

**KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN POLİBENZOKSAZİN
ESASLI NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

**THE DEVELOPMENT OF SELF HEALING
POLYBENZOXAZINE BASED NANOCOMPOSITE
MATERIALS**

SETENAY ÜNÇE

PROF. DR. MENEMŞE GÜMÜŞDERELİOĞLU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

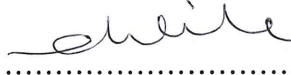
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

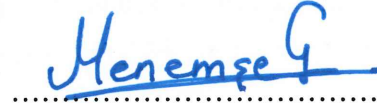
2019

SETENAY ÜNÇE'nin hazırladığı "Kendi Kendini Onarabilen Polibenzoksazin Esaslı Nanokompozit Malzemelerin Geliştirilmesi" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

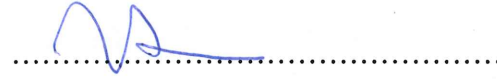
Prof. Dr. Mehlika Pulat
Başkan



Prof. Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu
Danışman



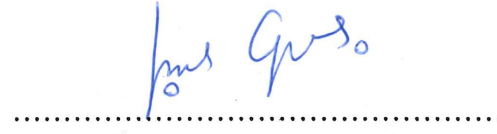
Prof. Dr. Zümriye Aksu
Üye



Prof. Dr. Dilek Şolpan Özbay
Üye



Dr. Öğretim Üyesi Işıl Gerçek Beşkardeş
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak ... / ... / ... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı beyan ederim.

23/09/2019

SETENAY ÜNÇE

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan "*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge*" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricince YÖK Ulusal Tez Merkezi/H.Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

..23../09../2019...

(İmza)

ÖĞRENCİNİN ADI-SOYADI

Selenay ÜNCE
Selenay

ÖZET

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN POLİBENZOKSAZİN ESASLI NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN GELİŞTİRİLMESİ

SETENAY ÜNÇE

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Eş Danışman: Dr. Soner ÇAKMAK

Eylül 2019, 77 Sayfa

Bu çalışma “Kendi Kendini Onarabilen Polibenzoksazin Esaslı Nanokompozit Malzemelerin Geliştirilmesi” başlıklı Lisansüstü Tez Projesi (FYL-2018-17251) kapsamında Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Sunulan tez çalışmasında amaç, havacılık, uzay, otomotiv gibi alanlarda kullanılmak üzere mekanik mukavemeti iyi ve kendi kendini onarabilen polibenzoksazin esaslı nanokompozit malzemelerin geliştirilmesidir.

Bu amaca uygun olarak, eş eksenli elektroğirme yöntemiyle çekirdek kısmı disiklopentadien (DCPD), kabuk kısmı poliakrilonitril (PAN)’den oluşan nanofiberler üretilmiştir. Disiklopentadien (DCPD) onarım ajanı, PAN ise DCPD’yi hapsedmek ve hasar oluşumunda yapı içerisine dağılmasını sağlamak üzere kabuk görevi görmesi için kullanılmıştır. DCPD ile Grubbs’ katalizörü arasında gerçekleşen, metatez polimerizasyon reaksiyonu ile halka açılımı gerçekleşmekte, böylece kompozit yapı üzerinde hasar gören

bölge dolmaktadır. Benzoksazin reçinesinin içerisine eklenen Grubbs' katalizörü ve üzeri nanofiber kaplı karbon kumaşlar birleştirilerek kompozit yapı üretilmiştir ve elde edilen yapının kendi kendini onarabilme kabiliyeti üzerine çalışılmıştır.

Tez çalışmasının ilk aşamasında benzoksazin reçinesinin termal karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Farklı tarama hızlarında Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı ile yapılan analizler sonucunda benzoksazin reçinesinin aktivasyon enerjisi (E_a) 85.72 kJ/mol ve frekans faktörü (A) 1.7×10^7 olarak bulunmuştur. El yatırma yöntemi ile benzoksazin reçinesi karbon kumaş katlarına uygulandıktan sonra kalıp içerisinde kürleştirilerek plaka üretimi yapılmıştır. Bu yöntemle sırasıyla $0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ$, $0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ$, $0^\circ/+45^\circ/0^\circ/+45^\circ/0^\circ$ karbon kumaş dizilimlerine sahip 3 farklı plaka üretilerek hem 0° hem de 90° yönünde çekme testleri yapılmıştır. Buna bağlı olarak 0° yönündeki çekme mukavemet değeri 860.0 ± 49.6 MPa ve 90° yönündeki çekme mukavemet değeri 568.0 ± 18.7 MPa olarak bulunan $0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ$ kumaş dizilimine sahip kompozit plakanın her iki yönde de en iyi çekme mukavemet değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında elektroğirme yöntemiyle karbon kumaş üzerine nanofiber üretimi yapılmıştır. İlk olarak üretilen nanofiberler optik mikroskop ile incelenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizleri ile çekirdek/kabuk yapısına sahip nanofiberler görüntülenerek ortalama çap tayini yapılmıştır. Nanofiberlerin Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizleri ve termal gravimetrik analizleri (TGA) yapılarak yapı içerisindeki disiklopentadien varlığından emin olunmuştur. Daha sonra benzoksazin reçinesi içine eklenen Grubbs katalizörü ile nanokompozit yapı tekrar oluşturulmuştur. Kompozit üzerinde hasar oluşturularak kısa kırıntı testi ile yapıdaki kendi kendini onarabilme davranışı incelenmiştir.

Ayrıca yapıdaki hasar sonucunda açığa çıkan disiklopentadien ile yapı içerisinde bulunan Grubbs' katalizörü arasında gerçekleşen halka açılımı metatez polimerizasyonu ile yapıya kendi kendini onarabilme özelliği kazandırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Benzoksazin, karbon kumaş, kompozit, eş eksenli elektroğirme, nanofiber, kendi kendini onarabilme, Grubbs katalizörü, disiklopentadien, poliakrilonitril.

ABSTRACT

THE DEVELOPMENT OF SELF HEALING POLYBENZOXAZINE BASED NANOCOMPOSITE MATERIALS

SETENAY ÜNÇE

Master of Science, Chemical Engineering Division

Supervisor: Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Co-supervisor: Dr. Soner ÇAKMAK

Eylül 2019, 77 Pages

This study was financially supported by Hacettepe University Scientific Research Projects Coordination Unit with a graduate project entitled “The Development of Self Healing Polybenzoxazine Based Nanocomposite Materials” (FYL-2018-17251). The aim of this thesis is to develop composite materials which have good mechanical strength and self healing ability to be used in fields such as aerospace and automotive.

Core/shell structure nanofibers were produced by coaxial electrospinning method. The core and shell consist of dicyclopentadiene (DCPD) and polyacrylonitrile (PAN), respectively. DCPD was used as healing agent and PAN was used to keep DCPD. PAN plays a role to diffusion of DCPD in the composite when the crack is arised. The crack area is filled by the ring opening metathesis polymerization (ROMP) reaction between the DCPD and Grubbs' catalyst. The Grubbs' catalyst was dispersed into the benzoxazine resin and the resin was impregnated into the nanofiber coated carbon fibers to produce the composite structure with self-healing ability.

In the first part of the thesis, the thermal characterization of the benzoxazine resin was studied. The activation energy (E_a) and the pre-exponential factor (A) of the benzoxazine were found 85.72 kJ/mole and 1.7×10^7 , respectively by the Differential Scanning Calorimetry (DSC). The resin was applied to the each layer of the carbon fiber by hand lay-up method and put into the metal mold to curing. In this method, three different composite laminate were produced which have different fiber configuration. These were $0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ/0^\circ$, $0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ$, $0^\circ/+45^\circ/0^\circ/+45^\circ/0^\circ$, respectively. The tensile tests were performed both 0° and 90° direction to determine the composite which has best fiber configuration. Therefore, the best tensile strength values in 0° and 90° direction were obtained as 860.0 ± 49.6 MPa and 568.0 ± 18.7 MPa, respectively in the fiber direction of $0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ$.

In the second part of the thesis, nanofibers were produced on the carbon fiber by coaxial electrospinning. First of all, the nanofibers were observed by optical microscope. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy were used to detect the core/shell structure of the nanofibers. In addition, the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and the thermal gravimetric analysis (TGA) of the nanofiber were performed to ensure that the DCPD was within the nanofiber structure. After that, the composite laminate with the Grubbs' catalyst was produced and the damage was generated. The self-healing ability of the composite laminate was studied by short beam strength test.

As a result, the tensile strength of the nanofiber reinforced composite laminate is found higher than that of the virgin laminate. Besides, the self-healing ability was gained to the composite laminate by the ROMP between the DCPD and the Grubbs' catalyst.

Keywords: Benzoxazine, carbon fiber, composite, coaxial electrospinning, nanofiber, self-healing, Grubbs' catalyst, dicyclopentadiene, polyacrylonitrile.

TEŞEKKÜR

Öğrencilik ve yüksek lisans dönemimde engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, tez çalışmamı yönlendirilmesi, yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında her türlü imkanı sağlayan ve hoşgörüsünü eksik etmeyen, öğretici ve yol gösterici olan her zaman sevgi ve saygı duyacağım çok değerli hocam Prof. Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu'na verdiği emeklerden dolayı sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında bilgi ve tecrübesiyle yol gösterici olan anlayışını ve her türlü yardımını esirgemeyen Dr. Soner Çakmak'a

FYL-2018-17251 numaralı Lisansüstü Tez Projesi kapsamında çalışmama maddi destek sağlayan Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne

Tez çalışmam süresince bana her konuda yardımcı olan, akılcı çözümleriyle ufkumu genişleten ve pratikliği sayesinde işlerimi kolaylaştıran kendisinden çok şey öğrendiğim birlikte çalışmaktan keyif aldığım çalışma arkadaşım Emre Yılmaz'a

Tez çalışmam sırasında bana güvenip izin vererek, kullandığım malzemelerin tedarikinde, tez konusunun belirlenmesinde verdiği değerli katkılardan dolayı Dr. Serhat Varış'a, basma testi çalışmalarının yürütülmesinde laboratuvar olanaklarını esirgemeyen Dr. Kaan Çalışkan'a ve deneylerimi yapmamda yardımcı olan değerli çalışma arkadaşlarım Zeynep Gündoğan, Eyüp Aygör, Levent Kutlucan, Mustafa Aktaş, Murat Yıldız ve Erhan Ekinci'ye

Her zaman yanımda olan biricik dostum Pınar Saygılı'ya, en yoğun zamanlarımda bana yardımcı olan Esra ve Samet Sütçü'ye, ayrıca yanımda olan değerli arkadaşlarım Nazlı Esra, Karen, Tuğçe, Seda, Orhan ve Onur'a

Her zaman yanımda olan özverilerini ve çabalarını asla esirgemeyen canım aileme ve beni her zaman destekleyen sevgili kardeşim Berkay Ünçe'ye

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER	ix
ŞEKİLLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Polimer Matris Kompozitler	4
2.2. Polimer Matrisler	5
2.2.1. Termoplastik Reçineler	5
2.2.2. Termoset Reçineler	5
2.2.2.1. Epoksi Reçineler	5
2.2.2.2. Fenolik Reçineler	6
2.2.2.3. Siyanat Ester Reçineler	6
2.2.2.4. Bismalemid (BMI) Reçineler	7
2.2.2.5. Benzoksazin Reçineler	7
2.3. Kompozit Yapıda Kullanılan Takviye Elemanları	9
2.3.1. Cam Elyaf	10
2.3.2. Aramid Elyaf	11
2.3.3. Karbon Elyaf	11
2.4. Kendi Kendini Onarabilme (Self-Healing)	14

2.4.1. İç Kaynaklı (Intrinsic) Kendi Kendini İyileştirebilen Sistemler	14
2.4.2. Dış Kaynaklı (Extrinsic) Kendi Kendini İyileştirebilen Sistemler	15
2.4.2.1. Mikrokapsül içeren yapılar ve kapsül malzemesi	15
2.4.2.2. Mikrovasküler yapılar	17
2.4.3. Halka Açılımı Metatez Reaksiyonu	18
2.5. Kompozit Yapılarda Fiber Yönünün Mekanik Mukavemete Etkisi	18
2.6. Kompozit Üretim Yöntemleri.....	19
2.6.1. El Yatırması	19
2.7. Elyaf Sarma Yöntemi (Filament Winding)	20
2.7.1. Vakum İnfüzyon Yöntemi	21
2.7.2. Reçine Transfer Kalıplama (RTM)	22
2.8. Nanofiber Elde Etme Yöntemleri	23
2.8.1. Elektroğirme Metodu.....	23
2.8.1.1. Eş eksenli Elektroğirme (Co-axial Electrospinning)	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Kullanılan Malzemeler	27
3.2. Benzoksazin Reçinesinden Plaka Üretimi.....	27
3.3. Tek Yönlü Karbon Fiber Kumaş (UD) ve Benzoksazin Reçinesi ile Kompozit Plaka Üretimi	28
3.4. Eş Eksenli Elektroğirme Yöntemi ile Karbon Kumaş Üzerine Nanofiber Üretimi	29
3.5. Elektroğirme Yöntemiyle Yüzeyi Nanofiber Kaplanan Karbon Kumaşlardan Kompozit Plaka Üretimi.....	30
3.6. Grubbs' Katalizörü ile Kompozit Plaka Üretimi	31
3.7. Karakterizasyon Çalışmaları	32
3.7.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	32
3.7.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi	33

3.7.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Azaltılmış Toplam Yansıma (FTIR-ATR) Analizi	33
3.7.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi	33
3.7.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	33
3.7.6. Mekanik Analiz	34
3.7.6.1. Çekme Testi	34
3.7.6.2. Kısa Kiriş Testi (Short Beam Test)	35
3.7.7. Bilgisayarlı Tomografi (CT) ile Çatlak Bölgesinin Görüntülenmesi	35
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	37
4.1. Benzoksazin Reçine Karakterizasyonu	37
4.2. Kompozit Plakaların Çekme Testi Sonuçları	43
4.3. PAN/DCPD Eş eksenli Nanofiberlerin Üretimi ve Karakterizasyonu	48
4.4. Nanofiber Yapının Kimyasal Analizi	56
4.5. Nanofiber Yapının Termal Analizi	57
4.6. Kendi Kendini İyileştirme Mekanizmasının Analizi	58
5. GENEL SONUÇLAR	70
6. KAYNAKLAR	73
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Benzoksazin reçinesinin diğer ticari reçineler ile karşılaştırılması.	8
Çizelge 2.2. Şekil 2.5'teki plakalara ait kumaş dizilim yönleri.	13
Çizelge 3.1. Benzoksazin plakasının kürleşmesinde kullanılan işlem koşulları.	28
Çizelge 3.2. Kompozit plakalardaki fiber oryantasyonu.	28
Çizelge 4.1. Kompozit plakalardaki kumaş/reçine oranları.	41
Çizelge 4.2. Sıfır ve 90° yönü çekme testi sonuçları.	48
Çizelge 4.3. Akış hızı ve ortalama çap arasındaki ilişki.	53

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Kumaş örgü stilleri (a) plain (b) twill (c) satin.	9
Şekil 2.2. Cam elyaf [29].	10
Şekil 2.3. Aramid elyaf [32].	11
Şekil 2.4. Karbon elyaf [34].	12
Şekil 2.5. Farklı kumaş dizimlerine sahip kompozit plakalar	13
Şekil 2.6. Mikrokapsül yöntemiyle kendi kendini iyileştirme mekanizması [37]'den değiştirilerek.	16
Şekil 2.7. Mikrovasküler yöntemle kendi kendini iyileştirme mekanizması [38]'den değiştirilerek.	17
Şekil 2.8. Endo- ve exo- DCPD ile birinci nesil Grubbs' katalizörü halka açılımı metatez reaksiyonu [4]'den değiştirilerek.	18
Şekil 2.9. El yatırması yöntemi [42]'den değiştirilerek.	20
Şekil 2.10. Elyaf sarma yöntemi [44]'den değiştirilerek.	21
Şekil 2.11. Vakum infüzyon yöntemi [46]'dan değiştirilerek.	22
Şekil 2.12. Reçine transfer kalıplama yöntemi [47]'den değiştirilerek.	23
Şekil 2.13. Elektroeğirme sisteminin şematik gösterimi [48]'den değiştirilerek.	24
Şekil 2.14. Eş eksenli elektroeğirme sisteminin şematik gösterimi [52].	26
Şekil 3.1. Kumaşın ıslatılması için hazırlanan plaka.	30
Şekil 3.2. (a) 80°C'de etüvde şartlandırılan plaka ve (b) Metal kalıp parçaları.	30
Şekil 3.3. Reçineyle kumaşın ıslatılması.	31
Şekil 3.4. Grubbs's katalizörü ile kompozit plaka üretim aşamaları: (a) 1 g Grubbs' katalizörü tartılmıştır (b) Grubbs katalizörü çözeltiye eklenerek homojen çözelti elde edilmiştir (c) Vakum yardımıyla reçine, kumaş katmanlarına emdirilmiştir.	32
Şekil 3.5. ASTM D-3039 Standardına göre hazırlanan çekme testi örneklerinin şematik gösterimi.	34
Şekil 3.6. Kısa kiriş (Short Beam) test düzeneği (Zwick/Roell, Almanya).	35
Şekil 4.1. Benzoksazin reçinesinin farklı tarama hızlarındaki DSC eğrileri.	37
Şekil 4.2. Benzoksazin reçinesinin tarama hızı ve kürleşme sıcaklıkları arasındaki ilişki.	38

Şekil 4.3. $\ln(\beta/Tp^2)-1/Tp$ grafiği.....	39
Şekil 4.4. Kompozit plakaların ve benzoksazin reçinesinin TGA grafiği.....	40
Şekil 4.5. Karbon kumaş SEM görüntüsü (a) 5 μ m (b) 50 μ m'yi temsil etmektedir.	41
Şekil 4.6. Kompozit yapıdaki fiber ve reçine bölgelerini gösteren SEM görüntüleri. Ölçek çubukları (a) 20 μ m (b) 100 μ m ve (c) 200 μ m'yi temsil etmektedir.....	42
Şekil 4.7. Vakum yöntemiyle reçine emdirilmiş kumaştan oluşan kompozit yapının SEM görüntüsü. Ölçek çubuğu 500 μ m'yi temsil etmektedir.....	43
Şekil 4.8. Farklı yönlerde reçine içerisine yerleştirilen karbon fiber kumaşların şematik gösterimi; (a) Kompozit 1, (b) Kompozit 2, (c) Kompozit 3.	44
Şekil 4.9. (a) 0°, (b) 90° ve (c) 45° ile kesilmiş karbon kumaşa ait görüntüler.	45
Şekil 4.10. Sıfır yönünde yapılan çekme testi sonuçları. Her bir kompozit plakadan alınan 10 adet numunenin ortalama sonuçları verilmiştir.	46
Şekil 4.11. Doksan derece yönünde yapılan çekme testi sonuçları. Her bir kompozit plakadan alınan 10 adet numunenin ortalama sonuçları verilmiştir.	47
Şekil 4.12. Farklı akış hızlarındaki PAN (ilk değer) ve DCPD (ikinci değer) çözeltileri kullanılarak üretilen nanofiberlerin optik mikroskop görüntüleri, ölçek çubukları 50 μ m'yi göstermektedir. Voltaj 18 kV, toplayıcıya olan uzaklık 25 cm olarak çalışılmıştır.	49
Şekil 4.13. Floresan ajan eklenmiş çekirdek/kabuk yapıları nanofiberler. (a) ve (b) 20x, (c), (d), (e), (f) 40x büyütmede alınan görüntülerdir.	50
Şekil 4.14. Eş eksenli elektroegirme ile üretilen nanofiberlerin TEM görüntüsü, ölçek çubukları soldan sağa sırasıyla 1 μ m ve 200 nm'yi temsil etmektedir.	52
Şekil 4.15. Farklı akış hızlarında üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü, ölçek çubukları 20 μ m'yi göstermektedir. İlk değer kabuk, ikinci değer çekirdek çözeltilisinin akış hızını göstermektedir.	53
Şekil 4.16. Karbon kumaş üzerine eğirilmiş nanofiber tabakanın görüntüsü.	55
Şekil 4.17. Kompozit yapı içerisindeki nanofiberin SEM görüntüsü.	55
Şekil 4.18. Kabuk/çekirdek nanofiber, DCPD ve PAN örneklerine ait FTIR-ATR spektrumu.	56
Şekil 4.19. PAN nanofiber, PAN ve nanofiberlerin TGA eğrileri.....	57
Şekil 4.20. Kompozit yapının hasar görmesiyle nanofiber içerisindeki iyileştirici ajanın matris içerisine dağıldığı gösteren SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.21. Kontrol numuneleri ve kendi kendini iyileştirme numunelerinin başlangıçtaki ve çatlak oluşumu sonrasındaki mekanik değerlerinin karşılaştırılması.....	60

Şekil 4.22. Kontrol ve kendi kendini iyileştirme özelliğine sahip kompozit yapının tekrarlanan kısa kırış testi sonuçları.....	61
Şekil 4. 23 (a) Kontrol numunesi (b) Kendi kendini iyileştirme numunesi 1.tekrar sonrası görüntüleri.	62
Şekil 4.24. (a) Kontrol numunesi (b) Kendi kendini iyileştirme numunesi 2.tekrar sonrası görüntüleri.	63
Şekil 4.25. Kontrol ve kendi kendini iyileştirme numunelerinin tekrar testi grafikleri. ...	64
Şekil 4.26. Kontrol ve kendi kendini iyileştirme numunelerinin esneklik modülü grafikleri.	65
Şekil 4.27. Kendi kendini iyileştirme numunesinin (a) kısa kırış testinden önceki (b) kısa kırış testinden sonraki ve (c) kendi kendini iyileştirmeden sonraki CT görüntüleri.	66
Şekil 4.28. Bir diğer kendi kendini iyileştirme numunesinin (a) kısa kırış testinden önceki (b) kısa kırış testinden sonraki ve (c) kendi kendini iyileştirmeden sonraki CT görüntüleri.	67
Şekil 4.29. Kontrol numunesinin (a) kısa kırış testinden önceki (b) kısa kırış testinden sonraki ve (c) kendi kendini iyileştirmeden sonraki CT görüntüleri.	68
Şekil 4.30. Bir diğer kontrol numunesinin (a) numunesinin (a) kısa kırış testinden önceki (b) kısa kırış testinden sonraki ve (c) kendi kendini iyileştirmeden sonraki CT görüntüleri.	69

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

T_g Camlı Geçiş Sıcaklığı

Kısaltmalar

CT Bilgisayarlı Tomografi
DCPD Disiklopentadien
DSC Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FRP Fiber Takviyeli Polimer
FTIR-ATR Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Azaltılmış Toplam Yansıma
MEK Metiletilketon
PAN Poliakrilonitril
PMC Polimer Matris Kompozit
ROMP Halka Açılımı Metatez Reaksiyonu
SEM Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA Termogravimetrik Analiz
UD Tek Yönlü

1. GİRİŞ

Polimer kompozitler, farklı endüstrilerde önemli rol oynayan malzemelerdir. Fiber takviyeli polimer (FRP) kompozitler yüksek dayanım/ ağırlık oranına sahip hafif malzemelerdir. Özellikleri, yüksek ve değişken çalışma koşullarına, verimli mühendislik çözümleri sağlayan modern yüksek performanslı yapısal uygulamalar için uyarlanabilir [1].

Kompozit malzemeler elektronik, havacılık, otomotiv vb. birçok alanda hafif ve darbeye dayanıklı olmaları yönünden tercih edilmektedir. Kompozit yapıya hafiflik ve dayanıklılık özelliklerinin kazandırabilmesi için fenolik reçineler kullanılmaktadır. Ancak fenolik reçinelerin kürleştirmek için aside ihtiyaç duyulması, buharının zehirli olması ve raf ömürlerinin kısa olması gibi birçok dezavantajı da bulunmaktadır. Bu nedenle yeni bir reçine olan benzoksazin reçinesi, fenolik reçineye alternatif, yüksek sıcaklığa dayanıklı, zehirli olmayan yeni ticarileşen bir malzeme olarak ön plana çıkar.

Kompozit malzemelerde camdan karbon kumaşa kadar farklı tiplerde elyaflar ve polimerler kullanılmaktadır. Havacılık sektörü şu anda, gelişmiş yüksek performanslı kompozitler için kendine özgü sertifika gereklilikleri ile küresel kompozit pazarının en büyük payına (yaklaşık % 40'ına) sahiptir [1].

Kompozit malzemelerde oluşan tespit edilmesi zor ve onarımı neredeyse imkansız olan mikro çatlaklar yapıyı zayıflatarak hassas hale getirir. Mikro çatlak dışarıdan bir etkiyle ya da malzemenin maruz kaldığı termal veya mekanik yorgunluktan kaynaklanabilir. Oluşan çatlak fiber takviyeli polimer kompozitlerin mekanik açıdan bozulmasına yol açar [2].

Kompozit matriste meydana gelen çatlama, takviye elemanı olan fiberlerin ara yüzeyinde stres yoğun bölgeler oluşturur ve ciddi hasar mekanizmalarına yol açar. Bu durum bileşik yapıların sertliğini ve kuvvetini kademeli olarak azaltır. Bu problemlerin önlenmesi için takviye elemanı fiber ve matris arasındaki arayüz özelliklerinin iyileştirilmesi, modifiye edici partiküllerin matrise dağıtılması ve çatlak büyümesinin kontrol edilmesi gibi farklı yaklaşımlar kullanılmaktadır [3].

Kendi kendini iyileştirici polimer materyal geliştirilmesi son on yılda birçok çalışmanın konusu olmuştur. Literatürdeki kendi kendini iyileştirme yöntemi iç kaynaklı (intrinsic) ve dış kaynaklı (extrinsic) yaklaşımlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. İç kaynaklı sistemler dışarıdan müdahaleye gerek duyulmaksızın hasara tepki verirler. Dış kaynaklı sistemlerde iyileşme sürecinin tamamlanması için dışarıdan müdahale gerekmektedir [4]. İç kaynaklı sistemlerde matris reçinesinin sentezi sırasında yapıya eklenen kimyasal bağlar ya da fiziksel bağlar ile kendi kendini iyileştirme özelliği kazandırılmaktadır. Dış kaynaklı sistemler ise mikrokapsül, mikrovasküler ve nanopartikül takviye elemanları olarak sınıflandırılabilir [5].

Kendi kendini iyileştirebilen sistemlerde iyileştirici ajan olarak en çok DCPD (disiklopentadien) kullanılır. Ayrıca DCPD/5-etiliden 2-norbornen (DCPD/ENB) veya DCPD / 5-norbornen-2-karboksilik asit karışımları da kullanılmaktadır [6]. 1960'larda, rutenyum triklorürün olefin metatezini katalize ettiği bulunmuştur. Bu reaksiyonu katalizleyen kimyasal, Grubbs' katalizörüdür. Disiklopentadien (DCPD) ve Grubbs' katalizörü arasında oluşan halka açılımı metatez reaksiyonu ile çatlak oluşumu meydana gelen bölgelerde hasar onarımının yapılabildiği görülmüştür. Kompozit yapı içerisine iyileştirici ajanın saklanması mikrokapsül ya da mikrovasküler yöntemle yapılmaktadır. Mikrokapsül yönteminde DCPD, poli(üre-formaldehit)'ten oluşan kapsüller içerisinde saklanmıştır. Mikrovasküler sistemde ise DCPD electroeğirme yöntemiyle üretilen kılcalların arasına saklanmıştır [4].

Tez çalışması kapsamında kompozit yapıya kendi kendini onarabilme özelliğinin kazandırılması amaçlanmıştır. Ayrıca kompozit yapı içerisine eklenen nanofiberin ve yapı içerisindeki fiber diziliminin mekanik dayanıma etkisi incelenmiştir. Bu amaçla yapılan literatür çalışması doğrultusunda farklı yöntemler bulunmuş ve en etkin yöntem belirlenmeye çalışılmıştır.

İlk olarak, benzoksazin reçinesinin ve Grubbs' katalizörünün termal karakterizasyonu yapılarak küreleşme sıcaklığı belirlenmeye çalışılmıştır. Electroeğirme ile üretilen kabuk/çekirdek yapısına sahip PAN/DCPD nanofiber kompozit yapıya eklenmiştir. Kontrol ve katalizör içeren 2 adet plaka üretilerek kompozit yapının kendi kendini iyileştirebilme özelliği test edilmiştir.

Kompozit yapıda meydana gelen gözle görülemeyecek mikroçatlakların ilerlemesi ve yapıyı zayıflatmasının önlenerek üstesinden gelinmesi için mikrovasküler yöntemle kendi kendini iyileştirme mekanizmasının yapıya kazandırılması amaçlanmıştır.

Kendi kendini iyileştirme özelliğinin malzemenin ömrünü uzattığını, değişim maliyetlerini azalttığı ve ürün güvenilirliğini sağladığı düşünülünce bu konuda yapılacak çalışmanın mekanik ve termal yönden kuvvetli, aynı zamanda kendi kendini iyileştirebilen bir son ürün eldesi olarak öne çıkacağı düşünülmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Matris Kompozitler

Polimer matris kompozitler (PMC) bir polimer matris ile birbirine bağlanmış çeşitli kısa veya sürekli fiberlerden elde edilir [7]. Son yıllarda PMC'ler yüksek performanslı, hafif mühendislik yapıları olmaları yönünden tercih edilen malzemeler olmaktadır. Polimer matris kompozitler, fonksiyonel dolgu maddeleri ve takviyelerle modifiye edildikten sonra iyi sürtünme ve aşınma performansına sahip olurlar [8]. Bu sayede birçok endüstriyel alanda kullanılabilirler. Performans genellikle kompozitlerin mekanik özellikleri ile değerlendirilir [9].

Polimer matris kompozitlerin performansını etkileyen parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilir [9]:

- Fiberin özellikleri
- Polimer matrisin özellikleri
- Fiber/matris oranı
- Fiberin kompozit yapı içerisindeki geometrisi ve yönü

Kompozit malzemeler yapıları ve özellikleri sayesinde birçok farklı alanda kullanılır. Her sektörün farklı bir ihtiyacı olduğundan kompozit malzemelerin ürün esneklikleri önemli bir avantajdır.

Fiber takviyeli polimer kompozit yapılar havacılık, uzay, otomotiv, inşaat, denizcilik, spor ekipmanları ve ulaşım gibi farklı endüstriyel alanlarda kullanılan malzemelerdir. Kompozit yapılarda camdan karbona kadar farklı elyaf ve reçine sistemleri kullanılmaktadır. Havacılık sektörü, gelişmiş yüksek performanslı kompozitler için kendine özgü sertifika gereklilikleri ile küresel kompozit pazarının yaklaşık %40'ına sahiptir [10]. Kompozit malzemeler hem son ürün hem de yardımcı ekipman olarak kullanılırlar.

Savunma sanayi uygulamalarına uçak ve helikopter gövde parçaları, havan topları gövdeleri ve sandıkları, kurşun geçirmez paneller, miğferler, uçak burun ve kanat parçaları örnek olarak verilebilir.

2.2. Polimer Matrisler

Polimer matrisler diğerk adıyla reçineler kompozit yapı içerisinde bulunurlar. Tüm polimerler, birçok basit tekrar eden birimden oluşan uzun zincir benzeri moleküllerden oluşmaları bakımından önemli bir ortak özellik gösterir. Polimerler genellikle sentetik reçineler veya sadece reçineler olarak adlandırılır. Polimerler ısının özellikleri üzerindeki etkisine göre termoplastik veya termoset olmak üzere iki tip altında sınıflandırılabilir [11].

