrinin eğimi iken, E' değeri eğrinin yalnızca bir noktasına karşılık gelmektedir. İkincisi, Young modülünün hesaplandığı test yönteminde malzeme statik olarak tek eksenli yükleme durumunda sürekli çekmeye maruz bırakılırken, E' değerinin hesaplandığı üç nokta eğme testinde malzeme dinamik yüke maruz kalmaktadır (Menard, 2008).

Dolayısıyla, çekme testinden elde edilen modül değeri (Young modülü) ile eğme testinden elde edilen modül (eğilme modülü) değerinin aynı olması beklenemez (Durai Prabhakaran ve diğ., 2014), (Deák ve diğ., 2010). Diğer taraftan bu çalışmada elde edilen çekme testi sonuçları (Tablo 3.1) ile DMA sonuçları (Şekil 3.12) karşılaştırıldığında, G-POSS ve CBC içeren PA6 ile katkısız PA6 arasında benzerlik olduğu görülmektedir. Her iki test için de G-POSS ve CBC katkısı modül değerlerini belirgin biçimde etkilememiştir. KCFT-PA6 kompozitlerde ise çekme testinden ve DMA testinden elde edilen modül değerlerinin aynı doğrultuda olmadığı görülmektedir. Çekme testi sonucuna göre hem G-POSS hem de CBC takviyesi ile birlikte modül değeri bir miktar artarken DMA sonuçlarına göre bu katkı maddelerinin her ikisi de E' değerinin azalmasına neden olmuştur. Bu durum, KCFT-PA6 kompozitlerdeki fiber yönlenmesinin G-POSS ve CBC katkısı sonucunda değişmesi ile açıklanabilir. CBC katkısı ile uzayan ve birbirine dolanan polimer zincirleri, fiberlerin malzemenin çekirdek bölgesindeki yönlenme eğilimini değiştirmiştir. Düşük fiber yükleme oranları için bu etki daha belirgindir. POSS molekülleri ise fiber matris ara yüzeyinde plastikleştirici gibi davranarak modülü azaltmıştır. Yüksek fiber yükleme oranı ve artan ara yüzey ile bu etki daha belirgin olmaktadır. Yine de yukarıda açıklanan nedenlerden ötürü DMA sonuçları ile çekme testi sonuçları arasında doğrudan ilişki kurmak ve elde edilen sonuçları karşılaştırmak doğru bir yaklaşım değildir (Sepe, 1998), (Murugan ve diğ., 2014).

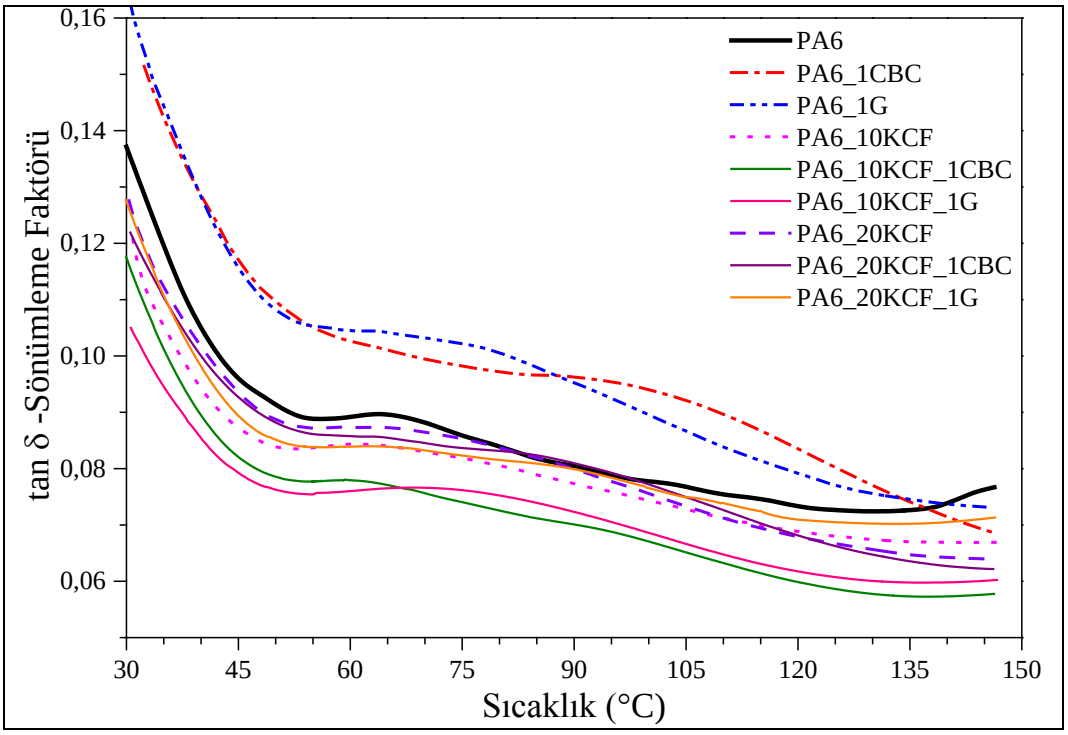
DMA'da elastik (eğilmeye karşı tepki) ve sönümleme (enerji kaybı) olmak üzere malzemelerin düşük uzama miktarlarında periyodik deformasyona karşı verdikleri tepkiler analiz edilir. Ölçülen bu iki malzeme tepkisinin birbirine oranı olan sönümleme faktörü (tan δ), bir malzeme içinde gerçekleşen tüm moleküler hareketler

için hassas bir göstergedir. Kompozit malzeme elastik olan fiber, viskoelastik olan polimer matris ve yine viskoelastik olan fiber-matris ara yüzeyinden oluştuğu için deformasyon enerjisi matris ve fiber-matris ara yüzeyinde harcanır. Matris malzemesi ve fiber yükleme oranı sabit tutulursa, tan δ fiber-matris arasındaki ara yüzeyi değerlendirmekte kullanılabilir. Ancak tan δ'nın fiber-matris ara yüzey yapışması hakkında sağlıklı bilgi vermesi için fiber yönlenmesinin de dikkate alınması gerekir (Jacob ve diğ., 2006), (Dong ve Gauvin, 1993), (Yang ve diğ., 2007), (Li ve diğ., 2005).

tan δ eğrisinin altında kalan alan, malzemenin düşük uzamada uğradığı periyodik deformasyon sırasında absorbe ettiği enerjinin ölçütüdür. Eğer fiber-matris arasında kuvvetli bir ara yüzey etkileşimi varsa hareketsiz bir ara faz oluşur ve burada moleküler hareketlilik az olduğu için daha az enerji kaybı meydana gelir. Dolayısıyla sönümleme pikinin şiddeti kuvvetli ara yüzey etkileşimi olduğu durumda daha düşük olur (Karslı Yılmaz, 2014).

Üretilen kompozitlere ait tan δ değerlerinin sıcaklıkla değişimini veren grafiğe bakıldığında (Şekil 3.13), en düşük pik şiddetini %1 oranında G-POSS ve CBC içeren %10 KCFT-PA6 kompozitlerin verdiği görülmektedir. Dolayısıyla en iyi matris-fiber ara yüzey yapışmasının %1 G-POSS ve CBC kullanılması durumunda elde edildiği sonucuna varılabilir. Şekil 3.13'te dikkat çekici diğer bir husus ise hem G-POSS hem de CBC takviyesi ile birlikte KCFT-PA6 kompozitlerin tan δ değerlerinde azalma meydana gelmiş olmasıdır. KCF takviyesiz PA6'da ise G-POSS ve CBC takviyesi ile birlikte sönümle faktörü değerinde belirgin bir artış meydana gelmiştir (Ramasundaram ve Kim, 2007).

CBC içeren kompozitlerde fiber-matris ara yüzeyi iyileşmesinin nedeni matris içerisindeki uzun zincirlerin kenetlenmiş (interlocked morphology) bir içyapı (Ding ve diğ., 2003) oluşturmasıdır. Kenetlenmiş içyapı sonucunda daha yüksek viskozite ve daha düşük ara yüzey kayması meydana gelir (Fink, 2013), (Buccella ve diğ., 2013). Diğer taraftan CBC'nin varlığında matris içerisindeki amino grupların daha reaktif olması cam fiber yüzeyindeki silan kaplama ile matris arasındaki etkileşimi arttırmıştır (Seguela, 2005).



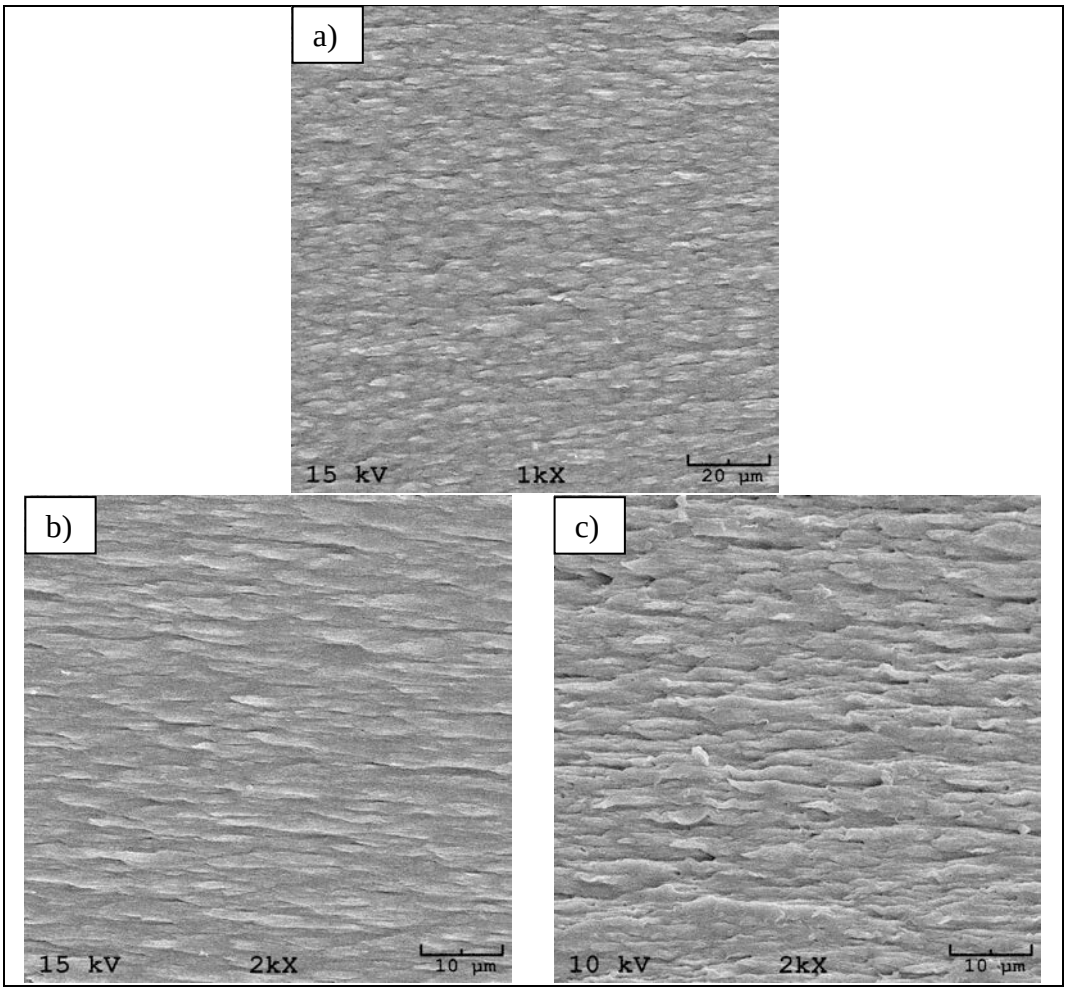
Şekil 3.13. Katkısız, G-POSS, CBC ve KCF içeren PA6 için sönümleme faktörünün sıcaklıkla değişimi

POSS içeren kompozitlerde fiber-matris ara yüzeyi iyileşmesinin nedeni ise POSS moleküllerinin bağlanma ajanı gibi davranmasıdır. POSS, cam fiber yüzeylerinin matris tarafından ıslanabilirliğini arttırarak matris-fiber arasında mekanik kenetlenmeye neden olmaktadır (Jiang ve diğ., 2014), (Song ve diğ., 2012).

3.1.6. Fraktografik analiz sonuçları

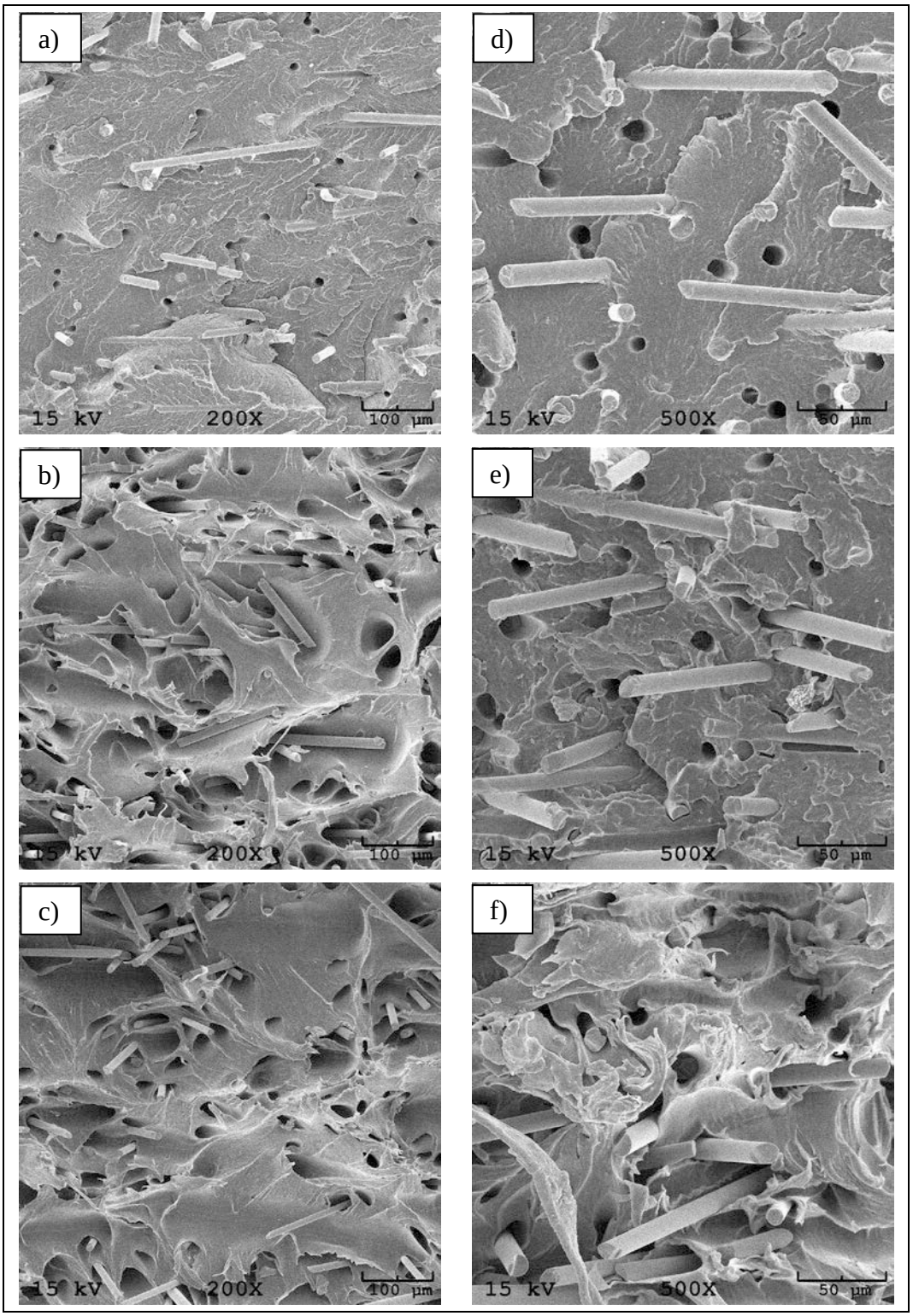
Üretilen malzemelerin kırılma mekanizmaları üzerinde daha kapsamlı bir analiz yapmak amacıyla ÇKÇÇ numunelerinin kırılma yüzeylerine ait SEM fotoğrafları Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'te sunulmuştur.

Şekil 3.14'ten görülebileceği gibi, KCF içermeyen numuneler tek fazlı sürekli bir yüzey morfolojisi ile sünek kırılma davranışı sergilemişlerdir. G-POSS içeren numunelere ait kırılma yüzeyi fotoğrafına (Şekil 3.14c) dikkate edildiğinde, yüzeydeki mikro boşluklar görülmektedir. Şekil 3.14'te dikkat çeken diğer bir husus ise G-POSS ve CBC içeren numunelerin kopma yüzeylerindeki lifli yapıdır. Katkısız PA6 ya kıyasla daha pürüzlü bir kırılma yüzeyi oluşturan bu lifli yapı artan plastik deformasyon ve kırılma enerjisinin göstergesidir.



Şekil 3.14. PA6 ve kompozitlerine ait SEM görüntüleri: a) PA6, b) Ağırlıkça %1 CBC katkılı PA6, c) Ağırlıkça %1 G-POSS katkılı PA6

Şekil 3.15'te ağırlıkça %10 ve 20 oranında KCF içeren kompozitlere ait kırılma yüzeyleri görülmektedir. Bu kırılma yüzeyi fotoğrafından, G-POSS ve CBC içermeyen KCFT-PA6 matrisli kompozitlerde matrisin belirgin şekilde deformasyona uğramadığı görülmektedir. Yine aynı fotoğraftan görülmektedir ki, yüzeylerde fiber çıkması sonucu oluşan delikler ve çıkıntılı fiberler mevcuttur. Dolayısıyla, G-POSS ve CBC içermeyen ağırlıkça %10 ve 20 oranında KCFT-PA6 matrisli kompozitlerde malzemeyi kırmak için gereken enerjinin önemli bir kısmının fiber çıkması mekanizmasına harcanmıştır. Fiber çıkması, göreceli olarak zayıf fiber-matris yapışmasına işaret etmektedir.



