



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜZEYLERİNE KİMYASAL OLARAK KARBON NANOTÜPLER BAĞLANMIŞ ÖRGÜ CAM FİBER/EPOKSİ NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE TABAKALAR ARASI KIRILMA DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Volkan ESKİZEYBEK

DOKTORA TEZİ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz–2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

YÜZEYLERİNE KİMYASAL OLARAK KARBON NANOTÜPLER BAĞLANMIŞ ÖRGÜ CAM FİBER/EPOKSİ NANOKOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE TABAKALAR ARASI KIRILMA DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Volkan ESKİZEYBEK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Ahmet AVCI
2. Danışman: Prof.Dr. Ahmet GÜLCE

2012, 128 Sayfa

Jüri
Prof.Dr. Ahmet AVCI
Prof.Dr. Ahmet AKDEMİR
Prof.Dr. Necmettin TARAKÇIOĞLU
Doç.Dr. Mehmet Ali GÜLER
Doç.Dr. Ömer Sinan ŞAHİN

Bu tez çalışmasında, yüzeylerine çok cidarlı karbon nanotüpler kimyasal olarak bağlanmış örgü cam fiber/epoksi tabakalı nanokompozitler üretilmiş ve tabakalar arası kırılma toklukları incelenmiştir. Karbon nanotüpler (KNT) yüzeyleri organik çapraz bağlayıcılar ile fonksiyonelleştirilmiş cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanmışlar ve/veya epoksi matriks içerisine ilave edilmiştir. Cam fiber yüzeylerine KNT'ler kimyasal olarak bağlanmadan önce, cam fiber yüzeyleri 3-(Aminopropil)trietoksilan (APTES) organik çapraz bağlayıcıları fonksiyonelleştirilmiştir. APTES'ların hidrofobik amino ($-NH_2$) uçlarına ise kimyasal yöntemler ile fonksiyonelleştirilmiş KNT'ler bağlanmıştır. Cam fiberler ile KNT'lerin kimyasal olarak bağlanması Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi analizleri ile karakterize edilmiş, ayrıca taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile cam fiberlerin yüzey morfolojileri araştırılmıştır. Tabakalı nanokompozitlerin üretiminde vakum infüzyon yöntemi kullanılmıştır. Üretilen nanokompozitler çekme ve eğilme deneylerine maruz bırakılmış ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca, üretilen nanokompozit levhalardan çift ankastre kiriş numuneleri hazırlanarak Mod I tabakalar arası kırılma tokluğu değerleri bulunmuştur. Deneylerin ardından numunelerin kırılma yüzeyleri SEM ile görüntülenerek numunelerin hasar mekanizmaları ile tabakalar arası kırılma tokluğuna etki eden mekanizmalar araştırılmıştır.

KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında çekme dayanımları kısmen azalmış ancak toklukları önemli ölçüde artmıştır. İlaveten, eğilme deneyleri ile elde edilen sonuçlara göre KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında eğilme dayanımında önemli artışlar sağlanmıştır. Mod I tabakalar arası kırılma tokluğu deneyleri sonucunda fiber köprülenmesi mekanizmasına ilaveten KNT sıyrılması, polimer akması, çatlak önünde çatlak, çatlağın farklı düzlemlerde ilerlemesi, enine fiber demeti köprülenmesi, mekanik kilitlenme gibi mekanizmalar ile nanokompozlerin kırılma tokluğu değerlerinde büyük artışlar sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Cam fiber, epoksi, karbon nanotüp, nanokompozit, tabakalar arası kırılma tokluğu, kırılma yüzeyi analizleri

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

FABRICATION AND INVESTIGATION OF INTERLAMINAR FRACTURE BEHAVIOR OF WOVEN GLASS FIBERS/EPOXY NANOCOMPOSITES MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES CHEMICALLY BONDED ON THE GLASS FIBERS

Volkan ESKİZEYBEK

The Graduate School of Natural and Applied Science of Selçuk University
The Degree of Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering

Advisor: Prof.Dr. Ahmet AVCI
Co-Advisor: Prof.Dr. Ahmet GÜLCE

2012, 128 Pages

Jury
Prof.Dr. Ahmet AVCI
Prof.Dr. Ahmet AKDEMİR
Prof.Dr. Necmettin TARAKÇIOĞLU
Doç.Dr. Mehmet Ali GÜLER
Doç.Dr. Ömer Sinan ŞAHİN

In this thesis, woven glass fiber/epoxy laminated nanocomposites which multi-walled carbon nanotubes have been adhesively bonded on the glass fiber surfaces were fabricated and their interlaminar fracture toughness were investigated. Firstly, glass fiber surfaces were funtionalizated by 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) coupling agents prior chemical bonding of CNTs. Then, CNTs were bonded hydrophobic amino ($-NH_2$) groups of APTES subsequently. The chemical interactions between glass fibers and MWCNTs were characterizated by Fourier transform infrared spectroscopy. Furthermore, surface morphologies of the glass fibers were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Vacuum assisted resin transfer molding method was used to fabricate of laminated nanocomposites. Tensile and flexure experiments were applied on nanocomposites to obtain their mechanical properties. In addition, double cantilever beam samples were prapered from nanocomposites and Mod I interlaminar fracture toughness values were found out. Fracture surfaces of nanocomposites were investigated via SEM and failure mechanisms and other mechanical mechanisms related with interlaminar fracture toughness were investigated.

Tensile strength of nanocomposites was slightly decreased when CNTs were bonded on glass fibers chemically but thoughness of laminated nanocomposite was increased drastically. Furthermore, the flexural strength of nanocomposite was also increased when CNTs were bonded on glass fibers chemically. Mode I interlaminar fracture toughness tests were revealed that interfacial fracture toughness of nanocomposite was increased via CNTs pull-out, polymer crazing, crack in front of crack, crack propagation in different plane, transverse fiber tow bridging, mecahical interlocking in addition to fiber bridging.

Keywords: Glass fiber, epoxy, carbon nanotube, hybrid nanocomposite, interfacial fracture toughness, fracture surface analysis

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamda rehberliğinden, sabrından ve bana da aşılağıdığı şevkinden dolayı Danışmanım Prof.Dr. Ahmet AVCI'ya teşekkür eder, öğrencisi olmaktan dolayı duyduğum mutluluğu ifade etmek isterim.

Değerli öngörüleri ve desteği nedeniyle İkinci Danışmanım Prof.Dr. Ahmet GÜLCE'ye minnettarım.

TİK Üyelerim Prof.Dr. Ahmet AKDEMİR ve Prof.Dr. Necmettin TARAKÇIOĞLU'na tez çalışmam boyunca önerileri ve yardımları dolayısıyla minnetlerimi sunarım.

Prof.Dr. Handan GÜLCE'ye doktora çalışmam boyunca önerileri ve destekleri için özellikle teşekkür etmek isterim.

Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen; nanokompozit malzemelerin üretiminde destekleri için Arş. Gör. Okan DEMİR ve Arş. Gör. Adem YAR'a, TOBB Ekonomi ve Teknoloji üniversitesinde üretilen nanokompozitlerin mekanik deneylerindeki yardımları için Bertan SARIKAN'a ve Erkan AYDIN'a; kimyasal deneyler ortamlarının hazırlanmasında ve FT-IR analizlerindeki desteğinden dolayı Bircan HASPULAT'a; nanokompozitlerin kırılma yüzeylerinin morfolojik incelenmesindeki fedarkarlığı ve sabrından dolayı Uzman Fatih ÖZCAN'a bu teze yaptıkları katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Bu tezi 09101054 numaralı tez projesi ile finansal olarak destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Son olarak, gösterdikleri anlayış, sabır ve desteğinden dolayı eşim Tülay ESKİZEYBEK'e, kızım Defne'ye, sevgili aileme ve her zaman bana destek olan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Volkan ESKİZEYBEK

KONYA-2012

ÖZET ..... **iv**
ABSTRACT ..... **v**
TEŞEKKÜR ..... **vi**
SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**
1. GİRİŞ **1**
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **5**
2.1. Polimer Kompozitler 5
2.1.1. Polimer reçineler 5
2.1.2. Fiberler ve fiberlere uygulanan yüzey işlemleri 7
2.1.3. Organik çapraz bağlayıcıların yapısı ve özellikleri 8
2.2. Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemi 12
2.3. Kompozit Malzemelerin Uygulama Alanları ve Zayıf Yönleri 14
2.4. Takviyeler ve Dolgu Malzemeleri 14
2.5. Karbon Nanotüpler 16
2.6. Karbon Nanotüplerin Polimer İçerisinde Dağıtılması 21
2.6.1. Fiziksel dağıtma yöntemleri 22
2.6.2. Kimyasal dağıtma yöntemleri 23
2.7. Polimer-KNT-Fiber Ara Yüzeyi 26
2.8. Bu Çalışmanın Literatürdeki Yeri 28
3. MATERYAL VE METOT **32**
3.1. Malzemeler 32
3.2. Cam Fiber Yüzeylerinin Fonksiyonelleştirilmesi 33
3.3. KNT'lerin Fonksiyonelleştirilmesi 34
3.4. Cam Fiber Yüzeylerine Karbon Nanotüplerin Kimyasal Olarak Bağlanması 35
3.5. Epoksi Reçine İçerisine Karbon Nanotüplerin Katılması 36
3.6. Vakum Yardımlı Reçine Transferi Kalıplama Yöntemi ile Nanokompozit Levha Üretimi 37
3.7. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi 42
3.7.1. Çekme deneyleri 42
3.7.2. Eğilme deneyleri 44
3.7.3. Mod I tabaklar arası kırılma için çift ankastre kiriş deneyleri 46
3.7.3.1. Modifiye edilmiş Kiriş Teoremi 50
3.7.3.2. Kompliyans kalibrasyon yöntemi 51
3.7.3.3. Modifiye edilmiş kompliyans kalibrasyon yöntemi 52
3.8. Yüzey Analizi Teknikleri 52

3.8.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi ölçümleri 52
3.8.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntü analizleri 53
4. ARAŞTIRMA VERİLERİ VE TARTIŞMA 55
4.1. Cam Fiber Yüzeylerine Karbon Nanotüplerinlerin Kimyasal Olarak Bağlanma Aşamaları 55
4.1.1. Cam fiberlerin ısıl temizlenmesi 55
4.1.2. 3-aminopropiltrietoksisilan'ın hidrolizasyonu 57
4.1.3. Cam fiber yüzeylerinin aktivasyonu 57
4.1.4. Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi 59
4.1.5. Cam fiber yüzeylerine karbon nanotüplerin kimyasal bağlanması 61
4.1.6. Cam fiber yüzeyi taramalı elektron mikroskopisi görüntü analizleri 64
4.2. Mekanik Özellikler 67
4.2.1. Çekme deneyleri sonuçları 67
4.2.2. Çekme numuneleri kırılma yüzeyi taramalı elektron mikroskopi analizleri 73
4.2.3. Eğilme deneyleri sonuçları 81
4.3. Mod I Tabakalar Arası Kırılma Tokluğu Analizleri 86
4.3.1. Tabakalar arası kırılma tokluğu sonuçları 86
4.3.2. Çift ankastre kiriş numuneleri kırılma yüzeyi taramalı elektron mikroskopi analizleri 98
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 105
5.1. Sonuçlar 105
5.2. Öneriler 109
6. KAYNAKLAR 110
ÖZGEÇMİŞ 129

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

a	:	mm	Çatlak uzunluğu
a_o	:	mm	Başlangıç çatlak uzunluğu
$a+I\Delta I$	:	mm	Normalleştirilmiş çatlak uzunluğu
A	:	mm^2	Ortalama kesit alanı
b	:	mm	Numune genişliği
C	:	mm/N	Kompliyans
δ	:	mm	Yer değiştirme
δ_i	:	mm	i'inci yer değiştirme noktası
$\Delta\varepsilon$	:	-	Seçilmiş iki şekil değiştirme noktası arasındaki fark
ε_i	:	-	i'inci yer değiştirme noktasındaki şekil değişimi
E_f	:	Pa	Elastisite modülü
G_I	:	J/m^2	Mod I durumu için şekil değiştirme enerjisi boşalma hızı
G_{IC}	:	J/m^2	Mod I durumu için kritik şekil değiştirme enerjisi boşalma hızı
$G_{IC,IN}$	:	J/m^2	Mod I durumu için çatlak başlangıcı kritik şekil değiştirme enerjisi boşalma hızı
$G_{IC,SS}$	:	J/m^2	Mod I durumu için çatlak yayılması kritik şekil değiştirme enerjisi boşalma hızı
h	:	mm	Numune kalınlığı
L	:	mm	Mesnetler arası açıklık
L_g	:	mm	Ekstansometre gage uzunluğu
P	:	N	Uygulanan yük
P_i	:	N	i'inci kuvvet
P_{max}	:	N	Maksimum yük
σ_i	:	Pa	i'inci kuvvet anındaki gerilme
σ_{max}	:	Pa	Maksimum gerilme
$\Delta\sigma$	:	Pa	Seçilmiş iki gerilme noktası arasındaki fark
σ_f	:	Pa	Numunenin orta noktasında dış yüzeyde oluşan eğilme gerilmesi

Kısaltmalar

APTES	:	3-Aminopropiltrietoksisilan
ÇAK	:	Çift ankastre kiriş
ÇCKNT	:	Çok cidarlı karbon nanotüp
DCC	:	N,N'-Disiklohegzil karbodiimid
FTP	:	Fiber takviyeli polimer
FT-IR	:	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi
KK	:	Kompliyans kalibrasyon yöntemi
KNT	:	Karbon nanotüp
MKT	:	Modifiye edilmiş kiriş teorisi
MKK	:	Modifiye edilmiş kompliyans kalibrasyon yöntemi
TAKT	:	Tabakalar arası kırılma tokluğu
TCKNT	:	Tek cidarlı karbon nanotüp
VARTM	:	Vakum infüzyon yöntemi

1. GİRİŞ

Son yıllarda, nanoparçacık takviyeli kompozitlerin geliştirilmesi malzeme biliminde yeni ve ilgi çekici bir konu haline gelmiştir. Nanoparçacıklar, fiber takviyeli polimer kompozitlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılabilecek en uygun dolgu malzemeleri olarak görülmektedir. İlaveten, nanoparçacıkların türlerine ve uygulanma şekillerine bağlı olarak üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel ve ısıl özellikleri de iyileştirilebilinir. Dolgu malzemesi olarak kullanılabilecek nanoparçacıklar arasında sahip oldukları eşsiz özellikleri sayesinde karbon nanotüpler (KNT) büyük önem kazanmaktadır (Iijima, 1991; Oberlin ve Endo, 1976; Nesterenko ve ark., 1982; Thostenson ve ark., 2001). KNT'ler yüksek rijitliğe ve dayanıma (Thostenson ve Chou, 2003; Yu ve ark., 2000a; Yu ve ark., 2000b; Li ve Chou, 2003), 1300 m^2/g kadar ulaşabilen spesifik yüzey alanına (Peigney, 2001) ve birkaç binlere ulaşabilen boy/çap oranları ile polimer kompozitlerin takviyesi için kullanılabilecek en önemli yapılardır. KNT'ler, sahip oldukları grafitik yapıları sayesinde aynı zamanda yüksek ısıl iletkenliğe, yarı-metal veya metal gibi davranabilen elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Bu özellikler düşünüldüğünde, KNT'ler polimerler içerisinde dolgu malzemesi olarak kullanılması ile birlikte mekanik özellikleri iyileştirilmiş iletken polimerler veya hasar ve ömür analizi yapabilen çok fonksiyonlu malzemeler üretilebilinir.

KNT'lerin sahip oldukları bu özellikleri ortaya çıkarabilmek için öncelikli olarak dikkat edilmesi gereken husus, KNT'lerin polimer reçineler içerisinde düzgün bir şekilde dağıtılmasıdır. Ancak, KNT'ler sahip oldukları büyük yüzey alanları nedeniyle birbirlerini güçlü van der Waals bağları ile çektikleri için polimer içerisideki dağılımları zordur. Diğer taraftan, KNT'ler yüzey alanlarının büyük olması etkin bir gerilme aktarımının gerçekleştirilebilmesi için önemli bir avantajdır. KNT'ler yüzey alanlarının büyüklüğü çaplarına ve cidar sayılarına bağlı olup en büyük spesifik yüzey alanına tek cidarlı karbon nanotüpler (TCKNT) sahiptir. İlaveten, TCKNT'ler çok cidarlı karbon nanotüpler (ÇCKNT) ile kıyaslandığında daha büyük boy/çap oranlarına sahiptir. TCKNT'ler yüzey alanlarını azaltmak için genellikle kümeler veya yönlemiş demetler halinde olmayı tercih ederler (Gojny ve ark., 2005).

ÇCKNT'ler büyük çaplara sahip eş merkezli cidarlardan meydana gelmiş olup yüzey alanları 200 m^2/g veya daha azdır. Bu yüzden, ÇCKNT'lerin dağıtılabilirliği daha kolaydır. Ancak düşük yüzey alanına sahip oldukları için reçine içerisinde gerilme

aktarımı açsından daha küçük yüzey alanlarına sahip oldukları için etkinlikleri azalır. İlaveten, eş merkezli cidarlar arasındaki gerilme aktarımı nispeten zayıf olan van der Waals bağları ile gerçekleştiği için ayrıca bir dezavantaja sahiptirler (Gojny ve ark., 2005).

Literatürde KNT'leri polimerler içersinde etkin bir şekilde dağıtabilmek için birçok yöntem kullanılmıştır (Sandler ve ark., 1999; Schulte ve ark., 2005). Ancak, bu yöntemlerin çoğunluğu ya küçük kapasitelere sahip oldukları ya da yeterince güçlü olmadıkları için etkinlikleri istenilen düzeylerde değildir. KNT'leri epoksi reçineler içinde dağıtmak için kullanılan en yaygın yöntem sonikasyon işlemidir. Sonikasyon işlemi ile ses dalgaları sayesinde KNT'ler kümeleri dağıtılır ve epoksi içersinde homojen bir dağılım elde edilebilinir. Ancak bu yöntem, küçük hacimli epoksi reçineler içerisine KNT'lerin karıştırılmasında verimlidir. İlaveten, literatürde ses dalgaların KNT'lerin kırılmalarına sebebiyet vermek suretiyle boy/çap oranlarının düştüğüne dair çalışmalar mevcuttur (Lu ve ark., 1996; Shelimov ve ark., 1998; Zhang ve ark., 2001). KNT'lerin yüksek boy/çap oranlarına sahip olmaları verimli bir yük aktarımını sağlayacağı için, polimer kompozitlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi açısından oldukça önemlidir.

KNT/polimer nanokompozitlerin geliştirilmesi anlamında bir diğer önemli husus ise KNT'lerin ile matriks arasındaki ara yüzey yapışma dayanımıdır. Matriksten KNT'lere yeterli gerilme aktarımının sağlanması halinde ancak KNT'lerin sahip olduğu mükemmel mekanik özellikler devreye sokulabilinir. Matriks ile KNT'ler arasındaki ara yüzey bağlanması KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi ile sağlanabilinir. KNT'lerin yüzeylerinde oluşturulan fonksiyonel gruplar (amino-, karboksil-, glisidil-) epoksi reçine ile kovalent bağlar ile etkileşerek ara yüzey gerilme aktarımını iyileştirir. KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesinin nanokompozitin mekanik özellikleri üzerine etkisi simülasyonlar ile tahmin edilmiş (Frankland ve ark., 2002) ve deneysel olarak ta çalışılmıştır (Gojny ve ark., 2004; Gojny ve ark., 2003, Bai ve Alloui, 2003).

Geleneksel kompozitlerde, mekanik özellikler açısından yapılan malzeme tasarımında fiber doğrultuları değiştirilerek istenilen doğrultularda yüksek mekanik özellikler elde edilir. KNT'ler ile fiber takviyeli polimer (FRP) kompozitlerin takviye edilmesi konusu detaylı olarak düşünüldüğünde, FRP kompozitlerin "zayıf halkası" olarak bilinen tabakalar arası bölgenin takviye edilmesi önem kazanmaktadır. FRP kompozitlerde tabakalar arası bölge fiber takviyesinin olmadığı bölge olup, kompozit malzemenin servis ömrü sırasında tabaka ayrılması veya matriks çatlaması gibi çeşitli

mekanizmalar ile hasara uğrayarak kompozit malzemenin işlevini yitirmesine neden olabilir (Wicks ve ark., 2010). Nispeten zayıf tabakalar arası bölge özellikleri, tabakalı kompozit sistemlerin genel performansını sınırlandırır. Tabaklar arası dayanımının arttırılması için bazı yöntemler geliştirilmiştir: 3-D fiber kumaş kullanımı, dikme ve z-pinleme (Tong ve ark., 2002; Tsotis ve Marcus, 1999; Larsson, 1997; Dransfield ve ark., 1998; Patridge ve Cartie, 2005; Sharma ve Sankar, 1997; Mouritz ve ark., 1997, Reeder, 1995; Zhang ve ark, 2003). Bu yöntemlerin hepsi tabakalı kompozitlerde kalınlık yönündeki mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde kullanılır. Ancak bu yöntemlerin hepsinde, uygulamada tabakalı kompozitler tahrip edildiği için henüz tabaka yönündeki mekanik özelliklerin düşmesindeki etkileri tam olarak ortaya koyulamamıştır (Steevens ve Fleck, 2006; Mouritz, 2007). Bu bağlamda, yukarıda bahsedilen özellikleri sayesinde KNT'ler tabakalı kompozit malzemelerin "zayıf halkası" olarak adlandırılan tabakalar arası dayanımının iyileştirilmesi ve tabakalı kompozit malzemeleri hasara uğratmadan servis performansının arttırılması hususunda önemli bir dolgu malzemesi olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmanın ana amacı, cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak ile bağlanan KNT'lerin tabakalı FRP hibrit kompozitlerde mekanik özelliklere ve tabakalar arası kırılma tokluğuna olan etkisini incelemektir. Epoksi/cam fiber/KNT hibrit kompozitlerin üretilmesinde vakum yardımlı reçine transfer kalıplama yöntemi (VARTM) kullanılmıştır. Üretilen numuneler mekanik özelliklerinin belirlenebilmesi için çekme ve üç noktadan eğilme deneylerine maruz bırakılmıştır. Ayrıca, tabakalar arası kırılma dayanımının belirlenebilmesi için Mod I tabakalar arası kırılma tokluğu deneyleri tatbik edilmiştir. KNT'lerin cam fiber yüzeyindeki ve epoksi içerisindeki varlığı, dağılım gibi etkenlerin çekme, eğilme ve tabakalar arası kırılma dayanımı üzerine etkileri araştırılmıştır. KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanabilmesi için fonksiyonelleştirilmiş, ayrıca epoksi matriks içerisine katılan KNT'ler de fonksiyonelleştirilmiştir. KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi ve cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanabilirliği Fourier dönüşümlü infrared spektrometri (FT-IR) analizleri ile incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile cam fiber yüzeylerindeki KNT'lerin dağılımları ve mekanik deneylerde kullanılan numunelerin kırılma yüzeyleri araştırılmıştır.

KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanması ile tabakalar arası kırılma tokluğunun arttığı belirlenmiş ve bu artışa sebep olan mekanizmalar ortaya çıkarılmıştır. Tabakalı hibrit kompozitin mekanik özelliklerindeki değişikliklere

KNT'ler ilavesinin etkisi araştırılmış ve değişikliklere sebebiyet veren mekanizmalar belirlenmiştir.

İkinci bölümde tez konusu ile ilgili detaylı bir kaynak araştırması yapılmış ve literatürdeki çalışılmayan alanlar irdelenmiştir. Üçüncü bölümde tabakalı hibrit nanokompozitlerin üretimi ve karakterizasyonuna ait malzemeler ve yöntemler ortaya konulmuştur. Üretilen nanokompozitlerin mekanik özellikleri, tabakalar arası kırılma tokluğu değerleri, kırılma yüzeylerinin incelenmesi dördüncü bölümde verilmiştir. Elde edilen sonuçların nedenleri ortaya koyularak tartışılmış ve değişikliklere neden olan mekanizmalar ortaya konulmuştur. Tezin beşinci bölümünde ise elde edilen sonuçlar ve bu tezde elde edilen sonuçlara göre ileride yapılması düşünülen çalışmalar açıklanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kompozit malzemeler birbirinden fiziksel ve kimyasal olarak farklı iki veya daha fazla malzemenin bir veya birkaç özelliğini iyileştirmek amacıyla bir araya getirilmesiyle oluşan malzemelerdir. Genel olarak, kompozit malzemeler, malzemenin iskeletinin oluşturan takviye malzemeleri ve takviye malzemelerini bir arada tutan matriks veya bağlayıcıdan oluşur.

2.1. Polimer Kompozitler

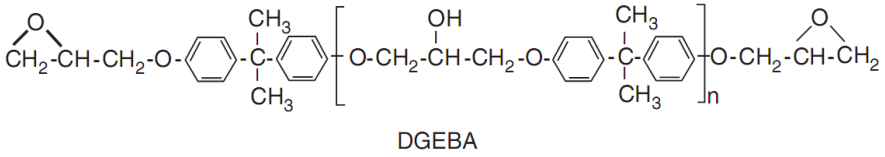
Polimer matriksli kompozitler, polimer bir matriks ile takviye elemanı olan fiberlerden meydana gelir. Polimer reçine termoplastik veya termoset malzeme olabilir. Takviye elemanı olarak kullanılan fiberler ise genellikle cam, karbon ve polimerlerden üretilir. Kompozit malzemenin üretim yönteminin belirlenmesinde kullanılan polimer reçine önemli bir rol oynar.

2.1.1. Polimer reçineler

Polimer reçineler genellikle kompozit malzemelerin matriks fazını oluştururlar ve malzemeyi bir arada tutarken yapısal olarak ta basma ve kayma dayanımı gibi mekanik özelliklerde belirleyici rol oynarlar. Polimerler yüksek moleküler ağırlığa sahip organik bileşikler olup monomer adı verilen birimin sürekli tekrarlanması ile oluşurlar. 10^3 ila 10^6 monomer kimyasal reaksiyonlar sonucu bir araya gelerek polimerleri oluştururlar. Polimer reçineler termoplastikler ve termosetler olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Polimer matriksli kompozitlerde takviye elemanlarını bir arada tutan matriks malzemeleri termoset veya termoplastik olabilir. Termoplastikler, uzun hidrokarbon moleküllerinden oluşur ve bu moleküller birbirlerine zayıf van der Waals bağları ve mekanik kilitlenmeler ile bağlıdırlar. Bu bağların, kovalent bağlara göre oldukça zayıf olmasından dolayı termoplastikler kolaylıkla eritilebilirler. Ayrıca sıcaklığın artması halinde mekanik kilitlenme etkisi de azalacağı için termoplastik reçinelerin viskoziteleri kolaylıkla azaltılabilir. Dolayısıyla termoplastikler sıcaklıkla tekrar şekil verilebilen plastik türüdür. Termoset plastikler de yine uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşmuştur. Ancak, termosetlerde uzun molekül zincirleri de birbirlerine kovalent bağlar ile bağlanmıştır. Bu fark termosetler ile termoplastikleri birbirinden ayıran en önemli farklılıktır. Bu nedenle termosetler üç boyutlu karmaşık katı yapıya

sahip olup, termoplastiklere göre daha rijit, dayanıklı ve daha az sünek davranış sergilerler (Sheikh-Ahmad, 2009). En çok kullanılan termosetler epoksi, polyester ve fenolik reçinelerdir. Polyester reçineler farklı mühendislik malzemeleri ve kompozit uygulamalarında kullanılırlar. Epoksi reçineler ise daha dayanıklı ve daha rijit olduğu için kompozit yapılar ve yapıştırıcılarda kullanılır. Epoksi reçineler genellikle iyi termomekanik, elektriksel ve kimyasal direnç özelliklerine sahiptir (Sinha 2006).

Bu çalışmada epoksi matriksli kompozitler incelenmiştir. Epoksi reçine termoset bir polimer olup epoksid monomerinin poliamid sertleştiriciler ile reaksiyonu sonucunda oluşur. Epoksi reçineler fiber takviyeli kompozitler üretmenin yanında genel amaçlı olarak yapıştırıcı veya kaplama olarak ta kullanılabilir. Epoksi reçineleri diğer polimerlerden ayıran en önemli farklılıkları, mekanik özelliklerinin yüksek oluşu ve çevresel bozunmaya karşı olan yüksek dirençleridir. Özellikle birçok çözücü ve kimyasala karşı olan dirençleri ve çok çeşitli yüzeylere kolaylıkla bağlanabilmesi epoksi reçineleri önemli bir yapıştırıcı sınıfına sokar. Polimerleşmeden önce hem epoksid monomerleri hem de setleştirici olarak kullanılan poliamidler yüksek viskoziteye sahip olmalarına rağmen, epoksi reçineler vakum infüzyon tekniği kullanılarak kompozit malzeme üretiminde en çok kullanılan reçine türüdür. İlaveten, epoksi reçineler kürleme esnasında düşük büzülme eğiliminde olduklarından iç gerilme oluşumu minimize edilir (Biron, 2004). Şekil 2.1.'de bu çalışmada kullanılan doymamış bir epoksi türü olan diglisidil ether bisfenol A'nın moleküler yapısı verilmektedir.



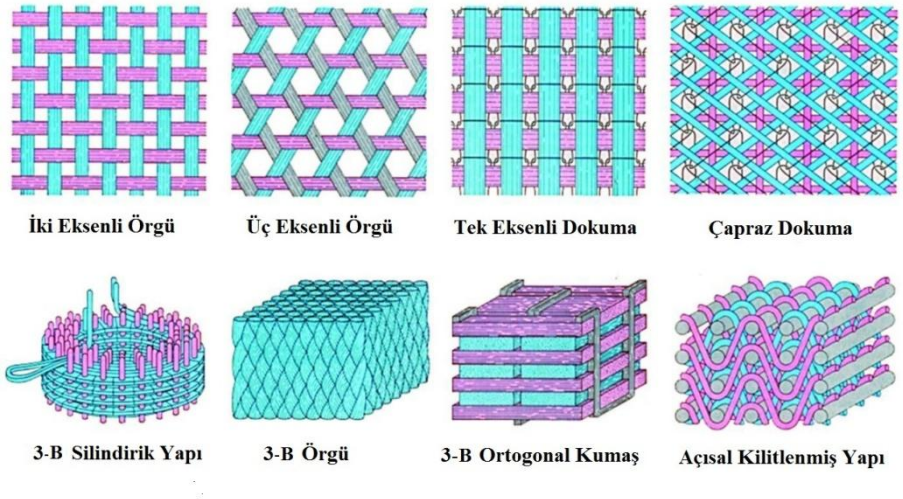
Şekil 2.1. Epoksi diglisidil ether bisfenol A'nın moleküler yapısı (Kim ve ark., 2009)

2.1.2. Fiberler ve fiberlere uygulanan yüzey işlemleri

Fiberler takviye elemanları olup kompozit malzemelerin çekme dayanımı ve rijitlik gibi özelliklerinin belirlenmesinde etkin rol oynarlar. Fiberler genellikle bir çözelti veya eriyiğin eğrilmesi yöntemi ile elde edilir. Fiberler cam, karbon ve polimerlerden üretilebilir. Fiberler sürekli olabildikleri gibi kırpılmışta olabilirler. Kırpılmış elyaflar içeren kompozitler elyafların boy/çap oranına bağlı olarak kısa fiber veya uzun fiber takviyeli olarak sınıflandırılır. Eğer boy/çap oranı 100'den küçük ise kısa fiber takviyeli, büyük ise uzun fiber takviyeli kompozitler olarak adlandırılır. Sürekli fiberler içeren kompozitlerde, fiberler fitil, iplik, demet veya tel şekillerinde kullanılır. Kumaşlar, sürekli fiber ağlarından elde edilir. Demetler genellikle eliptik kesite sahip olup 100 ila 48000 adet fiberin bir araya gelmesi ile oluşur. Demetlerin istenilen şekilde örülmesi veya dokunması ile kumaşlar üretilir.

Demetlerin kesit alanları veya kalınlıkları milimetrik boyutlardadır. Demetler çok farlı şekillerde bir araya getirilerek kumaş türlerini meydana getirirler. Bu farklı kumaş türlerinden bazıları Şekil 2.2.'de verilmiştir.

Bu çalışmada örgü cam fiberler takviye elemanı olarak kullanılmıştır. Cam fiberler, polimer kompozitlerde kullanılan toplam takviye elemanlarının %95 sini oluşturmaktadır. Cam fiberler, yüksek termal dirence, yalıtım özelliklerine, polimer fiberlere nazaran daha yüksek elastiklik modülüne (ancak karbon fiberlerden daha düşüktür), düşük termal uzama katsayısına ve mükemmel performans/fiyat oranına sahiptir. Cam fiberler, eriyik camın eğrilmesi ile üretilirler. Daha sonra bir araya getirilir ve organik çapraz bağlayıcılar ile kaplanırlar.



Şekil 2.2. Fiber takviyeli kompozitlerde tercih edilen farklı türlerde fiber yapıları (Chou ve ark., 1986)

Cam fiberlerin yüzeylerine uygulanan organik çapraz bağlayıcıların temelde iki amacı vardır. Birincisi fiber ile matriks arasındaki bağlantıyı iyileştirerek yük aktarma kapasitesini arttırmak, ikincisi ise fiber ile matriks arasında bir duvar oluşturarak kompozitin neme karşı olan duyarlılığını iyileştirmektir (Ishida ve Miller, 1984) Fiber takviyeli kompozitlerin mekanik performansı fiberlerin dayanımına ve elastikiyet modüllerine, matriksin dayanımına ve kimyasal kararlılığına ve fiber-matriks ara yüzeyinin yük aktarımındaki etkinliğine bağlıdır. Organik çapraz bağlayıcılar cam fiberlerin yüzeylerine uygulanarak hem cam fiberleri korurlar hem de polimer matriks ile cam fiber arasındaki yapışmayı arttırarak yük aktarımını iyileştirirler (Erden ve ark., 2010).

2.1.3. Organik çapraz bağlayıcıların yapısı ve özellikleri

Organik çapraz bağlayıcılar cam fiber takviyeli kompozitlerde cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlanan ve ara yüzey yapışmasını iyileştirmesi amacıyla en sık kullanılan organiklerdir. Organik çapraz bağlayıcılar genel olarak X_3Si-R ile gösterilirler. Bu gösterimde R ve X fonksiyonel gruplar olup reçine ve fibere bağlanarak bu iki bileşeni birbirine bağlarlar. R grupları reçine ile reaksiyona girerken X grupları sulu çözelti içinde hidrolize olup silonol gruplarını meydana getirir. Bu silanol grupları da cam fiberlerin yüzeylerindeki hidroksil grupları ile reaksiyona girerek cam fiberlere bağlanırlar. R grupları vinil, γ-aminopropil, γ-metakriloksipropil, vb. olabilirken X

grupları kloro, metoksi, etoksi, vb. olabilir (Kim ve Mai, 1998). Organik çapraz bağlayıcıların seçiminde en önemli ölçüt, organik çapraz bağlayıcının fonksiyonel grubunun matriks ile kimyasal yönden uyumudur Çizelge 2.1.'de ticari olarak bulunabilen bazı organik çapraz bağlayıcılar ve kimyasal olarak etkileşebileceği polimerler eşleştirilmiştir. Organik çapraz bağlayıcı tabakasının yapısı tabaka kalınlığı, fiber yüzeyine bağlanan organik çapraz bağlayıcı miktarına ve reaksiyonların gerçekleşmesinde kullanılan kimyasal yönteme, çapraz bağlayıcıların hidroliz ve yoğuşma kinetiklerine ve çapraz bağlayıcı ile bağlanan bileşenlerin kimyasal ilişkilerine bağlıdır (Lenhart ve ark, 2003; Daniels ve ark., 1999).

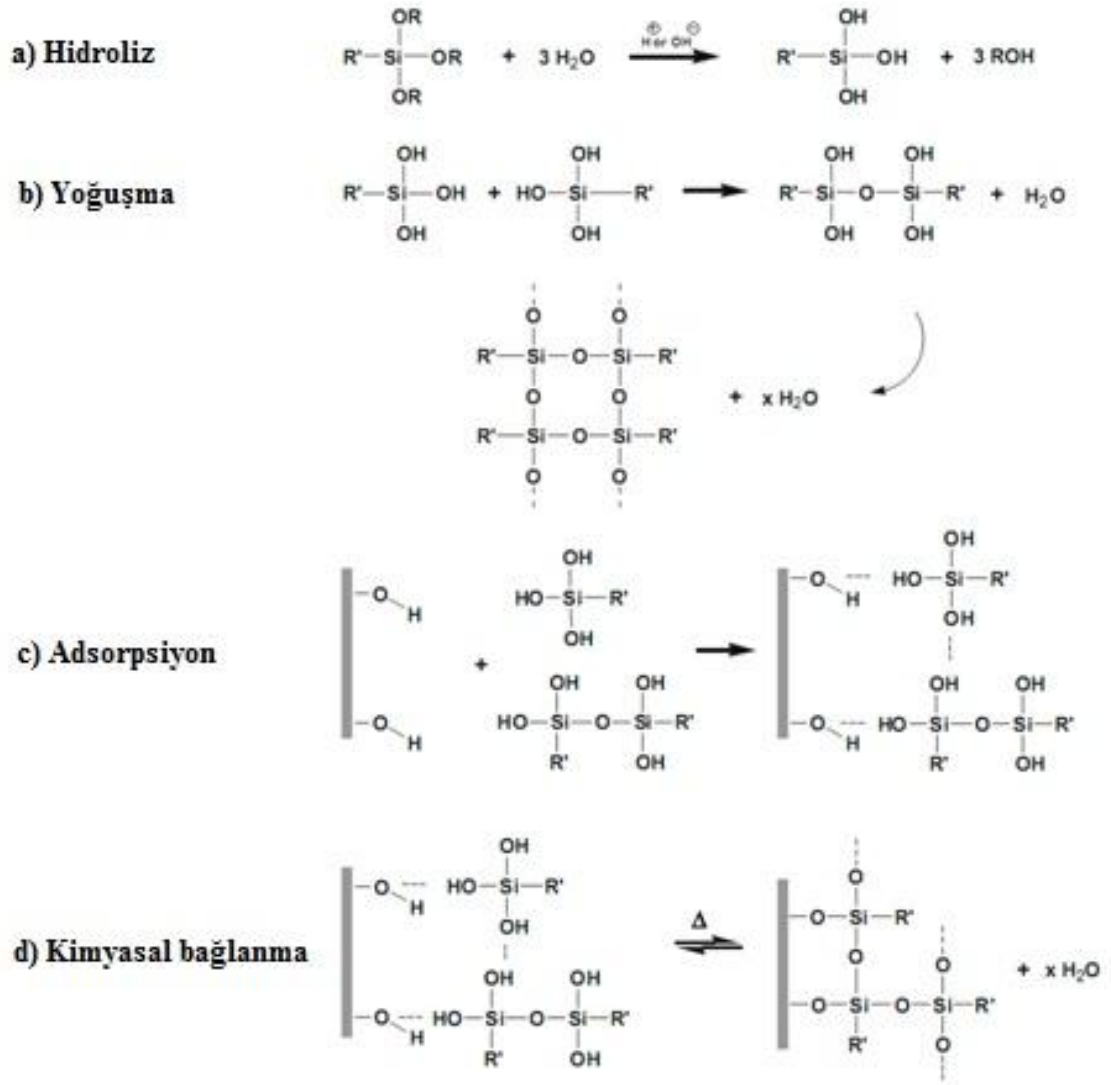
Fiberlerin yüzeylerinde yeterli fonksiyonel grup olmaması, yanlış çapraz bağlayıcı tercihi, çapraz bağlayıcı tabakasının kalınlığının fazla oluşu veya kimyasal reaksiyonların tamamlanmaması gibi durumlardan dolayı organik çapraz bağlayıcılar fiberler ile polimer matriksin yapışma kabiliyetini arttıramayabilir (DiBenedetto, 2001). Temelde, organik çapraz bağlayıcıların hidrolize olması sonucu cam fiberlerin etrafında poliorganosiloksan tabakası oluşturduğu kabul edilir. Ancak özellikle trietoksisilan içeren organik çapraz bağlayıcılar, cam fiberlerin etrafında homojen bir tabaka oluşturmaktan çok adacıklar şeklinde yoğuşurlar (DiBenedetto ve Scola, 1978; Bascom, 1978; Jacobson ve ark. 1978; Kinloch, 1986; Benito ve ark., 1996).

Cam elyaflar organik çapraz bağlayıcılar ile kaplandığında yüzey enerjileri ve ıslanabilirliği artar. Bunun sonucunda cam elyafların yüzey pürüzlülüğü artar ve fiber ile matriks arasındaki mekanik kilitlenme artar (Sever, 2010). Di ve tri-alkoksi silanlar mono-alkoksi silanlara göre daha fazla hidrolize olarak bağlanabilen uçlara sahip oldukları için daha yüksek yapışma dayanımları elde edilebilir (Xie ve ark, 2010).

Çizelge 2.1. Ticari organik çapraz bağlayıcılar (Plueddemann, 1974)

Organik Çapraz Bağlayıcının Adı	Reçine Türü
Vinilbenzilkatyonik silan	Bütün reçineler
Vinil-tri-metoksietoksi silan	Doymamış reçineler
Viniltriasetoksi silan	Doymamış reçineler
γ-metakriloksipropiltrimetoksi silan	Doymamış reçineler
γ-aminopropiltrietoksi silan	Epoksiler, Feonilikler
γ-(β-aminoetil) aminopropiltrimetoksi silan	Epoksiler, Feonilikler
γ-glisidoksipropiltrimetoksi silan	Neredeyse tüm reçineler
γ-merkaptopropiltrimetoksi silan	Neredeyse tüm reçineler
B-(3,4,epoksisiklohekzil)-etiltrimetoksi silan	Epoksi reçineler
γ-kloropropilittrimetksi silan	Epoksi reçineler

Organik çapraz bağlayıcılar seyreltik sulu çözeltilere katıldıktan sonra cam fiber yüzeylerine uygulanabilirler. Çapraz bağlayıcıların cam fiber yüzeyine bağlanıncaya kadar ortaya çıkan reaksiyonlar Şekil 2.3.'te verilmiştir. Çapraz bağlayıcılar seyreltik sulu çözelti içerisinde hidrolize olduğunda trihidroksi silanol grupları oluşur ($RSi(OH)_3$). Silanol grupları içeren çapraz bağlayıcılar yüzeyinde hidroksil grupları taşıyan cam fiber yüzeylerine yoğuşur. Kimyasal bağlanmanın sağlanabilmesi için cam fiberler 100ºC civarındaki sıcaklıklara ısıtılır silanol grupları ile cam fiber yüzeyindeki hidroksil grupları reaksiyona girerek oksijen atomu üzerinden kovalent bağ ile kimyasal bağlanma meydana gelir. Bu reaksiyon gerçekleşirken sistemden su buharı çıkışı olur. Organik çapraz bağlayıcıların matriks ile bağlanması sadece sıcaklık gerektiren bir reaksiyondur. Cam fiber yüzeyindeki çapraz bağlayıcıların boşta olan R grupları polimer reçinede bulunan metakrilat, âmin, epoksi veya sitiren fonksiyonel gruplarına sıcaklığın etkisi ile bağlanır ve cam fiberler ile polimer reçine kovalent bağlar ile bağlanmış olur.



Şekil 2.3. Cam fiberlerin organik çapraz bağlayıcılar ile fonksiyonelleştirilmesi sırasında gerçekleşen reaksiyonların şematik gösterimi a) Hidrofobik köklerin hidrolize olarak silanol gruplarının oluşumu b)Hidrolize olmuş organik çapraz bağlayıcıların birbirleri ile kimyasal olarak etkileşmesi c) Organik çapraz bağlayıcıların cam fiber yüzeylerine adsorbsiyonu d) cam fiber yüzeyleri ile organik çapraz bağlayıcıların siloksan bağları ile kimyasal etkileşimi (Kim ve Mai, 1998)

Organik çapraz bağlayıcıların cam fiber yüzeylerine bağlanması konusunda iki bağlanma teorisi mevcuttur. Bunlar kimyasal bağlanma teorisi ve birbiri içine nüfuz eden polimer ağları teorisidir. Kimyasal bağlanma teorisinde, bifonksiyonel silan molekülleri reçine ile cam fiberler arasında kimyasal bağlar ile bir köprü oluşturur. Siloksan köprüleri ile cam fiber yüzeyine tutunan organik çapraz bağlayıcıların organofonksiyonel grupları da reçine ile reaksiyona girer. Organik çapraz bağlayıcıların cam fiber ve reçine ile kurdukları bu kovalent bağlar sayesinde kompozit malzemenin ara yüzeyinde moleküler süreklilik sağlanmış olur (Kim ve Mai, 1998). Organik çapraz bağlayıcıların cam fiberler ile reaksiyonları sonucu ortaya çıkan kimyasal reaksiyonlar kimyasal bağlanma teorileri ile oldukça kapsamlı bir şekilde irdelenmiştir. Ancak, cam fiber yüzeyindeki organik çapraz bağlayıcıların varlığı her zaman uygun değer mekanik dayanımın oluşmasına neden olmayabilir ve bu nedenle ara yüzeyde başka mekanizmaların ortaya çıktığı düşünülmüştür. Bu bağlamda bir diğer bakış açısı da polimer ağlarının cam fiber yüzeyine kimyasal veya fiziksel olarak bağlanan organik çapraz bağlayıcı bölgesine difüze olmasıdır. Araştırmacılar, cam fiber yüzeyinde organik çapraz bağlayıcıların varlığında genellikle bu iki yaklaşımın birlikte ortaya çıktığını kabul etmektedir (DiBenedetto, 2001; Kim ve Mai, 1998).