2.2.1. Termoplastik Reçineler

Termoplastik reçineler sıcaklık etkisiyle yumuşar ve soğutulduğunda tekrar eski haline geri döner. Termoset reçinelere göre daha esnek ve tok malzemelerdir. Sıcaklık etkisiyle yumuşama veya erime noktasını geçme işlemi her iki durumda da malzeme özellikleri üzerinde kayda değer bir etki olmadan istenildiği kadar tekrar edilebilir. Termoplastik polimerler çapraz bağlanma yapmazlar, bu nedenle tekrar şekillendirilebilirler. Termoplastik reçineler, mühendislik plastikleri olarak da adlandırılmaktadır. Poliester, polieterimit, poliamitimit, polifenilen sülfid, polieter eter keton ve sıvı kristal polimerler örnek olarak verilebilir.

2.2.2. Termoset Reçineler

Termoset reçineler, reçine ve sertleştiricisinin/katalizörün arasında gerçekleşen geri dönüşümsüz bir kimyasal reaksiyonla oluşur. Termoset reçineler arasında poliesterler, vinilesterler, epoksiler, bismalemidler, poliamitler, fenolik ve polibenzoksazin reçineler bulunmaktadır [11].

2.2.2.1. Epoksi Reçineler

Epoksi reçineler, bir veya daha fazla epoksit veya oksiran grubunun reaksiyonu ile oluşurlar. Epoksi reçineler katı veya sıvı olarak kullanılabilirler. Epoksi reçineleri hazırlamak için farklı kürleştirici ajanlar gereklidir. Kürleşme reaksiyonu, kürleştirici tarafından başlatılan homopolimerizasyon ya da çok fonksiyonlu bir çapraz bağlayıcı ile kopolimerizasyon reaksiyonu olabilir. Kürleştirici ajanlar son ürünün mekanik ve ısı özelliklerinde belirleyici rol oynar. Kürleştirici ajanlar genellikle oksijen, azot ve kükürt içeren organik bileşiklerdir. Alifatik, sikloalifatik ve aromatik aminler hızlı reaksiyona

girme özellikleri sayesinde endüstride sıkça kullanılır. Alifatik aminler oda sıcaklığında bile reaksiyona girebilirken, sikloalifatik ve aromatik aminler düşük sıcaklıklarda reaksiyon verirler [12].

Epoksi reçineler kullanım amaçlarına göre farklı kürleştiriciler ve sıcaklık ile kürleştirilerek termoset ürün haline getirilirler. Bu reçineler kürleştirildikten sonra mekanik dayanıklılığa, yüksek dielektrik direncine, boyutsal kararlılığa, kimyasal ve ısı dirence sahip olurlar [13].

2.2.2.2. Fenolik Reçineler

Fenolik reçineler, düşük molekül ağırlıklı basit bileşiklerden ticari olarak üretilen ilk polimerik ürün olarak kabul edilebilir. Fenolik reçineler, fenol ve formaldehitin kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilir. Bu reçineler alev geciktirici özellikleri sayesinde yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılırlar. Ayrıca kimyasal dayanımları ve elektriksel iletkenlikleri de iyidir [14].

Fenolik reçineler düşük yoğunluklu, iyi ısı yalıtım özelliği olan ve matris olarak katıldıkları kompozit yapının mukavemetini arttıran malzemelerdir. Elektronik, balistik, maden havalandırması, açık deniz suyu boru sistemleri, havacılık, demiryolu ve toplu taşıma gibi birçok farklı endüstri alanında kullanılırlar.

Fenolik reçinelerin tek dezavantajı matris formunun mekanik dayanımının düşük olmasıdır. Çünkü fenol ve aldehitin reaksiyonu sırasında ortaya çıkan fenolformaldehit yapıyı zayıflatmaktadır [15].

2.2.2.3. Siyanat Ester Reçineler

Siyanat ester reçinesi hem bir monomer hem de bir aromatik halka üzerinde reaktif siyanat uçları ve monomerlerin oluşturduğu kürleşmiş bağları içeren bir oligomer olarak tanımlanabilir. Siyanat ester reçinesi en az iki fonksiyonel siyanat grubu içerir ve ısı veya katalizör etkisiyle termoset malzeme haline dönüşür. Epoksi reçineler gibi siyanat ester reçineleri bisfenollerden veya polifenollerden üretilir [16].

Siyanat ester reçineler havacılık, uzay ve yapıştırıcı uygulamalarında kullanılır. Ayrıca geniş frekans aralığında dielektrik kayıplarının düşük olması özelliklerinden dolayı anten ve radom uygulamalarında kullanılırlar [17].

Siyanat esterlerin en önemli avantajları arasında yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olmaları, radar geçirgen özellikte olmaları, iyi yapışma özelliği göstermeleri ve yüksek mukavemet ve tokluk değerine sahip olmaları sıralanabilir. Bu reçineler uzun raf ömrüne sahiptir. Ayrıca birçok takviye elemanı ile uyumlu olmaları yönünden tercih edilirler. Siyanat ester reçinelerin dezavantajları olarak malzemenin neme karşı oldukça duyarlı olması ve yüksek maliyeti gösterilebilir [16].

2.2.2.4. Bismelamid (BMI) Reçineler

Bismelamid reçineler poliimid türevi termoset reçinelerdir. Bismelamid reçineler, diamine ve maleik anhidritin yoğunlaşma reaksiyonu ile üretilir. BMI reçinelerin camsı geçiş sıcaklığı 230-380°C arasında değişmektedir. Bu reçineler havacılık ve uzay alanında kompozit yapı matrislerinde kullanılırlar [18]. Kimyasala karşı dayanımı iyi olduğu için kaplama malzemesi olarak ve fiber takviyeli kompozit yapılarda kullanılırlar. BMI reçineler termal, oksidatif ve elektriksel kararlılığa sahiptir. Bununla birlikte modifiye edilmemiş BMI reçinelerin yüksek erime ve kürleşme sıcaklıkları ve aşırı kırılma gibi dezavantajları vardır. BMI reçinelerin bu dezavantajlarının üstesinden gelebilmek için aromatik aminler, epoksiler, siyanatlar ve aliflenoller gibi fonksiyonel gruba sahip bileşiklerle homo veya kopolimerizasyon yapılması ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır [19].

Bismelamid reçineler Huntsman tarafından KERIMID® ve MATRIMID® ticari isimleri ile üretilmektedir.

2.2.2.5. Benzoksazin Reçineler

Benzoksazin kimyası ilk olarak 1944 yılında Holly ve Cope tarafından ortaya konmuştur. Ancak 1980'lere kadar benzoksazin reçinelerin iyi termal ve mekanik özellikteki termoset reçine sınıfına ait olduğu anlaşılamamıştır. Benzoksazin reçineler mono veya diamine, bisfenol ve formaldehitten sentezlenir. Benzoksazin monomerinin polimerizasyonu ile ilgili ilk çalışmalar Ning ve Ishada tarafından yapılmıştır [20]. Benzoksazin monomerleri halka açılımı reaksiyonu ile polibenzoksazine dönüşürler [21].

Benzoksazin reçineler aşağıdaki avantajlara sahiptir [22]:

- Kürleşme sırasında uçucu kimyasal salımı olmaz.

- Kürleşme sırasında hacimsel değışime uğramazlar.
- Hidrofobik özellik gösterirler.
- Kürleşme için katalizöre ihtiyaç duymazlar.
- 200°C ve üzerinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerine sahiptir.
- Bazı benzoksazin reçine türleri alev geciktirici özelliğe sahiptir.
- Kimyasallara karşı dayanıklıdır.

Benzoksazin reçineler 4500-5300 MPa aralığında bükme modül değeri ile epoksi reçinelere göre %50 daha dayanıklıdır [23]. Benzoksazin reçineler kimyasal bileşimi sayesinde gelecekte elyaf takviyeli kompozitler ve yapıştırıcılar için epoksi, fenolik ve BMI reçinelerine alternatif oluşturabilecek termoset reçine sınıfındadır [24].

Benzoksazin reçinelerin diğer ticari reçinelere göre üstün ve zayıf yönleri Çizelge 2.1'de özetlenmiştir [23].

Çizelge 2.1. Benzoksazin reçinesinin diğer ticari reçineler ile karşılaştırılması.

Özellik	Benzoksazin	Epoksi	Fenolik	BMI
T_g	İyi	İyi	İyi	Çok İyi
Sertlik	Çok İyi	İyi	İyi	İyi
Büzüşme	Çok İyi	Zayıf	İyi	İyi
Tutuşabilirlik	Çok İyi	Zayıf	Çok İyi	İyi
Kimyasal Dayanım	Çok İyi	Orta	İyi	İyi
Tokluk	Orta	İyi	Orta	Orta
Isıl Genleşme Katsayısı	İyi	Orta	Orta	İyi
İşlenebilirlik	İyi	İyi	Zayıf	Orta
Depolanma Karalılığı	İyi	Orta	Zayıf	İyi

2.3. Kompozit Yapıda Kullanılan Takviye Elemanları

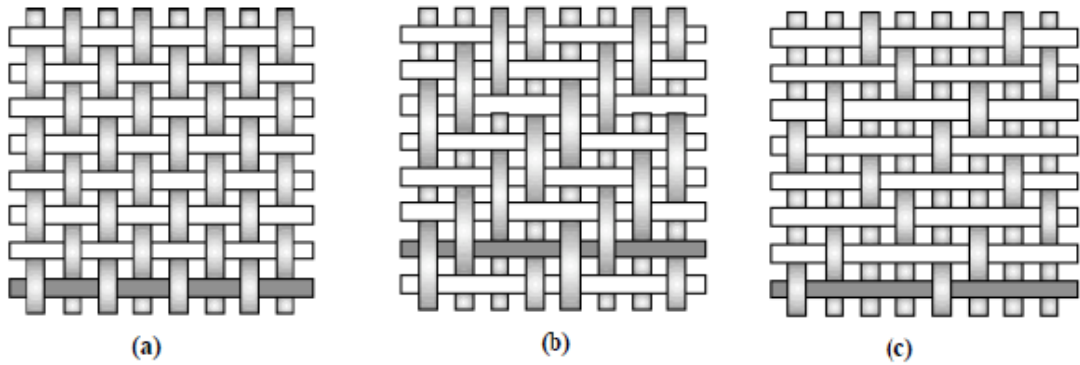
Kompozit yapıda yaygın olarak kullanılan fiberler cam, karbon ve aramid veya bazalt, üt, sisal, keten ve hindistan gibi doğal fiberlerdir [25].

Kompozit yapıdaki fiber takviyesinin ana işlevleri aşağıdaki gibi sıralanabilir [26]:

- Kompozit yapı üzerindeki yükü taşırlar. Bir kompozit yapı üzerindeki yükün %70 ila 90'ı fiberler tarafından taşınır.
- Kullanılan fibere bağlı olarak elektriksel iletkenlik ve yalıtım sağlarlar.
- Kompozit yapıya yüksek mukavemet ve sertlik sağlarlar.

Kompozit yapıda kullanılan fiberin türü yani örgüsü ve dizilimi yapının özelliklerini doğrudan etkiler. En yaygın olarak kullanılan ticari fiber formu dokumadır (woven). Bunlar ipliklerin bükümsüz olarak dokunmasıyla ya da bobin üzerine sarılmadan önce tekstil bağlayıcı devamlı ipliklerin bükümlü hale getirilmesi ile elde edilir. Dokunmuş fiberler dokuma tipine göre farklılık gösterir. Genellikle bir kumaşın dokuma şekli mekanik özelliklerini büyük ölçüde etkiler.

En yaygın fiber dokuma tipleri Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kumaş örgü stilleri (a) plain (b) twill (c) satin.

Takviye ürünü olarak kullanılan bir diğer fiber türü dikilmiş fiberlerdir. Bunlar 'dokunmamış' (nonwoven) olarak da adlandırılır. Kırpık haline getirilen fiberler çok ince poliester iplik ile dikilerek birleştirilir. Bu tür fiberler eşit ağırlıktaki dokunmamış fiberlerle karşılaştırıldığında daha yüksek performans ve mekanik değere sahiptir.

Fiber takviye çeşitleri arasında, kabaca birbirine paralel şekilde sıraya dizilerek mekanik olarak ya da yapıştırılarak birleştirilen fiberlere ‘tow’ fiber denir. Aynı hizada olmaları ve kıvrımsız olmaları sebebi ile en yüksek mukavemet değerine sahip fiberlerdir. Ayrıca en pahalı fiber türüdür. Plaka halindeki bu fiberler yapısal uygulamaların çoğunda kullanılırlar [27].

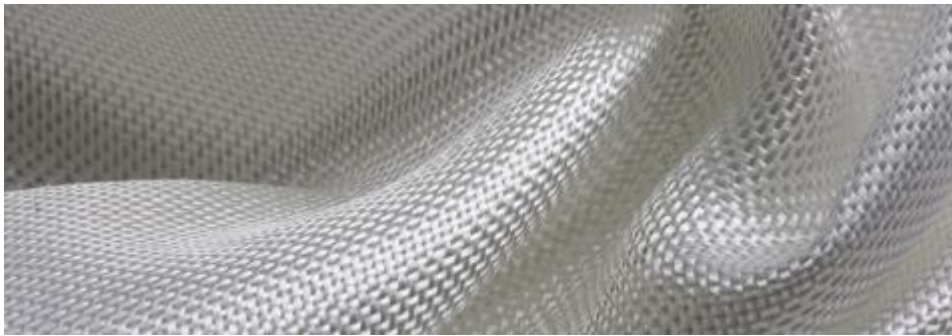
“Kumaş” ifadesi bütün düz tabakaları, rulolanabilen ürünleri, (tam olarak kumaş olsun veya olmasın) kapsamaktadır. Kumaşın herhangi bir elyaf türü ile üretilmesi mümkündür. En yaygın olanları cam, karbon ve aramid elyafıdır.

2.3.1. Cam Elyaf

Cam elyaflar kompozit endüstrisinde en sık kullanılan takviye elemanıdır. Cam elyafların tercih edilmesinin temel nedeni diğer elyaf türlerine göre daha ucuz olmasıdır. Polimer matrisinin içine uzun, dokuma ve kırık gibi çeşitli şekilde cam elyaflar yerleştirilebilir (Şekil 2.2). Cam elyaflar tekneler, rüzgar türbinleri vb. büyük kompozit yapıların üretiminde kullanılır [9].

Cam elyaflar E, R ve S olmak üzere üç sınıfa ayrılabilir. E tipi cam elyaf en yaygın kullanılanıdır. S ve R tipi cam elyafların mekanik mukavemeti E tipi cam elyaflara göre daha iyidir ancak fiyatları daha pahalıdır.

Cam elyaflar ile maliyetinin ucuz olması sayesinde büyük kompozit yapıların üretimi mümkün olmaktadır. Ayrıca cam elyaf takviyeli kompozitlerin, asit ve çözücülere karşı direncinin yüksek olması da kullanım alanları açısından avantaj oluşturmaktadır. Cam elyaf takviyeli kompozitler farklı reçineler ve farklı ıslatma metotları kullanılarak üretilir ve kurlandıktan sonra kesilmeleri kolaydır [28].

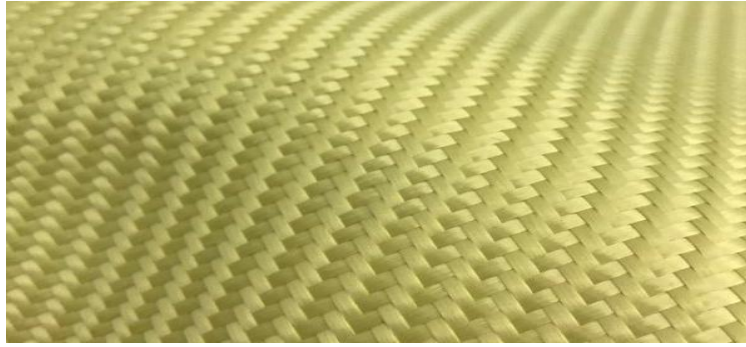


Şekil 2.2. Cam elyaf [29].

Bunun yanı sıra cam elyaf takviyeli kompozitler diğer kompozitler kadar iyi mekanik mukavemet değerine sahip değildir. Özellikle, karbon elyaf takviyeli kompozitler kadar sert bir yapıya sahip değildir [30].

2.3.2. Aramid Elyaf

Kevlar® olarak da bilinen aramid elyaflar iyi ısı özelliklere sahip sentetik fiberlerdir. Aramid elyaflar zırhlarda, askeri kasklarda, koruyucu eldivenlerde ve yanmaz giysilerde kullanılmaktadır (Şekil 2.3). Aramid elyaf takviyeli kompozitler aynı ağırlığa sahip çelikten beş kat daha dayanıklıdır. Aramid elyaf, iki aromatik halkaya doğrudan bağlanmış amid bağlarının en az %85'ine sahip uzun zincirli poliamid türevi sentetik bir fiberdir. Aramid elyaflar çoğu kimyasala ve yüksek sıcaklığa karşı dayanıklıdır. Ayrıca hafif olmaları, yorgunluk ve hasarlara karşı dirençli olmaları gibi özellikleri sayesinde genellikle zırh yapımında kullanılmaktadır [31].



Şekil 2.3. Aramid elyaf [32].

Aramid elyaflar, cam ve karbon elyaflardan daha esnek bir yapıya sahiptir. Bu sayede, dokuma veya örgü gibi kumaş üretim süreçlerinden daha kolay geçerler. Ancak aramid elyaflar ultraviyole (UV) ışığına, asitlere ve bazı tuzlara karşı hassastır. UV altında renk değiştirirler ve mekanik mukavemetlerinde azalma görülür.

Nomex® ve Kevlar®, DuPont tarafından üretilen aramid fiberlerin ticari isimleridir; Twaron ve Technora ve Teijin tarafından üretilen aramid elyaflardır [33].

2.3.3. Karbon Elyaf

Karbon elyaflar iletken, yüksek modül ve yüksek çekme dayanımına sahip oldukları için takviye elemanı olarak kullanıldıkları kompozit yapının mekanik dayanımını artırır (Şekil 2.4). Ayrıca, yüksek sıcaklık uygulamalarında tercih edilirler.

Karbon elyaflar çekme modül değerlerine göre kategorize edilirler. Kompozitler genel olarak kullanılan beş karbon elyaf kategorisi vardır. Bunlar;

- Düşük Modül
- Standart Modül
- Orta Modül
- Yüksek Modül
- Ultra yüksek Modül

olarak adlandırılır. Düşük modül elyaflar 206 GPa'dan daha düşük çekme mukavemetine, ultra yüksek modül elyaflar 517 GPa'dan yüksek modül değerine sahiptir. Karşılaştırma yapmak gerekirse çeliğin çekme modül değeri 200 GPa'dır. Karbon elyaf takviyeli kompozit yapılar hem metallerle benzer dayanıma sahip olmaları hem de hafif olmaları yönünden avantaj sağlamaktadır [30].

Üstün sertlik ve işlevsel özellikleri ile karbon elyaf takviye edilmiş yüksek performanslı polimer kompozitleri taşıma ve enerji verimliliği alanlarındaki kullanımı ile diğer kompozitlerden ayrılırlar.



Şekil 2.4. Karbon elyaf [34].

Kompozit yapılarda kumaş katları dizilirken + ve - yöne dikkat edilmelidir. Kumaş katmanları dizilirken + ve - yönde konulan kumaşların belli bir sıraya göre dizilmemesi üretilen kompozit plakada burkulmaya neden olur. Bu durum bazı uygulamalarda istenirken çoğunlukla istenmeyen bir durumdur.

Şekil 2.5'te Çizelge 2.2'de verilen kumaş dizilimlerine göre toplam 4 kat kumaştan üretilen plakalara ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 2.5. Farklı kumaş dizimlerine sahip kompozit plakalar

Çizelge 2.2. Şekil 2.5'teki plakalara ait kumaş dizilim yönleri.

Grup	1. Kat	2. Kat	3. Kat	4. Kat
1	-45	+45	+45	-45
2	-45	+45	-45	+45
3	+45	+45	-45	-45
4	+45	-45	-45	-45
5	-45	+45	+45	+45
6	-45	+45	-45	-45
7	+45	+45	+45	+45

Şekil 2.5'te görülen plakaların sağdan sola doğru dizilimleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Sağdan üçüncü örneğe bakılacak olursa plaka -45/+45/-45/-45 kumaş diziliminde göre üretildiği için kompozit plakada burkulma meydana gelmiştir. Bu durum oluşuktan sonra geri dönüşü yoktur, o nedenle kompozit yapıların üretimi sırasında kumaş yönüne dikkat edilmesi gerekmektedir.

2.4. Kendi Kendini Onarabilme (Self-Healing)

Kendi kendini onarabilme kavramı 1980'lerde polimerik yapıların çalışma ömrünü uzatmak ve malzeme güvenliğini artırmak için görünmez mikro çatlakları iyileştirme yaklaşımı olarak ortaya çıkmıştır [35]. Dry ve Sottos tarafından 1993 [36] yılında yapılan çalışmalar ve 2001 yılında White ve arkadaşlarının [2] çalışmaları ile malzemelerin kendi kendini onarabilme özelliği dünya çapında ilgi görmeye başlamıştır.

Kompozit malzemelerde kendi kendini iyileştirme özelliği sayesinde malzemede meydana gelen küçük mikro çatlaklar yapı içerisindeki iyileştirme ajanları ile onarılarak yapı bütünlüğü tekrar sağlanmış olur. Bu sayede ürün maliyeti azalır ve kritik öneme sahip yerlerde kullanılan kompozit malzeme güvenliği artırılır. Kendi kendini iyileştirebilen sistemlerin geliştirilmesi ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bu sistemler temel olarak dış kaynaklı ve iç kaynaklı kendi kendini iyileştirebilen sistemler olarak ikiye ayrılmaktadır.

2.4.1. İç Kaynaklı (Intrinsic) Kendi Kendini İyileştirebilen Sistemler

İç güdümlü olarak kendi kendini iyileştirebilme, polimerlerin veya polimer kompozitlerin çatlak oluşumundan sonra dışarıdan bir müdahale olmaksızın matrisin performansı ile yapının onarımının gerçekleştiği sistemlerdir. Kompozit yapı içerisinde kendi kendini iyileştirme mekanizması ısı, ışık ve çözücü gibi bir uyarıcı tarafından tetiklenebilir.

İç kaynaklı kendi kendini iyileştirebilen malzemelerin, çoklu onarım döngüsüne imkan vermesi ve kendi kendini iyileştirme işlemi için dışarıdan bir ajan gerektirmemesi gibi avantajları vardır. Bunun yanı sıra, iyileştirme mekanizması genellikle küçük hasar bölgesi ile sınırlıdır.

Bu alandaki ilk çalışmalar termoplastik polimerler ile yapılmıştır. Termoplastik yapıda meydana gelen çatlak, matrisin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerine ısıtılarak kırılan zincir uç gruplarının tekrar birleştirilmesi ile sağlanmıştır. İlerleyen çalışmalarda iyileştirme mekanizması termoset yapılara da uygulanmıştır.

İç kaynaklı kendi kendini iyileştirme mekanizması hem kovalent bağlara hem de fiziksel ve kimyasal etkileşimlere bağlıdır.

- **Fiziksel çapraz bağlanma**

Fiziksel kendi kendini iyileştirme dışarıdan bir uyarıcı tarafından tetiklenen moleküler difüzyona dayanır. Termoset malzemelerde kendi kendini iyileştirme kopan zincirlerin difüzyonla tekrar polimer zincirleri halinde düzenlenmesiyle elde edilir. Bu mekanizma poliizosiyanat, poliesterdiol ve di-n-bütildilatrat (DBTDL) katalizörü kullanılarak poliüretan sistemde gösterilmiştir.

- **Kimyasal çapraz bağlanma**

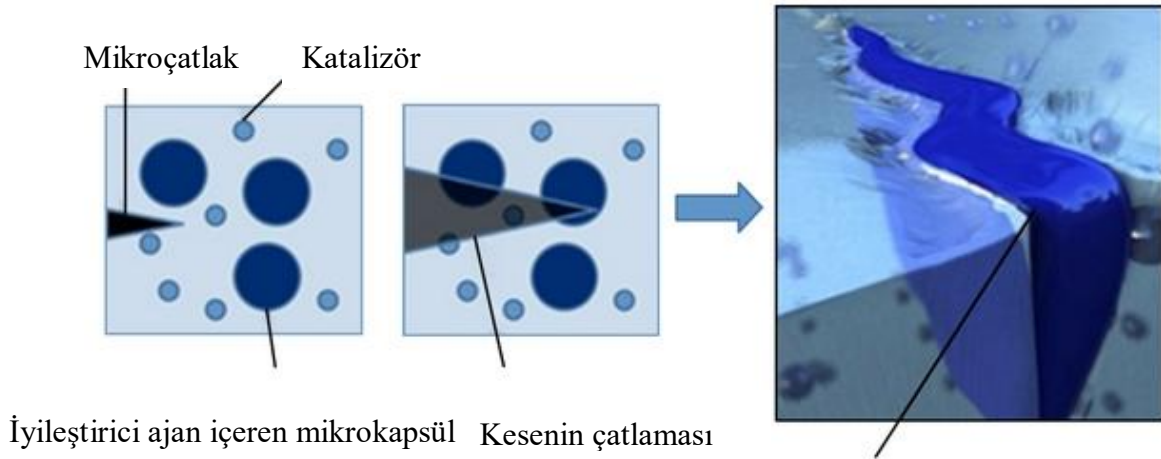
Kimyasal kendi kendini iyileştirme mekanizması ısı, elektrik akımı, basınç ve radyasyon gibi farklı tetikleyicilerle oluşur. Bu tersinir sistemler Diels-Alder reaksiyonları gibi kovalent etkileşimlere veya hidrojen bağı ve iyonik etkileşimler gibi kovalent olmayan etkileşimlere dayanmaktadır.

2.4.2. Dış Kaynaklı (Extrinsic) Kendi Kendini İyileştirebilen Sistemler

Dış kaynaklı kendi kendini iyileştiren sistemler temel olarak mikrokapsüller, mikrovasküler ağlar ve polimer matrisinin içine yerleştirilmiş nanopartiküller olarak sıralanabilir. Bu sistemde iyileştirici ajan çatlak oluşan bölgeyi doldurur ve küreleşerek yapının yüzey bütünlüğünü geri kazandırır.

2.4.2.1. Mikrokapsül içeren yapılar ve kapsül malzemesi

Mikrokapsül kullanılarak ilk başarılı otonom kendi kendini iyileştirme mekanizması White ve ark. tarafından termoset bir reçine olan epoksi ile test edilmiştir [2]. Bu sistemde epoksi matris içerisine iyileştirici ajan olarak kullanılan disiklopentadien (DCPD) mikrokapsüller ve bis (trisikloheksilfosfen)-benzilidin rutenyum diklorür katalizörü (Grubbs' katalizörü) eklenmiştir. Mikrokapsül yaklaşımında kendi kendini iyileştirme çatlak oluşumu ile tetiklenir. Hasar meydana geldiğinde mikrokapsül içerisindeki iyileştirici ajan ile yapıda bulunan Grubbs' katalizörü bir araya gelerek polimerizasyon reaksiyonunu başlatırlar ve böylece çatlak oluşan bölge kapanarak yapının yüzey bütünlüğü geri kazandırılır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Mikrokapsül yöntemiyle kendi kendini iyileştirme mekanizması [37]'den değiştirilerek.

Mikrokapsül yönteminin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir [4]:

- Yorulma çatlaklarının oluşumu, yapıda meydana gelen hasar sebebiyle açılan mikrokapsüllerden salınan fazla miktardaki iyileştirici ajanın ek çapraz bağlanması sonucu azalır.
- Bu yöntem yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip termoset yapılar için uygulanabilir.
- Çok sayıda farklı mikrokapsülleme tekniği ve iyileştirme ajanı kullanılarak farklı matrisler için de uygun iyileştirme mekanizması oluşturulabilir.

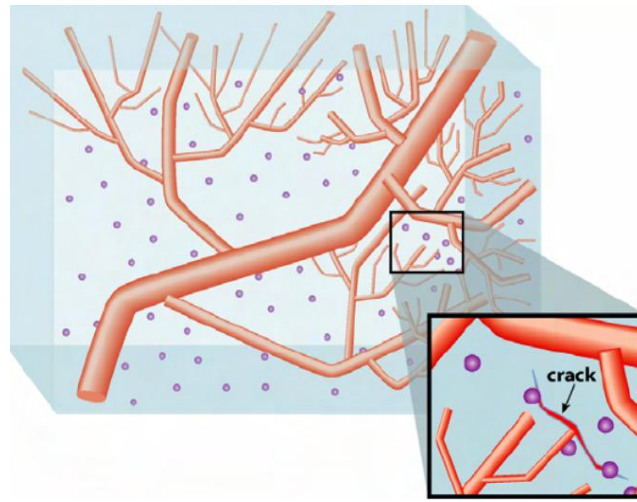
Mikrokapsül yönteminin dezavantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Eğer yapı üzerindeki çatlak oluşumu aynı yerde birden fazla kez tekrarlanırsa iyileşme görülmez. Çünkü iyileştirici ajanın hacmi sınırlanır, bu nedenle iyileşme olayı sadece bir kez gerçekleşir.
- Çatlak oluşumundan sonra boşluğu doldurmak için yeterli miktarda iyileştirici ajan serbest kalamayabilir, bu durumda oluşan boşluk tamamen kapanamaz.
- Mikrokapsüllerin boyu, et kalınlığı ve mekanik özellikleri her uygulama için ayrı değerlendirilmelidir. Tek yöntem yaklaşımı kendi kendini iyileştiren polimer matrisler için doğru değildir.

- Polimerizasyon reaksiyonunu tetikleyen Grubbs' katalizörü pahalı bir malzemedir. Bu durum kendi kendini iyileştiren malzemenin maliyetini de artırmaktadır.

2.4.2.2. Mikrovasküler yapılar

Mikrovasküler kendi kendini iyileştiren malzemelerde iyileştirici ajan bir, iki veya üç boyutta birbirine bağlanan kılcal ya da boş kanal ağında depolanır (Şekil 2.7). Dry ve Sottos tarafından yapılan çalışmada iyileştirici ajan boşluklu cam fiber içerisine depolanmıştır [36].



Şekil 2.7. Mikrovasküler yöntemle kendi kendini iyileştirme mekanizması [38]'den değiştirilerek.

Mikrovasküler yöntemin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir [4]:

- Bu yöntemde mikrokapsül yöntemine göre daha fazla iyileştirici ajan depolanabilir ve böylece büyük boyutlu hasarların onarımı yapılabilir.
- Belirli bir alanda tekrarlanan çatlakın iyileşme potansiyeli yüksektir.
- Kanallar rastgele oluşabilecek çatlakların onarımı için yüzeyin altında eşit şekilde yayılmaktadır.
- Yapı içerisindeki kılcalların ağ şeklinde yayılmış olması, hasar oluşan bölgede birden fazla yerde onarımın başlamasını sağlar ve daha hızlı bir iyileşme görülür.

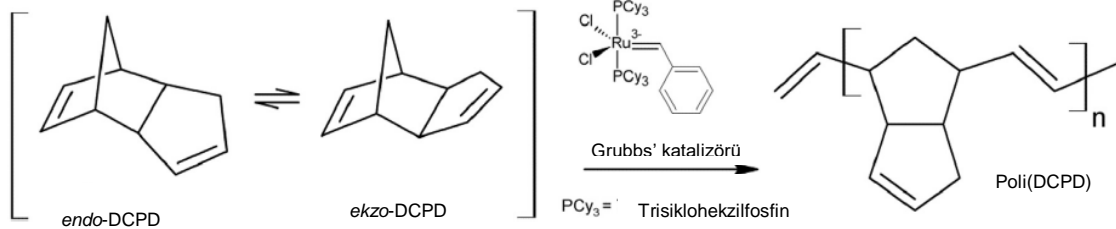
Mikrovasküler yöntemin dezavantajları ise aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Mikrovasküler sistem daha geniş hacimlerde iyileşmeye imkan sağlasa da iyileşmenin tekrarlanabilirliği mikrokapsül yöntemindeki gibi pek mümkün

- olmayabilir, çünkü kılcallar içerisindeki iyileştirici ajan bir kez açığa çıktığında ortamdaki katalizör ile etkileşerek o bölgeyi doldurur ve diğer bölgelerden ayırır.
- Mikrovasküller sistemdeki iyileşme, kılcallar içerisindeki iyileştirici ajanın viskozitesine bağlıdır. Eğer kılcal çapı küçük ve iyileştirici ajanın viskozitesi yüksek ise çatlak oluşumunda iyileştirici ajan ortama verilemez ve iyileşme mümkün olmayabilir.
 - Çatlak oluştuğunda iyileştirici ve kürleştirici ajan sadece difüzyon ile çatlak ortamına yayılır. Burada, kullanılacak mekanik bir karıştırma, yapının mekanik özelliklerini azaltabilir.
 - Çok aşamalı üretim nedeniyle, üretim pahalı ve karmaşıktır.