Şekil 3.15. PA6 ve kompozitlerine ait SEM görüntüleri: a) Ağırlıkça %10 KCFT-PA6, b) %1 CBC katkılı %10 KCFT-PA6, c) %1 G-POSS katkılı %10 KCFT-PA6, d) %20 KCFT-PA6, e) %1 CBC katkılı %20 KCFT-PA6, f) %1 G-POSS katkılı %20 KCFT-PA6

G-POSS ve CBC içeren KCFT-PA6 matrisli kompozitlere ait SEM fotoğraflarında, fiberlerin etrafındaki plastik deformasyon bölgesi açıkça görülmektedir. Ayrıca Şekil 3.15c'deki fotoğraf incelendiğinde, G-POSS içeren KCFT-PA6 matrisli kompozitlerde bu plastik bölgenin daha yoğun olduğu ve çıkıntılı fiberlerin plastik deformasyon bölgesi içerisine gömülmüş olduğu görülmektedir. KCF ile takviye edilmemiş PA6 matrisli kompozitlerdeki tokluk artışı da dikkate alındığında, fonksiyonel kimyasal yapısı nedeniyle G-POSS'un yalnızca matris kaynaklı tokluk mekanizmalarını değil aynı zamanda fiber çıkması ve soyulması gibi fiber kaynaklı tokluk mekanizmalarını da geliştirdiğini söylemek mümkün olmaktadır. Sonuç olarak SEM fotoğrafları ışığında G-POSS ve CBC'nin bu çalışmada kullanılan malzemeler için tokluk arttırıcı ajan olarak görev yaptığını söylemek yanlış olmaz.

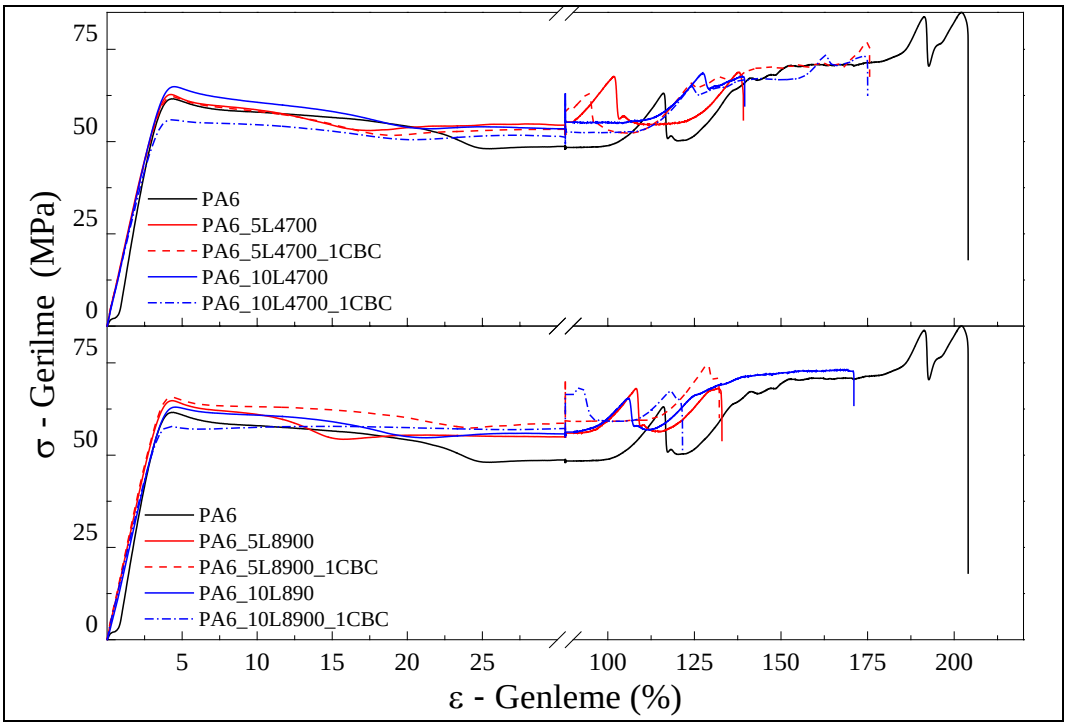
3.2. Lotader® 4700, Lotader® 8900 ve CBC'nin Etkisi

3.2.1. Çekme testi sonuçları

Tek eksenli çekme testleri ile hasara uğratılmış olan numunelere ait gerilme-genleme diyagramları Şekil 3.16'da verilmiş ve bu testlerde ölçülen mekanik özellikler Tablo 3.4'te listelenmiştir. Şekildeki grafikler ve tablodaki sonuçlar analiz edildiğinde görülmektedir ki, PA6'nın Young modülü, Lotader ilavesi ile birlikte azalmıştır. Modülde meydana gelen bu azalmanın, elastomer türü, yükleme oranı ve CBC varlığından bağımsız olduğu söylenebilir.

Alaşımların akma dayanımı değerleri katkısız PA6'nın akma dayanımı ile kıyaslandığında ağırlıkça %10 Lotader ve %1 CBC içeren alaşımlar dışındaki tüm alaşımlarda artış meydana geldiği görülmektedir.

Lotader ve CBC katkısının mekanik özelliklere en belirgin etkisi ise kopma uzamasında olmaktadır. Lotader takviyesi ile birlikte kopma uzamasında belirgin bir azalma meydana gelmiştir. Diğer taraftan özellikle Lotader 4700 içeren alaşımlara CBC katılması ile birlikte kopma uzamasında bir miktar artış gelmiştir. Yine de Lotader ve CBC içeren tüm numunelerin kopma uzaması değerleri katkısız PA6 düşük olacak şekilde bulunmuştur (Greco ve diğ., 1996).



Şekil 3.16. Katkısız, Lotader® 4700, Lotader® 8900 ve CBC içeren PA6'ya ait gerilme genleme eğrileri

Tablo 3.4. Katkısız, Lotader® 4700, Lotader® 8900 ve CBC içeren PA6'nın mekanik özellikleri

Numune	**E (GPa)**	**σ_y (MPa)**	**ε (%)**
PA6	2,4	61,5	204,2
PA6_5L4700	1,8	62,7	139,1
PA6_5L4700_1CBC	1,8	62,2	175,5
PA6_10L4700	1,8	64,9	139,4
PA6_10L4700_1CBC	1,7	55,9	174,9
PA6_5L8900	1,9	64,8	132,9
PA6_5L8900_1CBC	1,9	65,7	132,1
PA6_10L8900	1,8	63,1	171,2
PA6_10L8900_1CBC	1,7	57,8	121,5

Literatürdeki örneklerle karşılaştırıldığında matrise elastomerik faz katıldığında kopma uzamasının azalmış olması şaşırtıcı bir sonuç gibi görünmektedir. Çünkü yapıya katılan elastomerik faz nedeniyle PA6'nın kopma uzamasının arttırması beklenmektedir (Young-Cheol ve Paul, 2006), (Okada ve diğ., 1999). Diğer taraftan PA6, soğuk çekme özelliği göstererek yoğun şekilde plastik deformasyon sonucu hasara uğrayan, klasik bir yarı kristal termoplastiktir. Yüksek derecede kopma

uzaması değerine sahip olmasının nedeni budur. Dolayısıyla yapısına katılan elastomerik malzeme PA6'nın bu özelliğini bir şekilde bozmuş olabilir. Bu durumun muhtemel nedenleri şu şekildedir;

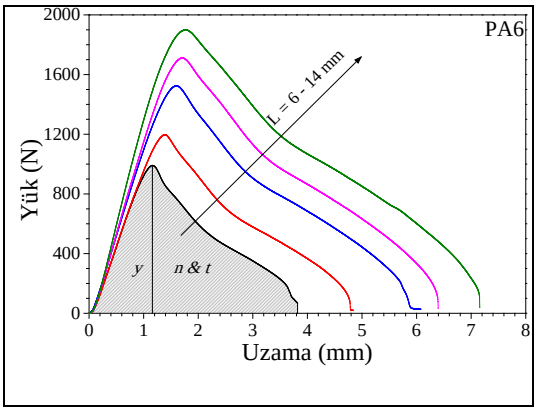
1) Serbest elastomer taneciklerinin matrisin soğuk çekmeye maruz kalmasını engelleyerek kararsız çatlak büyümesine ve erken hasara neden olması,

2) Matris içerisine dağılmış olan elastomerik faz ile matris arasında ara yüzey ajanı gibi davranan PA6 aşılanmış elastomer taneciklerinin ağ etkisi yaparak malzeme akışını sınırlandırması.

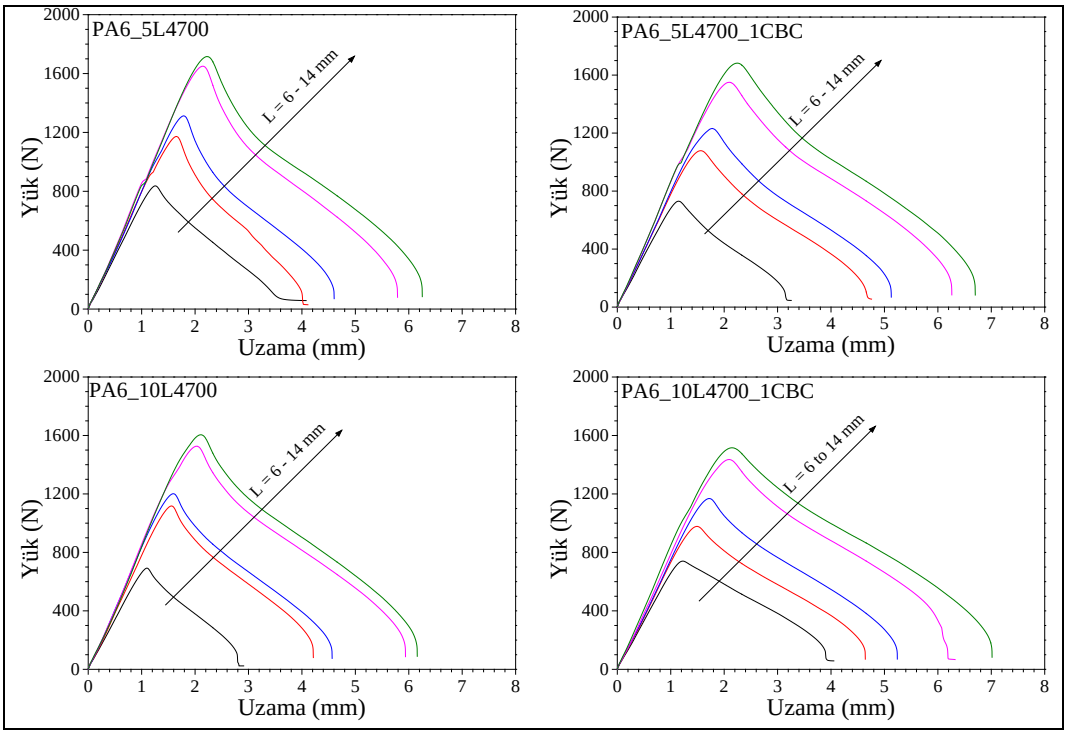
Üretim sürecine ya da alaşımın içeriğine bağlı olarak bu iki mekanizma sırayla ya da aynı anda devreye girmiş olabilirler. Diğer taraftan matris ile elastomer arasındaki uyumsuzluktan kaynaklanan yetersiz ara yüzey yapışması nedeniyle soğuk çekmeye dik yönde gelişen sır çatlakları birleşerek makro boyutta çatlaklara dönüşürler ve soğuk çekme başlangıcından kısa bir süre sonra ani hasara neden olurlar (Greco ve diğ., 1996).

3.2.2. Esas kırılma işi testi sonuçları

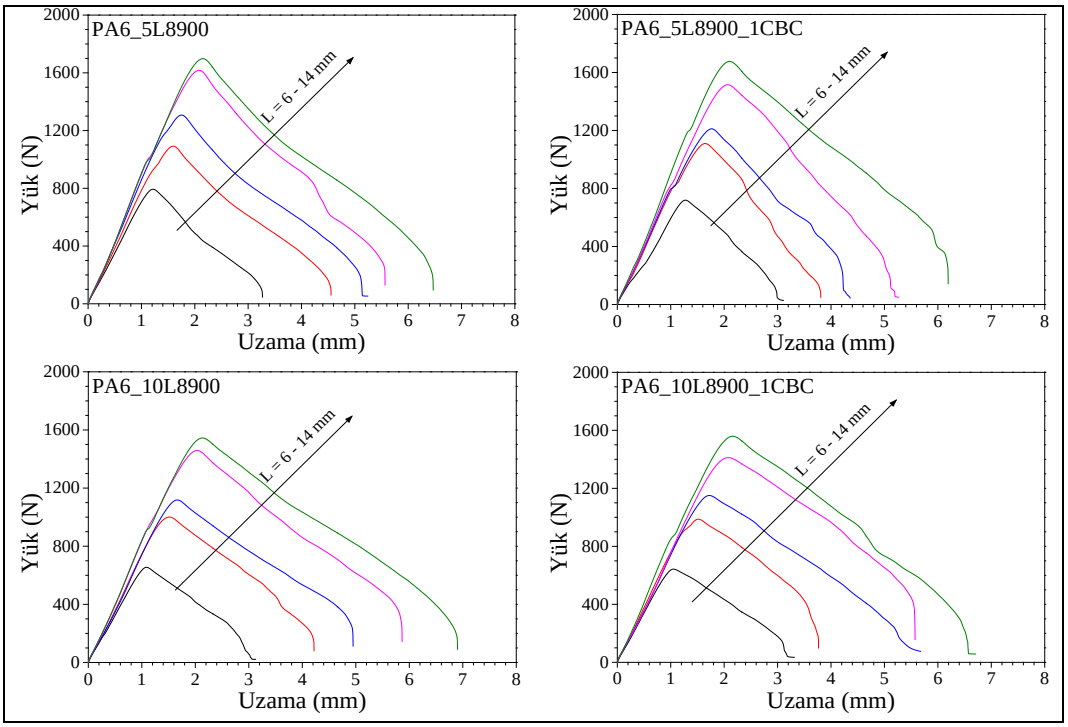
Lotader tür ve oranının ve CBC'nin PA6'nın kırılma davranışı üzerine etkisini incelemek üzere EKİ metodu uygulanmıştır. Bu amaçla her bir karışım oranı için 5 farklı L uzunluğundaki ÇKÇÇ numuneleri tek eksenli çekme testlerine tabi tutulmuşlardır.



Şekil 3.17. PA6 numunelere ait yük-uzama eğrileri ve enerji ayırma metodunun uygulanışı



Şekil 3.18. PA6/Lotader 4700 alaşımlarına ait yük-uzama eğrileri

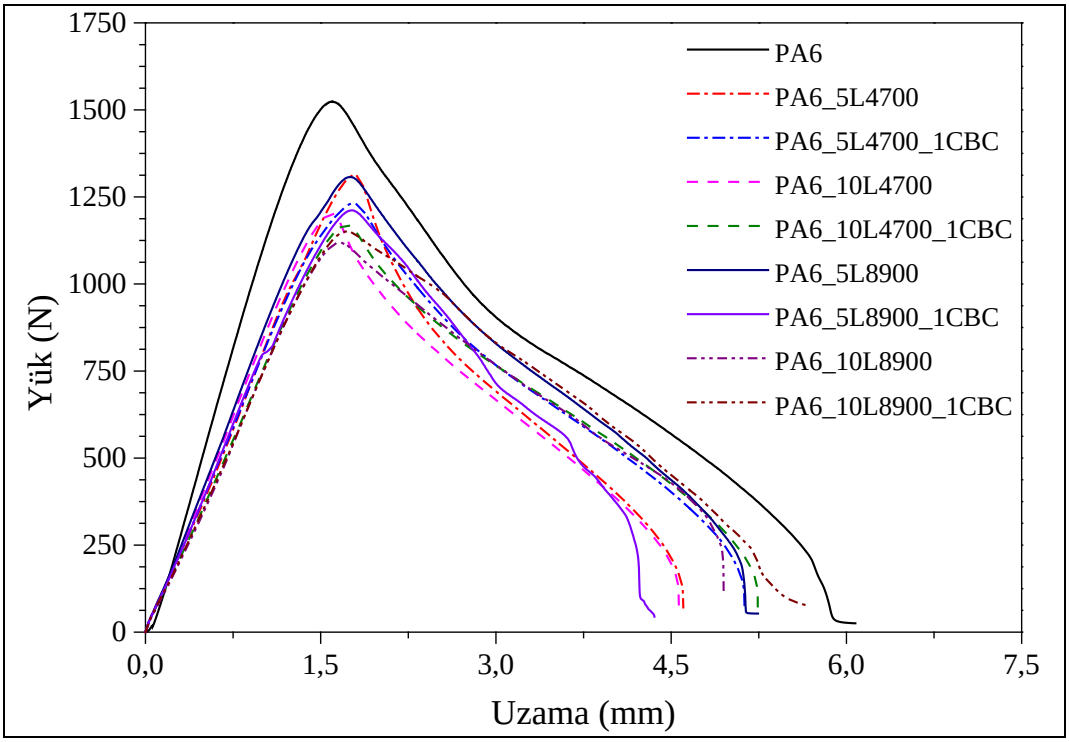


Şekil 3.19. PA6/Lotader 8900 alaşımlarına ait yük-uzama eğrileri

Katkısız PA6 ve PA6/Lotader alaşımlarına ait tipik yük-uzama eğrileri Şekil 3.17, Şekil 3.18 ve Şekil 3.19'da verilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde, tüm numuneler için

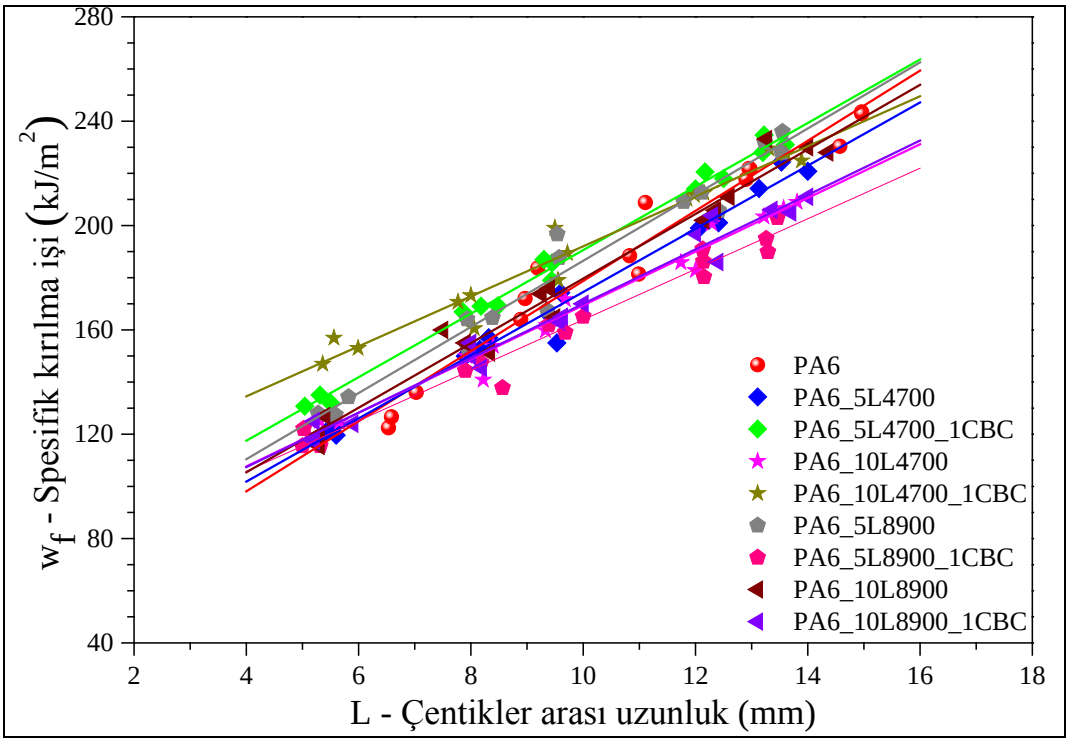
çatlak büyümeye başlamadan önce çentikler arası bölgede tam olarak akmanın meydana geldiği, daha sonra kararlı çatlak büyümesi yaşandığı ve sonrasında sünek kırılmanın meydana geldiği görülmektedir. Bu gözlem ve F-x eğrilerinin geometrik benzerliği EKİ metodunun bu numuneler için başarıyla uygulandığının kanıtıdır (Bárány ve diğ., 2010).