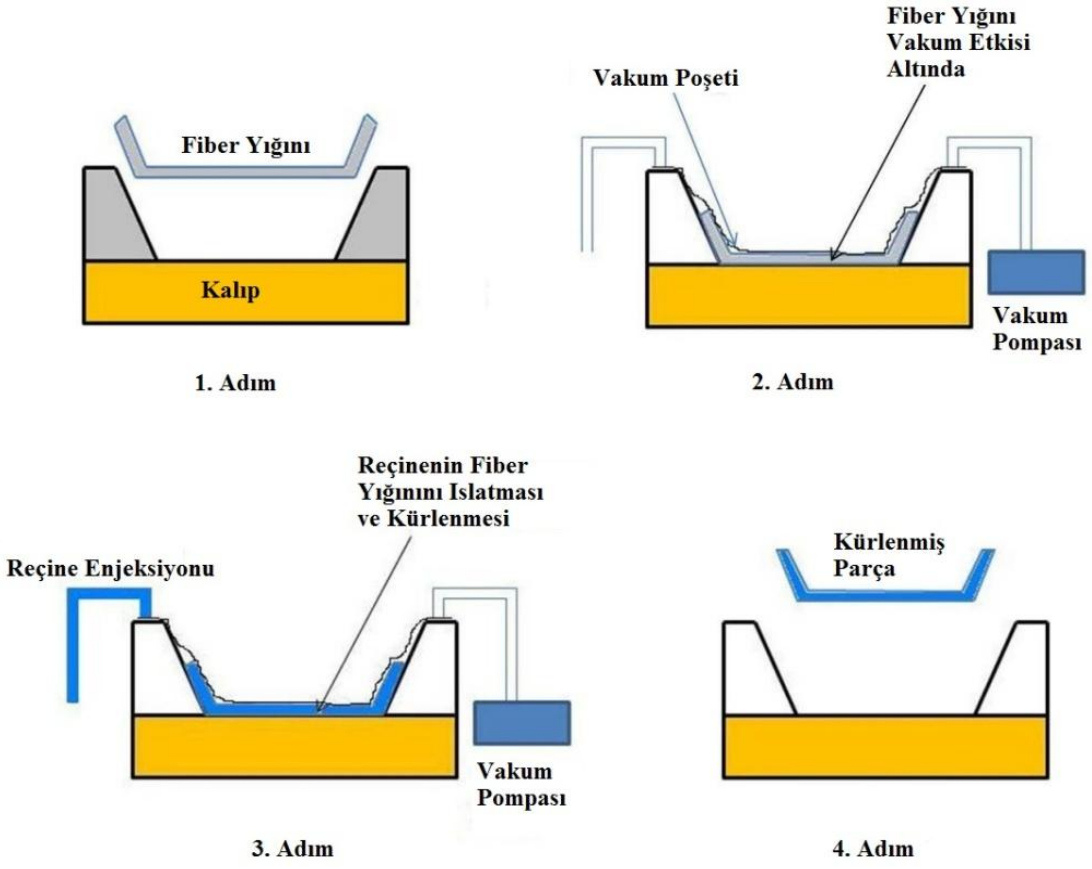
2.2. Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemi

Kompozit malzemelerin üretiminde, üretim yöntemi kullanılan fiberlerin türüne, uzun veya kısa oluşuna, sürekli veya süreksiz oluşuna, yönlü olup olmamasına bağlı olarak değişebilir. Ayrıca kullanılan reçinenin termoset veya termoplastik oluşu da üretimi etkiler. Parçanın geometrisi ve kaç adet üretileceği de ayrıca üretim parametreleri arasındadır. Termosetler uzun zamanlardan bu yana insanlığın hizmetinde olan plastik türleridir. Bu yüzden termoplastik reçine içeren kompozitlerin üretim yöntemleri genellikle termosetlerden türetilmiştir.

Vakum yardımlı reçine transferi yöntemi (VARTM) sıvı kalıplama yöntemi olup (bu yönteme vakum infüzyon yöntemi de denir), reçinenin fiber yığınlarına aşılanması prensibine dayanır. Bu yöntemde, reçine kalıp içerisinde yaratılan vakum sayesinde kalıp içersine çekilir. Düşük maliyetli, zaman tasarrufu sağlayan, tek yüzeyli bir kalıp ile gerçekleştirilebilen ve oda sıcaklığında da üretim yapılamasına imkân veren bir yöntemdir. Bu yöntemin amacı, fiberler arasındaki boşlukların sıvı reçine

katılaşmadan önce reçine ile doldurulmasıdır (Advani ve Sozer, 2003). Şekil 2.4.'te VARTM yönteminin aşamaları şematik olarak verilmiştir. Bu aşamalar;

1. Kalıbın hazırlanması ve fiberlerin kalıp üzerine serilmesi
2. Kalıbın vakum çantası ile kaplanması ve vakum oluşturulması
3. Reçinenin kalıp içine aşılanması
4. Üretilen parçaların kürlenmesi



Şekil 2.4. En genel halde VARTM ile kompozit parça üretiminin şematik olarak gösterimi (Chandrasekaran, 2011)

2.3. Kompozit Malzemelerin Uygulama Alanları ve Zayıf Yönleri

Kompozit malzemeler yüksek rijitlik/yoğunluk oranları ve mükemmel fiziksel özelliklerinin yanında farklı yönlerde farklı özelliklere sahip olabilirler. Bu özellikleri onları havacılık, haberleşme, uzay, deniz, otomotiv, yapı, rüzgâr enerjisi ve spor endüstrileri için ilgi çekici malzemeler statüsüne girmesine neden olmaktadır.

Termoset matriksli kompozitler bu kadar geniş uygulama alanları bulmalarına rağmen yüksek dayanım gerektiren uygulamalarda yüksek gevreklikleri nedeni ile limitli kullanıma sahiptir. Termoset matriksli kompozitlerden yüksek performans alabilmek için bazı yapısal özellikler iyileştirilmelidir.

2.4. Takviyeler ve Dolgu Malzemeleri

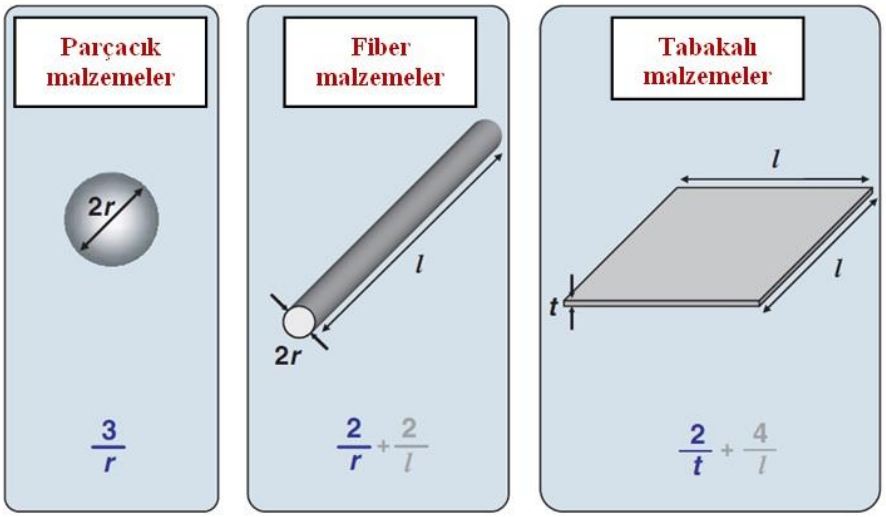
Organik veya inorganik katkılar ile üretilen polimer kompozitlerin sayısı oldukça hızlı artmaktadır. Polimer kompozitler uzay endüstrisinde, otomobil sanayisinde ve spor malzemeleri sektöründe sıklıkla kullanılmaktadır. Son 20 yılda polimer nankompozitlerin üretilerek geliştirilmesi konusunda araştırmacılar arasında ortak bir heyecan oluşmuştur. Özellikle 1980'lerde keşfedilen taramalı tünelleme mikroskobu ve taramalı prob mikroskoplarının bu alanda kullanılması ile araştırmacılar atomik boyutta yüzey yapısının doğasını inceleme şansını elde etmişlerdir. Aynı anda, bilgisayar teknolojisinde yaşanan hızlı ilerlemeler sayesinde nano boyutta karakterizasyon ve tahmin yapabilen modelleme ve simülasyon programları araştırmacıların işini oldukça kolaylaştırmıştır. Genel olarak, eşsiz boyutsal, mekanik özelliklere sahip nanomalzemeler ile polimerlerin bir araya getirilerek karakterize edilebilirliğinin verdiği özgüven ile araştırmacılar nanokompozitler üzerine yoğunlaşmışlarıdır. İlaveten, birçok nanokompozit geleneksel kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan yöntemler kullanılarak üretilebildiği için, üretim noktasından bakıldığında bu konunun çekiciliği daha da artmaktadır.

Doğa, nanokompozitlerin üretimi ve kullanımı konusunda her zaman olduğu gibi araştırmacıların en büyük esin kaynağıdır. 1998'de yayınlanan bir araştırmada "Doğa inanılmaz yetenekli usta bir kimyacı" (Oriakhi, 1998) ifadesi kullanılarak araştırmacıların ilham kaynağı açıkça belirtilmiştir. Doğal reaktifler, karbonhidratlı polimerler, lipitler ve proteinler kullanarak, kemikler, kabuklar veya ağaçlar doğada mükemmel bir şekilde üretilmektedir. Toyota Merkezi Araştırma Laboratuarı tarafından 1990'ların başlarında yapılan bir açıklamada, çok küçük miktarlardaki

nanomalzemelerin Naylon-6 polimerine ilavesi ile ısıl ve mekanik özelliklerde olumlu yönde büyük değişiklerin olduğu bildirilmiştir (Usiki ve ark., 1993).

Nanoteknolojinin sahip olduğu potansiyel, Amerika Birleşik Devletleri Federal Destekleme Fonu tarafından dikkate alınmış ve Ulusal Nanoteknoloji Girişim teşvikleri her yıl katlanarak arttırılmıştır. Doğal olarak, bu büyük maddi destekler nanoteknoloji araştırmalarının vites büyütmesini sağlamış, yeni ve gelişmiş özelliklere sahip ürünlerin ortaya çıkmasına ve daha verimli üretim yöntemlerinin bulunmasını sağlamıştır.

Parçacıklarda mikro boyuttan nano boyuta geçildiğinde fiziksel özelliklerde etkileyici değişikler gözlenir. Nano boyuttaki malzemeler sahip oldukları hacme göre oldukça büyük yüzey alanlarına sahiptir (Luo ve Daniel, 2003). Birçok önemli kimyasal ve fiziksel etkileşimlerin yüzey ve yüzey özellikleri tarafından kontrol edildiği bilindiğine göre, nano yapıdaki bir parçacık aynı bileşime sahip olduğu daha büyük boyutlardaki parçacıklardan farklı özelliklere sahip olacaktır. Bu duruma parçacıklar ve fiberler boyutundan bakıldığında, birim hacim için yüzey alanı malzemenin çapı ile ters orantılıdır. Bu nedenle, küçük çaplardaki malzemeler birim hacim için büyük yüzey alanlarına sahiptir (Luo ve Daniel, 2003). Kompozitlerde kullanılan dolgu malzemelerine ait genel geometriler ve yüzey alanı hacim oranları Şekil 2.5.'te verilmiştir. Fiber ve tabakalı malzemeler için, yüze alanı/hacim oranı denklemdeki birinci terim tarafından belirlenir. İkinci terim (2/l ve 4/l) çok küçük bir etkiye sahiptir ve genellikle ihmal edilir. Bu nedenle, sayısal olarak bakıldığında parçacığın çapında, tabakanın kalınlığında ve fiberin çapında mikro boyuttan nano boyuta bir azalma sağlandığında, yüzey alanı/hacim oranı küp derecesinde ($(alan/hacim)^3$) değişecektir (Thostenson ve ark. 2005). Tipik nanomalzemeler özellikle nanoparçacıklar, nanotüpler, nanofiberler, fullerenler ve grafen, halen detaylı bir şekilde araştırılmaktadır. Genel olarak bu malzemeler geometrilerine göre sınıflandırılır ve en genel halde parçacıklar, fiberler ve tabaka yapılar olarak ayrılırlar (Schimidt ve ark., 2002). Örneğin karbon siyahı ve silika nanoparçacıkları parçacıklar grubunda sayılabilirken nanofiberler ve karbon nanotüpler fiber malzemeler grubundadır.

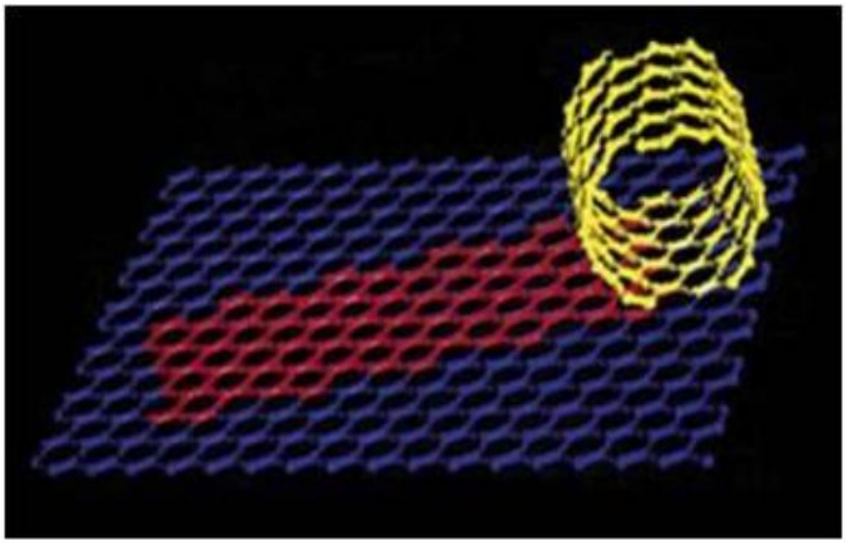


Şekil 2.5. FRP kompozitlerde kullanılan genel takviye türleri/geometrileri ve yüzey alanı/hacim oranları (Thostenson ve ark. 2005)

Polimer matrikslerin mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için nanoparçacıkların dolgu malzemesi olarak kullanılması fikri yakın zamanda bilim adamları tarafından sıkça araştırılmaktadır. Nanometre boyutundaki bu parçacıkların yüzey alanları 1000 m^2/g bulabilmektedir (Gojny ve ark., 2005). Bu büyük yüzey alanları nedeni ile yükün matriksten nanoparçacığa transferi kolaylaşacak ve sonuçta matriksin mekanik özellikleri arttırılmış olunacaktır (Njuguna ve ark., 2007). Bu yük transferini gerçekleştirmeye en uygun adaylar karbon nanofiberler, nanokiller ve nanotüplerdir.

2.5. Karbon Nanotüpler

KNT'lerin yapısı, tüp haline gelecek şekilde yuvarlatılmış bir grafen levha olarak düşünülebilinir (Şekil 2.6.). Grafit C-C sp^2 bağlarına sahiptir. Bu bağlar elmasın sahip olduğu C-C sp^3 bağlarından daha güçlüdür. Çünkü C-C sp^2 bağlarının boyları daha kısadır. Ancak, grafit tabakaları arasındaki nispeten çok zayıf olan van der Waals bağları, grafit tabakalarının birbirleri üzerlerinden kolaylıkla kaymasına izin verir. Literatürde cidar sayılarına göre üç çeşit karbon nanotüp tanımlanmıştır; TCKNT'ler, iki cidarlı karbon nanotüpler ve ÇCKNT'ler. TCKNT'ler, ÇCKNT'lere göre daha dayanıklıdırlar çünkü sadece bir grafit tabakasının yuvarlatılması ile oluşur (Fan, 2007). ÇCKNT'ler ise iç içe geçmiş eş merkezli tüpler olup bu tüplerin birbirleri içinden kayabilme ihtimalleri dayanımlarını düşürür(Lordi ve Yao, 1999).



Şekil 2.6. Grafit tabakanın yuvarlanması ile oluşan TCKNT yapısı (www.lbl.gov/Science-Articles/Research-Review/Magazine/2001/Fall/features/05Imagining2.html)

KNT'ler hafif, dayanıklı, yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahip ve boy/çap oranları büyük olan nanomalzemelerdir. KNT'lerin özellikleri çaplarına, boylarına, yönlenmelerine, yüzeysel özelliklerine bağlıdır (Fan, 2007). Çizelge 2.2.'de KNT'lerin özellikleri geleneksel mühendislik malzemeleri ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Günümüzde, KNT'lerin büyük miktarlarda üretimi için ark-deşarj, lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar yoğuşturma (CVD) gibi yöntemler tercih edilmektedir. Bu yöntemlerin çoğu vakum altında veya çeşitli gaz ortamlarında gerçekleştirilmektedir. İlk büyük miktarda KNT üretimi ark deşarj yöntemi ile gerçekleşmiştir (Ebbesen ve Ajayan, 1992). Halen günümüzde KNT üretiminde en çok tercih edilen yöntemdir. Grafit elektrotlar arasında gerçekleşen ark boşalması ile açığa çıkan yüksek sıcaklıklar nedeniyle grafit elektrot buharlaşır. Yeniden oluşan yapılarda KNT içeriği ağırlıkça %30 civarındadır (Collins, 2000). Lazer buharlaştırma yönteminde, yüksek sıcaklara ısıtılan ve asal gaz ile doldurulmuş bir reaktör içerisine yerleştirilen grafit kaynağı lazer ile buharlaştırılır. KNT'lerin toplanabilmesi için reaktör cidarlarının su ile soğutulması gerekir. Kobalt ve nikel gibi katalizörler kullanılarak TCKNT üretimi gerçekleştirilebilinir (Guo ve ark., 1995). CVD günümüzde ticari amaçlı KNT üretiminde tercih edilen bir yöntemidir. Kobalt, nikel ve demir gibi

katalizörler ile kaplanmış yüzeyler kuartz bir tüp fırın içerisinde ön ısıtma ile yaklaşık 700ºC civarına ısıtılır. Tüp fırın içerisinden amonyak, azot veya hidrojen gibi taşıyıcı gazlar ile birlikte karbon kaynağı içeren asetilen, etanol, etilen ve metilen gibi gazlar geçirilir. Nanotüpler metal katalizler üzerinde karbon içeren gazın bozunması ile büyütülürler (Pinila ve ark., 2007).

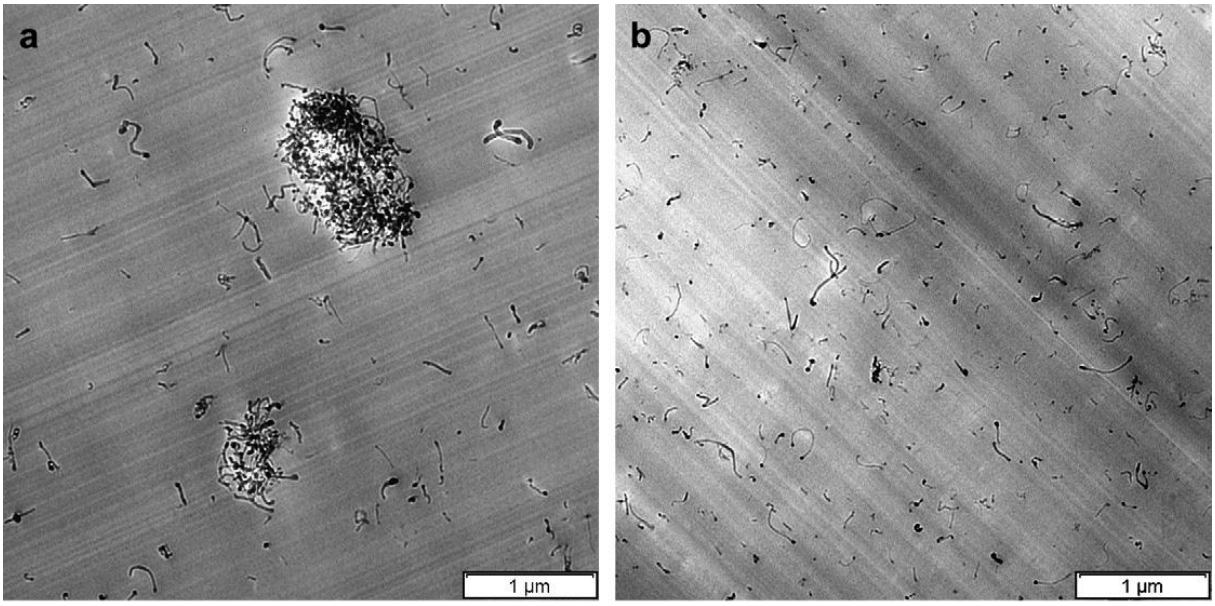
KNT'ler mükemmel mekanik özelliklere sahip olsalar da, bu özelliklerinden takviye elamanı olarak etkin bir şekilde yararlanabilmek için bazı zorlukların üstesinden gelmek gerekir. KNT'lerin polimer matriks içerisinde homojen bir şekilde dağıtılması, nanotüplerin matriks tarafından ıslatılabilmesi, adezyon gibi etkenler, karbon nanotüplerin takviye elemanı olarak göstereceği performansı etkileyen en önemli konulardır (Njuguna ve ark., 2007).

Çizelge 2.2. Karbon nanotüplerin bazı önemli özellikleri (Chandrasekaran, 2011)

Özellikler	**Karbon nanotüpler**	**Yorumlar**
Elastisite modülü	270 GPa-1 TPa (Krishnan ve ark., 1998)	En güçlü çelikten 10-100 kat daha büyüktür.
Çekme dayanımı	11-63 GPa (Yu, 2000)	Yüksek dayanımlı çelikten 150-900 kat daha büyüktür.
Termal iletkenlik	2000 W/(mK) (Kim ve ark., 2001)	Elmasın iki katıdır.
Maksimum akım yoğunluğu	10 A/m^2 (Frank, 1998)	Bakır tellerden 1000 kat daha büyüktür.
Boy/çap oranı	2000	

KNT'lerin matriks içerinde homojen bir şekilde dağıtılması matriks ile karbon nanotüp ağı arasında etkin olarak yük aktarımının yapılabilmesi açısından büyük önem arz etmektedir. Karbon nanotüplerin matriks içerisinde iyi bir şekilde dağıtılmış olması ile ayrıca homojen gerilme dağılımı elde edilir ve gerilme konsantrasyonu oluşturan bölgelerin azalmasını sağlar (Coleman ve ark., 2006). Şekil 2.7.'de polikarbonat matriks içerisine homojen ve homojen olmayan durumlarda dağıtılmış KNT'lere ait geçirimli elektron mikroskobu fotoğrafları verilmiştir. Saf KNT'leri matriks içerisinde homojen olarak dağıtmanın zorluğu, büyük yüzey alanlarından kaynaklanan van der Waals kuvvetlerinin KNT'leri bir arada tutmasından ileri gelmektedir. KNT'ler matriks içerisinde kümelenmesi ve yetersiz dağılım, karbon nanotüp takviyeli kompozit malzemelerde mekanik özelliklerin iyileştirilememesi sonucunu meydana getiren en önemli etkenler olarak karşımıza çıkmaktadır (Andrews ve Weisenberger, 2004; Song ve Youn, 2005). Bu dağılım problemini çözmek için birçok fiziksel ve kimyasal yöntem geliştirilmiştir. Bunlar, ultrasonikasyon (Shaffer ve Windle, 1999), kayma etkisi ile

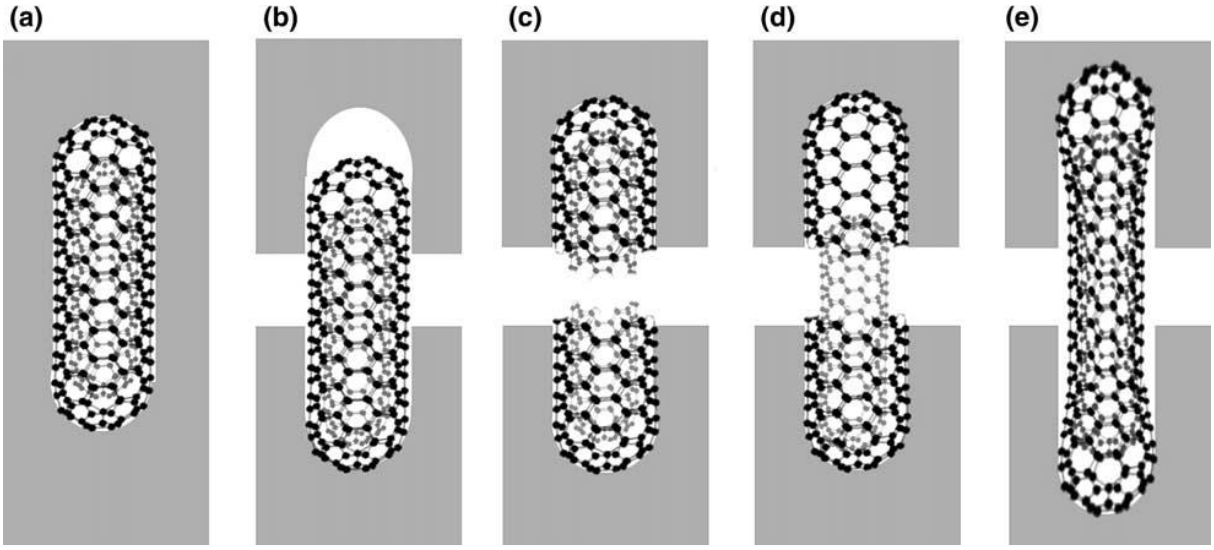
karıştırma, yüzey aktifleştiren madde (surfactant) kullanma (Gong ve ark., 2000), karbon nanotüp yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesi (Olek ve ark., 2005), plazma polimerizasyon (Shi ve ark., 2005) olarak örnek verilebilir. KNT'lerin polimerin içinde dağıtılmasında kullanılacak yöntem temel olarak kullanılan polimerin türüne ve viskozitesine bağlıdır.



Şekil 2.7. Polikarbonat matriks içerisinde ağırlıkça %1 ÇCKNT'lerin dağılım çeşitleri a) polimer matriks içerisinde ÇCKNT kümelenmeleri b) homojen dağılım (Pegel, 2008)

KNT'lerin ilavesi ile polimerin dayanımının arttırılmasında bir diğer önemli faktör matriks ile KNT'ler arasındaki yük aktarımının etkinliğidir. Matriks ve KNT'ler arasındaki ara yüzey bağlanması bu mekanizmanın etkin bir şekilde çalışması için çok önemlidir. Birçok araştırmacı KNT'lerin ilavesi ile matriksin dayanımının beklenin altında kalmasını bu etkene bağlamıştır (Weisenber ve ark., 2003; Nan, 2003). KNT'ler grafen tabakasından oluştuğunu düşünülürse, grafenin de zayıf düzlemler arası etkileşime sahip oluşu ve kimyasal kararlılığı, matriks ile KNT'ler arasındaki yapışmanın oluşmamasında önemli faktörlerdir (Khare ve Bose, 2005). KNT'lerin matriks ile etkileşebilmesinin için üç yolu vardır; (i) elektrostatik ve van der Waals kuvvetleri (ii) yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak mekanik kilitlenme (iii) kimyasal bağlanma. Kimyasal bağlanma ve mekanik kilitlenme ile kıyas edildiğinde van der Waals kuvvetleri oldukça zayıf kuvvetlerdir. Bu yüzden diğer iki bağlanma çeşidi KNT'ler ile matriks arasındaki yapışmada önemli bir rol oynarlar. KNT'ler ile matriks

arasındaki bağlanma, KNT'lerin yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesi ile arttırılabilinir. KNT'lerin yüzeylerinin matriks ile etkileşecek şekilde uygun fonksiyonel gruplar ile fonksiyonelleşmesi (Weisenberger ver ark., 2003; Nan, 2003; Khare ve Bose, 2005; Jia ve ark., 1999; Zhu ve ark., 2003; Zhu ve ark., 2004; Barrera ve ark., 2005; Gao ve ark., 2005; Liu ve ark., 2005; Park ve ark., 2005; Ramanathan ve ark., 2005; Chen ve ark., 2006) matriks ile KNT'ler arasında güçlü kimyasal bağların oluşmasını sağlar. Bu fonksiyonel gruplar matriksten KNT'lere yükün aktarılmasında köprü görevi görürler. Fonksiyonelleştirme ayrıca KNT'lerin matriks içerisinde de kolay dağılmasını sağlar. Frankland ve ark. (2002) moleküler dinamik simülasyonlar ile karbon atomlarının %1'inin dahi matriks ile etkileşerek köprü vazifesi görmesinin toplam dayanımı arttırdığını göstermiştir. Fonksiyonel grupların kovalent bağlar ile KNT'lerin yüzeylerine bağlanabilmesi için KNT'ler agresif kimyasal muamelelere maruz bırakılırlar. Bu kimyasal işlemler KNT'lerin kısalmasına ve yüzeylerinin hasar görmesine neden olarak KNT'lerin dayanımlarının azalmasına neden olabilir (Fan, 2007). Şekil 2.8.'de yük etkisi altında matriks içerisindeki yük aktarımı ve hasar mekanizmaları gösterilmiştir.



Şekil 2.8. KNT'lerin matriks içerisindeki rastlanabilinecek hasar şekillerinin şematik gösterimi a) başlangıç hali, b) KNT'lerin zayıf ara yüzey yapışması nedeniyle sıyrılması, c) Güçlü ara yüzey yapışması ile yüksek ve hızlı şekil değişikliği nedeniyle KNT'lerin kırılması, d) Teleskopik sıyrılma: KNT'lerin dış yüzeyinin yüksek ara yüzey yapışması sonucu kırılması ile iç çeperlerin sıyrılması e) KNT'lerin çeperlerinin bir kısmının matriksten ayrılması ancak kalan yüzeylerin mükemmel ara yüzey yapışması ile yük transferinin etkin bir şekilde gerçekleşmesi (Gojny ve ark., 2005)

2.6. Karbon Nanotüplerin Polimer İçerisinde Dağıtılması

Dağıtım yöntemlerinin amacı ideal olarak KNT'lerin birbirinden ayrılmış şekilde reçine içerisinde homojen bir şekilde dağıtmaktır. KNT'ler reçine içerisinde gerilme yığılmalarına neden olabilecek kümelenmeler oluşturmamalı ve bu durumdan kaçınılmalıdır. Polimer reçine içerisinde KNT'lerin dağıtılması için kullanılan yöntemler genel olarak iki kategoriye ayrılabilir: Fiziksel ve kimyasal yöntemler. Bu yöntemler Şekil 2.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Karbon nanotüplerin polimer matriks içerisinde dağıtılmasında kullanılan çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler

2.6.1. Fiziksel dağıtma yöntemleri

Fiziksel dağıtım yöntemlerinde, KNT'ler mekanik kuvvetler ile reçine içerisine karıştırılırlar. KNT'lerin yüksek viskoziteli polimerler ile özellikle termosetler, karıştırabilmek için KNT'leri birbirinden ayıracak büyük kayma kuvvetlerine ihtiyaç vardır. Bu gibi durumlarda ekstrüzyon en çok kullanılan yöntemdir. Ekstrüder besleyicisinin içine KNT'ler pelletler halinde atılır ve ekstrüder yardımı ile polimer ile karıştırılır. Ayrıca polimerin sıcaklığı arttırılarak viskozitesi düşürülür. Hwang ve ark. (2010) ekstrüder hızının arttıkça karışımın homojenliğinin arttığını göstermişlerdir.

Karbon nanotüpleri düşük veya orta düzeyde viskoziteye sahip reçineler ile karıştırmak için ultrasonikasyon veya silindir arasından geçirme yöntemleri kullanılır. Ultrasonikasyon sırasında, basınç dalgaları sıvı ortam içinde yayılır. Bu yayılım esnasında yüksek ve alçak basınç bölgeleri oluşur. Bu bölgelerin oluşma sıklığı ses frekansına bağlıdır. Düşük basınç bölgelerinde, yüksek şiddetli ses dalgaları küçük vakum baloncuklarının veya boşluklarının oluşmasına neden olabilir. Bu baloncuklar kritik hacme ulaştıklarında daha fazla enerji yutamazlar ve yüksek basınç bölgesinde sesli bir şekilde patlarlar. Bu olaya ultrasonik kavitasyon adı verilir. Bu patlama ile yüksek sıcaklık ve basınç açığa çıkar. Ayrıca bu baloncuklar patladığında yüksek hızlı

sıvı jetlerinin oluşmasına neden olur (Suslick, 1990) Oluşan sıvı jet akımları yeteri kadar enerjiye sahip olabilirse karbon nanotüpleri bir arada tutan kuvvetleri yenebilir ve sıvı içerisinde dağılmasını sağlayabilir.

Ultrasonikasyon, içine karbon nanotüp atılmış bir sıvı içeren kabın ultrasonik banyoya koyulması ile veya ultrasonik dalga yayabilen bir metal çubuğun bu kabın içine daldırılması ile sağlanabilir (Gibson ve ark., 2007). İlk metot literatürde banyo ultrasonikasyonu olarak adlandırılırken diğer metot uçlu ultrasonikasyon olarak adlandırılır.

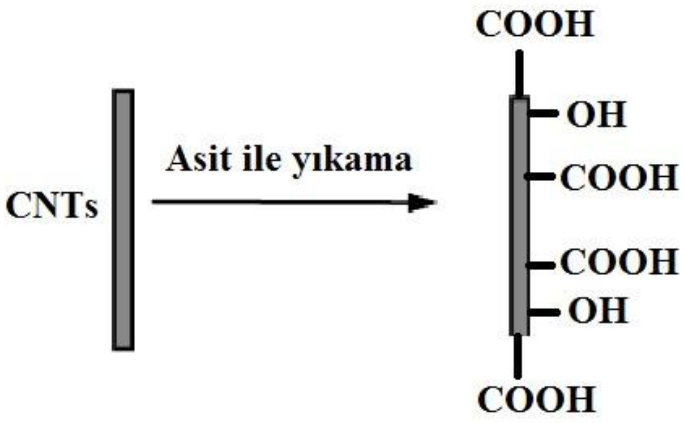
Liao ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada epoksi içerisine KNT'lerin uçlu sonikasyon ile dağıtılması ile elastisite modülünün %50 arttırıldığı ifade edilmiştir (Liao ve ark., 2007). KNT'ler, herhangi bir kimyasal işlem uygulanmaksızın polistiren (Safadi ve ark. 2002), poliamid (Park ve ark., 2002) reçineler içerisinde uçlu sonikasyon ile dağıtıldıktan sonra mekanik özellikleri incelenmiş ve sonuçların makro-mekanik beklentiler ile uyum içerisinde olduğu gösterilmiştir. Uçlu sonikasyon yüksek enerjili bir karıştırma tekniği olduğu için, uzun süre sıvı içerisine daldırılan bir uç karbon nanotüplerin hasar görmesine neden olabilir. Ramasetty ve ark. (2005) nanokompozit üretim parametrelerinden KNT'lerin yüzde ağırlığı, banyolu ve uçlu karıştırma teknikleri, ultrasonikasyon süresi, yüzey aktifleyici madde tipi ve çözücü tipi gibi etkenlerin TCKNT'lerin epoksi içerisindeki dağılımını incelemiş ve elastisite modülünün ağırlıkça %0,1 TCKNT ilavesi ile arttırıldığını gözlemlemiştir. KNT'lerin dağılımı ise uçlu sonikasyon ve çözücü olarak asetonun kullanılması ile iyileştirilmiştir.

2.6.2. Kimyasal dağıtma yöntemleri

KNT'lerin mekanik yöntemler ile dağıtılması her zaman istenilen sonuçları vermeyebilir ve mekanik yöntemler kullanılarak dağıtılan KNT'lerin reçine içerisindeki kararlılığı da tartışılmaktadır. KNT'lerin kimyasal yöntemler ile dağıtılması kovalent ve kovalent olmayan yöntemler olarak ayrılabilir.

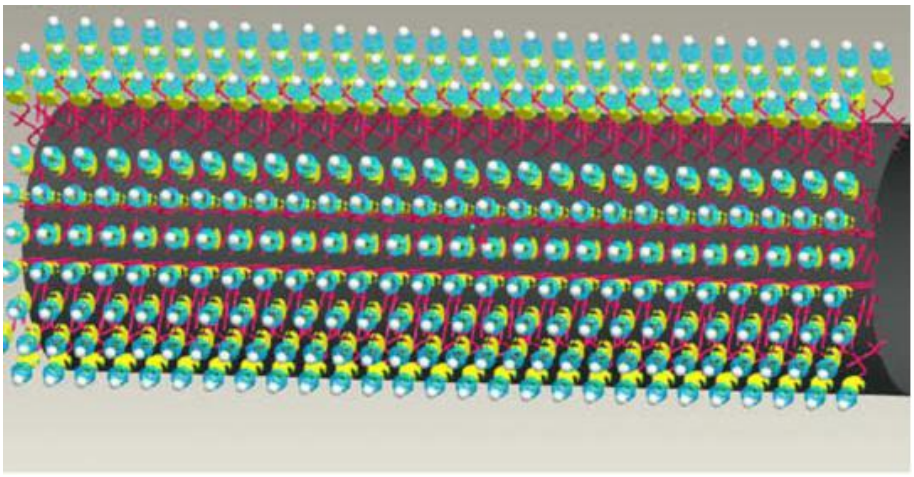
Kovalent yöntemde, çeşitli kimyasal gruplar KNT'lerin yüzeyine kovalent bağlar ile bağlanır ve bu grupların birbirlerini sterik olarak itmesi ile dağılım iyileştirilir. KNT'lerin yüzeylerine farklı kimyasal gruplar bağlanabilir (Zhang ve Chen, 2004; Chen, 1999; Tagmatarchis ve Prato, 2004; Kim ve ark., 2002; Unger ve ark., 2002; Holzinger ve ark., 2004; Hu ve ark., 2003; Stevens ve ark, 2003; Touhara ve ark., 2002). En iyi bilinen fonksiyonelleştirme yöntemi güçlü asitler içinde KNT'lerin

yıkanması ile gerçekleştirilir. Bunun için sülfürik asit, nitrik asit veya bunların karışımları kullanılabilir. KNT'lerin asit ile yıkanması sırasında safsızlıklar giderilir, KNT'lerin uçları açılır ve bu bölgelere $COOH^-$ gibi gruplar bağlanır (Şekil 2.10.). Karboksilik gruplar KNT'lerin su, aseton ve polimerler içerisinde dağılımını kolaylaştırır. Çünkü negatif yüklü gruplar van der Waals bağlarına karşı koyarak KNT'lerin kümelenmesini engeller. Ancak asidik muamele aynı zamanda özellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilirse KNT'lerin hasar görmesine ve boy/çap oranlarının azalmasına neden olabilir.



Şekil 2.10. Kuvvetli asitler ile yıkanan KNT'lerin yüzeylerinde oluşan fonksiyonel grupların şematik gösterimi

Kovalent olmayan yöntemde, kimyasal gruplar KNT'lerin yüzeylerine tutunur. Bunun içinde π - π etkileşimleri veya kulomb çekiminden yararlanılır (Rostogi ve ark., 2008). KNT'lerin dağıtılmasında kullanılan yüzey aktifleyici maddeler ve karbon nanotüp etrafına polimer sarılması yöntemleri kovalent olmayan yöntemler olarak adlandırılabilinir. Yüzey aktifleyici maddeler KNT'lerin yüzeylerine adsorbe olurlar ve yüzey gerilimini düşürerek KNT'lerin sıvı içerisinde daha kolay dağıtılmasına yardımcı olurlar (Ma ve ark., 2010). Ayrıca yüzey aktifleyici maddeler, KNT'ler arasında sterik itme kuvvetleri meydana getirerek van der Waals bağlarını yenebilirler (Gong ve ark., 2000). Çok çeşitli yüzey aktifleyici madde KNT'lerin dağıtılmasında kullanılmıştır. Örnek olarak, sodyum dodesilbenzen sülfonat (Islam ve ark., 2003), dodesil trimetilamounyum bromid (Whitsitt ve Barron, 2003), hekzadisil trimetilamonyum bromid (Ryabenko, 2004) oktil fenol etoksalat (Triton X 100) (Wang ve ark., 2004) sodyum dodesil sülfat (Yu ve ark., 2005) vs. Kullanılan yüzey aktifleyici madde türünün yanında, karbon nanotüp ile yüzey aktifleyici madde miktarının oranını da optimum dağılma için önemli bir parametredir (Rostogi ve ark., 2008). Yüzey aktifleyici maddelerin avantajı, kolay uygulanması ve dağılma kararlılığını arttırmasıdır. Ancak, yüzey aktifleyici madde kullanıldığında karbon nanotüpler ile matriks arasındaki ara yüzey bağları oluşmayabilir. Yüzey aktifleyici madde ile sarmalanmış bir karbon nanotübün şematik gösterimi Şekil 2.11.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Yüzey aktifleyici madde ile sarılmış karbon nanotübe ait şematik gösterimi (Geng ve ark. 2008)

2.7. Polimer-KNT-Fiber Ara Yüzeyi

FRP kompozit malzemeleri oluşturan bileşenlerden fiberler, kompozit malzemede yükü taşıyan bileşen olup matriks ise fiberlere yükü aktaran ve fiberleri bir arada tutan ana unsurdur. Ancak kuvvet aktarımında fiberler ile matriks arasında kalan ve ara yüzey olarak tanımlanan bölge FRP kompozitlerde kilit rol oynamaktadır. Bu bölgenin sahip olduğu mekanik özellikler aktarılacak kuvvetin büyüklüğünü tamamen belirlediği için, ara yüzey fiber takviyeli kompozit malzemelerde önemli bir tasarım parametresidir (Zhandarov ve Mader, 2005). Ara yüzeyin kimyasal bileşimi ve mikro yapısı ara yüzeyin özelliklerini kontrol eden parametrelerdir. Ara yüzey kalınlığı 1-1000 nm arasında olup kompoziti oluşturan ana bileşenlere, kaplama ve üretim koşullarına bağlıdır. Ara yüzeyin özellikleri ve fiber ile matriks arasındaki yapışma derecesi yük aktarımını belirleyen unsurlardır (Tanoğlu ve ark., 2001; Erden ve ark., 2010; Zhou ve ark., 1992; Zhou ve ark., 1993; Kim ve Mai, 2006; Li ve Mai, 2006; Gu ve ark., 2000; Park ve Kim, 2001; Kim ve ark., 2001).

FRP kompozitlerde ara yüzeyin özelliklerini kontrol edebilmek ve daha iyi fiber/matriks etkileşimi sağlayabilmek için fiber yüzeylerine organik çapraz bağlayıcılar ilave edilir. Fiber yüzeylerine bağlanan organik çapraz bağlayıcılar aynı zamanda fiberleri üretime hazırlama esnasında oluşabilecek hasarlardan korunmasına da yardımcı olur. Ancak organik çapraz bağlayıcıların asıl görevi fiber ile matriks arasında iyi bir yapışma sağlayarak fiber-matriks veya matriks-fiber yük aktarım kapasitesini arttırmaktır (Zhao ve Takeda, 2000). Ara yüzey özellikleri hem matriksten hem de fiberin özelliklerinden farklıdır (Kessler ve Bledzki, 2000; Hodzic ve ark., 2001; Mader ve ark., 2000; Drzal, 1990; Drzal, 1983; Drzal, 1982; Tanoğlu, 2000; Plueddemann, 1983). Bu ara yüzey bölgesi çeşitli mekanizmalar sonucu oluşur ve kompozit malzemenin dayanım, enerji yutma, kararlılık, yorulma direnci ve hasar toleransı gibi çok önemli özelliklerini etkileyerek genel performansını belirleyici bir bölgedir. Elyaf takviyeli kompozitlerde sürtünme kayması nedeniyle yutulan enerji, fiber-matriks ara-yüzeyinin ayrılması sırasında yutulan enerjiden önemli ölçüde büyüktür (Foley ve ark., 2002; Tanoğlu ve ark., 2001; Tanoğlu ve ark. 1998). Mekanik kilitlenmenin arttırılmasına ilişkin literatürde temelde iki çeşit çalışma mevcuttur. Bunlar fiberlerin bitim bölgelerinin şeklinin değiştirilmesi (end-shape changing) ve fiberlerin yüzey morfolojilerinin değiştirilmesidir. Bagwer ve Wetherhold (2005) uçları plastik deformasyon ile ezilmiş kısa fiberler kullanarak kompozit malzemenin kırılma

tokluğunu %46 arttırdığını ve bu artışın temel nedenin fiberlerin matriks içine çapa gibi saplanarak mekanik kilitlenmenin artması olarak açıklamıştır. İnşaat mühendisliği uygulamalarında, çelik donatıların yüzeylerine de spiral izler açılarak beton ile çelik donatılar arasındaki mekanik kilitlenmenin sağlanması amaçlanmaktadır. Bu yöntem çelik donatıların sıyrılma ile betondan ayrılırken önemli miktarda enerji yutmasında etkin bir rol oynamaktadır (Walker ve Dobson, 2001; Gao ve ark., 2008). Ara yüzeyin boyutunun fibere göre küçük oluşu nedeniyle, fiber yüzey morfolojilerinin değiştirilerek fiber ile polimer matriks arasındaki mekanik kilitlenme etkisinin arttırılması pratik bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Chou ve Lin, 2001; Chou ve ark., 2000; Chou ve ark., 1999). Ancak, fiber takviyeli kompozit malzemelerde ara yüzey dayanımının arttırılması genellikle kırılma tokluğunun azalmasına neden olmaktadır (Feih ve ark., 2005; Bagwell ve Wetherhold, 2003; Piggot, 1997; Harris ve ark., 1997; Khanna ve Shukla, 1994; Khanna ve ark., 2003; Wright, 1990; Tsai ve ark., 1990)

KNT ilaveli FRP kompozitlerde, KNT'ler ile polimer arasında morfolojik ve diğer özellikler bakımından yeni bir ara yüzeyin oluştuğunu öngören birçok çalışma vardır (Wong ve ark., 2003; Gorga ve ark., 2006; Fisher ve ark., 2006). Günümüzde moleküler dinamik araştırmaları polimer morfolojisinin ve özellikle polimer iplikçiklerinin nanotüp etrafına helisel olarak sarılmasının ara yüzey dayanımını etkileyen önemli faktörler olduğunu ortaya koymuştur (Lordi ve Yao; 2000). KNT yüzeyinin kimyasal yöntemler ile fonksiyonelleştirilmesi KNT'lerin hem dağılımını kolaylaştıracak hem de matriks sistemi ile etkileşebilecek noktalar oluşturduğu için ara yüzey dayanımını arttıracaktır (Meguid ve Sun, 2004). KNT'ler ile polimer matriks arasında zayıf yüzey bağlantısı olursa, KNT'ler matriks içerisindeki süreksiz elyaflar gibi davranırlar. KNT'ler takviyeli kompozitler için en önemli gereklilik, kompozite yük uygulandığında yükün etkin bir şekilde ara yüzey kayma dayanımı ile nanotüplere aktarılmasıdır (Lourie ve Wagner, 1999). Barber ve ark. (2004) atomik kuvvet mikroskobu ucu üzerine yerleştirdikleri ÇCKNT'leri ısıtılmış polimer filmine daldırmış ve soğumanın ardından KNT'ü polimer filmden sıyırmak için 20 ila 140 MPa arasında değişen gerilmelere ihtiyaç duyulduğunu belirtmiştir. Bu değerler KNT ile polimer arasında kovalent olmayan etkileşimler söz konusu iken geçerlidir. Polimer ile KNT arasında kovalent bağlanma sağlanabilinirse bu değerlerin artacağı aşikârdır. Wenger ve ark (1998) polimerik filmler içerisine gömülmüş kimyasal olarak fonksiyonelleştirilmiş KNT'lerin çekme ve basma yükleri altındaki davranışlarını incelemiş ve polimer/KNT ara yüzey kayma dayanımının 500 MPa civarında olduğunu göstermiştir.

KNT'ler ile polimer matriks arasındaki yük aktarımının hangi mekanizmalar üzerinden gerçekleştiğinin iyi anlaşılması gerekir. Bu bağlamda literatürde kullanılan iki mekanizma vardır. Mekanik kilitlenme polimer içerisindeki KNT'lerin kıvrımlı olmaları sebebiyle kolaylıkla ortaya çıkabilir. Ayrıca bazı polimer nanokompozitlerde, KNT'ler ile polimer matriksin termal uzama katsayıları arasındaki uyumsuzluk bu mekanizmayı tetikleyebilir. İkinci mekanizma ise KNT'ler ile polimer arasında atomik boyutta gerçekleşen bağlanmadır. KNT'ler ile polimer matriks arasında oluşan ara yüzey bağlanması çoğunlukla KNT'ler ile polimer matriksin kimyalarına bağlıdır. KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi ile matriksin KNT'lerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlanabileceği noktalar oluşturulur ve böylece gerilme transferi daha verimli gerçekleştirilebilir. Üçüncü mekanizma ise van der Waals bağları ve elektrostatik kuvvetleri içerir. Van der Waals bağları ara yüzey kayma dayanımına en az etki eden etmendir. Örnek olarak, kovalent bağlanma ile KNT'ler ile polimer arasındaki ara yüzey kayma dayanımı 500 MPa ölçülmüşken, van der Waals bağları ile bağlı olan bir sistemde yaklaşık 2 MPa civarındadır (Frankland ve ark, 2002).