2.4.3. Halka Açılımı Metatez Reaksiyonu

Kendi kendini iyileştirebilen malzeme geliştirme çalışmaları ilk olarak White ve ark. tarafından yapılmıştır [2]. Çalışma kapsamında kendi kendini iyileştirebilme özelliği, mikrokapsül içine saklanmış DCPD ile epoksi matris içinde dağılmış Grubbs' katalizörünün halka açılımı metatez reaksiyonu ile test edilmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Endo- ve exo- DCPD ile birinci nesil Grubbs' katalizörü halka açılımı metatez reaksiyonu [4]'ten değiştirilerek.

Liu ve ark. tarafından halka açılımı metatez reaksiyonu ile başka bir polimer ve melamin-formaldehit mikrokapsüllerin içine konulmuş 2-etiliden-5-norbornen (ENB) ile kendi kendini iyileştirme çalışması yapılmıştır [39]. ENB'nin hızlı polimerizasyon özelliği ile Grubbs' katalizörünün yapı içerisindeki yoğunluğunun azaltılabileceği ortaya konmuştur.

2.5. Kompozit Yapılarda Fiber Yönünün Mekanik Mukavemete Etkisi

Kompozit yapılardaki mekanik mukavemet, yapıdaki fiberlerin yönelimine büyük ölçüde bağlıdır. Fiberlerin çekme yönüne paralel olarak hizalanmasıyla kompozitte optimum

çekme mukavemet değeri elde edilebilir [40]. Bununla birlikte, çekme kuvveti fiber yönüne dik uygulandığında kompozit yapıyı çekme yönünde tutacak fiber olmadığı için yapı zayıflar ve düşük mukavemet gösterir. Bu nedenle fiber yönü kompozit yapı karakterizasyonunda göz önünde bulundurulması gereken önemli bir parametredir [28]. Fiber yönü 0°, 30°, 45° ve 90° gibi uygulanan yükün yönüne göre değerlendirilir.

Kompozit yapının farklı yüklere maruz kalacağı uygulamalarda her bir katmandaki kumaş farklı yönlerde dizilerek yapıya her yönde dayanıklılık kazandırılabilir. Bu dizilimin nasıl olması gerektiğini tasarım parametreleri belirler.

2.6. Kompozit Üretim Yöntemleri

Kullanılan reçine ve takviye malzemesine ek olarak, üretim yöntemi de kompozit yapının son ürün kalitesini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Bu yöntemler el yatırması, vakum infüzyon, reçine transfer kalıplama ve elyaf sarma (filament winding) olarak sıralanabilir.

2.6.1. El Yatırması

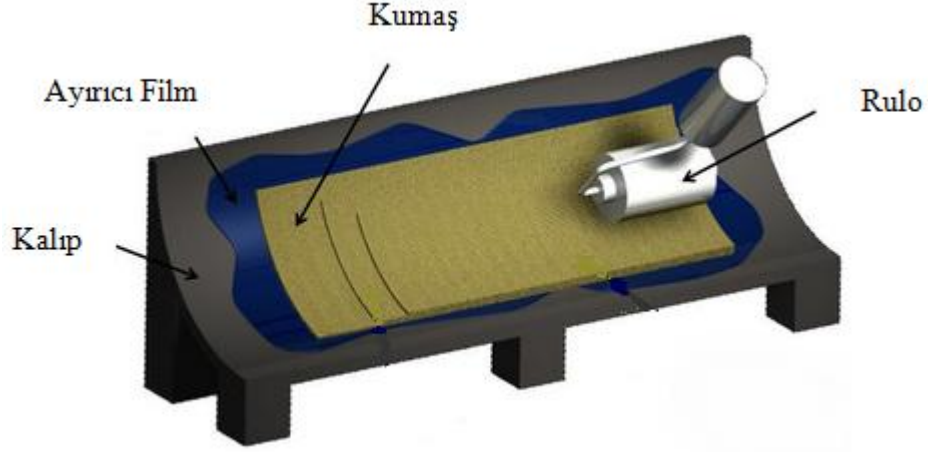
El yatırması yöntemi açık kalıplama yöntemidir. İlk olarak kalıbın yüzeyi parlatılır ve bütün yüzeye kalıp ayırıcı sürülür. Kalıp ayırıcı, parçanın kalıp yüzeyinden kolaylıkla ayrılmasını sağlamaktadır. Daha sonra takviye malzemesi (elyaf) kalıp yüzeyine yerleştirilir ve bir fırça veya rulo yardımıyla reçinenin emdirilmesi sağlanır (Şekil 2.9). İlk kat serildikten sonra hava kabarcığı olmadığına emin olunarak diğer katlar da aynı işlem uygulanarak serilir ve istenilen kalınlıkta laminat üretimi yapılır [41].

Bu yöntemin avantajları;

- Uygulaması oldukça basit bir yöntemdir.
- Düşük maliyetli bir uygulamadır.

Bu yöntemin dezavantajları;

- Yöntem uygulama yapan kişinin el becerisine oldukça bağlıdır.
- Eğer reçine oranı düşük tutulursa kompozit yapıda hava boşlukları ve ıslanmayan bölgeler meydana gelebilir.



Şekil 2.9. El yatırması yöntemi [42]'den değiştirilerek.

2.7. Elyaf Sarma Yöntemi (Filament Winding)

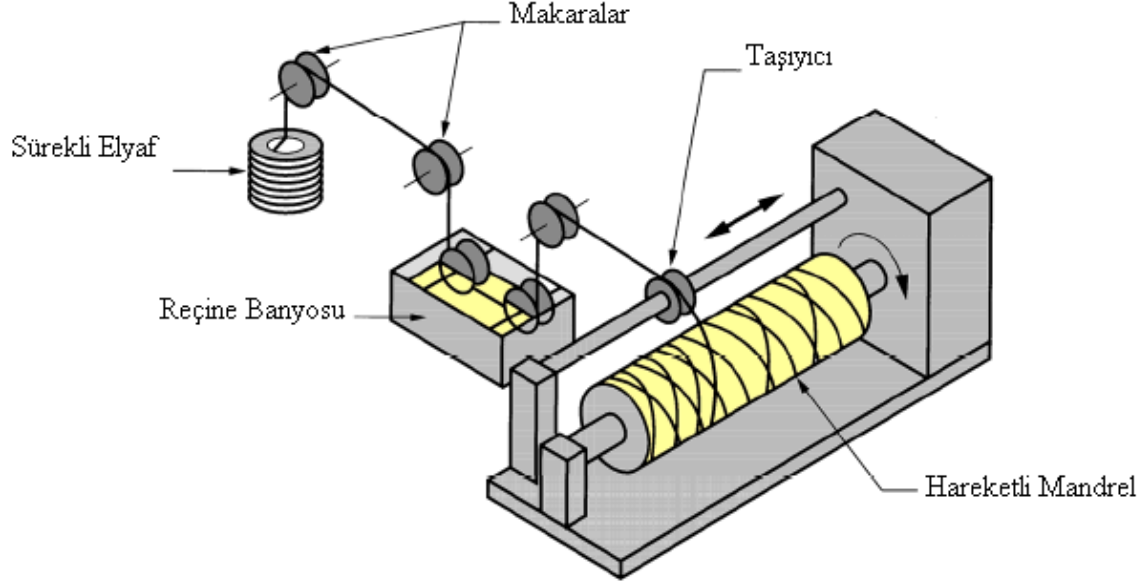
Bu yöntem karmaşık kompozit yapıların üretimine uygundur. Elyaf sarma yöntemi sürekli elyaf liflerinin reçine ile ıslatıldıktan sonra bir makaradan çekilerek dönen bir kalıp üzerine sarılmasıdır. Sürekli liflerin farklı açılarla kalıba sarılmasıyla farklı mekanik özelliklerde ürünler elde edilebilir. Yeterli sayıda elyaf katının sarılmasından sonra ürün kurluşturılır (Şekil 2.10). Ardından döner kalıp ayrılır [43].

Bu yöntemin avantajları;

- Malzeme sarımı hızlıdır.
- Reçine miktarı el yatırması yöntemine göre daha kontrol edilebilir.
- Her katmanda farklı yönlerde sarım yapılabileceği için kompozit yapı değişik yükleri karşılayabilir hale getirilir.

Bu yöntemin dezavantajları;

- Büyük parçalar için sarımın yapılacağı mandrel maliyeti arttırabilir.
- Düzgün bir dış gövde elde edilebilmesi için parçanın işlem bittikten sonra işlenmesi gerekebilir.
- Uygulama alanı konveks şekillerle sınırlıdır.



Şekil 2.10. Elyaf sarma yöntemi [44]'den değiştirilerek.

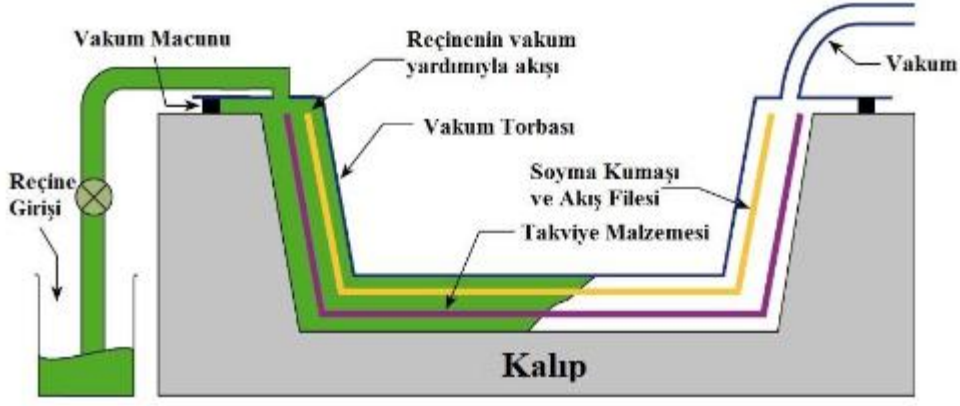
2.7.1. Vakum İnfüzyon Yöntemi

Bu yöntemde kuru kumaşlar kalıp içerisine yerleştirilir. Kalıp vakum torbası ve sızdırmazlık bandı kullanılarak dış ortamdan izole edilir. Lamine üzerine ayrıcı film ve reçinenin kolay dağılmasını sağlayacak bir tabaka konur. Vakum yardımı ile reçinenin kumaşlara homojen dağılması sağlanır (Şekil 2.11). Bu yöntemin avantajları arasında aşağıdakiler sıralanabilir [45]:

- Tek taraflı kalıp kullanılır ve kalıp maliyeti düşüktür.
- Büyük parçalar bu yöntemle üretilebilir.
- El yatırma yönteminde kullanılan kalıplar bu yöntem için de uygundur.
- Kompozit yapı tek seferde üretilmiş olur.
- Reçine lamine katmaları arasında homojen olarak dağılır.

Bu yöntemin dezavantajları ise:

- İşlem basamakları kısmen karmaşıktır.
- Sistemde vakum kaçağı olması durumunda reçine dizili kumaş katmanlarının arasında homojen şekilde dağılamaz ve ıslanmayan bölgeler kalabilir.



Şekil 2.11. Vakum infüzyon yöntemi [46]'dan değiştirilerek.

2.7.2. Reçine Transfer Kalıplama (RTM)

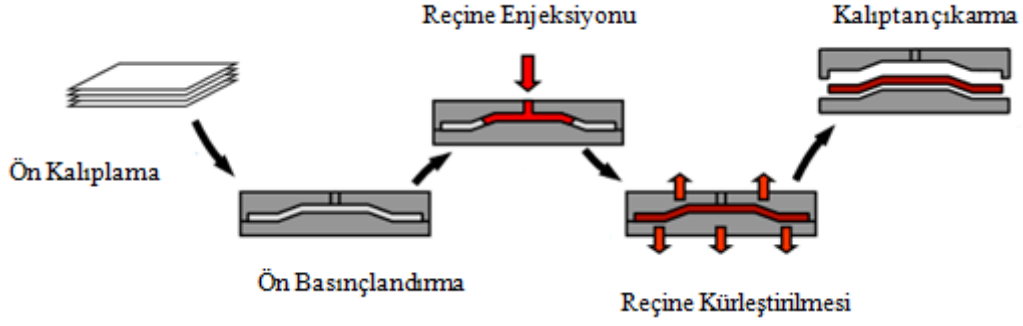
Vakum infüzyon yönteminden farklı olarak bu yöntemde hem dişi hem de erkek kalıp kullanılır. Takviye malzemeleri kalıp içine yerleştirilir ve kalıplar kapatılır. Kalıp içerisine basınç kullanılarak reçine gönderilir (Şekil 2.12). Bu uygulamada reçinenin kalıp içinde ilerlemesini sağlamak için vakum yapılır [45].

Bu yöntemin avantajları;

- Elyaf/reçine oranı ve boşluk miktarı çok iyi kontrol edilir.
- Kompozit yapının her iki yüzü de pürüzsüz çıkar.
- Üretim hızlı ve sürekli yapılabilir.
- Karmaşık şekle sahip parçaların boyut/tolerans ayarı kontrol edilebilir.

Bu yöntemin dezavantajları;

- Kalıp maliyeti yüksektir. Ayrıca kullanılacak kalıplar uygulanacak basıncı kaldırabilecek şekilde olmalıdır.
- Üretim genellikle küçük parçalar ile sınırlıdır, çünkü kalıp tasarımı zordur.



Şekil 2.12. Reçine transfer kalıplama yöntemi [47]'den değiştirilerek.

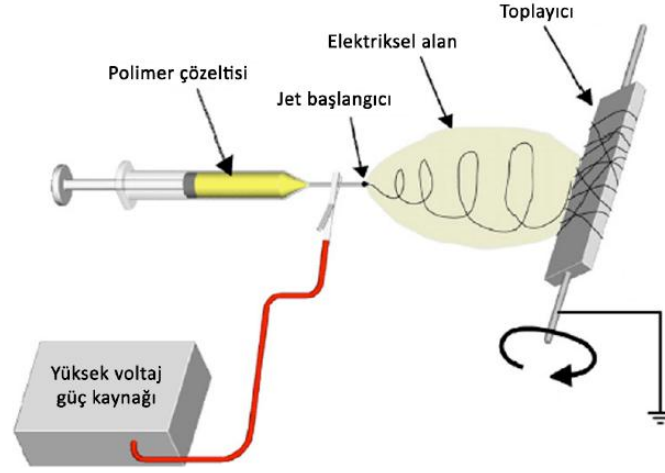
2.8. Nanofiber Elde Etme Yöntemleri

Nanofiberler esneklik, yüksek gözeneklilik, küçük gözenek boyutu ve aksel mukavemet gibi özellikleri sayesinde tekstil, doku uygulamaları, filtrasyon sistemleri ve optik vb. çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Günümüzde nanofiber üretimi için birbirinden farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler kendiliğinden tutunma, faz ayrımı, şablon sentez, çift bileşenli ekstrüzyon, çekme, eriyik üfleme, eğirmeli bağlama ve elektroğirme metodu olarak sıralanabilir.

2.8.1. Elektroğirme Metodu

Elektroğirme, çapları nanometre ile mikrometre arasında değişen ince fiber üretme yöntemidir. Elektroğirme yöntemiyle kontrollü fiber üretimi yapılabilir. Farklı polimer, seramik ve metal oksitlerden sürekli ve düzenli fiberler elde edilebilir. Geleneksel elektroğirme yöntemi, yüksek voltaj ile oluşturulan elektrik alan içerisinde polimer çözeltisi ya da eriyinin bir başlıktan çıkıp belli bir yol aldıktan sonra toplayıcı yüzünde birikmesidir.

Elektroğirme sistemi yüksek voltaj kaynağı, şırınga ve toplayıcı olmak üzere üç ana parçadan oluşmaktadır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Elektroğirme sisteminin şematik gösterimi [48]'den değiştirilerek.

Elektroğirme sistemini etkileyen parametreler; çözelti, yöntem ve ortam parametreleri olarak üç ana başlık altında toplanabilir.

- Çözelti Parametreleri

Çözelti konsantrasyonu doğru fiber formunun elde edilmesinde oldukça etkilidir. Çözelti konsantrasyonunun yüksek olduğu durumda boncuk formunda fiber oluşumu görülür, düşük olduğu durumda ise fiber formu elde edilemez. Kullanılan polimerin molekül ağırlığı da fiber oluşumunda etkilidir. Polimerin molekül ağırlığı arttıkça boncuklanma azalır, ancak yüksek molekül ağırlıklı polimerler kullanıldığında viskozite de artacağı için mikro şeritli yapılar oluşur.

- Yöntem Parametreleri

Elektroğirme sisteminde yöntem parametreleri olarak; voltaj, akış hızı ve toplayıcı ile iğne ucu arasındaki mesafe incelenebilir. Voltajın düşük olduğu durumda jet akışını sağlayacak bir elektrik alan oluşamayacağı için elektroğirme yapılamaz. Voltaj değeri, eşik değerin üstünde olduğu durumda ise büyük çaplı fiberler elde edilir ve yapıda boncuklanma görülebilir. Çözelti akış hızı düşük olduğu durumda polimer elektroğirme işlemi için yüklenecek zamanı bulabilir, ancak akış hızı yüksek olursa çözelti tam yüklü hale gelemediği için büyük çaplı boncuklanmış fiber yapıları görülebilir. Elektroğirme işleminde toplayıcı ile iğne ucu arasındaki mesafenin optimumda tutulması oluşacak fiberlerin morfolojisi üzerinde doğrudan etkilidir. Mesafe az ise büyük çaplı ve birbirine yapışmış fiberler elde edilir. Mesafenin fazla olduğu durumda ise yapıda boncuklanma görülebilir.

- Ortam Parametreleri

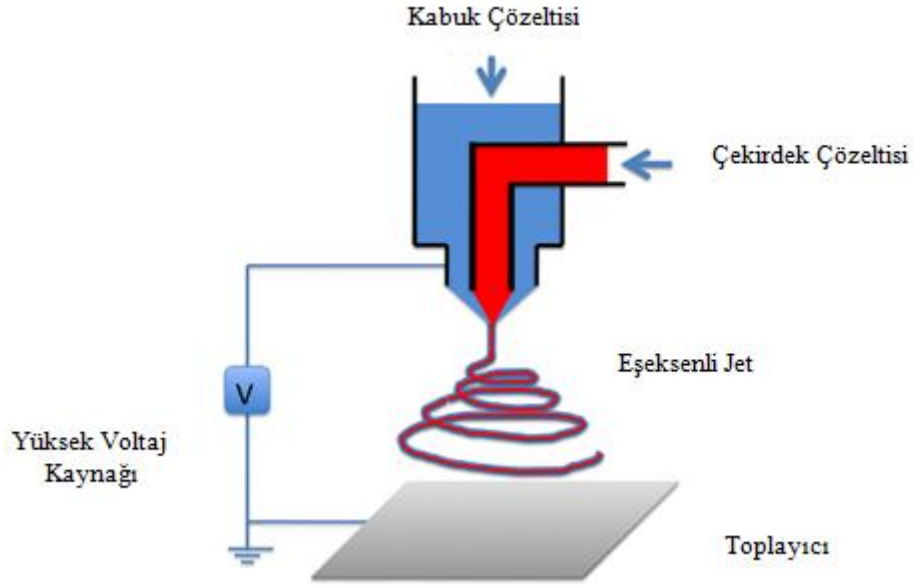
Nem ve sıcaklık fiber çapının büyüklüğünde etkili ortam parametreleridir. Sıcaklık arttığında daha ince çapta fiber elde edilir. Ortamdaki nemin artışı kalın çapta fiberlerin elde edilmesine neden olur [49].

2.8.1.1. Eş eksenli Elektroğirme (Co-axial Electrospinning)

Birbirinden farklı iki polimer çözeltisinin iç içe geçmiş tek bir iğnenin ucundan eğrilmesine eş eksenli elektroğirme yöntemi denir. Bu yöntem ile ilk kez 2003 yılında çekirdek/kabuk yapısına sahip yeni bir nanofiber üretilmiştir. Eş eksenli elektroğirme yöntemiyle çekirdek/kabuk yapısına sahip polimer-polimer, seramik-polimer, metal-polimer kompozit nanofiberler üretilebilmektedir. Geleneksel elektroğirme yöntemine göre eş eksenli elektroğirme yönteminde dikkat edilmesi gereken bazı ek parametreler vardır. Bu parametreler, iki çözelti arasındaki akış oranı, çekirdek iğnesinin kabuk iğnesi dışındaki çıkıntısı ve çözeltilerin birbirine karışması ya da karışmaması olarak sıralanabilir [50].

Çekirdek/kabuk yapısına sahip nanofiberler hazırlanırken kullanılan polimer çözeltileri aynı ya da farklı çözücü kullanılarak hazırlanabilir. Ancak farklı çözücü kullanılması durumunda çözeltiler içindeki çözülmüş farklı polimerler kısmen ya da tamamen karışabilir. Bu durum oluşan nanofiberin morfolojisini etkileyebileceği için göz önünde bulundurulması gereken bir parametredir [51].

Eş eksenli elektroğirme sisteminde uygulanan voltaj çekirdek/kabuk arasındaki ara yüzey geriliminin üstesinden gelmek için geleneksel elektroğirme sistemine göre daha yüksek tutulmalıdır [50].



Şekil 2.14. Eş eksenli elektroğirme sisteminin şematik gösterimi [52].

Eş eksenli elektroğirme, kendi kendini iyileştirme sistemine avantaj sağlayan bir yöntemdir. Kendi kendine iyileştirme üzerine yapılan ilk çalışmalarda, iyileştirme ajanları yapıya kapsül içerisinde yerleştirilmiştir. Elektroğirme yönteminde elde edilen nanofiberlerin çaplarının çok küçük olması ve yüzeye homojen uygulanabilmesi sayesinde iyileştirme ajanı yapının her yerine kolay şekilde dağıtılabilmektedir.

Kendi kendini iyileştirme sisteminde, iyileştirme sürecinde monomer ve kürleştirici ajan için iki ayrı bölümün olması gerekmektedir. İki ajanı ayırmak için eş eksenli elektroğirme yöntemi kullanılmaktadır. Burada iyileştirici ajan çekirdek yapı içerisinde, kürleştirme ajanı ise matris içerisinde bulunur. Lee ve ark. tarafından yapılan çalışmada kabuk ve sertleştirme ajanı olarak PAN kullanılmıştır. Çekirdek yapı ise dimetil metil hidrojen siloksandan oluşmaktadır [53].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tezin bu kısmında yapılan deneysel çalışmalar ile ilgili ayrıntılı bilgi verilmiştir. İlk olarak benzoksazin reçinesinin karakterizasyon çalışmaları açıklanmıştır. Daha sonra kompozit üretimi ve mekanik testleri ile ilgili çalışmalar anlatılmıştır. Son olarak eş eksenli elektroçirme ile üretilen nanofiberlerin içerisine saklanan iyileştirici ajan DCPD ile matris içerisindeki Grubbs' katalizörünün kompozit yapıya kendi kendini iyileştirme özelliği kazandırması ile ilgili çalışmalara yer verilmiştir.

3.1. Kullanılan Malzemeler

Tez kapsamında kullanılan kimyasallar ve bu kimyasalların temin edildiği firmalar şu şekildedir: Kompozit yapıda matris reçinesi olarak kullanılan P-d tipi benzoksazin Shikoku Chemicals Corporation (Japonya), reçine çözücü olarak kullanılan metil etil keton (MEK) Merck (Almanya), kalıp ayırıcı olarak kullanılan Frekote NC770 Loctite (Almanya), takviye elemanı olarak kullanılan tek yönlü karbon kumaş UD A49 DOWAKSA (Türkiye) firmalarından temin edilmiştir. Kabuk/çekirdek yapısındaki nanofiberlerin üretilmesinde kullanılan poliakrilonitril polimeri (PAN) Sigma-Aldrich (Almanya), disiklopentadien (DCPD) ve çözücü olarak kullanılan dimetilformamid (DMF) Merck (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Kabuk/çekirdek yapısındaki nanofiberlerin görüntülenmesinde kullanılan Rhodamine 6G Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından satın alınmıştır. Kompozit yapıya kendi kendini iyileştirme işlevinin kazandırılmasında kullanılan Grubbs' catalyst® 1st Generation, Merck (Almanya) firmasından satın alınmıştır.

3.2. Benzoksazin Reçinesinden Plaka Üretimi

Benzoksazin reçinesi toz formundadır ve metil etil keton, reçinenin çözücü olarak kullanılmaktadır. İlk olarak reçine kütlege %30 oranında metil etil keton içerisinde 80°C'de manyetik karıştırıcı kullanılarak çözülmüştür. Benzoksazin reçinesi oda sıcaklığında çok çabuk katılaştığı için tüm işlemler 80°C'de yapılmıştır.

Plaka hazırlamak için 12x12 cm boyutlarında metal kalıp kullanılmıştır. Metal kalıba reçinenin yapışmasını önlemek ve plakanın kolay çıkmasını sağlamak için kalıp ayırıcı uygulanmıştır. Daha sonra kalıp 80°C'de etüve konulmuştur.

Benzoksazin reçinesi çözüldükten sonra etüv içerisindeki metal kalıbın içine dökülmüştür. Kalıp kapatıldıktan sonra reçine Çizelge 3.1’de verilen işlem koşulları birbirini takiben uygulanmış ve reçine kürleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Benzoksazin plakasının kürleşmesinde kullanılan işlem koşulları.

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
80	30
100	30
120	30
140	30
160	240

3.3. Tek Yönlü Karbon Fiber Kumaş (UD) ve Benzoksazin Reçinesi ile Kompozit Plaka Üretimi

Tek yönlü karbon fiber kumaşın farklı diziliş oryantasyonlarında 0° ve 90° yönündeki çekme mukavemet değerlerini görmek için 3 farklı kumaş dizilimine sahip kompozit plaka üretilmiştir. Her bir plakadan 0° ve 90° yönündeki çekme testlerini yapabilmek için 2 adet üretilmiştir. 1 mm kalınlığında plaka üretmek için 5 kat karbon kumaş kullanılmıştır. Her bir kompozit plakanın kumaş dizilimi Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kompozit plakalardaki fiber oryantasyonu.

Katman No.	1. Kompozit	2. Kompozit	3. Kompozit
1	0°	0°	0°
2	0°	90°	45°
3	0°	0°	0°
4	0°	90°	45°
5	0°	0°	0°

40x40 cm boyutlarında kesilen karbon kumaşlara el yatırma yöntemi ile benzoksazin reçinesi emdirilmiştir. İki metal plaka kalıp olarak kullanılmış ve plakalar reçinenin donmasını engellemek için 80°C’de şartlandırılmıştır. Fırça ile reçine emdirilen kumaşlar alt plakanın üzerine yerleştirildikten sonra üst plaka üzerine kapatılarak 40 kg yük altında etüve yerleştirilmiştir. Reçine/Kumaş oranı 40/60 olarak ayarlanmıştır. Çizelge 3.1’de verilen kürleşme işlemi kullanılarak kompozit plakalar üretilmiştir.

3.4. Eş Eksenli Elektroğirme Yöntemi ile Karbon Kumaş Üzerine Nanofiber Üretimi

Disiklopentadien (DCPD) ve poliakrilonitril (PAN) sırasıyla çekirdek/kabuk yapısını oluşturmak için, dimetilformamit ise çözücü olarak kullanılmıştır. Yüzde 10 (w/w)’luk PAN/DMF ve DCPD/DMF çözeltileri hazırlanmıştır. DCPD/DMF çözeltisi oda sıcaklığında, PAN/DMF çözeltisi ise 80°C’de bir gün manyetik karıştırıcıda 300 rpm dönme hızında karıştırılarak hazırlanmıştır.

Elektroğirme sisteminde PAN ve DCPD çözeltileri için iki adet şırınga pompası ve 13 mm çapında iki adet şırınga kullanılmıştır. Toplayıcı ve başlık arasındaki mesafe 25 cm ve voltaj 18 kV olarak ayarlanmıştır. Her iki çözelti de 1.5 mL/sa akış hızında sisteme gönderilmiştir.

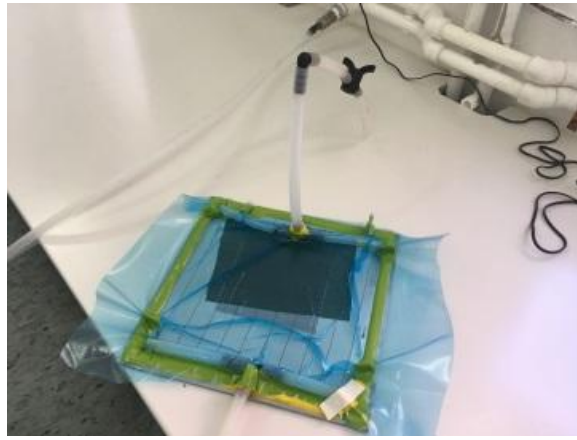
11x11 cm boyutlarında hazırlanan karbon fiber kumaşlar toplayıcı üzerine yerleştirilerek nanofiber üretimi doğrudan karbon fiber kumaş üzerine yapılmıştır. Her bir karbon fiber kumaşın üzerine 30 dk boyunca eğirme işlemi yapılarak kumaş yüzeyi nanofiber ile kaplanmıştır. Nanofiber, karbon kumaşın sadece bir yüzüne eğirilmiştir.

Ayrıca, eş eksenli elektroğirme yöntemiyle üretilen nanofiberlerin çekirdek/kabuk yapısını görüntülemek için hazırlanan PAN ve DCPD çözeltilerine kütlece %1.5 olacak şekilde Rhodamine 6G boyası eklenmiştir.

Nanofiber üretimi İnovenso NE300 Nanospinner (Türkiye) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

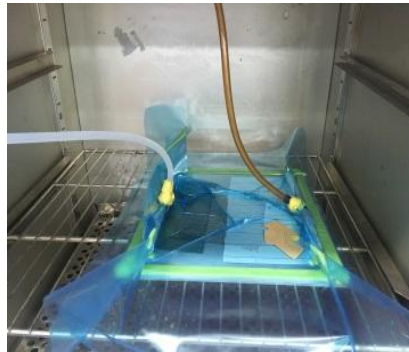
3.5. Elektroğirme Yöntemiyle Yüzeyi Nanofiber Kaplanan Karbon Kumaşlardan Kompozit Plaka Üretimi

Elektroğirme yöntemiyle üretilen nanofiberler 11x11 cm boyutlarında kesilen karbon fiber kumaş üzerine üretilmiştir. Hazırlanan bu kumaşları ıslatmak için vakum yöntemi kullanılmıştır. Öncelikle, kumaşlar metal plaka üzerine 0°/90°/0°/90°/0° dizilimine göre yerleştirilmiştir. Kumaşların üzerine reçinenin akışını kolaylaştırmak için bir kat file ve reçineyi diğer taraftan çekebilmek için bir kat soyma kumaşı konulmuştur. Plaka Şekil 3.1'deki gibi hazırlanmıştır ve bir taraftan reçineyi gönderebilmek, diğer taraftan çekebilmek için t-bağlantı elemanı koyulmuştur.



Şekil 3.1. Kumaşın ıslatılması için hazırlanan plaka.