Lotader ve CBC'nin PA6'nın yük-uzama davranışında önemli derecede bir değişime neden olup olmadığının karşılaştırmalı olarak incelenebilmesi amacıyla Şekil 3.20'de aynı L uzunluğu için ÇKÇÇ numunelerine ait yük-uzama eğrileri verilmiştir. Görüldüğü gibi L = 10 mm için katkı türü ve oranının yük-uzama eğrilerine belirgin bir etkisi olmasa da eğri altında kalan alanının bir miktar azalmasına neden olmuştur. Kırılma enerjisindeki azalmanın nedeni bir önceki bölümde değinilen ve kopma uzamasındaki azalmanın nedeni olan mekanizma olabilir.



Şekil 3.20. L = 10 mm için PA6/Lotader alaşımlarına ait yük-uzama eğrileri

PA6/Lotader alaşımlarına ait EKİ parametreleri Şekil 3.21'de grafiksel olarak sunulmuş ve bu grafikten elde edilen sonuçlar Tablo 3.5'te listelenmiştir.



Şekil 3.21. PA6/Lotader alaşımları için toplam kırılma işi değerinin, çentikler arası uzunluk ile değişimi

Tablo 3.5. PA6/Lotader alaşımlarına ait EKİ parametreleri

Numune Adı	**w_e (kJ/m^2)**	**βw_p (MJ/m^3)**	**R^2**
PA6	44,4 ±8,5	13,4 ±0,8	0,96
PA6_5L4700	53,4 ±4,4	12,1 ±0,4	0,98
PA6_5L4700_1CBC	68,8 ±3,0	12,2 ±0,3	0,99
PA6_10L4700	66,5 ±4,2	10,3 ±0,4	0,98
PA6_10L4700_1CBC	96,2 ±5,7	9,6 ±0,6	0,95
PA6_5L8900	59,7 ±6,7	12,7 ±0,7	0,96
PA6_5L8900_1CBC	67,1 ±4,7	9,7 ±0,5	0,97
PA6_10L8900	55,9 ±5,7	12,4 ±0,6	0,97
PA6_10L8900_1CBC	65,7 ±4,6	10,4 ±0,5	0,97

Tablo 3.5 incelendiğinde, en düşük kırılma tokluğu değerini katkısız PA6'nın verdiği görülmektedir. En yüksek kırılma tokluğu değeri ise katkısız PA6'nın iki katıdan fazla olacak şekilde PA6_10L4700_1CBC alaşımı vermiştir. Bu sonucu aynı oranda Lotader içeren ancak CBC içermeyen PA6_10L4700 alaşımının kırılma tokluğu değeri ile karşılaştırdığımızda tokluk artışının asıl nedeninin CBC katkısı olduğunu görmekteyiz. Elastomerle modifiye edilmiş polimer malzemelerde elastomer tanecik

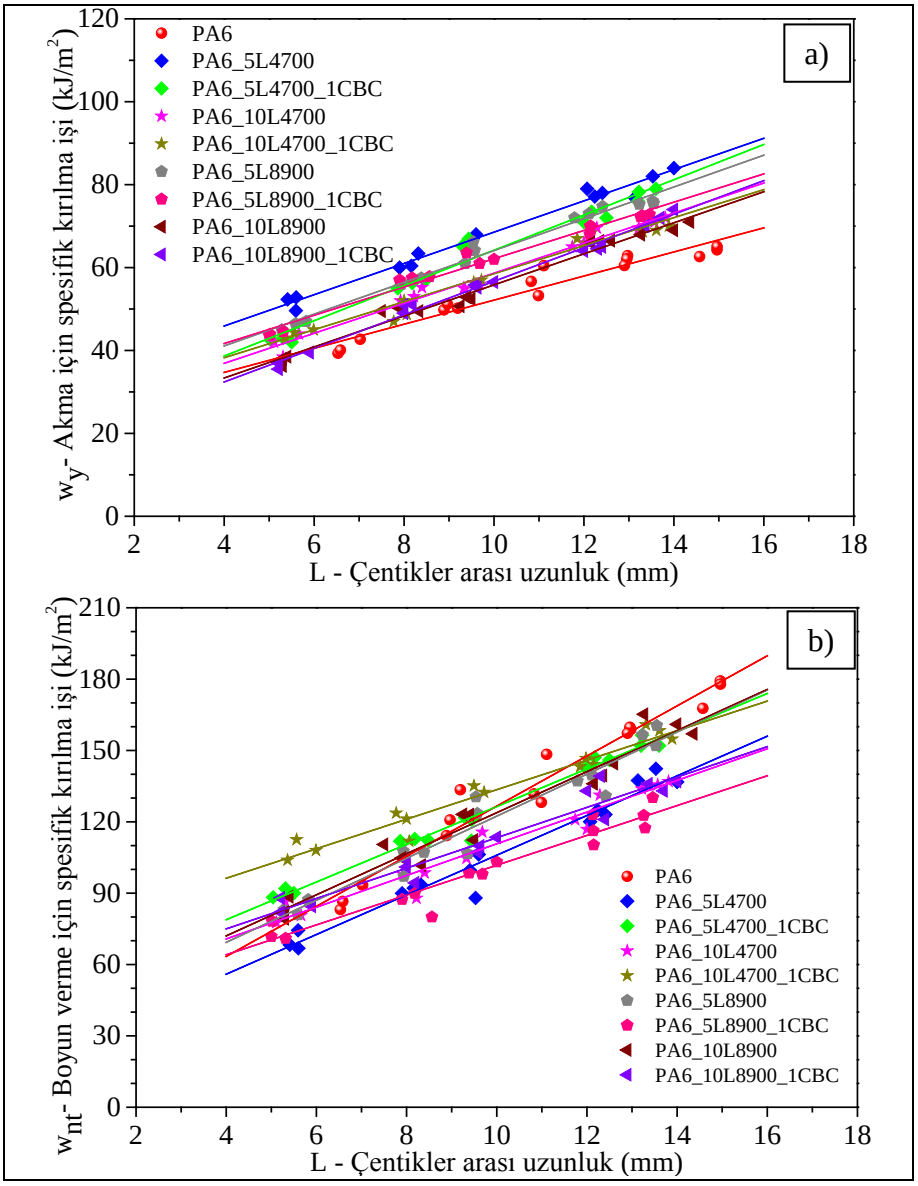
boyutu azaldıkça ve tanecikler arası mesafe küçüldükçe tokluk artmaktadır (Borggreve ve diğ., 1989b). CBC içeren PA6/Lotader alaşımlarında artan molekül ağırlığı ile birlikte elastomer tanecik boyutunun azalması ve elastomer/matris arasındaki kavitasyonun artması tokluk artışının temelini oluşturmaktadır (Chen ve Wu, 2007), (Kayano ve diğ., 1998). Terpolimer türünün tokluk üzerindeki etkisi karşılaştırıldığında ise MA içeren Lotader® 4700'ün PA6 için daha etkin bir tokluk arttırıcı elastomer olduğu görülmektedir. Özellikle CBC'nin varlığında MA'ın uyumlaştırıcı etkisi karışımların kırılma tokluğu üzerinde daha belirgin biçimde görülmektedir.

EKİ parametreleri daha detaylı analiz edildiğinde, matris tarafından kontrol edilen w_e terimlerinin, βw_p terimlerinden daha büyük olduğunu görülmektedir (Dayma ve diğ., 2012), (Wong ve diğ., 2002). En yüksek kırılma tokluğu değerini veren PA6_10L4700_1CBC alaşımları için bu iki EKİ terimi arasındaki farkın en yüksek değerine ulaştığı görülmektedir. Bu gözlemden yola çıkıldığında da yine, tokluk artışının altında yatan nedenin CBC olduğu sonucuna varılabilir. CBC içermeyen PA6/Lotader alaşımlarındaki tokluk artışının kaynağı ise farklı bir mekanizmadır. Bu alaşımlarda, elastomer/matris arasındaki kavitasyon ve matriste meydana gelen kayma deformasyonu sonucu tokluk artışı meydana gelmiştir (Lim ve diğ., 2010).

Kırılma sürecinde meydana gelen enerji dağılımının daha detaylı biçimde incelenebilmesi için EKİ terimleri iki parçaya ayrılabilir. Bu yaklaşımda maksimum yük dikkate alınarak, akma için kırılma işi (w_y) ve boyun verme-yırtılma için kırılma işi (w_{nt}) olmak üzere iki terim söz konusudur (Karger-Kocsis, 1996). Akma ve boyun verme-yırtılma için harcanan iş terimleri Denklem (1.5)'deki eşitlik kullanılarak Şekil 3.22'deki grafiklere dönüştürülmüş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.6'da listelenmiştir. Tablodaki en düşük R^2 değerlerinin 0,94 olduğu dikkate alınırsa bu numuneler için enerji ayırma metodunun başarıyla uygulandığı söylenebilir.

Bazı karışımlara ait enerji ayırma metodu ile elde edilen sonuçlardan, akma için spesifik esas EKİ ($w_{e,y}$) parametrelerinin boyun verme-yırtılma için spesifik esas EKİ ($w_{e,nt}$) parametrelerinden belirgin biçimde küçük olduğu görülmektedir. Aynı durumun spesifik esas plastik deformasyon işi parametreleri için de geçerli olduğu

görülmektedir. Bunun anlamı, bu numunelerde w_e ve βw_p terimleri tüm kırılma süreci boyunca spesifik boyun verme-yırtılma işi tarafından kontrol edilmiştir (Gong ve diğ., 2005). Diğer taraftan, $w_{e,y}$ teriminin çatlak başlatma direncini ve $w_{e,nt}$ teriminin çatlak ilerleme direncini ifade ettiği dikkate alınırsa, özellikle CBC'nin varlığında PA6/Lotader alaşımları için tokluk, çatlak ilerleme direnci tarafından kontrol edilmektedir (Ferrer-Balas ve diğ., 1999). Bunun nedeni, artan zincir uzunluğu ve azalan elastomer tanecik boyutu sonucunda matris-elastomer tanecikleri arasındaki kavitasyonun artmasıdır.

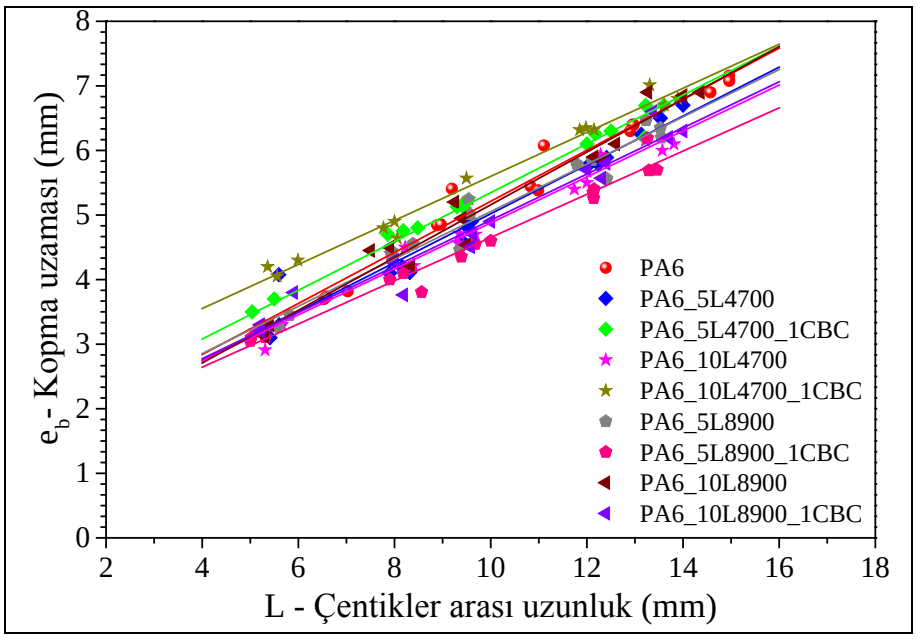


Şekil 3.22. Enerji ayırma metodu ile bulunan EKİ parametreleri: a) Akma için spesifik kırılma işi teriminin L boyu ile değişimi, b) Boyun verme için spesifik kırılma işi teriminin L boyu ile değişimi

Tablo 3.6. PA6/Lotader alaşımlarına ait akma ve boyun verme için EKİ parametreleri

Numune Adı	$w_{e,y}$ (kJ/m^2)	$\beta_y w_{p,y}$ (MJ/m^3)	R^2	$w_{e,nt}$ (kJ/m^2)	$\beta_{nt} w_{p,nt}$ (MJ/m^3)	R^2
PA6	23,1 ±2,4	2,9 ±0,2	0,93	21,3 ±6,8	10,5±0,6	0,96
PA6_5L4700	30,8 ±1,4	3,8 ±0,1	0,98	22,6 ±4,8	8,3 ±0,5	0,96
PA6_5L4700_1CBC	21,7 ±2,2	4,3 ±0,2	0,96	47,1 ±3,2	8,0 ±0,3	0,98
PA6_10L4700	22,4 ±1,5	3,6 ±0,1	0,98	44,1 ±4,5	6,7 ±0,4	0,94
PA6_10L4700_1CBC	24,7 ±2,5	3,4 ±0,2	0,93	71,5 ±4,5	6,2 ±0,4	0,93
PA6_5L8900	25,8 ±1,5	3,8 ±0,1	0,98	34,0 ±6,3	8,8 ±0,6	0,93
PA6_5L8900_1CBC	28,0 ±1,4	3,4 ±0,1	0,98	39,0 ±4,9	6,3 ±0,5	0,92
PA6_10L8900	18,4 ±1,5	3,7 ±0,1	0,98	37,5 ±5,5	8,6 ±0,5	0,95
PA6_10L8900_1CBC	16,2 ±1,1	4,0 ±0,1	0,99	49,5 ±4,8	6,4 ±0,5	0,93

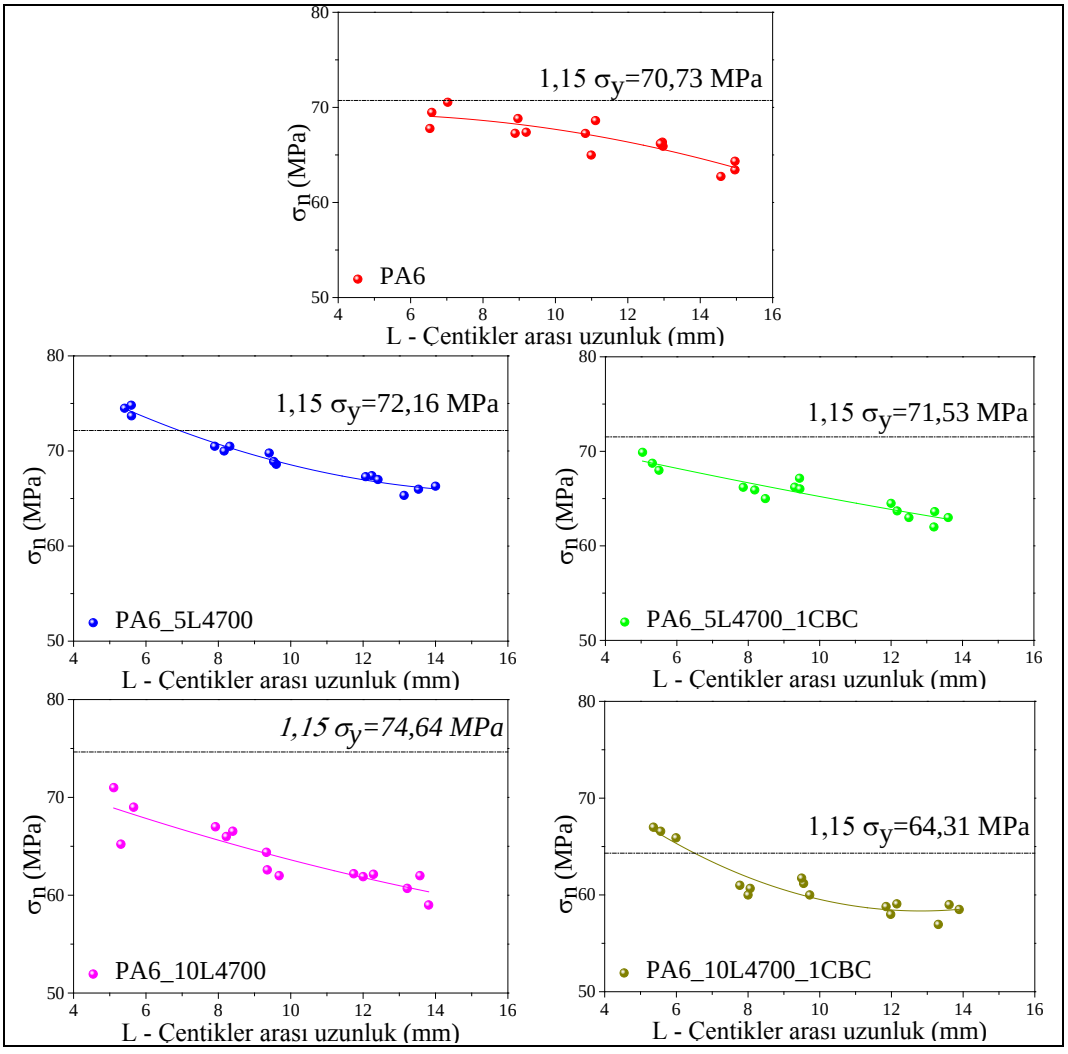
EKİ terimlerini hesaplamanın diğer bir yolu ise kopma uzamasının (e_b) çentikler arası uzunluk (L) ile değişimi grafiğini çizmektir. Bu amaçla çizilen e_b-L grafiği Şekil 3.23'de verilmiştir. Denklem (1.7)'deki eşitlik dikkate alındığında bu grafikteki doğruların düşey ekseni kestiği noktanın ÇAM değerini vermesi gerekir. Elde edilen ÇAM değerleri ve Denklem (1.8) kullanılarak Tablo 3.7'deki w_e değerleri hesaplanmıştır. Tablo 3.5 ve Tablo 3.7 karşılaştırıldığında hesaplanan kırılma tokluğu değerlerinin gayet tutarlı olduğu görülmektedir.