2.8. Bu Çalışmanın Literatürdeki Yeri

Sürekli fiber takviyeli polimer (FRP) kompozitler uçaklar, botlar, otomobiller, rüzgâr türbinleri ve spor donanımları gibi birçok yüksek performanslı yapılarda ana malzeme olarak tercih edilirler. Tabakalı kompozit malzemeler, fiber tabakalarının uygun reçineler ile birleştirilmesi sonucunda yapının tamamının yüksek dayanıma sahip olması için tasarlanırlar. Ancak, tabakalı kompozit malzemelerin en büyük dezavantajı fiber yönünde yüksek dayanım değerleri elde edilmesine rağmen fiber takviyesine dik doğrultularda bu durumun geçerliliğini yitirmesidir. Bunun nedeni fibere dik yönlerde takviyenin olmayışıdır. Bu nedenle, matriksçe zengin ara yüzeyler kompozit malzemeler için zayıf bölgeler olup, kompozit fiber yönüne dik yönlerde kuvvetlere maruz kaldığında kolaylıkla tabakalar arası ayrılmalar olabilir (Compston ve ark., 1998; Hojo ve ark., 1994). Fiber tabakalarına dik yönlerdeki mekanik özelliklerini iyileştirebilmek için kullanılan yöntemlerden biri polimer matriksi modifiye etmektir. Fiber tabakalarına dik yönlerdeki malzeme özellikleri genellikle tabakalar arası kırılma tokluğu (TAKT) ile ifade edilir (Seal ve Ishai,1989;Brunner ve ark., 2009). TAKT

tabakalı kompozitlerde fiber-matriks yapışmasını kapsayacak şekilde matriksin kırılma tokluğu hakkında fikir veren bir tasarım parametresidir.

FRP kompozitlerde matriks olarak kullanılan epoksi reçinelerin kırılma toklukları yüksek (Kawaguchi ve Pearson, 2003; Singh ve ark., 2002) ve düşük (Yee ve Pearson, 1986) elastikiyet modüllerine sahip mikro boyuttaki dolgu malzemeleri kullanılarak arttırılabilinir. Bu sayede, kırılma tokluğunu arttıran çatlak köprülenmesi, çatlağın yön değiştirmesi, çatlak önünde çatlak oluşumu veya polimer akması gibi mekanizmalar reçineye katılan parçacık sayesinde etkin bir şekilde çalışabilir (Kawaguchi ve Pearson, 2003; Singh ve ark., 2002; Yee ve Pearson, 1986; Scott ve Phillips, 1975; Johnsen ve ark., 2007; Yoo ve ark., 2009). Kinloch ve ark. (1985) epoksi reçine içersine alümina, silika, kauçuk ve cam kürecikleri atarak hibrit kompozitler üretmiş ve bu kompozitlerin TAKT'nu incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre kauçuk takviyeli hibrit kompozitlerin kırılma tokluğu arttırılmış ancak dayanımları azalmıştır. Sohn ve Hu (1994) fiber takviyeli epoksi kompozitler içerisine kısa Kevlar elyaflar katarak TAKT artışı sağlamıştır. Çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, çatlak başlangıcı tokluk değerlerinde küçük artışlar gözlemlenirken, çatlak yayılması kırılma tokluğu değerleri artan fiber kötülenmesi etkisiyle önemli derecede artmıştır. Polimer matriks içerisine katılabilecek en uygun katkı malzemelerden olan KNT'ler ve karbon nanofiberler, son yıllarda özellikle araştırmacılar tarafından sıkça makalelere konu edilmektedirler (Arai ve ark., 2008; Fan ve ark., 2008). Ancak, FRP kompozitlerde dolgu malzemesi olarak kullanılan KNT'ler her zaman elastisite modülünü ve kırılma tokluğunu arttırmayabilir (Fan ve ark., 2008; Seyhan ve ark., 2008; Zhou ve ark., 2008). FRP kompozitlerde birçok işlem ve dolgu malzemesine ait parametreler tek başlarına mekanik özellikler üzerine etki ederler ve henüz bu etkiler tam olarak karakterize edilememiştir.

Wichman ve ark. (2006), fiber takviyeli epoksi kompozitlere KNT'lerin ilave ederek ar yüzey kayma dayanımını %16 arttırmışlar ancak bu sonucun TAKT üzerine olumlu bir etkisinin olmadığını ortaya koymuşlardır. Veedu ve ark. (2006) ise yine KNT'ler takviyeli cam fiber/epoksi nanokompozitlerde TAKT'nun %300 arttığını belirmiştir. Bekyarova ve ark. (2007a) elektroforozyon yöntemi yardımı ile KNT'ler karbon elyaf üzerine kaplamış ve ara yüzey kayma dayanımını %30 arttırmıştır. Yine Bekyarova ve ark. (2007b) ağırlıkça %0,5 fonksiyonelleştirilmiş TCKNT'ler kullanarak tabakalı nanokompozitlerde ara yüzey kayma dayanımını %40 arttırmayı başarmıştır. Bunlara benzer birçok çalışma KNT'lerin ilavesi ile TAKT'nun arttırıldığını

göstermektedir. Ancak KNT'lerin ilavesi ile ortaya çıkan ve hali hazırda çözülemeyen bazı problemlerde çözüm beklemektedir. KNT'lerin epoksi reçine içersine katılması ile artan viskozitenin büyük boyutlarda parça üretimini kısıtlaması, KNT'lerin epoksi içerisine direk katılması sonucu kritik bölgelerin yanında kritik olmayan bölgelerinde takviye edilmesi ve maliyetin artması, KNT'lerin fiberler üzerinde kimyasal buhar yoğuşturma yöntemi ile büyütülmesinin sanayi ortamına uygulanabilirliğinin çok düşük olması çözülemeyen problemler olarak sayılabilinir.

Bu çalışmada, yukarıdaki literatüre alternatif olarak KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak organik çapraz bağlayıcı kullanılarak bağlanmış ve böylece tabakalar arası ayrılmaya maruz kalan kritik bölgeler özel olarak KNT'ler ile takviye edilmiştir. Bu çalışmanın amacı, VARTM yöntemi ile üretilen tabakalı nanokopozitlerde tabakalar arası bölge gibi kritik bölgelerde kullanılan KNT'ler Mod I tabakalar arası kırılma tokluğunu incelemektir. KNT'ler cam fiber yüzeylerine yeni bir kimyasal yöntem kullanılarak bağlanmış ve bu seçici takviyenin epoksi içerisine KNT'lerin katılması ile birlikte kırılma tokluğu ve diğer mekanik özellikler üzerine etkileri tartışılmıştır. KNT'lerin cam fiberlerin yüzeylerine uygulanmasında püskürtme yöntemi tercih edilmiş ve bu yöntem kolaylıkla büyük boyutlu hibrit fiberlerin üretilmesine imkân sağlanmıştır.

KNT takviyeli kompozitlerin performansını etkileyen en önemli iki faktör, KNT'lerin matriks içerisinde homojen bir şekilde dağıtılması ve KNT'ler ile matriks arasındaki ara yüzey yapışmasıdır. KNT'lerin yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesi ile yüzeylerde oluşan fonksiyonel grupların sterik ve elektrostatik olarak birbirlerini itmesi karbon nanotüplerin matriks içerisindeki dağılımını iyileştirir (Zhu ve ark., 1999; Wang ve ark., 2006) Ayrıca fonksiyonel gruplar, matriks ile kovalent bağlar ile bağlanarak iyi bir ara yüzey yapışmasına ve etkin yük aktarımını sağlayabilirler.

KNT'lerin takviye elemanı olarak kullanıldığı birçok çalışmanın sonuçları arasında farklılıklar vardır (Alloui ve ark., 2002; Motozari ve ark., 2010; Lau ve Shi, 2002; Lau ve Hui, 2002). Bir çalışmada elastisite modülünün iki katına çıkarıldığı gösterilirken (Alloui ve ark., 2002), başka bir çalışmada ise azaldığı belirtilmiştir (Lau ve Hui, 2002). Ara yüzey kayma dayanımı ve TAKT içinde benzer sonuçlara literatürde rastlanabilir (Böger ve ark., 2008). Kompozit malzemelerin makroskobik özellikleri sadece fiber ve matriks tarafından belirlenmez. Bu iki bileşen arasındaki ara yüzey özellikleri de önemli rol oynar (Zhang, 2000). Kompozite uygulanan kuvvet fiber ve matriks arasındaki ara yüzeyden aktarılır, bu yüzden fiber/matriks ara yüzey kayma

dayanımı kompozitlerde tokluk ve dayanımı etkileyen önemli bir faktördür (Dirand ve ark., 1996). ÇCKNT'lerin ilavesi ile mekanik özelliklerin literatürde farklılık göstermesi, matriks, karbon nanotüp ve fiberler arasındaki karmaşık ilişkilerin bir göstergesi olabilir.

Sonuç olarak, KNT'lerin TAKT üzerine etkisi malzeme ve mekanik bilimleri açılarından daha detaylı incelenmesi gereken konulardan biridir. Üretim yönteminin etkisi, malzemelerin çeşitliliği, fonksiyonelleştirme, matriks özellikleri, cam fiber/matriks ara yüzey özellikleri ve TAKT'nun anlaşılmaya çalışılması bu tezin hedefleri olup, hibrit kompozitlerin farklı uygulamalar için nasıl tasarlanması gerektiği hususunda fikir vermeye çalışılacaktır.

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada nanokompozitlerin üretilmesi için kullanılan yöntemler (i) ÇCKNT'lerin cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanması (ii) ÇCKNT /epoksi karışımının hazırlanması (iii) epoksi veya ÇCKNT /epoksi karışımının kalıp üzerindeki cam fiber yığınları içerisine gönderilmesinden oluşmaktadır. KNT'lerin sahip oldukları büyük spesifik yüzey alanları nedeniyle epoksi reçine içersindeki dağılımı zorlaşmaktadır. Ayrıca, KNT'lerin ilavesi ile epoksi reçinelerin viskoziteleri artmakta ve fiber yığını içerisine gönderilen epoksi reçineler fiber yığınlarının sebep olduğu filtreleme etkisi nedeniyle üretim güçleşmektedir. İlaveten, cam fiber yüzeylerine KNT'lerin bağlanabilmesi için cam fiber yüzeylerinin organik çapraz bağlayıcılar ile kaplanması gerekmektedir. Bu bölümde, yukarıda bahsi geçen üretim süreçleri ve üretilen tabakalı hibrit kompozitlerin mekanik özellikleri ile TAKT'nun belirlenmesinde kullanılan test yöntemleri tanımlanmıştır.

3.1. Malzemeler

Bu çalışmada tercih edilen epoksi reçine ticari olarak bulunabilen ve Momentive firması tarafından sağlanmış olan MGS-L285 laminasyon reçinesidir. Bu reçine düşük viskoziteli ve iki fazlı olup (%80-90 diglisidil eter bisfenol A ve %10-20 alifatik diglisidil eter karışımı) kürleştiricisi ise yine Momentive firması tarafından sağlanan MGS-H285 (%70-90 sikloalifatik amin ve %10-30 polioksil alkil amin karışımı) dir. Kürleme işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilir ve jelleşme zamanı firmanın belirttiği oranlarda kullanıldığında (60:40) yaklaşık bir 30 dakikadır. Bu reçine VARTM yöntemi ile fiber takviyeli kompozitlerin üretiminde tercih edilen reçine grubundadır.

Tez çalışmasında kullanılan ÇCKNT'ler düşük maliyetleri ve epoksi reçineler içerisindeki homojen dağıtılabilirliğinin kolay olması sebebiyle tercih edilmiştir. ÇCKNT'ler NANOCYL firmasından tedarik edilmiş olup 50 nm dış çapta ve 10 ila 30 μm uzunluğundadır.

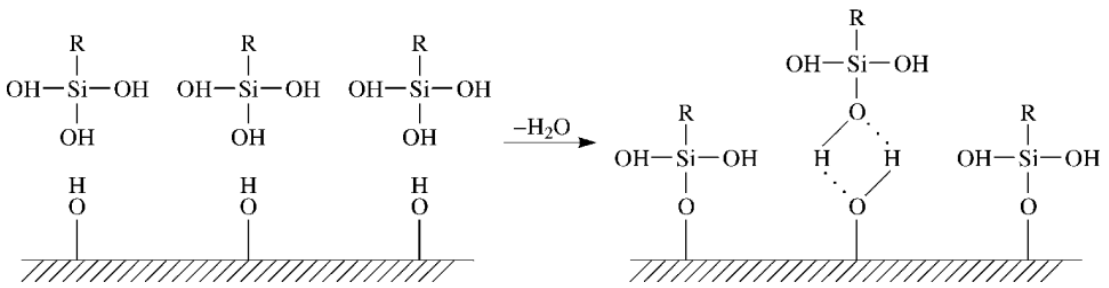
Örgü cam fiberler Metyx Telateks A.Ş. Türkiye' den temin edilmiş olup alana bağlı yoğunlukları 300 gr/m^2 'dir. Her bir filament 2400 adet fiberden meydana gelmiş olup tek bir fiber 14 μm 'dir.

KNT'lerin cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlanabilmesi için cam fiber yüzeylerinde 3-(Aminopropil)trietoksilan (APTES) organik çapraz bağlayıcı olarak kullanılmış ve APTES'ların hidrofobik amino uçlarının ÇCKNT'ler iler reaksiyonunda ise N,N'-Disiklohegzil karbodiimid (DCC) kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan diğer bütün reaktifler analitiktir ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

3.2. Cam Fiber Yüzeylerinin Fonksiyonelleştirilmesi

Cam fiber örgü kumaşlar yüzeylerindeki organik kalıntıların yakılarak giderilmesi için ilk olarak önceden 500ºC ısıtılmış kül fırınında bir saat bekletildi. Yakma işleminin ardından cam fiberler etil alkol banyosunda 15 dk süreyle etil alkol banyosuna koyuldu. Daha sonra, cam fiberler banyodan çıkarıldı ve oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Cam fiber yüzeylerinde aktif OH- gruplarını oluşturmak için cam fiberler 60 dk boyunca UV-O_3 banyosunda (Jelight 144AX-220 UV Ozon sistemi) işleme tabii tutuldu. Diğer yandan organik çapraz bağlayıcılar içeren çözelti hazırlandı. Bu çözeltinin hazırlanmasında saf su, asetik asit ve APTES kullanıldı. Yeterli miktarda saf su içerisine pH 4.0 oluncaya kadar asetik asit ilave edildi. Daha sonra bu karışım içerisine hacimce %2 APTES damlalar halinde katılarak karışım 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. UV-O_3 banyosundan çıkarılan cam fiberler ağırlıkça %2 APTES çözeltisi ile 15 dk boyunca yıkandı (Khan ve ark., 2011). Yıkama işleminde APTES çözeltisi pipet ile çekilerek elyafların üzerine boşaltıldı.

Cam fiberlerin APTES çözeltisi ile yıkanmasının ardından, cam fiberler önceden 100ºC ısıtılmış fırında 2 saat bekletildi. Bu işlem ile cam fiber yüzeyinde cam fiberler ile APTES arasında gerçekleşen reaksiyon şematik olarak Şekil 3.1.'de verilmiştir. Bu işlemlerin ardından cam elyafların KNT'ler ile kimyasal olarak bağlanması adımına geçildi.



Şekil 3.1. Cam fiber yüzeylerine organik çapraz bağlayıcıların bağlanırken gerçekleşen reaksiyonların şematik gösterimi, R=-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 (Park ve Jin, 2002)

3.3. KNT'lerin Fonksiyonelleştirilmesi

KNT'lerin yüzeylerinde fonksiyonel grupların oluşturulmasında kimyasal yöntem (asit ile yıkama) kullanıldı. Bu yönteme göre (Wepasnik ve ark., 2011) ilk olarak KNT'ler kümelenmiş halde bulundukları için etanol içerisinde bir saat boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. Bu işlem ile kimyasal fonksiyonelleştirmeden önce KNT'leri birbirinden mümkün olduğunca ayırarak fonksiyonelleştirme için daha fazla yüzey alanı elde edildi. Daha sonra, 10 μ çapta gözeneklere sahip filtre kâğıdından geçirilerek süzüldü ve 60ºC'de vakum etkisi altında kurutuldu. Bu işlemlerden sonra KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi işlemine geçildi. 250 mg $KMnO_4$, 200 mL 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi içinde çözüldü. Ayrı bir beherde 100 mg ÇCKNT, 200 mL 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 30 dk boyunca ultrasonik banyoda karıştırıldı. ÇCKNT/H_2SO_4 çözeltisi karıştırma işleminin ardından 150ºC' ye ısıtıldı ve $KMnO_4$ çözeltisi bu karışımın içerisine damlalar halinde ilave edildi. Sonuçta elde edilen ÇCKNT/$KMnO_4$ çözeltisi 300 dk boyunca 150ºC'de geri döngü altında ısıtıldı. Genel bir ısıtmalı geri döngü ünitesi Şekil 3.2.'de verilmiştir. Geri döngü altında ısıtma işleminin ardından karışım oda sıcaklığına soğutuldu ve çözelti içerisinde oluşan MnO_2 ürününü çözmek için karışıma 10 mL yoğunlaştırılmış HCl asit ilave edildi. Elde edilen karışım filtre kâğıdından geçirilerek 100ºC'de vakum altında kurutuldu.



Şekil 3.2. Tipik geri döngülü ısıtma ünitesi

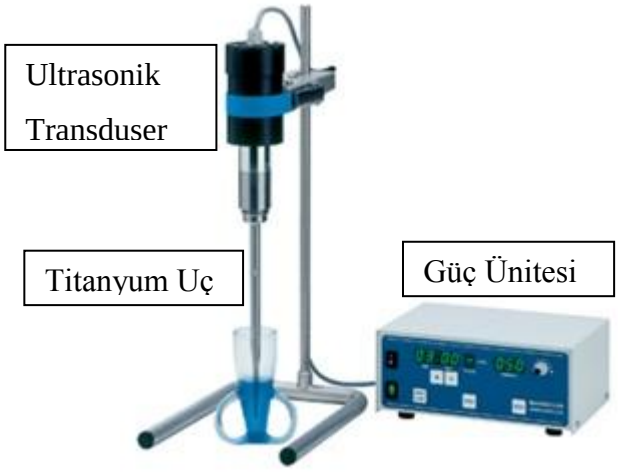
3.4. Cam Fiber Yüzeylerine Karbon Nanotüplerin Kimyasal Olarak Bağlanması

Cam fiber yüzeylerine KNT'lerin bağlanması işleminde daha önceden yüzeylerine APTES bağlanmış cam fiberler kullanıldı. Fonksiyonelleştirilmiş ÇCKNT'ler ağırlıkça 1:350 olacak şekilde etanol içerisinde katıldı. Karışım, homojen KNT dağılımı elde etmek amacıyla uçlu sonikasyon ile 5 dakika boyunca düşük frekanslarda (15 kHz) karıştırıldı. Karıştırma işlemi devam ederken DCC karışım içerisine ağırlıkça %2 olacak şekilde damlalar halinde ilave edildi. Karışım DCC ilavesinin ardından 5 dakika daha uçlu sonikasyon ile karıştırıldı. Sonikasyon işleminin ardından, karışım üretilecek numune ölçülerinde hazırlanan cam fiber tabakası üzerine püskürtüldü. Püskürtme işlemi sırasında püskürtme tabancasına gelen hava basıncı düşük değerlere ayarlanarak KNT'lerin cam fiber iplikçiklerinin içlerine doğru itilme olasılığı azaltıldı. Karışımın tamamı cam fiber tabaksının her iki yüzeyine de mümkün olduğunca homojen bir şekilde püskürtüldükten sonra cam fiber yüzeylerine KNT'lerin kimyasal olarak bağlanabilmesi için reaksiyonları başlatmak ve etanolü ortamdan uzaklaştırmak amacıyla cam fiberler önceden 120ºC'ye ısıtılmış fırında 12 saat boyunca bekletildi. Kurutma işleminin ardından, cam fiberlerinde kalan artık organiklerin

giderilmesi amacı ile cam fiberler 50ºC'ye ısıtılmış toluen çözeltisi ile yıkandı. Toluen çözeltisi ile yıkanan fiberler 100ºC'de 2 saat boyunca kurutuldu. Son olarak, kurutma işleminin ardından cam fiberler alüminyum folyolara sarılarak desikatörde kullanılacağı zamana kadar ortam şartlarından arındırılmış olarak korundu.

3.5. Epoksi Reçine İçerisine Karbon Nanotüplerin Katılması

Bu çalışmada, KNT'lerin epoksi içinde homojen bir şekilde dağıtılabilmesi için uçlu sonikasyon yöntemi tercih edilmiştir. İlk olarak, ÇCKNT/epoksi karışım oranının ağırlıkça %0,3 olması için uygun miktarda ÇCKNT ve epoksi reçine tartıldı. Epoksi reçine miktarı üretimi planlanan nanokompozit tabakanın hacimsel oranının istenilen değerde olması esasına dayanılarak hesaplandı. Daha sonra, karbon nanotüpler etil alkol içerisinde 2 dk uçlu sonikasyon (Şekil 3.3) ile dağıtıldı. Bu süspansiyon epoksi reçineye ilave edildi ve 10 dk daha uçlu sonikasyon ile karıştırıldı.



Şekil 3.3. Tez çalışmasında KNT'lerin çözelti ve epoksi reçine içerisinde dağıtılmasında kullanılan uçlu sonikatör

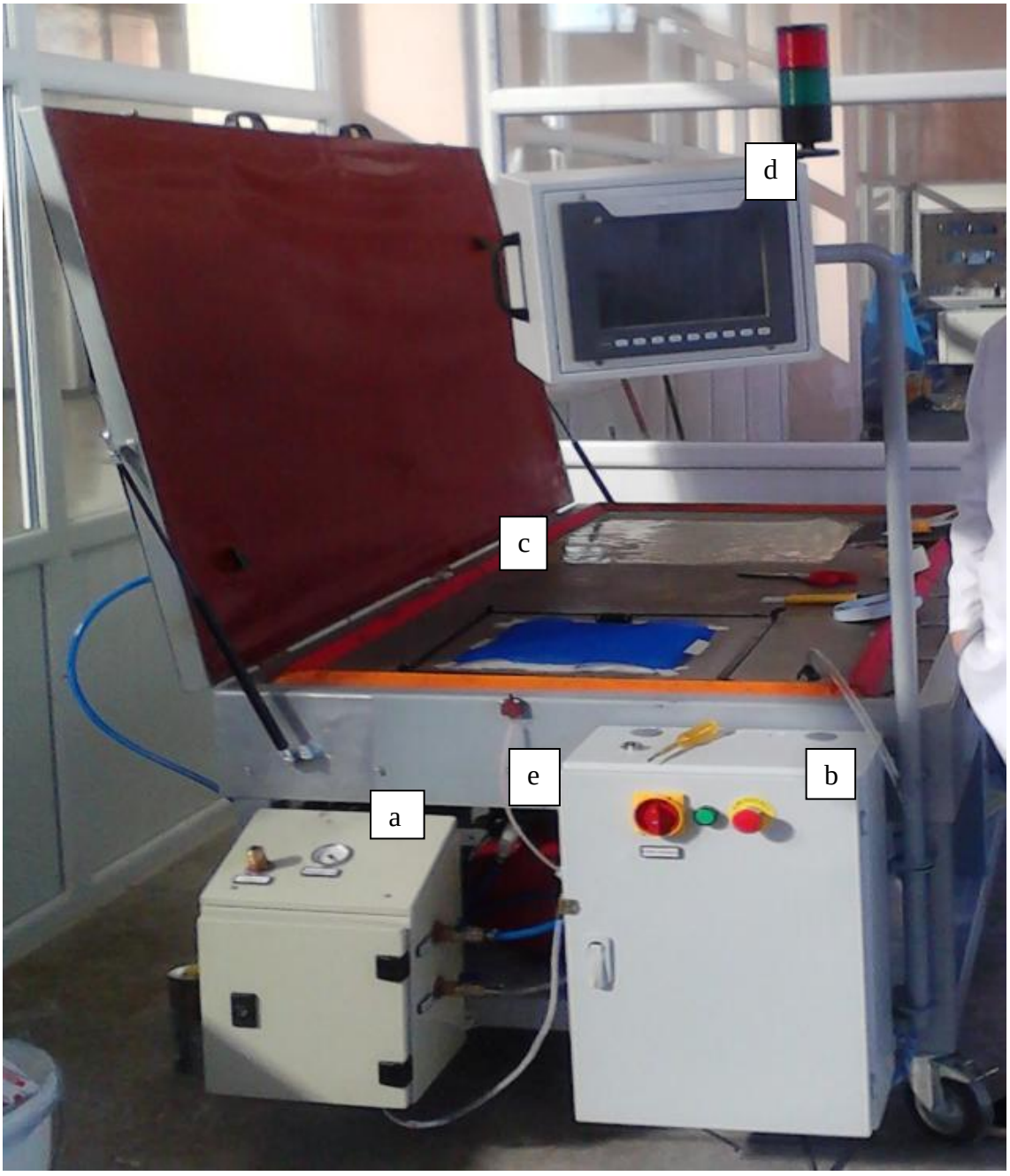
Sonikasyon sırasında, sonikasyon süresi ve sonikatör ucun epoksi reçine içersine ne kadar daldırıldığına bağlı olarak karbon nanotüplerin boyları kısalmakta ve karışımın sıcaklığı artmaktadır. Uçlu sonikasyonda, eğer sonikasyon süresi uzun ise (5 dk dan fazla), ucun karışım yüzeyinin hemen altına konumlandırılması karışım sıcaklığının kontrolü açısından önemlidir. Ancak karışımın sıcaklığının artması, epoksinin viskozitesini düşüreceği ve karışım içersine hapsolabilecek hava kabarcıklarını engellediği için kontrol edilebildiğinde istenilen bir durumdur. Bu çalışmada, sonikasyon süresi ortalama bir süre olan 10 dk seçilerek hem karbon nanotüplerin epoksi içerisinde etkin bir şekilde dağıtılması için yeterli süre verilmiş hem de sıcaklık artışı kontrol altında tutularak epoksi reçinenin viskozitesinin azalmasına imkân sağlanmıştır. Sonikasyon tamamlandığında karışım sıcaklığı yaklaşık 50ºC civarına ulaşmaktadır. Ortaya çıkan bu sıcaklık aynı zamanda etil alkolün buharlaşmasını sağlamıştır. Epoksi reçinenin sertleştiricisi katılmadan önce karışım sıcaklığı, beherin su banyosuna daldırılması ile oda sıcaklığına düşürülmüştür. Soğutma işlemi takribi 4 dk sürmektedir. KNT içermeyen numunelerin üretiminde kullanılan epoksi reçineler de aynı işlem süreçlerinden geçirilmiş ve böyle karşılaştırma yapılırken farklılıklar ortadan kaldırılmıştır.

3.6. Vakum Yardımlı Reçine Transferi Kalıplama Yöntemi ile Nanokompozit Levha Üretimi

KNT'lerin epoksi reçine içerisinde dağıtılması ve fonksiyonelleştirilerek ara yüzey bağlantısının iyileştirilmesi kadar ÇCKNT/epoksi karışımının cam fiber yığınları içerisine enjeksiyonu başarı bir şekilde hibrit nanokompozit üretebilmek için oldukça önemli bir adımdır.

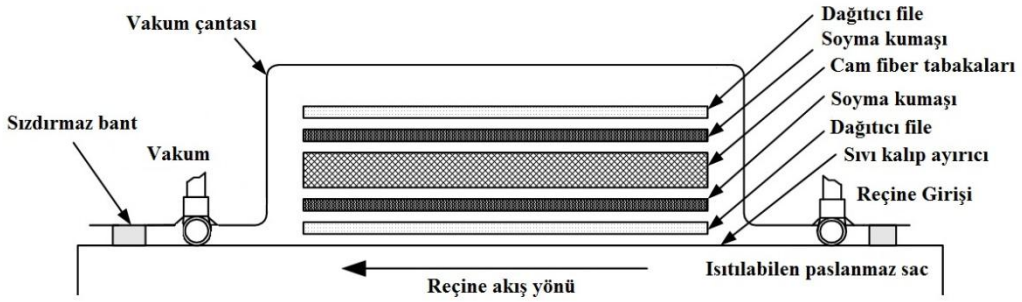
VARTM tabakalı kompozitlerin üretiminde son zamanlarda oldukça tercih edilen bir yöntemdir (Gören ve Ataş, 2008). Literatürde bu yöntem farklı adlar ile bulunabilir (Ragondet, 2005). Her biri birbirinden küçük farklılıklar ile ayrılsa da temelde kuru fiber yığının vakum etkisi altında sıvı reçine tarafından ıslatılmasıdır. VARTM yöntemi ucuz maliyeti, farklı büyüklüklerdeki kompozitlerin üretimine imkân vermesi nedeniyle tercih edilmektedir. Ayrıca, kompozit tabakaların içerdiği hava kabacığı hatalarını en aza indirir ve üretim tekniğinden kaynaklanan hurda oluşumunu

azaltır (Khattab, 2005). Bu bölümde VARTM yöntemi ile hibrit nanokompozit levhaların üretimi anlatılacaktır. Hibrit nanokompozit üretiminde kullanılan vakum infüzyon ünitesi Şekil 3.4.'te gösterilmiştir. Vakum infüzyon ünitesi basit olarak sıcaklığı ve vakum basıncı kontrol edilebilen paslanmaz çelik sac ve vakum pompasından oluşmaktadır.



Şekil 3.4. Hibrit nanokompozit üretiminde kullanılan sıcaklık ve basınç kontrollü VARTM ünitesi ve bileşenleri a)Sıcaklık ve basınç sensörleri panosu b) Elektrik kontrol paneli c) Sıcaklığı kontrol edilebilen çelik satıh d)Dokunmatik kontrol paneli e) Vakum pompası

Paslanmaz çelik sac üzerinde kalıplamanın yapılacağı bölge öncelikle kalıp temizleyicisi ile temizlendi. Temizlenen bölgeye kalıp ayırıcı sürüldü ve kalıp ayırıcının katılaşması için 10 dk beklendi. Kalıp ayırıcı katılaştıktan sonra üzerine dağıtıcı file ve soyma kumaşı serildi. Bu tabakaların üzerine, altı tabaka örgü cam kumaşı uygun ölçülerde kesilerek hazırlandı (üretilecek hibrit nanokompozit türüne göre saf veya karbon nanotüp kaplanmış cam elyaflar kullanıldı). Cam elyaf yığının üzerine tekrar soyma kumaşı ve dağıtıcı file serildi. Reçine enjeksiyonunun yapılacağı giriş ve vakum yapılacağı çıkış spiralleri yığınların etrafına yığın uzunluğunda kesilerek yerleştirildi. Son olarak vakum çantası oluşturularak cam elyaf yığını epoksi katılmasına hazır hale getirildi. Bu tabakalama işlemi şematik olarak Şekil 3.5.'da gösterilmektedir.



Şekil 3.5. VARTM üretim işleminde malzeme üretiminde kullanılan yardımcı bileşenlerin yerleşiminin şematik gösterimi (Gören ve Ataş, 2008)

Epoksi veya KNT/epoksi karışımı cam elyaf yığını içine gönderilmeden önce kürleştiricisi üretici firma tarafından belirlenen oranda katıldı ve 2 dk boyunca el ile karıştırıldı. Reçine enjeksiyonundan önce vakum torbası içindeki hava 0.8 bar vakum uygulanarak çekildi. Ayrıca, epoksi veya KNT/epoksi karışımının viskozitesini azaltmak için paslanmaz çelik sac ön ısıtma ile 50 ^{o}C' ye ısıtıldı. Fiber yığını, içindeki havanın tamamen boşaltılabilmesi için 5 dk vakum altında bekletildikten sonra vakum 0.3 bar' a düşürüldü. Daha sonra, emme girişi açılarak epoksi veya KNT/epoksi karışımı fiber yığını içersine gönderildi. Bu esnada vakumun 0.15 bar' a düşmesine izin verilmek suretiyle cam fiber tabakalarının rahatlamasına ve dolayısı ile tabakalar arasındaki mesafenin açılmasına imkân verilerek epoksi veya KNT/epoksi karışımının tabakalar

arasına nüfuziyetinin artması sağlandı. Epoksi veya KNT/epoksi karışımı 10 dk boyunca boşlukları doldurması için beklendi. Üretilen hibrit nanokompozit levha kademeli olarak 70^{o}C'de 1 saat ve 120^{o}C'de 4 saat kürlendi. Şekil 3.6.'de üretim aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 3.6. VARTM yöntemi ile nanokompozit üretimine ait üretim aşamaları (a) vakum torbalamadan önce fiber yığınları ve diğer bileşenlerin yerleşimi (b) ÇCKNT/Epoksi reçine karışımının fiber yığını içine infüzyonu

VARTM yöntemi ile dört farklı kompozit numunesi üretilmiştir. İlk tür numuneler kontrol numuneleri olup cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur. Bu numuneler E0GF0 olarak adlandırılmıştır. İkinci tür numunelerde yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır ve bu tür numuneler E1GF0 olarak adlandırılmıştır. Üçüncü tür numunelerde ise yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır ve bu numuneler E0GF1 olarak adlandırılmıştır. Dördüncü tür numunelerde ise KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır. Bu numunelerde E1GF1 olarak adlandırılmıştır. Çekme ve eğilme deneylerinde kullanılacak numuneler ile Mod I açılma deneylerinde kullanılacak numuneler ayrı ayrı üretilmiştir. Mod I açılma deneylerinde kullanılacak numuneler üretilirken 3. ve 4. cam fiber tabakaları arasına 13 μm kalınlığında politetrafloroetilen film serilmiş ve başlangıç çatlağı bu şekilde oluşturulmuştur. Numune boyutlarının büyük olmasından kaçınılarak KNT/epoksi karışımının cam fiberler tarafından filtrelenmesi etkisi azaltılmıştır.

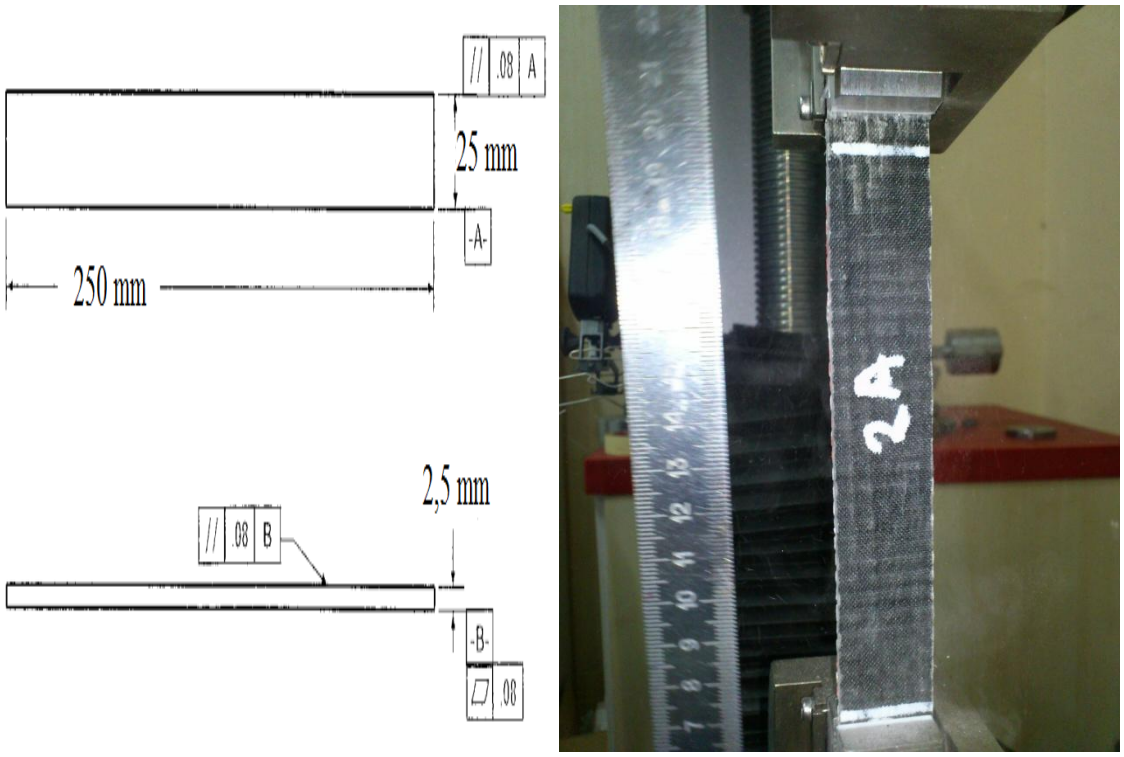
3.7. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

3.7.1. Çekme deneyleri

Bu çalışmada üretilen nanokompozitlerin tek eksenli çekme etkisi altındaki dayanım ve çekme elastisite modülünün bulunabilmesi için ASTM D 3039/D 3039M-00 standardına uygun olarak çekme deneyleri yapılmıştır. Çekme deneyleri Instron 3369 çekme cihazında gerçekleştirilmiş olup numunelerin uzamaları Instron 2630-105 ektansiyometre ile ölçülmüştür.

ASTM D 3039/D 3039M-00 standardı ile polimer matriksli kompozit malzemeler için malzeme özellikleri, araştırma ve geliştirme, kalite tayini, yapısal tasarım ve analizleri için çekme özellikleri bilgilerinin elde edilmesinde kullanılır. Polimer matriksli kompozitlerin çekme davranışlarını etkileyen faktörler; kompozit malzemenin bileşenleri, üretim yöntemi, tabakaların yönleri, numune hazırlama safhası, numunenin koşullandırılması, deneyin yapıldığı ortam şartları, numunenin uygun bağlanması ve konumu, deney hızı, sıcaklık, numunenin içerdiği boşluk miktarı, takviyenin hacimsel oranıdır.

Bu çalışmada, ASTM D 3039/D 3039M-00 standardına uygun olarak hazırlanan numunelerin genişlikleri 25 mm ve boyları ise 250 mm dir. Numunelerin kalınlıkları en az 2.5 mm olmak üzere değişkenlik göstermektedir. Çekme deneylerinde kullanılan numune boyutları Şekil 3.7'de verilmiştir. İlgili standartta belirtildiği üzere, örgü kumaş ile üretilen kompozitlerde çift taraflı zımpara kâğıdı kullanılarak hem numuneler korunmuş hem de tutucular ile numuneler arasındaki temas alanı arttırılarak numunelerin kayma olasılığı azaltılmıştır. Her bir numune türü için en az beş numune çekme deneyine maruz bırakılmıştır. Çekme deneylerinde çekme hızı ilgili standarda uygun olarak 2 mm/dk olacak şekilde çekme deneyleri yapılmıştır.



Şekil 3.7. Şematik olarak çekme numunelerinin boyutları (ASTM D 3039 standardından alınarak değiştirilerek kullanılmıştır.) ve tek eksenli çekme yüklemesine maruz bırakılmış bir tabakalı nanokompozit numunesi

Her bir numuneye uygulanan yük P ve yer değiştirme δ değerleri anlık olarak kayıt edilmiş ve numunelerin çekme dayanımları aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır;

$$\sigma_i = \frac{P_i}{A} \tag{3.1}$$

$$\sigma_{max} = \frac{P_{max}}{A} \tag{3.2}$$

Denklem 3.1.'de σ_i numunede i'inci kuvvet anında oluşan gerilmeyi (MPa), P_i uygulanan yükü (N), A ortalama kesit alanını (mm^2), P_{max} numunenin taşıyabildiği maksimum yükü (N) ve σ_{max} ise numunede oluşan maksimum gerilmeyi (MPa) göstermektedir.

Numuneye uygulanan yük nedeniyle yer değiştirmeye bağlı olarak numunenin şekil değişimi;

$$\varepsilon_i = \frac{\delta_i}{L_g} \tag{3.3}$$

Denklem 3.2.'de ε_i *i*'inci yer değiştirme noktasında oluşan şekil değiştirme miktarını (mm/mm), δ_i yer değişimini (mm), L_g ekstansometre gage uzunluğunu (mm) temsil etmektedir.

Çekme elastisite modülü ise;

$$E_f = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \tag{3.4}$$

Çekme elastisite modulünün hesaplanmasında kullanılan denklem 3.4.'te E_f çekme elastisite modulünü (MPa), $\Delta\sigma$ seçilmiş iki gerilme noktası arasındaki fark (MPa), $\Delta\varepsilon$ seçilmiş iki şekil değiştirme miktarı arasındaki farktır (normalde $\Delta\varepsilon=0.002$ alınır ve bu değerler arasındaki gerilme noktalarının farkı elastisite modulünün büyüklüğünü belirler).

Yukarıdaki denklemler kullanılarak elde edilen veriler sayısal hale getirilmiş veriler grafiklere dönüştürülerek birbirleri ile kıyaslanmıştır.

3.7.2. Eğilme deneyleri

Bu çalışmada üretilen melez kompozitlerin eğilme dayanımı özelliklerinin ve eğilme elastisite modülünün bulunabilmesi için ASTM D 7264/D 7264M-07 standardına uygun olarak üç noktadan eğilme deneyleri yapılmıştır. Eğilme deneyleri Instron 3369 çekme cihazında gerçekleştirilmiş olup numunelerin sehimleri Instron 2601-064 sehim sensörü ile ölçülmüştür.

Tabakalı kompozit malzemelerin eğilme özellikleri, numunenin hangi yüzeyinin basma gerilmesi etkisi altında olduğuna göre değişir. Her ne kadar tabakalı kompozitlerin simetrik olduğu belirtilse de, küçük değişiklikler tarafsız eksenin kaymasına neden olabilir ve tabakalı kompozitin asitmerik davranış sergilemesi söz konusu olabilir. Tabakalı kompozitlerde eğilme davranışı, kalınlığa, deney yapılan ortamın şartlarına ve deney hızına bağlı olarak değişebilir. Bu bağlamda her numune için yukarıda belirtilen şartların aynı olması elde edilecek deney bilgilerinin uyumu açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, ASTM D 7264/D 7264M-07 standardına uygun olarak hazırlanan numunlerin genişlikleri 13 mm olup kalınlık/mesnetler arası açıklık oranı 1/32 olarak alınmıştır: Şekil 3.8.'da eğilme numunelerin boyutları şematik olarak

verilmiştir. Ayrıca numunelerin boyu mesnetler arası açıklığın %20 kadar daha uzundur. Her numune türü için en az 5 numune eğilmeye maruz bırakılmıştır.

Her bir numuneye uygulanan yük P ve sehim δ değerleri anlık olarak kayıt edilmiş ve numunelerin eğilme dayanımları aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır;

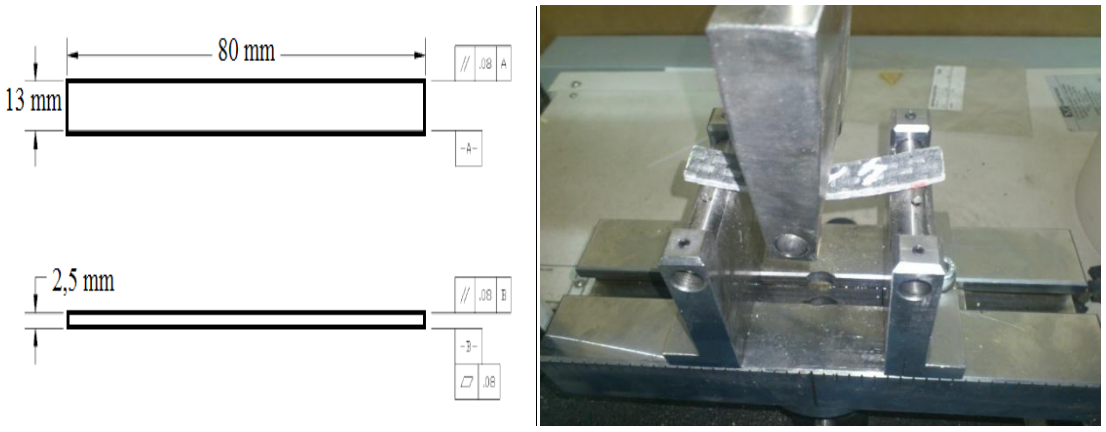
$$\sigma_{max} = \frac{3P_{max}L}{2bh^2} \tag{3.5}$$

Denklem 3.5.'te σ numunenin orta noktasında dış yüzeyde oluşan gerilmeyi (MPa), P uygulanan yükü (N), L mesnetler arası açıklığı (mm), b numunenin genişliğini (mm) ve h ise numune kalınlığını (mm) göstermektedir.

Numunenin orta noktasında dış yüzeyinin şekil değişimi ise aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır;

$$\varepsilon = \frac{6\delta h}{L^2} \tag{3.6}$$

Denklem 3.6.'da ε dış yüzeyde oluşan en büyük şekil değiştirme miktarını (mm/mm), δ orta noktadaki sehimi (mm), L mesnetler arası açıklığı (mm) ve h ise numune kalınlığını (mm) temsil etmektedir.



Şekil 3.8. Şematik olarak eğilme numunelerinin boyutları (ASTM D 7264 standardından alınarak değiştirilerek kullanılmıştır.) ve üç noktadan eğilme yüklemesine maruz bırakılmış bir tabakalı nanokompozit numunesi

Eğilme elastisite modülü ise;

$$E_f = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \tag{3.7}$$

Eğilme elastisite modulünün hesaplanmasında kullanılan denklem 3.7.'da E_f eğilme elastisite modulünü (MPa), $\Delta\sigma$ seçilmiş iki gerilme noktası arasındaki fark (MPa), $\Delta\varepsilon$ seçilmiş iki şekil değiştirme miktarı arasındaki farktır (normalde $\Delta\varepsilon=0.002$ alınır ve bu değerler arasındaki gerilme noktalarının farkı elastisite modulünün büyüklüğünü belirler.)

Yukarıdaki denklemler kullanılarak elde edilen veriler sayısal hale getirilmiş veriler grafiklere dönüştürülerek birbirleri ile kıyaslanmıştır.

3.7.3. Mod I tabaklar arası kırılma için çift ankastre kiriş deneyleri

Bir kompozitin tabakalar arası bölgenin dayanımı hakkında fikir sahibi olabilmek için iki temel yaklaşım kullanılır. Diğerine göre daha basit olan yaklaşıma göre, ara yüzey ayrılmasının meydana gelebilmesi için kritik bir gerilme değerine ulaşılması gerekir. Bu gerilme, çatlak düzlemine dik olarak uygulanan normal gerilme (Mod I çatlak açılması) veya çatlak yüzeylerine paralel olarak uygulanabilen kayma gerilmesi (Mod II, kayma) olabilir. Mod I'de veya açılma modunda, çatlak yüzeylerinin yer değiştirme doğrultusu çatlak düzlemine diktir ve çatlak açılmaya çalışılır. Mod II de ya da kayma modunda, çatlak yüzeyleri çatlak düzemline paralel olacak şekilde birbiri üzerinden kayar. Pratikte, bu iki mod aynı anda ortaya çıkarak karışık mod yükleme durumunu ortaya çıkarabilir.

Tabaka ayrılması, kırılma mekaniği prensipleri kullanılarak kritik şekil değiştirme enerjisi boşalma hızı kriteri kullanılarak değerlendirilebilinir. Tabakalı bir kompozit malzemenin tabakalar arası kırılma tokluğu, tabaka ayrılmasına neden olan çatlağın yayılması için harcanan enerjinin bir ölçüsü olup tabakalı kompozitler için temel tasarım parametrelerinin en önemlilerindendir. Kompozitlerde Mod I durumundaki kırılma tokluğu, matriksin ve matriks ile fiber arasındaki bölgenin deformasyonu ve kırılma davranışı hakkında önemli fikir sahibi olunmasını sağlar (Davies ve ark., 1989; Palley, 1990; Zulkifli, 2009).