Plaka hazırlandıktan sonra Şekil 3.2 (a)'da gösterilen şekilde 80°C'de etüv içerisinde 1 saat şartlandırılmıştır.



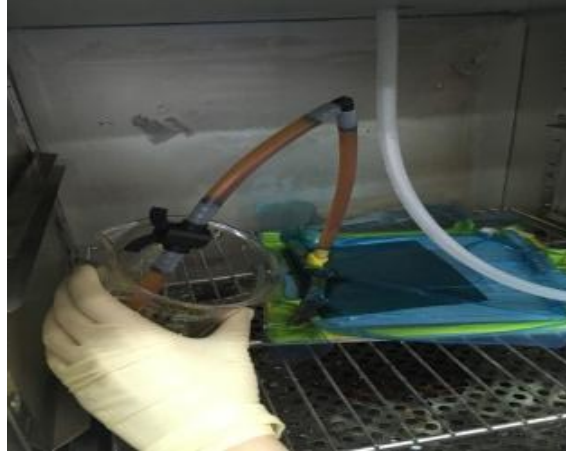
(a)



(b)

Şekil 3.2. (a) 80°C'de etüvde şartlandırılan plaka ve (b) Metal kalıp parçaları.

Reçine hazırlandıktan sonra vakum yardımıyla kumaş üzerine emdirilmiştir. Beş kat kumaşın tamamının ıslanması için plaka, Şekil 3.3'te gösterildiği gibi 15-20 dk etüv içerisinde bekletilmiştir. Daha sonra vakum kapatılıp kumaş emdirilmiş reçine metal kalıp içerisine konulmuş ve kalıp kapatılmıştır. Çizelge 3.1'deki kürleşme işlemi uygulanarak 1 mm kalınlığında plaka üretilmiştir.



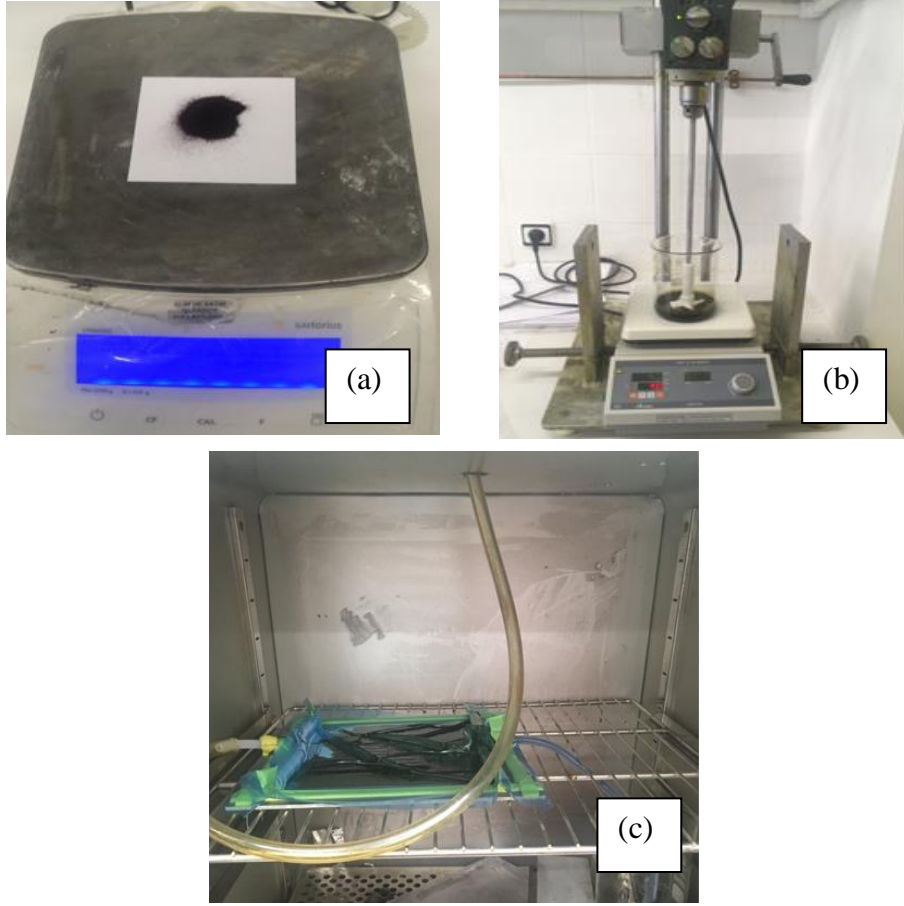
Şekil 3.3. Reçineyle kumaşın ıslatılması.

Yukarıda anlatılan yöntem izlenerek, üzeri nanofiber kaplanmayan karbon kumaşlardan kompozit üretimi yapılmış ve her iki kompozit plakanın mekanik mukavemeti değerlendirilmiştir. 0° ve 90° yönlerinde çekilmek üzere hem nanofiber hem de nanofiber olmayan plakalardan üçer adet üretilerek çekme testleri yapılmıştır.

3.6. Grubbs' Katalizörü ile Kompozit Plaka Üretimi

Kompozit yapıya kendi kendini onarabilme özelliğinin kazandırılması için kompozit plaka üretimi, yapıya Grubbs' katalizörü eklenerek tekrarlanmıştır. İlk olarak 70 g benzoksazin 21 g MEK içerisinde 80°C'de 300 rpm hızında karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra çözücünün kütlece %50'si çözeltilen uzaklaştırılmıştır ve çözeltiliye 1 g Grubbs' katalizörü eklenerek mekanik karıştırıcı ile katalizörün homojen dağılması sağlanmıştır.

Üzeri nanofiber kaplı karbon kumaşlar 0°/90°/0°/90°/0° yönünde dizilerek metal plaka üzerine yerleştirilmiştir. Daha sonra reçinenin kolay ilerleyebilmesi için kumaş katmanı üzerine file yerleştirilmiştir. Sistem vakum naylonuyla kapatılarak reçine vermeye hazır hale getirilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Grubbs's katalizörü ile kompozit plaka üretim aşamaları: (a) 1 g Grubbs' katalizörü tartılmıştır (b) Grubbs katalizörü çözeltiye eklenerek homojen çözelti elde edilmiştir (c) Vakum yardımıyla reçine, kumaş katmanlarına emdirilmiştir.

3.7. Karakterizasyon Çalışmaları

Tez çalışmaları sırasında kullanılan kimyasalların ve üretilen kompozitlerin test ve karakterizasyonu ile ilgili olarak yapılan analizler ve testler aşağıda sıralanmıştır.

3.7.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Kompozit üretiminde kullanılan karbon fiber kumaş ve elektroçirme ile üretilen çekirdek/kabuk nanofiberlerin büyüklükleri ve morfolojileri, kompozit plakalar arasındaki katmanların görünümü ve laminasyon başarısı taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) incelenmiştir. Bunun için örnekler belirli büyüklüklerde (yaklaşık

5 mm x 5 mm) kesilmiş ve daha sonra altın/paladyum ile kaplanarak SEM görüntüleri alınmıştır.

3.7.2. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi

Eş eksenli elektroğirme sonrasında kabuk/çekirdek yapının oluşup oluşmadığının belirlenebilmesi geçirimli elektron mikroskobuyla incelenmiştir. Bunun için 3 mm çapında karbon kaplı bakır gridler üzerine çok ince bir tabaka halinde yaklaşık 100 µm kalınlığında nanofiber eğrilmiştir. TEM görüntüleri nanofiber içeren bakır gridlerden elektron demeti geçirilerek elde edilmiştir.

3.7.3. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Azaltılmış Toplam Yansıma (FTIR-ATR) Analizi

PAN/DCPD kabuk/çekirdek yapısının oluşup oluşmadığının belirlenebilmesi için nanofiberlerin 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında FTIR-ATR (Bruker, ALPHA II Platinum FTIR, Almanya) spektrofotometresi ile spektrumları alınmıştır.

3.7.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Benzoksazin reçinesinin termal özellikleri ve kürleşme sıcaklıklarını incelemek amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri gerçekleştirilmiştir. DSC analizi (Mettler Toledo TGA/DSC1[®]) 5-10-15-20°C/dk olmak üzere 4 farklı tarama hızında, N₂ atmosferi altında 50-350°C sıcaklık aralığında yapılarak elde edilen termogramlar incelenmiştir.

3.7.5. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Üretilen kompozit malzemelerin sıcaklıkla kütle kayıpları termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. TGA analizinde (Mettler Toledo TGA/DSC1[®]) üç farklı kompozit plakadaki % kumaş/reçine oranlarını belirleyebilmek için her bir plakadan alınan numuneler 10°C/dk tarama hızıyla, N₂ atmosferi altında 25-1000°C sıcaklık aralığında test edilmiştir.

Ayrıca üretilen çekirdek/kabuk yapısındaki PAN/DCPD nanofiberin, PAN nanofiberin, PAN ve DCPD kimyasallarının bozunma sıcaklığını belirlemek için üç adet numuneden 25-1000°C sıcaklık aralığında 10°C/dk tarama hızıyla analiz yapılmıştır.

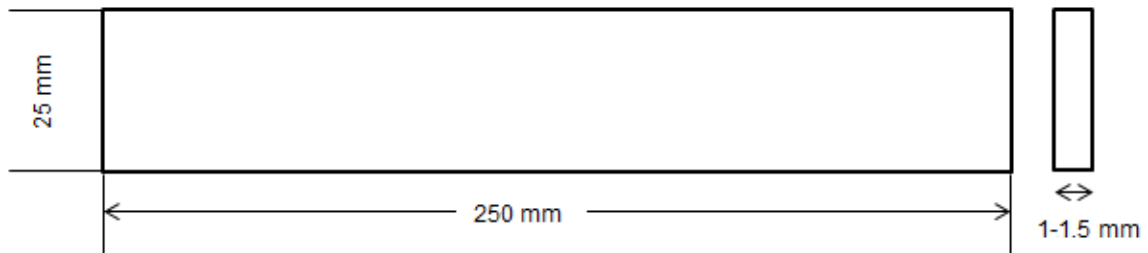
3.7.6. Mekanik Analiz

Fiber dizilimin kompozit yapıdaki mekanik mukavemete etkisini belirlemek için 3 farklı karbon kumaş dizilimine sahip kompozit plaka üretilmiştir. Her bir farklı kumaş dizilimine sahip plakalardan 2 adet üretilerek toplamda 6 adet plakanın 0° ve 90° yönünde çekme testleri yapılmıştır.

Kompozit yapıdaki kendi kendini onarım mekanizmasının incelenebilmesi için bir diğer mekanik test yöntemi olan kısa kiriş testi yapılmıştır. Bu test için Grubbs' katalizörü içeren ve içermeyen 2'şer adet plakadan numuneler alınarak test edilmiştir.

3.7.6.1. Çekme Testi

Kompozit plakaların mekanik özellikleri çekme testleriyle belirlenmiştir. Çekme testi ASTM D-3039 standardına göre yapılmıştır. Üretilen üç farklı kumaş dizilimine sahip plakalardan 25 mm genişliğinde, 250 mm uzunluğunda ve 1.0-1.5 mm kalınlığında Şekil 3.5'teki test kuponları hazırlanmıştır. Her bir plakadan hazırlanan 10 adet numune 5 mm/dk çekme hızıyla 1.0 MPa ön kuvvet uygulanarak çekilmiştir.



Şekil 3.5. ASTM D-3039 Standardına göre hazırlanan çekme testi örneklerinin şematik gösterimi.

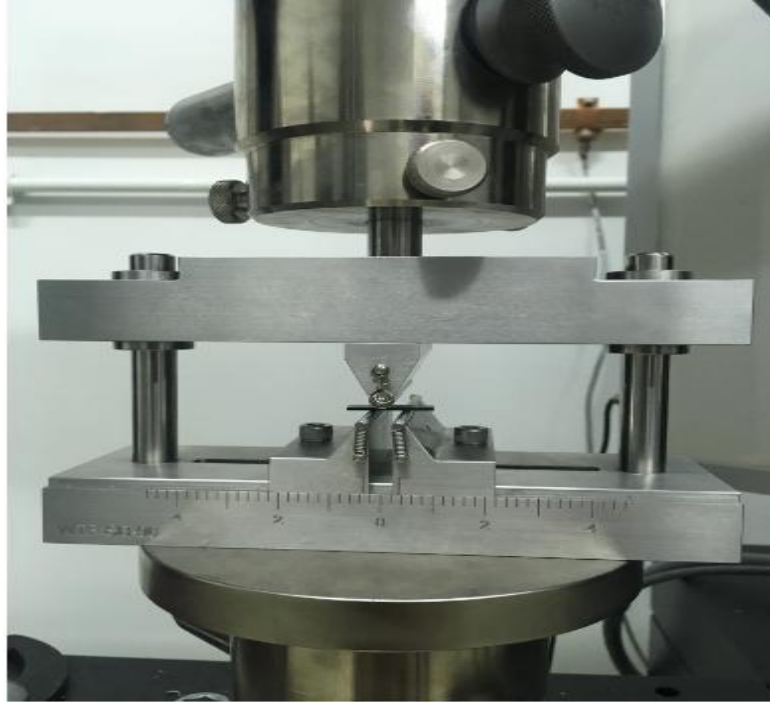
Farklı kumaş dizilimlerine sahip plakalardan 0° ve 90° yönünde çekme testi yapabilmek için ikişer adet üretilmiştir. Plakalar Şekil 3.5'de gösterildiği gibi kesilerek çekme test

çubukları hazırlanmıştır. Üretilen plakalar su jetinde kesilerek istenilen boyutlardaki çekme test çubukları hazırlanmıştır.

Çekme testleri Zwick/Roell (Almanya) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.7.6.2. Kısa Kiriş Testi (Short Beam Test)

Kompozit plakadaki kendi kendini iyileştirme mekanizmasının testi için kısa kiriş test yöntemi uygulanmıştır. Bu test metodunda üretilen plakadan 6 mm x 20 mm x 1.0 mm üç adet numune kesilmiştir. Numune yerleştirildikten sonra test başlatılmıştır. Test, numunede kırılma gözlemlendiği noktada bitirilmiştir. Bu yöntem ile kompozit yapıya mikro düzeyde hasar verilmiştir.



Şekil 3.6. Kısa kiriş (Short Beam) test düzeneği (Zwick/Roell, Almanya).

Daha sonra oda koşullarında bekletilen numuneler aynı teste tabi tutularak kendi kendini iyileştirebilme özelliği incelenmiştir. Testler Zwick/Roell cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.6).

3.7.7. Bilgisayarlı Tomografi (CT) ile Çatlak Bölgesinin Görüntülenmesi

X-ışını bilgisayarlı tomografi malzeme içerisindeki bölgelerin ayrıntılı görüntülerini ve taramalarını oluşturmak için röntgen ışını kullanılan bir görüntüleme yöntemidir.

Kompozit malzemelerin X-ışını bilgisayarlı tomografi ile tahribatsız muayenesi yapılarak yapıda üretim sırasında ya da sonrasında oluşan çatlak ve boşluk bölgelerinin görüntüleme işlemi yapılabilir [54].

X-ışını bilgisayarlı tomografi ile kontrol ve referans numuneleri hasar oluşturulmadan önce, hasar oluşturulduktan sonra ve kendi kendine iyileşme tamamlandıktan sonra olmak üzere 3 kez görüntüleme işlemi yapılmıştır.

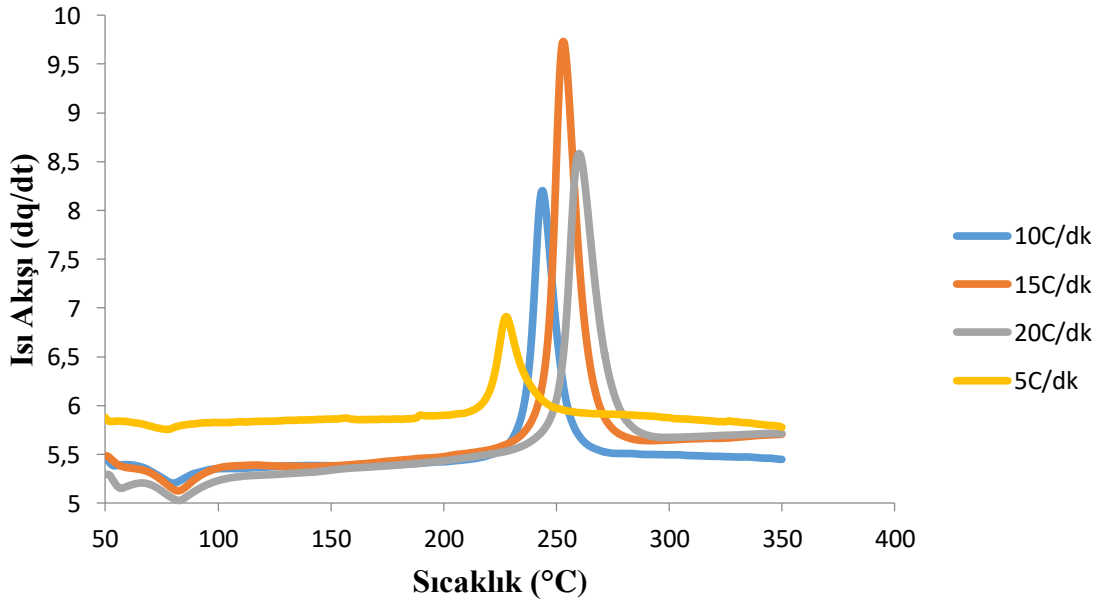
Test Yxlon Cheetah Evo. (Almanya) cihazında, 80 kV ve 25 μ m koşullarında yapılmıştır. Her bir numunenin 360° görüntüsü alınmıştır. Elde edilen görüntüler fotoğrafa dönüştürülerek karşılaştırılmıştır. X-ışını bilgisayarlı tomografi analizi için, örnekler bir X-ışını kaynağı ve bir X-ışını detektörü arasında arasından dönen bir mekanizmaya yerleştirilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Tez çalışmasının ilk bölümünde benzoksazin reçine karakterizasyonuna ait analizler yapılmış ve sonuçlar tartışılmıştır. Daha sonra farklı kumaş dizilimleri ile kompozit plaka üretimleri yapılarak çekme testleri ile her bir kompozitin 0° ve 90° yönündeki mekanik mukavemet değeri belirlenmiştir. Eş eksenli elektroğirme yöntemiyle farklı akış hızlarında üretilen kabuk/çekirdek yapısına sahip nanofiberlerin ortalama çap tayini yapılmış ve fiberler mikroskopta incelenerek en iyi akış parametresi belirlenmiştir. Karbon kumaş üzerine eğirilen nanofiber ve matris içerisine karıştırılan Grubbs' katalizörü ile kompozit plaka üretimi yapılarak yapının kendi kendine iyileşme davranışı incelenmiştir.

4.1. Benzoksazin Reçine Karakterizasyonu

Benzoksazin reçinesinin karakterizasyonu DSC ve FTIR cihazları ile yapılmıştır. DSC cihazında reçinenin farklı tarama hızlarında kürleşme kinetiği çalışılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Reçine 5-10-15-20°C/dk tarama hızlarında 50-350°C sıcaklık aralığında analiz edilmiştir ve Şekil 4.1'deki grafik elde edilmiştir.



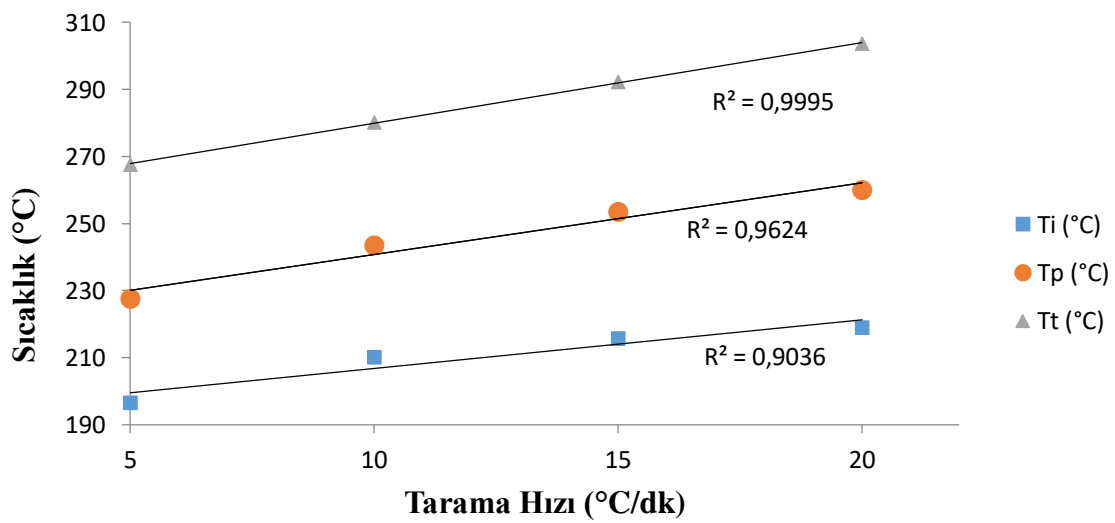
Şekil 4.1. Benzoksazin reçinesinin farklı tarama hızlarındaki DSC eğrileri.

Farklı tarama hızlarında yapılan analizlerde, tarama hızı arttıkça reçinenin ekzotermik piklerinde yüksek sıcaklığa doğru bir kayma görülmüştür. Düşük tarama hızında, ısıtmadan kaynaklı etki az olacağı için sıcaklık yavaşça artar. Böylece reçinenin kürleşmesi için yeterli zaman oluşur [55]. Sonuç olarak, yüksek tarama hızında sıcaklık daha çabuk artacağından kürleşme reaksiyonu hızlanır. Yukarıdaki grafikten yola çıkarak reçinenin farklı tarama hızlarındaki kürleşmeye başladığı sıcaklık (T_i), pik sıcaklık değeri (T_p) ve sonlanma sıcaklığı (T_t) belirlenmiştir. Bu değerler ile tarama hızına karşı sıcaklık grafiği çizilmiştir (Şekil 4.2).

Tez kapsamında yapılan çalışmada reçine kürleşme işlemi 80°C'den 160°C'ye kadar sıcaklık kademeli arttırılarak yapılmıştır. 160°C'nin kürleşme sıcaklığı olarak belirlenmesinin nedeni daha sonra yapılacak kendi kendini iyileştirme çalışmalarında kullanılan iyileştirici ajanın ve Grubbs' katalizörünün bu sıcaklığın üzerinde bozunması ve yapı içerisindeki aktivite özelliğini yitirmesidir.

DSC termogramından elde edilen sonuca göre düşük kürleşme sıcaklıklarında yeterli süre beklenilmesi durumunda reçinenin kürleşmesi gerçekleşebilmektedir.

Karakterizasyon çalışmasının devamında farklı tarama hızlarından elde edilen değerler ile reçinenin tarama hızından bağımsız olarak T_i , T_p ve T_t sıcaklıkları hesaplanmıştır. Buna göre T_i , T_p ve T_t sıcaklıkları sırasıyla 192.17°C, 219.33°C ve 255.83°C olarak bulunmuştur.

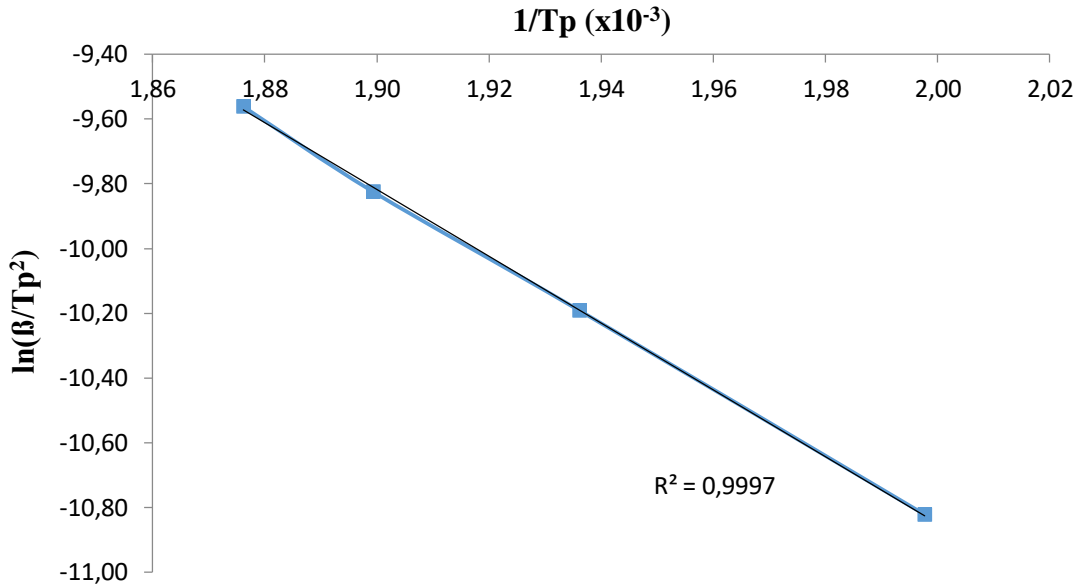


Şekil 4.2. Benzoksazin reçinesinin tarama hızı ve kürleşme sıcaklıkları arasındaki ilişki.

Kissinger yöntemi, kinetik parametrelerin termal analiz ile belirlenmesi için kullanılan yöntemlerden biridir [56]. Bu yöntem, malzemedeki miligram miktarında alınarak farklı ısıtma hızlarında yapılan bir dizi deney üzerine kuruludur [57]. Sabit bir dönüşüm noktası olarak alınan ekzotermik pik sıcaklığı (T_p) her bir ısıtma hızı için ölçülür ve grafiğe geçirilir. Kissinger metodu tarama hızı ve pik sıcaklık arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Metoda göre, aktivasyon enerjisi, pik sıcaklık ve tarama hızı arasındaki ilişki Eşitlik 4.1’de verilmiştir.

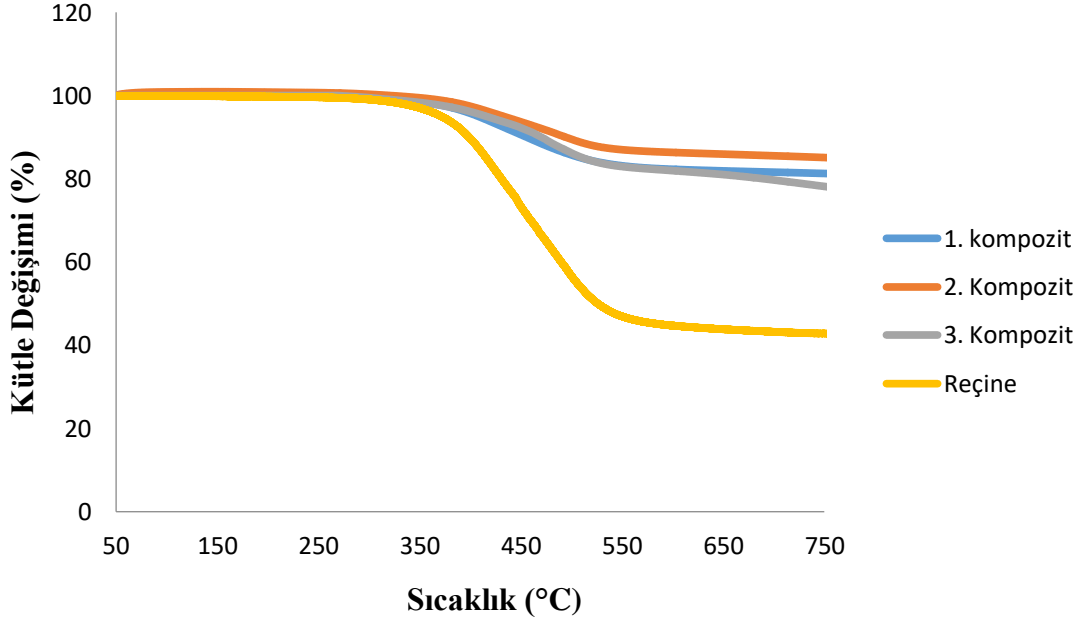
$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/Ea) - Ea/(RT_p) \quad (\text{Eşitlik 4.1}) [55]$$

Eşitlik 4.1’den yola çıkarak $\ln(\beta/T_p^2)$ ’ye karşı $1/T_p$ grafiği çizilir. Elde edilen grafiğin eğimi $-Ea/R$ ’ye kesişme noktası ise $\ln [AR/Ea]$ ’ya eşittir. Ea aktivasyon enerjisi, A Arrhenius frekans faktörü, R ise ideal gaz sabitidir.



Şekil 4.3. $\ln(\beta/T_p^2)$ - $1/T_p$ grafiği.

Şekil 4.3’ten Ea ve A değerleri sırasıyla 85.72 kJ/mol ve 1.7×10^8 olarak bulunmuştur. Literatürde benzoksazin reçinesi ile yapılan benzer bir çalışmada aktivasyon enerjisi ve Arrhenius frekans faktörü sırasıyla 78.8 kJ/mol ve 9.54×10^7 olarak bulunmuştur [55]. Dolayısıyla, tez kapsamında ulaşılan değerler literatürle uyumludur.



Şekil 4.4. Kompozit plakaların ve benzoksazin reçinesinin TGA grafiği.

Reçinenin termal kararlılığı, malzemenin yüksek sıcaklık performansı ve raf ömrü üzerinde doğrudan etkilidir. Kürleşmiş benzoksazin reçinesinin ve kompozit plakaların TGA eğrisi Şekil 4.4'de verilmiştir. Benzoksazin reçinesinin TGA eğrisi incelendiğinde kürleşmiş reçinenin kütlece %58'inin bozunduğu görülmüştür. Ishida ve Hemvichian tarafından yapılan benzoksazin reçinesi bozunma çalışmasına göre benzoksazin reçinesinin bozunan kısmı benzen türevleri, aminler, fenolik bileşikler ve Mannich bazlı bileşiklerden oluşmaktadır [58].

Kompozitlerin ve reçinenin bozunma eğrisi incelendiğinde kompozit numunelerin yaklaşık %25-30'unun bozunduğu görülmüştür. Bozunmayan kısım kumaştır ve yapının %60'ını oluşturmaktadır. Ancak reçinenin de %42'lik kısmının bozunmadan kaldığı düşünülürse bu oran kompozit yapı içerisinde %25-30'a denk gelmektedir.

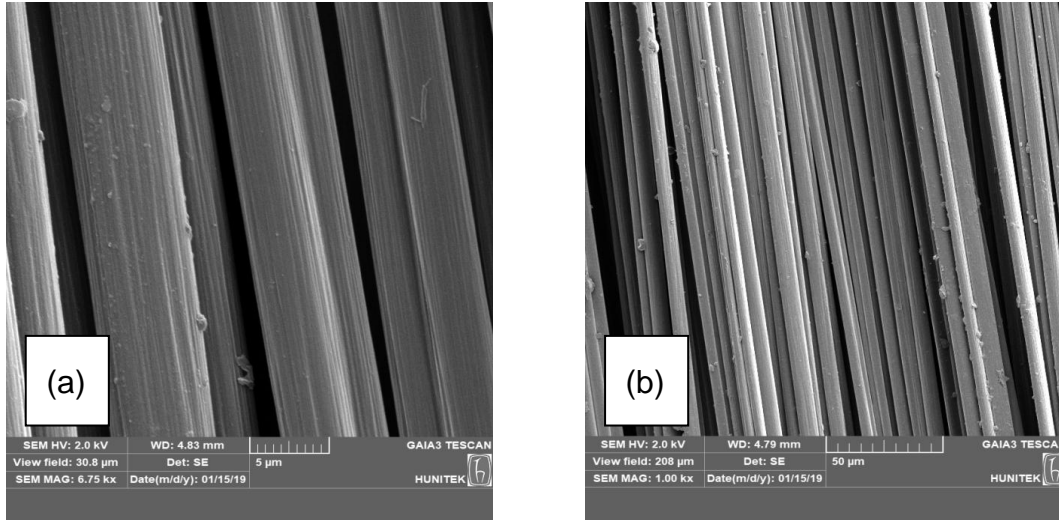
Genel olarak kompozit malzemeler %60 kumaş ve %40 reçine oranı dikkate alınarak üretilir. Üç farklı kumaş dizilimine göre üretilen plakalarda doğru kumaş/reçine oranında üretim yapıp yapılmadığı termal gravimetrik analiz yöntemiyle test edilebilir. Kompozit plakalardan alınan numunelerden elde edilen TGA eğrilerine göre her bir üretimdeki reçine/kumaş oranı Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kompozit plakalardaki kumaş/reçine oranları.