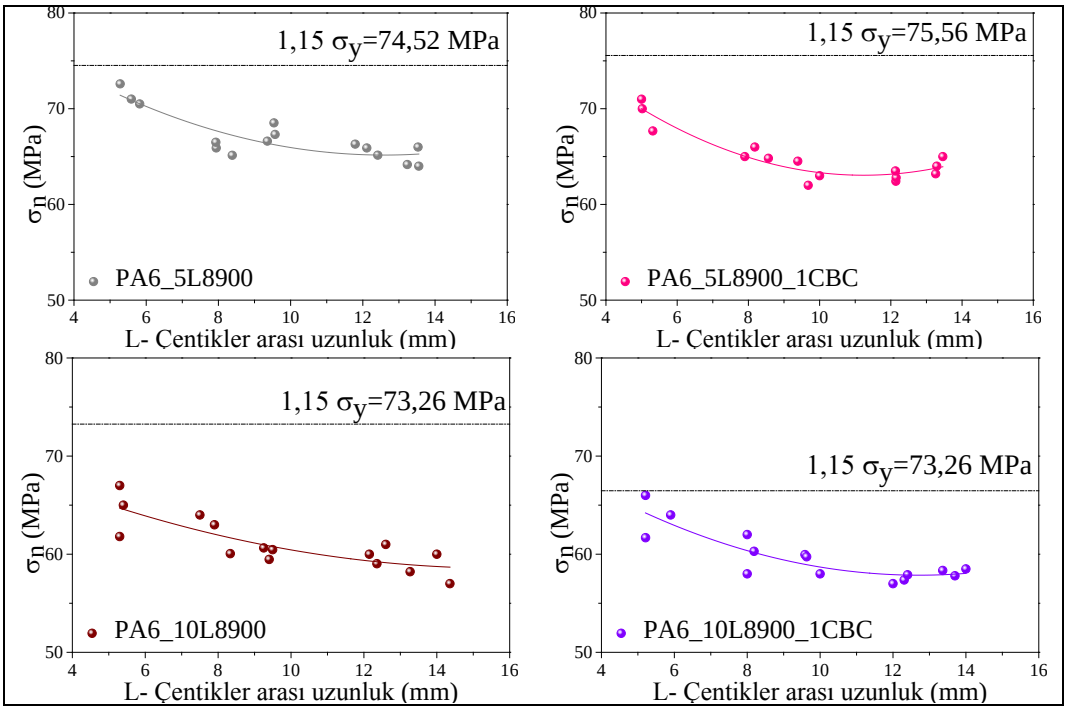
Şekil 3.23. PA6/Lotader alaşımları için kopma uzamasının çentikler arası uzunluk ile değişimi

Tablo 3.7. PA6/Lotader alaşımları için ÇAM ve ÇAM yardımıyla hesaplanmış olan w_e^* değerleri

Numune Adı	**e_0 (mm)**	**R^2**	**w_e^* (kJ/m^2)**
PA6	1,26 ±0,2	0,97	59,6
PA6_5L4700	1,24 ±0,2	0,96	59,7
PA6_5L4700_1CBC	1,57 ±0,1	0,98	75,0
PA6_10L4700	1,32 ±0,2	0,97	65,8
PA6_10L4700_1CBC	2,18 ±0,2	0,97	93,9
PA6_5L8900	1,39 ±0,2	0,96	69,2
PA6_5L8900_1CBC	1,30 ±0,2	0,97	66,0
PA6_10L8900	1,07 ±0,2	0,97	52,5
PA6_10L8900_1CBC	1,34 ±0,2	0,95	59,6



Şekil 3.24. PA6 ve PA6/Lotader4700 alaşımları için net kesit gerilmesinin çentikler arası uzunluk ile değişimi



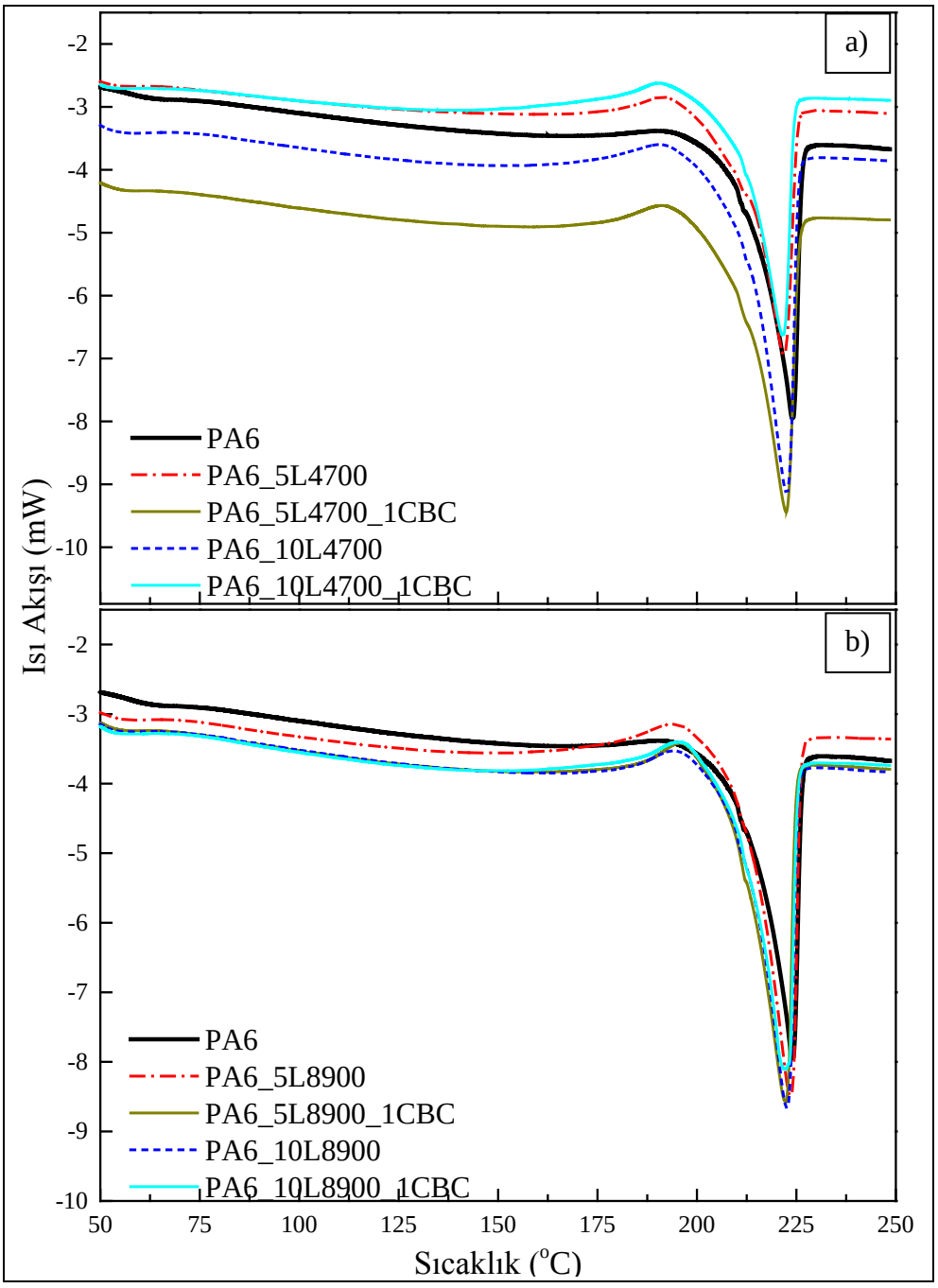
Şekil 3.25. PA6 ve PA6/Lotader AX8900 alaşımları için net kesit gerilmesinin çentikler arası uzunluk ile değişimi

Yapılan deneylerin düzlem gerilme şartını sağlayıp sağlamadığını kontrol etmek için net kesit gerilmesi değerinin çentikler arası uzunluk ile değişimi grafiğinin çizilmesi kabul görmüş bir yaklaşımdır. Hill kriterine göre düzlem gerilme şartının sağlanması için maksimum gerilme değerinin $1{,}15\sigma_y$ değerinden küçük olması gerekir (Plucknett ve Normand, 2000), (May-Pat ve diğ., 2013).

Şekil 3.24 ve Şekil 3.25'de verilen grafikler incelendiğinde, iki kompozisyon hariç (PA6_10L4700_1CBC ve PA6_5L4700) diğer tüm karışım oranları için düzlem gerilme şartının sağlandığı görülmektedir. Bu malzemelerde düzlem gerilme durumunun karışık gerilme durumuna dönüşmesinin nedeni plastik kırılma işi teriminden kaynaklanmaktadır. Çünkü bu malzemelerde çatlak ucundaki plastik deformasyon bölgesi çentikler arası uzunluk tarafından sınırlanacak kadar büyük olmaktadır. Diğer taraftan bu bakış açısı maksimum $w_{e,nt}$ değerini veren PA6_10L4700_1CBC alaşımlarındaki karışık gerilme (düzlem gerilme-düzlem genleme) durumunu açıklıyor olsa da PA6_5L4700 alaşımları için yetersiz kalmaktadır.

3.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre analizi sonuçları

PA6'nın termal özelliklerine terpolimer türü ve oranının etkisi, DTK analizi ile incelenmiştir. Ayrıca PA6/Lotader alaşımlarına ağırlıkça %1 oranında CBC ilave edilmiş ve termal özelliklerdeki değişim araştırılmıştır.



Şekil 3.26. PA6/Lotader alaşımlarının 5 ºC/dk. ısıtma hızında elde edilmiş diferansiyel taramalı kalorimetre eğrileri: a) Lotader 4700 ve CBC içeren karışım, b) Lotader AX8900 ve CBC içeren karışım

DTK ile elde edilen eğriler Şekil 3.26'da verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen erime sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_m) ve Denklem (2.1)'den elde edilen kristalinite oranı (X_c) değerleri Tablo 3.8'de listelenmiştir.

Kristalinite oranı sonuçları irdelendiğinde, terpolimer türünden bağımsız olmak üzere matris içerisindeki elastomerik fazın artması ile birlikte kristalinite oranının arttığı görülmektedir. Tablo 3.8'deki en dikkat çekici sonuç, PA6/Lotader alaşımlarına ağırlıkça %1 oranında CBC ilave edilmesi ile kristalinite oranında meydana gelen azalmadır. CBC ilavesi ile birlikte uzayan zincirler ve bunun sonucunda artan zincir karmaşıklığı yapıdaki amorf bölgenin artmasına yol açmıştır. Amorf bölgedeki bu artış ise kristalinite oranının düşmesine yol açmıştır (Buccella ve diğ., 2013), (Fink, 2013).

Tablo 3.8. PA6/Lotader alaşımlarının termal özellikleri

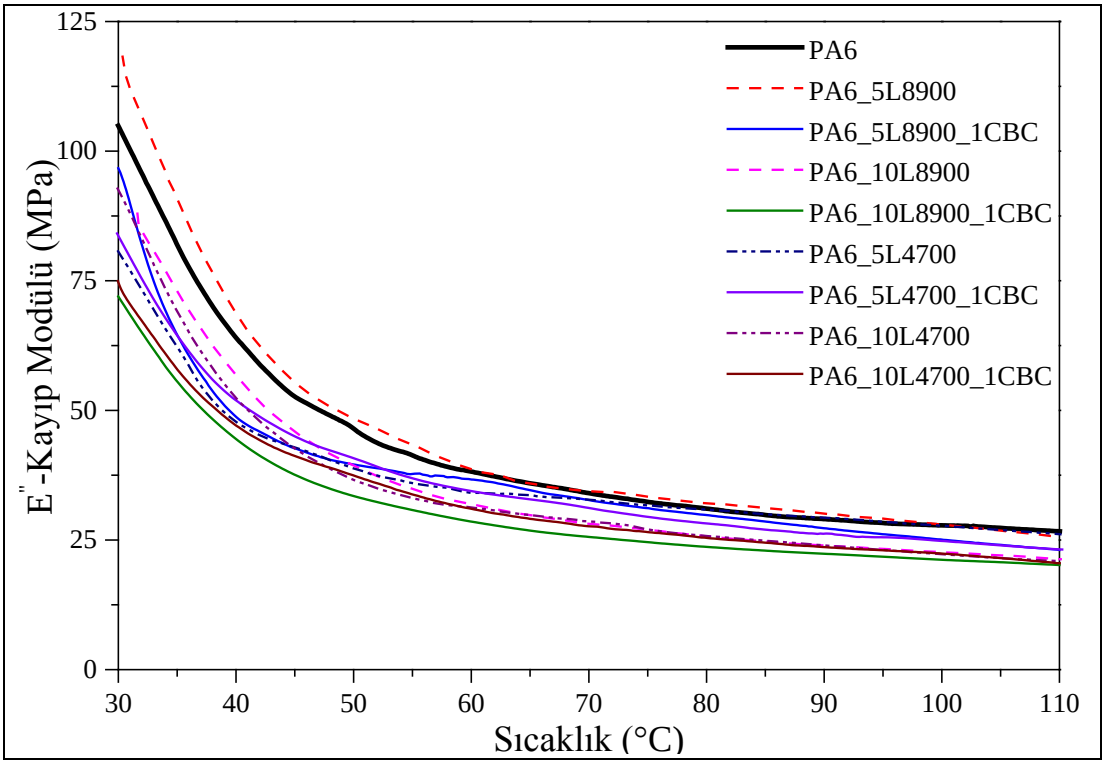
Numune Adı	**T_m (°C)**	**ΔH_m (J/g)**	**X_c (%)**
PA6	224	69,7	36,7
PA6_5L4700	222	68,1	37,7
PA6_5L4700_1CBC	222	65,5	36,7
PA6_10L4700	223	65,6	38,4
PA6_10L4700_1CBC	222	62,5	37,0
PA6_5L8900	224	69,9	38,7
PA6_5L8900_1CBC	222	60,4	33,8
PA6_10L8900	223	66,6	38,9
PA6_10L8900_1CBC	222	59,2	35,0

DTK testlerinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, T_m'nin katkı maddesi tür ve yükleme oranından belirgin biçimde etkilenmediği görülmektedir.

3.2.4. Dinamik mekanik analiz sonuçları

Terpolimer türü ve yükleme oranının PA6'nın ve ağırlıkça %1 oranında CBC ilavesinin PA6/Lotader alaşımlarının viskoelastik özelliklerine etkisini incelemek üzere dinamik mekanik analiz testleri yapılmıştır. DMA testleri sonucunda malzemelerin kayıp modülü, depo modülü ve sönümleme faktörü değerleri elde edilmiş ve sırasıyla Şekil 3.27, Şekil 3.28, Şekil 3.29'da grafiksel olarak sunulmuştur.

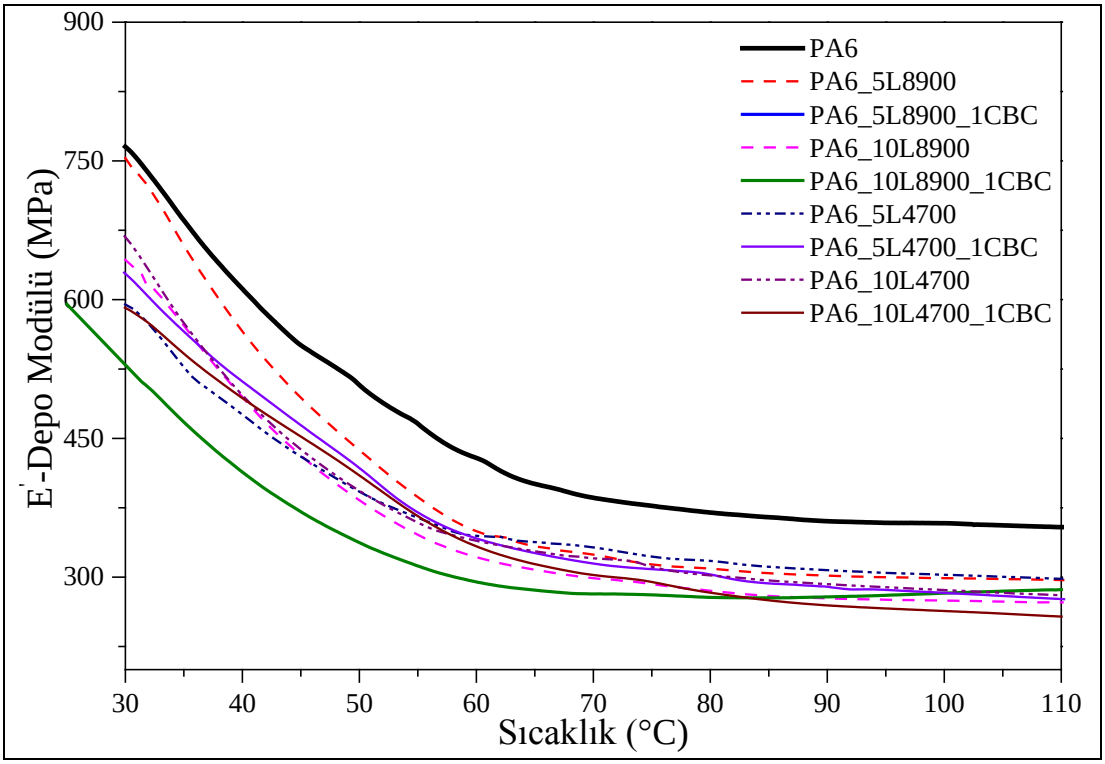
Şekil 3.27 incelendiğinde, PA6_5L8900 alaşımları hariç tutulmak üzere tüm katkı maddesi türü ve oranları için E'' değerinin azaldığı görülmektedir. Diğer bir ifade ile Lotader ve CBC ilavesi ile deformasyon sırasında ısı olarak kaybedilen enerjide azalma meydana gelmiştir. Ayrıca, meydana gelen bu azalmanın katkı maddesi tür ya da yükleme miktarıyla orantılı olmadığı söylenebilir. Bu durum gözeneklenme sonucu artan serbest hacim ve zincir hareketliliği ile açıklanabilir (Kim ve diğ., 1998), (Kim ve diğ., 1998a), (Kim ve diğ., 1998b), (Kumar ve diğ., 2014). Grafikte, en düşük E'' değerini ise PA6_10L8900_1CBC alaşımları vermiştir.