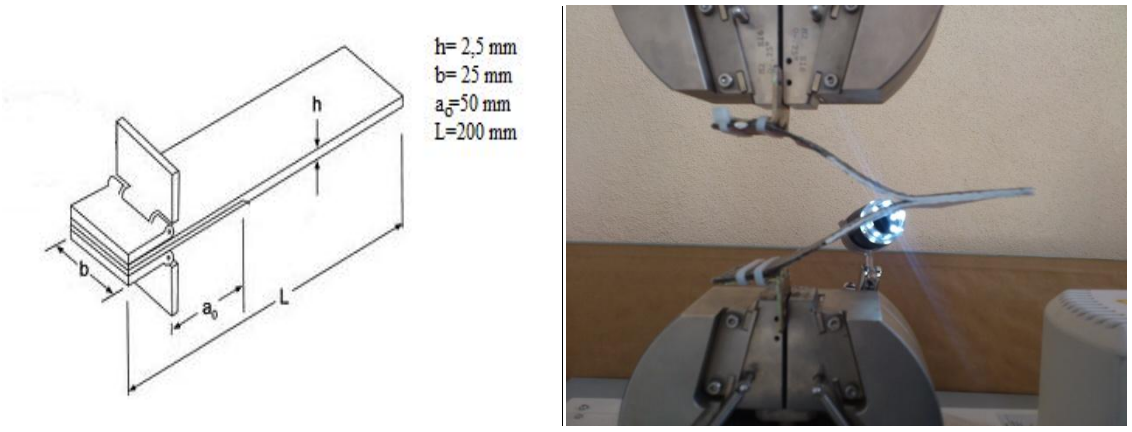
Bu çalışmada üretilen melez kompozit malzemelerin tabakalar arası kırılma tokluğu değerlerinin belirlenmesi için ASTM D 5528-1 standardı referans alınarak çift ankastre kiriş (ÇAK) numuneler kullanılarak Mod I durumu için şekil değiştirme enerjisi boşalma hızı (G_I) değerleri hesaplanmıştır. G, sabit yer değiştirme durumunda iki tabaka arasındaki çatlağın ilerlemesi sırasında sabit genişlikli bir numunedeki enerji kaybı olarak tanımlanır.

Tabakalı kompozitlerin, tabakalar arası ayrılma hasarı ile kırılmaya meyilli oluşu en büyük zayıflıklarıdır. Tabakalı kompozit malzemelerin tabakalar arası kırılmaya karşı gösterecekleri direnç hakkında bilgi sahibi olmak, yeni tabakalı kompozitlerin geliştirilmesi veya tercih edilmesi açısından önemlidir. Ayrıca, Mod I tabakalar arası kırılma tokluğunun numune geometrisinden bağımsız olarak ölçülebilmesi, tabakalı kompozitler için yapılacak hasar toleransı analizlerinde tasarım limitlerinin belirlenmesi açısından da önem arz etmektedir. Bu deney ile fiber yüzeylerinde yapılan iyileştirmelerin, bölgesel olarak fiber hacimsel oranındaki değişmelerin, işlem ve çevresel faktörlerin G_{IC} üzerine etkileri sayısal olarak saptanabilir, farklı kombinasyonlar ile üretilmiş tabakalı kompozitlerde G_{IC}'nin değişimi belirlenebilir veya kompozit hasar toleransı ve kararlılık analizleri için tabaklar arası ayrılma hasar kriteri geliştirilebilir.

ÇAK deneyleri oda sıcaklığında Instron 3369 hidrolik masa üstü test ünitesinde gerçekleştirildi. Yük ölçümleri için 222.5±0.05 N hassasiyetli yük hücresi kullanıldı. P, δ ve a parametreleri sırasıyla anlık kuvvet, anlık yer değiştirme ve tabakalar arası ayrılma uzunluğudur. Çatlak ilerleyişi, yaklaşık 20X büyütmeli ve odaklandığı çatlak ucuna ait anlık görüntüyü bağlı olduğu bilgisayara kaydedebilen elektro-optik mikroskop ile izlenmiştir. Deneyler sabit yer değiştirme hızında yapılmış ve yer değiştirme hızı 4 mm/dk olarak seçilmiştir. Kararlı çatlak ilerlemelerinde çatlak uzunluğu her 1 mm artışta, kararsız ilerlemelerde ise çatlağın başlangıç ve bitiş noktaları saptanarak kayıt edilmiştir. Başlangıç çatlağı oluşturmak için sistem sabit hızla yüklenmiş ve başlangıç çatlağı oluştuğunda çatlak uzunluğu kayıt edildikten sonra sistemdeki yük 10 mm/dk ile geri boşaltılmıştır. Daha sonra sistem yine sabit hızla yüklenmiş ve çatlak uzunluğu başlangıç çatlağından sonra en az 50 mm büyüyene kadar yükleme kesintiye uğratılmadan deney sürdürülmüştür.

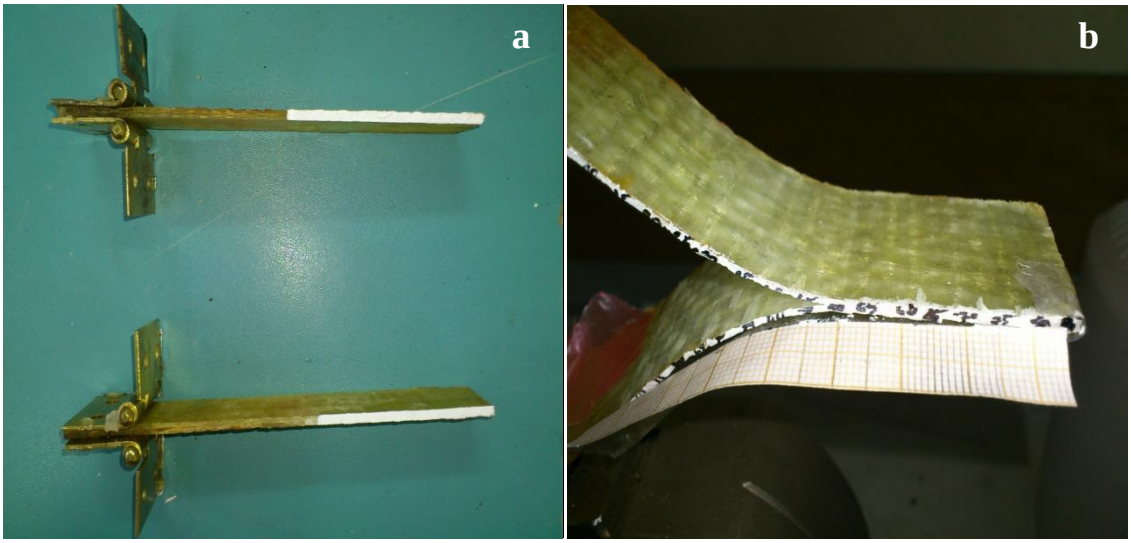
ÇAK hazırlanırken, üretime geçmeden önce uygun uzunlukta ve genişlikte kesilen 13 μm kalınlığındaki yapışmaz politetrafloroetilen film tabakası başlangıç çatlağını oluşturmak üzere orta tabakaya serilmiştir. Böylece orta tabakaların belirli bir

uzunluk boyunca birbirine yapışması engellenmiştir. İki parçalı kantilever kiriş deneylerinde kullanılan numunelerin boyutları en az 200x25x2,5 mm olup her numunenin genişlik ve kalınlık değerleri üç farklı noktadan okunarak kayıt edilmiştir. Deneylerde kullanılan çift ankastre kiriş numuneleri ve boyutları şematik olarak Şekil 3.9'da verilmiştir. Her bir numune türü için en az 5 numune aynı şartlarda deneye tabi tutulmuştur. Numunelere yükün uygulanabilme için numunelerin yapışmaz film yayılmış tarafına iki adet menteşe yapıştırılmıştır. Menteşeler metal olup genişlikleri 25 mm dir. Menteşeler melez kompozit yüzeylerine yapıştırılmadan önce, yapıştırılacak yüzeyleri aseton ve takiben etil alkol ile silinmiştir. Numunelerin yapışma yüzeyleri ise ilk olarak ince zımpara kâğıdı ile zımparalanmış daha sonra aseton ile temizlenerek artık parçacıklar mümkün olduğunca giderilmiştir. Yüzey hazırlama işlemlerinin hemen ardından, menteşelerin ve numunelerin yapışma yüzeylerine epoksi sürülerek yapıştırılmıştır. Menteşeler yapıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve kurutma esnasında kayma olmaması için plastik kelepçeler ile numuneye sabitlenmiştir. Oda sıcaklığında kurutulan numuneler son olarak 100 ^{o}C tavlanmıştır. Mod I kırılma testine maruz bırakılan numunelerin görüntüsüŞekil 3.10.'de verilmiştir.



Şekil 3.9. Mod I tabaklar arası kırılma tokluğunun bulunması deneylerinde kullanılan çift ankastre kiriş numunelerinin şematik olarak boyutları (ASTM D 5528 standardından alınıp değiştirilerek kullanılmıştır.) ve Mod I açılma modu yüklemesine maruz bırakılmıl bir tabakalı nanokompozit çift ankastre kiriş numunesi

Şekil değiştirme enerjisinin hesaplanmasında ASTM 5528-01 standardında üç farklı yöntem önerilmektedir. Bunlar uyarlanmış kiriş teorisi (MKT), kompliyans kalibrasyon yöntemi (KK) ve uyarlanmış kompliyans kalibrasyon yöntemidir (MKK). Bu üç yöntemin birbiri üzerine açık bir üstünlüğü yoktur. Çünkü üç yöntemde de bulunan sonuçlar birbirine çok yakındır. Ancak MKT numunelerin %80'inde daha uyumlu sonuçlar verdiği bilinmektedir. Bu yüzden G_{IC} hesaplamalarında bu yöntem tavsiye edilmektedir. Alan yöntemi başlangıç G_{IC} değerlerinin hesaplanmasında kullanılamadığı için tavsiye edilmemektedir.



Şekil 3.10. Mod I tabakalar arası kırılma tokluğu deneyleri a) Deneylerde kullanılan ÇAK numuneleri b) Yükleme esansında çatlak ilerlemesi

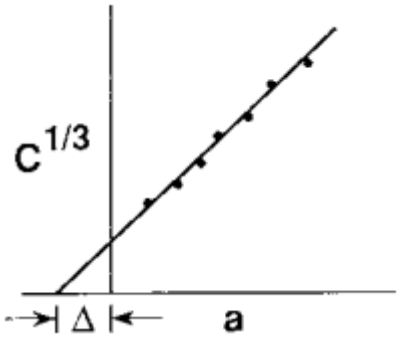
3.7.3.1. Modifiye edilmiş Kiriş Teoremi

Kiriş teoreminin ÇAK numunlere mükemmel uygulanması ile elde edilen şekil değiştirme enerji boşalma hızı ifadesi şöyledir;

$$G_{IC} = \frac{3P\delta}{2ba} \tag{3.8}$$

Denklem 3.8'de P yük, δ yer değiştirme, b numune genişliği ve a ise çatlak uzunluğudur.

Pratikte denklem 3.8 ile hesaplanan G_I değerleri olması gerekenin üzerinde değerler almaktadır. Bunu önleyebilmenin yolu, çatlak uzunluğunun olduğundan daha büyük alınmasıdır. Normalleştirilmiş çatlak boyu, a+IΔI, deneysel olarak komliyans değerlerinin küpkökü ($C^{1/3}$) ile çatlak uzunluğu arasındaki ilişkiden bulunabilir (Şekil 3.11.). Kompliyans anlık yer değiştirme değerinin anlık yüke oranıdır , δ/P.



Şekil 3.11. Normalleştirilmiş çatlak uzunluğunda kullanılan IΔI değerlerinin bulunması (ASTM D 5528 standardı)

IΔI değeri bulunduktan sonra Mod I tabakalar arası kırılma tokluğu denklem 3.9 ile hesaplanır;

$$G_I = \frac{3P\delta}{2b(a+\mathrm{I}\Delta\mathrm{I})} \tag{3.9}$$

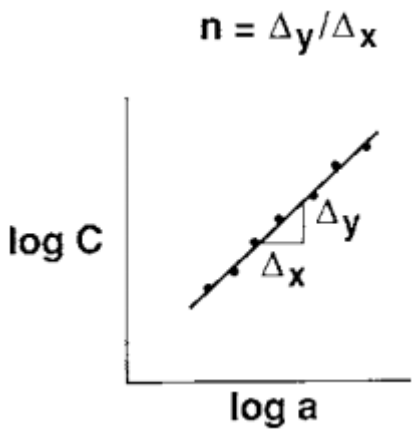
Bu yöntem ayrıca elastisite modülünün de hesaplamasında kullanılabilir;

$$E_f = \frac{64(a+\mathrm{I}\Delta\mathrm{I})^3\mathrm{P}}{\delta b h^3} \quad (3.10)$$

Hesaplanan E_{if} değerleri çatlak uzunluğundan bağımsız olmalıdır. Ancak fiber köprülenmesi E_{if} değerlerinde artışa neden olabilir.

3.7.3.2. Kompliyans kalibrasyon yöntemi

KK yönteminde ilk olarak her çatlak ilerlemesine karşılık *log C* değerleri *log a* değerleri belirlenir ve şekildeki gibi *log C- log a* grafiği çizilir. Grafikte *log C-log a* noktalarına doğru uydurulur ve doğru denkleminde iki belirli nokta arasında doğru eğimi hesaplanır (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. *log C-log a* grafiğinden *n* değerinin belirlenmesi

Uydurulan doğrunun eğimini (n) kullanılarak Mod I tabakalar arası kırılma tokluğu denklem 3.11 ile hesaplanır;

$$G_I = \frac{nP\delta}{2ba} \quad (3.11)$$

3.7.3.3. Modifiye edilmiş kompliyans kalibrasyon yöntemi

MKK ile tabakalar arası kırılma tokluğunun hesaplanmasında ilk olarak çatlak uzunluğunun numune kalınlına bölünmesi ile elde edilen değerler ile *a/h*, komliyans değerlerinin küpkökü ($C^{1/3}$) değerlerinin oluşturduğu grafikte, *a/h*- $C^{1/3}$ değerlerine doğru uydurulur. Doğrunun eğimi A_1 dir. Bu değer kullanılarak Mod I tabakalar arası kırılma tokluğu denklem 3.12 ile hesaplanır;

$$G_I = \frac{3P^2C^{2/3}}{2A_1bh} \tag{3.12}$$

Bu çalışmada her bir numune için üç yöntem kullanılarak Mod I tabakalar arası kırılma tokluğu değerleri hesaplanmış ve birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

3.8. Yüzey Analizi Teknikleri

3.8.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopi ölçümleri

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0.75 μm ile 1000 μm arasında kalan bölgeye infrared bölgesi adı verilir. İnfrared bölgesini, yakın (0.75 μm-2.5 μm), orta (2.5 μm—15 μm) ve uzak (15 μm—1000 μm) infrared olarak üçe ayırılır. Infrared absorbsiyon spektroskopisine titreşim spektroskopiside denilir. Bunun sebebi infrared ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmasıdır. Çünkü infrared ışıması UV ve görünür bölge ışıması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Soğurulma, moleküldeki bağların titreşimi ve dönüşleri için gerekli miktarda dalga enerjisinin, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden gönderilmesiyle gerçekleşir.

Spektroskopik yöntemlerde ışıma şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak alınırken FT-IR' da zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Yani elde edilen spektrum zaman tabanlıdır. Işık kaynağından yayılan IR ışıması bir dalgaboyu ayırıcısından geçmeden örnek ile etkileşir. Böylece cihazın spektrum tarama hızında çok büyük bir düşüş olur.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Örneğin bulunduğu forma göre örnek hazırlama farklıdır. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır. IR spekturumunda 3600-1200 cm^{-1} arasını kapsayan bölge foksiyonel grup bölgesi, 1200-600 cm^{-1} arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı bir atlas bulunmaktadır. Alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlarlada karşılaştırılabilir.

ÇCKNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi, cam fiberlerin fonksiyonelleştirilmesi ve cam fiber yüzeylerine KNT'lerin kimyasal olarak bağlanması FT-IR analizleri ile incelendi. FT-IR analizlerinde Perkin Elmer 1725 FT-IR spektrofotometresi kullanıldı. Numunelere ait FT-IR spektrumları azaltılmış toplam reflektans (ATR) tekniği ile kaydedildi. Her numune 550-4000 cm^{-1} aralığında ve 2 cm^{-1} çözünürlükte incelendi. ATR yüzeyi numune ölçümü alınmadan önce etil alkol ile dikkatlice temizlendi ve ölçümler temizleme işleminin ardından gerçekleştirildi.

3.8.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntü analizleri

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ısınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği (depth of focus) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Örneğin 1000X büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 0.1 μm iken taramalı elektron mikroskobunun odak derinliği 30 μm'dir. Günümüzde modern taramalı elektron mikroskoplarının ayırım gücü 0.05 nm'ye kadar inmiştir. Büyütme miktarı ise 5X-300000X arasında değişmektedir.

Cam fiberlerin yüzeylerindeki organik çapraz bağlayıcılar ve ÇCKNT'lerin morfolojik incelemeleri SEM görüntüleme (ZEISS Evo LS 10) ile incelenmiştir. Çekme ve ÇAK numunelerinin kırılma yüzeyleri yine SEM analizleri ile görüntülenmiştir. SEM numunelerin yüzeyleri, görüntülemeden önce, şarj etkisini azaltmak için metalik altın ile 5-8 nm kalınlığında sputter kaplama (Cressington Auto 108) ile kaplanmıştır.

4. ARAŞTIRMA VERİLERİ VE TARTIŞMA

Bu bölümde ilk olarak cam fiber yüzeylerine KNT'lerin kimyasal olarak bağlanması sırasında gerçekleştirilen deneysel aşamalarda cam fiber, KNT ve ikisinin bir araya gelmesi ile oluşan sistemde meydana gelen kimyasal değişimler ve etkileşimler FT-IR analizleri ile incelenmiştir. Cam fiberlerin yüzeylerine organik çapraz bağlayıcıların bağlanması, KNT'lerin kimyasal olarak fonksiyonelleştirilmesi ve fonksiyonelleştirilmiş KNT'ler ile yüzeylerine organik çapraz bağlayıcılar bağlanmış cam fiberler arasındaki kimyasal etkileşimler dikkate alınarak elde edilen FT-IR spektrumları yorumlanmıştır. Ayrıca cam fiber yüzeylerine KNT'lerin kimyasal olarak bağlanması aşamalarına ait yüzey morfolojilerindeki değişimler ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

Vakum infüzyon yöntemi ile üretilen nanokompozitlerin çekme veeğilme denylerinden elde edilen sonuçlar grafikler haline verilniş ve tartışılmıştır. Çekme deneyleri sonucunda kırılan numunelerin kırılma yüzeyleri incelenerek deneylerde elde edilen sonuçlar ile ilişkilendirilmiştir. Son olarak üretilen nanokompozitlerin Mod I (açılma modu) tabakalar arası kırılma tokluğu deneylerinde elde edilen sonuçlar verilmiştir. Kırılma tokluğu deneylerinden elde edilen kırılma yüzeyleri morfolojik olarak incelenerek tabakalar arası kırılma tokluğuna etki eden faktörler tartışılmıştır.

4.1. Cam Fiber Yüzeylerine Karbon Nanotüplerinlerin Kimyasal Olarak Bağlanma Aşamaları

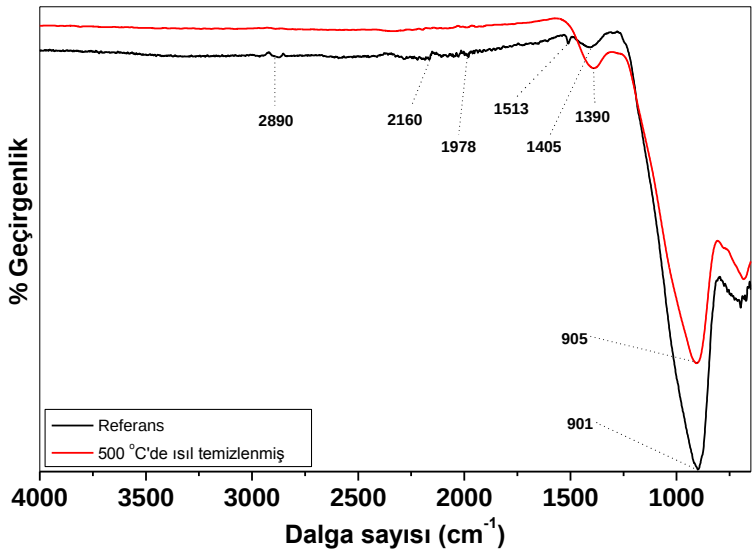
Cam fiber yüzeylerine KNT'lerin kimyasal olarak bağlanabilmesi için daha önce bölüm 3.2 ve 3.3'te bahsedildiği gibi hem cam fiberlerin yüzeylerinde hem de KNT'lerin yüzeylerinde bazı fonksiyonelleştirme işlemleri gerçekleştirildi. Bu kimyasal işlemler sırasında cam fiber ve KNT'lerin yüzeylerinde meydana gelen kimyasal değişiklikler ile, cam fiberler ve KNT'lerin kimyasal olarak etkileşmesi sırasında meydana gelen reaksiyonlar bu bölümde açıklanmıştır.

4.1.1. Cam fiberlerin ısıl temizlenmesi

Cam fiber yüzeylerine organik çapraz bağlayıcılar bağlanmadan önce cam fiber yüzeylerine üretici firma tarafından herhangi bir yüzey işlemi uygulanmış ise bu yüzey işleminin ortadan kaldırılması için cam fiberler 500 C'ye ısıtılmış fırında 60 dk

bekletildi. Cam fiberlerin ısıl temizlenmesi işleminden önceki ve sonraki FT-IR spektrumları alınarak karşılaştırıldı (Şekil 4.1).

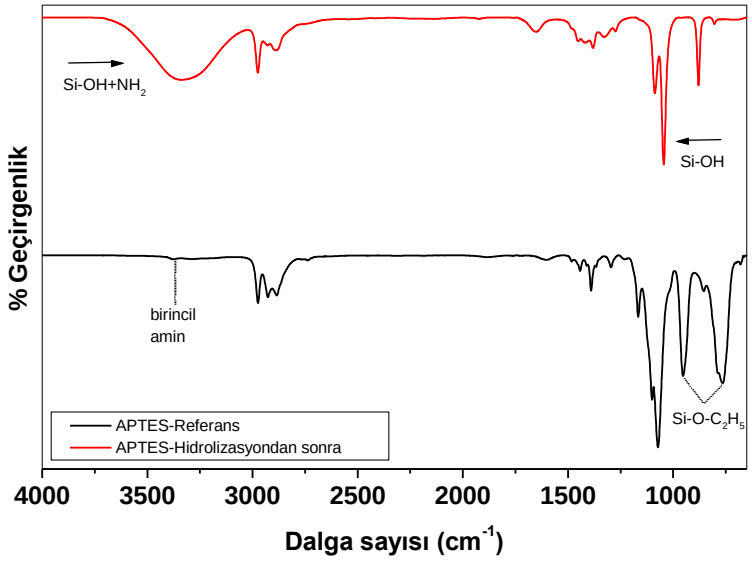
Şekil 4.1.'de cam fiberlerin 500 ^{o}C' kül fırınında ısıl temizlenmesinden önce ve sonra elde edilen FT-IR spektrumları görülmektedir. Isı ile cam fiberlerin yüzeylerindeki organik kaplamaların temizlenmesi sonucunda 2890, 2160, 1978 ve 1513 cm^{-1} pikleri kalsine edilmiş cam fiberlere ait spektrumda gözlenememektedir. Bu piklerden 2890 cm^{-1} C-H gerilme titreşimlerine atfedilir ve cam fiberin üzerinde organik bir kaplama olduğunun kanıtıdır. 2160, 1978 ve 1513 cm^{-1} pikleri ise Si-H gerilme titreşimlerine atfedilir (Ti ve ark., 1987; D'Agustino, 2005). 1405 cm^{-1} piki ise Si-CH_2 eğilme titreşimlerini göstermektedir (Xu ve ark, 2007) ve ısıl temizleme işleminden sonra 1390-cm^{-1}'e kaymıştır. 901 cm^{-1} piki ise tipik Si-O-Si gerilme titreşimi piki olup kalsinasyon işleminden sonra 905 cm^{-1}'e kaymıştır. Isıl temizleme işlemi sonucu FT-IR spektrumdaki bu değişiklikler cam fiberlerin yüzeylerindeki organiklerin yandığını göstermektedir. Cam fiberlerin ısıl temizleme işleminin ardından, yüzeylerinde kalan organik artıklar etanol ile yıkanarak giderilmiştir.



Şekil 4.1. Cam fiber yüzeylerinde organik maddelerin ısıl temizlenmesi işleminin cam fiber yüzeylerinde neden olduğu kimyasal değişikleri gösteren FT-IR spektrumları

4.1.2. 3-aminopropiltrietoksisilan'ın hidrolizasyonu

Şekil 4.2.'de APTES'in hidrolizasyonundan önceki ve sonraki FT-IR spektrumlarını görülmektedir. Hidrolizden önce 3374 cm^{-1} civarında görülen pikler birincil aminlere atfedilir. 953 ve 763 cm^{-1} civarında görülen pikler ise APTES'in Si-OC_2H_5 fonksiyonel grubunu temsil etmektedir. Hidrolizden sonra 3330 cm^{-1} civarındaki geniş pik Si-OH gruplarını temsil ederken aynı zamanda APTES'in N-H amin pikleri ile çakışmıştır (Jang, 1996; Park ve ark., 2000)

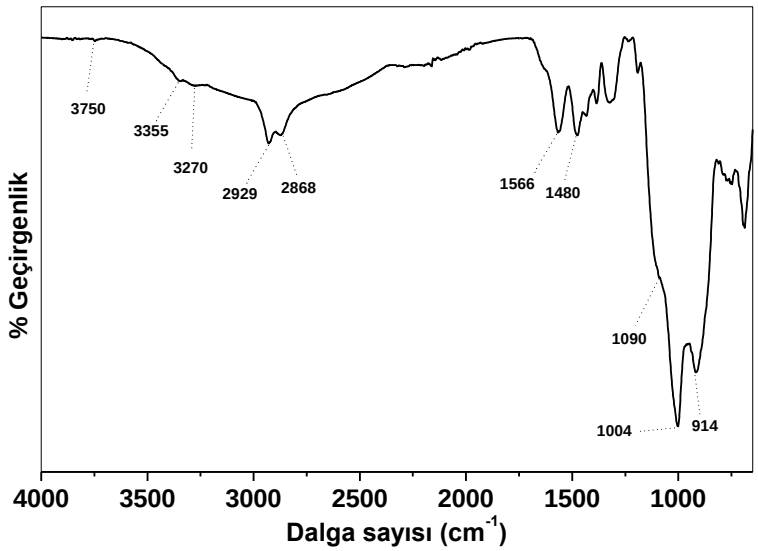


Şekil 4.2. APTES'in hidrolizasyondan önceki ve sonraki FTIR spektrumları

4.1.3. Cam fiber yüzeylerinin aktivasyonu

Şekil 4.3.'te cam fiberlerin APTES ile silanizasyonunu gösteren FT-IR spektrumu görülmektedir. Kalsine edilmiş cam fiberler yüzeylerinde organik çapraz bağlayıcıların bağlanabileceği fonksiyonel OH^- gruplarının oluşturulabilmesi için UV-O_3 banyosunda bekletilmiş ve ardından APTES ile kaplanmıştır. Şekilde görüldüğü gibi 1004 ve 914 cm^{-1} bantları yüksek absorbans şiddetlerine sahip olup Si-O-Si etkileşimini göstermektedir. Bu bantlar hidrolize olmuş APTES'in cam fiber yüzeyine kovalent bağlar ile bağlandığını göstermektedir. Organo-silanların cam fiber yüzeyine kovalent bağlar ile bağlanırken gelişen reaksiyonlar Şekil 2.3'te verilmiştir. Si-O-Si bantlarından daha küçük frekanslarda ortaya çıkan (> 900 cm^{-1}) bantlar C-H

deformasyon ve eğilme titreşimlerine atfedilebilir. 1090 cm^{-1}'de görülen omuz kimyasal olarak adsorbe edilen APTES'e ait (Si-O-Si) asimetrik ve simetrik gerilme bantlarına atfedilmektedir (Weigel ve Kellner, 1989). Bu bantların varlığı APTES'in cam fiber yüzeyine etkin bir şekilde kaplandığını göstermektedir. Ayrıca 1566 ve 1480 cm^{-1} bantları APTES'in serbest amino uçlarının hidrojen bağları ile serbest silanoller ile etkileştiğini göstermektedir (Weigel ve Kellner, 1989). Amino uçları KNT'lerin bağlanacağı uçlar olacağı için bu bantların KNT'lerin bağlanmasından sonraki değişimi oldukça önemlidir. 2929 ve 2868 cm^{-1} bantları ise CH_3 ve CH_2 gerilme bantlarını göstermektedir (Benito, 1996). Ayrıca, bu bantların şiddetli olması cam fiber yüzeyine bağlanan APTES miktarının yüksek olduğunu göstermektedir (Benito, 1996). FT-IR spektrumunun yüksek frekanslı bölgesi olan 3000-3500 cm^{-1} bölgesindeki 3355 ve 3270 cm^{-1} geniş bantları asimetrik ve simetrik alifatik N-H gerilme titreşimlerine (birincil amin) atfedilir (Benito, 1996). 3750 cm^{-1} civarındaki küçük bantlar globular silanol gruplarına atfedilir (van der Voort, 1991; Benito, 1996) ve cam elyaf yüzeyindeki OH^- gruplarıyla aktivasyonun arttığını göstermektedir.

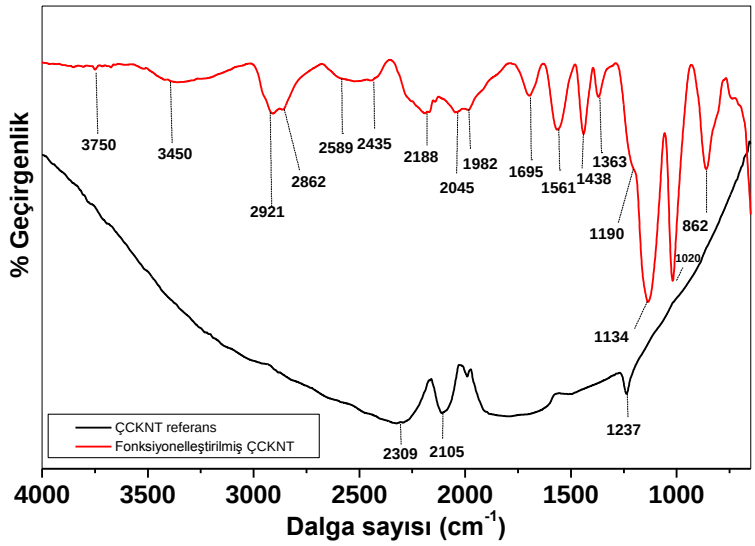


Şekil 4.3. Cam fiberlerin UV-O_3 banyosunda bekletildikten sonra APTES ile etkileşimini gösteren FTIR spektrumu

4.1.4. Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi

Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi sırasında uğradıkları kimyasal değişimi belirlemek amacıyla FT-IR analizler yapılmıştır. Bu analizlerden elde edilen spektrumlar Şekil 4.4.'te gösterilmektedir. Spektrumlardan açıkça görülmektedir ki ÇCKNT'ler $KMnO_4$ ve HCl ile oksidasyona uğratıldığında spektrum önemli ölçüde değişmektedir.

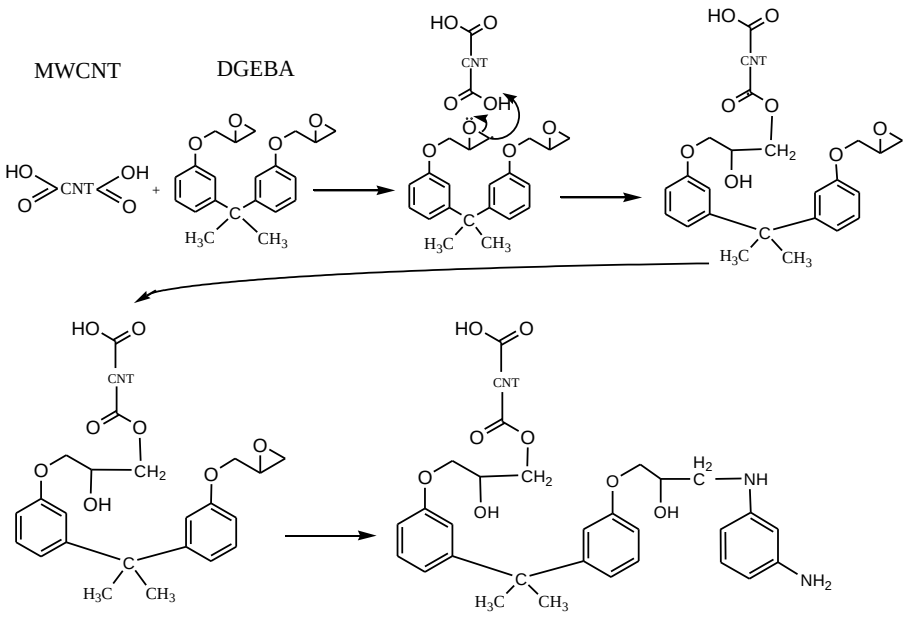
Fonksiyonelleştirilmiş KNT'lere ait FT-IR spektrumunda, 1020 ve 1134 cm^{-1} pikleri C-O eter gerilme titreşimlerinden atfedilirken (Fanning ve Vannice, 1993); 1190 cm^{-1}'de görülen geniş omuz C-O fenol gerilme titreşimlerini göstermektedir (Papirer ve ark., 1978; Fanning ve Vannice, 1993). 1363 ve 1438 cm^{-1} pikleri fenol ve karboksillere ait O-H eğilme titreşimleriyle ilişkilendirilmesi olasıdır (Shaffer ve ark., 1998; Moreno-Castilla ve ark., 2000; Ros ve ark., 2002). 1561 cm^{-1} piki KNT'lerin yüzeylerindeki aromatik halkalara atfedilebilir. 1695 cm^{-1} piki karboksil veya karbonillerdeki C=O gerilme titreşimini gösterir (Ros ve ark., 2002; Fanning ve Vannice, 1993; Shaffer ve ark., 1998). 2862 ve 2921 cm^{-1} pikleri CH_3/CH_2 gerilme titreşimlerini göstermektedir (Ros ve ark., 2002; Fanning ve Vannice, 1993). 3450 cm^{-1} geniş omuz piki KNT'lerin yüzeylerindeki O-H gerilme titreşimlerine atfedilmiştir (Kandori ve Shichida, 2000; Neagle ve Rochester,1990)



Şekil 4.4. ÇCKNT'lerin $KMnO_4$ ile fonksiyonelleştirmesi sonucu değişen yüzey kimyasını ortaya koyan FT-IR spektrumları

Yukarıdaki analiz sonuçlarına göre, KNT'lerin $KMnO_4$ ile yıkanmadan önce yüzeylerinde az miktarda eter ve fenol gruplarına ait C-O bağları mevcuttur. Havadaki oksijen ise düşük sıcaklıklarda KNT'lerin yüzeyindeki hatalardan dolayı aktif olan C atomları tarafından absorbe edilmiş olabilir. Böylece KNT'lerin yüzeylerinde oksijen içeren gruplar oluşmuş olabilir (Rodriguez-Reinoso, 1998). KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesinin ardından yüzeylerde oluşan değişimlere ait FT-IR bantları karşılaştırılırsa; 1561 cm^{-1} bandı aromatik halkalara ait titreşimlere atfedilirken (Ros ve ark., 2002; Fanning ve Vannice, 1993); 1695 cm^{-1} bandı karboksil veya karbonillerdeki C=O gerilme titreşimini gösterir (Ros ve ark., 2002; Fanning ve Vannice, 1993; Shaffer ve ark., 1998). 1561 cm^{-1} bandı KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesinin ardından aromatik iskelet halkalarının KNT'lerin yüzeyinden dışarıya uzandığını ve C=O bandının varlığı ise karbonil ve karboksil gruplarının KNT'lerin yüzeylerinde oluştuğunun kanıtıdır. 1190 cm^{-1} bandı C-O fenol gruplarının varlığının fonksiyonelleştirmeden sonra artmasından dolayı bandın şiddetinin arttığını ve daha düşük dalga sayılarına kaydığını göstermektedir (Chen ve ark., 2012)

Fonksiyonelleştirilmiş KNT'lerin nanokompozit içerisinde epoksi reçine ile olan kimyasal etkileşimi Şekil 4.5.'te verilmiştir. KNT'lerin yüzeylerinde oluşturulan $COOH^-$ grupları DGEBA epoksi reçinesi ile epoksit halkasını açarak ester bağları ile bağlanırlar ve sonuçta OH^- iyonu oluşur (Thostenson ve ark., 2001).

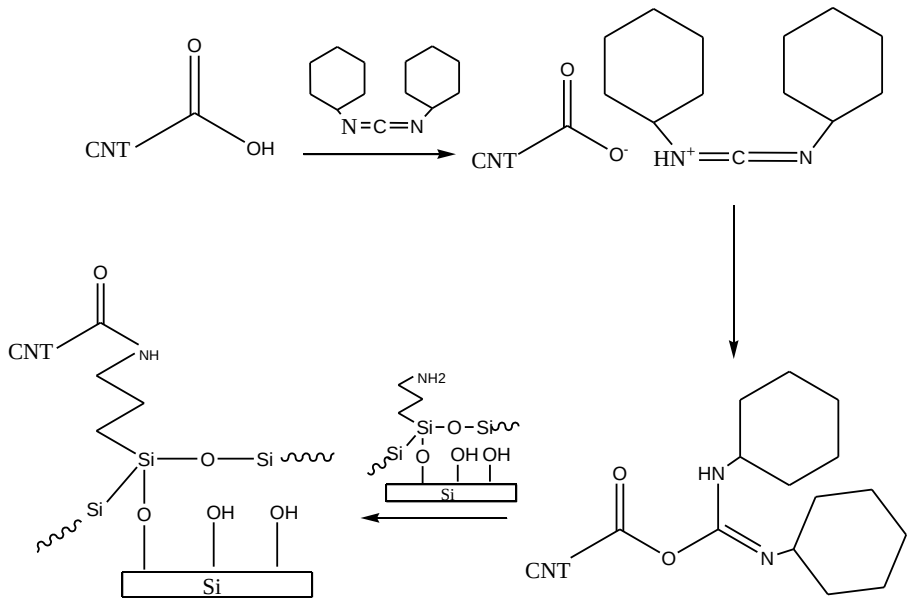


Şekil 4.5. Fonksiyonelleştirilmiş KNT'lerin epoksi ile kimyasal etkileşimi

4.1.5. Cam fiber yüzeylerine karbon nanotüplerin kimyasal bağlanması

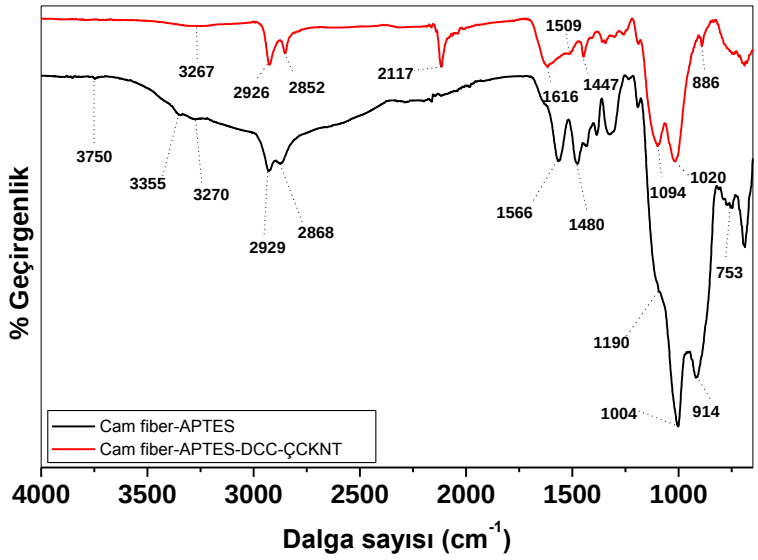
Cam fiber yüzeylerine ÇCKNT'lerin kimyasal olarak bağlanması sırasında gerçekleşen reaksiyonların açığa çıkarılması FT-IR spektrumunun analizi açısından oldukça önemlidir. Cam fiber yüzeylerine KNT'lerin kimyasal olarak bağlanmasına ait reaksiyonlar Şekil 4.6'da verilmiştir.

Şekilden görüleceği üzere KNT'ler ile ilk olarak DCC ile reaksiyona girerler. Fonksiyonelleştirmiş KNT'lerin yüzeylerinde oluşturulan $COOH^-$ grupları, DCC'lerin amide bağları ile etkileşir. N=C=N çift bağlarından biri açılarak $COOH^-$ gruplarındaki O-H bağı ile reaksiyona girer ve sonuçta KNT'ler DCC ile kimyasal olarak bağlanmış olur. Bu reaksiyonun ilk adımıdır. Diğer reaksiyon adımları, karışım yüzeylerine APTES bağlanmış cam fiberlerin üzerine püskürtüldüğünce meydana gelir. Cam fiber yüzeylerindeki APTES'lara ait serbest amino uçları ($-NH_2$) ile reaksiyon sonucu oluşan KNT-DCC bileşiği fırında uygulanan sıcaklık sayesinde reaksiyona girer. APTES'a ait $-NH_2$ grubu ile reaksiyona girer ve sonuçta (3) KNT'ler cam fiber yüzeyindeki APTES'lara kimyasal olarak bağlanmış olur. Bu reaksiyonlar sayesinde cam fiberler ile KNT'ler kovalent bağlar ile bağlandığı için cam fiber yüzeyindeki KNT'ler çeşitli mekanik mekanizmalar ile nanokompozitlerin özelliklerine olumlu katkı yapacağı açıktır.



Şekil 4.6. Cam fiber yüzeyinde KNT'lerin kimyasal olarak bağlanması sırasında gerçekleşen reaksiyonlar

Cam fiberlerin yüzeylerine MWCNT'lerin kimyasal olarak bağlanması işleminin son basamağına ait FT-IR spektrumu, bir önceki işlem basamağına ait FT-IR spektrumu ile birlikte Şekil 4.7'de verilmiştir. KNT'lerin cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanmasında son işlem basamağı olarak APTES'ların hidrofibik inorganik kökleri olan $-NH_2$ uçlarına DCC ara bileşiği kullanarak KNT'ler bağlanmıştır. Şekil 4.7'de görülebileceği üzere cam fiberlerin APTES ile etkileşimine ait FT-IR spektrumu ile cam fiberlerin yüzeylerine KNT'lerin kimyasal olarak bağlanmasının ardından alınan FT-IR spektrumu arasında önemli farklılıklar vardır. İlk olarak Si-O-Si bantları karşılaştırılacak olunursa, KNT'ler cam fiberlerin yüzeylerine bağlandıktan sonra, Si-O-Si bantlarının karakteristiği, şiddeti ve dalga sayıları değişmiştir. Bu sonuç, spektrumun sadece kimyasal bağlanmış APTES'leri göstermesinden dolayı açığa çıkmış olabilir (Weigel ve Kellner, 1989). Culler ve ark. (Culler ve ark., 1985) Si-O-Si gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme bantlarının kimyasal adsorbsiyon gösterdiğinde karakteristik olarak değiştiğini ve farklı dalga sayılarına kaydıklarını belirtmiştir. Cam fiber-APTES spektrumunda Si-O-Si çift bantlarının şiddetleri yüksek iken KNT'ler bağlandıktan sonra şiddetleri azalmıştır. Ayrıca 1004 cm^{-1}'de görülen bant 1094 cm^{-1}' kaymış ve yayvanlaşmıştır. 914 cm^{-1} bandı ise benzer olarak daha büyük dalga sayısına kaymış ve 1020 cm^{-1}'de görülmektedir. Cam fiber-APTES spektrumunda görülen ve APTES'in kimyasal olarak cam fiberlerin yüzeylerinde adsorbe edilmesine atfedilen 1090 cm^{-1}' bandının cam fiber-APTES-DCC-ÇCKNT spektrumunda ortaya çıkmaması yukarıda açıklanan öngörüyü destekler niteliktedir. Si-O-Si çift bantlarının karakteristik değişimi ise KNT'lerin kimyasal olarak bağlanmasının ardından büyük dalga sayılarındaki bandın küçük dalga sayılarındaki banda göre daha küçük şiddete sahip oluşu ile ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.7. Cam fiberlerin APTES ile fonksiyonelleştirilmesi işlemi ile ÇCKNT'lerin cam fiber yüzeylerindeki APTES'lara kimyasal olarak bağlanmasına ait FTIR spektrumları

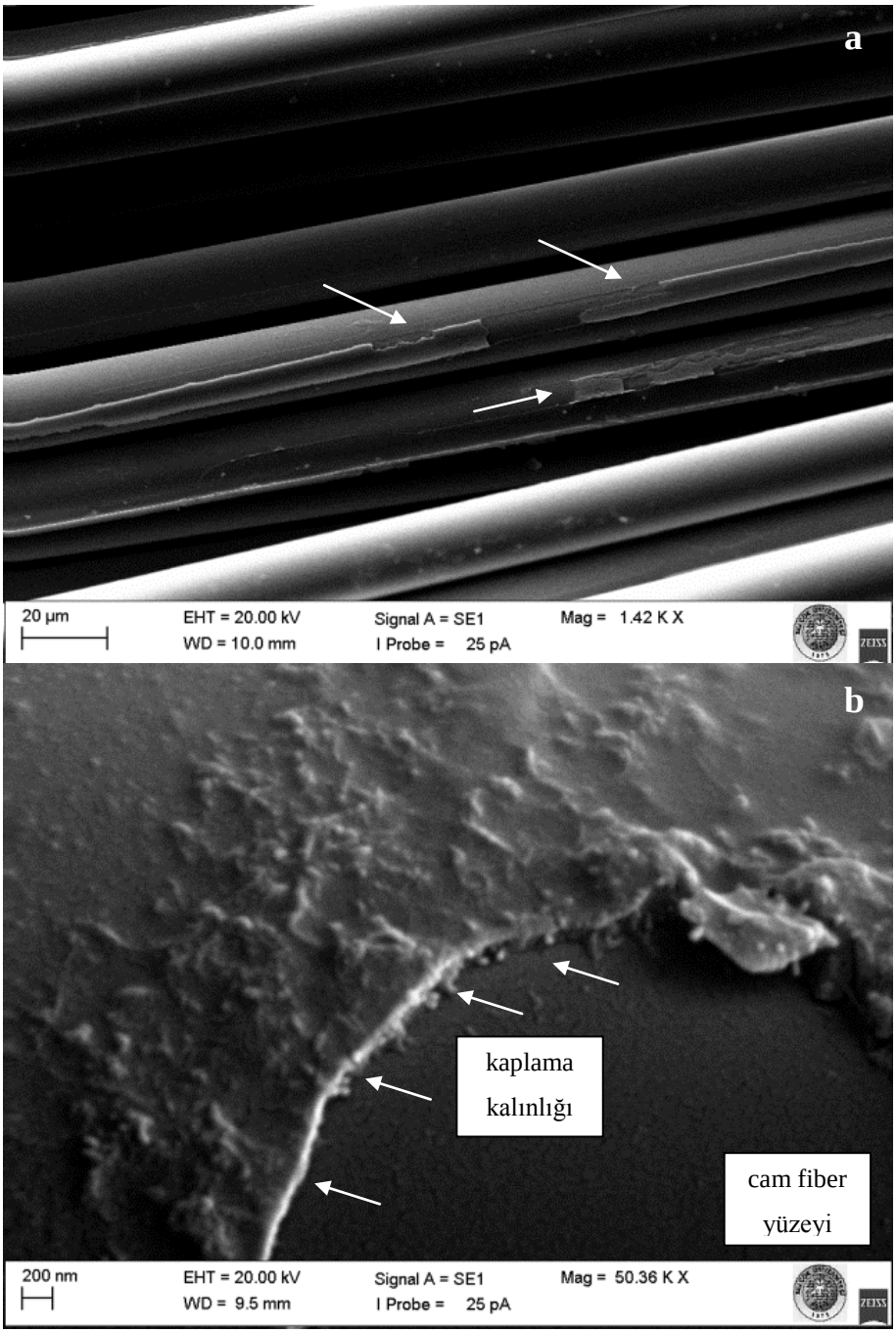
Cam fiber-APTES-DCC-ÇCKNT spektrumunda 886 cm^{-1}'de ortaya çıkan bandın N-H sallanma modunu temsil ettiği düşünülmektedir. N-H sallanma bandı 660-900 cm^{-1} arasında görülebilir ve zayıf veya orta şiddetlerde olabilirler. Bu bağlamda özellikle KNT'lerin cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanmasının ardından 660-900 cm^{-1} arasında meydana gelen farklılıklar önem kazanmaktadır. KNT'lerin cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanması sırasında APTES'in amino uçları APTES'ten ayrıldığı için N kaynağı olarak yalnızca DCC kullanılmakta ve reaksiyon sonucunda KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanırken ana üründe bir ve yan üründe iki olmak üzere toplamda üç adet N-H bağı oluşmaktadır. Bu bağların FT-IR spektrumuna etkisi yalnızca düşük dalga sayılarında değil farklı bölgelerde de kendisini göstermektedir. Amino gruplarının APTES'ten ayrılması sonucu fiziksel etkileşim yerini kimyasal bağlara bırakmıştır. Bunun sonucunda ise cam fiber-APTES spektrumunda 1566 ve 1480 cm^{-1}'de görülen ve APTES'in serbest amino uçlarının hidrojen bağları ile serbest silanoller ile etkileştiğini gösteren bantlar cam fiber-APTES-DCC-ÇCKNT spektrumunda 1616 ve 1509-cm^{-1}'de kimyasal olarak adsorbe edilmiş amino gruplarının deformasyon modları olarak ortaya çıkmaktadır (Weigel ve Kellner, 1989). Ayrıca cam fiber-APTES spektrumunda 3355 ve 3270 cm^{-1}'de ortaya çıkan ve asimetrik-simetrik alifatik N-H gerilme titreşimlerine (birincil amin) atfedilen bantlar, cam fiber-APTES-DCC-ÇCKNT spektrumunda 3450-3300 cm^{-1}'de zayıf ve geniş bir banda dönüşmüştür. Bu değişim, N-H valans

modundaki fiziksel adsorbsiyonun kimyasal adsorbsiyona döndüğünün bir diğer kanıtıdır (Weigel ve Kellner, 1989).

Cam fiber-APTES-DCC-ÇCKNT spektrumunda 2117 cm^{-1}' de görülen bant DCC'in karakteristik bandı olup DCC'in yapısında bulunan -N=C=N- yapısındaki C ve N atomları arasındaki çift bağı gösterir (Tang ve ark., 1994). DCC bandının cam fiber-APTES-DCCÇCKNT spektrumunda ortaya çıkması, reaksiyonun ihtiyacından fazla miktarda DCC'nin sisteme ilave edilmesinin ve sonuçta reaksiyonda kullanılmamasından veya reaksiyon sonucu oluşan yan ürünlerin cam fiber yüzeylerinde biriktiğini göstermektedir.

4.1.6. Cam fiber yüzeyi taramalı elektron mikroskopisi görüntü analizleri

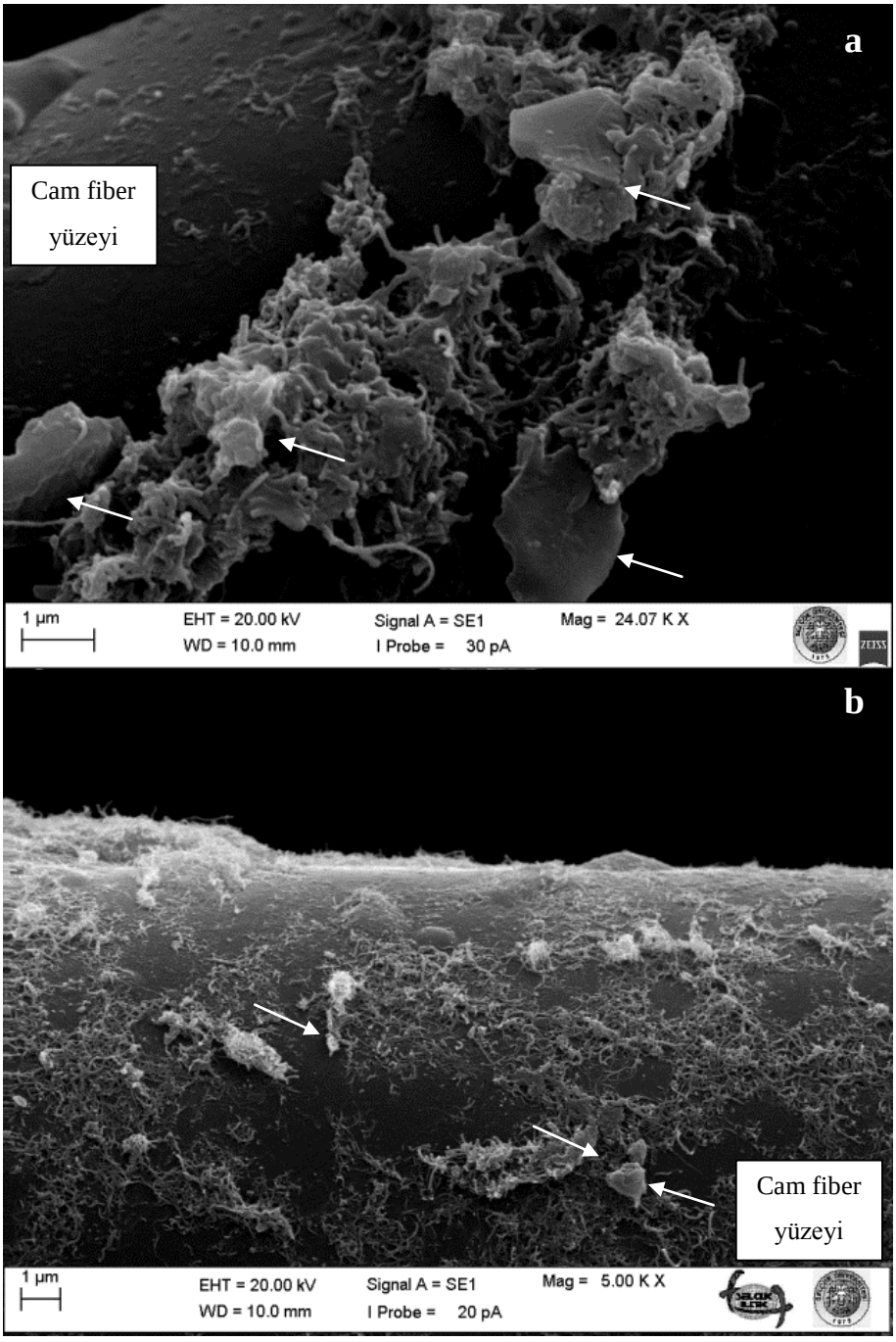
Şekil 4.8a'da APTES ile kaplanmış cam fiberlerin yüzeylerine ait SEM fotoğraflarını gösterilmektedir. SEM fotoğrafından görüleceği üzere cam fiber yüzeyinde APTES'ın homojen olmasına rağmen yer yer hatalar olduğu görülmektedir (şekil üzerinde oklar ile gösterilmiştir). Bu hatalar nadiren fiberlerde gözlenmiştir. Bu hataların cam fiberler APTES ile kaplanırken birbirlerine temas eden yüzeylere APTES nüfuz etmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu hatalar daha büyük büyütmelerde incelendiğinde kaplama kalınlığı ne bir şekilde görülebilmektedir. Şekil 4.8b'de görüldüğü gibi kaplama kalınlığı yaklaşık 200 nm civarındadır. Bu kaplama kalınlığı, literatürle dayanarak uyum içerisindedir (Yun ve ark., 2003; Griswold ve ark., 2005). Cam fiber yüzeylerinin kimyaları, cam fiberlerin yüzeylerindeki hidroksil grupları ile hidrolize olmuş APTES'e ait hidroksil grupları arasındaki etkileşimden dolayı değişebilir.



Şekil 4.8. APTES'lar ile fonksiyonelleştirilen cam fiber yüzeylerine ait SEM fotoğrafları a) cam fiber yüzeylerindeki APTES tabakasının süreksizliği b) Cam fiber yüzeylerindeki APTES'ların kaplama kalınlığı

Şekil 4.9'de ÇCKNT'lerin cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanmasının ardından cam fiberlerin sıcak toluenle yıkanmasının etkisi görülmektedir. Şekil 4.9a'da görüldüğü cam fiber yüzeyindeki KNT'ler etrafında yoğun DCC kalıntıları görülmektedir (şekil üzerinde oklar ile gösterilmiştir). DCC kalıntılarının mikron boyutunda tabakalar halinde fiber üzerinde biriktiği gözlenmiştir. Fiberler sıcak toluenle yıkandığında yüzeyin morfolojik değişimi açıkça görülmektedir.

Sıcak toluen ile yıkamanın yüzeydeki artık organik kalıntılarını önemli ölçüde giderdiği gözlenmiştir (şekil üzerinde organik kalıntılar oklar ile gösterilmiştir). Cam fiber yüzeyinde artık olan kalan organik artıklar cam fiberlerin epoksi ile olan kimyasal etkileşimini engelleyeceği için, fiber yüzeyinin artık organik maddelerden arındırılması çok önemlidir.

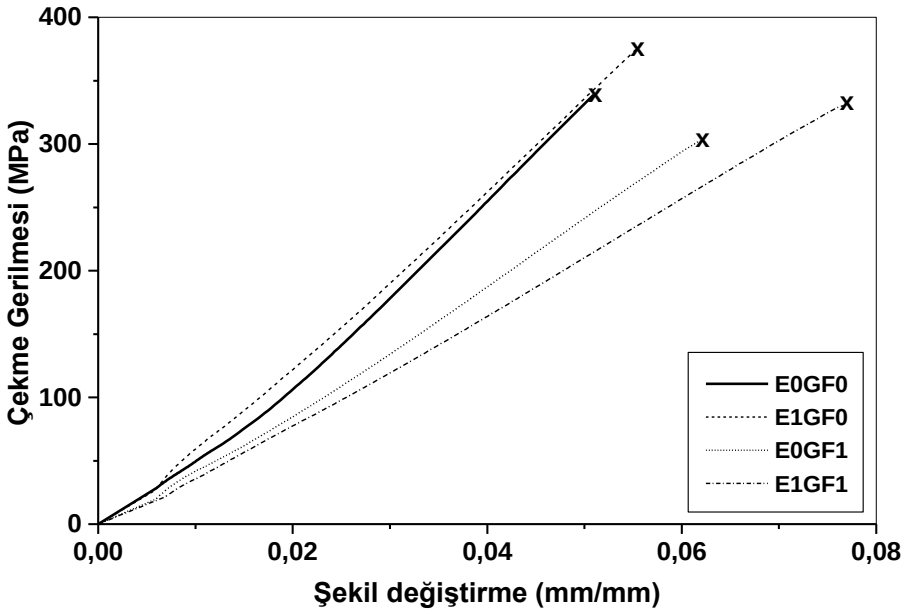


Şekil 4.9. Cam fiber yüzeylerine ÇCKNT'lerin kimyasal olarak bağlamasının ardından uygulanan cam fiberlerin sıcak toluenle yıkanması işleminin cam fiber yüzey morfolojisine etkisi (a) yıkanmadan önce (b) yıkanmadan sonra

4.2. Mekanik Özellikler

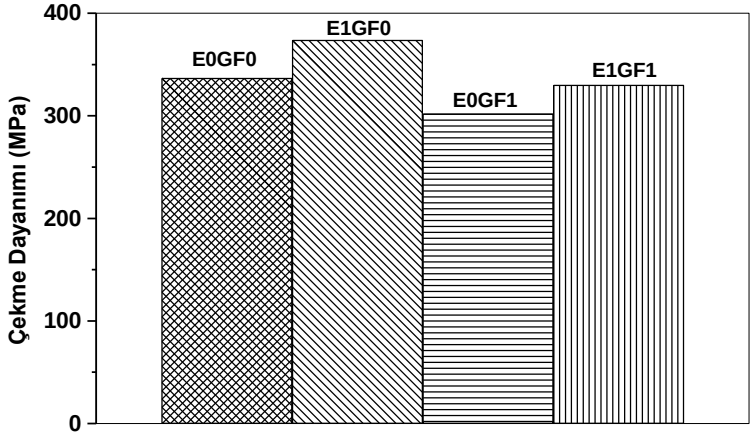
4.2.1. Çekme deneyleri sonuçları

Çekme deneyleri sonucunda elde edilen tipik çekme dayanımı-şekil değiştirme grafiği Şekil 4.10.'da verilmiştir. Çekme gerilmesi-şekil değiştirme grafiğinde görüldüğü gibi KNT'lerin epoksi matrikse ilavesi ve/veya cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlanması sonucunda kompozit malzemenin karakteristik çekme davranışı değişmektedir. E1GF0 tabakalı nanokompozit malzemenin çekme dayanımında artma görülmektedir. E0GF1 ve E1GF1 tabakalı nanokompozit malzemenin çekme dayanımı azalırken, şekil değiştirme miktarlarında artışlar belirlenmiştir.



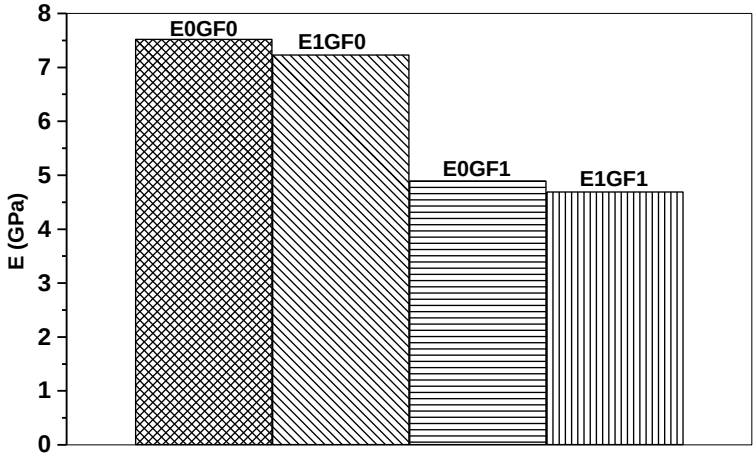
Şekil 4.10. Tabakalı nanokompozitlerin tek eksenli çekme deneyi sonucu elde edilen çekme gerilmesi-şekil değiştirme eğrileri (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.)

Üretilen tabakalı nanokompozitlerin çekme gerilmesi-şekil değiştirme grafikleri çekme dayanımı, elastisite mödülü ve şekil değiştirme miktarının değişimlerini göz önüne almak üzere detaylı incelenmiştir. Şekil 4.11.'de görüldüğü gibi kontrol numunesinin kopma dayanımı 337 MPa' dır. KNT'ler epoksi matriks içerisinde katıldığında kopma dayanımında %11 artış meydana gelmiştir. KNT'ler cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında ise kopma dayanımı kontrol numunesine göre %11 azalmıştır. Son olarak, KNT'ler hem epoksi matriks içerisine hem de cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında nanokompozit malzemenin kopma dayanımının kontrol numunesine göre %2 azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre KNT'ler epoksi içerisine katıldığında, kopma dayanımına olumlu etki yaparken cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında kopma dayanımını azaltmıştır. Ancak her iki durum içinde kopma dayanımı değerlerindeki değişmeler şiddetli değildir. Kopma dayanımında değişmesine neden olan mekanizmalar daha sonra elastisite modülü ve şekil değiştirme miktarlarındaki değişikleride içine alacak şekilde açıklanacaktır (bknz syf 70-71).



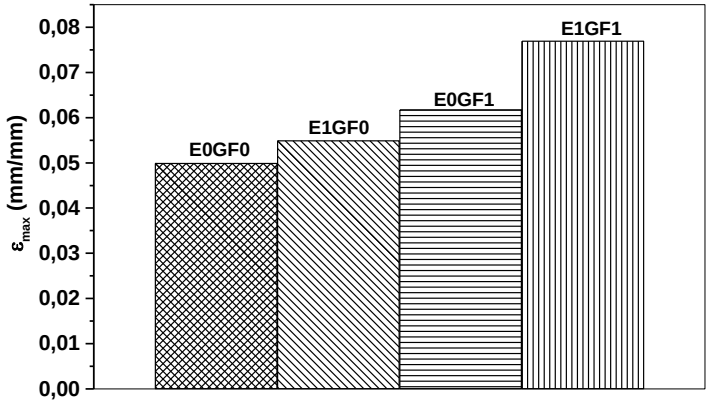
Şekil 4.11. Tabakalı nanokompozitlerin tek eksenli çekme deneyi sonucu elde edilen çekme dayanımı değerleri (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.)

Tabakalı nanokompozitlere ait tek eksenli çekme deneyinden elde edilen verilere göre hesaplanan elastikiyet modülleri Şekil 4.12.'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre E0GF0'a ait çekme elastikiyet modülü 7.5 GPa olarak hesaplanmıştır. E1GF0 tabakalı nanokompozitlerine ait elastikiyet modülünde E0GF0'a göre %4'lük bir düşüş belirlenmiştir. KNT'ler cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığı numunelerdeki düşüş ise daha şiddetlidir. Örneğin, E0GF1 tabakalı nanokompozit malzemenin elastikiyet modülü E0GF0'a göre %35'lik bir düşüş hesaplanmışken E1GF1 için bu değer %38 civarındadır. Bu sonuçlar KNT'lerin epoksi matriks içerisine ilave edildiğinde çekme elastikiyet modülünü önemli ölçüde değiştirmediğini ancak cam fiberlerin yüzeylerine bağlandığında ise (E0GF1 ve E1GF1) tabakalı nanokompozit malzemenin çekme elastikiyet modülünde önemli sayılabilecek azalmaların olduğunu ortaya koymuştur. Bu değişikliler özellikle tabakalı nanokompozitlerin şekil değiştirme miktarları ile ilişkilendirilebilinir.



Şekil 4.12. Tabakalı nanokompozitlerin tek eksenli çekme deneyi sonucu elde edilen elastisite modülü değerleri (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.).

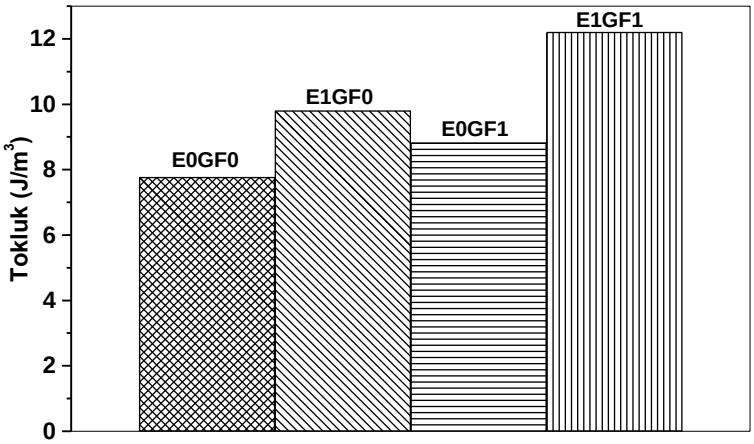
Tabakalı nanokompozitlere ait şekil değiştirme miktarları Şekil 4.13.'te gösterilmektedir. KNT'lerin şekil değiştirme miktarları üzerine önemli etkiler yaptığı şekilden açıkça görülmektedir. Örneğin, E0GF0 ait şekil değiştirme miktarı yaklaşık olarak 0.05 mm/mm'dir. E1GF0 tabakalı kompozit malzemeye ait şekil değiştirme miktarı ise E0GF0' a göre %10 artış göstermiştir. Benzer şekilde E0GF1' e ait şekil değiştirme miktarı E0GF0' göre %23 artış göstermiştir. Şekil değiştirme miktarında en önemli değişiklik ise E1GF1 tabakalı kompozit malzemede gözlenmiştir. Öyle ki, E1GF1' ait şekil değiştirme miktarı E0GF0' a göre %54 artış göstermiştir. Bu sonuçlara göre, KNT'ler tabakalı kompozitlere ilave edildiğinde şekil değiştirme miktarlarını iyileştirmektedir.



Şekil 4.13. Tabakalı nanokompozitlerin tek eksenli çekme deneyi sonucu elde edilen en büyük şekil değiştime değerleri (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.).

Üretilen tabakalı nanokompozit malzemeler için kopma dayanımları ve şekil değiştirme miktarındaki değişimler, malzemenin kopana kadar yuttuğu toplam enerjiyi yani tabakalı nanokompozitlerin tokluğunu nasıl etkilediği sorusunu akla getirmektedir.

Üretilen tabakalı nanokompozitler için KNT'lerin epoksi matrikse ilavesi ve/veya cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanmasının kompozit malzemenin tokluk değerleri üzerine etkisi Şekil 4.14.'te gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kontrol numunesi olan E0GF0 tabakalı kompozit malzemenin tokluğu yaklaşık olarak 7.77 J/m^3'tür. E1GF0 tabakalı nanokompozitinde ise KNT'lerin epoksi matrikse ilavesi ile tokluk yaklaşık %26 artmıştır. KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağladığında ise tokluk E0GF0' a göre yaklaşık %13,5 artmıştır. Tabakalı kompozit malzemenin tokluğundaki en büyük değişim KNT'ler hem epoksi matriks içerisine hem de cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında gerçekleşmiştir. E1GF1 tabakalı nanokompozit malzemenin tokluğu E0GF0'a göre yaklaşık %57 artış göstermiştir. Bu önemli artış, tabakalı nanokompozit malzemenin sünekliliğindeki iyileşmenin sonucudur.



Şekil 4.14. Tabakalı nanokompozitlerin tek eksenli çekme deneyi sonucu elde edilen tokluk değerleri (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.).

Yukarıdaki incelemeler açıkça ortaya koymaktadır ki, KNT'ler tabakalı kompozit malzemenin karakteristik çekme davranışını değiştirmiştir. KNT'ler epoksi matriks içerisine katıldığında hem kopma dayanımının hem de şekil değiştirme miktarının artmasını sağlayarak tabakalı kompozit malzemenin rijitliğini arttırırken (Şekil 4.10) sünekliliğini de iyileştirmiştir. Böylece tabakalı kompozit malzemenin tokluğu artmıştır. Ancak KNT'ler cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında kopma dayanımı azalmış diğer taraftan şekil değiştirme miktarlarında önemli artışlar gözlenmiştir. Sonuç olarak tabakalı kompozit malzemenin rijitliği azalırken tokluğu ise atmıştır. Özellikle KNT'ler hem epoksi matriks içerisine katıldığında hem de cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında kopma dayanımında önemli bir değişiklik gözlenmezken şekil değiştirme miktarlarında büyük artışlar belirlenmiştir. Bunun sonucunda tabakalı kompozit malzemenin tokluğu önemli miktarlarda artarak tabakalı kompozit malzemenin kırılıncaya kadar ki yuttuğu enerji miktarı arttırılmıştır.

Nanokompozit malzemelerin mekanik özellikleri polimer içerideki nanoparçacıkların dağılım durumu ile doğrudan alakalıdır (Kim ve ark., 2005; Lai ve Kim, 2005; Tjong, 2006; Xie ve ark., 2005; Li ve ark., 2005; Zanetti ve ark., 2000; Zhou ve ark., 2008). KNT'ler ile takviye edilmiş polimerlerde mekanik özellikler (dayanım, süneklilik, termomekanik özellikler, kırılma tokluğu, ara yüzey dayanımı) genellikle artan KNT'ler miktarı ile artar ve KNT'ler miktarı ağırlıkça %0.3-0.5 aralığına ulaştığında maksimuma ulaşır. Bu oranların aşılması ile birlikte mekanik özelliklerde keskin düşüşler gözlemlenebilir. Siddiqui ve çalışma arkadaşları tarafından (2010), cam fiber yüzeylerine içerisine fonksiyonelleştirilmiş KNT'ler karıştırılmış olan epoksi kaplanarak fiberlerin çekme dayanımını incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, cam fiber yüzeylerine sadece epoksi kaplandığına elde edilen çekme dayanımı değerleri epoksi içerisine KNT'ler katıldığında elde edilen çekme dayanımı değerlerine göre daha küçük olduğu belirtilmiştir. Bunun sebebi olarak ise, cam fiber yüzeylerindeki mikro çatlakların epoksi ile doldurularak çatlak ucundaki gerilme yoğunluğunun azaltıldığı, KNT'ler varlığında ise köprülenme etkisi ile mikro çatlaklar civarında daha homojen gerilme geçişi sağlanarak çatlak hassasiyetinin azaltıldığı gösterilmektedir.

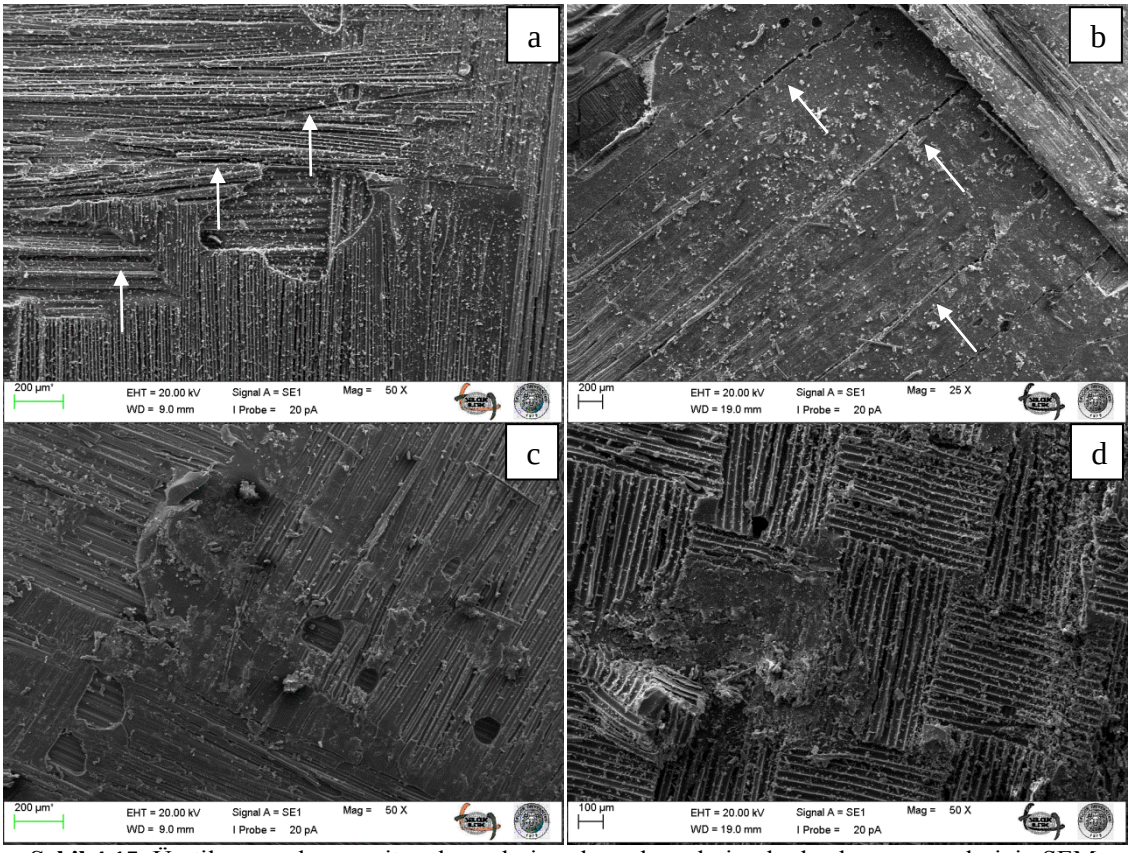
Epoksi matriks içerisine katılan fonksiyonelleştirilmiş ÇCKNT'ler ile çekme dayanımının önemli derecede arttırılamamasının sebebi olarak ÇCKNT'lerin eş merkezli yapıları olabilir. ÇCKNT'ler iç cidarlar gerilme transferi yapılamadığı için

sadece dış cidarlar gerilme transferini sağlar. Geometrik hesaplamalar yardımıyla iç çapı 4 nm ve dış çapı 15 nm olan bir ÇCKNT için toplam ağırlığın yalnızca %9'u gerilme transferinde rol oynayabilecek yüzey alanı miktarıdır (Gojny ve ark., 2005). KNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi ile KNT'lerin yüzeyleri modifiye edilerek KNT'ler ile epoksi matriks arasında daha iyi bir yapışmasının sağlanması amaçlanmıştır. Ancak istemeden de olsa, KNT'lerin yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar KNT-epoksi ara yüzeyinde epoksinin kürlenme kinetiklerini ve kürlenmiş epoksinin polimer ağlarını etkiler (Boo ve ark., 2007). Ayrıca fiber yüzeylerine KNT'lerin bağlanması sırasında kullanılan cam fiber yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile reaksiyona girmeyen/giremeyen ve yüzeye fiziksel olarak adsorbe edilen organik çapraz bağlayıcılar ile KNT amidizasyonu sırasında kullanılan DCC'nin sıcak toluen ile yıkanması ile giderilemeyen ve artık olarak cam fiber yüzeylerinde bölgesel olarak var olan organik maddeler bölgesel hatalara neden olarak çekme dayanımının kısmi de olsa azalmasına neden olmuştur (Sun ve ark., 2008). Ayrıca, epoksi ile KNT-epoksi ara yüzeyinin farklı kür hızlarına sahip olması iç gerilmelere sebep olabilir ve bu durum sonucunda dayanım önemli ölçüde azalabilir (Zilg ve ark., 2000).

4.2.2. Çekme numuneleri kırılma yüzeyi taramalı elektron mikroskopi analizleri

Şekil 4.15'te tabakalı nanokompozit numunelerine ait çekme deneyi ardından sonraki matriksçe zengin kırılma yüzeylerinin küçük büyütmelerde SEM fotoğrafları verilmiştir. Kırılma yüzeyleri incelendiğinde cam fiberlerin epoksi matriks içerisinden sıyrıldığı görülmektedir. Görüntülerden de görülebileceği gibi, KNT'lerin cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanması veya epoksi matriks içerisine katılması durumlarında kırılma yüzeylerinin morfolojisi değişmektedir.Şekil 4.15a ve Şekil 4.15b fotoğraflarında karakteristik olarak gevrek kırılmanın işaretleri gözlenmektedir. Bu bağlamda sırasıyla E0GF0 ve E1GF0 numununlerinde epoksi matriksin yüzeyleri pürüzsüz olmakla birlikte derin matriks çatlakları görülmektedir (ilgili fotoğraflar üzerinde oklar ile gösterilmiştir). Şekil 4.15b'de görüldüğü gibi epoksi matrikste oluşan derin çatlakların çekme yönüne dik olduğu ve kendini belirli aralıklar ile tekrarladığı gözlenmektedir. Şekil 4.15c'de E0GF1 numunesine ait matriksçe zengin bölgenin önceki görüntülere göre pürüzlülüğünün arttığı gözlenmiştir. İlaveten, elyaf tabakalarına yapışan matriks miktarı da artış göstermektedir. Şekil 4.15d'de E1GF1 numunesinde örgü cam kumaş tabakasının sıyrılması ile matriksçe zengin bölgenin görüntüsü

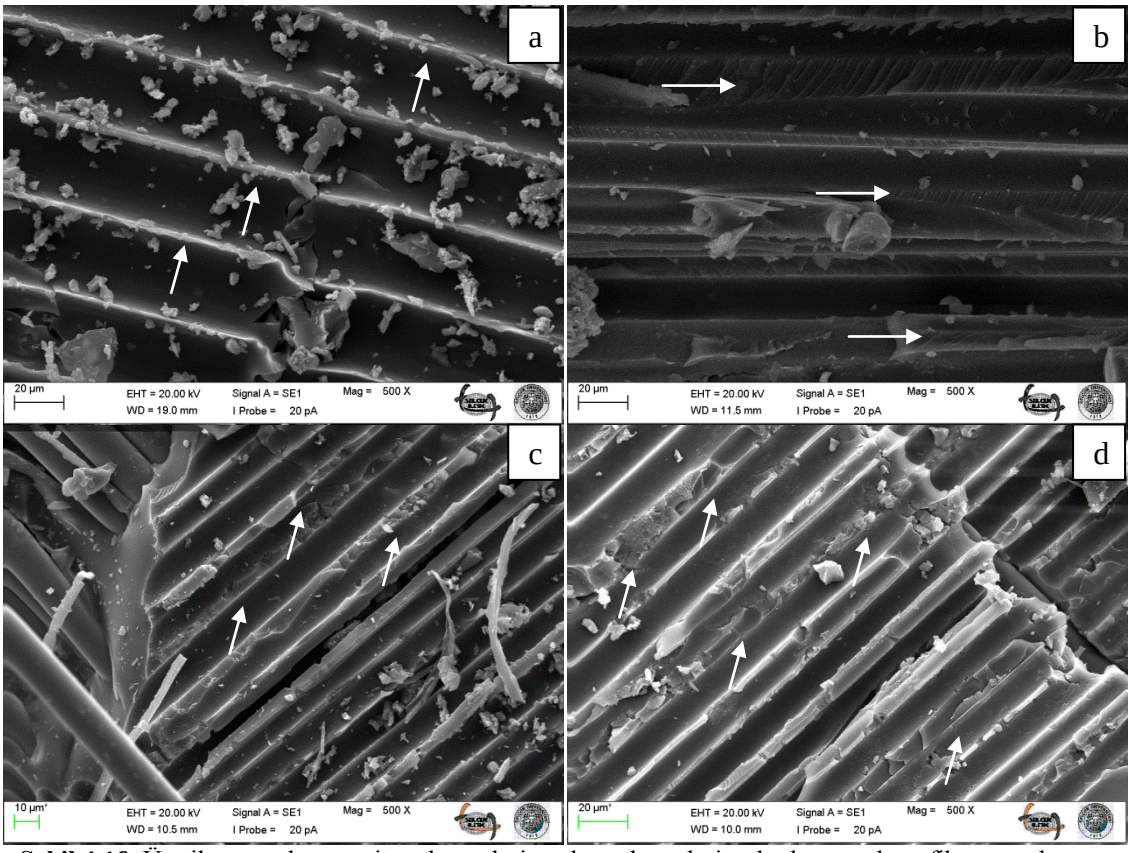
verilmektedir. SEM görüntüsü açıkça ortaya koymaktadır ki kırılma yüzeyleri en pürüzlü olan numuneler E1GF1 numuneleridir.



Şekil 4.15. Üretilen nanokompozit malzemelerin çekme deneyleri ardından hasar yüzeylerinin SEM fotoğrafları a) E0GF0 b) E1GF0 c) E0GF1 d) E1GF1 (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.)

Cam elyaflar ile cam elyafları çevreleyen epoksi matriksin etkileşimi yük aktarımı açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle, çekme deneyleri ardından sıyrılan cam elyafların yuvalarının detaylı incelenmesi ile cam fiber-epoksi matriks arasındaki etkileşim hakkında önemli bilgilere sahip olunabilinir. Şekil 4.16a'da E0GF0 numunesinde sıyrılmış elyaf yuvalarının SEM görüntüsü görülmektedir. Şekilden görülebileceği gibi, fiberlerin sıyrılırken epoksi matriks içindeki yuvalarında hasar oluşmadığı (fiber yuvalarının cidarları görüntü üzerinde oklar ile gösterilmiştir) dolayısıyla kırılmanın ara yüzeyden gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu sonuç ışığında kırılmanın adezyon hasarı ile gerçekleştiği açıktır. Bu gözleme dayanarak cam fiberler ile matriks arasındaki yapışmanın zayıf olduğu ve sonuçta yük aktarımının etkin bir şekilde gerçekleşmediği sonucuna ulaşılabilinir. Fiber-matriks ara yüzeyine etkiyen

kayma gerilmeleri fiber-matriks ara yüzey dayanımını aştığı için şekil değişikliği olmaksızın sıyrılma gerçekleşmiş ve yük aktarımı etki bir şekilde yapılmamıştır (Sever ve ark., 2010). Epoksi bakımından zengin yüzeyler üzerindeki matriks artıkları gevrek kırılarak parçalanmış epoksi artıklarıdır. Reçinenin kırılma esnasında gevrek davranış sergilemesinden dolayı elyaf sıyrılması sırasında etrafa oldukça çok miktarda reçine artığı dağılmıştır. Bu durum, çekme yükü etkisi altında ve çatlak ilerlerken malzemenin düşük tabakalar arası kırılma tokluğuna sahip olduğunu gösterir (Zulkifli, 2009). Şekil 4.16b'de E1GF0 numunesine ait sıyrılma yüzeyleri incelendiğinde, numunelerin kırılma davranışında E0GF0 numunelerine göre bazı değişiklikler gözlenmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, elyaf yuvalarında çekme yönüne dik dalgalanmalar oluşmuştur(görüntü üzerinde oklar ile gösterilmiştir). Bu dalgalanmalar E0GF0 numunelerinde gözlenmemiştir. Bu dalgalanmalar cam fiber sıyrılırken matriksin plastik olarak kısmi şekil değiştirdiğini gösteren akma izleridir. E0GF1 numuneleride elyaf yuvalarının SEM fotoğrafı Şekil 4.16c'de verilmiştir. E1GF0 numunelerine göre epoksi matriks yüzeyinde dalgalanmalarda ve pürüzlülükte artış gözlenmiştir. Özellikle cam fiberlerin epoksi içerisindeki yuvalarında ve yuvaların cidarlarındaki epoksi kopması izleri (görüntü üzerinde oklar ile gösterilmiştir), KNT'ler sayesinde cam fiberlerin epoksi matrikse daha iyi bağlandığını göstermektedir. Bu durum ara yüzey dayanımının cam fiber yüzeyine KNT'ler kimyasal olarak bağlanması suretiyle arttırılması sonucu kohezif kırılmayı ortaya çıkaran mekanizmaların başında gelmektedir. E1GF1 numunelerine ait elyaf yuvalarının SEM fotoğrafları Şekil 4.16d'de verilmiştir. Kırılmadan sonra epoksi yüzeyleri incelendiğinde E0GF1 numunlerine benzer gözlemler yapılabilinir. Epoksi matriks yüzeyleri oldukça pürüzlü olup elyaf yuvalarının cidarlarındaki epoksi matriks kopmaları (görüntü üzerinde oklar ile gösterilmiştir) elyaf yuvalarına önemli hasarlar vermiştir. Bu gözleme göre, elyaflar sıyrılırken epoksi matriks ile ara yüzeyde etkin bir şekilde bağlandıkları için ara yüzey kırılması koheziftir. Yani cam elyaf-epoksi matriks ara yüzey dayanımı bazı bölgelerde matriksin kayma dayanımında daha büyük olduğu için kırılma bölgesel olarak kohezif gerçekleşmiştir.

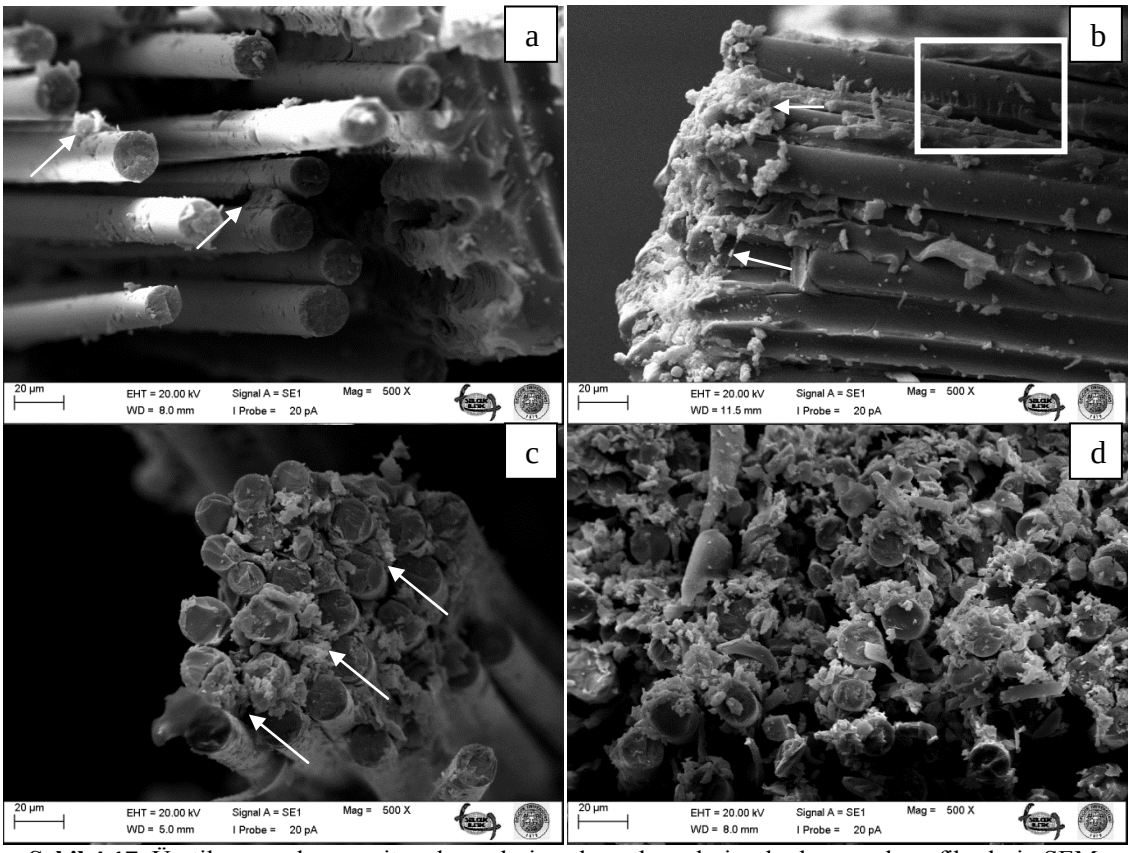


Şekil 4.16. Üretilen nanokompozit malzemelerin çekme deneyleri ardından sıyrılmış fiber yuvalarının SEM fotoğrafları a) E0GF0 b) E1GF0 c) E0GF1 d) E1GF1 (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.)

Çekme deneyleri esnasında sıyrılan fiberlerin yüzey morfolojisi çekme deneyi esnasında yutulan enerjinin açıklanması açısından önemlidir. Cam fiberlerin yüzeylerinde pürüzlülük artışı sıyrılma esnasında mekanik kilitlenme etkisi ile enerji yutulmasını arttıracaktır. Şekil 4.17a'da E0GF0 numunelerinde çekme deneyi ardından matriks içerisinden sıyrılan fiberlere ait SEM görüntüsü verilmiştir. Cam fiberler matriks içerisinde kırıldıktan sonra sıyrılma ile kompozit malzeme hasara uğramıştır. Ancak görüntülerden görüleceği üzere sıyrılan cam fiberlerin yüzeylerinde epoksi artıkları oldukça az ve küçük bölgeler halinde gözlenmiştir (görüntü üzerinde oklar ile gösterilmiştir). Şekil 4.17b'de E1GF0 numunelerinde çekme deneyi ardından matriks içerisinden sıyrılan fiberlere ait SEM görüntüsü verilmiştir. İlk olarak cam fiber yüzeylerinde E0GF0 numunelerine kıyasla artan epoksi artıkları dikkat çekmektedir. Ancak, cam fiberler ile epoksi matriks arasındaki yapışmanın zayıf olması ve ara yüzeyin kırılması/ayrılması sonucu kırılmanın gerçekleştiği gözlenmiştir (görüntü üzerinde dikdörtgen içine alınmıştır). Cam fiber yüzeyinde epoksi matrisin bölgesel

davranışının farklılık göstermesi kırılma hasarının hem adezif hem de kohezif gerçekleştiğinin kanıtıdır. Ayrıca şekil üzerinde oklar ile gösterildiği gibi, gevrek kırılma sonucu parçalanarak dağılan epoksi matriks artıkların içerisinden sıyrılmış KNT'ler açıkça görülmektedir. KNT'lerin yüzeylerinde de cam fiber yüzeylerinde olduğu gibi epoksi artıkları vardır. Bu gözlem epoksi ile KNT'ler arasındaki kimyasal etkileşimden dolayı (kovalent bağlar ile) yapışmanın etkin bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Ma ve ark., 2007). E1GF1 numunelerinde çekme testi esnasında görülen E0GF0 numunelerine göre daha büyük olan şekil değiştirme miktarları yukarıda bahsedilen gözlemlerden yola çıkarak cam fiber yüzeyinde sıyrılmadan sonra kalan epoksi artıklarının cam fiberin yüzey pürüzlülüğünü arttırarak mekanik kilitlenmeyi iyileştirmesiyle ilişkilendirilebilinir. Şekil 4.17c'de E0GF1 numunelerine ait sıyrılmış cam fiberlere ait SEM görüntüsü verilmiştir. Sıyrılan cam fiber yüzeylerinde E0GF0 ve E1GF0 numunelerine göre epoksi kalıntı miktarının artışı dikkat çekmektedir (görüntü üzerinde oklar ile gösterilmiştir). Bununla birlikte fiberlerin pürüzlüğü artmış ve kırılma esnasında sıyrılma gerçekleşirken mekanik kilitlenme ile nanokompozitin şekil değiştirme miktarı artmıştır (Park ve ark., 2010; Jang ve Kim, 1996; Khan ve ark., 2001). Fiber ile matriks birbirinden ayrılmaya başladığında yük aktarımı yapışmış fiber-matriks ara yüzeyi ile ayrılmış bölgelerdeki sürtünme kuvvetleri ile aktarılır. Kessler (1999) ara yüzeyde açığa çıkan sürtünmenin çatlak ilerleyişinin kararsız olmasını engelleyici etkisinden ve yükün, ayrılma başladıktan sonra, sürtünme etkisi ortaya çıkmayan durumlara göre daha yüksek pik değerlerine ulaştığını belirtmiştir (Gao ve ark., 2008). E0GF1 numunelerinde çekme dayanımının E0GF0 ve E1GF0 numunelerine göre düşük çıkmasının nedeni olarak cam fiber-epoksi matriks etkileşimin bölgesel olarak cam fiber yüzeyine kaplanan organik tabakasının kalınlığından dolayı olumsuz etkilenmesi ve sonuçta bölgesel olarak zayıf yapışma olduğu düşünülmektedir. Cam fiberlerin epoksi matriksten ayrıldığı bölgelerde, cam fiberlerin yüzeylerine kaplanan APTES organik çapraz bağlayıcının miktarının fazla olup yağlayıcı gibi rol oynayarak fiberlerin sıyrılmasına sebep olduğu öngörülmektedir (Sever ve ark., 2010). Sıyrılmış cam fiber yüzeyleri incelendiğinde ise cam fiber yüzeyindeki artık epoksi tabakasının kalınlaştığı ve sürekliliğinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.17d). Bu sayede artan pürüzlülük mekanik kilitlenme mekanizmasın daha etkin bir şekilde elyafların kırıldıktan sonra epoksi matriks içinden sıyrılmasını güçleştirmiştir. Sıyrılan elyafların uzunlukları bakımından, E0GF0 numunesinde küçük miktarlarda sıyrılmalar görülürken E1GF1 numunesinde fiberlerin epoksi matriks içerisinden sıyrılma uzunluğunun daha

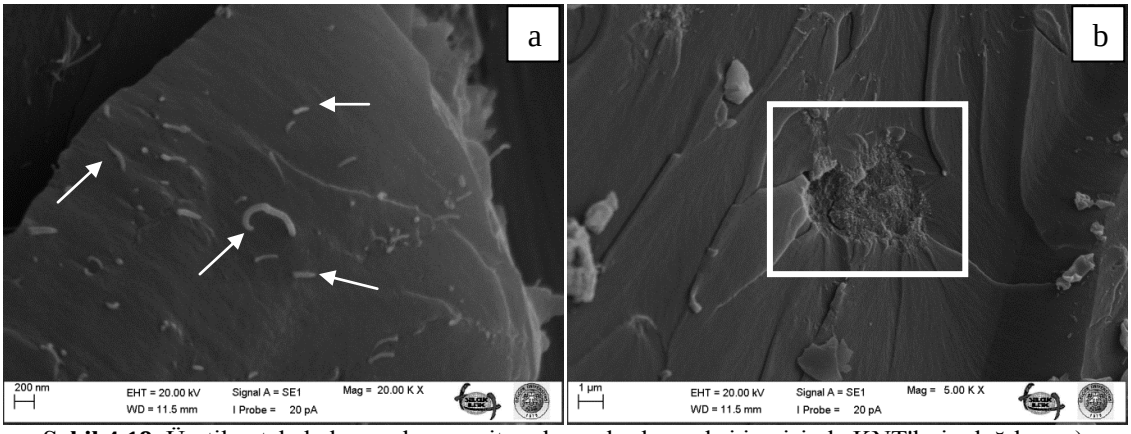
büyük olduğu görülmektedir. Çekme deneylerinden edilen sonuçlara göre E1GF1 numunelerindeki tokluk artışı bu sıyrılmalar ile ilişkilendirilebilinir. KNT'lerin cam fiberlerin yüzeylerine bağlanması sırasında cam fiberlerin fonksiyonelleştirilmesinde kullanılan organik bağlayıcı APTES ve KNT'lerin APTES'a ait amino uçlarına bağlanmasını sağlayan DCC fiber matriks ara yüzeyinde artık olarak kaldığında fiber ile epoksi matriksin etkileşimini engellemiş ve bölgesel olarak yük aktarımını olumsuz etkileyerek çekme dayanımının düşmesine sebep olmuş olabilir. Diğer taraftan, KNT'ler cam fiberlerin yüzeyindeki varlığı dallanmış fiber yapısını ortaya çıkarak yüzey pürüzlülüğünü arttırmak suretiyle fiber ile matriks arasında mekanik kilitlenmeyi iyileştirmiştir. Bu sayede E1GF1 tabakalı kompozitlerde sünme değerlerinde ciddi artışlar meydana gelmiş ve tokluk artmıştır (Zhang ve ark., 2009; Thostenson ve ark., 2002). Sonuç olarak çekme deneylerinde şekil değiştirme miktarı ve tokluk değerleri diğer tür numunelere göre daha yüksek olan E1GF1 numuneleri için morfolojik incelemeler ile örtüşmektir. Ayrıca sıyrılan elyaf yüzeyleri üzerindeki elyaf artıklarının arasından sıyrılmış KNT'ler görülmektedir.



Şekil 4.17. Üretilen nanokompozit malzemelerin çekme deneyleri ardından sıyrılmış fiberlerin SEM fotoğrafları a) E0GF0 b) E1GF0 c) E0GF1 d) E1GF1 (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.)

Şekil 4.18a'da ise kırılmış matriks yüzeyinden homojen dağılmış ve kırılma sırasında epoksi matriksten sıyrılmış KNT'ler görülmektedir (görüntü içerisinde oklar ile gösterilmiştir). Epoksi matriks içerisinde KNT'ler birbirlerinde ayrılmış şekilde gözlenmektedir. Bu durum matriks içerisndeki dağılımın istenilen homojenlikte olduğunu göstermektedir. Sıyrılan KNT'lerin sıyrılma uzunlukları incelendiğinde birkaç mikrona kadar ulaştıkları gözlenmiştir (İlgili fotoğrafta gösterilmemiştir). Ancak genelde KNT'ler epoksi matriks içinden 1 µ gibi küçük uzunluklarda sıyrıldıkları belirlenmiştir. Bu gözlem ile KNT'ler ile epoksi matriks arasındaki kimyasal etkileşimin oldukça güçlü olmasından dolayı sıyrılamayarak kırılma ile hasara uğradıklarını göstermektedir. Şekil 4.18b'de ise epoksi içinde gözlemlenen bir KNT yığını gösterilmektedir (görüntü içerisinde dikdörtgen ile çevrelenmiştir). KNT yığınının büyüklüğü yaklaşık 3-4 µ kadar olup yığını çevreleyen matrikse ait dalgalanmalar ve pürüzlülükler kırılma sırasında yutulan enerji bakımından önemlidir. KNT yığınının büyüklüğünün birkaç mikron seviyesinde kalması ve etrafında saçılmış homojen

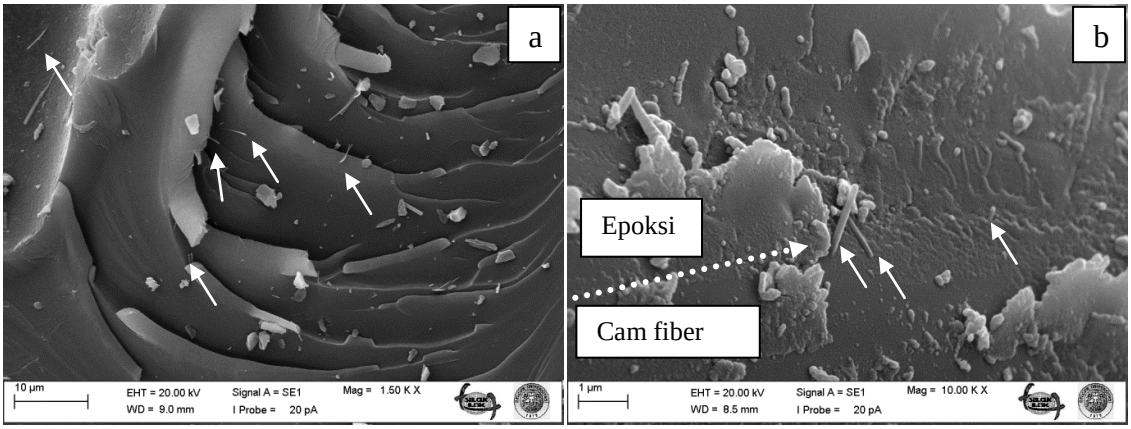
dağılmış KNT'lerin varlığı, epoksi matriks içerisindeki dağılımın homojen olduğunun göstergesidir. KNT yığını çevresindeki dalgalanmalar çatlağın düzlem değiştirmek zorunda kalması sonucu ortaya çıkmıştır. Bu mekanizma ile kırılma sırasında çatlağın ilerlemesi için gerekli enerji arttırılmış ve dayanım yükselmiştir. Ancak KNT'ler yığını içerisinde epoksi matrisin girememesinden dolayı yığın içerisinde mikro boyutta bir çatlak oluşmuş ancak ilerleyememiştir. VARTM sonrasında incelenen kırılma yüzeylerinde rastlanan KNT yığınları, karışımın Newtonyan olmayan akış karakteristiği ve KNT'lerin büyük boy/çap oranına sahip parçacıklar olmalarında dolayı, vakum etkisinin düşük olduğu küçük bölgelerde tıkanma alanları oluşturmak suretiyle yığınlar oluşturduğu düşünülmektedir (Herzig ve ark., 1970; Reia da Costa ve ark., 2012).



Şekil 4.18. Üretilen tabakalı nanokompozit malzemelerde epoksi içerisinde KNT'lerin dağılımı a) Homojen dağılım ve matriksten sıyrılmış KNT'ler b) Epoksi matriks içersinde kümelenmiş KNT'ler ve küme etrafındaki matriks morfolojisi

E0GF1 numunelerinde cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanan KNT'ler kırılma gerçekleştikten sonra hem cam fiber yüzeylerinde hem de epoksi matriks içerisinde gözlenmiştir. Şekil 4.19a'da görüldüğü gibi cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlanan KNT'lerin bir kısmı kırılmadan sonra epoksi matriks içine gömülmüş bir kısmı ise matriksten sıyrılmış halde gözlenmektedir. Bu durum cam fiber yüzeyindeki KNT'ler epoksi ile kimyasal olarak etkileşerek kırılma esnasında zayıf bölgelerinden kırılmak suretiyle epoksi matriks içinde kaldıklarını göstermektedir. E0GF1 numunelerinde epoksi matriks içerisine gömülmüş KNT'ler görüldüğü kadar cam fiber yüzeylerinde de sıyrılmış KNT'ler görülebilmektedir. Şekil 4.19b'de cam fiber yüzeyindeki KNT'ler görülmektedir (görüntü üzerinde oklar ile gösterilmiştir). Şekil üzerinde kesikli ok ile cam fiber-epoksi matriks ara yüzeyinin doğrultusu gösterilmiştir. Kesikli okun üst tarafı epoksi matriks iken alt tarafı ise cam

fiberdir. Cam fiber yüzeyinde özellikle KNT'lerin bölgesel olarak sıyrıldığı bölgelerde epoksi artıkları net bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Bu durum, KNT'lerin cam fiber ile epoksi matriksin kimyasal olarak bağlanmasında köprü rolü oynadığının, ara yüzey dayanımını arttırmak süretiyle epoksi matriks-cam fiber ayrılması yerine kohezif kırılmanın gerçekleşmesini sağladığını göstermektedir.

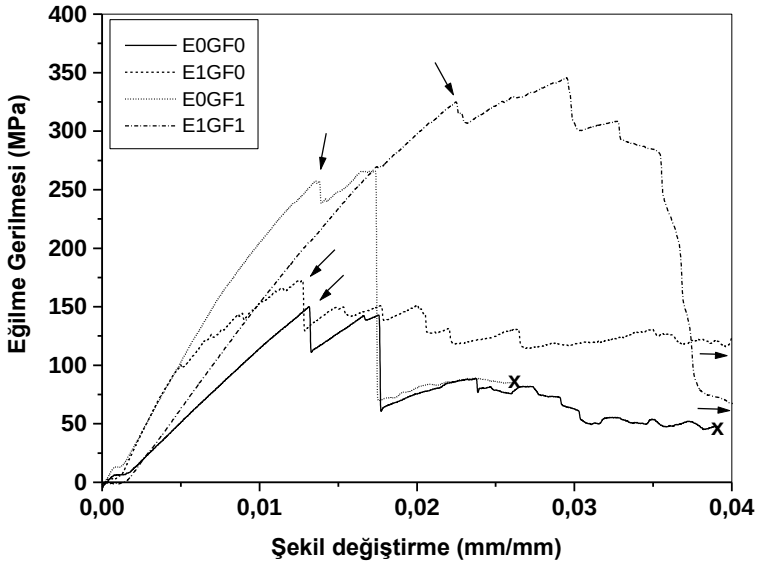


Şekil 4.19. Cam fiber yüzeyine kimyasal olarak bağlanan KNT'lerin çekme deneylerinin ardından epoksi matriks ve cam fiber yüzeylerindeki SEM görüntüleri a) Epoksi matriks içerisinde sıyrılmış KNT'ler ve epoksi matriksin akması b) Sıyrılmış cam fiber yüzeyinde cam fibere kimyasal olarak bağlanmış ve cam fiberlerin sıyrılması sırasında epoksi matriksten sıyrılan KNT'ler

4.2.3. Eğilme deneyleri sonuçları

Üretilen nankompozitlerin eğilme yükü etkisi altındaki davranışlarını incelemek amacıyla gerçekleştirilen üç noktadan eğilme deneyleri sonucu elde edilen eğilme gerilmesi-şekil değiştirme grafiği Şekil 4.20'da verilmiştir. Elde edilen eğrilerden yola çıkarak hibrit nanokompozit malzemelerde epoksi matriks içerisine ÇCKNT ilavesi ve/veya ÇCKNT'lerin cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanması sonucu nanokompozitlerin davranışları önemli ölçüde değişmektedir. Özellikle KNT'ler epoksi matrikse ve cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığı durumlarda eğilme dayanımına etkisindeki farklılık açıkça görülmüştür. KNT'ler kompozit siteminin bileşenlerine ilave edildiği her durumda eğilme dayanımında artış olmuştur. Örneğin KNT'ler epoksi matrikse ilave edildiğinde (E1GF0) eğilme dayanımı artmakla birlikte elastik bölgenin davranışı da değişmektedir. KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak kaplandığında ise (E0GF1) tabakalı nanokompozitin şekil değiştirme miktarı düşmüş ancak eğilme dayanımı iyileşmiştir. İlaveten, yine elastik bölge sınırları içerisinde eğilme elastisite modülün farklılık gösterdiğini elastik

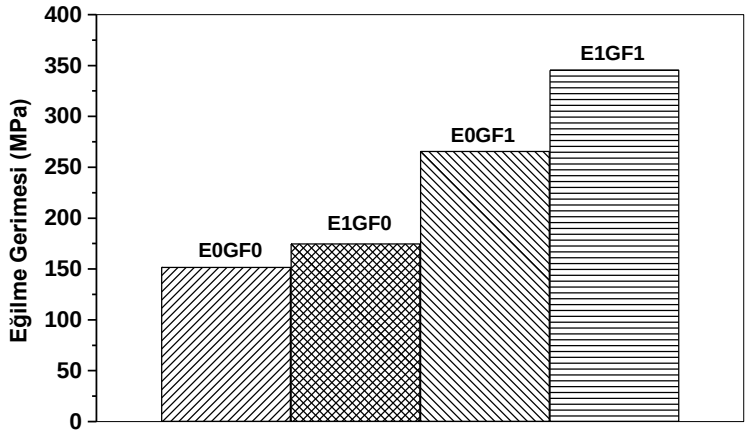
bölgedeki eğrinin lineerliğinden açıkça görülmektedir. Ancak bu değişimin E1GF0 tabakalı nanokompoziti ile kıyaslandığında daha küçük aralıklarda gerçekleştiği anlaşılmaktır. E1GF1 tabakalı nakompozitlerinde ise eğilme dayanımındaki artış oldukça belirgin olup şekil değiştirme kabiliyetinde ise azalma gözlenmemiştir. Bu durum, KNT'ler tabakalı kompozit malzemenin her iki bileşenine ilave edildiğinde tabakalı nanokompozit sisteminin eğilme yüküne karşı daha kararlı bir davranış sergileyerek eğilme yükü etkisi altında daha fazla enerji yuttuğunu göstermektedir.



Şekil 4.20. Tabakalı nanokompozitlerin üç noktadan eğilme deneyi sonucu elde edilen eğilme gerilmesi-şekil değiştirme eğrileri (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.)

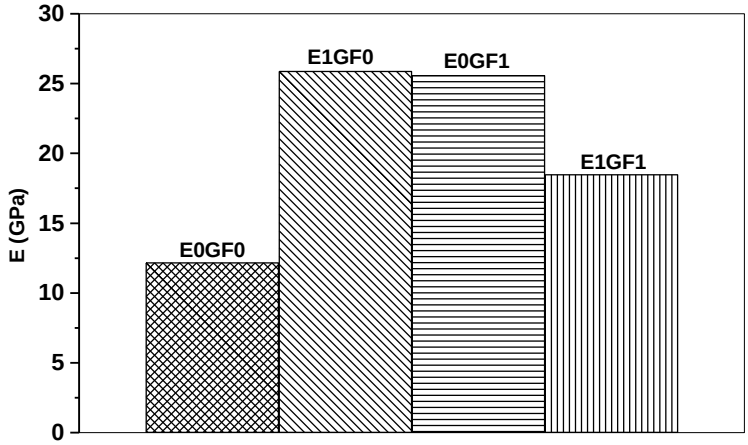
Eğilme yükü etkisi altındaki tabakalı nankompozit sistemleri için bir diğer önemli husus ise eğilme yükü etkisi altında ilk hasarın oluştuğu andan itibaren tabakalı nanokompozitlerin sergiledikleri farklı tür davranışlardır. Bu farklılıklar grafik üzerinde oklar ile gösterilen anlardan sonra açığa çıkmaktadır. E0GF0 ve E1GF0 tabakalı kompozit ve nanokompozitlerinde hasar oluştuğu andan itibaren kompozit malzemeler eğilme yüküne gösterdikleri direnç azalmaktadır. Şekil 4.20'dan de anlaşılacağı üzere bu iki kompozit sistemi için oklar ile gösterilen anlardan itibaren eğilme dayanımı kompozit malzemeler sürekli hasara uğrayana kadar azalma eğilimi göstermiştir. Ancak E0GF1 ve E1GF1 tabakalı nanokompozitlerinde birincil kararsız çatlak ilerlemesi gerçekleştikten sonra eğilme dayanımları kararsız çatlak ilerlemesine neden olan eğilme dayanımı değerlerinin üzerine çıkmıştır. Özellikle E1GF1 tabakalı nanokompozit için bu artış oldukça belirgindir ve E0GF0 kontrol numunelerine göre %127'lik bir artış sağlanmıştır.

Tabakalı kompozit ve nanokompozit malzemelerin eğilme yükü etkisi altında ulaştıkları eğilme dayanımı değerleri Şekil 4.21'de sütun grafiği şeklinde verilmiştir. Tabakalı kompozit malzeme E0GF0'ın eğilme yükü etkisi altında ulaşılan eğilme gerilmesi 152 MPa dır. Bu değer E1GF0 tabakalı nanokompozitinde ise %15 artış ile 175 MPa ulaşmaktadır. E0GF1 tabakalı nanokompoziti ise kontrol malzemesine göre (E0GF0) %75'lik artış göstermektedir. Bu fark KNT'lerin epoksi matrikse katıldığı E1GF0 tabakalı nanokompozit ile kıyaslandığında önemli bir artıştır. E1GF1 tabakalı nanokompozitte ise bu artış oldukça belirgindir. E1GF1tabakalı nanokompozit numunelerde eğilme yükü etkisi altında ulaşılan en büyük eğilme gerilmesi 346 MPa ulaşmış ve kontrol numunesi olan E0GF0'a göre %127 artış sağlanmıştır.



Şekil 4.21. Üç noktan eğilme deneylerinde tabakalı nanokompozitlerin ulaştığı en büyük eğilme gerilmesi değerleri (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.)

Tabakalı nanokompozitlere ait tek üç noktadan eğilme deneylerinden elde edilen verilere göre hesaplanan eğilme elastikiyet modülleri Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre E0GF0'a ait eğilme elastikiyet modülü 12.2 GPa olarak hesaplanmıştır. E1GF0 tabakalı nanokompozitlerine ait çekme elastikiyet modülünde E0GF0'a göre %112'lik bir artış belirlenmiştir. KNT'lerin cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığı numunelerde ise eğilme elastikiyet modülü E1GF0 numunelerinde elde edilen değerlere çok yakındır. E1GF1 tabakalı nanokompozit malzemenin eğilme elastikiyet modülü E0GF0'a göre %51'lik bir artış sağlanırken E1GF0 ve E0GF1 numunelerine göre elastikiyet modülü azalmıştır. E1GF1 numunelerinin eğilme elastikiyet modüllerinin E1GF0 ve E0GF1 numunelerine göre düşük çıkmasının nedeni şekil değiştirebilme kabiliyetinin iyileşmesi sonucu artan tokluk değerleridir. Eğilme dayanımı-şekil değiştirme grafiğinden de anlaşılacağı üzere E1GF1 tabakalı nanokompozit sisteminin eğilme yükü etkisi altındaki tokluğu diğer numuneler ile kıyaslandığında oldukça yüksektir. Bu artış sistemin sünekleştiğini göstermekle birlikte eğilme elastisite modülündeki artışın diğer numunelere kıyasla daha az olmasına neden olmuştur.



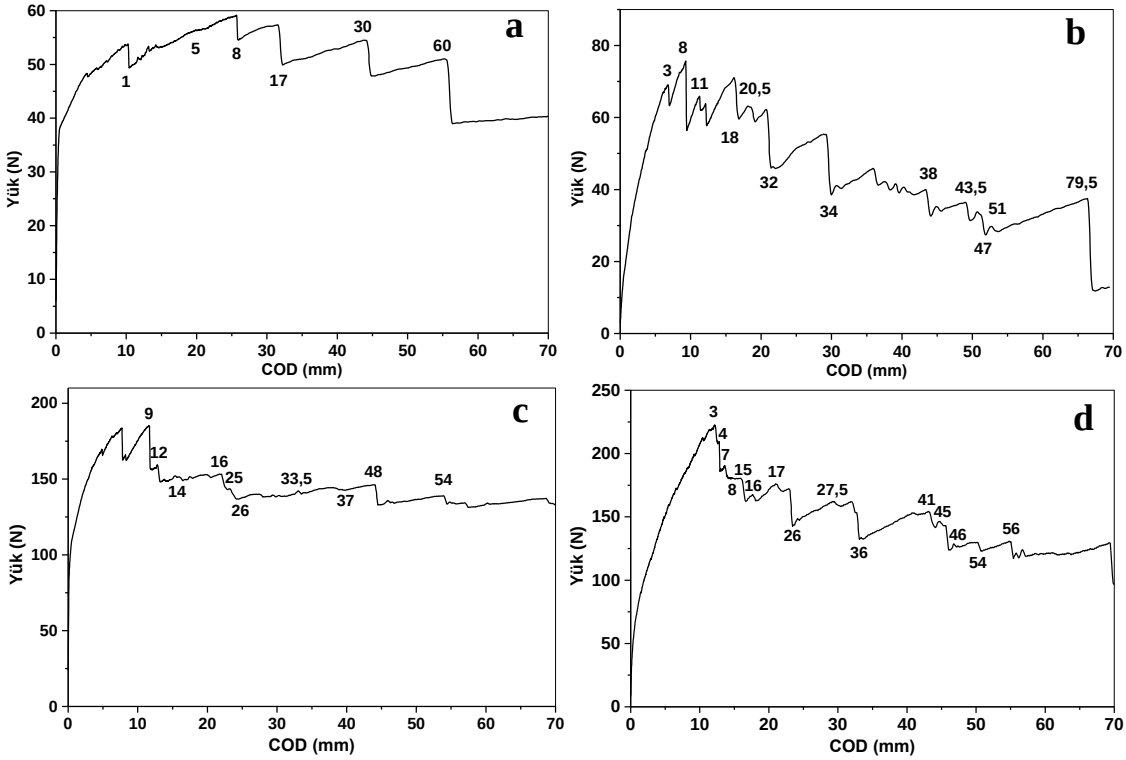
Şekil 4.22. Üç noktan eğilme deneylerinde tabakalı nanokompozitlerin eğilme elastisite modülü değerleri (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.).

Nanotüp ile takviye edilmiş polimer kompozitler karbon fiber takviyeli kompozitlere göre teoride büyük avantajlara sahip olmalarına rağmen henüz endüstriyel anlamda istenilen başarıyı sağlayamamıştır (Dean ve ark., 2006; Guz ve Rushchitskii, 2004).

4.3. Mod I Tabakalar Arası Kırılma Tokluğu Analizleri

4.3.1. Tabakalar arası kırılma tokluğu sonuçları

E0GF0, E1GF0, E0GF1 ve E1GF0 nanokompozitlerinin her birinden standartlara uygun şekilde en az 4 numune Mod I açılma testine tabii tutulmuştur. Şekil 4.23.'de bu deneyler sonucu elde edilen tipik yük-yer değiştirme grafikleri verilmiştir. Numunelerin başlangıç cevapları farklılık göstermektedir. E0GF0 ve E0GF1 numunelerinin başlangıç cevapları lineerken E1GF0 ve E1GF1 numunelerinin başlangıç cevapları lineer olmayan bir davranış sergilemektedir. Bu faklılık numunelerden de anlaşılacağı üzere yalnızca epoksi matriks içerisinde KNT içeren numunelerde söz konusudur. Bu durum, numunelerin farklı ön çatlak uzunluklarına sahip olmasından kaynaklanabileceği gibi, epoksi matriks içerisindeki KNT'ler matrikse süneklilik kazandırdığı için uygulanan kuvvet ile bir miktar çatlak ağzı açılmasına imkân sağlamış olabilir (Thakre ve çalışma ark 2011). Artan yük ile birlikte numune kesitinde çatlak ilerlemesi göz ile görülebilmiştir. Bütün numunelerde kuvvet en büyük değerine ulaştıktan sonra çatlak ilerlemesi ile birlikte aniden yükte bir azalma gözlenmiştir. Numunelerin testere ağzını andıran davranışı, örgü kumaş takviyeli plastik kompozitlerde sıklıkla karşılaşılan bir cevap olup enine fiberler tarafından durdurulan çatlağın yeterli kuvvet veya enerji sisteme verildiğinde ilerlediğini göstermektedir (Mouritz ve ark., 1999; Paris ve ark., 2003; Alif ve ark., 1997; Hansen ve Martin, 1999; Martin, 1997).

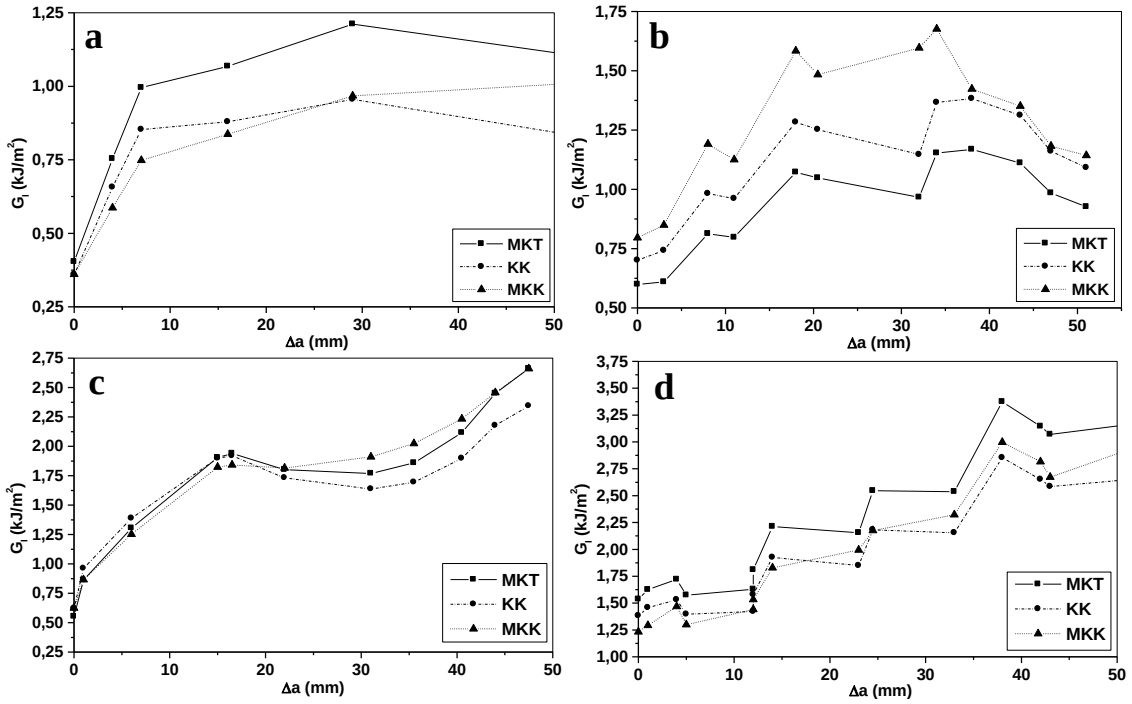


Şekil 4.23. ÇAK numunelerine ait yük-çatlak ağzı açılma miktarı eğrileri (Eğrilerin üzerinde gösterilen değerler çatlak çatlak uzunluklarını (mm) göstermektedir) (a) E0GF0 (b) E1GF0 (c) E0GF1 (d) E1GF1 (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.)

Tabakalar arası kırılma direncini arttıran mekanizmalardan çatlak ucunun gerisinde oluşan fiber veya tabaka köprülenmesi mekanizmaları numunenin kesitinden gözlemlenebilinir. Bu çatlak köprülenmesi mekanizması kararsız, büyük yük düşüşlerine neden olarak yük-yer değiştirme eğrisinin testere ağzına benzemesine sebep olur. Başlangıç çatlağını oluştuğu anda numunelerde yük değerinde küçük azalmalar belirlenmiştir. Bu durum, çatlağın ayırıcı filmden itibaren matriks içerisinde yayılmaya başladığının göstergesidir.

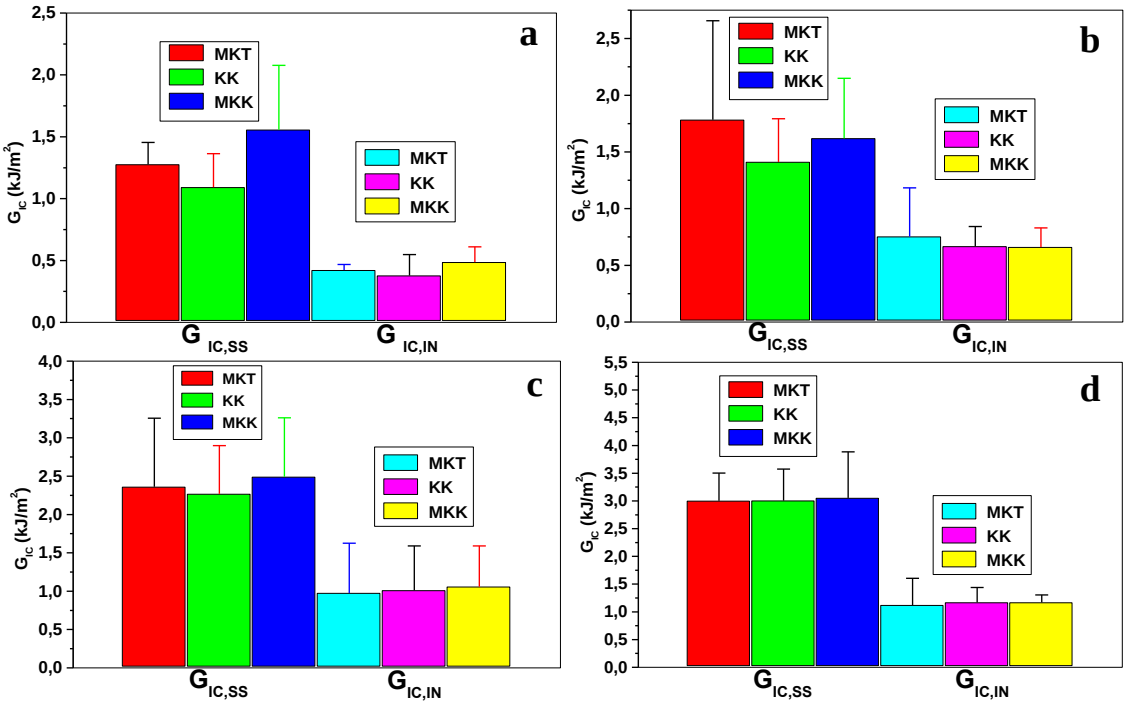
Tabakalı örgü kumaş takviyeli kompozitlerde tabakalar arası çatlak ilerleme davranışının kararsız oluşu nedeniyle, tabakalar arası kırılma tokluğu ani yük düşüşünden hemen önceki en büyük yük kullanılarak hesaplanır. Bu çalışmada üretilen dört farklı numuneden seçilen birer numunelere ait G_I-Δa grafikleri Şekil 4.24'te verilmiştir. Eğriler açıkça göstermektedir ki E0GF0 ile E1GF0 ait eğriler benzeşirken E0GF1 ile E1GF1 eğrileri şekil olarak benzeşmektedir. E0GF0 ile E1GF0 ait R eğrilerinde, G_I değerlerinin 10 ila 20 mm arasındaki çatlak büyümeleri gerçekleştikten sonra plato bölgesi oluşturduğu ve çatlak ilerlemesi devam ettikçe azaldıkları

belirlenmiştir. Bu davranış çatlak köprülenmesinden dolayı ortaya çıkmaktadır. E0GF1 ile E1GF1 ait R eğrilerinde ise, genel olarak G_I değerleri çatlak başlangıcından itibaren artma eğilimindedir. Bu durum yük-COD eğrilerindeki farklılıktan açıkça görülebilinir. E0GF1 ile E1GF1 ait yük-yer değiştirme eğrilerindeki kuvvet düşüşleri E0GF0 ile E1GF0 ait yük-yer değiştirme eğrilerine göre daha azdır. Sonuç olarak, E0GF1 ile E1GF1 numunelerinde çatlak ilerleyişi daha kararlı bir davranış sergileyerek G_I değerlerinin artmasına neden olmuştur. Numunelere ait R eğrilerinin en belirgin karakteristik özelliği eğrilerin düz olmayıp girinti-çıkıntılı oluşudur. Bu davranış örgü takviyeli kompozitlerde, örgünün yüzeyinin düzgün olmayışı nedeniyle çatlağın ilerlerken sürekli matriks içerisinde yön değiştirmesi sonucu enerji kaybetmesi ve farklı yönlerdeki fiber yığınlarının neden olduğu köprüleme etkisinden kaynaklanmaktadır (Martin, 1997).



Şekil 4.24. ASTM D 5528 standardına göre üç farklı yöntem kullanılarak hesaplanan Mod I tabakalar arası kırılma tokluğu değerleri (a) E0GF0 (b) E1GF0 (c) E0GF1 (d) E1GF1 (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.)

Şekil 4.25.'te çatlak başlangıcı ve çatlak yayılma bölgelerindeki ortalama G_{IC} değerlerini ve standart sapma miktarlarını grafik halinde, Çizelge 4.1.'de ise çizelge şeklinde gösterilmiştir. E0GF0 kontrol numuneleri için ortalama $G_{IC,IN}$ değerleri MKT yöntemine göre 0.423 kJ/m^2 ve fark katsayısı %10, KK yöntemine göre 0.378 kJ/m^2 ve fark katsayısı %45 iken MKK yöntemine göre ise 0.487 kJ/m^2 ve fark katsayısı ise %25' tir. Kontrol numunesi için bulunan ortalama G_{IC} değerleri literatür ile örtüşmektedir (Wicks, 2010). E0GF0 kontrol numuneleri için ortalama $G_{IC,SS}$ değerleri MKT yöntemine göre 1.277 kJ/m^2 ve fark katsayısı %13, KK yöntemine göre 1.093 kJ/m^2 ve fark katsayısı %25 iken MKK yöntemine göre ise 1.557 *kJ/m*^{2} ve fark katsayısı ise %33'tür.



Şekil 4.25. ÇAK testi sonuçlarına göre çatlak başlangıcı ve çatlak yayılma Mode I kırılma enerjilerinin ortalama ve standart sapma değerleri (a) E0GF0 (b) E1GF0 (c) E0GF1 (d) E1GF1 (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.)

E1GF0 numuneleri için ortalama $G_{IC,IN}$ değeri MKT yöntemine göre 0.754 kJ/m^2 ve fark katsayısı %56, KK yöntemine göre 0.668 kJ/m^2 ve fark katsayısı %26 iken MKK yöntemine göre ise 0.661 kJ/m^2 ve fark katsayısı ise %25' tir. E1GF0 numuneleri için ortalama $G_{IC,IN}$ değerleri E0GF0 kontrol numunelerine göre hesaplamada kullanılan yöntemler kendi aralarında değerlendirildiğinde MKT yöntemine göre %78, KK yöntemine göre %76, MKK yöntemine göre ise %35 artış göstermiştir. E1GF0 numuneleri için ortalama $G_{IC,SS}$ değerleri MKT yöntemine göre 1.783 kJ/m^2 ve fark katsayısı %49, KK yöntemine göre 1.411 kJ/m^2 ve fark katsayısı %27 iken MKK yöntemine göre ise 1.620 kJ/m^2 ve fark katsayısı ise %32' tir. E1GF0 numuneleri için ortalama $G_{IC,SS}$ değerleri E0GF0 kontrol numunelerine göre hesaplamada kullanılan yöntemler kendi aralarında değerlendirildiğinde MKT yöntemine göre %39, KK yöntemine göre %29, MKK yöntemine göre ise %4 artış göstermiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, KNT'ler epoksi matriks içerisine katıldığında hem $G_{IC,IN}$ hem de $G_{IC,SS}$ değerlerinde önemli artışlar sağlanmıştır. Özellikle $G_{IC,IN}$ değerlerindeki artış oldukça büyüktür.

Çizelge 4.1. ÇAK testi sonuçlarına göre G_{IC} ve G_I kırılma enerjilerinin ortalama ve standart sapma değerleri (E0GF0: cam elyaf yüzeylerinde ve epoksi matriks içerisinde KNT'ler yoktur; E1GF0: yalnızca epoksi matriks içerisine KNT'ler katılmıştır; E0GF1: yalnızca cam fiber yüzeylerinde KNT'ler vardır; E1GF1: KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katılmıştır.)

		E0GF0			**E1GF0**			**E0GF1**			**E1GF1**		
		Ortalama	*Standart sapma*	*%*	*Ortalama*	*Standart sapma*	*%*	*Ortalama*	*Standart sapma*	*%*	*Ortalama*	*Standart sapma*	*%*
MKT	$G_{IC,IN}$	0.423	0.045	10	0.754	0.428	56	0.976	0.648	66	1.123	0.483	39
	$G_{IC,SS}$	1.277	0.177	13	1.783	0.872	49	2.363	0.893	38	3.001	0.5	16
KK	$G_{IC,IN}$	0.378	0.170	45	0.668	0.173	26	1.012	0.577	57	1.172	0.266	22
	$G_{IC,SS}$	1.093	0.270	25	1.411	0.381	27	2.268	0.630	27	3.007	0.568	18
MKK	$G_{IC,IN}$	0.487	0.124	25	0.661	0.168	25	1.059	0.529	50	1.169	0.135	8
	$G_{IC,SS}$	1.557	0.519	33	1.620	0.529	32	2.49	0.767	30	3.053	0.831	27

E0GF1 numuneleri için ortalama $G_{IC,IN}$ değerleri MKT yöntemine göre 0.976 kJ/m^2 ve fark katsayısı %66, KK yöntemine göre 1.022 kJ/m^2 ve fark katsayısı %57 iken MKK yöntemine göre ise 1.059 kJ/m^2 ve fark katsayısı ise %50'dir. E0GF1 numuneleri için ortalama $G_{IC,IN}$ değerleri E0GF0 kontrol numunelerine göre hesaplamada kullanılan yöntemler kendi aralarında değerlendirildiğinde MKT yöntemine göre %130, KK yöntemine göre %167, MKK yöntemine göre ise %117 artış göstermiştir. Bu sonuçlara göre KNT'ler cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında elde edilen $G_{IC,IN}$ değerleri, KNT'ler epoksi matriks içerisine katıldığında elde edilen $G_{IC,IN}$ değerlerinden yaklaşık olarak %50 daha büyüktür. E0GF1 numuneleri için ortalama $G_{IC,SS}$ değerleri MKT yöntemine göre 2.363 kJ/m^2 ve fark katsayısı %38, KK yöntemine göre 2.268 kJ/m^2 ve fark katsayısı %27 iken MKK yöntemine göre ise 2.493 kJ/m^2 ve fark katsayısı ise %30'dur. E0GF1 numuneleri için ortalama $G_{IC,SS}$ değerleri E0GF0 kontrol numunelerine göre hesaplamada kullanılan yöntemler kendi aralarında değerlendirildiğinde MKT yöntemine göre %85, KK yöntemine göre %107, MKK yöntemine göre ise %60 artış göstermiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, KNT'ler cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında hem $G_{IC,IN}$ hem de $G_{IC,SS}$ değerlerinde önemli artışlar sağlanmıştır. Bu sonuçlara göre KNT'ler cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında elde edilen $G_{IC,IN}$ değerleri, KNT'ler epoksi matriks içerisine katıldığında elde edilen $G_{IC,IN}$ değerlerinden yaklaşık olarak üç kat daha büyüktür.

E1GF1 numuneleri için ortalama $G_{IC,IN}$ değeri MKT yöntemine göre 1.123 kJ/m^2 ve fark katsayısı %39, KK yöntemine göre 1.172 kJ/m^2 ve fark katsayısı %22 iken MKK yöntemine göre ise 1.169 kJ/m^2 ve fark katsayısı ise %8'dir. E1GF1 numuneleri için ortalama $G_{IC,IN}$ değerleri E0GF0 kontrol numunelerine göre hesaplamada kullanılan yöntemler kendi aralarında değerlendirildiğinde MKT yöntemine göre %165, KK yöntemine göre %210, MKK yöntemine göre ise %140 artış göstermiştir. E1GF1 numuneleri için ortalama $G_{IC,IN}$ değerleri E1GF0 ve E0GF1 numunelerine ait ortalama $G_{IC,IN}$ değerleri ile kıyaslandığında ise sırasıyla MKT yöntemine göre %49 ve %15, KK yöntemine göre %75 ile %15, MKK yöntemine göre ise %76 ile %10 artış göstermiştir. E1GF1 numuneleri için ortalama $G_{IC,SS}$ değerleri MKT yöntemine göre 3.001 kJ/m^2 ve fark katsayısı %16, KK yöntemine göre 3.007 kJ/m^2 ve fark katsayısı %18 iken MKK yöntemine göre ise 3.053 kJ/m^2 ve fark katsayısı ise %27' tir. E0GF1 numuneleri için ortalama $G_{IC,SS}$ değerleri E0GF0 kontrol numunelerine göre hesaplamada kullanılan yöntemler kendi aralarında

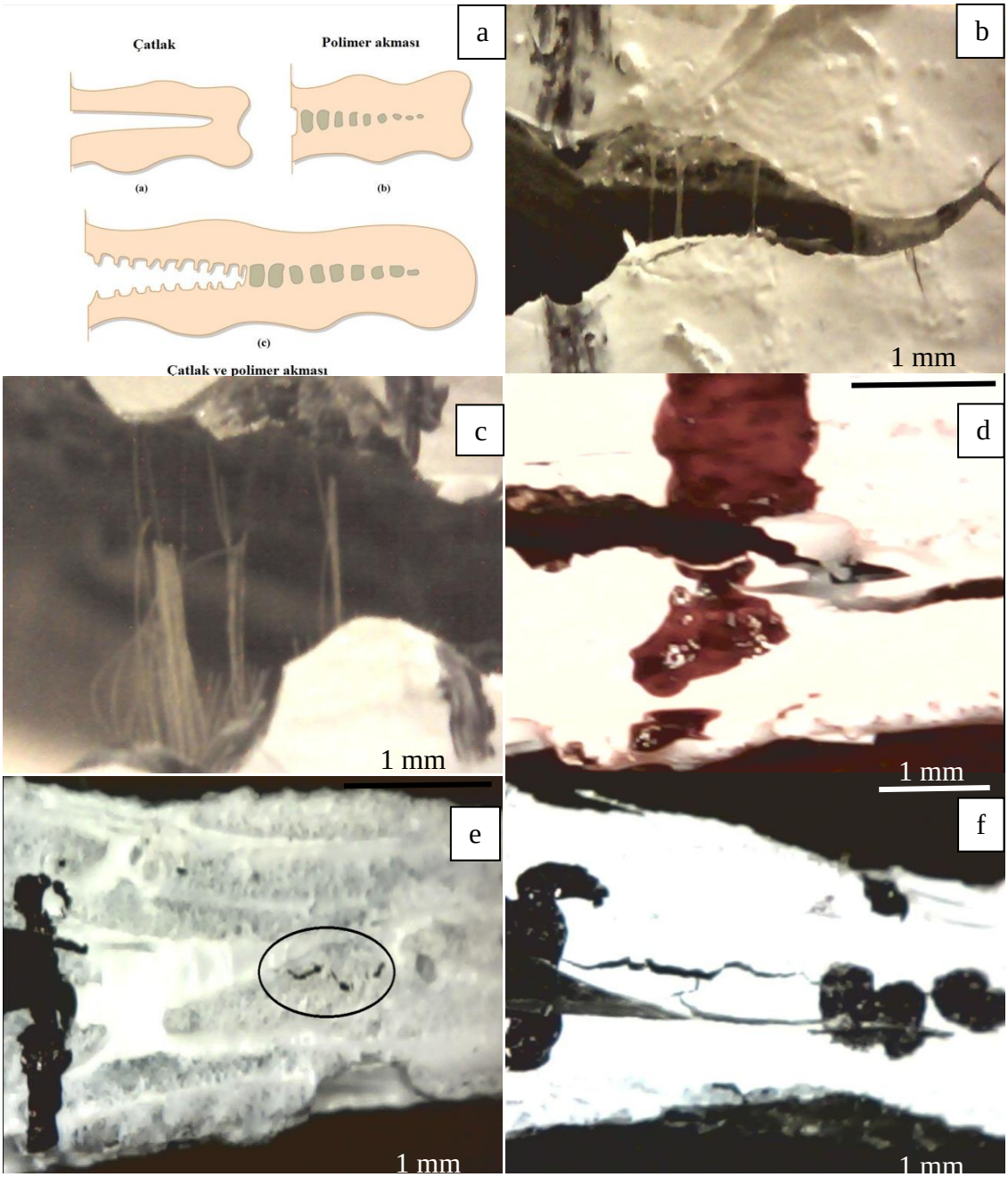
değerlendirildiğinde MKT yöntemine göre %135, KK yöntemine göre %175, MKK yöntemine göre ise %96 artış göstermiştir. E1GF1 numuneleri için ortalama $G_{IC,SS}$ değerleri E1GF0 ve E0GF1 numunelerine ait ortalama $G_{IC,SS}$ değerleri ile kıyaslandığında ise sırasıyla MKT yöntemine göre %68 ve %27, KK yöntemine göre %113 ile %33, MKK yöntemine göre ise %88 ile %22 artış göstermiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında hem $G_{IC,IN}$ kırılma tokluğunu hem de $G_{IC,SS}$ kırılma tokluğunu büyük değerlerde arttırmaktadır. Ayrıca KNT'ler hem cam fiber yüzeylerine hem de epoksi matriks içerisine katıldığı E1GF1 numunelerinde en yüksek $G_{IC,IN}$ ve $G_{IC,SS}$ kırılma tokluğu değerlerine ulaşılmıştır.

Ara yüzey yapışmasında iyileşme cam fiber yüzeylerindeki KNT'lerden dolayı oluşan mekanik veya kimyasal kilitlenmeye atfedilebilir (Zhang ve ark., 2009). KNT'ler fonksiyonelleştirilmediğinde cam fiberler ile KNT'ler arasındaki kilitlenme mekanik olarak açığa çıkar ve cam fiber ile matriks ara yüzeyinde yük aktarımını arttırır (Zhang ve ark., 2009). KNT'ler fonksiyonelleştirildiğinde ise, amidizasyon reaksiyonu ile cam fiber yüzeylerindeki APTES'lara ait amino grupları KNT'lerin yüzeylerindeki COOH-grupları ile kimyasal olarak bağlanır. Böylece cam fiber yüzeylerindeki KNT'ler kimyasal olarak cam fiberlere bağlanmış olur. Ayrıca, epoksi matriks kürlendiğinde KNT'ler ile bağlanmayan amino grupları ile epoksi matriks arasında çapraz bağlanma reaksiyonları sonucu kimyasal etkileşimler ortaya çıkar. Bunun sonucunda ara yüzey dayanımı artar. Bu değerlendirmeler, KNT'lerin ilavesi ile üretilen tabakalı nanokompozitlerdeki tabakalar arası kırılma tokluğunun artışının nedeni olabilir (Zhang ve ark., 2009; Chandresekaran ve ark., 2011)

Örgü fiber takviyeli kompozitlerin tabakalar arası kırılma toklukları tek yönlü fiber takviyeli kompozitlere göre daha yüksektir. Bunun nedeni artan kırılma yüzey alanı ve 90º ile yerleşmiş fiberlerin çatlak durdurucu olarak çalışmasından kaynaklanmaktadır (Kim ve Sham, 2000). KNT'ler ile takviye edilmiş elyaf takviyeli tabakalı kompozitlerde tabakalar arası kırılma tokluğu 3 kJ/m^2 değerlerine kadar ulaşmaktadır. Bu değer z-pin ile birleştirilmiş tabakalı kompozitlerde elde edilen kırılma tokluğu değerlerine (4-6 kJ/m^2) yakındır (Mouritz, 2007). KNT'ler ara yüzeyde tabakaları bir arada tutan "nanodikişler" gibi davranmaktadır, ayrıca z-pin ile birleştirilen tabakalı kompozitlerin aksine düzlemsel özellikler incelendiğinde zarar verici etkileri de neredeyse yoktur. Tabakalar hasarsız bir şekilde birbirine "dikilmektedir" (Tong ve ark., 2002).

KNT'lerden dolayı tabakalar arası bölgedeki tokluk artışı mekanik köprülenme ve polimer akması (Şekil 4.26.) gibi çeşitli mekanizmalara bağlanabilir (Zhang, 2008). Polimer akması mekanizması ile saf epoksi polimerinin kırılma tokluğunun %100 oranında arttığı literatürde mevcuttur (Blanco ve ark., 2009). Ancak bu artış, tabakalı kompozit yapıda yalnızca 0.4 kJ/m^2 iyileştirmeleri getirmektedir. Çatlak ilerlerken, çatlak önünde polimer akmaları oluşur ve bu akma bölgeleri ara yüzey ayrılmaya çalışıldığı için uzar. Uzayan polimerler iki kumaşı birleştiren iplik dikişlerini andırır ve bu dikişler içerisindeki KNT'ler dikişler ile birlikte hareket eder. Dikişler koptuğunda, polimer ile KNT'ler dış yüzeyleri arasındaki kovalent bağlar eş merkezli KNT'ler arasındaki van der Waals bağlarından daha kuvvetli olduğu için KNT'ler teleskobik olarak uzarlar (Blanco ve ark., 2009). Bu mekanizma literatürde "kılıcın kınından çıkmasına" benzetilmiş olup KNT'ler matriksten sıyrılırken yuttuğu enerjiye göre oldukça küçüktür. Kırılma yüzeylerinin karmaşık morfolojisinden dolayı, tokluğu arttıran mekanizmaların birden fazla olduğu düşünülmektedir. Bu mekanizmalar içerisinde fiberlerin doğal örgü yapısından kaynaklanan çatlak durdurma mekanizmasını da sayabiliriz. Kırılma tokluğunu arttıran mekanizmalar içerisinde cam fiberlere ait çatlak durdurma ve epoksi matrikse ait polimer akması mekanizmalarının etkisini E0GF0 numunelerine ait R eğrilerinden görülebilir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi çatlak başlangıcı kırılma tokluğu ile çatlak yayılması kırılma tokluğu değerleri arasında E0GF0 numunelerinde ortalama 0.85 kJ/m^2 lik bir fark vardır ve bu farkın yukarıda bahsedilen mekanizmalardan dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. E1GF0 numunelerinde ise çatlak başlangıcı kırılma tokluğu ile çatlak yayılması kırılma tokluğu değerleri arasında ortalama 1 kJ/m^2 lik bir fark vardır. Görüldüğü gibi KNT'ler epoksi matriks içerisine katıldığında epoksi matriksin tokluğunu arttırmış ayrıca ara yüzeyde çatlak ilerlemesi esnasında sıyrılma mekanizması da devreye girerek 0.15 kJ/m^2 lik tabakalar arası kırılma tokluğu arttırılmıştır. E0GF1 numunelerinde ise özellikle çatlak başlangıcı kırılma tokluğundaki artış dikkat çekmektedir. Bu numuneler için çatlak başlangıcı kırılma tokluğu değerleri yaklaşık 1 kJ/m$^{2'}$ yi bulmuştur. Bu sonuçlara göre, KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında polimer akması mekanizması sırasında tabakalar arası bağlantıyı arttırarak tabakalar arası kırılma tokluğunu arttırmada baskın mekanizma olarak karşımıza çıkmaktadır. Cam fiber tabakaları birbirlerine KNT'lerden oluşan iplikler ile dikilmiş gibi davranmakta ve sistemin çatlağı ilerletebilmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç duymasına neden olmaktadır. E0GF1 numunelerinde çatlak başlangıcı kırılma tokluğu ile çatlak yayılması



Şekil 4.26. Kırılma tokluğunu arttıran çatlak yayılma mekanizmaları a) Polimer akması mekanizmasının şematik gösterimi b) Çatlak ilerleyişi esnasında tabakalar arasında gözlemlenen polimer akması olayı c) Fiber köprülenmesi d) Örgü cam fiber takviyelerde çatlak düzlemine dik uzanan enine fiber demetlerin yol açtığı eni fiber köprülenmesi e) Tabaklar arası ana çatlağın ilerleyişi sırasında çatlak önündeki bölgede yeni bir mikro çatlağın oluşumu f) Tabakalar arası çatlağın dallanması sonucu farklı düzlemlerde ilerleyişi

kırılma tokluğu değerleri arasında ortalama 1.5 kJ/m^2 lik fark vardır. Böylece cam fiberlerin yüzeylerine KNT'ler kimyasal olarak bağlandığında ortaya çıkan mekanizmalar ile tabakalar arası kırılma tokluğu 0.65 kJ/m^2 kadar arttırılmıştır. E1GF1 numunelerine ait kırılma tokluğu değerleri incelendiğinde özellikle çatlak başlangıcı kırılma tokluğunun E0GF1 numunelerinde göre neredeyse değişmediği görülmektedir. Ancak çatlak yayılması kırılma tokluğu değeri ile çatlak başlangıcı kırılma tokluğu değerleri arasındaki fark ortalama 2 kJ/m^2 yi bulmuştur. Bu artış E0GF0 numuneleri ile kıyaslandığında KNT'ler hem matriks hem de cam fiber yüzeylerindeki varlığı tabakalar arası kırılma tokluğunda 1.15 kJ/m^2 lik artışa sebep olmuştur. Bu değer E1GF0 ve E0GF1 numuneleri için KNT'lerin tabakalar arası kırılma tokluğunu toplamda iyileştirdiği değerden büyüktür (0.15+0.65=0.8 kJ/m^2). Bu artışın sebebi, E1GF1 numunelerinde KNT'ler hem epoksi matriks hem de cam fiber yüzeylerinde varlığı nedeniyle bölgesel olarak artan KNT hacimsel yoğunluğu ile KNT'ler matriks içersinden sıyrılma mekanizmasının ve polimer akması sırasında polimer iplikçikleri arasındaki artan KNT miktarına bağlı olarak köprüleme ile ÇCKNT'lerin daha fazla teleskobik olarak uzamasına atfedilebilinir (Wicks ve ark., 2010). Wicks ve ark. (2010) geliştirdikleri model ile çatlak yayılması kırılma tokluğunu arttıran faktörler olarak daha uzun KNT boylarını, daha büyük bölgesel KNT hacimsel oranını ve daha büyük ara yüzey kayma dayanımını göstermiştir. Bu modele ait denklem aşağıda verilmiştir.

$$G_{IC,ss} = \frac{1}{2}\left(\frac{L}{r}\right)\left(v_f \tau L\right) \tag{3.13}$$

Burada L, r, v_f sırasıyla matriks içinden sıyrılan KNT'lerin uzunluğu, yarıçapı ve bölgesel hacimsel oranını temsil ederken τ ise fiber ile matriks arasındaki ara yüzey kayma dayanımını göstermektedir. Bu modele göre çatlak yayılması tabakalar arası kırılma tokluğunu sınırlayan en büyük etken KNT'lerin epoksi matriks içerisinden sıyrılırken kırılarak hasara uğraması olup bu durumda çatlak yayılması kırılma tokluğundaki artış azalacaktır.

Elde edilen tabakalar arası kırılma tokluğu değerleri literatür ile kıyaslandığında, KNT'ler sadece matriks içerisine katılığında elde edilen tabakalar arası kırılma tokuluğu değerlerinden büyük olup (Chandresekaran ve ark., 2011; Kim ve Hahn, 2011) optimal tabakalar arası kırılma tokluğu değerlerine yaklaşmaktadır. Dolayısıyla cam fiberlerin çatlak ilerleyişi esnasındaki köprüleme mekanizması dışında

KNT'ler polimer akması, KNT sıyrılması, kırılması veya eğilmesi gibi mekanizmaların (bu mekanizmalarda KNT'ler cam fiber eksenine dik bağlanması, çatlak düzlemine dik olmayışı veya cam fiber yüzeyinde dalgalı morfoloji oluşturmasına bağlı olarak ortaya çıkabilir) etkin bir şekilde tabakalar arası kırılma tokluğunu iyileştirdiği açıktır (Yu, 2000; Fisher ve ark., 2002, Cebeci ve ark., 2009).

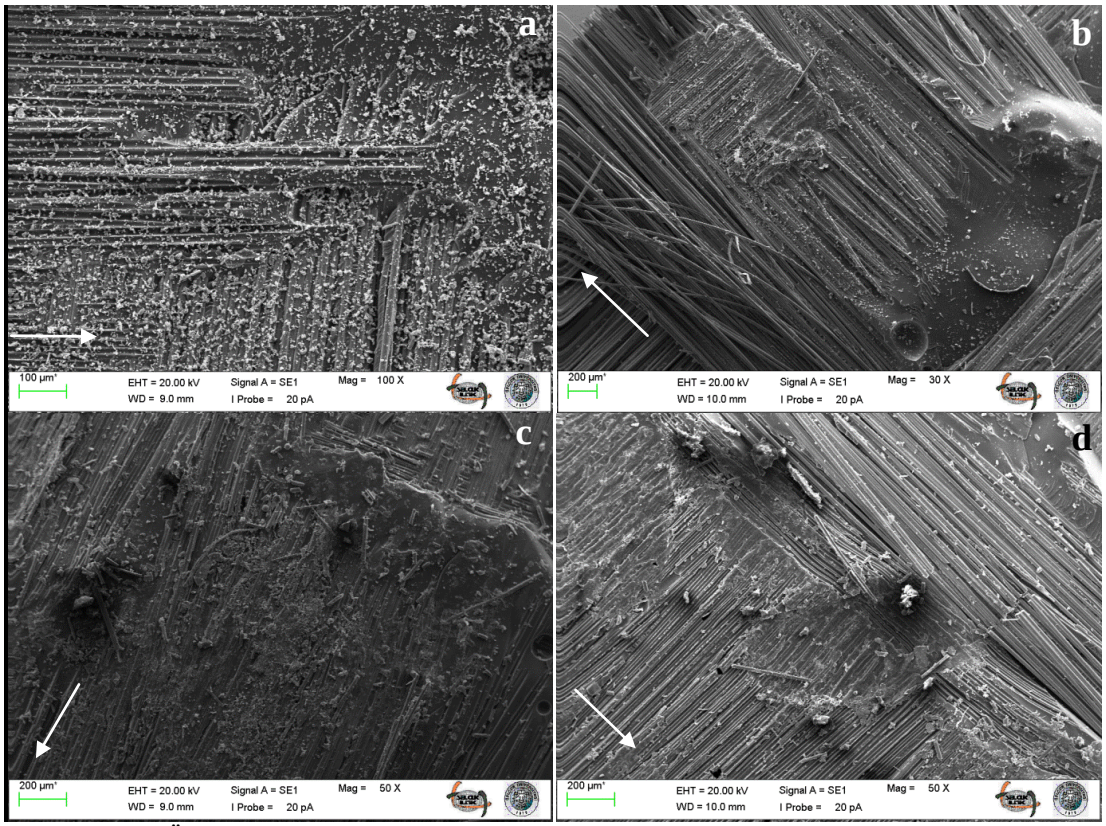
Örgülü kumaş takviyeli kompozitlerde çatlak ilerleme davranışı örgü desenini takip edecek şekildedir. Enine demetler, çalağı kendi etrafından dolaşmaya zorlar ve böylece tek yönlü fiber takviyeli kompozitlerden farklı olarak kırılma tokluğu arttırıcı farklı bir mekanizma ortaya çıkar. Çatlak enine demeti aştığında bir diğer enine demet tarafından durduruluncaya kadar ilerler. Bu nedenle örgülü kumaş takviyeli kompozitlerde Mod I nispeten kararlı olduğu düşünülebilinir (Blake ve ark., 2011). Cam fiber yüzeylerine KNT bağlanan numunelerde (E0GF1 ve E1GF1) ara yüzeydeki fiber matriks etkileşimleri değişmiştir. Bu numunelerde özellikle deney esnasında fiberlerin karşı tabakaya yapışarak köprüleme etkisini meydana getirdiği gözlenmiştir. Bu etkinin, KNT'lerin hem cam fiber hem de epoksi matriks ile kimyasal bağlar ile bağlanması sonucu açığa çıkan kilitleme sonucu olduğu düşünülmektedir (Joshi ve Dikshit, 2011). Bu etkinin ilgili numunelerde tabakalar arası kırılma tokluğu değerlerindeki artışın sebeplerinden biri olduğu öngörülmektedir. Fiber ile matriks arasındaki yük aktarma kabiliyeti kimyasal bağlanma ile arttırılmıştır. KNT'ler cam fiberlerin yüzeylerine bağlayan kimyasal bağlar cam fiberlerin dallanmış fiberlere dönüştürmüştür. Bu konuda yapılan önceki çalışmalarda KNT'ler yalnızca polimer matriks ile etkileşimi söz konusudur (Zhang ve ark., 2009).

Yük-COD eğrisi altıda kalan alan Mod I ayrılma deneylerinde numunelerin çatlak ilerlemesi sırasında yuttuğu enerjiyi belirtir. Kırılma tokluğunu arttıran en önemli mekanizmalar şunlardır:(i) bölgesel inelastik matriks deformasyonu ve boşluk çekirdeklenmesi (ii) KNT/fiber sıyrılması (iii) çatlağın sapması (iv) çatlak köprülenmesi (v) çatlak ucu körelmesi (vi) KNT/fiber deformasyonu veya çatlak ucunda KNT/fiber kopmasıdır (Gojny ve ark., 2005). Tabaka ayrılmasının başlangıcından itibaren yük değerlerinde ani düşüşler gözlenmiştir. Bu andan itibaren numunelerin her iki tarafından çatlak ilerlemesi takip edilmiş numune üzerinde depolanan enerji ile çatlak ilerlemesi sayesinde yeni yüzeyler oluşmuştur. Başlangıç çatlağının oluşmasının ardından numunelerin birçoğunda yük düşüşünü takiben yük daha büyük değerlerlere varıncaya kadar artmıştır. Yükteki bu artış fiber köprülenmesi, demet köprülenmesi ve tabaka köprülenmesi gibi mekanizmalara bağlanabilir. Benzer değerlendirmeler Thakre ve

çalışma ark. (2011), Paris ve çalışma ark. (2003), Alif ve çalışma ark. (1998) ve Martin (1997) tarafından da yapılmıştır. Bazen çatlak ucunda veya ayrılmanın gerçekleştiği tabakada farklı davranışlar ortaya çıkabilir. Çatlak düzleminde ancak çatlağın önünde yeni bir çatlak oluşabilir veya çatlağın önünde oluşan ikinci çatlak farklı bir katmanda gözlemlenebilir. Şekil 4.26'te benzer durumlara ait görüntüler verilmiştir. Çatlak düzleminde ortaya çıkan bu iki durum genellikle çatlak durdurulduğunda yani yük artışı yük-COD eğrisinde yük artışları olduğunda açığa çıkmaktadır. Benzer gözlemler Paris ve çalışma ark. (2003) ile Alif ve çalışma ark. (1998) tarafından da yapılmıştır. Çatlak ilerlemek için yeterli enerjiyi bulup kararsız bir şekilde ilerlediğinde ise yük-COD eğrisinde düşmeler ile birlikte çatlak düzleminde köprüleme etkisi yapan fiberlerin sıyrılması/kopması ve örgü fiber yapısındaki çatlak düzlemine dik yerleşmiş olan fiberler de sıyrılma numunenin kenarlarından gözlemlenebilir. Şekil 4.26'te verilen ilgili mekanizmaların hepsi enerji yutan mekanizmalar olup tabakalar arası kırılma tokluğunun artmasına yardımcı olur. KNT'ler epoksi matriks içerisine homojen bir şekilde dağıtıldığında çatlak ucunda ikincil çatlaklar oluşturarak veya çatlak köprülenmesi ile çatlak ucundaki gerilme yoğunluğunun azalmasını sağlayarak tabakalar arası kırılma tokluğunun artmasına neden olurlar (Gojny ve ark., 2005).

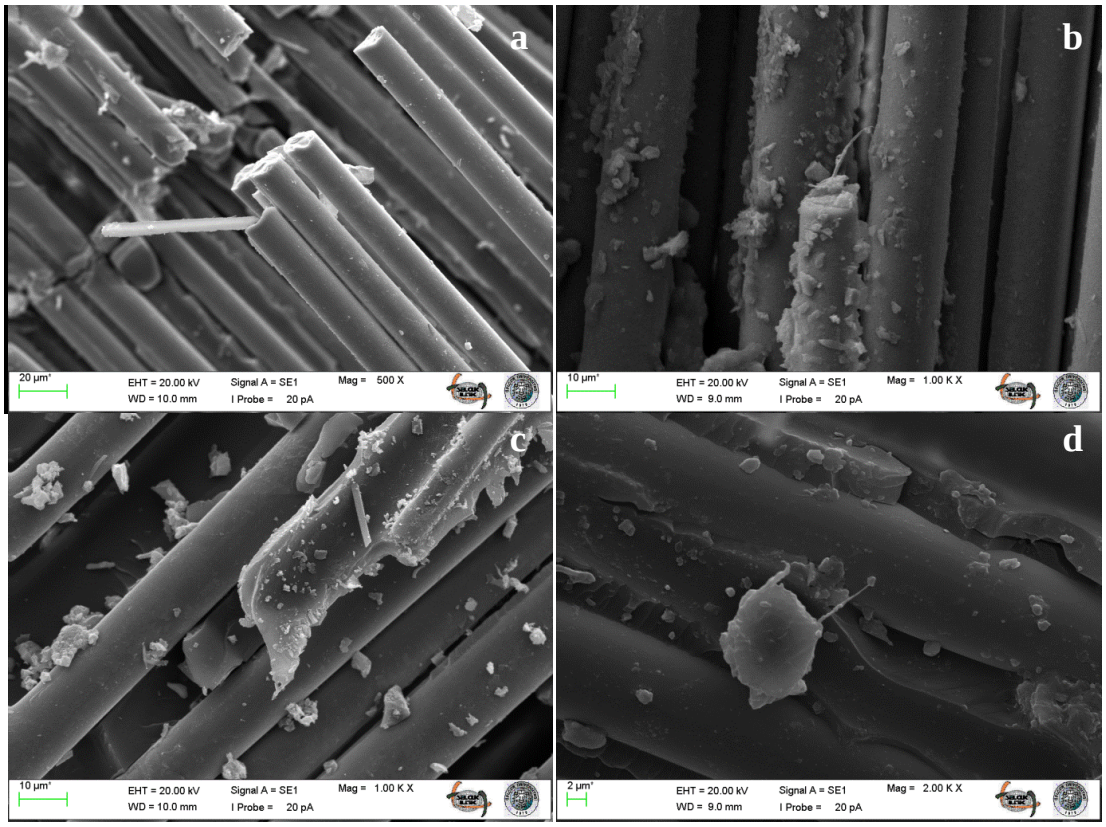
4.3.2. Çift ankastre kiriş numuneleri kırılma yüzeyi taramalı elektron mikroskopi analizleri

'da üretilen nanokompozit malzemelerin ÇAK deneyleri ile Mod I hasarının ardından kırılma yüzeylerinin SEM fotoğrafları verilmiştir. SEM fotoğrafları çeşitli büyütmelerde alınarak detaylı bir inceleme yapılmaya çalışılmıştır. Mod I kırılma tokluğunda tabakalar arası çatlak ilerlemesine direnç sadece fiberleri bir arada tutan matriks tarafından gösterilir. E0GF0 numunelerinde matriks ile fiberler arasında zayıf yapışma durumu gözlenmiştir. Ayrılan tabakalarda bir tarafta fiberler yüzeyleri temiz bir şekilde gözlemlenebilirken diğer tabakada ise fiberlerin matriks içerisindeki yuvaları net ve hasarsız bir biçimde görüntülenmiştir. E1GF0 E0GF1 ve E1GF1 numunelerinde ise ayrılma bölgelerinde yüzey pürüzlülüğünün arttığı belirlenmiştir (Barbezat ve ark., 2009). KNT içeren numunelerde genel tokluğun etkisi kırılma yüzeylerinin pürüzlülüğünün artışı ile kendisini göstermiştir. Bu etki KNT içeren bütün numunelerde gözlenmiş ve KNT varlığından dolayı bu etkinin ortaya çıktığına kanaat getirilmiştir.



Şekil 4.27. Üretilen nanokompozit malzemelerin tabakalar arası Mod I hasar yüzeylerinin SEM fotoğrafları a) E0GF0 numunesi çatlak düzlemi b) E1GF0 numunesi çatlak düzlemi c) E0GF1 numunesi çatlak düzlemi d) E1GF1 numunesi çatlak düzlemi (Şekiller üzerindeki oklar çatlak ilerleme yönünü göstermektedir)

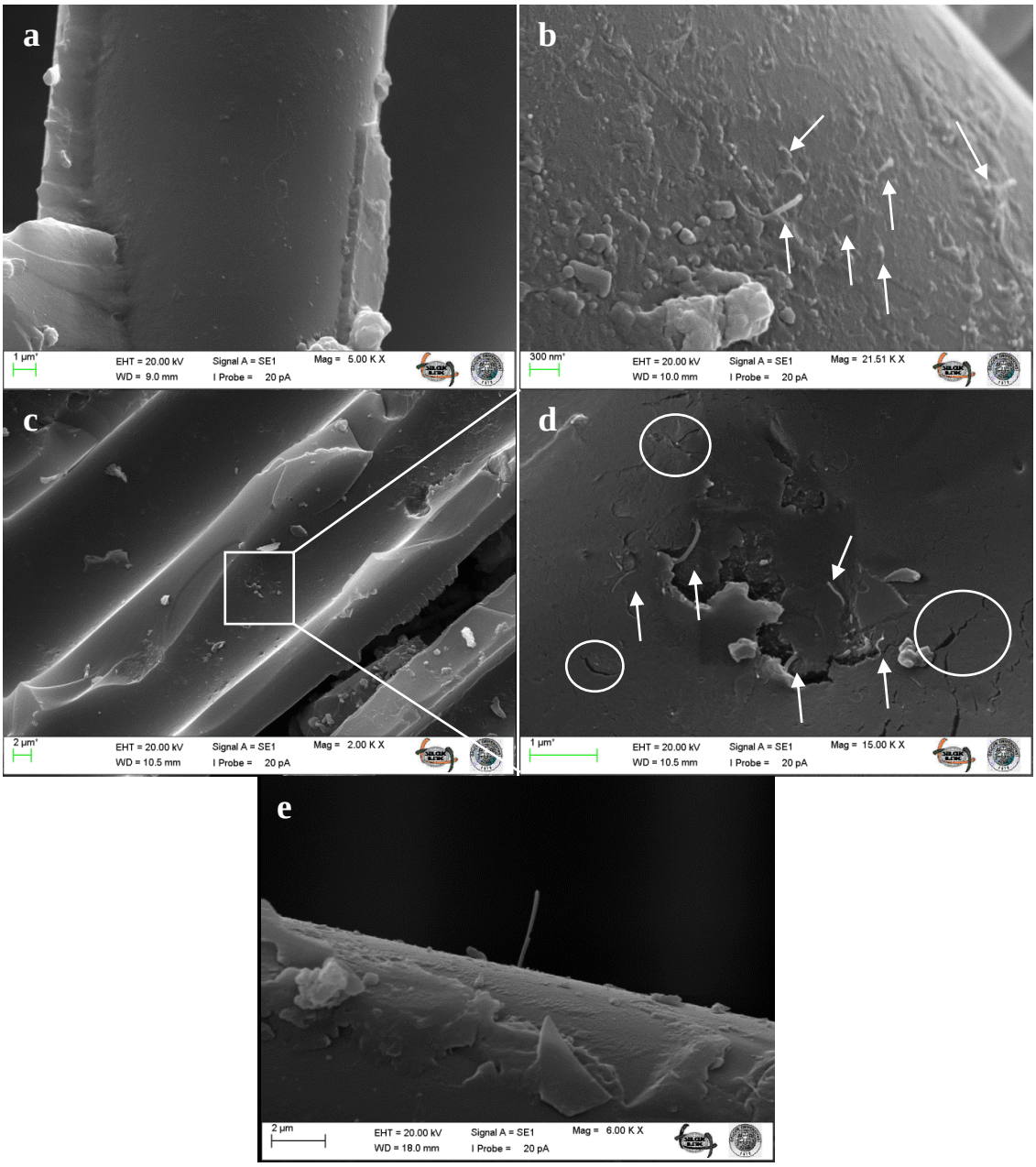
Şelik 4.28'de ÇAK numunelerinde hasarın ardından her bir numune türüne ait cam fiber yüzeylerinin morfolojisi verilmiştir. SEM fotoğraflarında bazı fiberlerin epoksi matriks içerisinde yerleştiği yerlerden sıyrılarak karşı tabakada kaldığı görülmektedir. Fiberler üst tabakadaki fiberler ile aralarındaki yapışmadan dolayı karşı tabakada kalmıştır. Bazı fiberlerin epoksi matriks içerisinden sıyrıldıkları veya kırıldıkları görülmektedir. Ayrıca bu fiberlerin etrafında epoksi matriks kalıntılarına rastlanmamaktadır. Bu görüntüler epoksi matriks ile cam fiber ara yüzeyinin yapışma hasarı sonucu kırıldığını göstermektedir (Thakre ve ark., 2011).



Şekil 4.28. ÇAK numunelerinde hasarın ardından her bir numune türüne ait cam fiber yüzeylerinin morfolojisi a) E0GF0 numunesi cam fiber yüzeyleri b) E1GF0 numunesi cam fiber yüzeyleri c) E0GF1 numunesi cam fiber yüzeyleri d) E1GF1 numunesi cam fiber yüzeyleri

Sürekli fiber takviyeli kompozitlerde görülen hasar mekanizmaları olan fiber sıyrılması, fiber/matriks ayrılması, çatlak köprülenmesi ve matriks çatlağı oluşması KNT ilave edilmiş hibrit kompozit sistemlerde de gözlenmektedir (Thostenson ve Chou, 2002; Thostenson ve ark., 2005). Kompozitlerde takviye olarak kullanılan KNT'ler için boy/çap oranı ne kadar büyük olursa ve dağılım ne kadar homojenleştirilirse mekanik özellikler ve çatlağa karşı gösterilen direnç o kadar artacaktır. Bu etmenler, KNT'ler çatlakları köprülemesini ve sıyrılma ile enerji yutulmasını iyileştirerek kırılma tokluğu değerlerini iyileştirirler (Zhang ve ark., 2008).

E1GF0, E0GF1 ve E1GF1 numunelerine ait kırılma yüzeylerinde her iki çatlak yüzeyinde sıyrılmış KNT gözlenmiştir. Bu yüzden, mikro boyuttaki kırılma davranışı değişmemiş ancak SEM incelemeleri nano boyuttaki davranışın farklı olduğunu ortaya koymaktadır. KNT'ler köprüleme davranışları Şekil 4.29.'de SEM fotoğraflarında açıkça görülmektedir. Bu durum çatlağın ilerleyebilmek için sistemin sürekli enerjiye ihtiyaç duymasına sebep olmuş ve kararsız çatlak ilerlemeleri azalmıştır. Kararlı kırılma tokluğu bölgesinde bütün numuneler için çatlak uzunluklarında istatistiksel bir farklılık görülmemiştir. Buna göre, fiberlerden dolayı oluşan köprüleme bütün numunelerde açığa çıkmakla beraber, KNT ilaveli numunelerde tokluk artışı gözlenmektedir. KNT'ler hem matriks tokluğunu arttırmakta hem de köprüleme mekanizması ile kırılma tokluğunu arttırmaktadır. Ayrıca, tabakaları birbirine dikiş ile birleştirilmiş gibi tutturarak çatlak başlangıcı kırılma tokluğunu da arttırmaktadır (Wicks ve ark., 2010).



Şekil 4.29. ÇCKNT içeren nanokompozit numunelere ait kırılma yüzeyi SEM fotoğrafları (a) E0GF1 numunesinde Mod I kırılma deneyleri sırasında sıyrılmış bir elyaf (b) E1GF1 numunesinde cam fiber yüzeyindeki KNT'ler (c) E1GF0 numunesinde kırılmış matriks ve pürüzlü fiber yuvaları (d) E1GF0 numunesinde matriks içerisinden sıyrılmış KNT'ler ve matriks çatlakları (e) E1GF1 numunesine kırılma sonrasında fiber yüzeyinde yönlenmiş KNT

Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, KNT'ler tabakalar arası kırılma davranışını doğrudan etkilemektedir. E0GF1 ve E1GF1 ÇAK numunelerinde çatlak düzleminde epoksi matriks adacıkları ile karşılaşılmaktadır (Şekil 4.29.a). Bu da çatlağın ilerlerken cam fiber ile epoksi matriks arasındaki ara yüzeyden geçemediğini bunun yerine epoksi matriks içerisinden ilerlemek zorunda kalarak enerji kaybettiğini göstermektedir. Bu değerlendirme sonucunda cam fiberlerin yüzeylerine kimyasal

olarak bağlan KNT'ler epoksi matris ile iyi bir etkileşim sağlayarak yapışmayı iyileştirdiği ve ara yüzey dayanımını arttırdığı sonucuna ulaşılabilinir (Joshi ve Dikshit, 2011).

E0GF1 ve E1GF1 numunelerinde cam fiberlerin yüzeyinde çatlağın geçtiği ve artık olarak bıraktığı epoksi kalıntıları görülmektedir (Şekil 4.29.b). Bu durum fiber-matriks ara yüzeyinde kohezif kırılmanın göstergesidir. Cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanan ve epoksi ile etkileşebilecek fonksiyonel gruplara sahip KNT'ler cam fiber yüzeylerinde kırılmadan sonra düzgün olmayan bir dağılım ile gözlenmiştir. Ayrıca cam fiberleri bir arada tutan epoksi matriks içerisinde de seyrekte olsa KNT'ler gözlenmiştir. Bu bulgular ışığında, KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanması sonucu ara yüzey dayanımının iyileştirildiği ve tabakalar arası kırılma tokluğunun bu şekilde arttırıldığı sonucu çıkarılabilinir (Thakre ve ark., 2011). E0GF1 numunelerinde KNT'ler başlangıçta sadece cam elyaf yüzeyine bağlanmışken kırılma yüzeyleri incelendiğinde KNT'ler epoksi matriks içerisine gömülmüş veya epoksi matriks içerisinden sıyrılmış halde görülebilmektedir (Şekil 4.29.c-d). Epoksi matriks içerisindeki sıyrılmış KNT'ler, köprüleme mekanizması ile kırılma tokluğunun arttırıldığının kanıtıdır (Tong ve ark., 2008). Sıyrılan KNT'ler bazılarının kırıldığı bazıların ise matriksten sıyrıldığı görülmektedir. Şekil 4.29.d'de fiber yüzeyinde matriks içerisindeki sıyrılırken yönlendiği tahmin edilen tek bir karbon nanotüp görülmektedir. E1GF0 ve E1GF1 numunelerinde KNT'ler epoksi matriks içerisindeki varlığı çatlak ilerlemesini zorlaştırıcı etki yaparak tabakalar arası kırılma tokluğunu arttırmıştır.

Çatlak başlangıcı kırılma tokluğu değerleri çatlak ilerlemesi kırılma tokluğu değerlerine göre çok daha küçüktür. Çatlak başlangıcı değerleri özellikle tabakalı kompozitlerde büyük önem kazanmaktadır. Çünkü fiber köprülenmesi ile tabakalar arası kırılma tokluğunun arttırılması genellikle çatlağın ilerleme safhasında ortaya çıkar ve çatlak ilerleme ve yayılma kırılma toklukları arsındaki fark fiber köprülenmesi ile ilişkilendirilir. Ayrıca çatlak başlangıcı kırılma tokluğu değerlerinde genellikle düşük enerji seviyeleri elde edildiği için, bu değer tasarım açısından önemli bir parametre haline gelmektedir (De Morais, 2006). Fiber köprülenmesi mekanizması ile G_{IC} değerlerinde önemli derecede artışlar gözlenir (Baral ve ark., 2008; Mathews ve Swanson, 2007) Cam fiberlerin yüzeylerine fiziksel olarak bağlanan organik çapraz bağlayıcılar ile kimyasal olarak bağlanan organik çapraz bağlayıcıların ara yüzey dayanımına katkıları oldukça farklıdır. Cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanan organik çapraz bağlayıcılar cam fiber ile matriks veya KNT'ler arasında kovalent bağlar

ile bağ kuvveti oluştururlar. Cam fiber yüzeyine fiziksel olarak bağlanan organik çapraz bağlayıcılar için ise bu durum söz konusu değildir. Cam fiber yüzeyinde kimyasal olarak bağlanmayan organik çapraz bağlayıcılar ara yüzey dayanımını zayıflatıcı yönde etki yaratabilir. Ara yüzey dayanımının da tabakalı kompozitin genel dayanımı üzerinde büyük rol oynadığı açıktır. Fiber ile matriks arasındaki yapışma zayıf olduğunda fiberlerin matriks içerisinden sıyrılırken veya kırılırken gerekli olan enerji iyi bir yapışmanın olduğu durumlara göre oldukça küçüktür (Zulkifli, 2009).

KNT'ler ait matriks içerisindeki küçük (birkaç mikron büyüklüğündekiler) kümelenmeler bölgesel inelastik matriks deformasyonuna, boşluk çekirdeklenmesine ve çatlak sapmasına neden olarak tokluğu arttırıcı yönde etki sağlarlar. Ancak bu yığınların büyüklüğü on mikronu aştığında çatlak başlangıcını tetikledikleri ve epoksi ile yapışma oranları çok düşük olduğu için tabakalar arası kırılma tokluğuna olumsuz etki edebilirler. Bu yüzden tabakalar arası kırılma tokluğu iyileştirilmesi yaklaşımıyla bakıldığında matriks içerisine homojen dağıtılmış KNT'ler yanında küçük boyutlu kümelenmiş KNT'ler dağılım bakımından etkili bir durumdur (Gojny ve ark., 2005).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Hibrit nanokompozitler son zamanlarda araştırmacılar tarafından detaylı bir şekilde incelenmektedir. Bu tez çalışmasında, geleneksel cam fiber takviyeli kompozitlerde kullanılan cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanan ve epoksi reçine içerisine küçük miktarlarda ilave edilen ÇCKNT'lerin mekanik ve ara yüzey kırılma özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu tezde özellikle cam fiber yüzeyine kimyasal olarak bağlanan ÇCKNT'ler tabakalar arası kırılma davranışı üzerine etkileri malzeme bilimi ve mekanik yaklaşımlar ile anlaşılmaya çalışılmıştır.

Cam fiber yüzeylerine KNT'ler kimyasal olarak bağlanmasında izlenen işlem adımları detaylı bir şekilde açıklanmış, hem cam fiber ve hem de KNT'ler yüzey işlemleri ile fonksiyonelleştirilerek birbirlerine kimyasal olarak bağlanmıştır. Cam fiber yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesinde organik çapraz bağlayıcılardan (APTES) yararlanılmış ve organik çapraz bağlayıcılar ile cam fiberlerin kimyasal ve fiziksel etkileşimleri incelenmiştir. KNT'ler asidik reaksiyonlar ile fonksiyonelleştirilerek yüzeylerinde fonksiyonel gruplar oluşturulmuş ve böylece cam fiberler ile kimyasal olarak bağlanmalına imkân sağlanmıştır. Ayrıca epoksi reçine içerisindeki dağıtılabilirlikleri iyileştirilmiştir. Ayrıca, KNT'ler epoksi matriks içersine de ağırlıkça %0.3 olacak şekilde karıştırılarak farklı türlerde hibrit nanokompozitler üretilmiş ve her bir hibrit nanokompozit ayrı ayrı karakterize ediliştir.

Hibrit nanokompozitlerin üretiminde VARTM yöntemi kullanılmıştır. Üretim yönteminin hibrit nanokompozit üzerine etkisini ortadan kaldırmak için bütün numunlerde aynı işlem adımlar uygulanmıştır.

Üretilen hibrit nanokompozitlerin mekanik karakterizasyonu çekme ve eğilme deneyleri gerçekleştirilerek yapılmıştır. Bu deneyler ile hibrit kompozitlerin çekme dayanımları, eğilme dayanımları, çekme ve eğilme elastisite modülleri, toklukları belirlenmiş ve bulunan sonuçlar MWCTNs'in cam fiber yüzeyinde ve epoksi matriks içerisindeki varlığı ile ilişkilendirilmiştir. İlaveten, cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanan ve epoksi matriks içerisine katılan KNT'lerin ara yüzey kırılma tokluğu değerleri üzerine etkisi sayısal olarak belirlenmiştir. Farklı hibrit nanokompozit numunelerde hangi mekanik mekanizmaların ara yüzey kırılma tokluğu üzerine etki ettiği araştırılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Cam fiber yüzeylerinde APTES'la fonksiyonelleştirilmiş cam fiberler ile yüzeylerinde aktif $COOH^-$ grupları ihtiva eden fonksiyonelleştirilmiş ÇCKNT'ler arasındaki reaksiyonlar FT-IR analizleri incelenmiştir. Cam fiber yüzeylerindeki APTES'lara ait hidrofobik $–NH_2$ gruplarının DCC-ÇCKNT'ler karışımının ilavesinden sonraki değişimleri incelendiğinde, serbest $–NH_2$ gruplarının katalizör olarak görev yapan DCC sayesinde kimyasal olarak ÇCKNT'ler ile etkileşerek, MWCNT'lerin cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığı gösterilmiştir.
- KNT'lerin cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanması sırasında kullanılan DCC'in ve KNT'ler ile cam fiberler arasında gerçekleşen resksiyonlar sonucu oluşan organik yan ürünün cam fiber yüzeyindeki varlıkları FT-IR ve SEM analizleri ile ortaya çıkarılmıştır. Bu bağlamda, yüzeylerine kimyasal olarak KNT'ler bağlanmış cam fiberler sıcak toulen ile yıkanarak yüzeydeki organik artıkların değişimi incelenmiştir. SEM analizleri göstermiştir ki, cam fiber yüzeyinde organik artıklar sıcak toluen ile gerçekleştirilen yıkama işleminin ardından büyük ölçüde giderilmiştir. Bu sayede, cam fiber yüzeylerindeki KNT'ler epoksi matriks ile daha verimli adezyon kuvvetleri ile etkileşmesi sağlanmıştır.
- Üretilen nanokompozit malzemelere uygulanan çekme deneyleri sonucunda, epoksi matriks içerisine katılan KNT'lerin çekme dayanımını arttırdığı gösterilmiştir. Ancak, KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında nanokompozitlerin çekme dayanımları azalmıştır. KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanması sırasında kullanılan DCC organik maddesinin bir kısmının reaksiyona girmemesi sonucu veya reaksiyonlar sonucu oluşan artık organik ürünün cam fiberler üzerinde az da olsa birikerek cam fiberler ile epoksi matriks arasındaki bağlanma kabiliyetini bölgesel olarak azaltması sonucu hibrit nanokompozitlerin çekme dayanımları azalmıştır. Cam fiber yüzeylerine KNT'ler bağlanması ile üretilen hibrit nanokompozitlerde çekme dayanımındaki azalma kontrol numunelerine göre %11 civarındadır.

- Cam fiber yüzeylerine ÇCKNT'lerin kimyasal bağlanması ile hibrit nanokompozitlerin şekil değiştirme kabiliyetleri, mekanik kilitlenme mekanizmasının iyileştirilmesi suretiyle arttırılmıştır. Hibrit nanokompozitlerin, şekil değiştirme değerlerinin artması ile çekme dayanımları azalmasına rağmen toklulukları önemli miktarlarda arttırılarak numunelerin kırılıncaya kadar daha fazla enerji yutması sağlanmıştır.
- Çekme deney numunelerinin kırılma yüzeyleri incelendiğinde, KNT varlığının epoksi reçinenin kırılma yüzey pürüzlülüğünü arttırdığı belirlenmiştir. Buna göre, KNT'ler epoksi reçine içerisine katıldığında epoksi reçinenin gevrek kırılma eğilimini azaltarak hibrit kompozitlerin tokluğunu arttırdığı belirlenmiştir. Ayrıca, cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanan KNT'ler bölgesel olarak hibrit nanokompozitlerde epoksi matriks cam fiber ara yüzeyinin kohezif olarak hasar görmesine sebebiyet vermiştir. Bu sayece cam fiberlerin yüzey pürüzlülükleri önemli ölçüde arttırılmış ve mekanik kilitleneme mekanizması daha etkin hale gelerek, cam fiberler sıyrılırken yutulan enerji miktarı arttırılmıştır.
- Eğilme deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, hibrit nanokompozit malzemelerde epoksi matriks içerisine ÇCKNT ilavesi ve/veya ÇCKNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanması sonucu nanokompozitlerin davranışları önemli ölçüde değişmektedir. KNT'lerin hem epoksi matriks hem de cam fiber yüzeylerine kimyasala olarak bağlanması ile eğilme deneylerinde ulaşılan en büyük eğilme gerilmesi değeri %127 arttırılmıştır.
- Tabakalar arası kırılma tokluğu tabakalı kompozit malzemelerde kompozitin genel servis ömrünü ve çalışma performansını belirleyen önemli bir tasarım parametresidir. Tabakalar arası kırılma tokluğu deneylerinde, örgü fiber takviyeli polimer kompozitlerin testere ağzı şeklindeki karakteristik yük-çatlak ağzı açılma miktarı eğrisi bütün hibrit nanokopozit numunelerinde gözlenmiştir. Ancak, KNT'ler cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında kararsız çatlak ilerlemeleri ve kararsız çatlak ilerlemeleri sonucu ortaya çıkan ani yük

düşüşleri azalmıştır. Bu davranış, cam fiber yüzeylerine KNT'lerin kimyasal olarak bağlandığı hibrit nanokompozitlerde, çatlak ilerleyişi davranışını daha kararlı hale geldiği belirlenmiştir. İlaveten, KNT içermeyen numunelerde çatlak ilerleyişi sırasında sadece fiber köprülenmesi mekanizması kırılma tokluğu iyileştirilirken, epoksi matriks içerisine ÇCKNT ilavesi ve/veya ÇCKNT'lerin cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanması sonucu fiber köprülemesinin yanında KNT sıyrılması, polimer akması, çatlak önündeki çatlak oluşumu, çatlağın farklı düzlemlerde ilerlemesi, çatlak düzlemine dik demet tarafından çatlağın köprülenmesi gibi çeşitli mekanizmalar ile tabakalar arası kırılma tokluğunun artmasını sağlamıştır. Özellikle cam fiber yüzeylerindeki KNT'lerin varlığı kontrol numunelerine göre çatlak başlangıcı kırılma tokluğunu önemli ölçüde arttırmıştır. ÇAK deneyleri sonucunda ortalama çatlak başlangıcı ve çatlak yayılması kritik kırılma tokluğu değerleri sırasıyla, MKT yöntemi temel alındığında, KNT takviyesiz numunelerde 0.423 ve 1.277 kJ/m^2 iken, KNT'ler hem epoksi içerisine katıldığında hem de cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlandığında %165 ve %155 arttırılmıştır.

- Tabakalar arası kırılma deneyleri sonucunda elde edilen kırılma yüzeyleri incelendiğinde, KNT içeren numunelerde yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlenmiştir. Buna göre çatlak ilerleyişi esnasında çatlağın sık sık düzlem değiştirerek enerji kaybettiği ve böylece tabakalar arası kırılma tokluğunun arttığı belirlenmiştir. Cam fiber yüzeylerine kimyasal olarak bağlanan KNT'ler kırılma sonrasında hem cam fiber yüzeylerinde hem de epoksi matriks içerisinde sıyrılmış olarak gözlenmiştir. Cam fiber yüzeylerindeki sıyrılmış bazı KNT'lerin epoksi matriks içerisinden sıyrılırken kırıldığı ve sıyrılma esnasında cam fiber eksenine dik olarak yönlendiği belirlenmiştir. Kırılan KNT'lerden yola çıkarak, KNT'lerin cam fiberler ile epoksi matriks arasında nano boyutta oldukça dayanıklı köprüler oluşturduğu sonucuna ulaşılmıştır.

5.2. Öneriler

- Üretilen hibrit nanokompozit malzemelerde cam fiber yüzeylerine KNT'ler kimyasal olarak bağlanmasının mekanik özellikleri önemli ölçüde değiştirdiği açıktır. Üretilen hibrit nanokompozitlere uygulanan statik yükleme koşullarına ilaveten dinamik yükleme koşullarındaki davranışları incelenebilir.
- Üretilen hibrit kompozitlerin tabakalar arası kırılma toklukları Mod I çatlak açılma modu deneyleri ile belirlendi. İlaveten Mod II ve Mod III kırılma deneyleri üretilen hibrit kompozitlere uygulanarak tabakalar arası kırılma tokluğu değerleri incelenebilir.
- Tek bir fiber veya bir fiber demeti yüzeyine KNT'ler kimyasal olarak olarak bağlanarak ara yüzey kayma dayanımı testleri ile ara yüzeyin mekanik karakterizasyonu yapılabilir.
- Üretilen hibrit kompozit malzemelerin ısıl özellikleri ve kürleme kinetiklerinin mekanik özellikler üzerine etkisi incelenebilir. İlaveten KNT'lerin epoksi matriks içerisine ve/veya cam fiber yüzeyine kimyasal olarak bağlanması ile hibrit nanokompozitlerin elektriksel özelliklerindeki değişim araştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

A. Palley, 1990, A fracture mechanics approach to intrlaminar failure of unidirectionally reinforced composites, *J Reinforced Plast. Comp*, 9, 174-181.

Advani, S.G. and Sozer, E.M., 2003, Process modeling in composites manufacturing, *CRC Press*, NY USA.al., 2004, [2+1] cycloaddition for cross-linking SWCNTs, *Carbon*, 42 , 941-947.

Alif, N., Carlsson, L., Boogh, L., 1998, The effect of weave pattern and crack propagation direction on mode I delamination resistance of woven glass and carbon composites, *Composites Part B*, 29, 603-611.

Alif, N., Carlsson, L., Gillespie, J., 1997, Mode I, mode II, and mixed mode interlaminar fracture of woven fabric carbon/epoxy, *in: Composite Materials: Testing and Design Thirteenth Volume*, ASTM STP 1242, West Conshohocken, Pennsylvania.

Allaoui, A., Bai, S., Cheng, H.M. and Bai, J.B., 2002, Mechanical and electrical properties of a MWNT / epoxy composite, *Composite Science and technology*, 62, 1993-1998.

Andrews, R. and Weisenberger, M., 2004, Carbon nanotube polymer composites, *Current Opinion In Solid State and Materials Science*, 8, 31-37.

ASTM International, Standard test method for flexural properties of polymer matrix composites, Designation: D7264/D7264M-07, April 2007.

ASTM International, Standard test method for Mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites, Designation: D5528-01, May 2007.

ASTM International, Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials, Designation: D3039/D3039M-00, April 2000.

Arai, M., Noro, Y., Sugimoto, K-i and Endo, M., 2008, Mode I and mode II interlaminar fracture toughness of CFRP laminates toughened by carbon nanofiber interlayer, *Compos Sci Technol*, 68(2), 516–525.

Bagwell, R.M. and Wetherhold, R.C., 2003, Improvement in Fracture Toughness of an Epoxy/Copper Composite Through the Use of Various End Shaped Fibers, *Materials Science and Engineering A*, 361(1–2), 294–301.

Bagwell, R.M. and Wetherhold, R.C., 2005, Fiber Pullout Behavior and Impact Toughness of Short Shaped Copper Fibers in Thermoset Matrices, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(5), 683–690.

Bai, J.B.and Allaoui, A., 2003, Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of

nanocomposites – experimental investigation, *Composites Part A*, 34, 689–694.

Baral, N., Davies, P., Baley, C., Bigourdan, B., 2008, Delamination behavior of very high modulus carbon/epoxy marine composites, *Composite Science and Technology*, 68, 995-1007.

Barber, A.H., Cohen, S.R., Kenig, S., Wagner and H.D., 2004, Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix, *Composites Science and Technology*,64,2283-2289.

Barbezat, M., Brunner, A.J., Necola, A.,. Rees, M, Gesser, Ph., Terrasi, G., 2009, Fracture Behavor of GFRP Laminates with Nanocomposite Epoxy Resin Matrix, *J Comp Mater,* 43, 959-976

Barrera E.V., Zhu, J., Khabashesku, V., Imam, M.A., Crane, R. and Karen, L, 2005, Processing and Properties of Polymer Composites Reinforced by Functionalized SWNTs, *Materials Science Forum*, 475-479, 1059-1062.

Bascom, W.D., 1972, Structure of silane adhesion promoter films on glass and metal surfaces, *Macromolecules*, 5, 792-798

Bekyarova, E., Thostenson, E.T., Yu, A., Itkis, M.E., Chou, T.W., et al., 2007, Functionalized single-walled carbon nanotubes for carbon fiber–epoxy composites, *J Phys Chem C,* 111, 17865–17871.

Bekyarova, E., Thostenson, E.T., Yu, A., Kim, H., Gao, J., Tang J, et al., 2007, Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites, *Am Chem Soc,* 23, 3970–3974.

Benito, J.G., Cabanelas, J.C., Anzar, A.J., Vigil, M.R., Bravo, J., Baselga, J., 1996, Surface characterization of silanizated glass fibers by labelling environmental sensitive fluorophores, *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 375-384

Biron, M., 2004, Thermosets and composites: technical information for plastics users, *Elsevier Science,* Amsterdam Netherlands.

Blake, S.P., Berube, K.A., Lopez-Anido, R.A., 2011, Interlaminar fracture toughness of woven E-glass fabric composites, *Journal of Composite Materials,* 46(13), 1583-1592.

Blanco, J., Garcia, E.J., Guzman deVilloria, R., Wardle, B.L., 2009, Limiting mechanisms in mode I interlaminar toughness of composites reinforced with aligned carbon nanotubes, *J Compos Mater*, 43, 825-841.

Boo, W.J., Sun, L., Warren, G.L., Moghbelli, E., Pham, H., Clearfield, A., et al., 2007, Effect of nanoplatelet aspect ratio on mechanical properties of epoxy nanocomposites, *Polymer*, 48,1075–1082.

Böger, L., Wichmann, M.H.G., Meyer, L.O. and Schulte K., 2008, Load and health monitoring in glass fibre reinforced composites with an electrically conductive nanocomposite epoxy matrix, *Composites Science and Technology*, 68, 1886–1894.

Brunner, A.J., Murphy, N. and Pinter, G., 2009, Development of a standardized procedure for the characterization of interlaminar delamination propagation in advanced composites under fatigue mode I loading conditions, *Engineering Fracture Mechanics*, 76(18), 2678–2689.

Cebeci, H., Guzman deVilloria, R., Hart, A.J., Wardle, B.L., Multifunctional prope of high volume fraction aligned carbon nanotube polymer composites controlled morphology, *Compos Sci Technol*, 69, 2646-2656.

Chandresekaran, V.C.S., Santare, M.H., Krishnan, P., Advani S. G., 2011, Amino functionalization of MWNTs and their effect on ILSS of hybrid nanocomposites, *Composite Interphases*, 18, 339-355.

Chanrasekaran, V.C.S., 2011, Role of Multiwalled Carbon Nanotube in Interlaminar Shear Strength of Epoxy/Glass Fiber/Multiwalled Carbon Nanotube Hybrid Composites, Doktora Tezi, *University of Delaware*, New Jersey, USA

Chen, J., 1998, Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science*, 282, 95-98.

Chen, J., Chen, Q., Ma, Q., Li, Y., Zhu, Z., 2012, Chemical treatment of CNTs in acidic $KMnO_4$ solution and promoting effects on corresponding Pd-Pt/CNTs catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 356, 114-120.

Chen, J., Ramasubramaniam, R., Xue,C., Liu, H. and Versatile, A., Molecular Engineering Approach to Simultaneously Enhanced, Multifunctional Carbon-Nanotube- Polymer Composites, *Advanced Functional Materials*, 16 ,114-119.

Chou, S. and Lin, L.S., 2001, Effect of Colloidal Silica on Adhesion of Glass Fiber to Polypropylene, *Polymers & Polymer Composites*, 9(3), 175–183.

Chou, S., Lin, L.S. and Yeh, J.T., 2000, Effect of Surface Treatment of Glass Fibers on Adhesion to Polypropylene Resin, *Polymers & Polymer Composites*, 8(2), 131–138.

Chou, S., Lin, L.S. and Yeh, J.T.,1999, Effect of Surface Treatment of Glass Fiber on Adhesion to Phenolic Resin, *Polymers & Polymer Composites*, 7(1), 21–31.

Chou, T.W., McCullough, R.L. and Pipes, R.B., 1986, Composites, *Scientific American*, 255, 192-203.

Collins, P.G., 2000, Nanotubes for electronics, *Scientific American*, 283, 67-69

Compston, P., Jar, P-Y.B. and Davies, P., 1998, Matrix effect on the static anddynamic interlaminar fracture toughness of glass-fibremarine composites. *Composites Part B*, 29(4), 505–516.

Culler, S.R., Ishida, H., König, J.L, 1985, Structure of silane coupling agents adsorbed on silicon powder, *J Colloid Interface Sci*, 106, 334-346.

D'Agustino, R., 2005, Plasma processes and Polymers, *Wiley-VCH*, Almanya.

Daniels, M.W., Sefcik, J., Francis, L.F. and McCormick, A.V., 1999, Reactions of a Trifunctional Silane Coupling Agent in the Presence of Colloidal Silica Sols in Polar Media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 219(2), 351–356.

Davies, P., Cantwell, W. J., Moulin, C., and Kausch, H.H., 1989, A study of the delamination resistance IM6/PEEK composites, *Comp. Sci. Tech.*, 36, 153-166.

De Morais, A.B., De Moura, M.F.S.F., 2006, Evaluation of initiation criteria used in interlaminar fracture tests, *Engineering Fracture Mechanics*, 73, 2264-2276

Dean, D., Obore, A.M., Richmond, S., and Nyairo, E., 2006, Multiscale fiber-reinforced nanocomposites: synthesis, processing and properties, *Composites Science and Technology*, 66, 2135–2142.

DiBenedetto, A.T. and, Scola, D. A., 1978, Fourier transform infrared spectroscopic study of the structure of silane coupling agent on E-glass fiber, *J. Colloid Interface Sci.*, 64, 565-576.

DiBenedetto, A.T., 2001, Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: A review, *Materials Science and Engineering A*, 302, 74-82.

Dirand, X., Hilaire, B., Soulief, J.P., Nardin, M., Interfacial shear strength in glass fiber/vinylester resin composites, *Composite Science and Technology*, 56, 533-539.

Dransfield, K.A., Jain, L.K., Mai, Y.W., 1998, On the effects of stitching in CFRPs – I. Mode I delamination toughness, *Compos Sci Technol*, 58(6), 815–827.

Drzal, L.T., 1983, Composite Interphase Characterization, *Sampe Journal*, 19(5), 7–13.

Drzal, L.T., 1990, The Role of the Fiber-matrix Interphase on Composite Properties, *Vacuum*, 41(7–9), 1615–1618.

Drzal, L.T., Rich, M.J. and Hall, D.L., 1982, Structure-property Relationships at the Composite Interphase, *Carbon*, 20(2): 150.

Ebbesen, T.W., Ajayan, P.M., 1992, Largscale synthesis of carbon nanotubes, *Nature*, 358, 220-222.

Erden, S., Sever, K., Seki, Y. and Sarıkanat M., 2010, Enhancement of mechanical properties of glass/polyester composites via matrix modification technique, *Fibers and Polymers*, 11(5), 732-737.

Fan, Z., 2007, Flow and rheology of multiwalled carbon nanotubes thermoset resin suspensions in processing of glass fiber composites, *University Delaware*, NJ USA.

Fan, Z., Santare, M.H. and Advani, S.G., 2008, Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes, *Composites Part A,* 39(3), 540–554.

Feih, S., Wei, J., Kingshott, P. and Sorensen, B.F., 2005, The Influence of Fibre Sizing on the Strength and Fracture Toughness of Glass Fibre Composites, *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 36(2), 245–255.

Fisher, F.T., Bradshaw, R.D., Brinson, L.C., 2002, Effects of nanotube waviness on modulus of nanotube-reinforced polymers, *Appl Phys*,80(24), 4647–4649.

Foley, M.E., Abu Obaid, A., Huang, X., Tanoglu, M., Bogetti, T.A., McKnight, S.H. and Gillespie Jr, J.W., 2002, Fiber/matrix Interphase Characterization using the Dynamic Interphase Loading Apparatus, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(10),1345–1348.

Frank, S., 1998, Carbon Nanotube Quantum Resistors, *Science,* 280 1744-1746.

Frankland, S. J. V., Caglar, A., Brenner, D.W., and Griebel, M.,2002, Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces, *J. Phys. Chem. B 106*, 3046-3048.

Gao J., Itkis, M.E., Yu, A., Bekyarova, E., Zhao, B. and Haddon, R.C., 2005, Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber., *Journal Of the American Chemical Society,* 127 , 3847-3900.

Gao, X., Jensen, R.E., Li, W., Deitzel, J., McKnight, S.H. and Gillespie JR, J.W., 2008, Effect of surface texture created from silane blends on the strength and energy absorption of the glass fiber/epoxy interphase, *J. Comp. Mater.*, 42, 513-534.

Geng, Y., Liu, M.Y., Li, J., Shi, X.M., Kim, J.K., 2008, Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy composites, *Composites: Part A*, 39, 1876-1883.

Gibson, R.F., Ayorinde, E.O.and, Wen,Y.F., 2007, Vibrations of carbon nanotubes and their composites: a review, *Composites Science and Technology*, 67, 1–28.

Gojny F., Wichmann, M., Fiedler, B. and Schulte, K., 2005a, Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study, *Composites Science and Technology*, 65,2300-2313.

Gojny, F.H., Nastalczyk, J., Roslaniec, Z., Schulte, K., 2003, Surface modified carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites, *Chem Phys Lett*, 370, 820–824.

Gojny, F.H., Whichmann, M.H.G., Fiedler, B., Bauhofer, W., Schulte, K., 2005b, Influnce of nanomaodification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites, *Composites: Part A*, 36, 1525-1535.

Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Kopke, U., Fiedler, B., Schulte, K., 2004, Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites – enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube contents, *Compos Sci Technol*, 64, 2363–2371.

Gong, X., Liu, J., Baskaran, S., Voise, R.D. and Young, J.S., 2000, Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites, *Chemistry Of Materials*, 12, 1049-1052.

Gorga, R.E., Lau, K.K.S., Gleason, K.K. and Cohen, R.E., 2006, The importance of interfacial design at the carbon nanotube/polymer composite interface, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 1413-1418.

Gören A., Ataş C., 2008, Manufacturing of polymer matrix composites using vacuum assisted resin infusion molding, *Archives of Materials Science and Engineering* 34, 117-120.

Griswold, C., Cross, W.M., Kjerengtroen, L., Kellar, J.J., 2005, Interphase variation in silane-treated glass-fiber-reinforced epoxy composites, *J. Adhesion Sci. Technol*, 19, 279-290.

Gu, W., Wu, H.F., Kampe S.L., and Lu, G. Q., Volume fraction effects on interfacial adhesion strength of glass-fiber-reinforced polymer compositesi *Mater. Sci. Eng. A*, 277, 237-242.

Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A.; Colbert, D., Smalley, R., 1995, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chem. Phys. Lett.* , 243, 49–54.

Guz, I.A., and Rushchitskii, Ya. Ya., 2004, Comparison of mechanical properties and effects in micro- and nanocomposites with carbon fillers (carbon microfibers, graphite microwhiskers, and carbon nanotubes), *Mechanics of Composite Materials*, 40,179190.

Hansen, P., Martin, R., 1999, DCB, 4ENF and MMB delamination characterisation of S2/8552 and IM7/8552, *Technical Report N68171-98-M-5177, Materials Engineering Research Laboratory Ltd. (MERL)*, Hertford, U.K.

Harris, B., Beaumont, P.W.R. and De Ferran, E.M., 1997, Strength and Fracture Toughness of Carbon Fibre Polyester Composites, *Journal of Material Science*, 6(3), 238–251.

Hodzic, A., Kalyanasundaram, S., Kim, J.K., Lowe, A.E. and Stachurski, Z.H., 2001, Application of Nano-indentation, Nano-scratch and Single Fiber Tests in Investigation of Interphases in Composite Materials, *Micron*, 32(8), 765–775.

Hojo, M., Ochiai, S., Gustafson, C.G.and Tanaka, K., 1994, Effect of matrixresin on delamination fatigue crack growth in CFRP laminates, *Eng Fract Mech*, 49(1), 35–47.

Holzinger, M., Steinmetz, J., Samaille, D., Glerup, M., Paillet, M., Bernier, P., et Hu, H., Zhao, B., Hamon, M.A., Kamaras, K.,. Itkis, M.E and Haddon, R.C., 2003, Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes by addition of dichlorocarbene, *Journal Of the American Chemical Society*, 125,14893-14900.

Iijima S., 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354,56–58.

Ishida H., Miller J.D., 1984, Substrate effect on the chemisorbed and physisorbed layes of methacryl silane-modified particulate minerals, *Macromolecules*, 17(9), 1659-1666.

Islam, M.F., Rojas, E., Bergey, D.M., Johnson A.T.and Yodh, A.G., 2003, High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water, *Nano Letters*, 3, 269-273.

Jacobson, B. S., Cronin, J. and Branton, D., 1978, Coupling polyysine beads for plasma membrane isolation, Biochim. Biophys. Acta, 506, 81-96.

Jang, J.S., Kim, H.S., 1996, Performance imrovement of glass fiber-poly(phenylene sulfide) composite, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 2297-2306.

Jia, Z., Wang, Z., Xu,C., Liang, J., Wie, B. and Wu D., et al., 1999,Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites, *Materials Science and Engineering A*, 271, 395-400.

Johnsen, B.B., Kinloch, A.J., Mohammed, R.D., Taylor, A.C., Sprenger S., 2007, Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers, *Polymer*, 48(2), 530–541.

Joshi, S.C. and Dikshit, V., 2011, Enhancing interlaminar fracture characteristics of woven CFRP prepreg composites through CNT dispersion, *J. Comp Mater.*, 46(6), 665-675.

Kawaguchi, T. and Pearson, R.A., 2003, The effect of particle-matrix adhesion on the mechanical behavior of glass filled epoxies-Part 2. A study on fracture toughness, *Polymer*,44(15), 4239–4247.

Kessler, A. and Bledzki, A., 2000, Correlation Between Interphase-Relevant Tests and The Impact-Damage Resistance of Glass/Epoxy Laminates with Different Fibre Surface Treatments, *Composites Science and Technology*, 60(1), 125–130.

Kessler, H., Schuller, T., Beckert, W. and Lauke, B., 1999, A fracture-mechanics model of the microbond test with interface friction, *Composites Science and Technology*, 59(15), 2231–2242.

Khan, R.A., Parsons, A.J., Jones, I.A., Walker, G.S., Rudd, C.D., 2011, Effectiveness of 3-Aminopropyl-Triethoxy-Silane as a coupling agent for phosphate glass fiber-reinforced poly(caprolactone) based composites for fracture fixation devices, *J. Thermoplastic Composite Materials*, 24, 517-534.

Khanna, S.K. and Shukla, A. 1994, Influence on Fiber Inclination and Interfacial Conditions on Fracture in Composite Materials, *Experimental Mechanics*, 34(2), 171–180.

Khanna, S.K. and Shukla, A., 1993, Energy Absorption Mechanisms During Dynamic Fracturing of Fibre-Reinforced Composites, *Journal of Materials Science*, 28(14), 3722–3730.

Khanna, S.K., Ranganathan, P., Yedia, S. B., Winter, R.M. and Paruchuri, K., 2003, Sample Preparation Techniques for Nano-mechanical Characterization of Glass Fiber Reinforced Polyester Matrix Composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34(1), 53–65.

Khare, R., Bose, S., 2005, Carbon nanotube based composites–a review, *Journal Of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 4, 31–46.

Khattab, A.,2005, Exploratory Development of VARIM Process for Manufacturing High Temperature Polymer Matrix Composites, Ph.D thesis, *University of Missouri*, USA.

Kim J.K., Mai, Y.W., 1998, Engineered interfaces in fiber reinforced composites. oxford: elsevier science ltd.

Kim, H.S., Hahn, H.T., 2011, Graphite fiber composites interlayered with single-walled carbon nanotubes, *Journal of Composite Materials*, 45(10), 1109-1120.

Kim, J.K. and Mai, Y.W., 1998, Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites, Elsevier Science Ltd., Oxford, UK.

Kim, J.K., Hu, C., Woo, R.S.C., Sham, M.L., 2005, Moisture barrier characteristics of organoclay–epoxy nanocomposites, *Compos Sci Technol*, 65, 805–813.

Kim, J.K., Sham, M.L., 2000, Impact and delamination failure of woven-fabric composites, *Composite Science and Technology*, 60(5), 745-805.

Kim, J.K., Sham, M.L., and Wu, J., 2001, Nanoscale characterization of interphase in silane treated glass fibre composites, *Composites Part A*, 32, 607-618.

Kim, J.T., Kim H.C., Kim, S.K.. Kathi, J. and Rhee, K. Y., 2009, 3-Aminopropyltrietoxysilane effect on thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced epoxy composites, J. *Comp. Mater*., 43, 2533-2541.

Kim, K., Bae, D., Kim, J., Park, K., Lim, S., Kim., J.J., et al., 2002, Modification of electronic structures of a carbon nanotube by hydrogen functionalization, *Advanced Materials,* 14, 1818-1821.

Kim, P., Shi, L., Majumdar, A. and McEuen P., 2001, Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes, *Physical Review Letters*, 87, 215502/1-215502/4.

Kinloch, A.J., 1986, Structural Adhesives: Developments in Resins and Primers, Elsevier Appl. Sci. Pub., London.

Kinloch, A.J., Maxwell, D.L. and Young R.J., 1985, The fracture of hybrid-particulate composites, *J Mater Sci*, 20, 4169–4184.

Krishnan, A., Dujardin, E., Ebbesen, T., Yianilos, P. and Treacy, M., 1998, Young's modulus of single-walled nanotubes, *Physical Review B,* 58, 14013-14019.

Lai, M.F., Kim, J.K., 2005, Effects of epoxy treatment of organoclay on structure, thermo-mechanical and transport properties of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate)/organoclay nanocomposites, *Polymer,* 46, 4722–4734.

Larsson, F., 1997, Damage tolerance of a stitched carbon/epoxy laminate, *Compos Part A: Appl Sci Manuf,* 28(11), 923–934.

Lau, K. and Hui, D., 2002, Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structures, *Mechanical Engineering,* 40, 1605-1606.

Lenhart, J.L., Dunkers, J.P., van Zanten, J.H., and Parnas, R.S., 2003, Characterization of sizing layers and buried polymer/sizing/substrate interfacial regions using a localized fluorescent probe, *Journal of Colloid and Interface Science*, 257(2), 398-407.

Li J., Kim, J.K., Sham, M.L., 2005, Conductive graphite nanoplatelet/epoxy nanocomposites: effects of exfoliation and UV/Ozone treatment of graphite, *Scripta Mater*, 53,235–240.

Li, C., Chou, T.W., 2003, Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces, *Compos Sci Technol*, 263, 1517–1524.

Li, Y., and Mai, Y. W., 2006, Interfacial characteristics of sisal fiber and polymeric matrices, *J. Adhes.*, 82(5), 527-554.

Liao, Y., Mariettatondin O., Liang, Z., Zhang, C. And Wang, B., 2004, Investigation of the dispersion process of SWNTs / SC-15 epoxy resin nanocomposites, *Materials Science and Engineering A,* 385, 175-181.

Liu, L., Barber, A.H., Nuriel, S. and Wagner, H.D., 2005, Mechanical Properties of Functionalized Single-Walled Carbon-Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites, *Advanced Functional Materials,* 15, 975-980.

Lordi, V. and Yao, N., 1999, Molecular mechanics of binding in carbon-nanotube-polymer composites, *Journal of Materials Research*, 15, 2770-2779.

Lourie Y.M.F., Dye, O., Moloni, M.J., Kelly, T.F., Ruoff, R.S., 2000, Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science*, 287, 637–640.

Lourie, O., Wagner, H.D., 1999, Evidence of stres transfer and formation of fracture clusters in carbon nanotube-based composites, *Composites Science and Technology*,59, 975-977.

Lu, K.L., Lago, M., Chen, Y.K., Green, M.L.H., Harris, P.J.F., Tsang, S.C., 1996, Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound, *Carbon*, 34, 814–816.

Luo, J.J. and Daniel, I.M.,2003, Characterization and Modeling of Mechanical Behavior of Polymer/Clay Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 63(11), 1607–1616.

Ma, P.C., Siddiqui, N.A,, Marom, G., Kim, J.K., 2010, Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 1345-1367.

Mader, E., Mai, K. and Pisanova, E.,2000, Interphase Characterization in Polymer Composites – Monitoring of Interphasial Behavior in Dependence on the Mode of Loading, *Composite Interfaces*, 7(3), 133–147.

Martin, R., 1997, Delamination charaterization of woven glass/polyester composites, *J Compos Tech Res*, 19, 20-28.

Mathews, M.J., Swanson, S.R., 2007, Characterization of the interlaminar fracture toughness of a laminated carbon/epoxy composite, *Composite Science and Technology*, 67, 1489-1496

Meguid, S.A. and Sun, Y. Source, 2004, On the tensile and shear strength of nano-reinforced composite interfaces, *Materials & Design*,25, 289-296.

Montazeri, A., Javadpour, J., Khavandi, A., Tcharkhtchi, A. and Mohajeri, A., 2010, Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites, *Materials & Design*, 31, 4202-4208.

Mouritz, A., Baini, C., Herszberg, I., 1999, Mode I interlaminar fracture toughness properties of advanced textile fiber glass composites, *Composites Part A*, 30, 859-870.

Mouritz, A.P., 2007, Review of z-pinned composite laminates, C*ompos Part A: Appl Sci Manuf*, 38(12), 2383–2397.

Mouritz, A.P., Leong, K.H., Herszberg, I., 1997, A review of the effect of stitching on the in-plane mechanical properties of fibre-reinforced polymer composites, *Compos Part A: Appl Sci Manuf*, 28, 979–991.

Nan, C., 2003, A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites, *Chemical Physics Letters*, 375,666-669.

Nesterenko, A.M., Kolesnik, N.F., Akhmatov, Y.S., Sukhomlin, V.I. and Prilutski, O.V., 1982, Metals 3, UDK 869.173.23, *News of the academy of science*, 12–16,USSR.

Njuguna, B.J., Pielichowski, K. and Alcock,J.R., 2007, Epoxy-Based Fibre Reinforced Nanocomposites, *Advanced Engineering Materials*, 9(10), 835-847.

Oberlin A. and Endo M., 1976, Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, *J Cryst Growth*, 32, 335–349.

Olek, M., Kempa, K., Jurga, S. And Giersig, M., 2005, Nanomechanical properties of silica-coated multiwall carbon nanotubes-poly(methyl methacrylate) composites, *Langmuir The ACS Journal Of Surfaces and Colloids*, 21, 3146-3197.

Oriakhi, C.O., 1998, Nano Sandwiches, *Chem. Br*., 34, 59–62.

Paris, I., Minguet, P., O'Brien, T., 2003, Comparison of delamination characterization for IM7/8552 composite woven and tape laminates, *in: Composite Materials:Testing and Design Fourteenth Volume*, ASTM STP 1436, West Conshohocken, Pennsylvania.

Park, C., 2002, Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication, *Chemical Physics Letters*, 364, 303-308.

Park, C., Ounaies, Z., Watson, K.A., Crooks, R.E., Smith, J., et al., 2002, Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication, *Chemical Physics Letters*,. 364, 303–308.

Park, J.U., Cho, S., Cho, K.S., Ahn, K.H. and Lee S.J, 2005, Effective in-situ preparation and characteristics of polystyrene-grafted carbon nanotube composites, *Korea-Australia Rheology Journal*, 17, 41–45.

Park, S.J., and Kim T.J., 2001, Studies on surface energetics of glass fabrics in an unsaturated polyester matrix system:Effect of sizing treatment on glass fabrics, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 1439-1445.

Park, S.J., Jin, J.S., Lee, J.R., 2000, Influence of silane coupling agents on the surface energetics of glass fibers and mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced composites, *J Adhesion Sci Technol*., 14, 1677-1689.

Park, S.J., Jin, 2002, Effect of silane coupling agent on mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites, *J Poly Sci Part B: Poly Phys*., 41, 55-62.

Partridge, I.K. and Cartié, D.D.R., 2005, Delamination resistant laminates by Z-Fiber pinning: part I manufacture and fracture performance, *Compos Part A: Appl Sci Manuf*, 36(1), 55–64.

Pegel, S., Potschke, P., Petzold, G., Alig, I., Dudkin,S.M., Lellinger, D.,2008, Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts, *Polymer*, 49, 974-984.

Peigney, A., Laurent, C.H., Flahaut, E., Bacsa, R.R., Rousset, A., 2001, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon*, 39, 507–514.

Piggott, M.R., 1997, Why Interface Testing by Single-fibre Methods can be Misleading, *Composites Science and Technology*, 57(8), 965–974.

Pinilla, J.L., Moliner, R., Suelves, I., Lazaro, M., Echegoyen, Y., Palacios, J., 2007, Production of hydrogen and carbon nanofibers by thermal decomposition of methane using metal catalysts in a fluidized bed reactor, *International Journal of Hydrogen Energy* , 32(18), 4821-4829.

Plueddemann, E.P., 1983, Silane Coupling Agents, Plenum, New York.

Ragondet, A., 2005, Experimental Characterization of the Vacuum Infusion Process, PhD thesis, *University of Nottingham*, UK.

Ramanathan, T., Liu, H. and Brinson, L.C., 2005, Functionalized SWNT/polymer nanocomposites for dramatic property improvement, J*ournal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43, 2269-2279.

Ramasetty, A., 2005, Proceedings of the American Society for Composites: Twentieth Technical Conference, in: G.R.P. Frank K. Ko Yury Gogotsi, Albert S. d. Wang (Ed.), Proceedings Of the American Society For Composites: Twentieth Technical Conference, Lancaster, DEStech Publications Inc, 1-154.

Rastogi, R., Kaushal, R., Tripathi, S.K., Sharma, A.L., Kaur, I. and Bharadwaj, L.M., 2008, Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants, *Journal Of Colloid and Interface Science*, 328, 421-428.

Reeder, J.R., 1995, Stitching vs. a toughened matrix: compression strength effects, *J Compos Mater*, 29(18), 2464–2487.

Ryabenko A., 2004, UV-VIS-NIR spectroscopy study of sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing and Van-der-Waals SWNT/SWNT interaction. Verification of the SWNT content measurements by absorption spectroscopy, *Carbon*, 42, 1523-1535.

Safadi, B., Andrews, R., a Grulke, E., 2002, Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films, Journal Of Applied Polymer Science, 84, 2660-2669.

Sandler, J., Shaffer, M.S.P., Prasse, T., Bauhofer, W., Schulte, K.,Windle, A.H., 1999, Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties, *Polymer*, 40, 5967–5971.

Schmidt, D., Shah, D. and Giannelis, E.P., 2002, New Advances in Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(3): 205–212.

Schulte, K., Gojny, F.H., Fiedler, B., Broza, G., Sandler, J., 2005, Carbon nanotube reinforced polymers A state of the art – review. In: Friedrich K, Fakirov S, Zhang Z, editors. Polymer-composites –from nano to macro scale. *Dordrecht: Kluwer Publishers*, 3–23.

Scott, J.M. and Phillips, D.C, 1975, Carbon fiber composites with rubber toughened matrices, *Journal of Materials Science*, 10(4), 551–562.

Sela, N. and Ishai, O., 1998, Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials: a review, *Composites*, 20(5), 423–435.

Sever, K., 2010, The improvement of mechanical properties of jute fiber/LDPE composites by fiber surface treatment, *J. Reinforced Plastics and Composites*, 29, 1921-1929.

Sever, K., Sarıkanat, M., Seki, Y., 2010, The mechanical properties of γ-methacryloxypropyltrimethoxy silane-treated Jute/polyester composites, *Journal of Composite Materials*, 44, 1913-1924.

Seyhan, A.T., Tanoglu, M. and Schulte K, 2008, Mode I andmode II fracture toughness of E-glass non-crimp fabric/carbon nanotube (CNT) modified polymer based composites, *Eng Fract Mech*, 75(18), 5151–5162.

Shaffer, M.S.P. and Windle, A.H., 1999, Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites, Advanced Materials. 11 937-941.

Sharma, S.K., Sankar, B.V., 1997, Effect of stitching on impact and interlaminar properties of graphite/epoxy laminates, *J Thermoplast Compos Mater*, 10(3), 241–253.

Sheikh-Ahmad, J.Y., 2009, Machining of polymer composites. *Newyork:springer science+business media*, NY USA.

Shelimov, K.B., Esenaliev, R.O., Rinzler, A.G., Huffman, C.B., Smalley, R.E., 1998, Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration, C*hem Phys Lett*, 282, 429–434.

Shi, D., He, P., Lian, J., Chaud, X., Bud'ko, S.L., Beaugnon, E., Wang, L.M., Ewing, R.C, and Tournier, R., 2005, Magnetic alignment of carbon nanofibers in polymer composites and anisotropy of mechanical properties, Journal Of Applied Physics, 97(6), 064312/1-064312/1.

Siddiqui, N.A., Li, E.L., Sham, M.L., Tang, B.Z., Gao, S.L., Mader, E., Kim, J.K., 2010, Tensile strength of glass fibers with carbon nanotube-epoxy nanocomposite coating:Effects of CNT morphology ad dispersion state, *Composites: Part A*, 41, 539-548.

Singh, R.P., Zhang, M., Chan, D., 2002, Toughening of a brittle thermosetting polymer: effects of reinforcement particle size and volume fraction, *Journal of Materials Science*, 37, 781–788.

Sinha, P.K., 2006, Composite Materials and Structures, Composite Centre of Excellence, AR&DB, Department of Aerospace Engineering I.I.T. Kharagpur.

Sohn, M.S. and Hu X.Z., 1994, Delamination behavior of carbon fibre/epoxy composite laminates with short fibre reinforcement. *Scr Metall Mater*, 30(11), 1467–1472.

Song, Y.S. and Youn, J.R., 2005, Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites, *Carbon*, 43, 1378–1385.

Steeves, C.A., Fleck, N.A., 2006, In-plane properties of composite laminates with throughthickness pin reinforcement, *Int J Solids Struct*, 43(10), 3197–3212.

Stevens, J.L., Huang, A.Y., Peng, H., Chiang, I.W., Khabashesku, V.N., Margrave, J.L., 2003, Sidewall amino-functionalization of single-walled carbon nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines, *Nano Letters*, 3, 331-336.

Sun, L., Warren, G.L., O'Reilly, J.Y., Everett, W.N., Lee, S.M., Davis, D., Lagoudas, D., Sue, H.J., 2008, Mechanical properties of surface functionalized SWCNT/epoxy composites, *Carbon*, 46320-328

Suslick, K.S., 1990, Sonochemistry, *Science*, 247, 1439-1445.

Tae, Y.A., J.W.L. Y.,Hwang, Kim, H.J., 2010, Influence of twin screw extrusion processing condition on the properties of polypropylene/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Korea-Australia Rheology Journal*, 22, 141-148.

Tagmatarchis, N.and Prato, M., 2004,Functionalization of carbon nanotubes via 1,3-dipolar cycloadditions, *Journal Of Materials Chemistry*, 14, 437-439.

Tang, J., Mohan, T., Verkade, J.G., 1994, Selective and efficient syntheses of perhydro-1,3,5-triazine-2,4,6-triones and carbodiimides from isocyanates using ZP(MeNCH2CH2)3N Catalysts, *J. Org. Chemistry* 59, 4931-4938.

Tanoglu M, McKnight S.H., Palmese G.R., Gillespie J.W., 2001, Dynamic stress/strain response of the interphase in the polimer matrix composites, *Polymer Composites*, 22(5), 621-635.

Tanoglu, M., 2000, A New Technique to Characterize the Fiber/matrix Interphase Properties Under High Strain Rate, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 31(10),1127–1138.

Tanoglu, M., McKnight, S.H., Palmese, G.R. and Gillespie Jr, J. W., 2001, The Effects of Glass-fiber Sizings on the Strength and Energy Absorption of the Fiber/Matrix Interphase Under High Loading Rates, Composites Science and Technology, 61(2), 205–220.

Tanoglu, M., McKnight, S.H., Palmese, G.R. and Gillespie Jr, J.W., 1998, Use of Silane Coupling Agents to Enhance the Performance of Adhesively Bonded Alumina to Resin Hybrid Composites, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18(6), 431–434.

Thakre, R.P., Lagoudas, D.C., Riddick, J.C., Thomas, S.G., Frankland, S.J.V., Ratcliffe, J.G., Zhu, J., Barrera, E.V., 2011, Investigation of the effect of single wall carbon nanotubes on interlaminas fracture toughness of woven carbon fiber-epoxy composites, *J Comp Mater*, 45(10), 1091-1107.

Thostenson, E., Li, C. and Chou, T., 2005, Review Nanocomposites in Context, *Journal of Composites Science & Technology*, 65, 491–516.

Thostenson, E.T., and T.W. Chou, 2002, Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization, *Journal of Physics D*, 35, 77-80.

Thostenson, E.T., Chou, T.W., 2003, On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modeling and characterization, *J Phys D: Appl Phys*, 36, 573–582.

Thostenson, E.T., Li, W.Z., Wang, D.Z., Ren, Z.F., Chou, T.W., 2002, Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites, *J. Appl Phys*, 91(9), 6034-6037.

Thostenson, E.T., Ren, Z., and Chou T.W., 2001, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Composites Science and Technology*, 61, 1899-1912.

Ti, M.X., Chang, D.Y., Dian, F.Y., 1987, New Si-H IR bands in neutron irradiated silicon grown in hydrogen atmosphere, *Physica Status Solidi A*, 101, 617-628.

Tjong, S.C. 2006, Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Mater Sci Eng R*, 53, 73–197.

Tong, L., Mouritz, A.P., Bannister, M.K., 2002, 3D Fibre reinforced polymer composites, Oxford, UK.

Tong, L.Y., Sun, X.N., and Tan, P., 2008, Effect of long multi-walled carbon nanotubes on delamination toughness of laminated composites, *J Compos Mater*, 42(1), 5–23.

Touhara, H., Inahara, J., Mizuno, T., Yokoyama, Y., Okanao, S., Yanagiuch, K., et al., 2002, Property control of new forms of carbon materials by fluorination, *Journal Of Fluorine Chemistry*, 114, 181-188.

Tsai, H.C., Arocho, A.M. and Gause, L.W., 1990, Prediction of Fiber–matrix Interphase Properties and Their Influence on Interface Stress, Displacement and Fracture Toughness of Composite Material, *Materials Science and Engineering A*, 126(1–2): 295–304.

Tsotsis, T.K., Markus, A., editors., 1999, AST composite wing program work Unit IV-design, analysis, and manufacturing studies, NASA/CR-1999-NAS1-20546. The Boeing Company, Long Beach, CA, USA.

Unger, E., Graham, A., Kreupl, F., Liebau, M., Hoenlein, W., 2002, Electrochemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for solvation and purification, *Current Applied Physics*, 2, 107-111.

Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.J., 1993, Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for v-amino acids by e-caprolactam, *Mater. Res.*, 8(5), 1174-1178.

Van Der Voort, P., Gillis-D'Hamers, I., Vrancken, K.C., and Vansant, E.F., 1991, Effect of porosity on the distribution and reactivity of hydroxyl groups on the surface of silica gel, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87, 3899-3905.

Veedu, V.P., Cao, A., Li, X., Ma, K., Soldano, C., Kar, S., et al., 2006, Multifunctional composites using reinforced laminate with carbon-nanotube forests, *Nat Mater*, 5(6), 457–462.

Walker, P.J. and Dobson, S., 2001, Pullout Tests on Deformed and Plain Rebars in Cement-Stabilized Rammed Earth, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 13(4), 291–297.

Wang, H., Zhou, W., Ho, D.L., Winey, K.I., Fischer, J.E., Glinka, C.J., et al., 2004, Dispersing single-walled carbon nanotubes with surfactants: A small angle neutron scattering study, *Nano Letters*, 4,1789-1793.

Wang, J., Fang, Z., Gu, A., Xu, L. and Liu, F., 2006, Effect of Amino-Functionalization of Multi-walled Carbon Nanotubes on the Dispersion with Epoxy Resin Matrix, *Journal of Applied Polymer Science*, 100(1), 97-104.

Wei Zhang et al.,2009, Heterogeneity in epoxy nanocomposites initiates crazing: significant improvements in fatigue resistance and toughening. *Small* 5(12), 1403–1407.

Weigel, C. and Kellner, R., 1989, FTIR-ATR spectroscopic investigation of the silnization of germanium surfaces with 3-aminopropyltriethoxysilane, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, 335, 663-668,

Weisenberger, M.C., Grulke, E.A.,. Jacques, D, Rantell, T. and Andrews R., 2003, Enhanced mechanical properties of polyacrylonitrile/multiwall carbon nanotube composite fibers., *Journal Of Nanoscience and Nanotechnology*, 3, 535-543.

Wepasnik, K.A., Smith, B.A., Schrote, K.E., Wilson, H.K.,Diegelmann, S.R., Fairbrother, D.H., 2011, Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments, *Carbon*, 49, 24-36.

Whitsitt, E.A. and Barron, A.R., 2003, Silica Coated Single Walled Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, 3, 775-778.

Wichmann, M.H.G., Sumeth, J., Gojny, F.H., Quaresimin, M., Fiedler, B., and Schulte K., Glass-fiber-reinforced composites with enhanced mechanical and electrical properties benefits and limitations of a nanoparticle modified matrix, *Eng Fract Mech*, 73, 2346-2359.

Wicks, S.S., Guzman deVilloria R., Wardle, B.L., 2010, Interlaminar and intralaminar reinforced of composite laminates with aligned carbon nanotubes, *Composite Science and Technology* 70, 20-28.

Wong, M., Paramsothy, M., Xu, X.J., Ren, J., Li, S. and Liao, K., 2003, Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface, *Polymer*, 44(25), 7757-7764

Wright, W.W., 1990, The Carbon Fiber/epoxy Resin Interphase – A Review – Part I, *Composite Polymers*, 3(4), 231–257.

Xie X.L., Mai Y.W., Zhou, X.P., Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review, *Mater Sci Eng R*, 49, 89–112.

Xie, Y., Hill, C.A.S., Xiao, Z., Militz, H., Mai, C., 2010, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Composites: Part A*, 41, 806-819.

Xu, R., Gao, Z., Chen, J., Yan, W., 2007, From seolites to porous MOF materials, Elsevier, Amsterdam-Holland.

Yee, A.F. and Pearson RA., 1986, Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies, *Journal of Materials Science*, 21(7), 2462–2474.

Yoo, M., Sharma, A. and Bakis, C.E., 2009, Comparison of interlaminar fracture toughening of filament wound glass/epoxy composites by using MWCNTs or flexible resin, *In: SAMPE symposium and exposition, Society for the Advancement of Materials and Process Engineering*, Covina, CA. Paper No. B116. (CD ROM).

Yu, J., Grossiord, N., Koning, C., Loos, J., 2007, Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution, *Carbon*, 45, 618-623.

Yu, M., 2000, Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, *Science*, 287, 637-640.

Yu, M.F., et al., 2000, Strength and breaking mechanism of multi walled carbon nanotubes under tensile load, *Science* 287, 637-676.

Yu, M.F., Files, B.S., Arepalli, S., Ruoff, R.S., 2000, Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties, *Phys Rev Lett*, 84, 5552–5555.

Yun, S.H., Cho, D., Kim, J., Lim, S., Lee, G.W., Park, M., Lee, S.S., 2003, Effect of silane coupling agents with different organo-functional groups on the interfacial shear strength of glass fiber/Nylon 6 composites, *J. Materials Sci. Lett.*, 22, 1591-1594.

Zanetti, M., Lomakina, S., Camino, G., 2000, Polymer layered silicate nanocomposites, *Macromol Mater Eng*, 279, 1–9.

Zhandarov, S. and Mader E., 2005, Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and paramters. *Composite science and Techonology*, 65 (1), 149-160.

Zhang, F.H., Wang, R.G., He, X.D., Wang, C., Ren, L.N.,2009, Interfacial shearing strength and reinforcing mechanisms of an epoxy composite reinforced using a carbon nanotube/carbon fiber hybrid, *J Mater Sci.*, 44, 3574-3577.

Zhang, M., Yudasaka, M., Koshio, A., Iijima, S., 2001, Effect of polymerand solvent on purification and cutting of single-wall carbon nanotubes, *Chem Phys Lett*, 349, 25–30.

Zhang, Q.H. and Chen D.J., 2004, Percolation threshold and morphology of composites of conducting carbon black/polypropylene/EVA, *Journal Of Materials Science,* 39, 1751-1757.

Zhang, S., 2000, A simple approach to the evaluation of fiber/matrix interfacial shear strength and fracture toughness, *Composites Science and Technology*, 60, 145-148.

Zhang, W., Picu, R. C., Koratkar, N., 2008, The effect of carbon nanotube dimensions and dispersion on the fatigue behavior of epoxy nanocomposites, *Nanotechnology*, 19, 285709-285713.

Zhang, X., Hounslow, L., Grassi, M., 2003, The influence of Z-pinning on low-velocityimpact and post-impact performance of laminated carbon composites, *In:14th International conference on composite materials (ICCM-14) proceedings*, San Diego, CA, USA.

Zhao, F.M., Takeda, N., 2000, Effect of interfacial adhesion and statistical fiber strength of unidirectional glass fiber/epoxy composites part I:experimental results, *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 31, 1203-1214.

Zhou, L.M., Kim, J.K. and Mai, Y.W., 1992, On the single fibre pull-out problem:effect of loading method, *Compos. Sci. Technol.*, **45**, 153-160.

Zhou, L.M., Kim, J.K. and Mai, Y.W., 1993, Micromechanical characterization of fibre/matrix interphase, *Compos. Sci. Technol.*, 48, 227-236.

Zhou, Y., Pervin, F., Lewis, L. and Jeelani S, 2008, Fabrication and characterization of carbon/epoxy composites mixed with multi-walled carbon nanotubes, *Mater Sci Eng A*, 475, 157–165.

Zhu, J., Kim, J., Peng, H., Margrave, J.L., Khabashesku, V.N. and Barrera, E.V., 2003, Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Composites through Functionalization, Nano, 3, 1107-1113.

Zhu, J., Kim, J., Peng, H., Margrave, J.L., Khabashesku, V.N. and Barrera E.V., 2003,Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Composites through Functionalization, *Nano Letters*, 3, 1107-1113.

Zhu, J., Peng, H., Rodriguez-Macias, F., Margrave, J.L., Khabashesku, V.N., Imam A.M., et al., 2004, Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes, 14, 643–648.

Zilg, C., Thomann, R., Finter, J., Mu, lhaupt R., 2000, The influence of silicate modification and compatibilizers on mechanical properties and morphology of anhydride-cured epoxy nanocomposites, *Macromol Mater Eng*,280/281, 41–46.

Zulkifli, R., 2009, Surface Fracture Analysis of Glass Fibre Reinforced Epoxy Composites Treated with Different Type of Coupling, *European Journal of Scientific Research*, 29, 55-65.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Volkan ESKİZEYBEK
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Gönen-Balıkesir/10.02.1982
Telefon	**:**	0 332 223 20 45/ 0 542 541 88 58
Faks	**:**	0 332 241 06 51
e-mail	**:**	veskizeybek@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Gönen Ömer Seyfettin Lisesi, BALIKESİR	1999
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Konya	2003
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi	2006

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2004-……	Selçuk Üniversitesi Müh. Fakültesi	Araştırma Görevlisi

UZMANLIK ALANI: Malzemelerin mekanik davranışları, kırılma mekaniği, yorulma, kompozit malzemeler, ark deşarj ile nanoparçacık üretimi ve karakterizasyonu, tabakalı nanokompozitlerin ara yüzey modifikasyonu.

YABANCI DİL: İngilizce

YAYINLAR:

1. **Volkan Eskizeybek**, Okan Demir, Ahmet Avcı, Manish Chhowalla, Synthesis and Characterization of Cadmium Hydroxide Nanowires by Arc Discharge Method in De-ionized Water, Journal of Nanoparticle Research, Volume 13, Number 10, pp.4673-4680, 2011.

2. **Volkan Eskizeybek**, Ahmet Avcı, Ahmet Akdemir, Ömer Sinan Şahin, Fatigue Behavior and Damage Assessment of Stainless Steel/Aluminum Composites, Journal of Engineering Materials and Technology, Volume 133, Issue 2, 021016 (5 sayfa), 2011.

3. **Volkan Eskizeybek,** Fahriye Sarı, Handan Gülce, Ahmet Gülce, Ahmet Avcı, Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, Applied Catalysis B: Environmental Volumes 119–120, 30 May 2012, Pages 197–206

4. **Volkan Eskizeybek,** Ahmet Avcı, Egemen Salim Karabulut, Synthesis of Carbon Nanostructures and CaCO3 Nanoparticles by Arc Discharge in Mineral Water, Journal of Nano Research, Volume 15, sayfa 57-67, 2011.

5. **Volkan Eskizeybek**, Ahmet Avcı, Manish Chhowalla, Structural and Optical Properties of CdO Nanowires Synthesized from $Cd(OH)_2$ Precursors by Calcination, Crystal Research and Technology, Volume 46, Issue 10, 1093-1100, 2011.