% Oran	1.Kompozit	2. Kompozit	3. Kompozit
Kumaş	70	77	68
Reçine	30	23	32

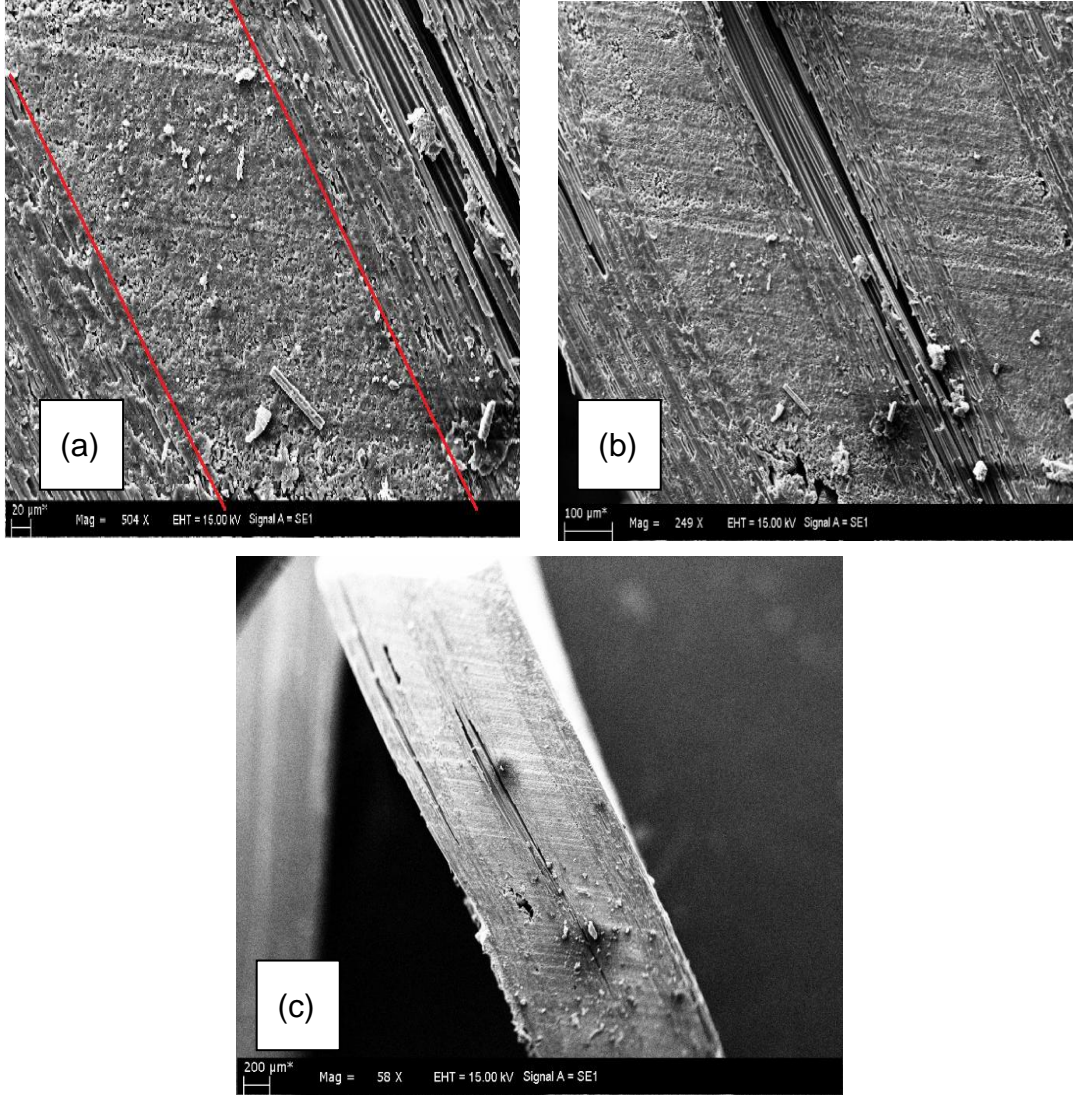
Kompozit plakaların üretimi el yatırma yöntemiyle yapılmıştır. Kumaş ağırlığının reçine miktarına oranı 3/2 alınarak plaka üretimi yapılmıştır. Ancak el yatırma yönteminin uygulamayı yapan kişiye bağlı olması ve reçinenin bir miktarının uygulama sırasında fırça üzerinde kalması gibi üretimi istenilenin dışında etkileyen parametrelerden dolayı kumaş/reçine oranı her bir kompozit için Çizelge 4.1'deki gibi bulunmuştur.

Kompozit yapıda takviye elemanı olarak kullanılan karbon kumaşın SEM analizi görüntüleri Şekil 4.5'te verilmiştir. Kullanılan karbon kumaşın kalınlığı 0.35 mm'dir. SEM analizine göre karbon kumaşı oluşturan ipliklerin ortalama çapı $4.80 \pm 1.45 \mu\text{m}$ 'dir.



Şekil 4.5. Karbon kumaş SEM görüntüsü. Ölçek çubukları (a) 5µm (b) 50 µm'yi temsil etmektedir.

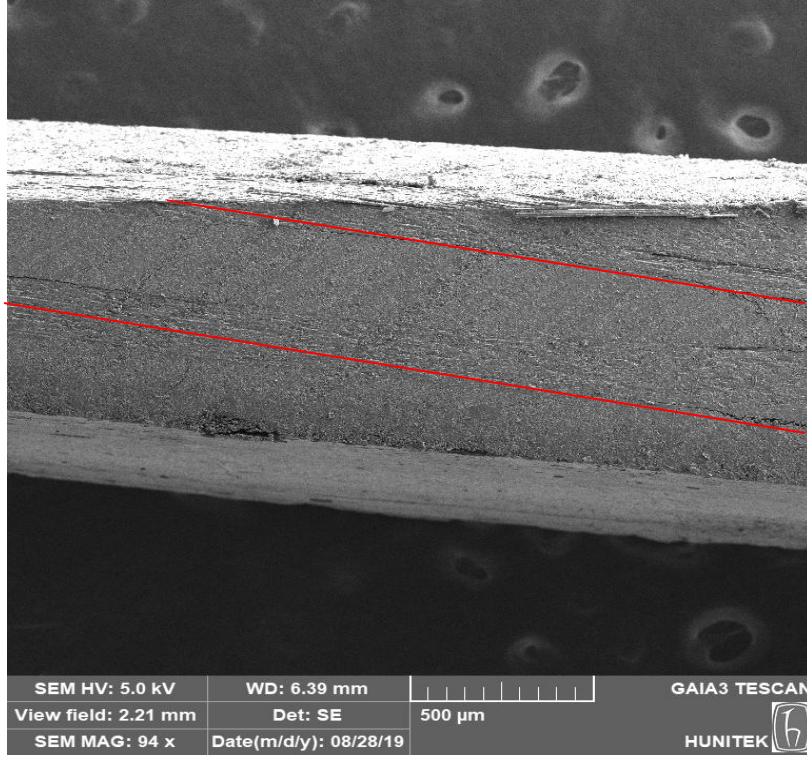
Üretilen kompozit plakalardan alınan kesitlerle yapılan SEM analizi görüntüleri ile yapı içerisindeki kumaş/reçine kısımları ve yapı içerisinde reçinenin dağılımı gözlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.6 (b)'de kırmızı ile ayrılmış çizgilerle kumaş/reçine bölgeleri net olarak görülebilmektedir. Ayrıca kompozit plakadan alınan kesit alanı görüntüsünde reçinenin yapı içerisinde homojen olarak dağılmadığı ve bazı yerlerde reçine açısından fakir bölgeler olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. Kompozit yapıdaki fiber ve reçine bölgelerini gösteren SEM görüntüleri. Ölçek çubukları (a) 20µm (b) 100 µm ve (c) 200 µm'yi temsil etmektedir.

SEM analizinde elde edilen görüntülerle TGA verileri birbirini desteklemektedir. El yatırma yönteminin getirdiği dezavantajlar nedeniyle kumaş/reçine oranı hesaplanan değerden farklı bulunmuştur. Tez çalışmasının ilerleyen kısmında bu durumu gidermek

ve reçinenin yapı içerisinde homojen dağılımı sağlamak amacıyla reçine kumaşa vakum yöntemiyle emdirilmiştir.

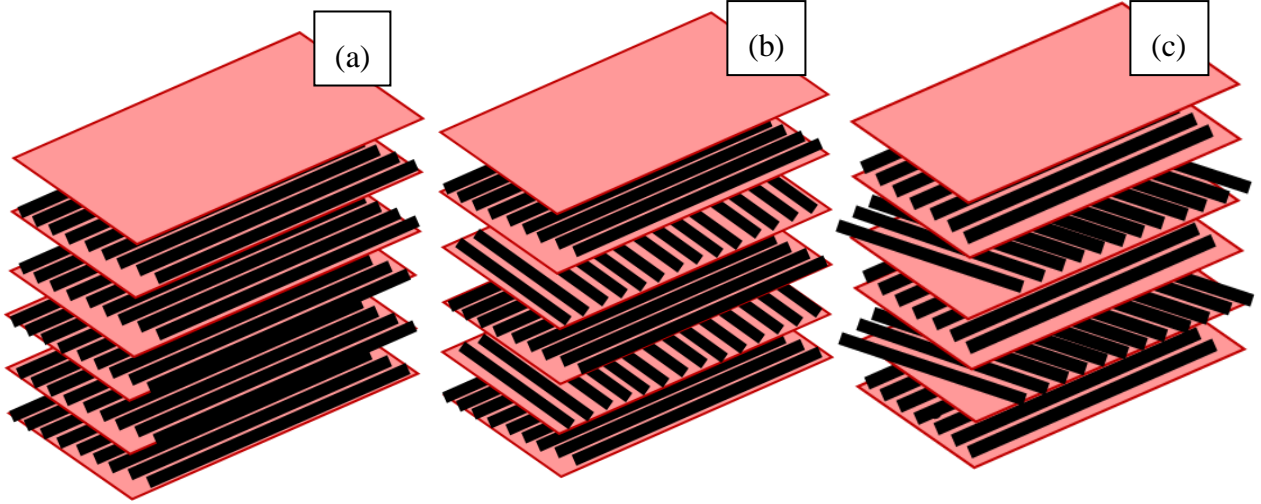


Şekil 4.7. Vakum yöntemiyle reçine emdirilmiş kumaştan oluşan kompozit yapının SEM görüntüsü. Ölçek çubuğu 500 µm'yi temsil etmektedir.

Üretilen kompozit plakadan alınan numunenin SEM görüntüsü incelendiğinde katmanlar arasında boşluk olmadığı ve reçinenin yapıya homojen dağıldığı görülmüştür. Bu durumda el yatırma yönteminde elde edilen Şekil 4.6'daki SEM görüntüleri ile Şekil 4.7'deki SEM görüntüleri karşılaştırıldığında katmanlar arasındaki yapısal bozuklukların giderildiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar literatür ile de örtüşmektedir [59].

4.2. Kompozit Plakaların Çekme Testi Sonuçları

Elyaf takviyeli kompozitlerin dinamik yük altında davranışlarının karakterizasyonu için çekme testi yapılmaktadır. Üç farklı kumaş dizilimine sahip kompozit plaka üretilmiştir. Her bir kompozit için 5 kat tek yönlü (UD) karbon kumaş Şekil 4.8'de verilen dizilimde üretilmiştir. Bütün kompozit plakalar el yatırma yöntemiyle, aynı kürleşme koşullarında üretilmiştir.

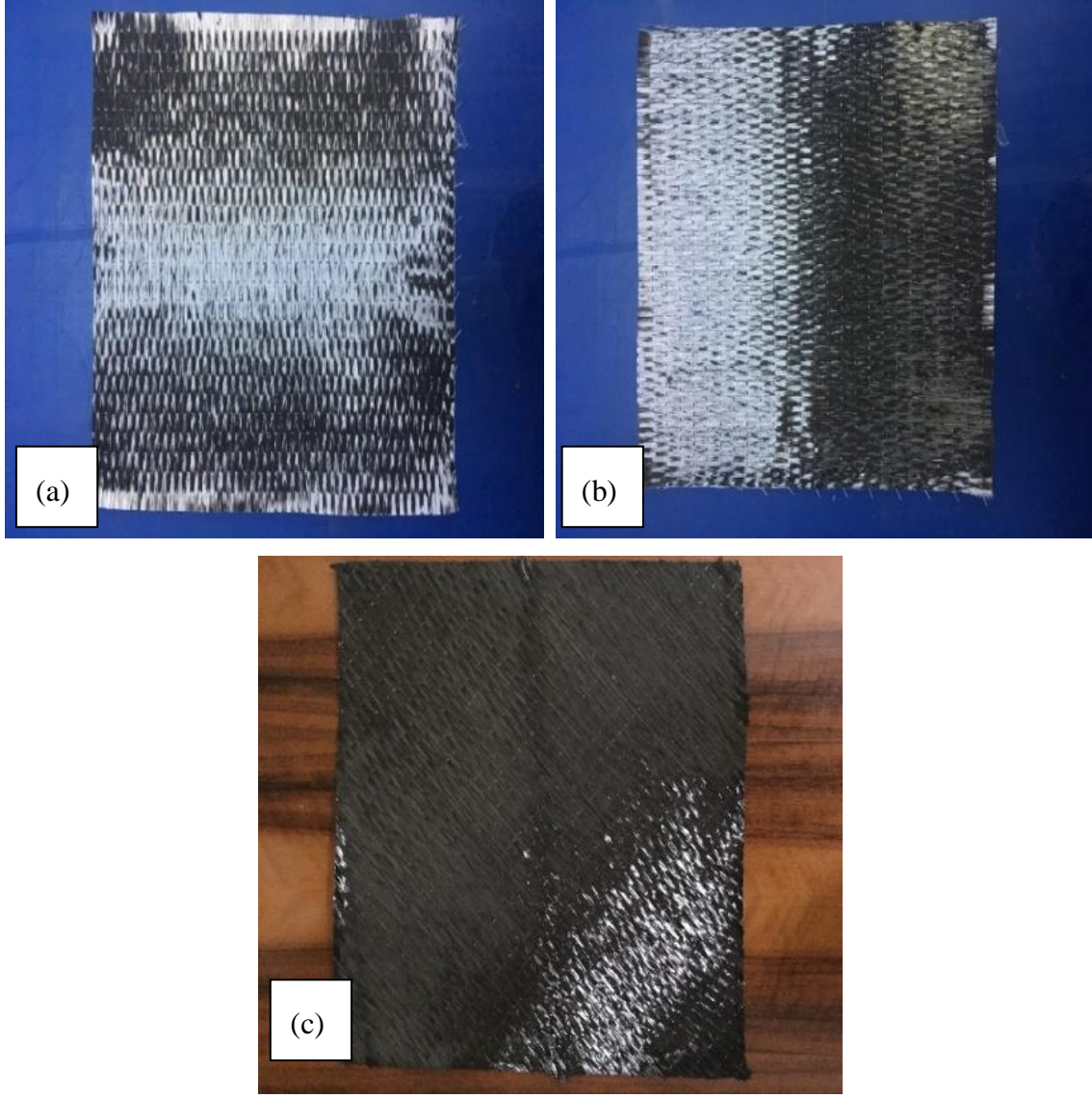


Şekil 4.8. Farklı yönlerde reçine içerisine yerleştirilen karbon fiber kumaşların şematik gösterimi; (a) Kompozit 1, (b) Kompozit 2, (c) Kompozit 3.

Kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinde fiber yönü oldukça etkilidir (Şekil 4.8). Kompozit yapılarda UD fiber takviyeli laminatların, fiber yönü boyunca çok iyi mekanik mukavemet sağladığı literatür çalışmalarıyla kanıtlanmıştır [60]. Fiber yönleri değiştirilerek kompozit yapıya farklı yönlerde de mukavemet kazandırılabilir. Tezin bu kısmında farklı açıyla kesilmiş kumaşlarla kompozit yapıya hem 0° hem de 90° yönünde mukavemet kazandırılmaya çalışılmıştır.

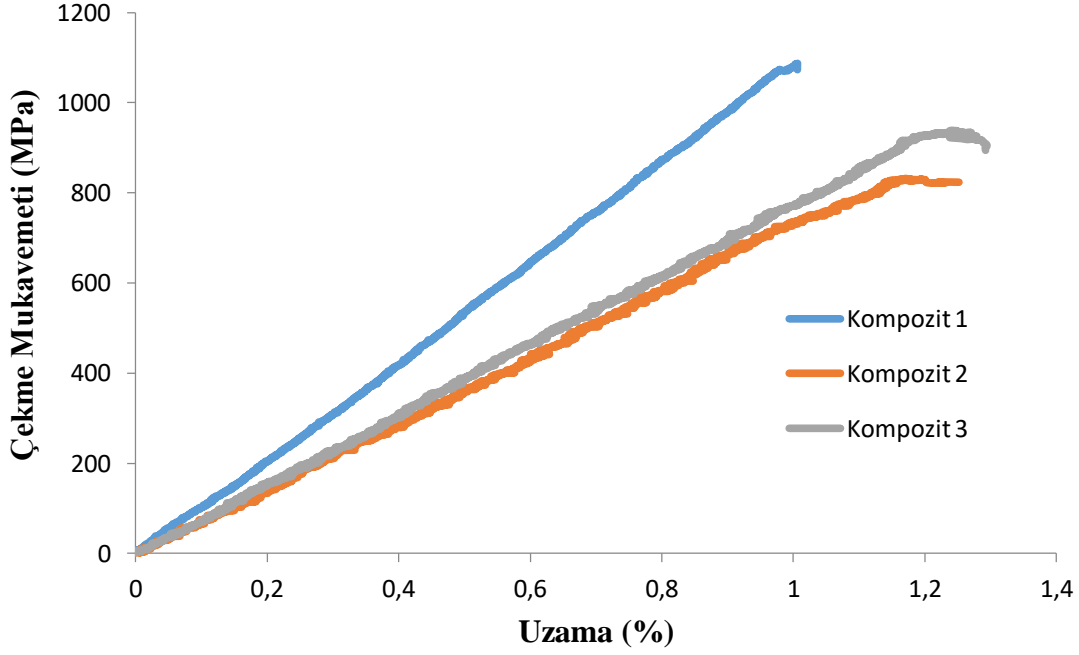
Farklı yönlerde kesilmiş karbon kumaşlar (Şekil 4.9) ile Çizelge 3.2'deki fiber oryantasyonuna sahip üç adet kompozit plaka üretilmiştir. Tek yönlü karbon kumaş takviyeli kompozit yapının çekme dayanımı testleri boyunca (0°) ve enine (90°) yapılarak yapının mekanik mukavemeti belirlenmiştir.

Kompozit yapıda takviye elemanı olarak bulunan kumaşın mukavemeti, polimer matrisinin kuvvetinden çok daha fazladır. Bu nedenle kumaş, kompozitin nihai mukavemetini belirler.



Şekil 4.9. (a) 0°, (b) 90° ve (c) 45° ile kesilmiş karbon kumaşa ait görüntüler.

Şekil 4.10'da 0° yönünde uygulanan kuvvet altında malzemelerin gerilim-gerinim davranışı incelenmiştir. Çekme testi ASTM 3039 standardına uygun olarak yapılmıştır. ASTM 3039 standardına göre numuneler 1 mm kalınlığında üretilmiştir. Kompozit plakalar Şekil 3.5'de gösterildiği gibi kesilerek 10 adet çekme numunesi ile test yapılmıştır.

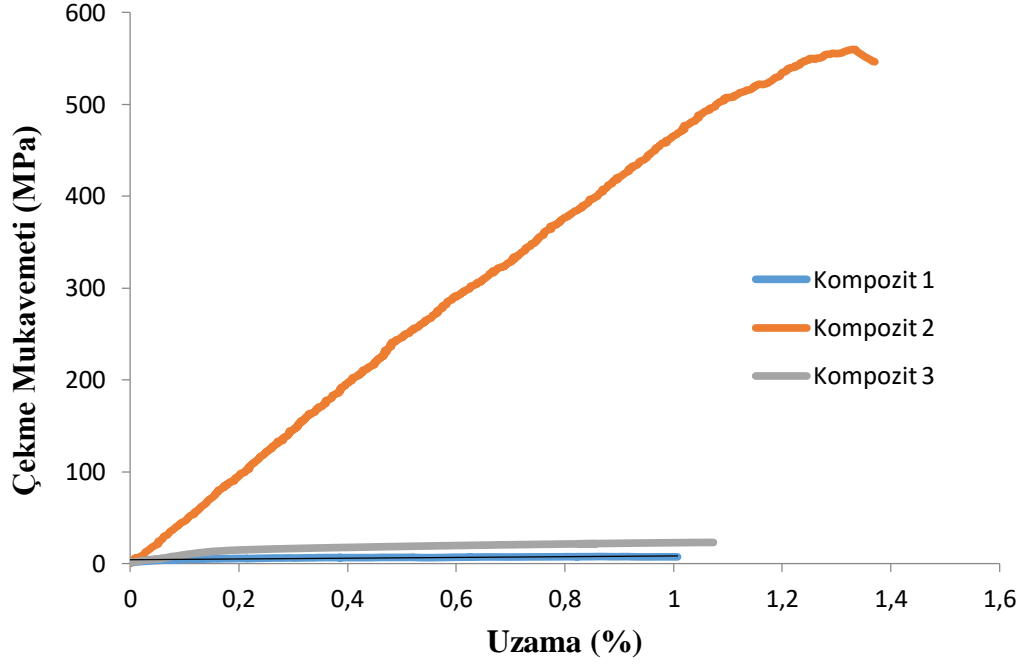


Şekil 4.10. Sıfır yönünde yapılan çekme testi sonuçları. Her bir kompozit plakadan alınan 10 adet numunenin ortalama sonuçları verilmiştir.

Grafik incelendiğinde 1.kompozitin çekme mukavemet değeri 1140 MPa, 2. ve 3. kompozitlerin çekme mukavemet değerleri ise sırasıyla 860 MPa ve 958 MPa bulunmuştur. Buna göre 1. kompozit en yüksek çekme mukavemet değerine sahiptir. Birinci kompozitte yapıdaki bütün kumaşların 0° yönünde dizilmiş olması yapıda aynı yöndeki mukavemetin daha yüksek olmasını sağlamıştır. Birinci kompozitin ardından en iyi mukavemet değeri 3. kompozite aittir. Üçüncü kompozitin yapısında bulunan 45° yönündeki kumaşların yapıya 90° yönündeki kumaşlara göre 0° çekme yönünde daha fazla katkı sağladığı görülmüştür.

Kopmadaki uzama kompozit plakanın kırılmasından sonra değişen uzunluk ile başlangıçtaki uzunluğu arasındaki orandır [61]. Yapılan tez çalışması kapsamında elde edilen çekme testi sonuçlarına göre 1., 2. ve 3. kompozitin % uzama değerleri birbirine yakındır. Kopmadaki uzama değerleri ise sırasıyla %1.1, %1.3 ve %1.4'tür.

Şekil 4.11'de 90° yönünde uygulanan kuvvet altında malzemelerin gerilim-gerinim davranışı incelenmiştir. Çekme testi ASTM 3039 standardına uygun olarak yapılmıştır. ASTM 3039 standardına göre numuneler 1 mm kalınlığında üretilmiştir. Kompozit plakalar Şekil 3.5'te gösterildiği gibi kesilerek 10 adet çekme numunesi ile test yapılmıştır.



Şekil 4.11. Doksan derece yönünde yapılan çekme testi sonuçları. Her bir kompozit plakadan alınan 10 adet numunenin ortalama sonuçları verilmiştir.

Grafik incelendiğinde 2. kompozitin çekme mukavemet değeri 568.00 MPa, 1. ve 3. kompozitin çekme mukavemet değeri sırasıyla 10.30 MPa ve 24.76 MPa olarak bulunmuştur. Buna göre 2. kompozit en yüksek çekme mukavemet değerine sahiptir. İkinci kompozitte yapıda bulunan 90° yönünde dizilmiş iki kat kumaş bu yönde yük uygulanması durumunda yapının daha yüksek mukavemet değerlerine dayanmasını sağlamıştır. İkinci kompozitin ardından en iyi mukavemet değeri 3. kompozite aittir. Birinci ve 3. kompozitin çekme mukavemet değerlerinin birbirlerine oldukça yakın olması 45° yönündeki kumaşların yapıya beklenen katkıyı sağlayamadığını göstermektedir.

Kompozit numunelerin kopmadaki uzama değerleri sırasıyla %2.3, %1.5 ve %1.3 olarak bulunmuştur. Birinci kompozitin uzama değerinin diğerlerine göre daha fazla olmasının nedeni yapıdaki 0° yönlendirilmiş kumaşların fiberlerini tutan misinin test sırasında 90° yönünde paralel olmasıdır. Bu sayede fiberleri tutan misine bu yönde kopana kadar uzama verisi alınmıştır.

Çizelge 4.2. Sıfır ve 90° yönü çekme testi sonuçları.

NUMUNE	YOUNG MODULÜ (MPa)		ÇEKME MUKAVEMET (MPa)		UZAMA (%)	
	0°	90°	0°	90°	0°	90°
1	104.00±7.01	0.80±0.25	1140±104	10.30±2.22	1.1±0.1	2.3±0.7
2	72.60±15.00	49.2±2.47	860.0±49.6	568.0±18.7	1.3±0.1	1.5±0.1
3	76.00±6.24	3.70±0.71	958±146	24.76±2.88	1.4±0.1	1.4±0.3

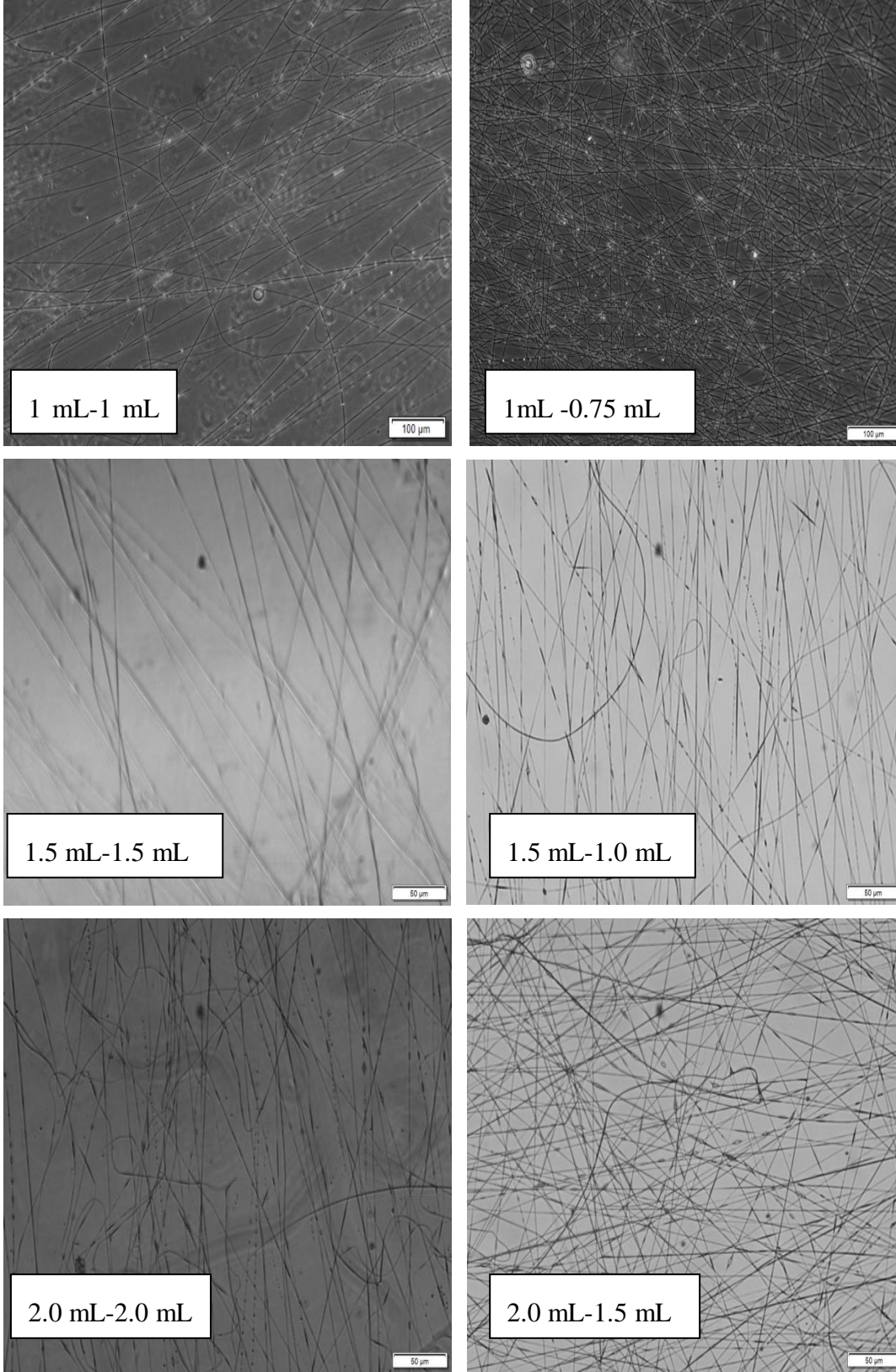
Sıfır ve 90° derece yönünde yapılan çekme testi sonuçlarına göre her iki yönde yapılan çekme testi sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Yapılan test sonuçlarına göre 2. kompozitin her iki yöndeki çekme mukavemet değeri sırasıyla 860.0±49.6 MPa ve 568.0±18.7 MPa olarak bulunmuştur. Bunun sonucunda, tezin ilerleyen çalışmalarında 2. kompozitin kumaş konfigürasyonuna sahip plaka üretimi ile devam edilmesine karar verilmiştir.

Kopmadaki uzama değerleri her iki yönde yapılan testlerde birbirine yakın olarak bulunmuştur. Çünkü kompozit yapının kopmadaki uzama değeri yapı içindeki kumaş diziliminden ve yapılan çekme testi yönünden bağımsızdır.

4.3. PAN/DCPD Eş eksenli Nanofiberlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

Farklı akış hızlarında eş eksenli elektroğirme yöntemiyle üretilen nanofiberler optik mikroskopta incelenerek en iyi akış hızı parametresi belirlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra kabuk/çekirdek yapının oluşup oluşmadığını görebilmek için DCPD ve PAN çözeltilisine Rhodamine 6G floresan boyası koyularak optik mikroskopta farklı dalga boyunda yaptığı ışımaya görüntüsü alınmıştır.

Farklı akış hızlarındaki PAN ve DCPD çözeltileri ile üretilen nanofiber numuneler optik mikroskopta incelenerek Şekil 4.12’deki görüntüler elde edilmiştir.