Şekil 3.27. PA6/Lotader alaşımları için kayıp modülünün sıcaklıkla değişimi

CBC içeren ve içermeyen PA6/Lotader alaşımlarının DMA testlerinden elde edilen E' değerleri incelendiğinde (Şekil 3.28), E'' değerinde olduğu gibi, matrise eklenen katkı maddeleri E' değerinin azalmasına neden olmuştur. E' değerinde meydana gelen bu azalmanın katkı maddesi tür ya da yükleme miktarı ile orantılı olmadığı görülmektedir. En düşük E' değerini, PA6_10L8900_1CBC alaşımları vermiştir. E' değerindeki bu azalmanın nedeni yapıya katılan terpolimerin matrise elastik özellikler kazandırması ve eğilme dayanımını düşürmesidir. Çünkü elastomerik malzemelerin T_g oda sıcaklığının altındadır ve ortam sıcaklığında çok düşük E'

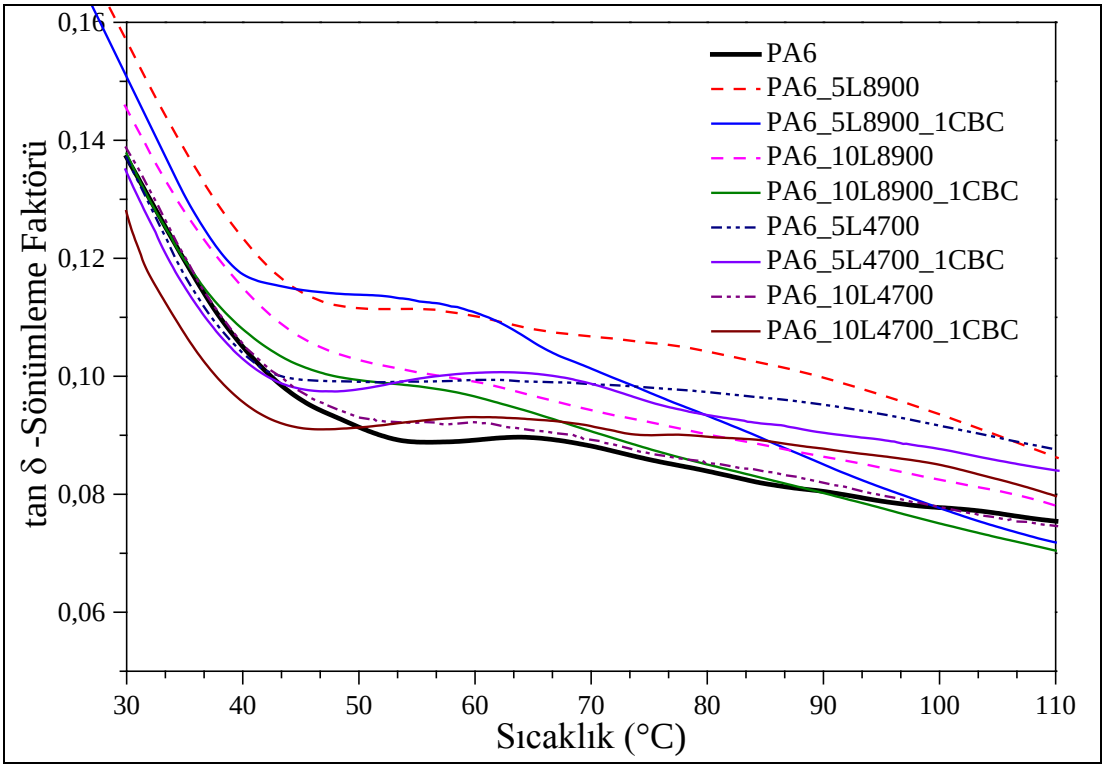
değerine sahiptirler (Chen ve diğ., 2013), (Pegoretti ve Ricco 2006), (Sepe, 1998). Diğer taraftan CBC ilavesi ile kristalinite oranı azalan PA6'nın rijitliğinin de azalması doğaldır (Bureau ve diğ., 2002), (Liao ve Tjong, 2012).



Şekil 3.28. PA6/Lotader alaşımları için depo modülünün sıcaklıkla değişimi

Boyutsuz bir büyüklük olan tan δ değeri, şok ya da titreşime maruz kalan bir malzemedeki kuvvet iletiminin bir ölçütüdür. tan δ, sönümleme faktörü ya da kayıp faktörü olarak da adlandırılır. Genel olarak tan δ ne kadar büyükse malzemenin şok ve titreşim performansı o kadar iyidir. Üretilen PA6/terpolimer alaşımlarına ait sönümleme faktörü değerlerinin sıcaklıkla değişimini veren grafik Şekil 3.29'da sunulmuştur. Grafikten görüldüğü üzere tüm alaşımların tan δ eğrileri katkısız PA6'dan büyük olacak şekilde bulunmuştur (Pegoretti ve Ricco 2006). Alaşımlar kendi arasında kıyaslandığında ise en düşük pik şiddetinin ağırlıkça %10 oranında Lotader 4700 içeren PA6 alaşımlarına ait olduğu görülmektedir. En büyük sönümleme faktörü ise ağırlıkça %5 oranında Lotader AX8900 içeren PA6 alaşımlarından elde edilmiştir. Çünkü terpolimerin yapısında bulunan MA, PA6'nın amin gurupları ile reaksiyona girerek elastomer-matris etkileşimi arttırmakta, matris içerisindeki elastomerik fazın tane boyutunu küçültmektedir (Araújo ve diğ., 2003a),

(Araújo ve diğ., 2003b), (Borggreve ve diğ., 1987), (Borggreve ve Gaymans, 1989). Diğer taraftan, alaşımların yapısında bulunan CBC'nin, sönümleme faktörünün sıcaklıkla değişimini belirgin biçimde etkilemediği görülmektedir.



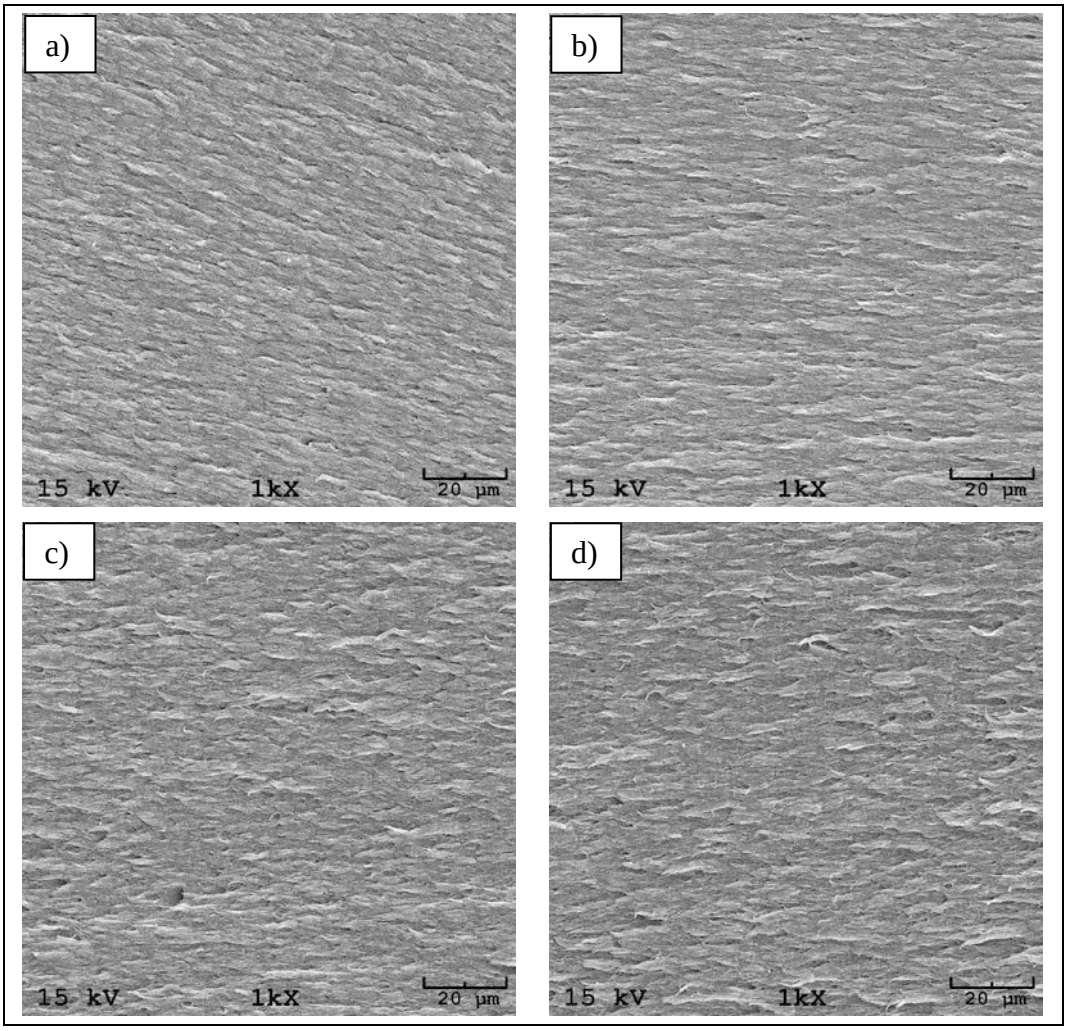
Şekil 3.29. PA6/Lotader alaşımları için sönümleme faktörünün sıcaklıkla değişimi

3.2.5. Fraktografik analiz sonuçları

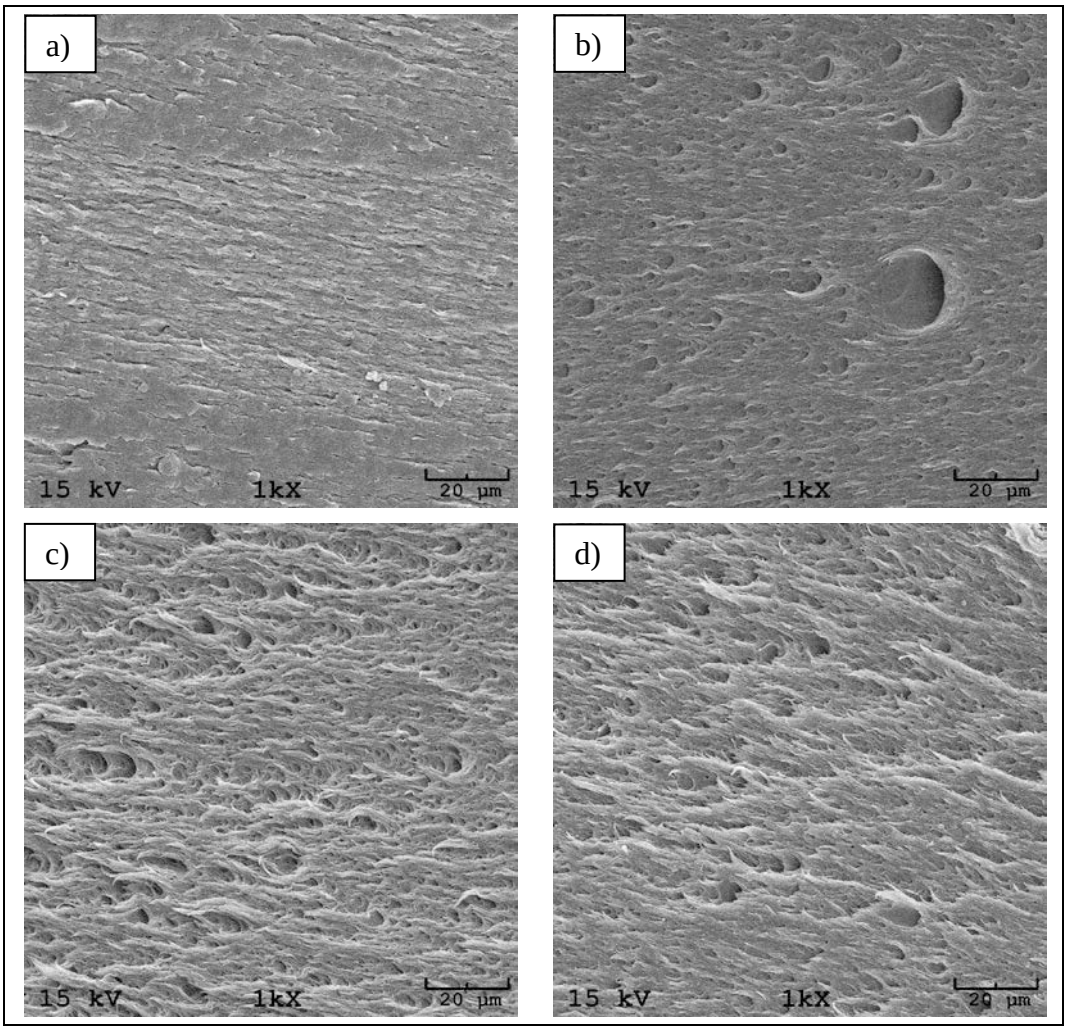
Şekil 3.30'da PA6/Lotader 4700 alaşımlarının kırılma yüzeylerine ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere tüm numuneler sürekli bir faz morfolojisi ile sünek kırılma davranışı sergilemişlerdir. Kırılma yüzeylerine ait SEM fotoğrafları incelendiğinde CBC katkısının kırılma yüzeyi morfolojisini önemli ölçüde etkilemediği ancak Lotader 4700 oranın artması ile birlikte yüzeydeki lifli yapının belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu lifler kırılma sürecinde meydana gelen plastik deformasyonun bir göstergesidir. Lifli yapıdaki bu artış, plastik deformasyon işindeki artış ve sonuç olarak tokluk artışının kanıtıdır.

Şekil 3.31'de PA6/Lotader AX8900 alaşımlarının kırılma yüzeylerine ait SEM fotoğrafları verilmiştir. Şekil 3.30 ile karşılaştırıldığında Lotader AX8900 içeren PA6 alaşımlarının çok farklı bir kırılma yüzeyi morfolojisi verdiği dikkat

çekmektedir. Şekil 3.31a'da verilmiş olan SEM fotoğrafı incelendiğinde %5 oranında Lotader AX8900 içeren PA6 alaşımlarında kırılma yüzeyinin dış bölgelerinde düz ve iç bölgelerinde lifli olmak üzere iki fazlı bir yapı göze çarpmaktadır. Bu durum bu terpolimerin PA6 ile tam olarak uyumlu olmadığını ve matris içerisinde homojen dağılmadığını göstermektedir. Ancak diğer fotoğraflarda tek fazlı, sünek bir kırılma yüzeyi görülmektedir. Bu numunelerde rahatlıkla fark edilebilen boşluklu yapı tokluk artışının kaynağında gözeneklenme mekanizması olduğunu göstermektedir (Kim ve diğ., 1998), (Kim ve diğ., 1998a), (Kim ve diğ., 1998b).



Şekil 3.30. PA6/Lotader 4700 alaşımlarına ait SEM görüntüleri: a) %5 Lotader 4700, b) %5 Lotader 4700 ve %1 CBC, c) %10 Lotader 4700, d) %10 Lotader 4700 ve %1 CBC



Şekil 3.31. PA6/Lotader AX8900 alaşımlarına ait SEM görüntüleri: a) %5 Lotader 8900, b) %5 Lotader 8900 ve %1 CBC, c) %10 Lotader 8900, d) %10 Lotader 8900 ve %1 CBC

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında PA6, PA6/G-POSS, PA6/CBC, PA6/Lotader AX8900, PA6/Lotader AX8900/CBC, PA6/Lotader 4700/CBC alaşımları ve PA6/KCF, PA6/KCF/G-POSS, PA6/KCF/G-POSS kompozitleri hazırlanmıştır. Terpolimer yükleme oranları ağırlıkça %5 ve 10 olarak seçilmiştir. Ayrıca PA6'ya ağırlıkça %10 ve 20 oranında yüzeyi silan kaplanmış kısa cam fiber takviyesi yapılmıştır. G-POSS ve CBC yükleme oranları ise tüm karışım oranları için ağırlıkça %1 olacak şekilde sabit tutulmuştur. En uygun süreç koşullarında hazırlanan malzemelerin karakterizasyonu için mekanik, termal, termo-mekanik ve kırılma testleri yapılmıştır. Kırılma testleri için EKİ metodu seçilmiş olsa da gevrek kırılma davranışı sergiledikleri için KCFT-PA6 kompozitlerin kırılma tokluğunun tayininde EKİ metoduna ek olarak J-integral metodu uygulanmıştır. Kırılma sonuçları ile diğer karakterizasyon testlerinden elde edilen sonuçlar ve kırılma yüzeylerine ait SEM görüntüleri arasındaki ilişki araştırılmıştır.

Çalışmanın deneysel kısmı kısa cam fiber takviyeli PA6 matrisli kompozitler ve PA6/terpolimer alaşımları olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Tez çalışması kapsamında öncelikle, PA6 ve KCFT-PA6'ya G-POSS ve CBC yüklemesi yapılmıştır. PA6/terpolimer alaşımlarını modifiye etmek üzere ise yalnızca CBC kullanılmıştır.

PA6 ve KCFT-PA6 kompozitlerin mekanik özelliklerine G-POSS ve CBC'nin etkisini incelemek üzere Type-5A numunelere uygulanan tek eksenli çekme testleri sonucunda, hem G-POSS hem de CBC ilavesinin PA6'nın kopma uzaması değerlerini düşürdüğü ancak akma dayanımı ve modülünü belirgin biçimde etkilemediği bulunmuştur. G-POSS içeren PA6'nın kopma uzamasındaki azalmanın CBC içeren PA6'dan daha düşük olduğu görülmüştür. Literatürde, ağırlıkça %0,1 ile 0,4 arasında değişen düşük CBC yükleme oranları için PA6'nın kopma uzamasının arttığını rapor eden çalışmalar bulunmakla birlikte, bu çalışmalarda kullanılan katkısız PA6'nın düşük kopma uzaması değerine sahip olduğu göze çarpmaktadır (Buccella ve diğ., 2013), (Buccella ve diğ., 2014). Kısa cam fiber takviyesi ile

birlikte PA6'nın kopma uzaması değerinin önemli derecede azaldığı elastiklik modülü ve akma dayanımının ise artan KCF yükleme oranı ile birlikte arttığı tespit edilmiştir. Ağırlıkça %10 oranında KCF ile takviye edilmiş PA6 matrisli kompozitlerde G-POSS ilavesi sonucunda Young modülünün ve kopma uzamasının arttığı akma dayanımının azaldığı görülmüştür. KCF yükleme oranı %20 olduğunda ise G-POSS ilavesinin kopma uzamasını belirgin biçimde etkilemediği ancak modülü arttırdığı saptanmıştır. KCFT-PA6 kompozitlere CBC ilavesinin akma dayanımı ve Young modülünü arttırdığı saptanmıştır. Bu numunelerde CBC ilavesinin kopma uzamasına belirgin bir etkisi olmamıştır. Bulunan bu sonuçlara paralel olacak şekilde, literatürdeki çalışmalarda da artan kısa cam fiber oranı ile birlikte PA6'nın çekme dayanımı ve Young modülünün arttığı, kopma uzamasının azaldığını rapor eden çalışmalar bulunmaktadır (Güllü ve diğ., 2006), (Wu ve diğ., 2001).

PA6 ve KCFT-PA6 kompozitlerin kırılma özelliklerine G-POSS ve CBC'nin etkisini incelemek üzere ÇKÇÇ numunelerine uygulanan tek eksenli çekme testleri sonucunda, CBC takviyesi ile birlikte büyük çentik uzunlukları için PA6'nın kopma uzamasının ve yük-uzama eğrisi altında kalan alanın arttığı görülmüştür. KCFT-PA6 kompozitlere bakıldığında ise hem G-POSS hem de CBC takviyesinin yük-uzama eğrilerini belirgin biçimde değiştirdiği, özellikle G-POSS ilavesi ile birlikte kompozitlerin kopma uzaması değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. EKİ sonuçlarına bakıldığında G-POSS ilavesinin PA6'nın kırılma tokluğunu arttırdığı ancak CBC ilavesi ile birlikte bu artışın daha belirgin olduğu saptanmıştır. KCFT-PA6 kompozitlere bakıldığında ise G-POSS ve CBC içermeyen numunelerin, gevrek-sünek kırılma geçişi bölgesinde hasara uğrayarak EKİ metoduna uygun bir kırılma davranışı sergilemediği görülmüştür (Bárány ve diğ., 2010), (Laura ve diğ., 2001), (Mouzakis ve Karger-Kocsis, 1999). G-POSS ve CBC ilavesi ile birlikte KCFT-PA6 kompozitlerin kırılma davranışlarının belirgin biçimde değiştiği ve EKİ metodunun bu numuneler için uygulanabilir olduğu görülmüştür.

EKİ yönteminin yetersiz kaldığı KCFT-PA6 kompozitlerin kırılma tokluğu tayininde J-integral metodu başarıyla uygulanmıştır. Literatürde de benzer şekilde J-integral ile EKİ analizi sonuçlarının farklı bulunduğunu rapor eden çalışmalar mevcuttur (Dayma ve diğ., 2012), (Elmeguenni ve diğ., 2013).

PA6 ve KCFT-PA6 kompozitlerin termal özelliklerine G-POSS ve CBC'nin etkisini incelemek üzere yapılan DTK testlerinden edilen sonuçlar, G-POSS ve CBC katkısının PA6 ve KCFT-PA6 matrisli kompozitlerin kristalizasyon sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_m) ve kristalinite oranı (X_c) değerlerini belirgin biçimde etkilemediği görülmüştür. Bulunan bu sonuçlar da yine literatürdeki çalışmalarla paralellik arz etmektedir (Buccella ve diğ., 2013), (Buccella ve diğ., 2014), (Milliman ve diğ., 2012).

G-POSS ve CBC katkısının PA6 ve KCFT-PA6 kompozitlerin viskoelastik özelliklerine etkisini incelemek üzere yapılan DMA testlerinden elde edilen sonuçlara göre, PA6'ya ağırlıkça %1 oranında G-POSS takviyesinin kayıp modülü ve depo modülünü az da olsa arttırdığı sönümleme faktörü değerini ise belirgin biçimde arttırdığı saptanmıştır. CBC ilavesinin PA6'nın DMA parametreleri üzerinde G-POSS ile hemen hemen aynı etkiyi yaptığı görülmüştür. KCFT-PA6 kompozitlerin DMA sonuçlarından, KCF yükleme oranının artması ile birlikte kayıp modülünün ve depo modülünün arttığı tespit edilmiştir. Sönümleme faktörü değerinin ise KCF yükleme oranı ile belirgin biçimde değişmemekle birlikte bir miktar arttığı saptanmıştır. G-POSS ilavesinin KCFT-PA6 kompozitlerin kayıp modülü depo modülü ve sönümle faktörü değerlerini azalttığı görülmüştür. Aynı kompozitler için CBC ilavesinin düşük KCF oranlarında depo modülü ve kayıp modülü değerlerini G-POSS'tan daha belirgin biçimde düşürdüğü ancak yüksek KCF oranları için CBC ilavesinin çok belirgin bir etkisi olmadığı bulunmuştur. En düşük sönümleme faktörü değerini ağırlıkça %10 KCF ve %1 oranında G-POSS ya da CBC içeren numunelerin verdiği saptanmıştır.

SEM analizleri sonucunda, G-POSS ve CBC ilavesi ile birlikte PA6'nın kırılma yüzeyinin değiştiği, özellikle G-POSS içeren numunelerdeki lifli yapının daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. KCFT-PA6 kompozitlerde ise CBC ve G-POSS ilavesinin kırılma yüzeyi görüntüsünü çok açık şekilde değiştirdiği ve yüzeydeki plastik deformasyonu arttırdığı saptanmıştır.

Terpolimer türü ve CBC'nin, PA6'nın mekanik özelliklerine etkisini incelemek üzere Type-5A numunelere uygulanan tek eksenli çekme testleri sonucunda, tüm katkı tür ve oranları için Young modülü değerinin azaldığı görülmüştür. Genel bir eğilim olarak, artan elastomer yükleme oranı birlikte akma dayanımının arttığı ancak yüksek oranda elastomer içeren alaşımlarda CBC'nin varlığı ile birlikte akma dayanımının azaldığı saptanmıştır. PA6/terpolimer alaşımlarında tüm katkı tür ve yükleme oranları için kopma uzaması değerinin azaldığı saptanmıştır. Benzer şekilde literatürde, matrise ilave edilen katkı maddelerinin PA6'nın soğuk çekme mekanizmasını engellemek suretiyle kopma uzamasını düşürdüğünü rapor eden çalışmalar mevcuttur (Greco ve diğ., 1996).

PA6/terpolimer alaşımlarının EKİ sonuçlarından, Lotader 4700 içeren numunelerde artan elastomer yükleme oranı ile birlikte kırılma tokluğunun arttığı, özellikle CBC'nin varlığında bu tokluk artışının daha yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek kırılma tokluğu değerini ağırlıkça %10 oranında Lotader 4700 ve %1 oranında CBC içeren PA6 alaşımları vermiştir. Lotader AX8900 içeren alaşımlarda tokluk artışının elastomer yükleme oranı ile doğru orantılı olmadığı gözlenmiştir. EKİ parametreleri enerji ayırma yaklaşımı ile analiz edildiğinde, PA6/terpolimer alaşımlarındaki tokluk artışının altında yatan nedenin plastik deformasyon işi olduğu, artan elastomer yükleme oranı için spesifik plastik deformasyon işinin arttığı tespit edilmiştir (Gong ve diğ., 2005), (Ferrer-Balas ve diğ., 1999). ÇAM yardımıyla hesaplanan kırılma tokluğu değerlerinin EKİ analizinden elde edilen değerlere yakın olduğu görülmüştür. Net kesit gerilmesi analizinden, iki kompozisyon hariç tüm karışım oranları için gerilme durumunun düzlem gerilme olduğu ve dolayısıyla seçilen L uzunluklarının uygun olduğu görülmüştür.

PA6/terpolimer alaşımlarının DTK analizinden, katkı maddesi tür ve oranın T_m'yi etkilemediği, düşük terpolimer oranları için ΔH_m'nin hemen hemen aynı kaldığı ancak elastomer oranın artması ile birlikte özellikle CBC'nin varlığında ΔH_m'nin belirgin biçimde azaldığı ve yüksek elastomer yükleme oranı için CBC içeren alaşımlarda X_c'nin azaldığı tespit edilmiştir.

PA6/terpolimer alaşımlarının DMA analizinden, tüm katkı maddesi tür ve oranları için kayıp modülü ve depo modülü değerinin azaldığı sönümleme faktörü değerinin arttığı gözlenmiştir. Çalışmanın bu kısmında elde edilen DMA sonuçları, kauçukla toklaştırılmış polimer malzemelerin DMA sonuçlarının rapor edildiği çalışmalarla kıyaslanmıştır (Kim ve diğ., 1998), (Kim ve diğ., 1998a), (Chen ve diğ., 2013), (Pegoretti ve Ricco 2006), (Sepe, 1998),

PA6/terpolimer alaşımlarına ait SEM analizinden, Lotader 4700 içeren alaşımlar için tokluk artışının kaynağında yüzeydeki lifli yapı olduğu Lotader AX8900 içeren alaşımlarda ise tokluk artışının gözeneklenme mekanizmasından kaynaklandığı gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçların genel bir değerlendirmesi yapıldığında; ağırlıkça %1 oranında G-POSS ve CBC ilavesi ile KCFT-PA6 kompozitlerin kırılma davranışlarının iyileştirilmesi ve kırılma tokluğu değerlerinin arttırılmış olması, bunun yanında, özellikle CBC ile birlikte, ağırlıkça %10 oranında terpolimer katkısı yapılması sonucunda PA6'nın mekanik özelliklerinden önemli derece ödün vermeden kırılma tokluğu değerinin yaklaşık olarak %118 oranında artırılmış olması ve konvansiyonel yöntemlerle elde edilen bu malzemelerin endüstriyel kuruluşlar tarafından doğrudan üretimi yapılabilecek nitelikte olması, tez çalışmasının amacına uygun bir şekilde tamamlandığını göstermektedir.

Bu çalışma süresince elde edinilen tecrübe ve bilgi birikiminden ileride PA6' ile ilgili çalışma yapacak olan araştırmacılara aşağıdaki öneriler yapılmaktadır:

1- Bu çalışmada takviye maddesi olarak kısa cam fiber kullanılmıştır. G-POSS veya CBC içeren PA6 kompozitlerin kırılma davranışına takviye türünün etkisini incelemek üzere karbon fiber kullanılabilir. Diğer taraftan farklı uzunluktaki takviye elemanları kullanılarak kırılma tokluğu analizleri gerçekleştirilebilir.

2- Bu çalışmada yapılan tüm testler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. PA6'nın çentik hassasiyetine katkı türü ve oranının etkisini incelemek özellikle sıfırın altındaki sıcaklıklarda olmak üzere farklı sıcaklıklarda ve darbeli yükleme etkisi altında kırılma testleri yapılabilir.

3- Aynı katkı maddelerini içeren PA6 kompozitlerin ya da alaşımların kırılma davranışına ısıl işlem ya da hidrotermal yaşlandırmanın etkisi incelenebilir.

4- KCFT-PA6 kompozitlerin kırılma davranışına farklı POSS türlerinin etkisi araştırılabilir.

5- G-POSS ve CBC'nin etkinliğini arttırmak üzere kompozit ya da alaşımlara Joncryl gibi farklı bağlanma ajanları katılabilir.

KAYNAKLAR

Allafi A. R., Pascall M. A., The effect of different percent loadings of nanoparticles on the barrier and thermal properties of nylon 6 films, *Innov. Food Sci. Emerg.*, 2013, **20**, 276-280.

Andrade R. J., Huang R., Herbert M. M., Chiaretti D., Ishida H., Schiraldi D. A., Maia J. M., A thermo-rheological study on the structure property relationships in the reinforcement of nylon 6-POSS blends, *Polym.*, 2014, **55**, 860-870.

Araújo E. M., Hage E., Carvalho A. J. F., Effect of compatibilizer in acrylonitrile-butadiene-styrene toughened nylon 6 blends: Ductile–brittle transition temperature, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003a, **90**, 2643-2647.

Araújo E. M., Hage E., Carvalho A. J. F., Morphology of nylon 6/acrylonitrile-butadiene-styrene blends compatibilized by a methyl methacrylate/maleic anhydride copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003b, **90**, 3512-3518.

Arkhireyeva A., Hashemi S., Effect of temperature on work of fracture parameters in poly(ether-ether ketone) (PEEK) film, *Eng. Fract. Mech.*, 2004, **71**, 789-804.

Arkhireyeva A., Hashemi S., O'Brien M., Factors affecting work of fracture, *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**, 5961-5974.

ASTM D6068-10, Standard Test Method for Determining J-R Curves of Plastic Materials, *ASTM International*, West Conshohocken, 2012.

ASTM E1820-11, Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness, *ASTM International*, West Conshohocken, 2012.

Baker A. M. M., Mead J., Thermoplastics, Editor: Harper C. A., *Handbook of plastics, elastomers and composites*, 4th ed., McGraw-Hill Professional, New York, 1-108, 2002.

Baker A., Dutton S., Kelly D., *Composite Materials for Aircraft Structures*, 2nd ed., AIAA, Virginia, 2004.

Baldi F., Bignotti F., Ricco L., Monticelli O., Ricco T., Mechanical and structural characterization of POSS modified polyamide 6, *J. Appl. Polym. Sci*., 2006, **100**, 3409-3414.

Baouz T., Fellahi S., Interfacial modification of high density polyethylene/glass fiber reinforced and non reinforced polyamide 66 blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, **98**, 1748-1760.

Bárány T., Czigány T., Karger-Kocsis J., Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 1257-1287.

Bartczak Z., Effect of chain entanglements on plastic deformation behavior of linear polyethylene, *Macromolecules*, 2005, **38**, 7702-7713.

Bernasconi A., Davoli P., Basile A., Filippi A., Effect of fibre orientation on the fatigue behaviour of a short glass fibre reinforced polyamide-6, *Int. J. Fatigue*, 2007, **29**, 199-208.

Bhattacharyya A. R., Maiti S. N., Misra A., Mechanical properties and morphology of PA6/EVA blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **85**, 1593-1606.

Biron M., *Thermoplastics and thermoplastic composites*, Elsevier, Oxford, 2013.

Boey F. Y. C., Lee T. H., Effect of matrix crystallinity on the buckling failure of a PPS thermoplastic composite, *Polym. Test.*, 1994, **13**, 47-53.

Boey F. Y. C., Lee T. H., Yue C. Y., Annealing effects on the dynamic mechanical properties of aromatic polyphenylene sulphide fibre reinforced composite, *Polym. Test.*, 1991, **10**, 221-228.

Borggreve R. J. M., Gaymans R. J., Schuijer J., Ingen Housz J. F., Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size, *Polym.*, 1987, **28**, 1489-1496.

Borggreve R. J. M., Gaymans R. J., Impact behaviour of nylon-rubber blends: 4. Effect of the coupling agent, maleic anhydride, *Polym.*, 1989, **30**, 63-70

Borggreve R. J. M., Gaymans R. J., Schuijer J., Impact behaviour of nylon-rubber blends: 5. Influence of the mechanical properties of the elastomer, *Polym.*, 1989a, **30**, 71-77.

Borggreve R. J. M., Gaymans R. J., Eichenwald H. M., Impact behaviour of nylon-rubber blends: 6. Influence of structure on voiding processes; toughening mechanism, *Polym.*, 1989b, **30**, 78-83.

Bose S., Bhattacharyya A. R., Häußler L., Pötschke P., Influence of multiwall carbon nanotubes on the mechanical properties and unusual crystallization behavior in melt-mixed co-continuous blends of polyamide6 and acrylonitrile butadiene styrene, *Polym. Eng. Sci.*, 2009, **49**, 1533–1543.

Brown R., *Handbook of polymer testing: physical methods*, 1st ed., CRC Press, New York, 1999.

Brydson J. A., *Plastics materials*, 7th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999.

Buccella M., Dorigato A., Caldara M., Pasqualini E., Fambri L., Thermo-mechanical behaviour of Polyamide 6 chain extended with 1,1′-Carbonyl-Bis-Caprolactam and 1,3-Phenylene-Bis-2-Oxazoline, *J. Polym. Res.*, 2013, **20**, 225-233.

Buccella M., Dorigato A., Pasqualini E., Caldara M., Fambri L., Chain extension behavior and thermo-mechanical properties of polyamide 6 chemically modified with 1,10-carbonyl-bis-caprolactam, *Polym. Eng. Sci.*, 2014, **54**, 158-165.

Bucknall C. B., *Toughened plastics: materials science series*, Springer, London, 1977.

Bureau M. N., Denault J., Cole K. C., Enright, G. D., The role of crystallinity and reinforcement in the mechanical behavior of polyamide-6/clay nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, 2002, **42**, 1897-1906.

Campbell F. C., *Manufacturing process for advanced composites*, 1st ed., Elsevier, Oxford, 2004.

Campoy I., Gomez M. A., Marco C., Structure and thermal properties of blends of nylon 6 and a liquid crystal copolyester, *Polym*., 1998, **39**, 6279-6288.