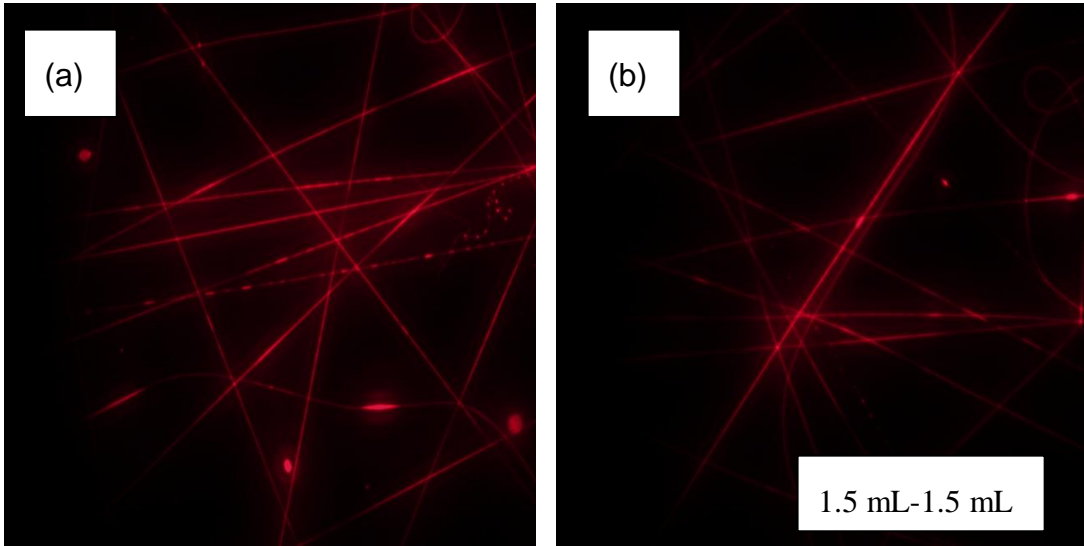


Şekil 4.12. Farklı akış hızlarındaki PAN (ilk değer) ve DCPD (ikinci değer) çözeltileri kullanılarak üretilen nanofiberlerin optik mikroskop görüntüleri, ölçek çubukları 50 μ m'yi göstermektedir. Voltaj 18 kV, toplayıcıya olan uzaklık 25 cm olarak çalışılmıştır.

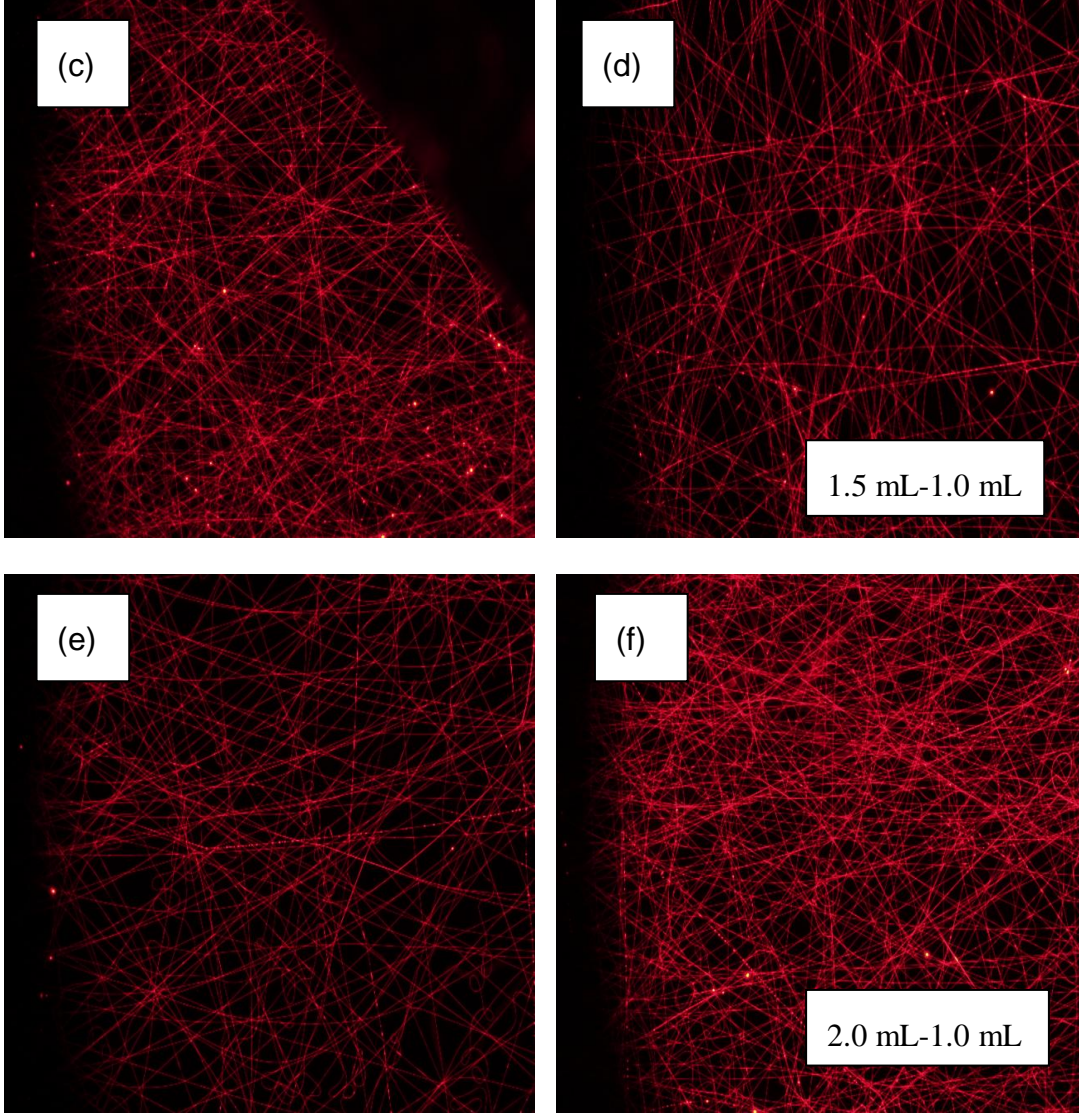
Nanofiber oluşumunu etkileyen birçok parametre vardır. Sıcaklık, nem, polimer çözelti konsantrasyonu, uygulanan voltaj bunlardan bazılarıdır. Polimer çözeltisinin jet akış sırasındaki kararsızlığı, çözelti viskozitesi, elektroegirme sırasında jet akış tarafından taşınan net yük yoğunluğu ve çözeltinin yüzey gerilimi boncuklaşmaya neden olur [62]. Bu nedenle kabuk ve çekirdek çözeltisinin akış hızları değiştirilerek en iyi morfolojiye sahip nanofiber üretimi için uygun akış hızı parametresi belirlenmeye çalışılmıştır.

Eş eksenli nanofiber yapının mikroskopla incelenmesi zor olduğu için çekirdek çözeltisi olan DCPD/DMF çözeltisinin içerisine farklı dalga boyunda ışımaya yapan floresan boya Rhodamine 6G eklenmiştir. Rhodamine 6G'nin ışımaya yaptığı dalga boyu aralığı 550-590 nm'dir [63].

Farklı akış hızlarındaki PAN/DCPD çözeltilerinden elde edilen Şekil 4.12'deki görüntüler doğrultusunda üç farklı akış hızı parametresi belirlenerek çözeltiler tekrar hazırlanmış ve çekirdek çözeltisinin içerisine Rhodamine 6G floresans boyası eklenmiştir. Üretilen nanofiber numuneler optik mikroskopta tekrar incelenerek Şekil 4.13'teki görüntüler elde edilmiştir. Görüntüler nanofiber numunedeki farklı bölgelerden alınmıştır.



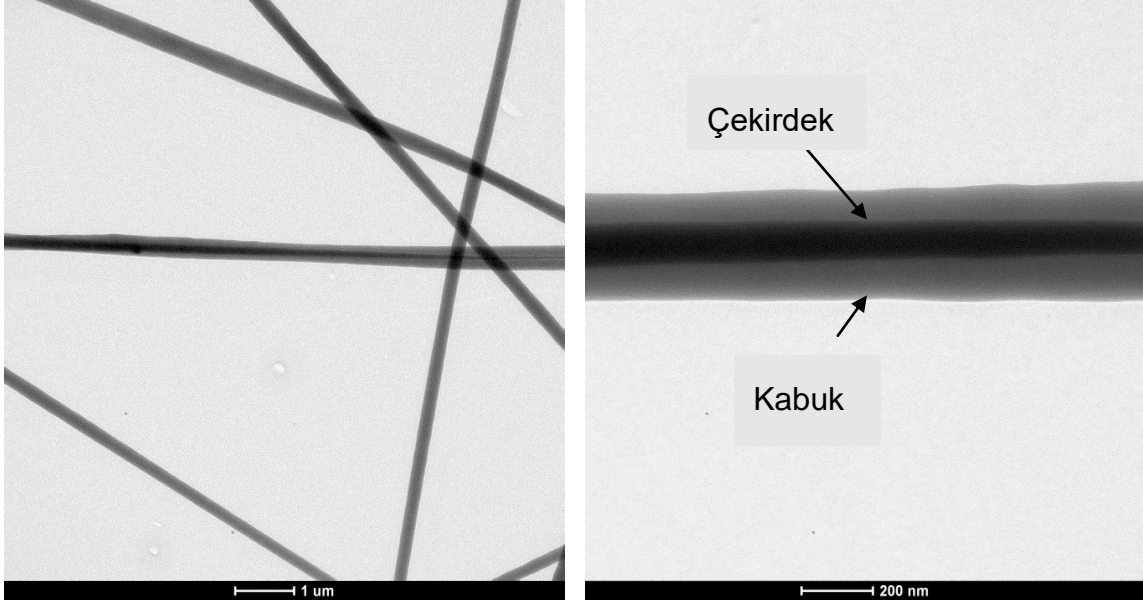
Şekil 4.13. Floresan ajan eklenmiş çekirdek/kabuk yapıları nanofiberler. (a) ve (b) 20x, (c), (d), (e), (f) 40x büyütmede alınan görüntülerdir.



Şekil 4.13. (Devam)

Elde edilen görüntüler incelendiğinde ultraviyole ışık altında PAN kabuk yapısının içerisindeki DCPD çekirdek yapısı görülebilmektedir. Elde edilen görüntüler literatür ile karşılaştırıldığında benzer sonuçların bulunduğu görülmüştür [60,61]. DCPD nanofiberin bazı bölgelerinde yoğun olarak belli olurken bazı bölgelerde daha az belli olmaktadır. Bunun nedeni fiberin bazı bölgelerinde çapın çok küçülmesi sebebiyle ışımının tam olarak görüntülenememesi olarak değerlendirilmiştir. Daha sonra TEM analizi yapılarak nanofiberlerin çekirdek/kabuk yapısında olduğu kanıtlanmıştır.

TEM analizi ile PAN/DCPD kabuk/çekirdek yapıdaki nanofiberlerin arasındaki kontrast farkı gösterilmiştir. Şekil 4.14’de içi boş PAN nanofiberlerinin içinin DCPD iyileştirici ajanıyla doldurulduğu gösterilmektedir.



Şekil 4.14. Eş eksenli elektroegirme ile üretilen nanofiberlerin TEM görüntüsü, ölçek çubukları soldan sağa sırasıyla 1 µm ve 200 nm'yi temsil etmektedir.

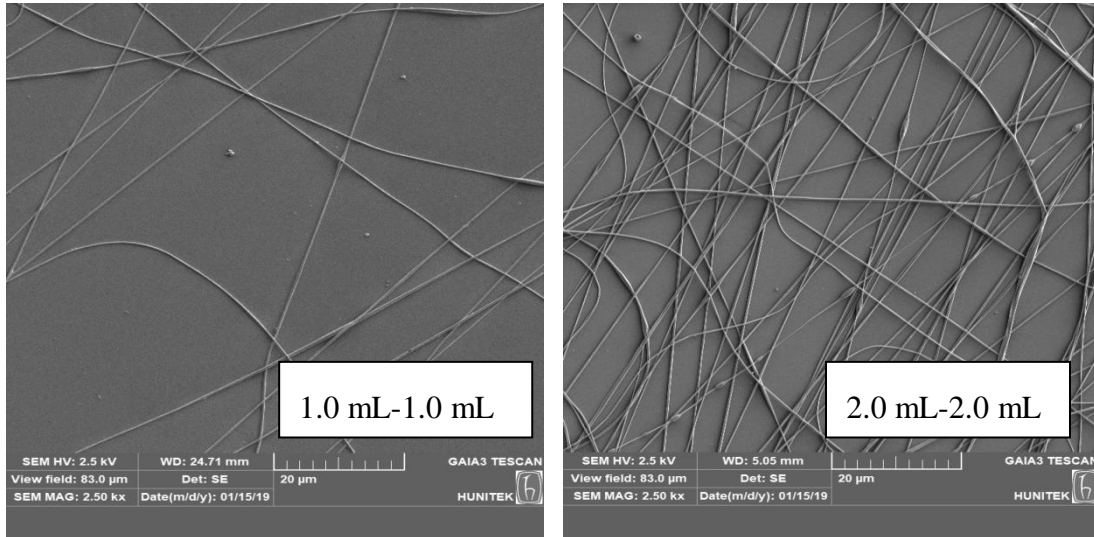
TEM analizi, nanofiber içerisindeki kabuk ve çekirdek yapıyı oluşturan çözeltilerin elektron yoğunluğundaki farktan yapının görünür olmasını sağlamıştır. Şekil 4.14'te kabuk ve çekirdek yapı arasındaki arayüz net bir şekilde görülebilmektedir. Ayrıca, çekirdek polimerinin kabuk içerisinde homojen şekilde dağıldığı söylenebilir. Elde edilen görüntüler ile ImageJ programında ortalama çap tayini yapılmıştır. Nanofiberin kabuk çapı ~ 320 nm, çekirdek çapı ise ~100 nm olarak bulunmuştur. Buna göre çekirdek çapı ile kabuk çapı arasındaki oranın 1/3 olduğu söylenebilir.

Farklı akış hızlarında gönderilen PAN ve DCPD çözeltilerinden elektroegirme ile üretilen numunelerden SEM analizi yapılarak fiberlerin yüzey morfolojisi gözlemlenmiş (Şekil 4.15) ve ImageJ programında ortalama çap tayini yapılmıştır. Alınan numunelerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir.

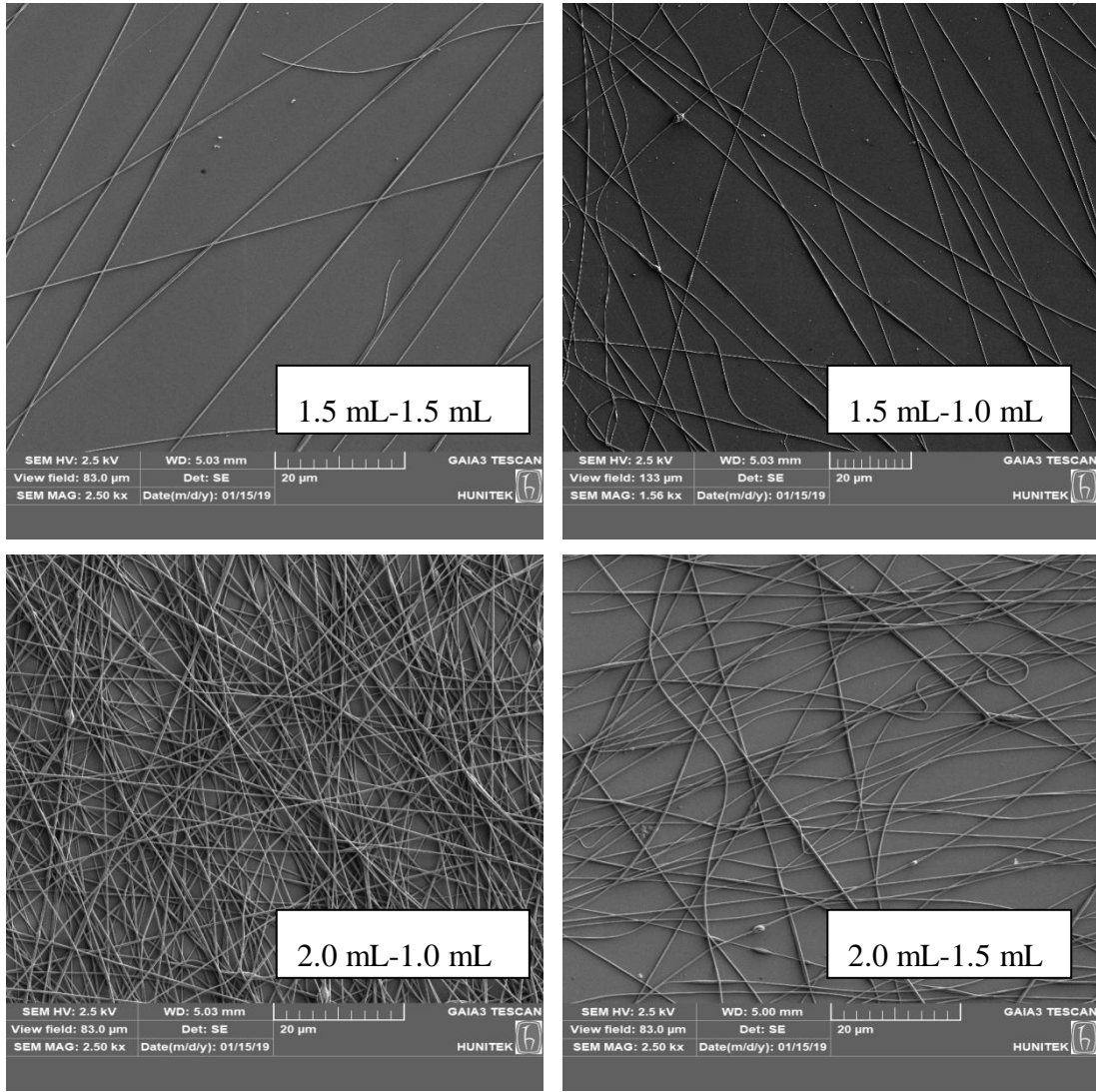
Çizelge 4.3. Akış hızı ve ortalama çap arasındaki ilişki.

PAN akış hızı (mL/sa)	DCPD akış hızı (mL/sa)	Ortalama çap (nm)
1.0	1.0	412±133
2.0	2.0	312±82
1.5	1.5	360±45
1.5	1.0	286±71
1.0	0.75	365±85
2.0	1.0	246±59

Eş eksenli elektroçirime sırasında sadece kabuk/çekirdek çözeltilerinin akış hızları değiştirilmiştir. Voltaj, iğne ucu ile toplayıcı arasındaki mesafe sabit tutulmuştur. Kabuk akış hızı sabit iken çekirdek akış hızı arttırıldığında ortalama çap değerinin arttığı görülmüştür. Aynı şekilde her iki çözeltinin de akış hızı 1.0 mL/sa'ten 1.5 mL/sa'te çıkarıldığında nanofiber çapının arttığı görülmüştür. Çekirdek çözeltisinin viskozitesi, kabuk çözeltisinden daha düşüktür. Bu durumda direnç daha az olduğu için çekirdek/kabuk yapıdaki nanofiberlerin çapı daha küçük olur. Üretilen nanofiberlerin ortalama çap değeri 250-410 nm aralığında bulunmuştur.



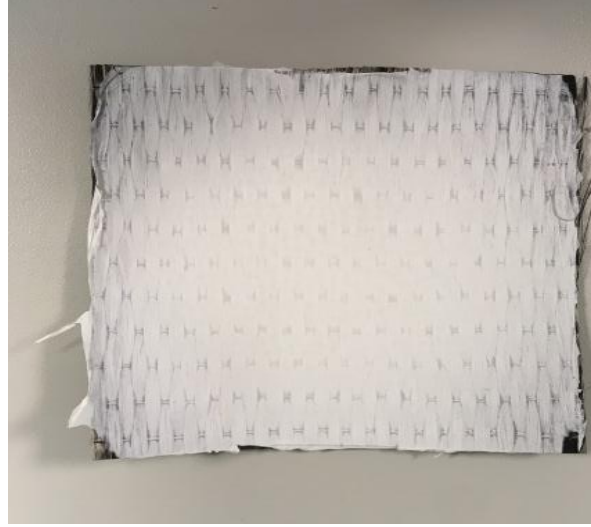
Şekil 4.15. Farklı akış hızlarında üretilen nanofiberlerin SEM görüntüsü, ölçek çubukları 20 µm'yi göstermektedir. İlk değer kabuk, ikinci değer çekirdek çözeltisinin akış hızını göstermektedir.



Şekil 4.15. (Devam)

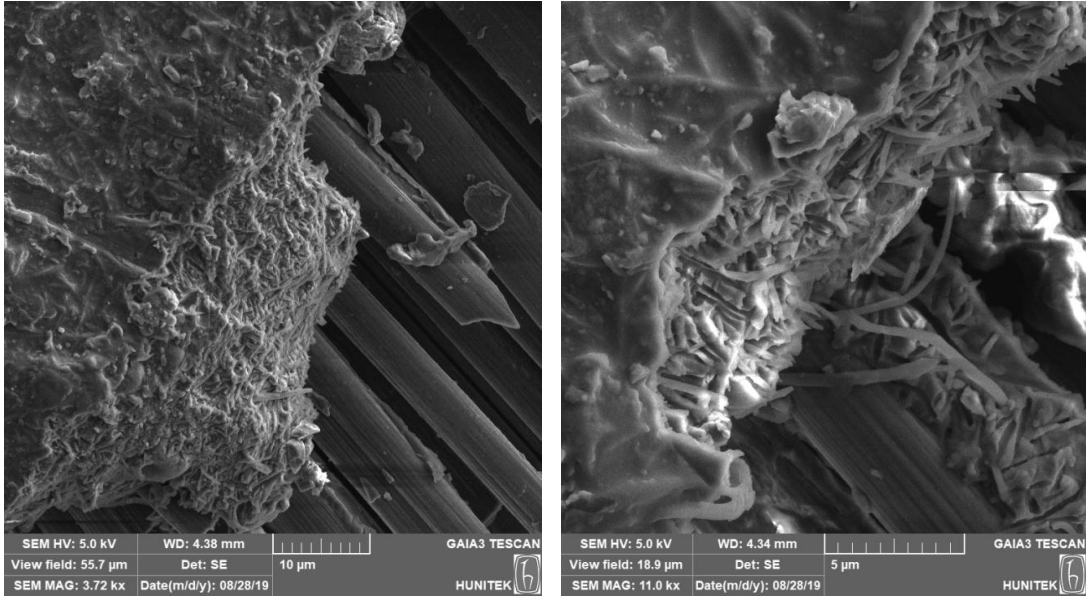
Farklı akış hızlarıyla yapılan elektroçirme ile elde edilen görüntülerden yola çıkarak en az boncuk oluşumunun ve en iyi homojen yapının 1.5 mL/sa akış hızıyla sağlandığı görülmüştür.

Eş eksenli elektroçirme ile optimum koşullar belirlendikten sonra bu koşullarda tek yönlü karbon kumaş üzerine nanofiberler eğirilerek elde edilen kompozit yapı Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Karbon kumaş üzerine 60 dk boyunca eğirilen nanofiberin kumaş üzerine homojen dağıldığı görülmüştür.



Şekil 4.16. Karbon kumaş üzerine eğirilmiş nanofiber tabakanın görüntüsü.

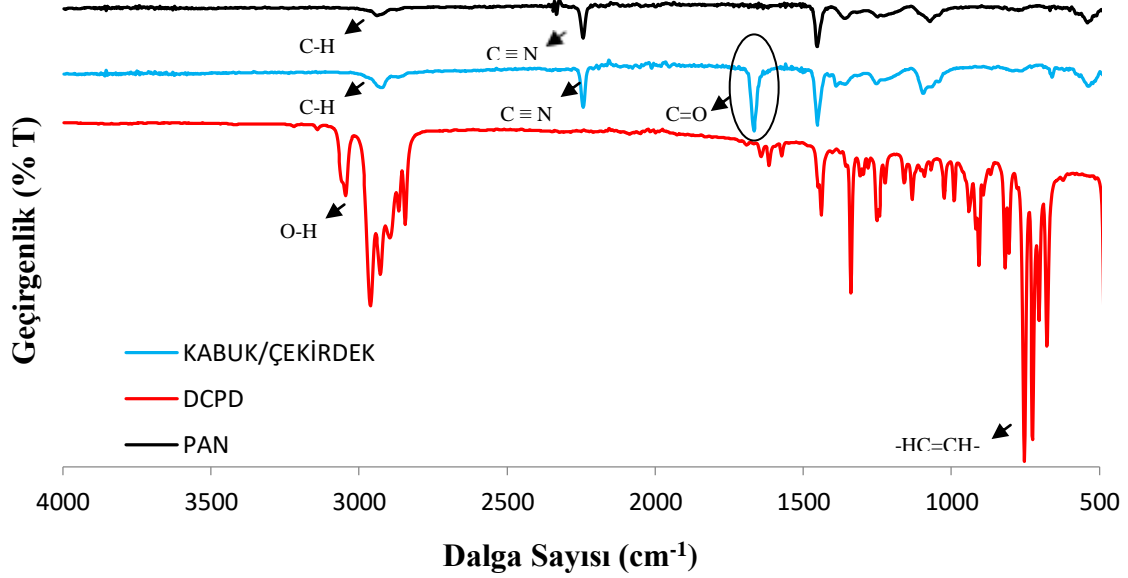
Eş eksenli elektroegirme ile karbon kumaş üzerine eğirilen nanofiber mat Şekil 4.17’de verilmiştir. SEM görüntülerinde altta bulunan fiber çapları büyük yapının üzerindeki, ince katman, eş eksenli elektroegirmeyle üretilen nanofiber tabakasına aittir.



Şekil 4.17. Kompozit yapı içerisindeki nanofiberin SEM görüntüsü.

4.4. Nanofiber Yapının Kimyasal Analizi

FTIR-ATR (Fourier dönüşümlü kızılötesi azaltılmış toplam yansıma spektrofotometresi) analizi ile kabuk/çekirdek yapıdaki nanofiberin kimyasal yapısı analiz edilmiştir (Şekil 4.18).



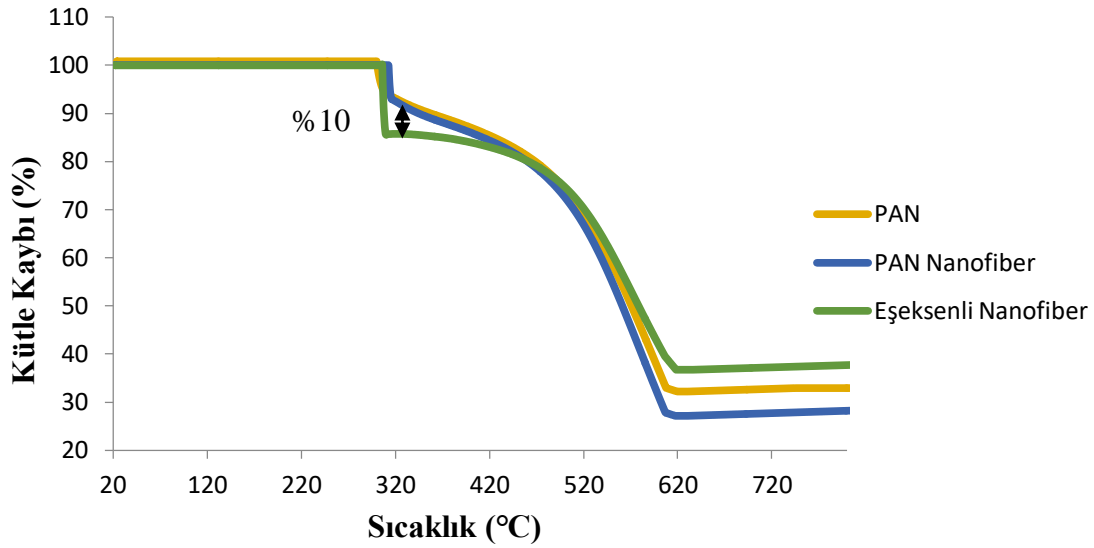
Şekil 4.18. Kabuk/çekirdek nanofiber, DCPD ve PAN örneklerine ait FTIR-ATR spektrumu.

PAN'ın FTIR-ATR spektrumunda 2938 cm^{-1} ve 2243 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikleri sırasıyla $-\text{CH}_2$ ve $\text{C}\equiv\text{N}$ absorpsiyon bantlarını göstermektedir [66]. Nanofiberin absorpsiyon pikleri incelendiğinde piklerin kabuk kısmını oluşturan PAN pikleri ile neredeyse örtüştüğü görülebilir. 1735 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piki ($\text{C}=\text{O}$) DMF'e ait karakteristik bir piktir [67]. Elektroğirme işlemi sırasında kabuk ve çekirdek kısmını oluşturan PAN ve DCPD, DMF eklenerek çözelti haline getirildiği için DMF'e ait karakteristik pik nanofiberin FTIR-ATR spektrumunda görülmüştür. Yapının FTIR-ATR analizinde çekirdek kısmını oluşturan DCPD'ye ait karakteristik pikler belirgin olarak görülebilmiştir. Disiklopentadien yapı içerisinde gömülü olduğu için spektrumunda güçlü pik vermemiştir. 3047 cm^{-1} ve 753 cm^{-1} 'deki OH- ve $-\text{CH}=\text{CH}-$ DCPD'nin karakteristik pikleridir [68].

4.5. Nanofiber Yapının Termal Analizi

Kabuk/çekirdek yapısına sahip nanofiberlerin sıcaklık performansının belirlenmesi, kendi kendini iyileştiren sistemlerde iyileştirici madde olarak kullanımını belirleyen önemli bir faktördür. Termogravimetrik analiz (TGA) nanofiberlerin bileşimini ve termal kararlılığını açıklayan, kabuk/çekirdek yapıdaki termal ayrışmanın meydana geldiği sıcaklığın nicel değerlendirilmesinin yapılmasını sağlayan bir tekniktir [66].

Disiklopentadien içeren PAN nanofiberleri, PAN tozu ve PAN nanofiberler test edilerek sonuçlar değerlendirilmiştir. Bu deneylerden elde edilen veriler Şekil 4.19'da karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



Şekil 4.19. PAN nanofiber, PAN ve nanofiberlerin TGA eğrileri.

Kütle değişim grafiği incelendiğinde numunelerin iki aşamalı bozunmaya uğradığı görülmüştür. PAN'ın ilk bozunmaya başladığı sıcaklık 300°C'dir. Bozulmanın ikinci aşaması 304-615°C arasında gerçekleşmiştir. PAN nanofiber ve nanofiberin bozunma sıcaklıkları sırasıyla 312°C ve 305 °C olarak bulunmuştur. Numunelerin ikinci bozunma sıcaklıkları birbirine çok yakındır ve 620°C'den sonra kütle değişiminin olmadığı görülmüştür.

Disiklopentadien içeren nanofiber ile PAN nanofiberin bozunma grafikleri karşılaştırıldığında yapıdaki DCPD içeriğinin ağırlıkça %10 olduğu bulunmuştur.

4.6. Kendi Kendini İyileştirme Mekanizmasının Analizi

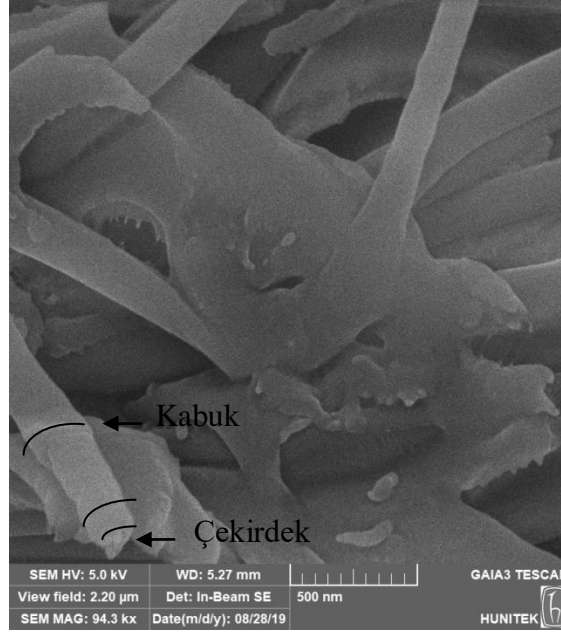
Kompozit yapıdaki mikro çatlak oluşumu özellikle yapısal parça uygulamalarında kritik bir problem oluşturmaktadır. Polimer matrisli kompozit yapılarda mikro çatlak, delaminasyon, kumaş-matrisin birbirinden ayrılması gibi durumlar kompozit malzemede yapısal dayanımın azalmasına neden olur [69].