Chanda M., Roy S. K., *Plastics technology handbook: Plastics engineering*, 4th ed., CRC Press, Boca Raton, 2006.

Chanda M., Roy S. K., *Plastics fundamentals, properties, and testing; plastics engineering*, CRC Press, Boca Raton, 2009.

Chen H., Wu J., Understanding the Underlying Physics of the Essential Work of Fracture on the Molecular Level, *Macromolecules*, 2007, **40**, 4322-4326.

Chen J., Kinloch A. J., Sprenger S., Taylor A. C., The mechanical properties and toughening mechanisms of an epoxy polymer modified with polysiloxane-based core-shell particles, *Polym.*, 2013, **54**, 4276-4289.

Cheremisinoff N. P., *Polymer characterization; laboratory techniques and analysis*, Noyes Publications, New Jersey, 1996.

Ching E. C. Y., Li R. K. Y., Tjong S. C., Mai Y. W., Essential work of fracture (EWF) analysis for short glass fiber reinforced and rubber toughened nylon-6, *Polym. Eng. Sci.*, 2003, **43**, 558–569.

Chiou K. C., Chang F. C., Mai Y. W., Fracture toughness characterizations of compatibilized polyamide-6 (PA6)/poly(phenylene ether) (PPE) blends, *J. Polym. Res.*, 2001, **8**, 17-26.

Collyer A. A., *Rubber toughened engineering plastics*, 1st ed., Springer, London, 1994.

Crawford R. J., *Plastic engineering*, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.

Crespy D., Landfester K., Anionic polymerization of ϵ-caprolactam in miniemulsion: synthesis and characterization of polyamide-6 nanoparticles, *Macromolecules*, 2005, **38**, 6882-6887.

Çağatay O., Fenolik reçinenin nitril kauçuk ve amino silan kullanarak kauçuk toklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005, 166842.

Dasari A., Yu Z. Z., Mai Y. W., Cai G., Song H., Roles of graphite oxide, clay and POSS during the combustion of polyamide 6, *Polym*., 2009, **50**, 1577-1587.

Davis J. R., *Tensile testing*, 2nd ed., ASM International, Ohio, 2004.

Dayma N., Das D., Satapathy B. K., Kinetic and structural interpretations of post-yield crack resistance behavior of polyamide-6/polyolefin-g-maleic anhydride blends, *J. Mater. Sci*., 2012, **47**, 4860-4875.

Deák T., Czigány T., Tamás P., Németh Cs., Enhancement of interfacial properties of basalt fiber reinforced nylon 6 matrix composites with silane coupling agents, *Express Polym. Lett.*, 2010, **4**, 590-98.

Dijkstra K., ter Laak J., Gaymans R. J., Nylon-6/rubber blends: 6. Notched tensile impact testing of nylon-6/(ethylene-propylene rubber) blends, *Polym*., 1994a, **35**, 315-322.

Dijkstra K., Wevers H. H., Gaymans R. J., Nylon-6/rubber blends: 7. Temperature-time effects in the impact behavior of nylon/rubber blends, *Polym.*, 1994b, **35**, 323-331.

Dijkstra K., Gaymans R. J., Nylon-6/rubber blends: 8. Influence of the moleculer weight of the matrix on the impact behavior, *Polym*., 1994c, **35**, 332-335.

Ding Y., Xin Z., Gao Y., Xu X., Yin J., Costa G., Falqui L., Valenti B., Reactive compatibilization of polyamide 6 with ısocyanate functionalized ethylene-propylene copolymer, *Macromol. Mater. Eng.*, 2003, **288**, 446-454

Ding Y., Chen G., Song J., Gou Y., Shi J., Jin R., Li Q., Properties and morphology of supertoughened polyamide 6 hybrid composites, *J. Appl. Polym. Sci*., 2012, **126**, 194-204.

Dong S., Gauvin R., Application of dynamic mechanical analysis for the study of the interfacial region in carbon fiber/ epoxy composite materials, *Polym. Compos.*, 1993, **14**, 414-420.

Durai Prabhakaran R. T., Pillai S., Charca S., Oshkovr S. A., Knudsen H., Andersen T. L., Bech J. I., Thybo O., Thomsen T., Lilholt H., Mechanical characterization and fractography of glass fiber/polyamide (PA6) composites, *Polym. Compos*., DOI: 10.1002/pc.23003.

Elmeguenni M., Naït-Abdelaziz M., Zaïri F., Gloaguen J. M., Fracture characterization of high-density polyethylene pipe materials using the *J* -integral and the essential work of fracture, *Int. J. Fract.*, 2013, **183**, 119-133.

Erden S., Sarıkanat M., Yıldız H., Karbon fiber takviyeli termoplastik kompozitlerde ara yüzey dayanımının arttırılmasında kullanılan yöntemler, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2009, **3**, 39-56.

ESIS, Test protocol for essential work of fracture, Version 5, *European Structural Integrity Society*, Oxford, 1997.

Feher F. J., Luecke S., Schwab J. J., Lichtenhan J. D., Phillips S. H., Lee A., Hybrid materials from epoxide-substituted POSS frameworks, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2000, **41**, 1-526.

Ferreño D., Carrascal I., Ruiz E., Casado J. A., Characterisation by means of a finite element model of the influence of moisture content on the mechanical and fracture properties of the polyamide 6 reinforced with short glass fibre, *Polym. Test*., 2011, **30**, 420-428.

Ferrer-Balas D., Maspoch M. L., Martinez A. B., Santana O. O., On the essential work of fracture method: Energy partitioning of the fracture process in iPP films, *Polym. Bull*., 1999, **42**, 101-108.

Ferrer-Balas D., Maspoch M. L., Martinez A. B., Ching E., Li R. K. Y., Mai Y. W., Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: assessment of the EWF parameters, *Polym*., 2001, **42**, 2665-2674.

Fink J. K., *Reactive polymers fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers*, 2nd ed., William Andrew, Austria, 2013.

Folkes M J., *Short fibre reinforced thermoplastics*, 1st ed., Wiley, New York, 1982.

Fu L. D., Chen S., Wang Y. J., Wang X. D., Wang X., Fracture toughness of polyamide 6/maleated ethylene–propylene–diene terpolymer rubber/nano calcium carbonate ternary composites according to essential work of fracture analysis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **120**, 2971-2978.

Fu S. Y., Lauke B., Mai Y. W., *Science and engineering of short fibre reinforced polymer composites*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2009.

Gnanasekaran D., Walter P. A., Reddy B. S. R., Influence of moieties on morphology, thermal, and dielectric properties in polyamide–polyhedral oligomeric silsequioxanes nanocomposites, *Polym. Eng. Sci*., 2013, **53**, 1637-1644.

Goldstein J., Newbury D. E., C. Joy D. C., Lyman C. E., Patrick Echlin P., Eric Lifshin E., Sawyer L., Michael J. R., *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, 3rd ed., Springer, New York, 2003.

Gomina M., Pinot L., Moreau R., Nakache E., Fracture behaviour of short glass fibre-reinforced rubber-toughened nylon composites, Editors: Blackman B., R., K., Pavan A., Williams J. G., *Fracture of Polymers, Composites and Adhesives II*, ESIS Publication 32, Elsevier, 3rd ed., Oxford, 399-418, 2003.

Gong G., Xie B. H., Yang W., Li Z. M., Zhang Wq., Yang M. B., Essential work of fracture (EWF) analysis for polypropylene grafted with maleic anhydride modified polypropylene/calcium carbonate composites, *Polym. Test*., 2005, **24**, 410-417.

Goss B., *Practical guide to adhesive bonding of small engineering plastic and rubber parts*, Smithers Rapra, Shropshire, 2010.

Greco R., Malinconico M., Martuscelli E., Ragosta G., Blends Polyamide 6/Functionalized Rubber, Editors: Martuscelli E., Musto P., Ragosta G., *Advanced routes for polymer toughening*, Elsevier, Amsterdam, 335-439, 1996.

Güllü A., Özdemir A., Özdemir E., Experimental investigation of the effect of glass fibres on the mechanical properties of polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) plastics, *Mater. Des.*, 2006, **27**, 316-323.

Hale G. E., Ramsteiner F., J-Fracture toughness of polymers at slow speed, Editors: Moore D. R., Pavan A., Williams J. G., *Fracture mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites*, ESIS Publication 28, Elsevier, 1st ed., Oxford, 140-159, 2001.

Harper C. A., *Modern plastics handbook: Modern plastics and Charles A. Harper*, 1st ed., McGraw-Hill Professional, New York, 1999.

Harper C. A., *Handbook of plastics, elastomers & composites*, 4th ed., McGraw-Hill: New York, 2002.

Hashemi S., Fracture toughness evaluation of ductile polymeric films, *J. Mater. Sci*., 1997, **32**, 1563-1573.

Hashemi S., Work of fracture of high impact polystyrene (HIPS) film under plane stress conditions, *J. Mater. Sci.*, 2003, **38**, 3055-3062.

Horst J. J., Spoormaker J. L., Fatigue fracture mechanisms and fractography of short-glassfibre-reinforced polyamide 6, *J. Mater. Sci*., 1997, **32**, 3641-3651.

Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J., *Diffrential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer, Berlin, 2003.

Huang J. J., Keskkula H., Paul D. R., Comparison of the toughening behavior of nylon 6 versus an amorphous polyamide using various maleated elastomers, *Polym*., 2006, **47**, 639-651.

Huang J. J., Keskkula H., Paul D. R., Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers: morphology and Izod impact behavior, *Polym*., 2004, **45**, 4203-4215.

Huang J. J., Paul D. R., Comparison of fracture behavior of nylon 6 versus an amorphous polyamide toughened with maleated poly(ethylene-1-octene) elastomers, *Polym.*, 2006, **47,** 3505-3519.

Jacob M., Francis B., Thomas S., Varughese K. T., Dynamical mechanical analysis of sisal/oil palm hybrid fiber-reinforced natural rubber composites, *Polym. Compos.*, 2006, **27**, 671-680.

Janssen M., Zuidema J., Wanhill R. J. H., *Fracture mechanics*, 2nd ed., Spon Press, Oxford, 2004.

Jeziórska R., Oewierz-Motysia B., Szadkowska A., Marciniec B., Maciejewski H., Dutkiewicz M., Leszczyñska I., Effect of POSS on morphology, thermal and mechanical properties of polyamide 6, *Polimery-W*, 2011, **56**, 809-816.

Jiang D., Liu L., Long J., Xing L., Huang Y., Wua Z., Yan X., Guo Z., Reinforced unsaturated polyester composites by chemically grafting amino-POSS onto carbon fibers with active double spiral structural spiralphosphodicholor, *Compos. Sci. Technol*., 2014, **100**, 158-165

Jing B., Wen-Li D., Peng-Sheng L., Toughening effect of K resin on the fracture of polyamide 6/K resin blends, *J. Mater. Sci*., 2006, **41**, 6090-6094.

Jones R. M., *Mechanics of composite materials*, 2nd ed., Taylor & Francis, London, 1999.

Karger-Kocsis J., For what kind of polymer is the toughness assessment by the essential work concept straightforward?, *Polym. Bull.*, 1996, **37**,119-126.

Karger-Kocsis J., Khumalo V. M., Bárány T., Mészáros L., Pegorettin A., On the toughness of thermoplastic polymer nanocomposites as assessed by the essential work of fracture (EWF) approach, *Compos. Interface*., 2013, **20**, 395-404.

Karger-Kocsis J., Microstructural aspects of fracture in polypropylene and in its filled, chopped fiber and fiber mat reinforced composites, Editors: Karger-Kocsis J., *Polypropylene Structure, blends and composites, Vol. 3 Composites*, 1st ed., Springer, Malta, 142-202, 1995.

Karslı Yılmaz N. G., Farklı kaplama malzemeleri ile kaplanmış karbon elyaf takviyeli poliamit 6,6 ve poli(bütilen teraftalat) karmaların özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360885.

Karsli N. G., Aytac A., Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites, *Compos. Part B-Eng*., 2013, **51**, 270-275.

Kausch H. H., Gensler R., Grein Ch., Plummer C. J. G., Scaramuzzino P., Crazing in semicrystalline thermoplastics, *J. Macromol. Sci. B.*, 1999, **38**, 803-815.

Kayano Y., Keskkula H., Paul D. R., Fracture behaviour of some rubber-toughened nylon 6 blends, *Polym.*, 1998, **39**, 2835-2845.

Kelnar I., Ščudla J., Kotek J., Kretzschmar B., Leuteritz A., J-integral evaluation of PA6 nanocomposite with improved toughness, *Polym. Test*., 2006, **25**, 697-700.

Kim G. M., Michler G. H., Gahleitner M., Mülhaupt R., Influence of morphology on the toughening mechanisms of polypropylene modified with core–shell particles derived from thermoplastic elastomers, *Polym. Adv. Technol*., 1998b, **9**, 709-715.

Kim G. M., Michler G. H., Rösch J., Mülhaupt R., Micromechanical deformation processes in toughened PP/PA/SEBS-*g*-MA blends prepared by reactive processing, *Acta. Polym.*, 1998a, **49**, 88-95.

Kitayama N., Keskkula H., Paul D. R., Reactive compatibilization of nylon 6/styrene-acrylonitrile copolymer blends. Part 2. Dispersed phase particle size, *Polym*., 2000, **41**, 8053-8060.

Kodal M., Ozkoc G., Micro and nanofillers in rubbers, Editors: Visakh P. M., Thomas S., Chandra A. K., Mathew A. P., *Advances in elastomers I: blends and interpenetrating networks*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 318-319, 2013.

Koszkul J., Kwiatkowski D., The influence of annealing on dynamical mechanical properties of polyamide 6 / fiber glass composites, *J. Ach. Mater. Manuf. Eng.*, 2006, **19**, 16-20.

Kroll M., Langer B., Grellmann W., Toughness optimization of elastomer-modified glass-fiber reinforced PA6 materials, *J. Appl. Polym. Sci*., 2013, **127**, 57-66.

Kudva R. A., Keskkula H., Paul D. R., Compatibilization of nylon 6/ABS blends using glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymers, *Polym.*, 1998, **39**, 2447-2460.

Kudva R. A., Keskkula H., Paul D. R., Morphology and mechanical properties of compatibilized nylon6/polyethylene blends, *Polym*., 1999, **40**, 6003-6021.

Kudva R. A., Keskkula H., Paul D. R., Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends Part I. Effect of ABS type, *Polym*., 2000, **41**, 225-237.

Kumar A., Gupta R. K., *Fundamentals of polymer engineering; Second edition revised and expanded*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 2003.

Kumar S., Maiti S. N., Satapathy B. K., Super-toughening polyamide-612 by controlling dispersed phase domain size: Essential work of fracture assessment, *Mater. Des*., **62**, 2014, 382-391.

Kuno T., Yamagishi Y., Kawamura T., Nitta K., Deformation mechanism under essential work of fracture process in polycyclo-olefin materials, *Express Polym Lett*., 2008, **2**, 404-412.

Kuo S. W., Chang F. C., POSS related polymer nanocomposites, *Prog. Polym. Sci*., 2011, **36**, 1649-1696.

Laura D. M., Keskkula H., Barlow J. W., Paul D. R., Effect of glass fiber and maleated ethylene–propylene rubber content on tensile and impact properties of nylon 6, *Polym*., 2000, **41**, 7165-7174.

Laura D. M., Keskkula H., Barlow J. W., Paul D. R., Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene rubber content on the impact fracture parameters of nylon 6, *Polym*., 2001, **42**, 6161-6172.

Laura D. M., Keskkula H., Barlow J. W., Paul D. R., Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6, *Polym*., 2002, **43**, 4673-4687.

Laura D. M., Keskkula H., Barlow J. W., Paul D. R., Effect of rubber particle size and rubber type on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6, *Polym*., 2003, **44**, 3347-3361.

Lazzeri A., Malanima M., Pracella M., Reactive compatibilization and fracture behavior in nylon 6/VLDPE blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **74**, 3455-3468.

Li G., Wang L., Ni H., Pittman C. U., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) polymers and copolymers: A review, *J. Inorg. Organomet. P.*, 2001, **11**, 123-154.

Li Y., Shimizu H., Co-continuous polyamide 6 (PA6)/acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) nanocomposites, *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, **26**, 710-715.

Li Y., Mai Y. W., Ye L., Effects of fibre surface treatment on fracture-mechanical properties of sisal-fibre composites, *Compos. Interface.*, 2005, **12**, 141-163.

Liao C. Z., Tjong S. C., Mechanical and thermal behaviour of polyamide 6/silicon carbide nanocomposites toughened with maleated styrene–ethylene–butylene–styrene elastomer, *Fatigue. Fract. Eng. Mater. Struct*., 2012, **35**, 56-63.

Lim S. H., Dasari A., Wang G. T., Yu Z. Z., Mai Y. W., Yuan Q., Liu S., Yong M. S., Impact fracture behaviour of nylon 6-based ternary nanocomposites, *Compos. Part B-Eng.*, 2010, **41**, 67-75.

Lim S. H., Dasari A., Yu Z. Z., Mai Y. W., Liu S. L., Yong M. S., Fracture toughness of nylon 6/organoclay/elastomer nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 2007, **67,** 2914-2923.

Lim S. K., Hong E. P., Song Y. H., Choi H. J., Chin I. J., Thermodynamic interaction and mechanical characteristics of nylon 6 and polyhedral oligomeric silsesquioxane nanohybrids, *J. Mater. Sci.*, 2012, **47**, 308-314.

Liu H., Xie T., Hou L., Ou Y., Yang G., Toughening and compatibilization of polypropylene/polyamide-6 blends with a maleated–grafted ethylene-covinyl acetate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **99**, 3300-3307.

Liu H., Hou L., Peng W., Zhang Q., Zhang X., Fabrication and characterization of polyamide 6-functionalized graphene nanocomposite fiber, *J. Mater. Sci.*, 2012, **47**, 8052-8060.

Liu T., Wang Q., Xie Y., Lee S., Wu Q., Effects of use of coupling agents on the properties of microfibrillar composite based on high-density polyethylene and polyamide-6, *Polym. Bull.*, 2014, **71**, 685-703.

Loontjens J. A., Performance materials by a modular approach, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2005.

Loontjens T., Modular approach for novel nanostructered polycondensates enabled by the unique selectivity of carbonyl biscaprolactam, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2003, **41**, 3198-3205.