Son yıllarda kendi kendini iyileştirebilen malzemeler ile yapılan çalışmalar, malzemenin kullanım ömrünün uzaması ve malzeme güvenilirliğinin artması gibi avantajlarından dolayı oldukça ilgi görmektedir [70]. Çünkü yapıda oluşan gözle görülmeyen mikro çatlağın ilerlemesi malzemede geri döndürülemez hasara neden olur ve malzeme ömrünü azaltır. Bu nedenle mikro çatlakların erken teşhisi ve onarımı önemli hale gelmektedir. Özellikle havacılık ve uzay endüstrisinde kullanılan kritik parçaların kendi kendini iyileştirme özelliğine sahip olması uzun süreli çalışmalar için idealdir [71].

Bu amaçla tez kapsamında kompozit yapıya kendi kendini iyileştirebilme özelliği kazandırılmaya çalışılmıştır. Yapıdaki kendi kendini iyileştirebilme özelliği, yapılan kısa kiriş testleri sonuçlarına göre değerlendirilmiştir. Kendi kendini iyileştirebilme, kompozit yapıda çatlak oluşumundan sonra nanofiber içerisindeki iyileştirici ajanın matris ortamına dağılıp Grubbs' katalizörü ile halka açılımı metatez reaksiyonu vermesi sonucunda gerçekleşmektedir. Bu nedenle hem Grubbs' katalizörü içeren hem de katalizör içermeyen numuneler ile test yapılarak karşılaştırmalı sonuçlar elde edilmiştir.

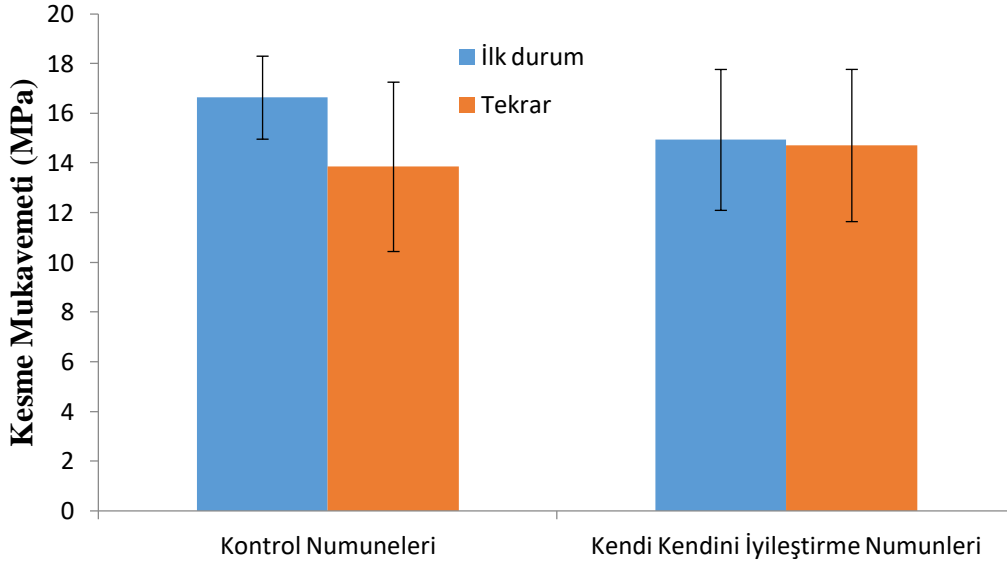
Kısa kiriş testi sırasında numunenin orta düzleminde çatlak oluştuğu ve bu çatlağın matris ve kumaşların arayüzü boyunca ilerlediği düşünülmektedir. Tekrar testinden sonra kontrol numunelerinin bir miktar yüke dayandığı, ancak eski haline gelemediği görülmüştür. Bunun yanında kendi kendini iyileştirme numunelerinin ilk kesme dayanım değerlerine neredeyse ulaştığı bulunmuştur.

Kompozit yapının hasar görmesiyle kumaş katmanları yüzeyinde bulunan nanofiberler kırılarak eş eksenli elektroçirme yöntemiyle üretilen kabuk/çekirdek yapıdaki çekirdek kısımda bulunan iyileştirici ajan (DCPD), benzoksazin ve Grubbs' katalizörünün bulunduğu matris içerisine dağılarak Grubbs' katalizörü ile halka açılmış metatez reaksiyonu ile polimerleşir. Bu durum Şekil 4.20'deki görselde sunulmuştur.



Şekil 4.20. Kompozit yapının hasar görmesiyle nanofiber içerisindeki iyileştirici ajanın matris içerisine dağıldığı gösteren SEM görüntüsü.

Grubbs' katalizörü içeren numunelerde zarar görmüş arayüz, nanofiber içerisindeki iyileştirici ajan DCPD'nin matris içerisine dağılması ve ortamdaki Grubbs' katalizörü ile reaksiyonu sonucunda kapanarak yapının birbirine tutunmasını sağlanmaktadır. Ancak Grubbs' katalizörü içermeyen kontrol numunelerinde, içindeki takviye elemanı ve polimer matrisi arasındaki ara yüzün zayıflaması ve aralarında bir bağlanma olmaması nedeniyle iyileşme gerçekleşmemektedir. Bunun yanında üretim esnasında yanlış yerleştirilmiş kumaşlar nedeniyle oluşan boşluk veya kırılma yüzeyleri arasındaki gevşek temas, kompozit malzemenin iyileşme performansında düşüşe neden olmaktadır [72].

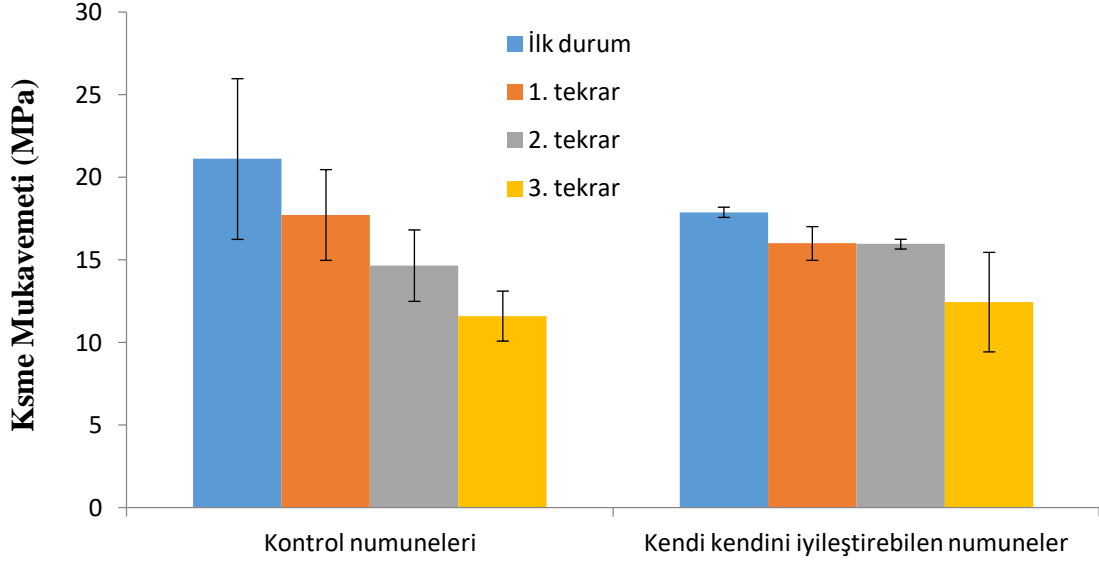


Şekil 4.21. Kontrol numuneleri ve kendi kendini iyileştirme numunelerinin başlangıçtaki ve çatlak oluşumu sonrasındaki mekanik değerlerinin karşılaştırılması.

Bölüm 3.5'te anlatılan vakum yöntemiyle reçine emdirilmiş ve üzerinde nanofiber katmanı bulunan karbon kumaşlar ile kontrol ve kendi kendini iyileştirme plakaları üretilmiştir. Her bir plakadan 2'şer adet üretilerek 1x6x20 mm boyutlarında numuneler kesilmiştir. İlk olarak kısa kiriş testi ile numunelerde çatlak oluşturulmuştur. Ardından numuneler 1 gün oda koşullarında bekletilerek kısa kiriş testi tekrarlanmıştır. Test sonuçları analiz edildiğinde Şekil 4.21'deki grafik elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kontrol ve kendi kendini iyileştirme numunelerinin ilk durumdaki kesme mukavemet değerleri sırasıyla 16.6 MPa ve 15.0 MPa olarak bulunmuştur. Numunelerin kesme mukavemet değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Oda koşullarında 1 gün bekletilen numuneler tekrar test edildiğinde kontrol numunelerinin kesme mukavemet değeri 13.8 MPa iken kendi kendini iyileştirebilen numunelerin kesme mukavemeti değeri 14.7 MPa olarak bulunmuştur. Kendi kendini iyileştirebilen numuneler ile kontrol numunelerin ilk durum ve tekrar kesme mukavemet değerleri karşılaştırıldığında istatistiksel olarak anlamlı sonuçlar elde edilememesine rağmen kendi kendini iyileştirme mekanizması kantitatif analizler ile gösterilmiştir.

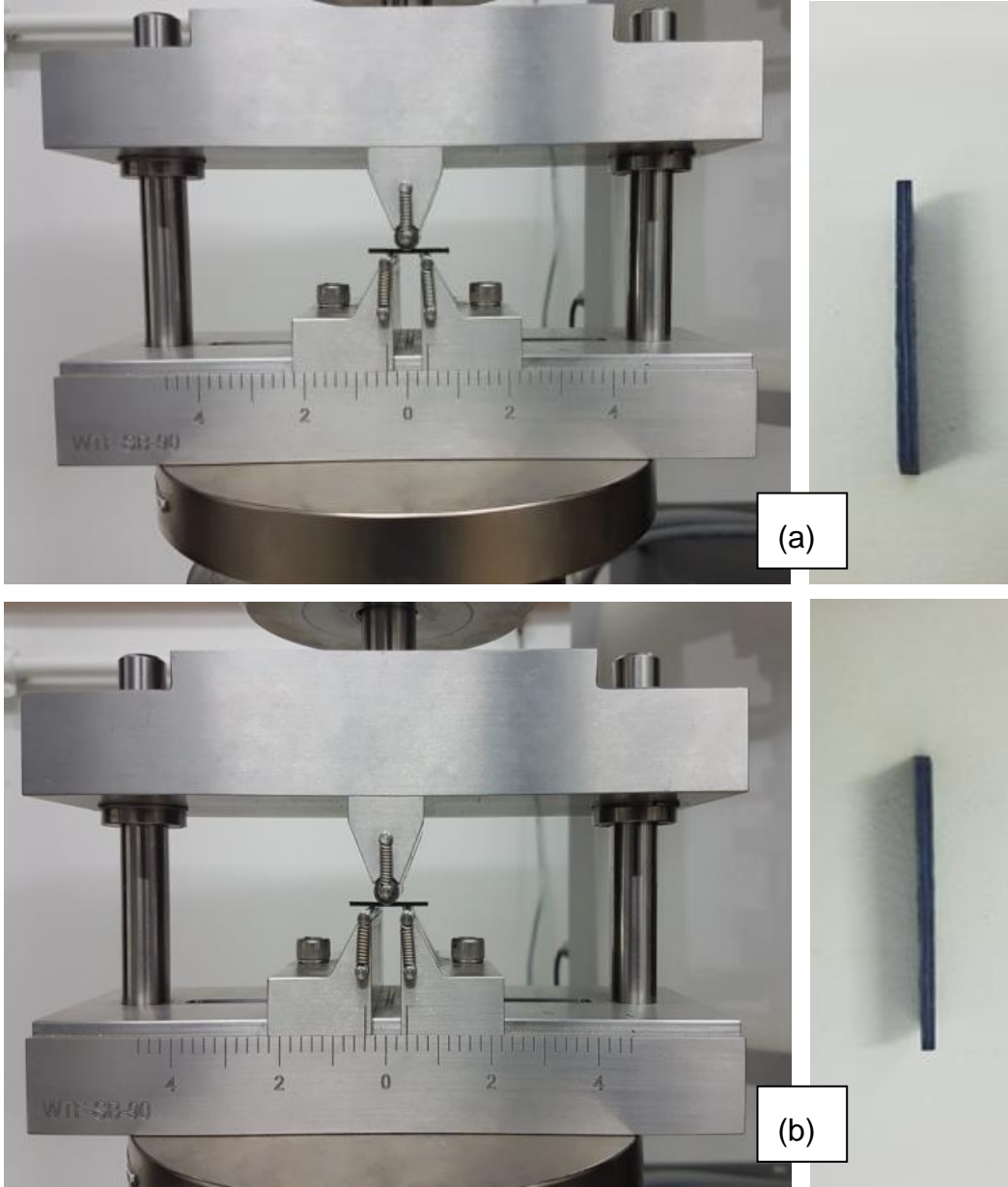
Kendi kendini iyileştirebilme mekanizmasının yapıdaki tekrarlanabilirliğini belirlemek için üretilen kontrol ve kendi kendini iyileştirebilen kompozit plakalardan alınan numunelere birden fazla kez kısa kiriş testi yapılmıştır. İlk test, kontrol ve kendi kendini iyileştirme numunelerinde hasar oluşturmak için yapılmıştır. İkinci ve üçüncü test ise yapıdaki kendi kendini iyileştirmenin olup olmadığının belirlenmesi amacıyla

yapılmıştır. Numuneler her bir test yapıldıktan sonra 1 gün oda koşullarında bekletilmiş ve toplamda üç kere test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.22’de verilmiştir.



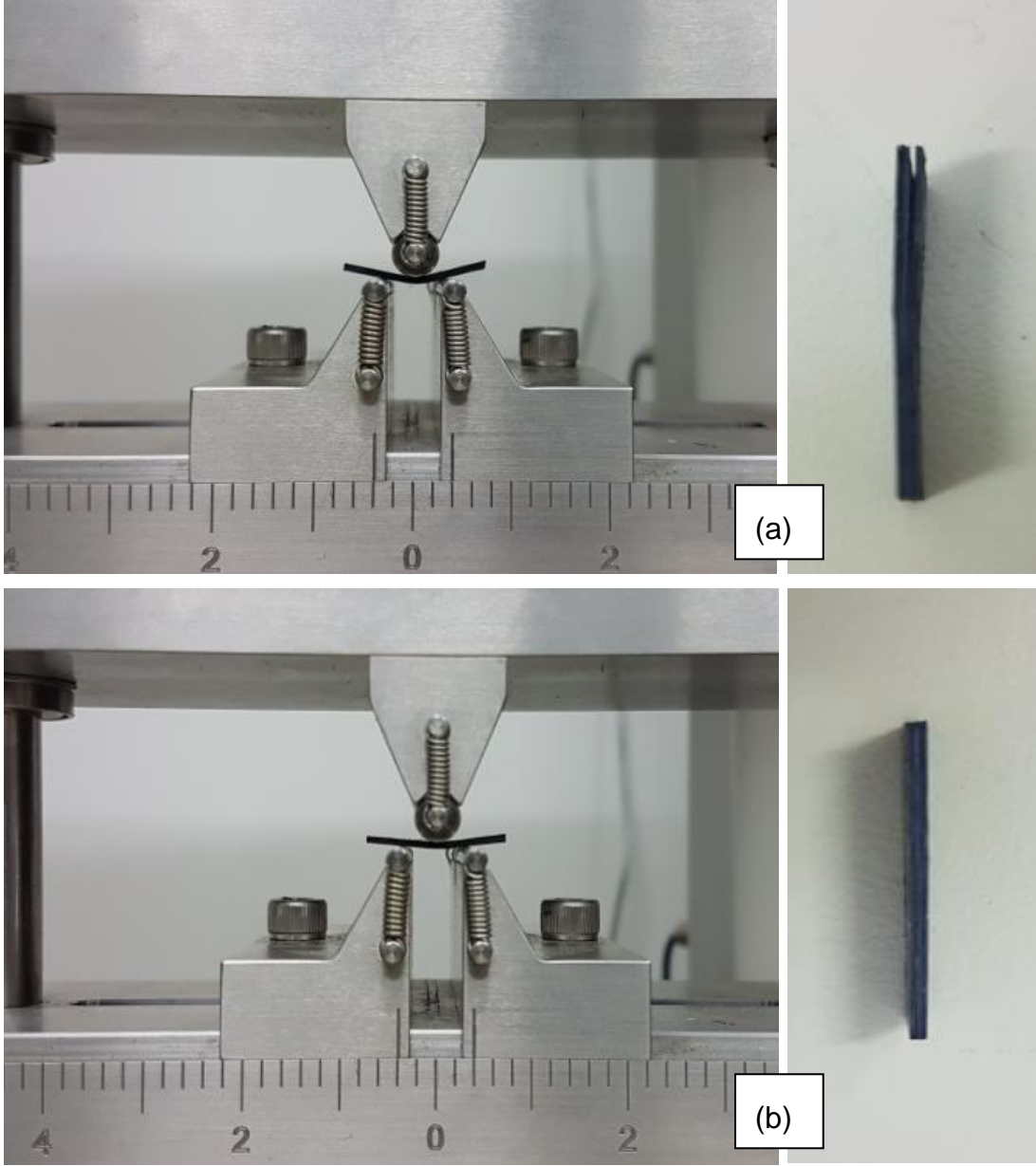
Şekil 4.22. Kontrol ve kendi kendini iyileştirme özelliğine sahip kompozit yapının tekrarlanan kısa kiriş testi sonuçları.

Kontrol ve kendi kendini iyileştirme numunelerinden elde edilen sonuçlara göre 1.tekrar testinden sonra kontrol numunelerindeki kesme mukavemeti değeri 21.1 MPa’dan 17.7 MPa’a düşmüştür. Kendi kendini iyileştirebilme numunelerindeki kesme mukavemet değeri ise 18.0 MPa’dan 16.0 MPa’ya düşmüştür. Sonuçlar karşılaştırıldığında kontrol numunelerinin de bir miktar yüke dayandığı, ancak iyileşmenin Grubbs’ katalizörü içeren kompozit numunelerde olduğu görülmektedir. Birinci tekrar sonuçları ile Şekil 4.21’de elde edilen sonuçlar birbiri ile örtüşmektedir. Kısa kiriş testi ikinci defa tekrarlandığında kontrol numunelerindeki çatlak bölgesinin görünür olduğu ve kesme mukavemet değerinin düştüğü, kendi kendini iyileştirme numunesinin ise kesme mukavemet değerinde bir değişiklik olmadığı sonucuna varılmıştır. Numuneler üçüncü defa tekrar edildiğinde kontrol numunelerinde uygulanan yük altında şekil bozukluğu meydana gelmiştir. Ayrıca yapıdaki mikro çatlakın büyüyerek delaminasyon oluştuğu da tespit edilmiştir. Bu nedenle üçüncü testten elde edilen verilerin anlamlı olmadığı sonucuna varılmıştır. Yapılan tekrar testleri öncesi ve sonrasında numunelerin görüntüleri alınarak Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’te sunulmuştur.



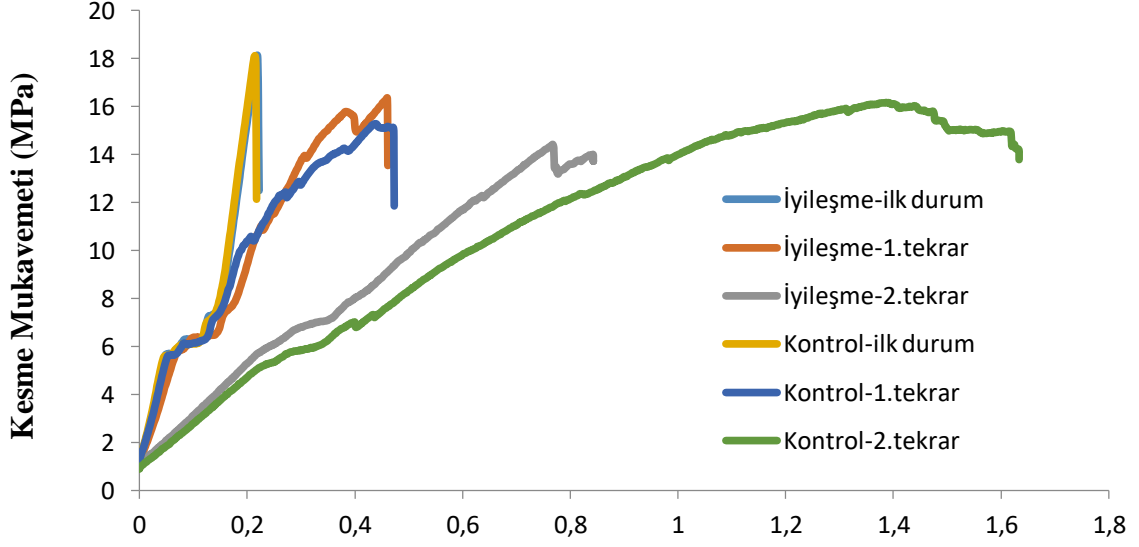
Şekil 4. 23 (a) Kontrol numunesi (b) Kendi kendini iyileştirme numunesi 1.tekrar sonrası görüntüleri.

Kontrol ve kendi kendini iyileştirme numuneleri ilk hasar oluşturulduktan sonra test edildiğinde numunelerde gözle görülen herhangi bir hasar tespit edilememiştir.



Şekil 4.24. (a) Kontrol numunesi (b) Kendi kendini iyileştirme numunesi 2.tekrar sonrası görüntüleri.

Kontrol ve kendi kendini iyileştirme numuneleri ikinci defa test edildiğinde test esnasında kontrol numunelerinde şekil değişikliği gözlenirken aynı durum kendi kendine iyileştirme numunelerinde gözlenmemiştir. Testten sonra numunelerin ara yüz kesitlerinden alınan görüntülerde kontrol numunesinde delaminasyon olduğu görülmektedir.

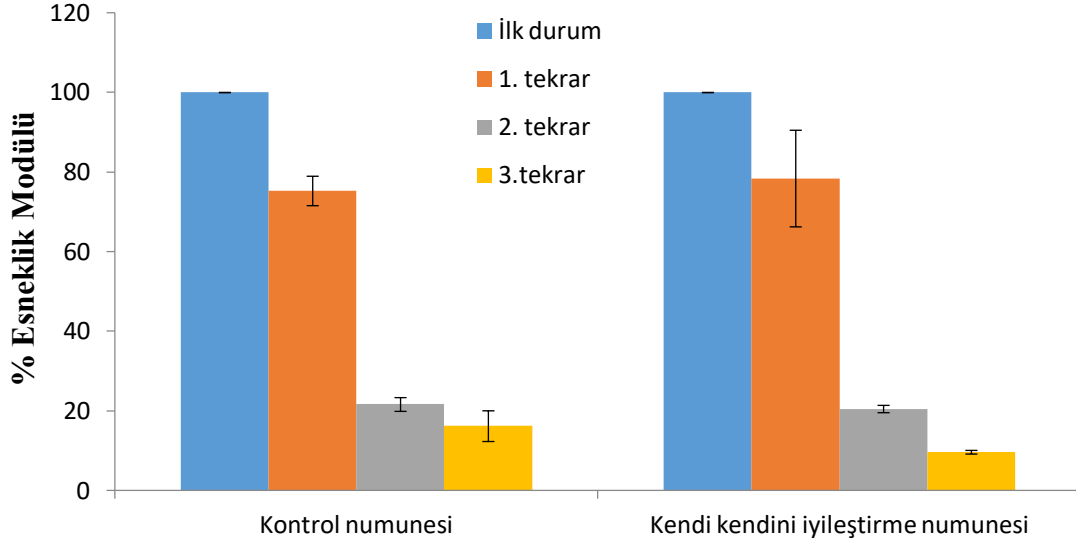


Şekil 4.25. Kontrol ve kendi kendini iyileştirme numunelerinin tekrar testi grafikleri.

Kendi kendini iyileştirme ve kontrol numunelerin tekrar edilen testlerden sonra elde edilen kırılma eğrileri Şekil 4.25'te verilmiştir. Buna göre kompozit numunelerin ilk durumdaki kırılma eğrileri birbiriyle örtüşmektedir. Çünkü iki numune arasındaki tek fark kendi kendini iyileştirebilen numunede Grubbs' katalizörünün bulunmasıdır.

Kendi kendini iyileştirme numunesinin birinci tekrar eğrisinin, kontrol numunesinin birinci tekrar eğrisine göre ilk duruma daha yakın olduğu görülebilmektedir. Daha sonra yapılan ikinci tekrar testinde kendi kendine iyileşme numunesinin kesme mukavemet değeri çok değişmemesine rağmen eğri eğiminin arttığı görülmektedir. Diğer yandan kontrol numunesinin ikinci tekrar grafiği incelendiğinde numunede tam bir kırılma noktası tespit edilememiştir. Bu duruma kontrol numunesinde meydana gelen delaminasyonun sebep olduğu söylenebilir.

Malzemede meydana gelen mikro hasarlar onarıldıktan sonra malzemenin aynı yerinden hasar alması durumunda tekrar onarımın olması için o bölgede daha önce reaksiyona girmemiş iyileştirici ajan ve katalizörün bulunması gerekmektedir. Kendi kendini iyileştirme numunesinde ikinci tekrar testi sonucunda elde edilen eğrinin eğiminin fazla olması, ilk durumda hasar oluşturulan bölgede 1.tekrar ile iyileşme görülmesi, ancak ikinci tekrarda yapıda iyileşme reaksiyonu gerçekleşmemesine rağmen onarılan bağların birbirine tutunarak uygulanan yüke bir miktar dayandığı şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.26. Kontrol ve kendi kendini iyileştirme numunelerinin esneklik modülü grafikleri.

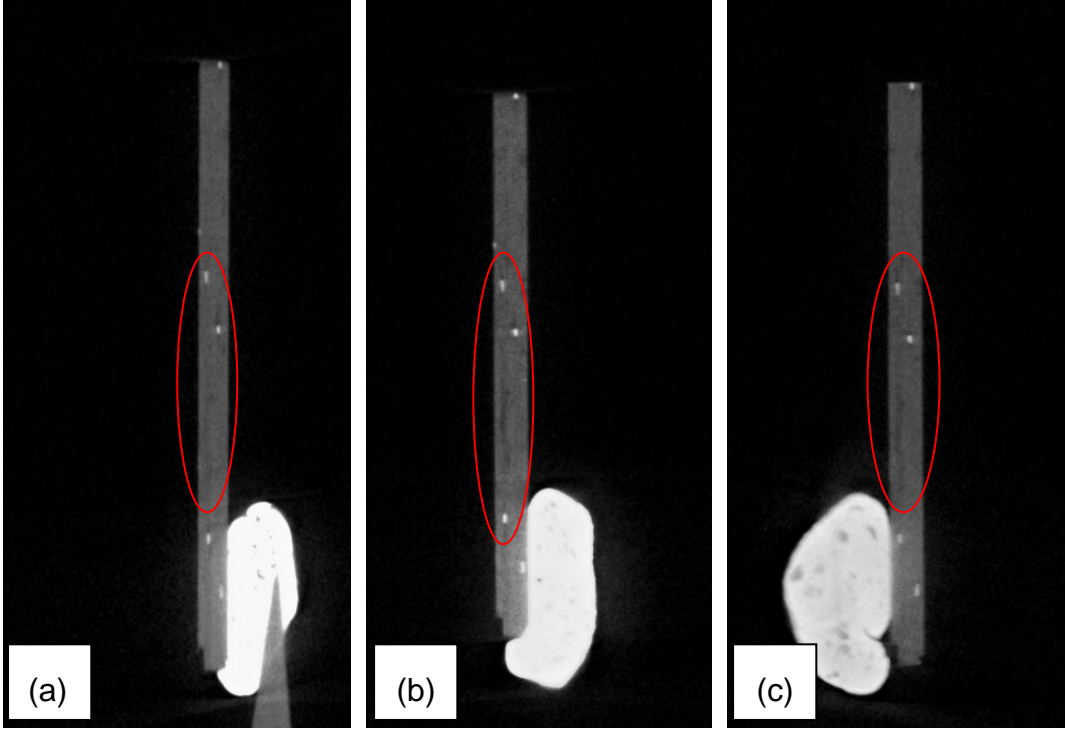
Kısa kiriş testinden sonra kopma noktalarından alınan değer ile her bir tekrar testi için Eşitlik 4.2 kullanılarak esneklik modülü hesaplanmıştır.

$$E = \frac{L^3 m}{4 b d^3} \quad (\text{Eşitlik 4.2})$$

Esneklik ya da bükülme modülü, gerilme/gerinim oranı veya malzemenin bükülmeye karşı koyma direnci olarak tanımlanabilir [73]. Kontrol ve kendi kendini iyileştirme numunelerinin esneklik modül değerlerindeki % değişim verileri Şekil 4.26'da sunulmuştur. Birinci tekrar testinden sonra Grubbs' katalizörü içeren numunelerin esneklik modülü kontrol numunelerine göre % 4.3 daha fazladır. Bu değer literatür verileri ile uyumludur [74].

X-ışını bilgisayarlı tomografi (CT) fiber takviyeli kompozitlerde oluşan hasar sonrası meydana gelen mikro çatlakları değerlendirmede etkili bir araçtır. CT analizi hasarın laminat kalınlığı boyunca nasıl dağıldığını ve bu dağılımın kendi kendini iyileştirme mekanizması ile nasıl etkilendiğini göstermektedir [75].

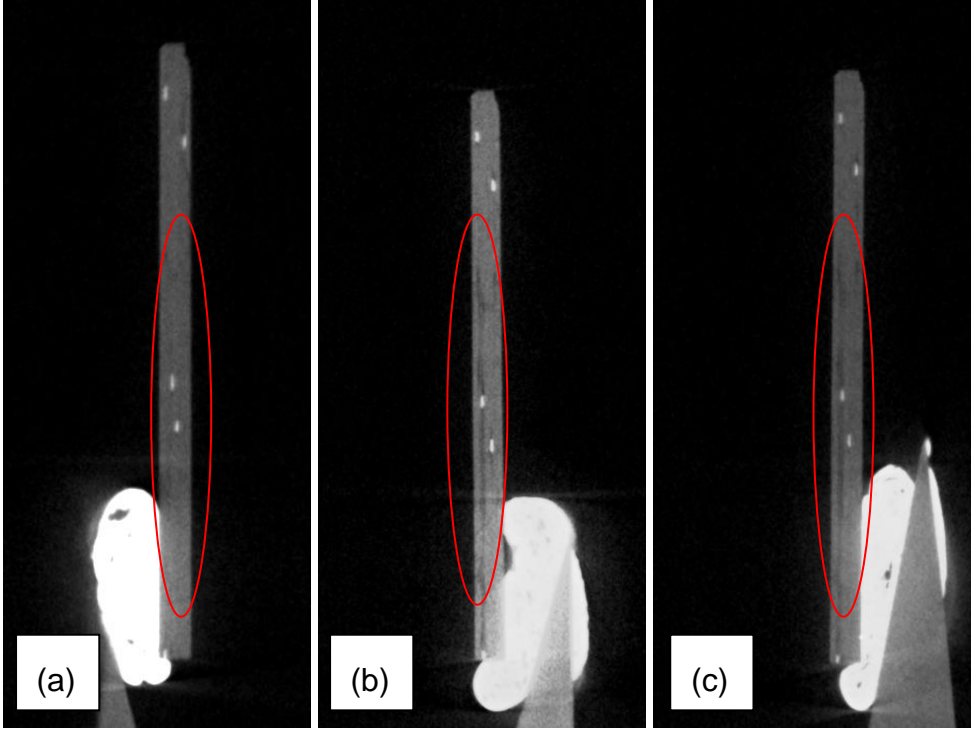
Üretilen 2 adet kendi kendini iyileştirebilen plaka ve 2 adet kontrol plakasından alınan toplam 4 adet numuneye CT analizi yapılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.27. Kendi kendini iyileştirme numunesinin (a) kısa kiriş testinden önceki (b) kısa kiriş testinden sonraki ve (c) kendi kendini iyileştirmeden sonraki CT görüntüleri.

Kompozit plakadan alınan numunenin bilgisayarlı tomografi analizi (CT) ilk olarak malzemede hasar oluşturulmadan önce yapılmıştır. Şekil 4.27 (a)'da malzemede bir çatlak olmadığı görülmektedir. Kısa kiriş testi ile numunede hasar oluşturulduktan sonra CT analizi tekrarlanmış ve Şekil 4.27 (b)'deki görüntü elde edilmiştir. Test sonrasında numune incelendiğinde göz ile görünür bir hasar tespit edilememiştir. Buradaki hasar matris içerisinde mikro seviyede bir hasardır. Kompozit numune oda koşullarında 24 saat bekletildikten sonra kendi kendine iyileşme olup olmadığını görebilmek için tekrar CT analizi yapılarak Şekil 4.27 (c)'deki görüntü alınmıştır. Şekil 4.27 (b) ve (c)'deki görüntüler incelendiğinde (c)'deki çatlak bölgesindeki yoğunluğun (b)'ye göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum malzemenin kendi kendini iyileştirebildiğini göstermektedir.

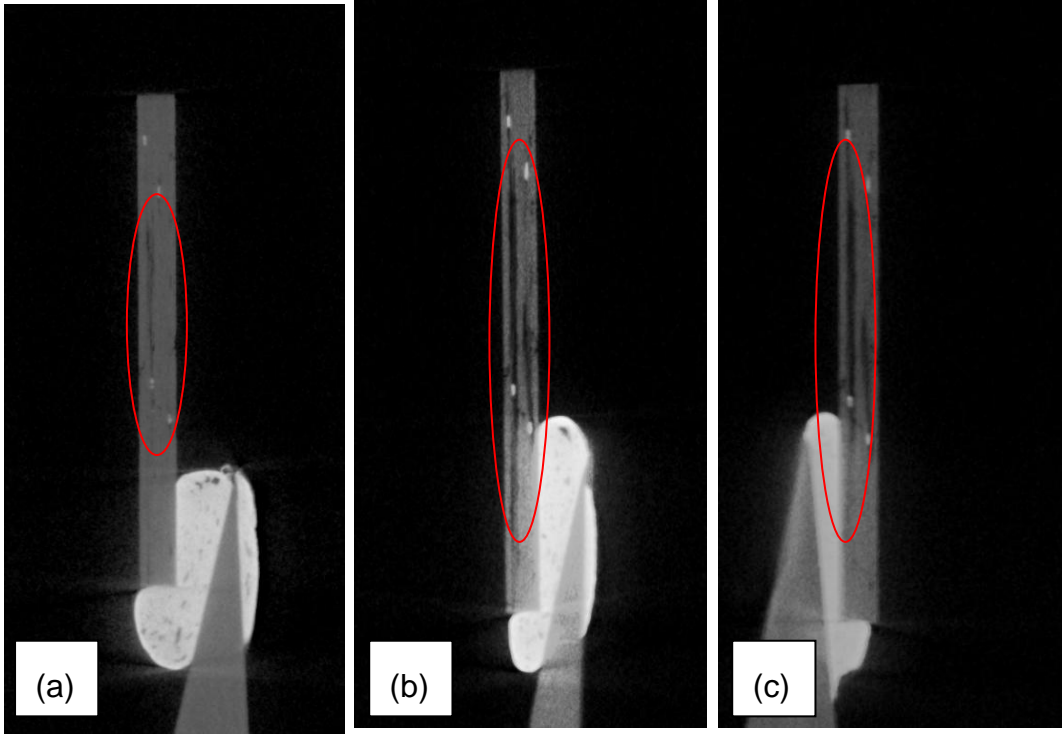
Kontrol numuneleri ile de CT analizi yapılarak sonuçlar kendi kendini iyileştirebilen kompozit numuneler ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.28. Bir diğerkendi kendini iyileştirme numunesinin (a) kısa kiriş testinden önceki (b) kısa kiriş testinden sonraki ve (c) kendi kendini iyileştirmeden sonraki CT görüntüleri.

Bir diğerkendi kendini onarabilen plakadan alınan örnek CT analizi ile incelenerek Şekil 4.28'deki görüntüler elde edilmiştir. İlk durumda kompozitte herhangi bir hasar tespit edilmemiştir. Kısa kiriş testi sonrası malzemenin kumaş katmanlarını tutan misinalarında çatlak oluştuğu görülmüştür. Örneğin çatlak oluşan kısımdaki nanofiberden salınan DCPD ve matris içerisinde bulunan Grubbs' katalizörünün halka açılımı metatez reaksiyonu sonucu iyileşme görülen bölgeler Şekil 4.28 (c)'de verilmiştir.

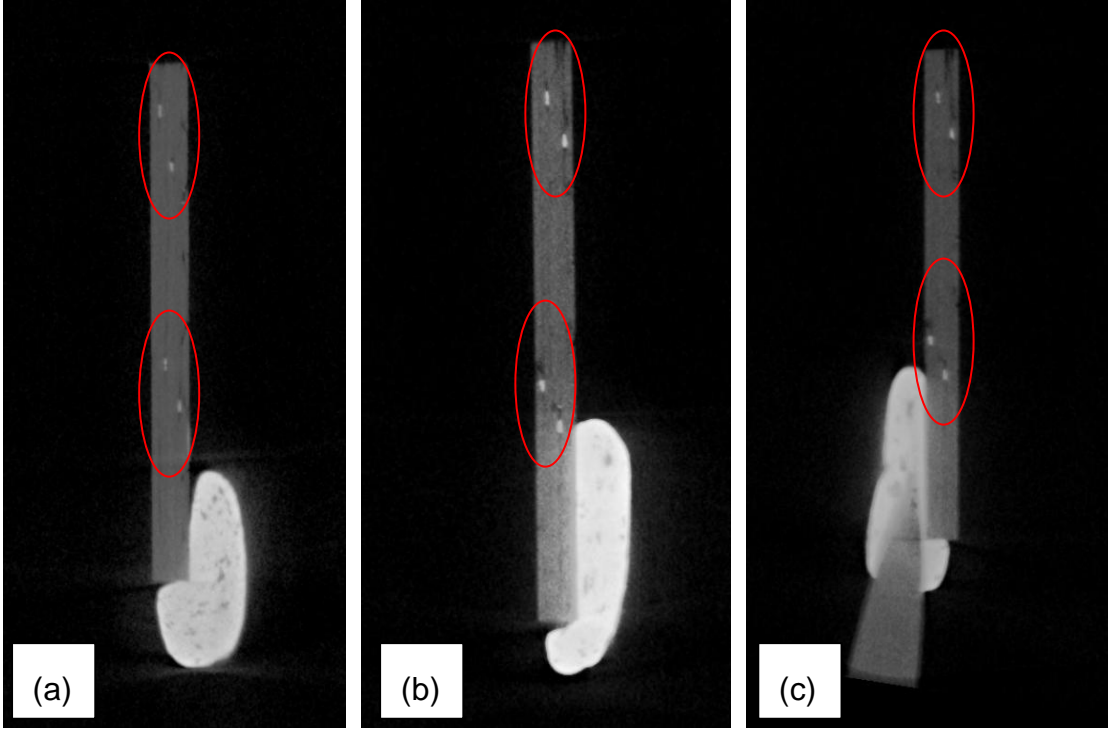
Kompozit yapıdaki fiber katmanlarını tutan misina bölgelerinde oluşan hasarın neredeyse tamamının iyileştiği, matristeki hasarın da yapı tarafından kendi kendine onarımının gerçekleştiği CT analizindeki kontrast farkından görülebilmektedir.



Şekil 4.29. Kontrol numunesinin (a) kısa kiriş testinden önceki (b) kısa kiriş testinden sonraki ve (c) kendi kendini iyileştirmeden sonraki CT görüntüleri.

Kontrol numunesinin CT analizinde Şekil 4.29 (a)'da malzemede üretimden kaynaklanan bir boşluk olduğu görülmektedir. Kısa kiriş testinden sonra malzemede boşluğun ilerlediği, derinleştiği ve farklı yerlerde de çatlak oluştuğu Şekil 4.29 (b)'de görülmektedir. Malzemede oluşan hasarın sadece matriste değil fiber katmanları arasında olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.29 (c)'de malzemede oluşan hasarın iyileşmediği görülmektedir. Bunun sebebi hem kompozit yapının kendi kendini iyileştirme özelliğinin olmaması hem de malzemede çatlakın fiber katmanları arasında delaminasyona sebep olmasıdır.

Fiber katmanları arasında delaminasyona sebep olan çatlakın onarımının mümkün olmaması ve hasarın büyük olması nedeniyle kontrol numunesindeki onarımın kendi kendini iyileştirebilen numune ile karşılaştırılması net olarak yapılamamıştır.



Şekil 4.30. Bir diğ er kontrol numunesinin (a) numunesinin (a) kısa kiriş testinden önceki (b) kısa kiriş testinden sonraki ve (c) kendi kendini iyileştirmeden sonraki CT görüntüleri.

Kontrol plakasından alınan bir diğ er numunede CT analizinde görülen mikro çatlaklar Şekil 4.30 (b)'de verilmiştir. Malzemede ilk durumda herhangi bir çatlak veya boşluk görünmezken kısa kiriş testi sonrası malzemenin özellikle fiber katmanları tutan misina bölgelerinde oluşan çatlaklar Şekil 4.30 (b)'de görülmektedir. Tekrarlanan CT analizi sonrasında kontrol numunesinde oluşan mikro düzeydeki çatlakların onarılamadığı görülmüştür. Ortamda Grubbs' katalizörünün olmaması kendi kendine iyileşme için gerekli olan halka açılımı metatez reaksiyonunun gerçekleşmemesine neden olduğu için yapıda iyileşme görülmemiştir.

Bütün sonuçlar karşılaştırıldığında kompozit yapıdaki hasarın genellikle fiber katmanlarını tutan misina bölgelerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu bölgede oluşan çatlak sonrası nanofiber içerisindeki DCPD matris ortamına salınmakta ve matristeki Grubbs' katalizörü ile birleşerek halka açılımı metatez reaksiyonu ile oluşan çatlak kendi kendine iyileşebilmektedir. Bu durum kendi kendini onarabilen kompozit numuneler üzerinde yapılan CT analizi ile kanıtlanmıştır. Diğ er yandan Grubbs' katalizörü bulunmayan kontrol numunelerinde herhangi bir iyileşme olmadığı yine CT analizi sonucu elde edilen görüntülerden anlaşılabilir.

5. GENEL SONUÇLAR

Sunulan tez çalışmasında kendi kendini iyileştirebilen benzoksazin esaslı nanokompozit malzemelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kompozit yapıdaki kumaş diziliminin yapı üzerindeki dayanıma etkisini göstermek için çekme testleri yapılarak kumaş dizilim yönü belirlenmiştir. Daha sonra eş eksenli elektroğirme ile karbon kumaş üzerine eğirilen PAN/DCPD kabuk/çekirdek yapısına sahip nanofiberler ile Grubbs' katalizörü içeren ve içermeyen kompozit plakalar üretilmiştir. Bu plakalardan alınan numunelere kısa kiriş testi uygulanarak numunelerin kesme mukavemet değeri değişimlerinden kendi kendini iyileştirebilme oranları hesaplanmıştır. Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- ✓ Çalışma kapsamında ilk olarak benzoksazin reçinesinin TGA ve DSC analizleri yapılarak malzeme karakterizasyon işlemleri tamamlanmıştır. Bu sayede benzoksazin reçinesinin kürleşme profili belirlenmiştir.
- ✓ El yatırma yöntemiyle üretilen farklı kumaş dizilimine sahip 3 kompozit plakadan ASTM 3039 standardına uygun olarak kesilen numunelere 0° ve 90° yönünde çekme testi yapılarak 0° yönündeki çekme mukavemet değeri 860.0±49.6 MPa ve 90° yönündeki çekme mukavemet değeri 568.0±18.7 MPa olan 2.kompozit ile üretilere devam edilmiştir.
- ✓ Üretilen kompozit plakalardan ve reçineden alınan numuneler ile TGA analizi yapılarak kompozit yapı içerisindeki kumaş/reçine oranı 70/30 olarak belirlenmiş ve hesaplanan 60/40 kumaş/reçine oranı ile karşılaştırılmıştır.
- ✓ Kompozit plaka numunelere SEM analizi yapılarak yapı içerisindeki reçine/kumaş dağılımı görüntülenmiştir. Bu görüntülerden yola çıkarak el yatırma yönteminin dezavantajlarını ortadan kaldırmak için daha sonra yapılan üretimlerde dizilen kumaşlar vakum yöntemiyle ıslatılmıştır.
- ✓ Eş eksenli elektroğirme ile farklı akış hızlarında PAN/DCPD çözeltileri ile eğirme işlemleri yapılarak alınan numuneler optik mikroskopta incelenmiştir.
- ✓ DCPD çözeltilisinin içerisine koyulan Rhodamine 6G floresan boyası ile farklı akışlarda eş eksenli elektroğirme işlemi yapılarak numuneler incelenmiş ve çekirdek/kabuk yapısı görüntülenmiştir.

- ✓ Farklı akış hızlarındaki çekirdek/kabuk yapısına sahip nanofiber örneklerin SEM analizi ile ortalama çap tayini yapılmıştır.
- ✓ Optik mikroskoptaki incelemeler ve SEM analizinden elde edilen görüntülerden yola çıkılarak kabuk/çekirdek çözeltilerinin 1.5 mL/sa -1.5 mL/sa eşit akış hızında 18 kV güç ve 25 cm uzaklık mesafesi ile gönderilmesine karar verilmiştir.
- ✓ Elde edilen nanofiber yapıların TEM analizi ile kabuk/çekirdek yapısı net bir şekilde görüntülenmiştir.
- ✓ Eş eksenli elektroğirme parametreleri belirlendikten sonra karbon kumaş üzerine elektroğirme işlemi gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Üretilen nanofiberlerin FTIR analizi yapılmıştır. FTIR sonuçlarına göre nanofiber yapı içerisindeki DCPD piki görüntülenmeye çalışılmıştır, ancak DCPD yapı içerisinde gömülü olduğu için PAN ve çözücü DMF'nin belirgin pikleri görünürken DCPD'nin belirgin pikleri görüntülenememiştir.
- ✓ Üretilen nanofiberlerin TGA analizi yapılarak DCPD içeren nanofiber ile PAN nanofiberlerin bozunma grafikleri karşılaştırılmış ve yapıdaki DCPD içeriğinin ağırlıkça %10 olduğu bulunmuştur.
- ✓ Nanofiber kaplı karbon kumaşlar 0°/90°/0°/90°/0° yönünde dizilerek kompozit plakalar üretilmiştir.
- ✓ Üretilen plakaların iki tanesine Grubbs' katalizörü eklenerek yapıya kendi kendini iyileştirebilme özelliği kazandırılmıştır. Diğer iki tanesine ise eklenmeyerek kontrol grubu oluşturulmuştur.
- ✓ Kontrol ve kendi kendini iyileştirebilen kompozit plakalardan alınan numuneler üzerinde kısa kiriş testi ile çatlak oluşturulmuştur. Daha sonra test tekrarlanarak kendi kendine iyileşme olup olmadığı, malzemenin kesme mukavemetindeki değişim oranına bakılarak değerlendirilmiştir. Grubbs' katalizörü içeren numunelerde kesme mukavemet değeri ilk test ve ikinci testten sonra sırasıyla, 15.0 MPa ve 14.7 MPa bulunmuştur. Aynı durumun Grubbs' katalizörü içermeyen kontrol numunelerinde görülmemesi Grubbs' katalizörü içeren kompozit yapının kendi kendini iyileştirebildiğini göstermektedir.
- ✓ Kendi kendine iyileşme mekanizmasının tekrarlanabilirliğinin belirlenebilmesi için ilk durumda hasar oluşturulan kompozit numuneler üç defa daha kısa kiriş testi yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.
- ✓ Tekrar testleri sonucunda kontrol numunelerinde ikinci tekrardan sonra delaminasyon görülmüş ve elde edilen grafikte kırılma noktası belirlenememiştir.

Kendi kendini iyileştirme numunelerinde herhangi bir delaminasyon görülmemiş ve kırılma noktası grafik üzerinde belirlenebilmiştir. Ancak elde edilen eğrinin eğiminin değişmesi malzemenin ilk tekrardaki kadar iyileşmediğini, sadece yapının tam olarak hasar görmediğini göstermektedir.

- ✓ Kısa kırıntı testleri ile paralel olarak kontrol ve kendi kendini iyileştirme numunelerine testten önce ve sonra CT analizi yapılarak yapıdaki çatlak görüntülenmiştir. Bu görüntülerden yola çıkarak kontrol numunelerinde herhangi bir iyileşmenin olmadığı ancak kendi kendini iyileştirebilen numunelerde kendi kendine iyileşmenin gerçekleşerek çatlak bölgesinin ilk duruma göre onarıldığı tespit edilmiştir.

Sunulan tez çalışmasında yukarıda açıklanan tüm analiz verileri incelendiğinde Grubbs' katalizörü içeren kompozit plakalarda oluşan mikro çatlakların kendi kendini iyileştirebildiği bunun yanında Grubbs' katalizörü içermeyen kontrol numunelerinde iyileşmenin gerçekleşmediği belirlenmiştir. Gelecekteki çalışmalar için, kullanıldığı yer ve maruz kaldığı çevre şartları sebebiyle çatlak oluşumu meydana gelebilecek yapısal parçaların, benzoksazin reçinesi ile kompozit üretim denemelerinin yapılması ve daha sonrasında Grubbs' katalizörü ile yapıya kendi kendini iyileştirebilme davranışının kazandırılması önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] C. Ogonna, D. Li, M. Lin, K. B. Katnam, V. K. Thakur, H.Y. Nezhad and P. Daniel, *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing*, 115 (2008) 88–103.
- [2] S. R. White, M. M. Caruso, and J. S. Moore, *MRS Bulletin.*, 33 (2008) 766–769.
- [3] J. Seyyed Monfared Zanjani, B. Saner Okan, C. Yilmaz, Y. Menciloglu, and M. Yildiz, *Composite Part A Applied Science and Manufacturing*, 99, (2017) 221–232.
- [4] K. Urdl, A. Kandelbauer, W. Kern, U. Müller, M. Thebault, and E. Zikulnig-Rusch, *Progress in Organic Coatings*, 104 (2017) 232–249.
- [5] H. Fischer, *Natural Science*, 02 (2010) 873–901.
- [6] L. Guadagno et al., *Composite Part B Engineering*, 42 (2011) 296–301.
- [7] M. Jawaid, M. Thariq and N. Saba, *Failure Analysis in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Woodhead, Chapter 5, 2019.
- [8] X. Pei, K. Friedrich, *Friction of Wear of Polymer Composite*, Elsevier, Vol. 1, North Holland, Chapter 1, (1986) 1–6.
- [9] R. Rahman and S. Zhafer Firdaus Syed Putra, *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites Fibre-Reinforced Composite and Hybrid Composite*, Woodhead, Chapter 5, (2019) 81-102.
- [10] S. Mazumdar, D. Karthikeyan, D. Pichler, M. Benevento, R. Frassine, *State of the Composites Industry Report for 2017*, <http://compositesmanufacturingmagazine.com/2017/01/composites-industry-report-2017/5/> (Erişim tarihi: 2 Ocak 2017).
- [11] D. Cripps, *Resin Types*, <https://netcomposites.com/guide-tools/guide/resin-systems/resin-types/> (Erişim tarihi: 24 Ocak 2019).
- [12] Á. Pomázi and A. Toldy, *Coatings*, 9, (2019) 173.
- [13] E. Pişkin, *Polimerler II*, PAGEC Yayınları, İstanbul, 1999.
- [14] J. A. Brydson, *Plastic Materials*, Elsevier, Vol. 7, Chapter 23, (1957) 635-667.
- [15] Anonim, *Phenolic Resins*, <https://altairenligheten.com/in-depth/composite-resins/> (Erişim tarihi: 7 Mart 2016).
- [16] M. R. Kessler, *Wiley Encyclopedia of Composite*, Elsevier, Second Edition, (2012) 1-15.
- [17] S. J. Park and M. K. Seo, *Interface Science and Composite*, Vol. 18, Chapter 6, (2011) 431-499.
- [18] R. J. Iredale, C. Ward, and I. Hamerton, *Progress in Polymer Science*, 69 (2017) 1–21.
- [19] F. Huang, F. Huang, Y. Zhou, and L. Du, *Polymer Journal*, 42 (2010) 261–267.
- [20] H. Ishida, T. Agag, *Handbook of Benzoxazine Resins*, Elsevier B.V., Chapter 1, (2011) 3-81.
- [21] T. Takeichi, T. Kawauchi, and T. Agag, *Polymer Journal* 40 (2008) 1121–1131.

- [22] R. Tietze and M. Chaudhari, Handbook of Benzoxazine Resins, Elsevier B.V., Chapter 3 (2011) 595-604.
- [23] Huntsman, Araldite® Benzoxazine Thermoset Resins, https://www.huntsman.com/advanced_materials/Media%20Library/a_MCED5570E284BD76EE040EBCD2B6B7A1B/Technologies_MCEFD229CD3DE6332E040EBCD2B6B03F5/High%20Performance%20Com_MD0B8C54574EE7202E040EBCD2B6B43A5/Imides%20and%20Benzoxazi_MD0B9E14B14C1D11EE040EB CD2C6B713B/Benzoxazine_M112B6C8D2B8C37F3E0532C6BEBBCDB609/files/US%20Benzoxazine%20Brochure%202015.pdf.
- [24] C. Sawaryn, S. Kreiling, R. Schönfeld, K. Landfester, and A. Taden, Handbook of Benzoxazine Resins, Elsevier B.V., Chapter 35 (2011) 605–620.
- [25] G. Jeevi, S. K. Nayak, and M. Abdul Kader, Journal Adhesion Science and Technology, 33 (2019) 1–24.
- [26] S. K. Mazumdar, Composite Manufacturing Materials, Product and Process Engineering, CRC, Chapter 1, 2001
- [27] Cam Elyaf Sanayii A.Ş., CAM ELYAF CTP TEKNOLOJİSİ, http://www.kompozit.org.tr/wp-content/uploads/2018/11/CTP_Teknolojisi.pdf
- [28] Anonim, Fibre Orientation, <http://www.materials.unsw.edu.au/tutorials/online-tutorials/3-fibre-orientation>.
- [29] Anonim, Glass Fibers, https://www.wacker.com/cms/en/products/brands_3/vinnapas/move/nonwovens_1/glassfibers.jsp?country=TR&language=tr.
- [30] Anonim, Automated Dynamics, Types of Fiber Reinforcement, <http://www.automateddynamics.com/article/thermoplastic-composite-basics/types-of-fiber-reinforcement>.
- [31] DuPont, Kevlar, <http://www.dupont.com.tr/urunler-ve-hizmetler/elyaflar-kumaslar-ve-dokunmamis-malzemeler/iplikler/brands/kevlar.html>.
- [32] T. Kirkpatrick, Global Aramid Fiber Market 2019 | In-depth, Detailed Survey and Outlook Report 2014-2024, <https://gloaleducationmarket.com/2019/04/03/global-aramid-fiber-market-2019-in-depth-detailed-survey-and-outlook-report-2014-2024/> (Erişim tarihi: 3 Nisan 2019).
- [33] C. H. Zweben, P. Beaumont, Comprehensive Composite Materials, Secons Edition, Vol. 2, Elsevier, 2000.
- [34] T. Johnson, What Is Carbon Fiber?, <https://www.thoughtco.com/what-is-carbon-fiber-820397>.
- [35] D. Y. Wu, S. Meure, and D. Solomon, Progress in Polymer Science, 33 (2008) 479–522.
- [36] C. Dry and N. R. Sottos, Passive smart self-repair in polymer matrix composite materials, Smart Structure and Materials, 1-4 Şubat, Albuquerque-USA, 438–444, 1916.
- [37] H. Yılmaz Atay, L. Eral Doğan, and E. Çelik, Journal of Materials., (2013) 1–7.
- [38] K. S. Toohey, S. R. White, J. A. Lewis, and N. R. Sottos, Development of a Protocol for Microvascular Self-Healing, Proceedings of the First International Conferences on Self Healing Materials, 18-20 Nisan, Noordwijk aan Zee-

- Hollanda, 2007.
- [39] X. Liu, X. Sheng, J. K. Lee, and M. R. Kessler, *Macromolecular Materials and Engineering*, 294 (2009) 389–395.
- [40] M. Z. R. Khan, S. K. Srivastava, and M. K. Gupta, *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 37 (2018) 1435–1455.
- [41] M. Başbudak, A. Akar, *Termoset Plastikler*, İstanbul Sanayi Odası, 2003.
- [42] VAC AERO INTERNATIONAL, *Vacuum Systems for Composite Manufacturing*, <https://vacaero.com/information-resources/vac-aero-training/180484-vacuum-systems-for-composite-manufacturing.html>, (13 Kasım 2018).
- [43] A. Enşici, *Polimer esaslı kompozit malzemeler ve ürün tasarımlarında kullanımları raporu*, <http://www.turkcadcam.net/rapor/kompozit-malzemeler/>.
- [44] A. Akdoğan Eker, *Plastik matrisli kompozitler*, <https://docplayer.biz.tr/32390798-Plastik-matrisli-kompozitler-prof-dr-aysegul-akdogan-eker.html>.
- [45] Anonim, *Kompozit Üretim Yöntemleri*, http://kisi.deu.edu.tr//cesim.atas/kompozit/4_Uretim_Yontemleri.pdf.
- [46] P. Köyman Çağar, A. Doğu, H. E. Yalkın. *Polimer matrisli kompozit malzemelerin vakum infüzyon yöntemi ile üretimi ve ürünlerin tahribatsız muayenesi*, VI. Ulusal Havacılık ve Uzay Konferansı, 28-30 Eylül 2016, UHUK, Kocaeli, 2016, p. 1–8.
- [47] C. Schiffahrt, E. Fauster, and R. Schledjewski, *Advanced Manufacturing: Polymer and Composite Science*, 3 (2017) 148–158.
- [48] S. Çakmak, *Kemik Doku Onarımı için Hidroksiapatit/Petit Amfifil Bazlı Nanokompozit Doku İskelelerinin Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2015.
- [49] T. J. Sill, H. A. von Recu, *Biomaterials*, 29 (2008) 1989–2006.
- [50] Š. Zupančič, *Acta Pharmaceutica*, 69, (2019) 131–153.
- [51] H. H. Huang, C. L. He, H. S. Wang, and X. M. Mo, *Journal Biomedical Materials Research-Part A*, 90 (2009) 1243–1251.
- [52] F. Li, Y. Zhao, and Y. Song, *Nanofibers*, Chapter 22, 2010.
- [53] M. W. Lee, S. An, C. Lee, M. Liou, A. L. Yarin, and S. S. Yoon, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 7045–7053.
- [54] Y. Nikishkov, L. Airoidi, and A. Makeev, *Composite Science and Technology*, 89 (2013) 89–97.
- [55] L. Zhang et al., *Polymer Testing*, 69 (2018) 214–218.
- [56] R. M. R. Wellen and E. L. Canedo, *Polymer Testing*, 40 (2014) 33–38.
- [57] R. L. Blaine and H. E. Kissinger, *Thermochimica Acta*, 540 (2012) 1–6.
- [58] K. Hemvichian and H. Ishida, *Polymer*, 43 (2002) 4391–4402.
- [59] H. Rydarowski and M. Koziol, *Journal of Composite Material*, 49 (2015) 573–586.
- [60] R. Taktak, N. Guermazi, and T. Kossentini Kallel, *International Journal of*

- Advanced Manufacturing Technology, 92 (2017) 1741–1749.
- [61] M. Fan and F. Fu, *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*, Woodhead, 2016.
- [62] X. Han, B. Cheng, Y. Li, Z. Huang, and C. Huang, *Fibers and Polymers*, 16 (2015) 2237–2243.
- [63] M. Sakai, T. Ohmori, M. Fuji, Two-color picosecond time -resolved infrared super-resolution microscopy, *Proceedings of the 3rd International Nanophotonics Symposium Handai, 6-8 Temmuz 2006, Osaka, 2006*, p. 192.
- [64] T. J. Mitchell and M. W. Keller, *Polymer International*, 62 (2013) 860–866.
- [65] M. Maleki, M. Latifi, M. Amani-Tehran, *Polymer Engineering and Science*, 53 (2013) 1770–1779.
- [66] R. E. Neisiany, S. N. Khorasani, J. Kong Yoong Lee, and S. Ramakrishna, *RSC Advances*, 6 (2016) 70056–70063.
- [67] A. Sharma, S. Kaur, C. G. Mahajan, S. K. Tripathi, and G. S. S. Saini, *Molecular Physics*, 105 (2017) 117–123.
- [68] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, *Journal of Applied Polymer Science*, 110 (2008) 2413–2453.
- [69] A. Guadagno, L.;Raimondo, M.;Naddeo, C.;Longo, P.;Moriconda, *Polymer Engineering Science*, 54 (2013) 777-784.
- [70] G. Williams, R. Trask, and I. Bond, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38 (2007) 1525–1532.
- [71] Y. C. Yuan, T. Yin, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, *Express Polymer Letters*, 2 (2008) 238–250.
- [72] Y. Heo, M. H. Malakooti, and H. A. Sodano, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (2016) 17403–17411.
- [73] A. E. Campo, *Selection of Polymeric Materials*, First Edition, William Andrew, Chapter 2, 2008.
- [74] R. E. Neisiany, J. K. Y. Lee, S. N. Khorasani, and S. Ramakrishna, *Polymer Testing*, 62 (2017) 79–87.
- [75] G. P. McCombe, J. Rouse, R. S. Trask, P. J. Withers, and I. P. Bond, *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43 (2012) 613–620.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 23/09/2019..

Tez Başlığı / Konusu: Kendi Kendini Onarabilen Polibenzoksazin Esaslı Nanokompozit Malzemelerin Geliştirilmesi

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 79 sayfalık kısmına ilişkin, 19/09/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 6 'dır.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dahil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Adı Soyadı: Setenay ÜNÇE
Öğrenci No: N16124960
Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Programı: Kimya Mühendisliği
Statüsü: Y.Lisans Doktora Bütünleşik Dr.

Tarih ve İmza

23.09.2019

Setenay ÜNÇE

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Menemşe Gümüşderelioğlu
Menemşe G.

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı Setenay Ünçe
Doğum Yeri İstanbul
Medeni Hali Bekar
E-posta setenayunce@gmail.com
Adresi Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,
Beytepe, Çankaya, Ankara

Eğitim

Lisans Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2016)
Yüksek Lisans Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2019)

Yabancı Dil ve Düzeyi İngilizce (iyi derecede)

İş Deneyimi

TÜBİTAK-SAGE Kompozit ve Polimerik Malzemeler Birimi Araştırmacı Görevi (2016-
devam ediyor)

Deneyim Alanları

Kompozit ve polimerik malzemeler, uygulamaları ve üretim yöntemleri, yapıştırıcılar ve uygulamaları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon Birimi tarafından desteklenen Lisansüstü Tez Projesi, Proje No: FYL-2018-18-17251, Kendi Kendini Onarabilen Polibenzoksazin/Epoksi Bazlı Nanokompozit Malzemelerin Geliştirilmesi

Tezden Üretilmiş Yayınlar

...