Luo H., Fu Z., Jing B., Shi J., Zou X., Dai W., Tensile behaviors of polyamide 6/UHLE blends, *J. Mater. Sci*., 2009, **44**, 3694-3701.

Mallick P. K, *Fiber-reinforced composites*; *materials, manufacturing and design*, 3rd ed., CRC Press, New York, 2007.

Marchal Y., Walhin J. F., Delannay F., Statistical procedure for improving the precision of the measurement of the essential work of fracture of thin sheets, *Int. J. Fracture*., 1997, **87**,189-199.

Mark J. E., *Polymer data handbook*, Oxford University Press, New York, 1999.

Martinez A. B., Gamez-Perez J., Sanchez-Soto M., Velasco J. I., Santana O. O., Maspoch M. Ll., The Essential work of fracture (EWF) method-analyzing the post-yielding fracture mechanics of polymers, *Eng. Fail. Anal*., 2009, **16**, 2604-2617.

Martuscelli E., Musto P., Ragosta G., *Advanced routes for polymer toughening*, Elsevier Science, Amsterdam, 1996.

May-Pat A., Cervantes-Uc J. M., Flores-Gallardo S. G., Essential work of fracture: An approach to study the fracture behavior of acrylic bone cements modified with comonomers containing amine groups, *Polym. Test*., 2013, **32**, 291-298.

McKeen L. W., *The effect of creep and other time related factors on plastics and elastomers*, 3rd ed., Elsevier, Oxford, 2014.

Melton G. H., Peters E. N., Arisman R. K., Engineering thermoplastics, Editors: Kutz M., *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*, 1st ed., Elsevier, New York, 7-23, 2011.

Menard K. P., *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2008.

Merz E. H., Claver G. C., Baer M., Studies on heterogeneous polymeric systems. *J. Polym. Sci*., 1956, **22**, 325-341.

Michler G. H., Baltá-Calleja F. J., *Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2005.

Milliman H. W., Ishida H., Schiraldi D. A., Structure property relationships and the role of processing in the reinforcement of nylon 6-POSS blends, *Macromolecules*, 2012, **45,** 4650-4657.

Mouhmida B., Imada A., Benseddiqa N., Benmedakhene S., Maazouz A., A study of the mechanical behaviour of a glass fibre reinforced polyamide 6,6: experimental investigation, *Polym. Test*., 2006, **25**, 544-552.

Mouzakis D. E., Karger-Kocsis J., Essential work of fracture: application for polymers showing ductile-to-brittle transition during fracture, *Polym. Bull.*, 1999, **42**, 473-480.

Mouzakis D. E., Karger-Kocsis J., Interrelation between energy partitioned work of fracture parameters and the crack tip opening displacement in amorphous polyester films, *J. Matter. Sci. Lett.*, 2000, **19**, 1615-1619.

Mouzakis D. E., Papanicolaou G. C., Giannadakis K., Zuburtikudis I., On the toughness response of iPP and sPP/MWNT nanocomposites, *Strain*, 2013, **49**, 348-353.

Murphy J., *Additives for plastics handbook*, 2nd ed., Elsevier, Oxford, 2001.

Murugan R., Ramesh R., Padmanabhan K., Investigation on static and dynamic mechanical properties of epoxy based woven fabric glass/carbon hybrid composite laminates, *Procedia Eng*., 2014, **97**, 459-468.

Nielsen L. E., Landel R. F., *Mechanical properties of polymers and composites*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1994.

Okada O., Keskkula H., Paul D. R., Nylon 6 as a modifier for maleated ethylene-propylene elastomers, *Polym*., 1999, **40**, 2699-2709.

Okada O., Keskkula H., Paul D. R., Fracture toughness of nylon 6 blends with maleated ethylene/propylene rubbers, *Polym.*, 2000, **41**, 8061-8074.

Oshinski A. J., Keskkula H., Paul D. R., The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 3. Ductile-brittle transition temperature, *Polym*., 1996, **37**, 4919-4928.

Osswald T. A., Hernández-Ortiz J. P., *Polymer processing; modeling and simulation*, Hanser Publications, Munich, 2006.

Pearson R. A., Sue H. J., Yee A. F., *Toughening of plastics: advances in modeling and experiments, ACS symposium series*, 1st ed., American Chemical Society, Washington D.C., 2000.

Pegoretti A., Ricco T., On the essential work of fracture of neat and rubber toughened polyamide-66, *Eng. Fract. Mech.*, 2006, **73**, 2486-2502.

Penel-Pierron L., Depecker C., Séguéla R., Lefebvre J. M., Structural and mechanical behavior of nylon 6 films part I. Identification and stability of the crystalline phases, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 2001a, **39**, 484-495.

Penel-Pierron L., Séguéla R., Lefebvre J. M., Miri V., Depecker C., Jutigny M., Pabiot J., Structural and mechanical behavior of nylon-6 films. II. Uniaxial and biaxial drawing, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 2001b, **39**, 1224-1236.

Perez N., *Fracture mechanics*, 1st ed., Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.

Plucknett K. P., Normand V., Plane stress essential work of fracture of 'pseudo-ductile' gelatin/maltodextrin biopolymer gel composites, *Polym.*, 2000, **41**, 6833-6841.

Prashantha K., Schmitt H., Lacrampe M. F., Krawczak P., Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 2011, **71**, 1859-1866.

Ram A., *Fundamentals of polymer engineering*, Plenum Press, New York, 1997.

Ramasundaram S. P., Kim K. J., In-situ synthesis and characterization of polyamide 6/POSS nanocomposites. *Macromol. Symp.*, 2007, **249-250**, 295-302.

Rauwendaal C., *Polymer extrusion*, 5th ed., Hanser Publications, Munich, 2014.

Reimer L., *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*, 2nd ed., Springer, Berlin, 1998.

Rezaei F., Yunus R., Ibrahim N. A., Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites, *Mater. Des.*, 2009, **30**, 260-263.

Rice J. R., A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks, *J. Appl. Mech.*, 1968, **35**, 379-386.

Rosato D. V., Rosato D. V, *Reinforced plastics handbook*, 3rd ed., Elsevier, Oxford, 2004.

Saxena A., *Nonlinear fracture mechanics for engineers*, 1st ed., CRC Press, New York, 1998.

Scheirs J., Long T. E.**,** *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, 1st ed., Wiley, West Sussex, 2003.

Seguela R., Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: the origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 2005, **43**, 1729-1748.

Sepe M. P., *Dynamic mechanical analysis for plastics engineering*, 1st ed., William Andrew, New York, 1998.

Shashidhara G. M., Pradeepa K. G., Preparation and characterization of polyamide 6/liquid natural rubber blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, **131**, 39750-39761.

Shojaei A., Fereydoon M., Taguchi analysis of extrusion variables and composition effects on the morphology and mechanical properties of EPR-g-MA toughened polyamide 6 and its composite with short glass fiber, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 2009, **506**, 45-57.

Shulin S., Zhuo C., Lili S., Huixuan Z., Influence of epoxy resin on the properties of maleic anhydride functionalized acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer toughened polyamide 6 blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **121**, 909-915.

Song B., Meng L. H., Huang Y. D., Improvement of interfacial property between PBO fibers and epoxy resin by surface grafting of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), *Appl. Surf. Sci*., 2012, **258**, 10154-10159.

Stokes D. J., *Principles and practice of variable pressure: environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*, Wiley, Cornwall, 2008.

Stuart B. H., *Polymer Analysis*, 1st ed., Wiley., New York, 2003.

Şanlı S., Durmus A., Ercan N., Isothermal crystallization kinetics of glass fiber and mineral-filled polyamide 6 composites, *J. Mater. Sci.*, 2012, **47**, 3052-3063.

Tanrattanakul T., Sungthong N., Raksa P., Rubber toughening of nylon 6 with epoxidized natural rubber, *Polym. Test.*, 2008, **27**, 794-800.

Teegarden D. M., *Polymer chemistry: introduction to an indispensable science*, NSTA Press, Virginia, 2004.

Tsang K. Y., DuQuesnay D. L., Bates P. J., Fatigue properties of vibration-welded nylon 6 and nylon 66 reinforced with glass fibres, *Compos. Part B-Eng.*, 2008, **39**, 396-404.

Tuba F., Oláh L., Nagy P., On the valid ligament range of specimens for the essential work of fracture method: The inconsequence of stress criteria, *Eng. Fract. Mech*., 2013, **99**, 349-355.

Tucker J. D., Lee S., Einsporn R. L., A study of the effect of PP-g-MA and SEBS-g-MA on the mechanical and morphological properties of polypropylene/nylon 6 blends, *Polym. Eng. Sci*., 2000, **40**, 2577-2589.

URL-1: http://www.hybridplastics.com/, (Ziyaret tarihi: 4 Aralık 2014).

URL-2: http://www.arkema.com/en/products/product-finder/range-viewer/Lotader/, (Ziyaret tarihi: 8 Aralık 2014).

URL-3: http://www.google.com/patents/WO2000040305A1?cl=en, (Ziyaret tarihi: 8 Aralık 2014).

URL-4: http://211.67.52.20:8088/xitong/BZ%5C9516771.pdf, (Ziyaret tarihi: 11 Aralık 2014).

URL-5: http://www.instron.com.tr/wa/solutions/ISO-178-Rigid-Semi-Rigid-Plastics.aspx, (Ziyaret tarihi: 11 Aralık 2014).

URL-6: http://lipidlibrary.aocs.org/physics/dsc/index.htm#cell, (Ziyaret tarihi: 11 Aralık 2014).

Varadarajan R., Dapp E. K., Rimmac C. M., Static fracture resistance of ultra high molecular weight polyethylene using the single specimen normalization method, *Polym. Test*., 2008, **27**, 260-268.

Vegt A. K., *From polymers to plastics*, 1st ed., Delft University Press, Netherlands, 2002.

Vocke C., Anttila U., Seppälä J., Compatibilization of polyethylene/polyamide 6 blends with oxazoline-functionalized polyethylene and styrene ethylene/butylene styrene copolymer (SEBS), *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **72**, 1443-1450.

Wang X., Li H., Compatibilizing effect of diglycidyl ether of bisphenol-a in polymer blend system: nylon 6 combined with poly(butyl acrylate) core and poly(methyl methacrylate) shell particles, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **77**, 24-29.

Wang Z., Zhou Y., Mallick P. K., Effects of temperature and strain rate on the tensile behavior of short fiber reinforced polyamide-6, *Polym. Compos.*, 2002, **23**, 858-871.

Wang C, Su J. X., Li J., Yang H., Zhang Q., Du R. N., Fu Q., Phase morphology and toughening mechanism of polyamide 6/EPDM-g-MA blends obtained via dynamic packing injection molding, *Polym*., 2006, **47**, 3197-3206.

Wang K., Chen Y., Zhang Y., Effects of reactive compatibilizer on the core–shell structured modifiers toughening of poly(trimethylene terephthalate), *Polym.*, 2009, **50**, 1483-1490.

Wong S. C., Sui G. X., Yue C. Y., Mai Y. W., Characterization of microstructures and toughening behavior of fiber-containing toughened nylon 6,6, *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**, 2659-2667.

Wong S. C., Mai Y. W., Essential fracture work of short fiber reinforced polymer blends, *Polym. Eng. Sci*., 1999, **39**, 356-364.

Work W. J., Horie K., Hess M, Stepto R. F. T., Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials**,** *Pure Appl. Chem.***,** 2004, **76,** 1985-2007.

Wu S. H., Wang F. Y., Ma C. C. M., Chang W. C., Kuo C. T., Kuan H. C., Chen W. J., Mechanical, thermal and morphological properties of glass fiber and carbon fiber reinforced poIyamide-6 and polyamide-6/clay nanocomposites, *Mater. Lett.*, 2001, **49**, 327-333.

Xie X. L., Yu Z. Z., Zhang Q. X., Zheng G. W., Mai Y. W., Synergistic effect of SEBS-*g*-MA and epoxy on toughening of polyamide 6/glass fiber composites, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 2007, **45**, 1448-1458.

Yamakawa R. S., Razzino C. A., Correa C. A., Hage Jr E., Influence of notching and molding conditions on determination of EWF parameters in polyamide 6, *Polym. Test.*, 2004, **23**, 195-202.

Yang S., Taha-Tijerina J., Serrato-Diaz V., Hernandez K., Lozano K., Dynamic mechanical and thermal analysis of aligned vapor grown carbon nanofiber reinforced polyethylene, *Compos. Part B-Eng.*, 2007, **38**, 228-235.

Yayla P., *Kırılma mekaniği*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 2007.

Yılmaz S., Çok yüksek molekül ağırlıklı polietilenin hidrotermal yaşlandırma etkisi altındaki kırılma davranışı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2010, 259427.

Yilmaz S., Yilmaz T., Arici A. A., Effect of annealing process in water on the essential work of fracture response of ultra high molecular weight polyethylene, *J. Mater. Sci*., 2011, **46**, 1758-1766.

Yilmaz S., Yilmaz T., Effect of POSS and chain extender on tensile and fracture properties of neat and short glass fiber reinforced polyamide 6 composites, *Compos. Part A-Appl. S*., 2014, **67**, 274-281.

Yilmaz S., Yilmaz T., Kahraman B. Essential work of fracture analysis of short glass fiber and/or calcite reinforced ABS/PA6 composites, *Polym. Eng. Sci*., 2014a, **54**, 540-550.

Yilmaz S., Kodal M., Yilmaz T., Ozkoc G., Fracture toughness analysis of O-POSS/PLA composites assessed by essential work of fracture method, *Compos. Part. B-Eng*., 2014b, **56**, 527-535.

Yılmaz T., Polimer matrisli kompozitlerin pim ile yük taşıma özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2006, 197905.

Young-Cheol A., Paul D. R., Rubber toughening of nylon 6 nanocomposites, *Polym.*, 2006, **47**, 2830-2838.

Zeng N., Bai S. L., G'Sell C., Hiver J-M., Mai Y. W., Study on the microstructures and mechanical behaviour of compatibilized polypropylene/polyamide-6 blends, *Polym. Int.*, 2002, **51**, 1439-1447.

Zeng R., Tanner R. I., Fan X. J., *Injection molding-interaction theory and modelling methods*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 2011.

Zhou Q., Pramoda K. P., Lee J. M., Wang K., Loo L. S., Role of interface in dispersion and surface energetics of polymer nanocomposites containing hydrophilic POSS and layered silicates, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2011, **355**, 222-230.

Zhou Q., Wang Z., Shi Y., Fang J., Gao H., Loo L. S., The migration of POSS molecules in PA6 matrix during phase inversion process, *Appl. Surf. Sci*., 2013, **284**,118-125.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Yilmaz S**., Gul O., Yilmaz T., Effect of Chain Extender and Terpolymers on Tensile and Fracture Properties of Polyamide 6, *Polym.*, 2015, **66**, 63-71.

[2] **Yilmaz S**., Yilmaz T., Effect of POSS and chain extender on tensile and fracture properties of neat and short glass fiber reinforced polyamide 6 composites, *Compos. Part A-Appl. S*., 2014, **67**, 274-281.

[3] **Yilmaz S**., Kodal M., Yilmaz T., Ozkoc G., Fracture toughness analysis of O-POSS/PLA composites assessed by essential work of fracture method, *Compos. Part. B-Eng*., 2014, **56**, 527-535.

[4] **Yilmaz S**., Yilmaz T., Kahraman B., Essential work of fracture analysis of short glass fiber and/or calcite reinforced ABS/PA6 composites, *Polym. Eng. Sci*., 2014, **54**, 540-550.

[5] **Yilmaz S**., Yilmaz T., Arici A. A., Effect of annealing process in water on the essential work of fracture response of ultra high molecular weight polyethylene, *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**, 1758-1766.

[6] **Yilmaz S**., Yilmaz T., Fracture toughness evaluation of toughened polyamide 6 with lotader and chain extenders, *The Twenty-second Annual International Conference on Composites/Nano engineering (ICCE-22)*, Valletta, Malta, 13-19 July 2014.

[7] Gul O., **Yilmaz S**., Yilmaz T., Essantial work of fracture toughness and mechanical properties of recycled PA6, *The Twenty-second Annual International Conference on Composites/Nano engineering (ICCE-22)*, Valletta, Malta, 13-19 July 2014.

[8] **Yilmaz S**., Kodal M., Yilmaz T., Ozkoc G., Fracture behavior of O-POSS/PLA composites by using the essential work of fracture method, *4th International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers (BIOPOL-2013)*, Rome, Italy , 1-3 October 2013.

[9] **Yilmaz S**., Gör A., Yilmaz T., Farklı kalıp sıcaklıklarında üretilen POSS katkılı PA6 matrisli kompozitlerin kırılma davranışlarının esas kırılma işi metodu ile karakterizasyonu, *II. Ulusal Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu (Kompege 2013)*, Kuşadası, Türkiye, 7-9 Kasım 2013.

[10] Kahraman B., **Yilmaz S**., Yilmaz T., Cam elyafı ve kalsit takviyeli ABS/PA6 kompozitlerin kırılma davranışlarının esas kırılma işi yöntemi ile incelenmesi, *4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojileri Kongresi*, Çanakkale, Türkiye, 5-8 Eylül 2012.

[11] **Yilmaz S**., Yilmaz T., Arici A. A., Hidrotermal yaşlandırmanın çok yüksek molekül ağırlıklı polietilen malzemenin kırılma davranışına etkisi, *3. UlusalPolimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi ve Sergisi*, Kocaeli, Türkiye, 12-14 Mayıs 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Sinan YILMAZ, 1982 yılında Kırşehir'de doğdu. İlköğrenimini Tokat ve Konya'da orta ve lise öğrenimini ise Kırşehir'de tamamladı. 2000 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü'nden 2005 yılında mezun oldu. 2005-2007 yılları arasında çeşitli firmalarda Makine Mühendisi olarak görev yaptı. 2008'de vatani görevini tamamladıktan sonra 2010 yılına kadar Tezcan Galvaniz A.Ş.'de Proje Mühendisi olarak görev yaptı. 2010 yılında, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'ndaki Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı ve aynı yıl Doktora öğrenimine başladı. 2010-2012 yılları arasında Ahi Evran Üniversitesi'nde Öğretim Görevliliği yaptı. 2012 yılından bu yana Kocaeli Üniversitesi Ali Rıza Veziroğlu Meslek Yüksek Okulu'nda Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır.