



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



EPOKSİ MATRİSİNE UYGUN CAM ELYAF ARA YÜZEY GELİŞTİRİLMESİ

YAREN KOCABİYİKCI AKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR

İSTANBUL, 2024



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



EPOKSİ MATRİSİNE UYGUN CAM ELYAF ARA YÜZEY GELİŞTİRİLMESİ

YAREN KOCABİYİKCI AKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Mustafa ÇAKIR

İSTANBUL, 2024

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması boyunca beni yönlendiren, destekleyen ve cesaretlendiren birçok kişiye minnettarlığımı sunmak istiyorum.

İlk olarak, tez danışmanım Doç. Dr. Mustafa Çakır'a içten teşekkürlerimi sunarım. Bana hem lisans eğitimim boyunca hem de yüksek lisans eğitimim ve bu araştırma projesinde rehberlik ederek, beni motive ederek ve değerli geri bildirimleriyle bilgi ve tecrübesini esirgmeden verdiği desteklerden dolayı minnettarım.

Hem manevi desteği ile her zaman yanımda olup beni destekleyerek bana güç veren ve bu süreçte başarılı olabilmem için motive eden hemde bir meslektaşım olarak bana tez çalışmalarında bilgi ve tecrübesi ile yardımcı olan sevgili eşim Tolga Aktaş'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Tez çalışmamın her aşamasında moral desteği sağlayan ailemin sabrı, anlayışı ve destekleri ile bu yolculukta başarılı olmamı mümkün kıldıkları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bu çalışmanın tamamlanmasında katkıda bulunan tüm Şişecam'daki çalışma arkadaşlarıma ve meslektaşlarıma teşekkür ederim. Onların yardımseverlikleri ve motivasyonları benim için çok değerlidir.

Tez çalışmamın tamamlanmasına katkıda bulunan herkese teşekkür ederim.

Saygılarımla,

Mayıs, 2024

Yaren KOCABIYIKCI AKTAŞ

İÇİNDEKİLER

ÖZET	VI
ABSTRACT	VIII
SEMBOLLER	X
KISALTMALAR.....	XII
ŞEKİL LİSTESİ	XIV
TABLO LİSTESİ	XVIII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. KOMPOZİT MALZEMELER.....	2
1.2. MATRİS MALZEMELERİ	3
1.2.1. Metal Matrisli Kompozitler	4
1.2.2. Seramik Matrisli Kompozitler	4
1.2.3. Polimer Matrisli Kompozitler	4
1.2.3.1. Termoplastik Matrisler	4
1.2.3.2. Termoset Matrisler	5
Epoksi Reçineleri	5
1.3. TAKVİYE MALZEMELERİ.....	6
1.3.1. Karbon Elyaf	6
1.3.2. Aramid Elyaf	7
1.3.3. Doğal Elyaf lar.....	8
1.3.4. Boron Fiber	9
1.3.5. Cam Elyaf	9
1.3.5.1. Cam Elyaf Üretimi	11
1.3.5.2. Cam Elyaf Bağlayıcıları	14
Film Oluşturucular	17
Birleştirme Ajanları	18

Silan Birleştirme Ajanları	18
Poliüretanlar	20
İzosiyanatlar	21
Polioller	22
İzosiyanattan Poliüretan Eldesi	23
Silan ile Sonlandırılmış Poliüretan	24
Silan Sonlu Poliüretan Sentezinin Adımları	26
Poliüretan Oluşumu	26
Uç Kapama	26
1.4. KOMPOZİT ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	29
1.4.1. Vakum İnfüzyon.....	30
2. MATERYAL VE YÖNTEM	32
2.1. ÇALIşMADA KULLANILAN KİMYASALLAR	32
2.1.1. Etanol	32
2.1.2. Hidroklorik Asit	32
2.1.3. Gliserin	32
2.1.4. TDI (Toluen Diizosiyanat).....	33
2.1.5. Toluen.....	33
2.1.6. N,N-Dimethylformamide	34
2.1.7. Aminopropiltrietoksisilan (APTES)	34
2.1.8. Dibütil Dilaurat (DBTDL).....	34
2.1.9. Epoksi.....	35
2.2. ÇALIşMADA KULLANILAN TEST YÖNTEMLERİ VE CİHAZLARI.....	36
2.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR)	36
2.2.2. Diferansiyel Taraması Kalorimetre (DSC).....	37
2.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	38
2.2.4. Çekme Testi	38
2.2.5. Eğme Testi	39

2.2.6.	Tabakalar Arası Kayma Mukavemeti (ILSS)	39
2.2.7.	Taramalı Elektron Mikroskopisi- Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (SEM-EDS)	40
2.2.8.	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	41
2.3.	ÇALIŞMADA KULLANILAN DİĞER CİHAZLAR	42
2.3.1.	Etüv	42
2.3.2.	Manyetik Karıştırıcı.....	42
2.3.3.	Analitik Terazî.....	43
2.3.4.	Çeker Ocak	43
2.3.5.	Püskürtme Cihazı.....	43
2.3.6.	Kül Fırını	44
2.4.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
2.4.1.	APTES İçermeyen Bağlayıcı	46
2.4.2.	APTES İçeren Bağlayıcılar	47
	1 mol APTES İçeren Bağlayıcı.....	47
	2 mol APTES İçeren Bağlayıcı.....	48
	3 mol APTES İçeren Bağlayıcı.....	49
2.5.	PÜSKÜRTME METHODU İLE ELYAF YÜZEYİNE UYGULAMA	51
2.6.	VAKUM İNFÜZYON METHODU İLE KOMPOZİT ÜRETİMİ	52
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	54
3.1.	ÇÖZELTİ HALDEKİ BAĞLAYICILARA YAPILAN TESTLER	54
3.1.1.	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) Sonuçları.....	54
3.1.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Sonuçları.....	56
3.1.3.	Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları.....	58
3.2.	TEK FİTİLLİ ELYAFLARA YAPILAN TESTLER	60
3.2.1.	FTIR-DRIFT Sonuçları.....	61
3.2.2.	Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) İncelemeleri	64
3.2.3.	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) İncelemeleri	66
3.3.	MEKANİK TESTLER.....	69

3.3.1. Çekme Testi Sonuçları.....	70
3.3.2. 3 Nokta Eğme Testi Sonuçları.....	75
3.3.3. Tabakalar Arası Kayma Mukavemeti (ILSS) Sonuçları.....	80
3.4. ARAYÜZEY TEST SONUÇLARI	84
3.4.1. Kırık Yüzey SEM İncelemeleri.....	84
4. SONUÇLAR.....	98
4.1. ÖNERİLER.....	101
KAYNAKÇA.....	102

ÖZET

EPOKSİ MATRİSİNE UYGUN CAM ELYAF ARA YÜZEY GELİŞTİRİLMESİ

Cam elyaflar takviye malzemesi olarak hızla genişleyen kompozit endüstrisinde yüksek mukavemetleri, hafif olmaları, kimyasal ve ısı dirençleri, elektriksel yalıtım özelliği, uzun ömürlü kullanımları, fiyat/performans avantajları v.b. özelliklerinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır. Cam elyafların ve cam elyaf takviyeli kompozitlerin üretiminde en kritik bileşenlerden biri cam elyaf sizing malzemesidir. Cam elyaf sizing üretimi endüstride bushing adı verilen platin/rodyum alaşımından yapılmış bir dizi kanaldan eritilmiş camın inceltirilerek elyaflara dönüştürüldüğü sırada bir aplikatör yardımı ile camın yüzeyine ince bir organik malzemenin kaplanması ile gerçekleştirilir. Takviye cam elyafları için sizing formülasyonları bağlayıcı madde olarak organofonksiyonel silanlar ve film oluşturu maddeler içermektedirler.

Çalışmada farklı mol oranlarında silanlar ile sonlandırılmış poliüretanın sizing malzemesi olarak kullanılması ile kompozit üretimi ve karakterizasyonu ele alınmıştır. Epoksi matrisine uygun bir sizing materyali olarak çapraz bağlı hibrit poliüretan sentezi gerçekleştirilmiş olup, poliüretanın serbest haldeki izosiyanat grupları farklı mol oranlarında silanlar ile reaksiyona sokularak inorganik-organik hibrit malzemeler elde edilmiştir. Poliüretan sentezi; sıvı halde bulunan polar organik bir trihidroksi alkol olan üç fonksiyonel yapıya sahip olan gliserin (poliol) ile toluene diizosiyanat uygun çözücü ve gerekli koşullarda reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir. Sentez uygun çözücü seçilerek, uygun reaksiyon sıcaklığı ve süresinde gerçekleştirilmiştir. Uygun koşulların tespiti ile değişen mol oranlarındaki APTES (aminopropiltrietoksisilan) ile sonlandırılmış poliüretanlar sentezlenmiş olup püskürtme methodu ile cam elyafların yüzeyine

uygulanmış olup uygun sıcaklık ve sürede cam elyafların yüzeyinde poliüretan-APTES hibrit yapısının kürlenmesi sağlanmıştır. Elde edilen poliüretan-APTES hibrit yapılarının kimyasal yapısı, FTIR-ATR, DSC ve TGA ile incelenerek sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği doğrulanmıştır. Poliüretan-APTES ile yüzeyi kaplanmış elyaf numunelerinin yüzeylerindeki sizing'in varlığı SEM, AFM ve FTIR-DRIFT methodları ile karakterize edilerek yüzeydeki homojenitelerinin kontrolü sağlanmıştır. Ayrıca kumaş haldeki elyaflar ile epoksi matrisinden vakum infüzyon methodu kullanılarak kompozit plakalar elde edilmiştir. Elde edilen kompozit plakalara çekme, eğme ve ILSS testleri yapılarak malzemenin mekanik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca çekme testi sonrası numunelerin kırık yüzeyleri SEM ile incelenerek sizing materyalinin arayüzeye etkisi gözlemlenmiştir. Tüm bu incelemeler sonucunda sizing olarak kullanılan poliüretan-APTES organik-inorganik hibrit malzemesinin cam elyaf ve epoksi arasında oluşturduğu arayüzeyin etkisi ve bu etkinin kompozitin mekanik özelliklere etkisi gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak çalışmada epoksi matrisine uygun cam elyaflar için sizing malzemesi üretilmiş olup karakterizasyonu kapsamlı şekilde ele alınmaktadır. Elde edilen veriler, sizing malzemesi olarak silanla sonlandırılmış poliüretan malzemesinin endüstriyel potansiyelini ve gelecekteki araştırmalarını desteklemektedir.

Mayıs, 2024

Yaren KOCABIYIKCI AKTAŞ

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF GLASS FIBER INTERFACE SUITABLE FOR EPOXY MATRIX

In the rapidly expanding composite industry, glass fibers are frequently utilized as reinforcement materials due to their high strength, lightweight nature, chemical and thermal resistance, electrical insulation properties, long-term durability, cost effectiveness, and other advantageous features. One of the most critical components in the production of glass fibers and glass fiber-reinforced composites is the glass fiber sizing material. The production of glass fiber sizing involves the application of a thin layer of organic material onto the surface of the glass while it is being converted into fibers by drawing molten glass through a series of channels made from a platinum/rhodium alloy, known as bushings, with the aid of an applicator. Sizing formulations for reinforcement glass fibers typically contain organofunctional silanes as coupling agents and film-forming agents.

This study addresses the synthesis and characterization of composites using polyurethane terminated with different mole ratios of silanes as the sizing material. Cross-linked hybrid polyurethane suitable for an epoxy matrix was synthesized, and the polyurethane's free isocyanate groups were reacted with silanes at different mole ratios to obtain inorganic-organic hybrid materials. The polyurethane synthesis involved the reaction of a liquid polar organic trihydroxy alcohol, glycerol (polyol), with toluene diisocyanate in an appropriate solvent and under the necessary conditions. The synthesis was carried out using a selected solvent, appropriate reaction temperature, and duration. Polyurethanes terminated with APTES (aminopropyltriethoxysilane) at varying mole ratios were synthesized, applied to the surface of glass fibers using a spray method, and cured on the

surface of the glass fibers at an appropriate temperature and duration. The chemical structure of the obtained polyurethane-APTES hybrid structures was confirmed by FTIR-ATR, DSC, and TGA analysis, demonstrating the successful synthesis. The presence of sizing on the surfaces of the fiber samples coated with polyurethane-APTES was characterized using SEM, AFM, and FTIR-DRIFT methods to ensure the homogeneity of the sizing on the surface. Additionally, composite plates were obtained by using vacuum infusion method with fabric fibers and epoxy matrix. The mechanical properties of the obtained composite plates were investigated through tensile, flexural, and ILSS tests. Furthermore, the fractured surfaces of the samples after tensile testing were examined by SEM to observe the effect of the sizing material on the interface. Through these analyses, the study observed the influence of the polyurethane-APTES organic-inorganic hybrid material used as sizing on the interface between glass fibers and epoxy, as well as its effect on the mechanical properties of the composite.

In conclusion, the study produced sizing material for glass fibers suitable for epoxy matrix and comprehensively characterized it. The obtained data support the industrial potential of silane terminated polyurethane as a sizing material and provide insights for future research.

Mayıs, 2024

Yaren KOCABIYIKCI AKTAŞ

SEMBOLLER

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
μm	: Mikrometre
BO_3	: Borik asit
$-\text{C}=\text{O}$	: Ester
$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	: Epoksi
$\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{Sn}$	: Dibütil Dilaurat
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	: Etanol
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	: N,N-Dimethylformamide
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	: Gliserin
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	: Toluen
$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$	: Toluen Diizosiyanat
$-\text{CH}_2$	: Etil grubu
$-\text{CH}_3$	: Metil grubu
cm	: santimetre
CO	: Karbonmonoksit
COOH	: Karboksilik asit
E_{mod}	: Elastik modülü
F_{max}	: Maksimum kuvvet
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	: APTES
HCl	: Hidroklorik Asit
mm	: milimetre
MPa	: Megapaskal

N	: Newton
NCO	: İzosiyanat
-NH	: Üretan ve/veya silan bağları
nm	: nanometre
-OH	: Alkol
R*	: Organofonksiyonel Grup
Si-O-Si	: Siloksan
X*	: Hidrolize Olabilen Grup
$\tau_{\max}$	: Katmanlar arası maksimum kesme (kayma) dayanımı

KISALTMALAR

A0	: Silan bulunmayan poliüretan sizing numune
A1	: 1 mol silan ile tepkimeye girmiş poliüretan sizing numune
A2	: 2 mol silan ile tepkimeye girmiş poliüretan sizing numune
A3	: 3 mol silan ile tepkimeye girmiş poliüretan sizing numune
AE	: Yüzeyi sadece silan ile kaplanmış numune
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
APTES	: 3-(aminopropyl)trioksisilan
APTMS	: 3-(aminopropyl)trimetoksisilan
BEC	: Backscatter modu
DBTDL	: Dibütil Dilaurat
DGABA	: Bisfenol A diglisidil eter
DIN	: Alman Standardizasyon Enstitüsü
DMF	: N,N-Dimethylformamide
DMPA	: Dimetil Propionik Asit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
EN	: European Norm
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi
FTIR-ATR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi – Attenuated total reflectance
FTIR-DRIFT	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi – Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy

GFRP	: Cam elyaf takviyeli polimer
GPTMS	: 3-(glikopropil)trimetoksisilan
ILSS	: Interlaminar shear strength
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı
MDI	: Metilen difenil diizosiyanat
MPTMS	: 3-(Merkaptopropil)trimetoksisilan
PAN	: Poliakrilonitril
RTM	: Reçine enjeksiyon kalıplama
S0	: Sizing içermeyen numune
SEI	: Secunder elekton modu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SMC/BMC	: Sıcak pres kalıplama
SPUR	: Silanla sonlandırılmış poliüretan
TDI	: Toluene diizosiyanat
Tex	: Fitildeki elyaf sayısı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
VIP	: Vakum infüzyon prosesi
VOC	: Uçucu organik bileşik
VTES	: Viniltrietoksisilan

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Bisfenol-A'nın epiklorohidrin ile reaksiyonuyla oluşan Bisfenol-A (DGEBA) diglisidil eter.

Şekil 1.2. Cam elyaf üretim hattının şeması.

Şekil 1.3. Cam elyaf üretim hattında kullanılan bushingler.

Şekil 1.4. Cam elyaf üretim hattındaki sizing aplikatörü ve elyaf yüzeyine bu bağlayıcının uygulanışının görseli [3].

Şekil 1.5. Sizing kaplanmış cam elyafların bir bobine sarılma işlemi.

Şekil 1.6. Silan bağlayıcı ajanın tipik formülü.

Şekil 1.7. Diizosiyanat ve diollerin reaksiyonu sonucu poliüretan sentezi.

Şekil 1.8. Toluen diizosiyanatın (TDI) kimyasal formülü.

Şekil 1.9. Metilen difenil diizosiyanatın (MDI) kimyasal formülü.

Şekil 1.10. Farklı çeşitlerde diizosiyanatların kimyasal formülleri.

Şekil 1.11. Poliester Poliöl'un kimyasal formülü.

Şekil 1.12. Polieter Poliöl'un kimyasal formülü.

Şekil 1.13. Polieter ve Poliesterden poliöl sentezi ve bu poliöl'un Diizosiyanat ile tepkimesi sonucu oluşan poliüretan sentezi.

Şekil 1.14. Diizosiyanat ile poliöl'un reaksiyonu sonucu oluşan poliüretan sentezi.

Şekil 1.15. SPUR'un sentezi.

Şekil 1.16. STPU'nun sentezi.

Şekil 1.17. İzosiyanatın yan reaksiyonları.

Şekil 1.18. Poliüretanın birleştirme reaksiyonu.

Şekil 1.19. Nemle sertleşebilen silanlanmış poliüretan.

Şekil 1.20. İzosiyanatla sonlandırılmış poliüretan prepolimerin primer amino silan ve aktif hidrojen bileşiği ile reaksiyonu.

Şekil 1.21. İzosiyanat silanlar kullanılarak SPUR sentezi.

Şekil 1.22. Vakum infüzyon methodunun şematize edilmiş hali.

Şekil 2.1. Etanol'ün Kimyasal Formülü.

Şekil 2.2. Hidroklorik asitin kimyasal formülü.

Şekil 2.3. Gliserinin kimyasal formülü.

Şekil 2.4. TDI'in kimyasal formülü.

Şekil 2.5. Toluen'in kimyasal formülü.

Şekil 2.6. DMF'in kimyasal formülü.

Şekil 2.7. APTES'in kimyasal formülü.

Şekil 2.8. APTES'in cam yüzey ile reaksiyonunun şematize edilmiş hali.

Şekil 2.9. DBTDL'in kimyasal formülü.

Şekil 2.10. Bisfenol A bazlı epoksi tepkimesi.

Şekil 2.11. FTIR-ATR cihazı.

Şekil 2.12. FTIR-DRIFT cihazı.

Şekil 2.13. DSC cihazı.

Şekil 2.14. TGA cihazı.

Şekil 2.15. Çekme, eğme, ILSS test cihazı.

Şekil 2.16. SEM cihazı.

Şekil 2.17. AFM cihazı.

Şekil 2.18. Etüv.

Şekil 2.19. Manyetik karıştırıcı.

Şekil 2.20. Hassas terazi.

Şekil 2.21. Çeker ocak.

Şekil 2.22. Kül fırını.

Şekil 2.23. Fitol ve kumaş haldeki cam elyaf.

Şekil 2.24. 1 mol gliserinin 3 mol TDI ile reaksiyonu.

Şekil 2.25. 1 mol gliserin ile 3 mol TDI'nın reaksiyonu sonucu oluşan poliüretan.

Şekil 2.26. Poliüretanın 1 mol APTES ile reaksiyonu.

Şekil 2.27. Poliüretanın 2 mol APTES ile reaksiyonu.

Şekil 2.28. Poliüretanın 3 mol APTES ile reaksiyonu.

Şekil 2.29. Püskürtme methodu ile sizing'in elyaf yüzeyine uygulanması.

Şekil 2.30. Vakum infüzyon methodu ile kompozit plaka üretim aşamaları.

Şekil 3.1. Çözelti haldeki A0 numunesinin FTIR-ATR spektrumu.

Şekil 3.2. Çözelti haldeki A1 numunesinin FTIR-ATR spektrumu.

Şekil 3.3. Çözelti haldeki A2 numunesinin FTIR-ATR spektrumu.

Şekil 3.4. Çözelti haldeki A3 numunesinin FTIR-ATR spektrumu.

Şekil 3.5. Çözelti haldeki A0 numunesinin DSC spektrumu.

Şekil 3.6. Çözelti haldeki A1 numunesinin DSC spektrumu.

Şekil 3.7. Çözelti haldeki A2 numunesinin DSC spektrumu.

Şekil 3.8. Çözelti haldeki A3 numunesinin DSC spektrumu.

Şekil 3.9. Çözelti haldeki A0 numunesinin TGA spektrumu.

Şekil 3.10. Çözelti haldeki A1 numunesinin TGA spektrumu.

Şekil 3.11. Çözelti haldeki A2 numunesinin TGA spektrumu.

Şekil 3.12. Çözelti haldeki A3 numunesinin TGA spektrumu.

Şekil 3.13. Sizing kaplanmamış (S0) elyaf numunesinin FTIR-DRIFT spektrumu.

Şekil 3.14. AE ile kaplanmış elyaf numunesinin FTIR-DRIFT spektrumu.

Şekil 3.15. A0 ile kaplanmış elyaf numunesinin FTIR-DRIFT spektrumu.

Şekil 3.16. A1 ile kaplanmış elyaf numunesinin FTIR-DRIFT spektrumu.

Şekil 3.17. A2 ile kaplanmış elyaf numunesinin FTIR-DRIFT spektrumu.

Şekil 3.18. A3 ile kaplanmış elyaf numunesinin FTIR-DRIFT spektrumu.

Şekil 3.19. Sizing kaplanmamış S0 numunesinin 1000X büyütme altında alınmış SEM görüntüsü (sol SEI ve sağ BEC modu ile).

Şekil 3.20. A0 ile kaplanmış elyaf numunesinin 1000X büyütme altında alınmış SEM görüntüsü (sol SEI ve sağ BEC modu ile).

Şekil 3.21. A1 ile kaplanmış elyaf numunesinin 1000X büyütme altında alınmış SEM görüntüsü (sol SEI ve sağ BEC modu ile).

Şekil 3.22. A2 ile kaplanmış elyaf numunesinin 1000X büyütme altında alınmış SEM görüntüsü (sol SEI ve sağ BEC modu ile).

Şekil 3.23. A3 ile kaplanmış elyaf numunesinin 1000X büyütme altında alınmış SEM görüntüsü (sol SEI ve sağ BEC modu ile).

Şekil 3.24. Sizing kaplanmamış S0 numunesinin $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik alanda tapping modu ile alınmış 2D ve 3D görüntüleri.

Şekil 3.25. A0 ile kaplanmış elyaf numunesinin $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik alanda tapping modu ile alınmış 2D ve 3D görüntüleri.

Şekil 3.26. A1 ile kaplanmış elyaf numunesinin $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik alanda tapping modu ile alınmış 2D ve 3D görüntüleri.

Şekil 3.27. A2 ile kaplanmış elyaf numunesinin $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik alanda tapping modu ile alınmış 2D ve 3D görüntüleri.

Şekil 3.28. A3 ile kaplanmış elyaf numunesinin $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik alanda tapping modu ile alınmış 2D ve 3D görüntüleri.

Şekil 3.29. Vakum infüzyon metodu ile hazırlanmış plakaların %cam oranları.

Şekil 3.30. Çekme testi öncesi ve sonrası numunenin fotoğrafı.

Şekil 3.31. S0 numunesinin çekme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.32. AE numunesinin çekme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.33. A0 numunesinin çekme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.34. A1 numunesinin çekme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.35. A2 numunesinin çekme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.36. A3 numunesinin çekme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.37. Plakaların karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri.

Şekil 3.38. Plakaların çekme dayanımı elastik modülüs değerleri.

Şekil 3.39. Eğme test numunesi.

Şekil 3.40. S0 numunesinin eğme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.41. AE numunesinin eğme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.42. A0 numunesinin eğme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.43. A1 numunesinin eğme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.44. A2 numunesinin eğme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.45. A3 numunesinin eğme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.46. Plakaların karşılaştırmalı eğme dayanımı değerleri.

Şekil 3.47. Plakaların eğme dayanımı elastik modülüs değerleri.

Şekil 3.48. ILSS test numunesi.

Şekil 3.49. S0 numunesinin ILSS kuvvet-deformasyon grafiği.

Şekil 3.50. AE numunesinin ILSS kuvvet-deformasyon grafiği.

Şekil 3.51. A0 numunesinin ILSS kuvvet-deformasyon grafiği.

Şekil 3.52. A1 numunesinin ILSS kuvvet-deformasyon grafiği.

Şekil 3.53. A2 numunesinin ILSS kuvvet-deformasyon grafiği.

Şekil 3.54. A3 numunesinin ILSS kuvvet-deformasyon grafiği.

Şekil 3.55. Plakaların karşılaştırması τ_{max} değerleri.

Şekil 3.56. Çekme testi sonrası 0° yönlendirilmiş S0 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1200X, 1500X ve 2500X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

Şekil 3.57. Çekme testi sonrası 90° yönlendirilmiş S0 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1000X ve 1800X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

Şekil 3.58. Çekme testi sonrası 0° yönlendirilmiş AE ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1200X, 1500X ve 2500X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

Şekil 3.59. Çekme testi sonrası 90° yönlendirilmiş AE ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1000X ve 1800X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

Şekil 3.60. Çekme testi sonrası 0° yönlendirilmiş A0 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1200X, 1500X ve 2500X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

Şekil 3.61. Çekme testi sonrası 90° yönlendirilmiş A0 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1000X ve 1800X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

Şekil 3.62. Çekme testi sonrası 0° yönlendirilmiş A1 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1200X, 1500X ve 2500X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

Şekil 3.63. Çekme testi sonrası 90° yönlendirilmiş A1 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1000X ve 1800X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

Şekil 3.64. Çekme testi sonrası 0° yönlendirilmiş A2 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1200X, 1500X ve 2500X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

Şekil 3.65. Çekme testi sonrası 90° yönlendirilmiş A2 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1000X ve 1800X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

Şekil 3.66. Çekme testi sonrası 0° yönlendirilmiş A3 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1200X, 1500X ve 2500X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

Şekil 3.67. Çekme testi sonrası 90° yönlendirilmiş A3 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1000X ve 1800X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Farklı elyaf sınıflarına ait fiziksel özellikler.

Tablo 1.2. Farklı elyaf sınıflarına ait cam elyafların hammadde yüzdeleri.

Tablo 1.3. Farklı cam fiberlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırılması.

Tablo 2.1. Tez çalışmaları kapsamında hazırlanmış numunelerin açıklamaları ve verilen kodlar.

Tablo 3.1. Cam elyafların $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik alanda tapping modu ile alınmış ortalama yüzey pürüzlülük ve ortalama karekök pürüzlülük değerleri.

Tablo 3.2. Numunelerin çekme gerilmesi değerleri.

Tablo 3.3. Numunelerin çekme testine ait elastik modülüs değerleri.

Tablo 3.4. Numunelerin eğme gerilmesi değerleri.

Tablo 3.5. Numunelerin eğme testine ait elastik modülüs değerleri.

Tablo 3.6. Numunelerin ILSS testine ait τ_{max} değerleri.

1. GİRİŞ

Kompozit malzemeler, farklı malzemelerin bir araya getirilmesiyle elde edilen ve genellikle daha üstün mekanik özelliklere sahip olan bir tür malzemedir. Özellikle fiber takviyeli kompozitler, uzun yıllardır mühendislik uygulamalarında başarıyla kullanılmıştır. Bu kompozitler, cam fiber takviyeli polimerik (GFRP) kompozitler gibi, endüstride yaygın olarak tercih edilir. Bu kompozitlerde kullanılan matrisler arasında organik, polyester, vinilester, fenolik ve epoksi reçineler bulunur. Kompozit malzemelerin mekanik davranışı, fiberin mukavemeti ve modülü, kimyasal kararlılık, matrisin mukavemeti ve fiber/matris arayüzü arasındaki bağlantıya bağlıdır. Uygun fiber kompozisyonları ve yönelimleri, istenen özelliklerin sağlanmasını sağlar.

Kompozitler, geniş bir endüstriyel kullanım alanına sahiptir. Denizcilik endüstrisi ve boru endüstrisinde kullanılan laminat cam fiber takviyeli kompozitler, yüksek dayanıklılık ve hafiflikleri nedeniyle tercih edilir. Ayrıca, uçak endüstrisinde de polimer matrisli kompozitler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kompozitlerin enerji Emilimi, titreşim ortamına maruz kaldıklarında önemli bir özellik olarak öne çıkar. Tribolojik uygulamalarda, kompozitlerin sürtünme performansı önemlidir ve dolgu maddelerinin eklenmesi bu performansı optimize edebilir. Örneğin, GFRP matrisli kompozitler, birçok tribolojik uygulamada kullanılır.

Son on yılda, kompozit malzemeler alanında hızlı ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu ilerlemeler, fiber-matris arayüzünün daha iyi anlaşılması ve üç boyutlu yapılarının daha derinlemesine incelenmesiyle gerçekleşmiştir. Arayüz bileşenleri ve etkileri daha iyi tanımlanmış ve bu sayede gelecekteki kompozit malzemelerin optimize edilmesine olanak sağlanmıştır [1,2].

Cam elyafı, hızla büyüyen elyaf takviyeli polimer kompozitler pazarında tercih edilen bir takviye malzemesidir. Bugün, cam elyafı ürünleri, kompozit endüstrisinde kullanılan takviye malzemelerinin %95'ten fazlasını oluşturur, çünkü performans/fiyat oranları oldukça çekicidir. Cam elyafı, nispeten düşük teknoloji bir kompozit takviyesi olarak algılansa da, üretimi malzeme bilimi alanında son derece karmaşık bir teknoloji gerektirir. Cam elyafı ve kompozitlerinin üretiminde, en kritik bileşenlerden biri elyaf sizingtir.

Sizing, üretim sırasında hemen hemen tüm sentetik elyaflara uygulanan ince bir yüzey kaplamasıdır. Bu, elyafı korumak ve işlem öncesi bir arada tutmak için tasarlanmıştır. Cam elyafı üretiminde, sizing'in ürünün karlılığı, işlenebilirliği ve performansı üzerinde büyük bir etkisi vardır. Doğru sizing formülasyonları olmadan, cam elyafının maliyet etkin bir şekilde üretilmesi mümkün olmazdı. Aynı şekilde, çoğu kompozit üretim işlemi, uygun boyutlandırılmış cam elyafı olmadan maliyet etkin bir şekilde çalıştırılmaz.

Cam elyafı oluşturulurken, erimiş camın ekstrüzyon ve inceltilmesi kullanılır. Bu süreçte, cam erimesi bir dizi düzenekten düşer ve hızla ince elyaflara dönüştürülür. Sizing, taze çekilmiş cam elyaflarına uygulanır. Sizing ile kaplanmış elyaflar daha sonra bir araya getirilerek birçok filamentli bir iplik haline getirilir.

Cam takviyeli polimer kompozitlerin işlenmesi ve performansı ile ilgili olarak, elyaf sizing'in önemi göz ardı edilemez. Ancak, bu alanda açıkça mevcut tanımlamalar genellikle oldukça genel niteliktedir. Sizing, kompozit endüstrisinin başarısı ve büyümesi için kritik bir öneme sahiptir. Bu nedenle, bu alandaki literatürdeki önemli makalelerin bir incelemesi yapılmalıdır [3].

1.1. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit malzemeler, kimyasal bileşenleri farklı birbiri içerisinde çözünmeyen iki veya daha fazla malzemenin, tek başına ne elyafın ne de matrisin gösteremeyeceği özellikleri makro, mikro veya nano seviyede birleştirilmesi sonucu bir kombinasyon oluşturularak kompoziti oluşturan malzemenin özelliklerinden daha üstün özelliklere sahip olmasıdır [4]. Kompozit malzemeler metaller ile karşılaştırılabilir derecede dayanıklılık ve sertlik özellik gösterebilirler ve buna ek olarak çok daha hafiftirler. Kompozitler hafiflik ve dayanıklılığa ek olarak birçok avantaj sağlamaktadır. Kompozitlerin bize sağladığı birkaç avantajdan bahsedecek olursak; mukavemeti artırır, yüksek rijitlik sağlar, korozyon dayanımı, tasarım esnekliği, yanmazlık veya ısıl dayanım örnek olarak gösterilebilir. Kompozitler bu üstün özellikleri sayesinde günümüzde birçok farklı alanlarda kullanılmaktadır [5].

Kompozitlerin Kullanım Alanları;

- Havacılık ve Uzay Sanayii

- Savunma Sanayii
- İnşaat Sektörü
- Otomotiv Sektörü
- Sağlık Sektörü
- Kimya

Elyaf takviyeli kompozitler, tüm mühendislik uygulamalarında onlarca yıldır başarıyla kullanılmaktadır. Cam elyaf takviyeli polimerik kompozitler, kompozit sektöründe en yaygın kullanılan kombinasyondur. Günümüzde polimer matrisli kompozit malzemeleri üretmek için çok farklı teknikler kullanılmaktadır [1].

Kompozit malzemeler temel olarak iki ana bileşenden meydana gelir. Bunlar matris ve fiberlerdir.

1.2. MATRİS MALZEMELERİ

Matris kompozitlerde takviye malzemesini ortamın etkisinden ve darbelerden koruyarak fiberleri bir aradan tutan ve kompozit malzemeye uygulanan yükün homojen bir şekilde takviye malzemesine iletilmesini sağlayan yapıdır. Matris kompozite uygulanan yükün kohezyonunu ve yönünü sağlayarak kompozitin tokluğunu sağlar. Matris plastik deformasyona geçişte oluşacak çatlakların ilerlemesini ve kompozitin kopmasını önler. Ayrıca matris kompoziti şekillendirebilmek için uygun süneklığe sahip olmalıdır. İdeal matris başlangıçta düşük vizkoziteli bir yapıda iken daha sonra elyafı sağlam ve uygun şekilde çerçeveleyecek katı forma sahip olmalıdır. Matris seçimi, kompozit malzemenin amaçlanan kullanımına bağlıdır [6–8] .

Matrisler 3 ana grupta incelenir;

- Metal Matrisli Kompozitler
- Seramik Matrisli Kompozitler
- Polimer Matrisli Kompozitler

1.2.1.Metal Matrisli Kompozitler

Metal alaşımlarının fiber, partikül ya da viskerlar ile güçlendirilmesi ile oluşturulmuş kompozitlerdir. Matrisin metal olması sebebiyle polimer matrisli kompozitlere kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler ancak polimer matrisli kompozitlere kıyasla ağırlıkları fazladır. Yüksek ergime sıcaklıkları, boyut karalılığı, yüksek süneklik ve tokluk değerleri, yüksek sıcaklık dayanımı, ısıl kararlılıkları v.b. özellikleri metal matrisli kompozitlerin avantajları olarak sıralanabilir. Metal matrisli kompozitler uçakların gövde ve iç donanım parçalarında, kompresör ve türbin kanatlarında, otomotiv, elektrik ve tıp alanlarında kullanılmaktadır [9].

1.2.2.Seramik Matrisli Kompozitler

Seramik malzemeler, yüksek sıcaklıklara dayanım, kimyasal kararlılık, sertlik, erozyon ve aşınmaya dayanım, hafiflik v.b. özellikleri sayesinde yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılabilmektedirler. Ancak seramikler gevrek olmaları sebebiyle mekanik yük altında düşük tokluk sergilerle ve bu sebeple kullanım alanları kısıtlıdır. Bu sorun seramik matris içerisine çeşitli takviyeler eklenerek kompozit malzeme oluşturulması ile çözülebilmektedir. Seramik matrisli kompozitler yüksek sıcaklık dayanımı ve düşük yoğunlukları sayesinde süper alaşımlara kıyasla daha avantajlı malzemelerdir [10].

1.2.3.Polimer Matrisli Kompozitler

Polimer matrisler; termoplastik, termoset ve/veya elastomer tipinde olabilir. Matrisin rolü, takviye liflerini birbirine bağlamak, kısıtlamaları dağıtmak, yapının kimyasal direncini sağlamak ve nihai ürüne istenilen şekli vermektir [8].

1.2.3.1.Termoplastik Matrisler

Termoplastik matrisler, erimiş halde geri dönüştürülebilen doğrusal zincir biçimindedir. Çoğu imalat prosesinde, termoplastik matrisler önce ısıtılır, ardından kalıplama, enjeksiyon, ekstrüzyon veya ısıl şekillendirme sonrası soğutulur ve şekillendirilir ve böylece bitmiş ürün şeklini korur. Bu işlem tersine çevrilebilir. Günümüzde, birçok farklı özelliklere sahip termoplastik türleri vardır. Termoplastikler kauçuk kadar esnek, metal veya beton kadar sert ya da cam kadar şeffaf yapıda olabilirler. Oksitlenmezler, yüksek

korozyon direncine sahiptirler ve mükemmel ısı ve elektrik yalıtkanlarıdır. Termoplastikler hafiflik, yüksek mekanik dayanım, çevre etkilerine karşı mukavemet ve direnç gibi özellikleri sayesinde birçok uygulama için ideal bir malzemedir [8].

1.2.3.2. Termoset Matrisler

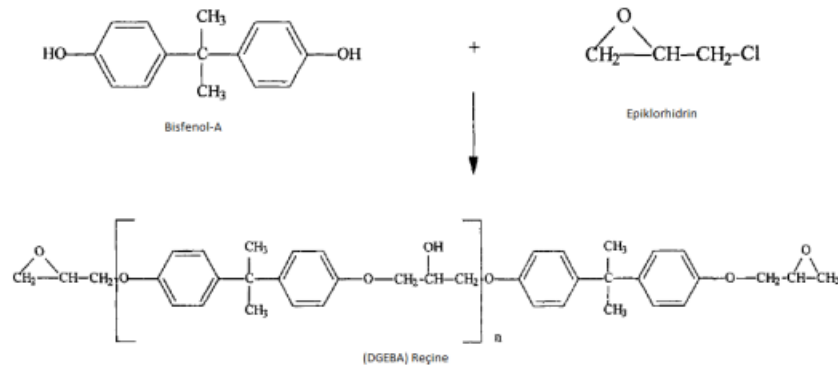
Genellikle oda sıcaklığında sıvı formda olup, uygulama sırasında ısı ve sertleştirici yardımıyla katılaşır. Böylece, üç boyutta moleküller arasında çok güçlü bir bağdan oluşan çapraz bağlı kimyasal bir yapıya dönüşürler. Bu işlem geri dönüştürülemez ve bu şekilde işlenen malzemeler çoğu durumda eritilemez ve çözünmez hale gelir.

Genel olarak, termoplastik matrislerden daha rijittirler, sürünmeye daha iyi direnç gösterirler ve kısa, uzun veya dokuma elyafı büyük parçaların kalıplanması için uygundur.

En sık kullanılan termoset matrisler; polyesterler, fenoplastlar, epoksi reçineler, poliüretanlar ve poliimidlerdir [8,11].

Epoksi Reçineleri

Epoksi reçineleri termoset polimer sınıfındaki iki veya daha fazla alfa epoksit grubu içeren herhangi bir molekül olarak tanımlanabilir. İki fonksiyonlu epoksi reçinesinin bir örneği, sodyum hidroksit varlığında Bisfenol-A'nın epiklorohidrin ile reaksiyonuyla oluşan Bisfenol-A'nın (DGEBA) diglisidil eteridir ve bu reaksiyon Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Bisfenol-A'nın epiklorohidrin ile reaksiyonuyla oluşan Bisfenol-A (DGEBA) diglisidil eter.

Epoksiler yüksek yapışkanlıkları, iyi ısı dirençleri, yüksek kimyasal dirençleri, üstün mekanik özellik gösterebilme yetenekleri ile genel amaçlı yapıştırıcılar, yüksek performanslı kaplamalar, gelişmiş kompozitlerin üretiminde sıklıkla kullanılan bir matris grubudur. Epoksi reçineleri geniş kürlenebilme aralığı, çapraz bağlanmanın kontrol edilebilmesi, reaksiyon oluşumu sırasında yan ürün ve uçucuların açığa çıkmaması gibi özellikleri sayesinde üstün performans gerektiren ürün gruplarında kullanılabilmektedir.

Epoksi reçineler; kırılganlık, düşük darbe dayanımı, yanıcılık ve yüksek nem emilimi gibi dezavantajlara sahiptirler. Bu dezavantajlarının iyileştirilebilmesi için epoksi ağına sertleştiricilerin ilavesi, epoksi yapısının kimyasal modifikasyonu gibi çeşitli teknikler kullanılmaktadır [2,12].

1.3. TAKVİYE MALZEMELERİ

Takviyenin asıl amacı kompozit malzemenin mukavemet ve yük taşıma özelliğini sağlamaktır. Takviyeler parçacıklar, pullar, filamanlar (whisker), kısa lifler, sürekli lifler veya tabaka formunda olabilir. Kompozitlerde genellikle lifli formdaki takviye kullanılmaktadır. Bunun sebebi lifli formdaki takviye diğer formlara kıyasla daha güçlü ve serttir.

Elyaflar;

- Karbon Elyaf
- Cam Elyaf
- Aramid Elyaf
- Boron Elyaf
- Plastik Elyaf
- Hibrit Elyaf

1.3.1.Karbon Elyaf

Karbon, allotroplar olarak adlandırılan bir dizi farklı moleküler veya kristalli forma sahiptir. Bu karbon allotropları, benzersiz yapılarından türetilen farklı özelliklere sahiptir. Her biri sonsuz bir ağ içeren en önemli iki karbon allotropu altıgen katmanlar şeklinde düzenlendiği grafitir ve karbon atomlarının çok az yapısal esneklikte üç boyutlu bir

konfigürasyonda düzenlendiği kovalent elmas yapısıdır. Grafit formdaki karbon oldukça anizotropiktir. Bu iki yapı ortak kimyayı (karbon) paylaşmasına rağmen farklı yapı ve özelliklere sahiptirler. Örneğin elmas bilinen en sert malzeme iken grafit yumuşaktır.

Karbon fiberler yüksek performans özellikler gösteren bir malzemedir. Karbon fiberler genellikle, mükemmel gerilme, düşük yoğunluk, oksitleyici ajanların yokluğunda yüksek termal ve kimyasal kararlılık, iyi elektriksel iletkenlik ve yüksek sürünme direncine sahiptir. Karbon elyaf üretiminde kullanılan öncüler arasında poliakrilonitril (PAN) bazlı ve zift bazlı öncüler en önemlileridir.

Karbon fiberler yüksek performanslarına rağmen, yüksek fiyat sebebiyle sadece askeri amaçlar ve havacılık/uzay sanayi için kullanılmaktaydı ancak son yıllarda karbon elyaf endüstrisi, havacılık (uçak ve uzay sanayi), askeriye, türbin kanatları, inşaat, medikal, otomotiv ve spor malzemeleri gibi farklı uygulamalarda da kullanılmaya başlanmıştır.

Karbon elyafların maliyetini düşürme, çekme ve basma dayanımındaki iyileştirme ve alternatif öncü maddelerin geliştirilmesi çalışmaları devam etmektedir [13,14].

1.3.2.Aramid Elyaf

Aramid elyaf, aromatik polamid lifler olarak adlandırılan sentetik bir organik elyaf sınıfı için bir terimdir. Aramid elyaf, yeterince yüksek çekme modülü ve mukavemete sahip gelişmiş kompozitlerde takviye olarak kullanılan ilk organik elyaftır. Eşit ağırlık bazında çelik ve cam elyaflara göre çok daha iyi mekanik özelliklere sahiptirler. Aramid lifler doğası gereği ısıya ve aleve dayanıklıdır ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklarda korurlar. "Aramid" terimi, amid bağlarının en az %85'inin doğrudan iki aromatik halkaya bağlandığı aromatik poliamid tipi elyaflar için belirlenmiştir. Bu bağların para veya meta olarak konfigürasyonu genellikle polimeri sınıflandırmak için kullanılır. Alifatik karbon omurgasının aromatik gruplarla ikame edilmesi, elde edilen liflerin özelliklerinde önemli değişiklikler meydana getirir. Aramid elyaflar cam elyafa kıyasla daha hafif ve serttir. Bu sınıfın geliştirilen ilk elyafı, 1960'larda ortaya çıkan DuPont'tan Nomex idi. Bu iplik orta mukavemetlidir ancak yanmazdır ve elektrik yalıtımı yüksektir. Nomex'in üretiminden birkaç yıl sonra, p-disübstitüe benzen halkaları içeren zincirlere sahip aramid lifler

(DuPont tarafından bulunan Kevlar) sentezlenmiştir. Kevlar (DuPont'un aramid elyafının ticari adı) iyi termal stabilite ve olağanüstü mekanik özelliklere sahiptir [15].

1.3.3.Doğal Elyaf lar

Doğal lifler son zamanlarda endüstride çevresel sürdürülebilirliği sağlamak amacıyla popüler hale gelmiştir. Bu hayvansal veya bitkisel esaslı liflerin kullanılabilmesi performanslarının istenilen ürünün özelliklerine uygun olması ile sınırlıdır.

Bu elyaf ların geleneksel takviye malzemelerine göre sağladığı avantajları ve geliştirilebilir olmaları son birkaç yıldır sentetik elyaf ların yerine kullanımında ön plana çıkarmıştır. Bu doğal lifler, düşük yoğunluklu ve yüksek spesifik özelliklere sahip düşük maliyetli liflerdir. Ayrıca, diğer takviye edici liflerin aksine, biyolojik olarak parçalanabilir ve aşındırıcı değildir. Ayrıca, kolayca temin edilebilirler ve spesifik özellikleri, takviye için kullanılan diğer elyaf larinkilerle karşılaştırılabilir.

Bununla birlikte, hidrofobik polimer matrisi ile uyumsuzluk, işleme sırasında agrega oluşturma eğilimi ve neme karşı zayıf direnç gibi bazı dezavantajlar, doğal liflerin polimerlerde takviye olarak kullanılma potansiyelini büyük ölçüde azaltır [16].

Doğal lifleri örneklendirecek olursak;

- Odun lifi/unu
- Jüt
- Sisal
- Ananas
- Ceviz
- Palmiye
- Muz
- Keten
- Kenevir
- Mısır
- Bambu
- Pamuk

- İpek v.b.hayvansal ve bitkisel lifler günümüzde kompozit sektöründe sıklıkla kullanılmaktadır [16].

1.3.4.Boron Fiber

Bor doğası gereği kırılgan bir malzemedir. Ticari olarak boronun substrat yüzeyinde (sürekli ince filamentin veya telin) üzerine borun biriktirilmesi ile boron fiberler elde edilmektedir. Yani bor fiberin kendisi bir kompozit malzemedir [17].

1.3.5.Cam Elyaf

Cam elyafı, silis için kum, alümina için kil, kalsiyum oksit için kalsit, bor oksit için kolemanit gibi hammaddelerin miktarları değiştirilerek eriyiklerden elde edilir ve çeşitli bileşimlerde üretilir. Bu nedenle, farklı cam elyaf türleri, çeşitli miktarlarda silika veya diğer kaynakları kullanarak alkali direnci veya yüksek mekanik özellikler gibi farklı performanslar gösterir. Cam elyaf ürünleri, kullanıldıkları kompozit tipine göre sınıflandırılır. Ayrıca, cam elyaf takviyeli kompozitler oluşturmak için enjeksiyon kalıplama, filaman sarma, pultrüzyon, tabaka kalıplama ve el yatırma işlemlerinde kullanılan en önemli ürünler, kırılmış şeritler, doğrudan çekme fitilleri, birleştirilmiş fitiller ve keçelerdir. Cam elyafı filamanlarının kırılmaya veya parçalanmaya karşı korunması gerek cam elyafı imalatı, gerekse kompozit üretimi sırasında önemli bir husustur. Elyaf üretimi sırasında cam elyafına bağlayıcı maddesinin uygulanması, statik elektrik birikimini veya elyaflarının birbirine yapışmasını engellemenin yanı sıra elyaf ile kompozitlerin polimer matrisi arasındaki arayüzeyin mukavemetini artırır. Kompozitlerin üretimi sırasında, bağlayıcının matris ile iç içe geçtiği veya matris polimerinin difüzyonunun meydana geldiği bir interfaz tabakası oluşur. Ortaya çıkan fazlar arası katman, bağlayıcı bileşenleri ve matris polimer arasındaki uyumu göz önünde bulundurarak kompozitin performansını artırabilir veya azaltabilir. Bağlayıcı ve matris polimer arasındaki uyumluluk, yüksek mekanik özellikleri arttırırken uyumsuz bağlayıcı, zayıf mekanik özellik sergileyen kompozit malzeme ile sonuçlanır. Enerji açısından bakıldığında, ulaşım sektöründe enerji tasarrufunun ana nedeni araç ağırlıklarının azaltılmasıdır ve bu bağlamda hafif otomobil üretimindeki yaklaşık %50'lere varan büyüme cam elyaf takviyeli kompozitlerin önemini göstermektedir.

Kompozit endüstrisinde cam elyafın takviye maddesi olarak kullanılması, cam elyafın fiyatının karbon elyaf veya Kevlar'a kıyasla düşük olması nedeniyle büyük bir trend göstermektedir. Genel amaçlı uygulamalar için E cam en iyi seçim olarak görülmüş ve ayrıca yüksek teknoloji uygulamaları için S cam veya ECR camlar gibi çeşitli cam elyaf türleri piyasaya sunulmuştur. Cam elyaf ürünleri, geleneksel kompozit üretim süreçlerinde (el yatırması) kullanılabilmesi veya RTM gibi yüksek teknoloji kompozit üretim tekniklerinde kullanılabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Açıklandığı gibi, matris ve bağlayıcı arasındaki mevcut uyumluluk, kompozit tasarım sırasında dikkate alınması gereken ana konudur. Cam elyaf tipleri arasında E camı, S camı, AR camı gibi farklı tipler bulunur ve bu tipler farklı fiziksel ve kimyasal özellikleriyle endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Farklı tiplerdeki elyafların fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1 ve Tablo 1.3'te verilmiş olup, farklı tipteki elyafların yaklaşık olarak içerdiği hammadde yüzdeleri Tablo 1.2'de verilmiştir [1,18].

Tablo 1.1. Farklı elyaf sınıflarına ait fiziksel özellikler.[8]

Elyaf Sınıfı	Fiziksel Özellikleri
A camı	Yüksek Dayanım ve Elektriksel Direnç
C camı	Yüksek Korozyon Direnci
D camı	Düşük Dielektrik Sabiti
E camı	Yüksek Mukavemet ve Elektrik Direnci
AR camı	Alkali Dayanımı
R camı	Yüksek Mukavemet ve Korozyon Direnci
S camı	Yüksek Çekme Dayanımı
S-2 camı	Yüksek Mukavemet ve Stabilite

Tablo 1.2. Farklı elyaf sınıflarına ait cam elyafların hammadde yüzdeleri [8].

Elyaf Tipi	SiO2	Al2O3	TiO2	B2O3	CaO	MgO	Na2O	K2O	Fe2O3	Ref.
E-camı	55,0	14,0	0,2	7,0	22,0	1,0	0,5	0,3	-	17
C-camı	64,6	4,1	-	5,0	13,4	3,3	9,6	0,5	-	-
S-camı	65,0	25,0	-	-	-	10,0	-	-	-	-
A-camı	67,5	3,5	-	1,5	6,5	4,5	13,5	3,0	-	-
D-camı	74,0	-	-	22,5	-	-	1,5	2,0	-	-

R-camı	60,0	24,0	-	-	9,0	6,0	0,5	0,1	-	-
EGR-camı	61,0	13,0	-	-	22,0	3,0	-	0,5	-	-
Bazalt	52,0	17,2	1,0	-	8,6	5,2	5,0	1,0	5,0	-

Tablo 1.3. Farklı cam fiberlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırılması [8].

Fiber	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Mukavemeti (GPa)	Young Modülü (GPa)	Uzama (%)	Termal Genleşme Katsayısı (10C)	Kırılma İndisi	Poisson Oranı	Ref.
E-camı	2,58	3,445	72,3	4,8	54	1,558	0,2	17
C-camı	2,52	3,31	68,9	4,8	63	1,533	-	-
S2-camı	2,46	4,89	86,9	5,7	16	1,521	0,22	-
A-camı	2,44	3,31	68,9	4,8	73	1,538	-	-
D-camı	2,11-2,14	2,415	51,7	4,6	25	1,465	-	-
R-camı	2,54	4,135	85,5	4,8	33	1,546	-	-
EGR-camı	2,72	3,445	80,3	4,8	59	1,579	-	-
AR-camı	2,7	3,241	73,1	4,4	65	1,562	-	-

1.3.5.1. Cam Elyaf Üretimi

Modern cam elyafı üretim tesislerinde doğrudan üretim prosesi tercih edilmektedir. Bu süreçte ham maddeler silolarda ayrı ayrı depolanır ve hassas tartımla karıştırma tankına ilave edilir, ardından fırına şarj olmak üzere kesikli siloya aktarılır. Bu sistem bilgisayar kontrollü olup, tozların atmosfere yayılmasını önleyecek şekilde hava sızdırmazdır.

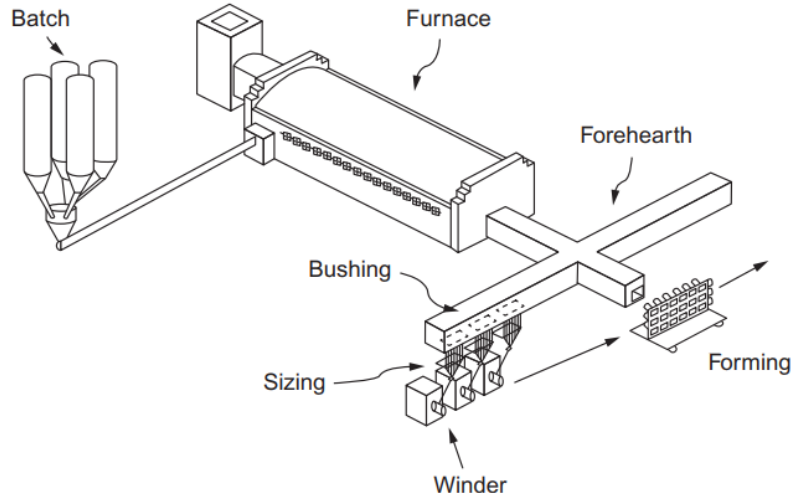
E-cam üretiminde kullanılan hammaddeler silis için kum, alümina için kil, bor oksit için kolemanit veya borik asit ve kalsiyum oksit için kireçtaşı veya kalsittir. E cam fırını genellikle dikdörtgen şeklindedir ve çıkışta lif oluşturma yapılıdığı dar ön ocak kanalına bağlanan kısa bir kanal vardır.

Fırın duvarını inşa etmek için kullanılan en iyi refrakter malzeme, aşındırıcı erimiş E-camına dirençli yoğun krom oksittir. Refrakter, zirkon bloklar ve başka bir kil blok tabakası ile pişirilir. Bir enerji kaynağı olarak doğal gaz genellikle yaklaşık 1600°C sıcaklıkta ısı oluşturmak ve fırına beslenirken hammaddeleri eritmek için kullanılır. E-camı oluşumu sırasında ve fırın çıkışına doğru hareket ederken, fırının tabanındaki

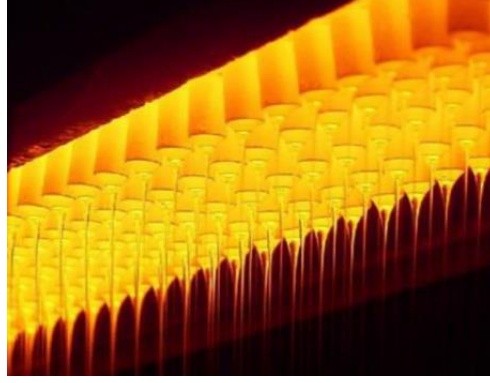
elektrotlar ve fiskiyeler camın eriyik üzerinde konveksiyonunu sağlar ve buna bağlı olarak gelişen gazlar uzaklaştırılır ve kimyasal reaksiyonlar sonlandırılır.

Erimiş E camı fırından çıkarken ön ocak kanalına girer ve elyafın olduğu burca iletilir. Burç, sentetik elyaf endüstrisindeki düze gibidir, ancak dikdörtgen şeklindedir ve erimiş E-camın yüksek sıcaklığına ve aşındırıcılığına dayanacak şekilde platin ve rodyum alaşımından yapılmıştır. Burç alaşımında rodyum bulunması, burcun ömrünü uzatır ayrıca sertlik ve bükülme direncini artırır. Burç, daha iyi sıcaklık kontrolü yapılabilmesi ve binlerce uçtan akan liflerin tekdüzeliğini geliştirmek için elektrikle ısıtılır.

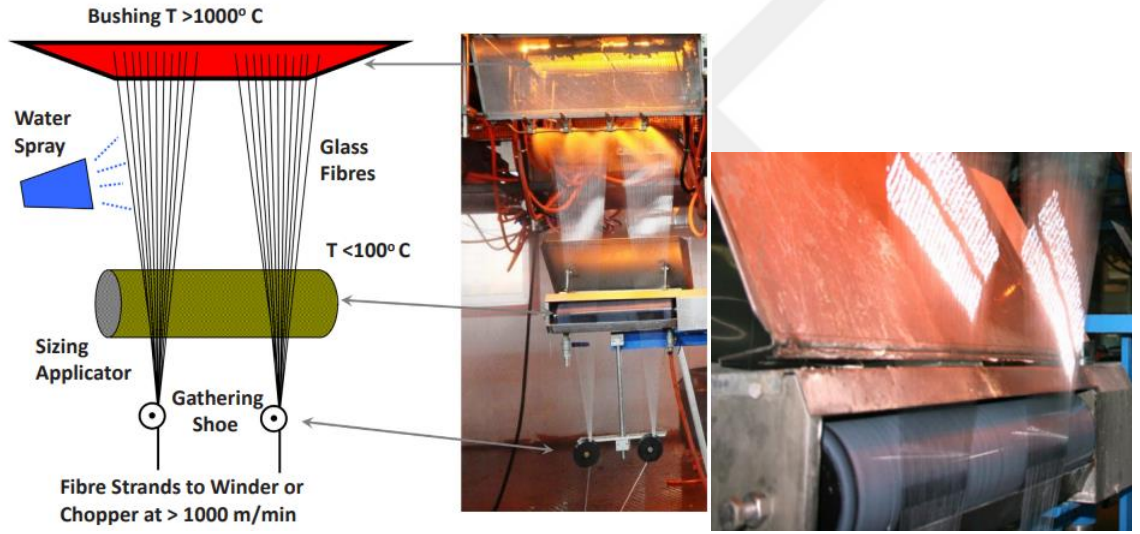
Sıvı cam nozülün ucundan çıkarken soğuk hava sirkülasyonu ve su püskürtme ile hızla soğutulur. Burcun birkaç metre altında kalan aplikatöre ulaştığında cam tamamen katılaşmış olacaktır. Bu aşamada bağlayıcı cam yüzeyine rulo veya bant aplikatörü ile uygulanır. Klasik bir cam elyaf üretim hattının şematik çizimi Şekil 1.2’de, hatta kullanılan bushinglerin gösterimi Şekil 1.3’te, cam elyaf üretim hattındaki sizing aplikatörü ve elyaf yüzeyine bu bağlayıcının uygulandığının görseli Şekil 1.4’te ve bu bobine sarılma işlemi Şekil 1.5’te verilmiştir [18,19].



Şekil 1.2. Cam elyaf üretim hattının şeması.



Şekil 1.3. Cam elyaf üretim hattında kullanılan bushingler.



Şekil 1.4. Cam elyaf üretim hattındaki sizing aplikatörü ve elyaf yüzeyine bu bağlayıcının uygulandığının görseli [3].



Şekil 1.5. Sizing kaplanmış cam elyafların bir bobine sarılma işlemi.

1.3.5.2. Cam Elyaf Bağlayıcıları

Cam elyaf, üstün özellikleri sayesinde hızla genişleyen elyaf takviyeli polimer kompozit pazarında tercih edilen takviyelerden biri olmuştur. Cam elyaf ürünleri, cazip performans/fiyat oranları sayesinde, kompozit endüstrisinde kullanılan elyaf takviyelerinin %95'inden fazlasını oluşturmaktadır. Kompozitlerde diğer takviyelere kıyasla düşük performansına rağmen, cam elyaf üretimi, malzeme bilimi araştırma ve geliştirmesinde en son teknolojiyi zorlayan gereksinimlerle yenilikçi yaklaşım sergilemiştir. Muhtemelen cam elyafların ve bunların kompozitlerinin imalatında yer alan en kritik bileşen elyaf bağlayıcısıdır [19].

Bağlayıcı, cam elyafın üretimi esnasında cam elyafın yüzeyine uygulanan, esas olarak organik malzemelerden oluşan ince bir yüzey kaplamasıdır. Sizing işlemi, elyafların bir bağlayıcı ile kaplanması işlemidir. Cam elyaflar söz konusu olduğunda, bağlayıcı çoğu takviye ürününün ve bunların kompozitlerinin başarısını veya başarısızlığını etkileyen anahtar bileşendir. Bunun nedeni, ürünün karlılığı, işlenebilirliği ve performansında bağlayıcının oynadığı önemli roldür. Doğru bağlayıcı formülasyonları olmadan ve uygun şekilde uygulanmadan cam elyafı yüksek hacimli ve uygun maliyetli bir şekilde üretilmeyecektir. Benzer şekilde, çoğu kompozit üretim prosesi, doğru cam elyaf ürünü olmadan uygun maliyetli bir şekilde üretilemez. Hem kısa vadeli hem de uzun vadeli

kompozit performansları, fiber bağlayıcısının optimizasyonundan ve kompozit ile ilişkili fiber ile matrisin arayüzeyin mukavemetine bağlıdır.

Cam elyafı oluşumu; ergimiş camın, bir ergitme fırınından ön ocak yoluyla bir platin/rodım alaşımından yapılmış bir burç dizisine yerçekimi altında akar. Bu burçlar, 200'den 8000'e kadar geometrik bir uçlu delik dizisi içerir. Burç plakaları elektrikle ısıtılır ve sabit bir cam viskozitesini korumak için sıcaklıkları hassas bir şekilde kontrol edilir. Erimiş cam burç uçlarından düşer ve hızla ince liflere dönüşür. Burcun hemen altındaki liflere ince bir su püskürtülür.

Burç plakasının yaklaşık 1-2 metre altına yerleştirilmiş bir bağlayıcı aplikatörü kullanılarak yeni çekilmiş cam elyaflarının yüzeyine bağlayıcı uygulanır. Bağlayıcı aplikatörü; sürekli sirküle edilen ve burçtan gelen ısıtma etkisine karşı koymak için genellikle soğutulan bir silindirden oluşur. Silindir, sabit bir hızda döner ve yüzeyinde aynı boyutta bir katman oluşur, tabakanın kalınlığı dönüş hızı ile orantılıdır. Elyaf fanı, bu yüzey bağlayıcı tabakası ile temasa geçer ve silindirin kısa bir temas mesafesinden geçerken bir lifin yüzeyine kaplama yapılır. Lifler tarafından toplanan bağlayıcı miktarı, merdane üzerindeki bağlayıcı tabakasının kalınlığı ile ilişkilidir. Bağlayıcı uygulanmış lifler daha sonra bir toplama pabucunda bir multi filament iplik oluşturmak üzere bir araya getirilir ve daha sonra yüksek hızlı bir sarıcı veya sıralı bir kıyıcı yardımıyla çekilir.

Cam elyafı bağlayıcılarının, cam takviyeli polimer kompozitlerinin işlenmesi ve performansının neredeyse en önemli bileşeni olması sebebiyle cam elyafı üreticileri bağlayıcı hakkında çok fazla bilgi paylaşma konusunda çok suskun olduklarından, bağlayıcı işlemi kompozitlerde bir "kara kutu" teknolojisi olmaya devam etmektedir. Bağlayıcı formülasyonlarında karmaşık formülasyonlar kullanırlar. Sonuç olarak, bağlayıcıların içerikleri genel bir şekilde paylaşılmaktadır.

Çapı 10,5 ile 24,0 μm arasında olan cam elyaf ürünlerinin üretimi düşünüldüğünde, bu ince filamentlerin gerek imalat sırasında gerekse özel servis sırasında hasar görmemesi düşünülmelidir. Bu nedenle, tüm süreç aşamalarında bağlayıcı bileşenlerinin işlevselliği dikkate alınır. Genel olarak, cam elyaf ürünlerinin bağlayıcısı şunları içerir:

- Film Oluşturma Maddesi

- Birleştirme Ajanları
- Yağlama Maddeleri,
- Yüzey aktifleştirici ve emülsifiye edici maddeler,
- Antistatik Maddeler,
- Antioksidan Ajanlar,
- Plastifiye Edici Maddeler ve Biyositler [3,20]

Cam elyaf sizing formülasyonunda cam yüzeyini organik olan sizing ile bağlanabilmesi için organofonksiyonel silanlar kullanılmaktadır. Bu silanlar, lif-matris bağlantısını sağlamakta kalmayıp, kompozit malzemelerin performansını da artırabilir. Özellikle, silanların yapışmaya teşvik etme yetenekleri ve lif-polimer arayüzeyinde güçlü ağlar oluşturma yetenekleri vurgulanıyor.

Yaygın olarak kullanılan dört silan türü mevcuttur. Bu silan türleri; γ -aminopropiltriethoxysilan (APTES), γ -glisidoksi-propiltrimetoksisilan (GPTMS), γ -metakriloksi-propiltrimetoksisilan (MPTMS) ve viniltriethoxysilan (VTES) olarak belirtilmiştir. Bu silanlar, farklı kimyasal işlevselliklere sahiptir ve cam elyafların sizing ile kaplanmasında önemli rol oynarlar.

Özetle, cam elyafı imalat endüstrisi, başarılı sizing formülasyonlarında genellikle APTES, GPTMS ve MPTMS gibi sınırlı sayıda silan türüne bağımlıdır. Bu silanlar, farklı kompozit malzemelerin gereksinimlerini karşılamak için kullanılır ve cam liflerinin polimer matrisle etkileşimini güçlendirmektedirler [20–22].

Film oluşturucular genellikle bir sizing formülasyonunun büyük bir kısmını oluşturur ve polimer matrisine uyum sağlamak için seçilirler. Bu nedenle, film oluşturucu malzemelerin çeşitliliği genellikle kompozit matris malzemelerinin çeşitliliğini yansıtır. Polivinil asetatlar, poliüretanlar, poliolefinler, poliesterler, epoksiler ve modifiye epoksiler gibi film oluşturucular yaygın olarak kullanılır. Ancak, bu malzemelerin lif yüzeyine kimyasal olarak bağlı olup olmadığı belirsizdir ve çoğu durumda emülsiyon-dağılım teknolojisi kullanılarak uygulanır. Thomason'ın çalışması, cam liflerinde boyutlandırmanın büyük bir kısmının film oluşturuculardan oluştuğunu ve bu filmlerin genellikle polimer matrisine uyumlu olduğunu göstermektedir. Ancak, bu filmlerin lif

yüzeyine kimyasal olarak bağlı olup olmadığı belirsizdir. Bu nedenle, film oluşturuncların kompozit performansına etkileri hala tam olarak anlaşılmamıştır [20].

Ticari sizing formülasyonlarında bulunan diğer bileşenler arasında katyonik ve noniyonik yağlayıcılar da vardır. Bu yağlayıcılar, cam lifi ve kompozit üretimi için önemli işleme yardımcılardır, ancak bunların kompozit performansı üzerindeki etkileri hala az bilinmektedir. Bu nedenle, bu bileşenlerin kompozitlerin mekanik ve çevresel performansı üzerindeki etkilerini incelemek için daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.

Film Oluşturucular

Film oluşturunca maddeler, lifleri işlem sırasında hasardan koruyan ve aynı zamanda lifleri bir arada tutan su bazlı polimerik malzemelerdir. Film oluşturunclar genelde sizing formülasyonundaki malzemenin %70-90'ını oluşturur. Film oluşturunclar çoğunlukla, emülsifiye edici maddelerin polimer misellerin yüzeyine absorbe edildiği ve suda dağılmayı arttırdığı emülsiyonlardır. Bağlayıcıda film oluşturunca emülsiyonların bulunması, cam elyaflarının sarılması sırasında kimyasalların kaybolmasını önlemektedir. Cam lifleri sarılırken ortaya çıkan merkezkaç kuvveti ve lif şeritlerinin çekilmesinden kaynaklanan titreşim, dışarı fırlamasına ve bağlayıcı madde kaybına neden olur.

Matris polimeri ve film oluşturunclar arasındaki uyumluluk, üretilen kompozitin güçlendirici özelliklerini etkileyebilir. Bu nedenle film oluşturunclar polimer matrisine mümkün olduğunca uyumlu seçilir. Öte yandan, film oluşturuncların reaktivitesi, film oluşturunca-birleştirme ajanları, film-oluşturunca-polimer matrisi ve film oluşturunca-film oluşturunclar arasında olası kimyasal reaksiyona yardımcı olur. Bloke edilmiş poliüretanlar, belirli bir sıcaklıkta ısıtıldığında blokajın meydana geldiği ve izosiyanatların olduğu reaktif film oluşturunclardır. Yeni oluşan izosiyanatlar, birleştirme ajanlarına, matris polimerlerinin zincir uç gruplarına ve diğer film oluşturuncların poliollerine karşı reaktiftir. Yaygın olarak kullanılan film oluşturunclar arasında polivinil asetatlar, poliüretanlar, poliolefinler, polyesterler, epoksi ve modifiye edilmiş epoksiler bulunmaktadır [3,23].

Birleştirme Ajanları

Birleştirme ajanları, elyaf yüzeyi ile polimer matris arasındaki yapışmayı veya bağlanmayı artıran kimyasallardır. Bu tür kimyasallar çoğunlukla organofonksiyonel silan bileşikleridir ve bunlar:

- Cam yüzeyinde absorbe edilmiş suyu uzaklaştırır,
- Matris tarafından tam ıslanma için doğru termodinamik özelliklere sahip hidrofobik yüzey oluşturur ve
- Elyaf ve reçine arasında güçlü ara yüzey bağları geliştirir.

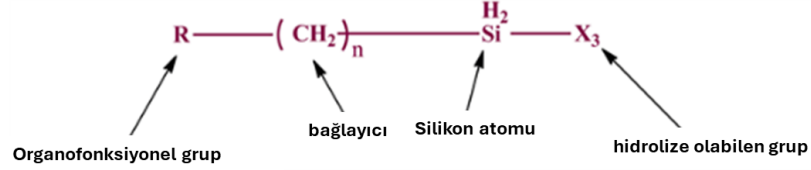
Bunlar, polimer karışımlarında kullanılan graft ve blok kopolimerlere benzer şekilde, kovalent bağlanmayı, hidrojen bağlanmasını veya termoplastikler söz konusu olduğunda, tamamen polimer matrisinde çözünen uzun uyumlu moleküler zincirleri içerebilir. Birleştirme ajanı ile matris polimer arasındaki uyumluluk, kompozitin mukavemet özelliklerini doğrudan etkiler.

Organosilanlar için cam elyaf ve kompozit endüstrisinde kullanılan en önemli kimyasal sınıf olduğu söylenebilir. Bu çok yönlü moleküllerin en iyi bilinen özelliklerinden biri yapışma performansını arttırmalarıdır. Bu silanlar kompozit arayüzeyinin mekanik dayanımını ve hidrotermal direncini arttırdığı literatürde sıklıkla görölmektedir [3].

Silan Birleştirme Ajanları

Organofonksiyonel silanlar, çeşitli inorganik ve organik malzemelerle reaksiyona girebilen iki farklı reaktif fonksiyonel grubu içerir. Bu nedenle, farklı malzemelerin birleşimini artırmak için yapışma arttırıcıları olarak nitelendirilebilirler. Hidrolize edilebilir fonksiyonel gruplar, inorganik substratların yüzeyindeki hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerken, organik fonksiyonel gruplar, reçinelerin fonksiyonel gruplarıyla reaksiyona girmektedir. Silanların organofonksiyonel gruplarının çeşitliliği, farklı fonksiyonel gruplara sahip reçineler ile reaksiyona girebilmesini sağlar. Örneğin, amino veya epoksi silanlar ile epoksi reçineler, vinil veya akrilat silanlar ile vinil veya metakrilat reçineler, vb. Silan bağlayıcı ajanlar, organik ve inorganik malzemeler arasında dayanıklı bir bağ oluşturabilirler. Bu tür malzemeleri içeren arayüzeyler, istenilen heterojen ortamları oluşturmak veya farklı fazların kütleel özelliklerini birleştirerek homojen bir

kompozit yapı oluşturmak için yüzeyler modifiye edildiği bir kimya alanı haline gelmiştir [24]. Bağlayıcı ajanın formülü Şekil 1.6'da gösterilmiştir. Bağlayıcı ajanlar, organik polimerleri cam elyafı/silika gibi doldurucularla veya talc, mika, kil ve wollastonit gibi mineral doldurucularla birleştirebilirler. Bir bağlayıcı ajan olarak silanlar, bu polimerlerle doldurucular arasındaki bağı artırmaya ve karışımı iyileştirmeye yardımcı olur, aynı zamanda matrisin dayanıklılığını artırır [25].



Şekil 1.6. Silan bağlayıcı ajanın tipik formülü.

Silan bağlayıcı ajanların genel formülü tipik olarak iki sınıf fonksiyonelliği gösterir. X genellikle alkoksi, asiloksi, halojen veya amin gibi hidrolize edilebilir bir grup olup, R grubu istenilen özellikleri sağlayan bir fonksiyonelliğe sahip olabilen hidrolize edilemez organik bir radikali temsil eder. Silan ile sonlandırılmış prepolimerler, birçok avantajından dolayı 30 yıldır contalar, yapıştırıcılar ve kaplamalar için reçine sistemleri olarak kullanılmaktadırlar. Silan ile sonlandırılmış polimerler veya hibrit malzemeler, iki veya daha fazla polimer ailesinin en iyi özelliklerini sağlamak üzere formüle edilebildikleri için gittikçe artan bir alana sahiptirler. Silan ile sonlandırılmış yapıştırıcılar, contalar ve kaplama sistemleri aynı zamanda izosiyanat içermeyen sistemlerdir. Ayrıca, silikon ve poliüretan contalardan daha iyi yapışma, aşınma direnci, daha iyi stabilite ve düşük sıcaklıkta ekstrüde edilebilirlik sağlarlar.

Silan ile sonlandırılmış prepolimerler, düşük viskoziteleri sayesinde çözücülerin olmadığı bir bileşime, tek bileşenli, iki bileşenli ve izosiyanat içermeyen ürünlere formüle edilebilirler. Ayrıca ortaya çıkan ürünlerin, olumsuz hava koşulları altında bile baloncuk oluşturmadan kür yapması gibi avantajlara sahiptirler. Günümüzde, birçok ahşap zemin yapıştırıcısı, montaj yapıştırıcıları ve dış mekan su yalıtım sistemleri, silan ile sonlandırılmış polimerlere dayanmaktadır. Bu tür uygulamalarda, malzemelerin esnekliği ve geniş yapışma profili özellikle önemlidir. Yapıştırılmış bağlantıların veya su yalıtım

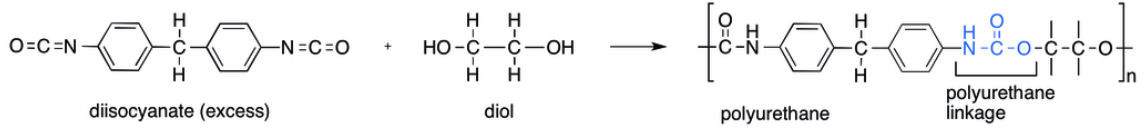
membranlarının yüksek dinamik yüklerle maruz kaldığı uygulamalar, poliüretan kimyasının alanında kalmaktadır. Son zamanlarda, otomotiv, beyaz eşya v.b. alanlarda kullanılan yapıştırıcılar, çatılar, balkonlar, su yalıtım membranları v.b. yerlerde silan ile sonlandırılmış polimerler kullanılmaktadır. Kürleşmeden sonra, tüm bu endüstriyel yapıştırıcılar, contalar ve kaplamalar son derece esnek ve yüksek eğme ve çekme dayanımına sahiptirler [26].

Poliüretanlar

Üretan kimyası, Wurtz ve Hoffman tarafından, izosiyanat ve hidroksil bileşiklerini içeren bir reaksiyonun belgelenmesi ile 1849 yılında temelleri atılmıştır. Dr. Otto Bayer, 1937'de bu reaksiyonu ticari amaçlar için kullanılabilir hale getirmiş ve endüstri, naylona alternatif olarak polyester esaslı üretan polimerlerine odaklanmaya başlamıştır. İkinci Dünya Savaşı'nın başlamasıyla birlikte, ana malzemelerin kıtlığı, üretan malzemelerinin fiberler, köpükler ve kaplamalar için geliştirilmesini zorunlu kılmıştır. Savaş sırasında, uçak cilaları ve dayanıklı kıyafetlerin kaplamaları gibi farklı alanlarda kullanılmak üzere başka uygulamalar da geliştirmiştir. Başlangıçta, polyester, poliol bileşikleri ve diizosiyanatlar tercih edilmiştir. Ancak, prosesin zor olması sebebi ile maliyetler artmış ve poliüretan endüstrisi hidroksil malzemeler yerine alternatif malzemeler arayışına girilmiştir. 1957'de, çok çeşitli kullanım alanlarına sahip düşük maliyetli polyesterler olarak köpük malzemeleri ortaya çıkmıştır. Poliüretanlar, diizosiyanat ve diol gruplarını çeşitli oranlarda ve kombinasyonlarda içeren bir polimer grubudur. Poliüretanların geniş kullanımı, sıvı monomerlerden, düşük enerji gereksinimi olan bir süreçle elde edilebilmesi ve yumuşak elastomerlerden sert termoset köpüklere kadar geniş bir ürün yelpazesini kapsamamasından kaynaklanmaktadır.

Günümüzde poliüretanlar; süngerler, elastomerler, yapıştırıcılar, kaplamalar, sert köpükler, yalıtım ürünleri v.b. birçok alanda kullanılmaktadır.

Poliüretanlar genellikle bir katalizör varlığında veya ultraviyole ışık altında diizosiyanatların poliollerle reaksiyona sokulmasından meydana gelmektedir. Diizosiyanat ve poliollerin reaksiyonu sonucu poliüretan elde edilmesi Şekil 1.7'de verilmiştir.



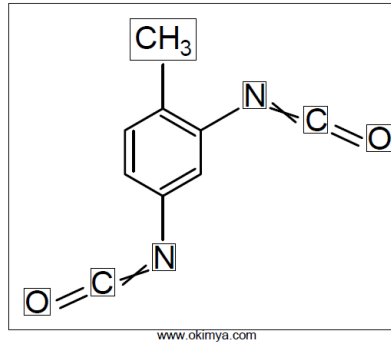
Şekil 1.7. Diizosiyanat ve diollerin reaksiyonu sonucu poliüretan sentezi.

Poliüretanların en yaygın kullanımı, polimerizasyon sırasında bir gazın bulunduğu katı köpüklerdir. Bu poliüretan çeşidi izosiyanatlarla reaksiyona girerek CO' gazı ve kararsız bir karbamik asit grubu yoluyla amin oluşturarak az miktarda su ilavesi ile elde edilir. Üretilen amin ayrıca izosiyanatlarla reaksiyona girerek üre gruplarını oluşturabilir.

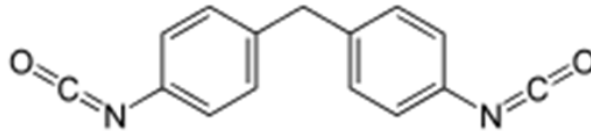
Poliüretanın özellikleri, sentezinde kullanılan izosiyanat ve poliollerin türünden etkilenir. Çapraz bağlanma miktarının artışı ile daha sert yapıda poliüretanlar oluşabilmektedir [27].

İzosiyanatlar

Poliüretan sentezinde kullanılan izosiyanatın moleküllerinde iki veya daha fazla sayıda izosiyanat grubu bulunmaktadır. En çok kullanılan izosiyanatlar; aromatik diizosiyanatlar, toluen diizosiyanatlar (TDI), metilen difenil diizosiyanatlardır (MDI) [28] TDI'n kimyasal formülü Şekil 1.8'de ve MDI'n kimyasal formülü Şekil 1.9'da verilmiştir.



Şekil 1.8. Toluene diizosiyanatın (TDI) kimyasal formülü.



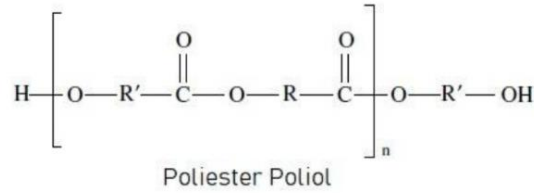
Şekil 1.9. Metilen difenil diizosiyanatın (MDI) kimyasal formülü.



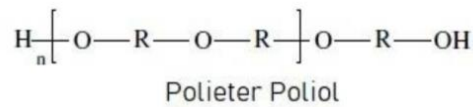
Şekil 1.10. Farklı çeşitlerde diizosiyanatların kimyasal formülleri.

Polioller

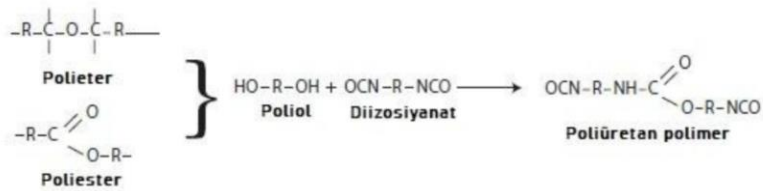
Polioller epoksitlerin reaksiyonu ile aktif hidrojen içeren bileşikler kullanılması ile oluşan polieter polioller veya çok fonksiyonlu karboksilik asitleri ve polihidroksil bileşiklerinin polikondenzasyonu ile poliester polioller olabilir.



Şekil 1.11. Poliester Poliöl'un kimyasal formülü.



Şekil 1.12. Polieter Poliöl'un kimyasal formülü.

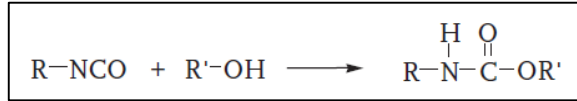


Şekil 1.13. Polieter ve Poliesterden poliöl sentezi ve bu poliöl'un Diizosiyanat ile tepkimesi sonucu oluşan poliüretan sentezi.

İzosiyanattan Poliüretan Eldesi

Genel olarak, çözücü bazlı poliüretan kaplama formülasyonları, ağırlıkça yaklaşık olarak %70 poliöl ve diğer bileşen olan çapraz bağlayıcı, bir poliizosiyanat içerir. Poliizosiyanatlar genellikle düşük viskoziteye sahiptir, bu nedenle poliöl viskoziteyi kontrol eder. Düşük viskozite, düşük VOC elde etmek için önemlidir. Hidroksil-ile sonlandırılmış poliester ve hidroksi-fonksiyonlu akrilik reçineler en yaygın poliollerdir, bunu nadiren kaplama endüstrisinde kullanılan polieterler takip eder, çünkü sınırlı özelliklere sahiptirler. Genel olarak, polyesterler, akrilik reçinelere kıyasla daha yüksek katılar, daha büyük çözücü direnci ve metale daha iyi yapışma sağlayabilirler. Buna karşılık, akrilik reçinelerin ortalamada çok daha yüksek molekül ağırlığı vardır ve bu nedenle yüksek katılar elde etmek daha zordur.

Tipik düşük katı formülasyonları aromatik diasetlerden hazırlanır. Üretan kaplamaların en büyük hacmi iki bileşenli kaplamalardır. Bu kaplamalar genellikle ahşap, plastikler, otomotiv üst kaplamaları ve uçak üst kaplamaları için kullanılır. Poliüretan reçineleri, hidroksil-fonksiyonlu bir oligomer veya poliöl ile izosiyanatın reaksiyonundan türetilir.



Şekil 1.14. Diizosiyanat ile poliöl'un reaksiyonu sonucu oluşan poliüretan sentezi.

Hidroksil ile sonlandırılmış polyester ve hidroksi-fonksiyonlu akrilik reçineler, izosiyanat grubu aracılığıyla çapraz bağlanan en yaygın poliollerdir. Genellikle, polyesterler, akrilik reçinellere kıyasla daha yüksek katılar, daha büyük çözücü direnci ve metale daha iyi yapışma sağlayabilirler.

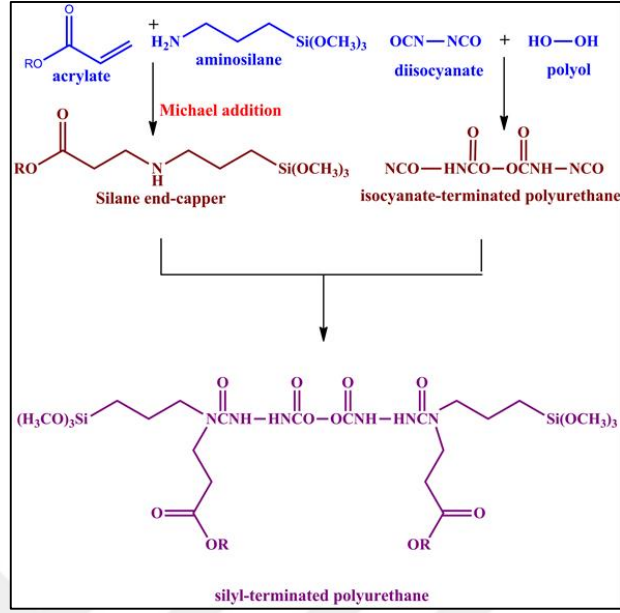
İlk adımda, geleneksel bir poliüretan ön polimeri, bir poliölün fazla miktarda bir diizosiyanat ile reaksiyonuyla oluşur. Serbest izosiyanat grupları daha sonra reaktif alkoksi silan grubu içeren bileşiklerle uç kaplanır. Uygulamadan sonra, alkoksi silan uç grupları nemin varlığında hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarına girer ve istenilen kür prepolimerleri elde edilir [26].

Silan ile Sonlandırılmış Poliüretan

2004 yılında O'Connor ve ark. inşaat uygulamaları için silan ile sonlandırılmış poliüretanların sentez yöntemlerini ve gelişimini inceleyen ilk araştırmacılarıdır. Organofonksiyonel silanların poliüretanlar için çapraz bağlayıcı birimler olarak kullanımı, 1970'lerin başlarında 3M patentinde ilk kez rapor edilmiştir [29]. Brode ve Conte, kısa bir süre sonra farklı alifatik ve merkaptosilanlar ile SPUR prepolimeri sentezlemişlerdir. 1980'lerin başında Berger ve ekibi, bu yeni teknolojiyi geliştirmek için sekonder amino bis-silanlar kullanmışlardır ve yapıştırıcılar, mühürler ve kaplamaların esneklik ve kürleşme süreleri açısından özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmişlerdir [30].

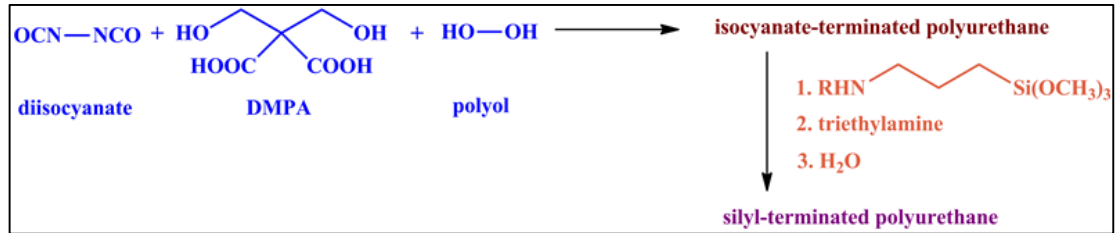
İlk aşamada, geleneksel bir poliüretan prepolimeri, bir poliolün bir diizosiyanat ile fazla miktarda reaksiyonu ile oluşturulur. Serbest izosiyanat grupları daha sonra reaktif alkoksilan gruplarını içeren bileşiklerle uçlandırılır. Uygulamadan sonra, alkoksilan uç grupları nemin varlığında hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarına girerek istenen kür prepolimerlerini oluşturur.

2006'da Xu ve ark. [31] Si-O-Si çapraz bağlı hibrit poliüretanların sentezini ve şekil hafızası etkilerini rapor etmişlerdir. İlk adımda, aminosilan ve akrilatın Michael eklemesiyle bir silan uç kaplama maddesinin sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci adımda bir diizosiyanat ve poliol bileşiği reaksiyona girerek serbest izosiyanat gruplarına sahip poliüretan omurgasını oluşturur. Üçüncü adımda ise, izosiyanat-terminalli poliüretan silan uç kaplama maddesi ile reaksiyona girer ve inorganik-organik hibrit malzemeyi oluşturur. Aynı sentez stratejisi 2007'de Nomura ve ekibi tarafından uygulanmış ve Şekil 1.15'te gösterilmiştir.



Şekil 1.15. SPUR'un sentezi.

Subramani ve ark. [32,33] SPUR'un istenilen şekilde hazırlanması için biraz farklı bir yol izlemişlerdir. İlk adımda bir poliöl, dimetilol propionik asit (DMPA) ve bir diizosiyanat ile reaksiyona girmiştir. Poliüretanın serbest izosiyanat grupları daha sonra amino alkoksil silan ile uçlandırıldı. Ayrıca, polimerin viskozitesini azaltmak için aseton eklenir ve COOH gruplarını nötralize etmek için trietilamin eklenir. Sardon ve ark. aynı reaksiyon yolunu kullanarak asetonu reaksiyonun çözücüsü olarak kullanmışlardır. Poliüretanın aminoalkoksil silan ile fonksiyonelleştirilmesinin ardından, emülsifikasyon süreci su eklenerek başlatılmış ve aseton damıtma ile uzaklaştırılmıştır [33]. Bu sentetik yolun reaksiyon şeması Şekil 1.16'da gösterilmiştir.



Şekil 1.16. STPU'nun sentezi.

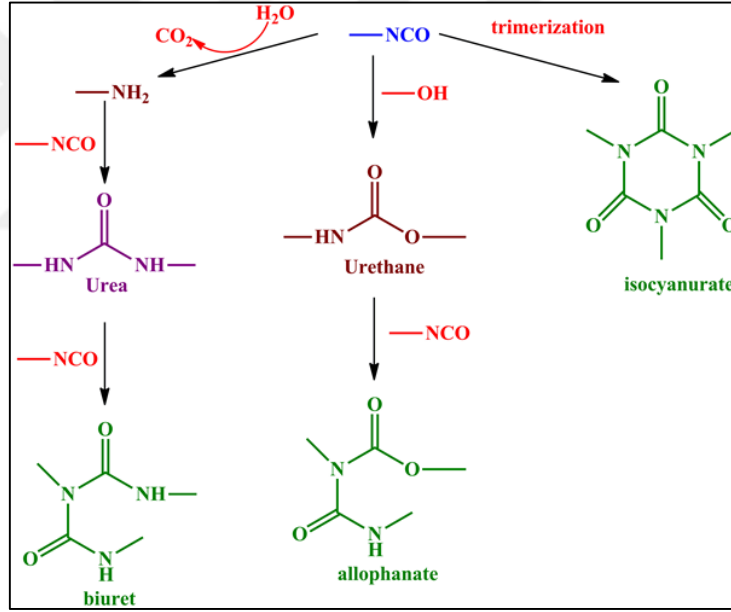
Akram ve ark. [34] tarafından trietoksisilan ve keten poliöl, inorganik ve organik öncüler olarak kullanılmıştır. Bu poliöl, daha sonra bir diizosiyanat ile işlenerek organik-inorganik hibrit poliüretan kompozitleri oluşturmuştur. Vega-Baudrit ve ark., [35] termoplastik

poliüretanların özelliklerini araştırmış ve nano silika partiküllerinin poliüretan matrisi içinde aglomerasyonunu incelemişlerdir. Termoplastik poliüretan, standart prepolymer yöntemiyle hazırlanır ve nano silika 2-bütanon içinde karıştırılır.

Silan Sonlu Poliüretan Sentezinin Adımları

Poliüretan Oluşumu

Dusek ve ark. tarafından 1990 yılında incelenen dibutiltin dilaurat katalizörlüğünde diol-diyizosiyanat sistemlerinin ağ oluşum süreci, en önemli reaksiyonların özetlendiği Şekil 1.17'de sunulmuştur. OH/NCO molar oranının yan reaksiyonların önemine etkisi olduğunu iddia etmişlerdir. İzosiyanat fazla ise yan reaksiyonlar engellenemezdir. Ancak, daha düşük sıcaklıklarda ($\leq 60^\circ\text{C}$), biüret ve alofanatın oluşumu çok yavaştır [36].

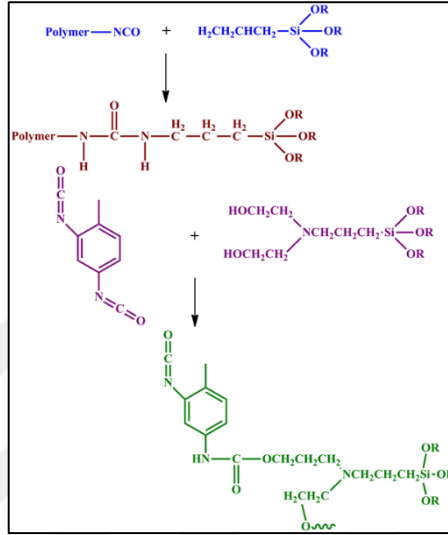


Şekil 1.17. İzosiyanatın yan reaksiyonları.

Uç Kapama

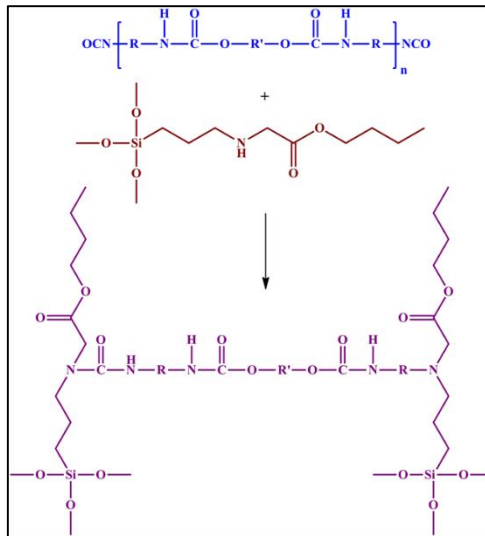
Uç-kapama reaksiyonu, di- veya üçlü fonksiyonlu amino silanlarla yapılır Amino grupları serbest izosiyanatlarla reaksiyona girerek stabil üre grubunu verir. Üç metoksi veya etoksi grubu bulunan üçlü fonksiyonlu bir silan, daha yüksek çapraz bağlanma ve daha hızlı kürleşmeye neden olur. Metoksi silanlar uç kapatıcı olarak, etoksi silanlardan daha hızlı kürleşme oranlarına yol açar [37].

İzosiyanat fonksiyonlu silanlar poliollerle çiftleşir. Alkanolamin fonksiyonlu silanlar izosiyanatlarla reaksiyona girerek ürethan bağlarını oluştururken, amin silanları izosiyanatlarla reaksiyona girerek Şekil 1.18'de gösterildiği gibi üre bağlarını oluştururlar [38].



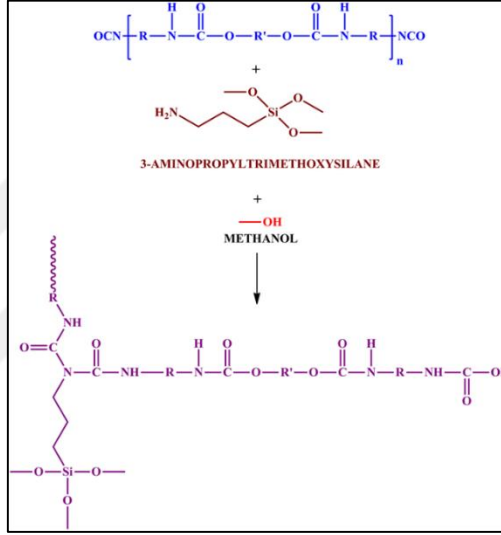
Şekil 1.18. Poliüretanın birleştirme reaksiyonu.

İkincil amino silanların, su ve kalay katalizörü varlığında çapraz bağlı sistemlere dönüştürme genel yeteneği, Şekil 1.19'da gösterildiği gibi, izosiyanat fonksiyonlu ürethan ön polimerlerini dönüştürme genel yeteneği vardır. Tercih edilen amino silanlar, nitrojen üzerinde metil, etil veya butil substitüsyonları içeren ikincil olanlardır.



Şekil 1.19. Nemle sertleşebilen silanlanmış poliüretan.

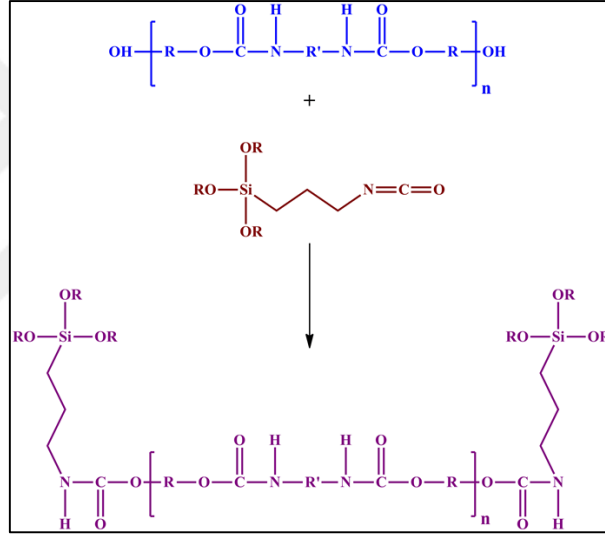
Endüstriyel açıdan, izosiyanat uçlu poliüretanlara dayalı, tek bileşenli, çözücüsüz üreten esnek yapıştırıcılara büyük ilgi gösterilmiştir. Ancak, bu izosiyanat uçlu poliüretanların yavaş kürleme hızı, izosiyanat gruplarının su ile reaksiyonundan kaynaklanan karbondioksit gazı nedeniyle köpürme ve izosiyanat gruplarının toksisitesi gibi çeşitli dezavantajları vardır. Bu eksiklikler, Şekil 1.20'de gösterildiği gibi poliüretanların izosiyanat gruplarını değiştirmek için kullanılabilecek amino grubu içeren alkoksil silan bileşiklerinin geliştirilmesine yol açmıştır.



Şekil 1.20. İzosiyanatla sonlandırılmış poliüretan prepolimerin primer amino silan ve aktif hidrojen bileşiği ile reaksiyonu.

Michael adisyonu, bir amino grubunun hafif koşullar altında bir α , β -doymamış karbonil grubuyla niceliksek olarak reaksiyona girdiği bir süreç olarak bilinmektedir. Michael adisyon teknolojisi, ticari birincil amino silan (3-aminopropil trimetoksisilan) ve çeşitli akrilatların reaksiyonuyla yeni silan uç kaplamalarının sentezi için uygulanmıştır. Çoğunlukla sekonder amin gruplarına sahip olan sonuçta elde edilen trialkoksisilan bileşiği, geleneksel poliüretanların terminal izosiyanat grupları için bir uç kaplama ajanı olarak başarıyla kullanılabilmektedir. Fiziksel özellikler, kürleşme hızı, gerilme kesme bağı direnci ve yapışma, silan uç kaplamalarının yapıları, poliüretanın ana zinciri ve beslemedeki silan uç kaplama ve izosiyanat uçlu poliüretanın bileşimi tarafından kontrol edildiği bulunmuştur [39–42].

Silan uç kaplama ajanları maliyetlidir. Wang ve ark., γ -aminopropil trimetoksisilan (APTMS) ile uç kaplama yaparak iki silan uçlu Poliüretan ön polimeri sentezlediler. İlk silanla kaplanmış ön polimer, APTMS ile kısmen uç kaplanmış, serbest NCO grupları serbest bırakılmıştır ve ikinci silanla kaplanmış ön polimer, kısmen APTMS ve kısmen metanol gibi ona bağlı inert bir grubu olan aktif hidrojen bileşikleri ile kısmen uç kaplanmış. Her iki ön-polimer de aynı formülasyonlarla formüle edilmiştir ve ikinci silanla kaplanmış poliüretan ön polimeri daha iyi mekanik özellikler göstermiştir. Ralf Baetzgen ve ekibi tarafından gerçekleştirilebilen silanlanmış poliüretan, Şekil 1.21'de gösterildiği gibi aşağıdaki adımları içerir.[43–45]



Şekil 1.21. İzosiyanat silanlar kullanılarak SPUR sentezi.

Silan ile sonlandırılmış poliüretanlar, bir yapıştırıcı, contalar veya bir kaplama ajanı olarak kullanılmaya uygundur. Modifiye-silan yapıştırıcılar ve contaların bir polietilen oksit ana zinciri vardır ve reaktif terminal ve çapraz bağlanabilir terminal gruplar alkoksi gruplarıdır. Bu hibrit poliüretanlar, uç izosiyanat gruplarından özgür olma avantajına sahiptirler [46,47].

1.4. KOMPOZİT ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Polimer esaslı kompozitlerin üretimi için birçok farklı teknik bulunmaktadır. Bunlardan en temeli elle yatırma yöntemi olup operatörün tecrübesine bağlıdır. Elle yatırma

yöntemine ek olarak kompozit malzemeleri üretmenin diğer yollarından bahsedecek olursak;

- Elle Yatırma Yöntemi
- Püskürtme Yöntemi
- Filament Sarma Yöntemi
- Reçine Transfer Kalıplama (RTM)
- Vakum İnfüzyon
- Profil Çekme/Pultrüzyon
- Hazır Kalıplama (SMC/BMC)
- Otoklav

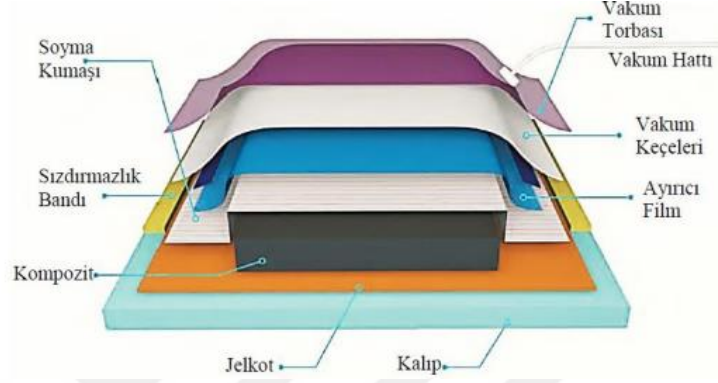
1.4.1.Vakum İnfüzyon

Vakum İnfüzyon Prosesi (VIP), reçineyi bir laminata sürmek için vakum basıncını kullanan bir tekniktir. Kuru malzemeler kalıba yerleştirilir ve reçine verilmeden önce vakum uygulanır. Tam bir vakum sağlandıktan sonra, reçine dikkatli bir şekilde yerleştirilmiş borular vasıtasıyla tam anlamıyla laminatın içine emilir. Bu süreç, çeşitli malzeme ve malzemelerle desteklenir.

Tipik bir el yatırmasında, takviyeler bir kalıba yerleştirilir ve fırçalar, rulolar veya başka araçlar kullanılarak elle ıslatılır. Bu yöntemdeki bir gelişme, laminattan fazla reçineyi emmek için bir vakum torbası kullanmaktır. Vakum torbalama, elyaf-reçine oranını büyük ölçüde iyileştirir ve daha güçlü ve daha hafif bir ürünle sonuçlanır.

Vakum İnfüzyon İşlemi (VIP), yüksek kaliteli kompozit parçalar yapmak için uygun maliyetli bir süreçtir. VIP'nin avantajları arasında daha yüksek kalite, daha iyi tutarlılık, daha yüksek cam içeriği (daha yüksek özgül güç ve sertlik), iyi iç yüzey, daha hızlı döngü süresi ve daha düşük maliyet yer alır. Vakum infüzyon işlemi konsept olarak çok basittir; ancak, parçaların herhangi bir kuru nokta olmadan makul bir süre içinde aşılabilmesi için ayrıntılı planlama ve süreç tasarımı gerektirir. İnfüzyon hızı, reçinenin viskozitesine, reçinenin akması gereken mesafeye, ortamın geçirgenliğine ve vakum miktarına bağlıdır. Bu nedenle, iyi parça yapımında malzeme seçimi, akış ortamı, reçine akış düzeni ve vakum portlarının konumu kritik öneme sahiptir. Vakum infüzyon işleminin avantajı, çok

yüksek lif içeriğine (ağırlıkça %70'e kadar lif) sahip bir laminat oluşturmak, böylece minimum ağırlıkta çok yüksek mukavemetli ve sert bir parça oluşturmaktır. Vakum İnfüzyonu aynı zamanda çok sayıda elyaf ve öz malzeme içeren karmaşık laminatlar için verimli bir üretim sürecidir.[48]



Şekil 1.22. Vakum infüzyon methodunun şematize edilmiş hali [10].

Vakum İnfüzyon yönteminin avantajlarını özetleyecek olursak;

- Daha yüksek elyaf-reçine oranı (ağırlıkça %70'e kadar elyaf)
- Daha yüksek mukavemet ve sertlik
- Reçine içerisinde çok düşük boşluk içeriği
- Mükemmel proses kontrolü ile çok tutarlı laminat (daha az insan hatası)
- İyi yüzey profili ve doğruluğu ile minimum parça çekmesi
- İyi dış ve iç yüzeye sahip malzeme üretimi
- Hava kirliliği olmadan daha temiz proses
- Daha hızlı çevrim süresi

Vakum İnfüzyon yönteminin sınırlarından bahsedecek olursak;

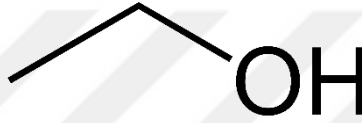
- Komplike kurulum ve optimum vakum bağlantı noktalarını ve reçine enjeksiyon konumlarını geliştirme ihtiyacı
- Vakum kaçağı olması durumunda parçanın hurda olması
- Cihaz maliyeti yüksek
- Malzemeleri standart reçinelerden ve kumaştan daha pahalı
- Tek kullanımlık ekipman ihtiyacı

2. MATERİYAL VE YÖNTEM

2.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN KİMYASALLAR

2.1.1.Etanol

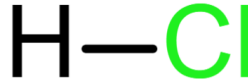
Diğer bir adı ile etil alkol olan bu kimyasal, renksiz, çözücü, yanıcı bir alkol türüdür. Molekül formülü C_2H_5OH 'dur. Kimyasal yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir. CAS numarası 64-17-5, molekül ağırlığı 46,07 gram/moldür.



Şekil 2.1. Etanol'ün Kimyasal Formülü.

2.1.2.Hidroklorik Asit

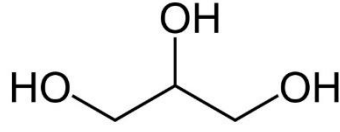
Halk arasında tuz ruhu olarak bilinen bu kimyasal zehirli, toksik, tahriş edici olan güçlü bir asittir. Molekül formülü HCl , molekül ağırlığı 36,46 gram/moldür.



Şekil 2.2. Hidroklorik asitin kimyasal formülü.

2.1.3.Gliserin

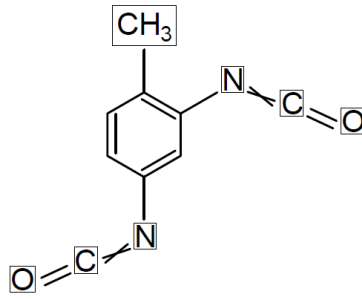
1,2,3-Propantriol'ün yaygın adı olan gliserin, molekül formülü $C_3H_8O_3$ ve diğer bir adı gliserol olan bu kimyasal renksiz, kokusuz, zehirsiz ve viskoz olan bir sıvıdır. Gliserin sıvı halde olan polar organik bir trihidroksi alkoldür. Kimyasal yapısı Şekil 2.3'te gösterilmiştir. CAS numarası 56-81-5, moleküler ağırlığı 92,09 gram/moldür ve > %99,7 saflıkta kullanılmıştır.



Şekil 2.3. Gliserinin kimyasal formülü.

2.1.4.TDI (Toluen Diizosiyanat)

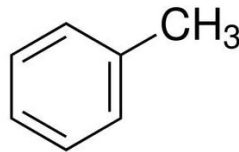
Molekül formülü $C_9H_6N_2O_2$ olan bu kimyasal keskin kokulu ve renksiz/soluk sarı renge sahip yanıcı bir kimyasal sıvıdır. Bu kimyasal poliol reaktifleri ile reaksiyona girerek poliüretan oluşumunu gerçekleştirir. Kimyasal yapısı Şekil 2.4'te gösterilmiştir. CAS numarası 584-84-9, molekül ağırlığı 174,2 gram/moldür.



Şekil 2.4. TDI'n kimyasal formülü.

2.1.5.Toluen

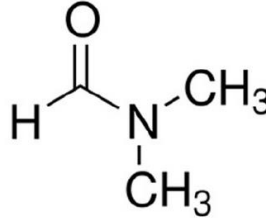
Toluen; molekül formülü $C_6H_5CH_3$ olan, renksiz, tinerin kokusuna benzer bir kokuya sahip, suda çözünmeyen, IUPAC sistematik adı metil benzen olan aromatik hidrokarbondur. Kimyasal yapısı Şekil 2.5'te gösterilmiştir. CAS numarası 108-88-3, molekül ağırlığı 92,14 gram/moldür ve > %99,8 saflıkta kullanılmıştır.



Şekil 2.5. Toluen'in kimyasal formülü.

2.1.6.N,N-Dimethylformamide

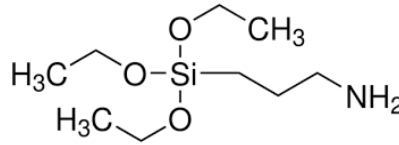
Molekül formülü C_3H_7NO olan bileşik, renksiz bir organik çözücüdür. Kimyasal yapısı Şekil 2.6’da gösterilmiştir. CAS numarası 68-12-2, molekül ağırlığı 73,09 gram/moldür.



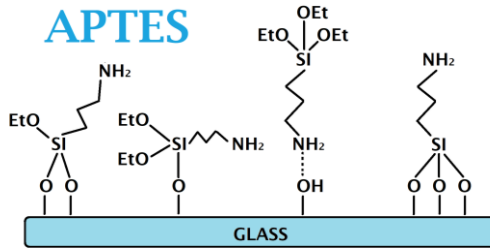
Şekil 2.6. DMF’in kimyasal formülü.

2.1.7.Aminopropiltrietoksisilan (APTES)

Silanizasyon işlemleri için yüzeylerin alkoksisilan molekülleri ile işlevleştirilmesinde kullanılan bir aminosilan olan APTES’in molekül formülü $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$, renksizden açık sarıya çalan şeffaf sıvı olan bir silandır. Kimyasal yapısı Şekil 2.7’de gösterilmiştir. CAS numarası 919-30-2, molekül ağırlığı 221,37 gram/moldür.



Şekil 2.7. APTES’in kimyasal formülü.

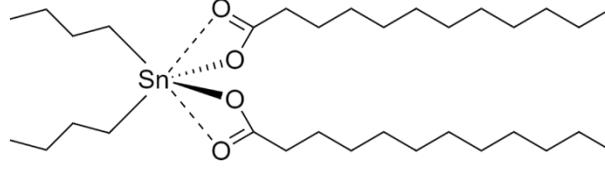


Şekil 2.8. APTES’in cam yüzey ile reaksiyonunun şematize edilmiş hali.

2.1.8.Dibütil Dilaurat (DBTDL)

İzosiyanatlar ve diollerden poliüretan üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır. Renksiz, viskoz ve yağlı bir sıvı olan bu kimyasalın molekül formülü $C_{32}H_{64}O_4Sn$ ’dir.

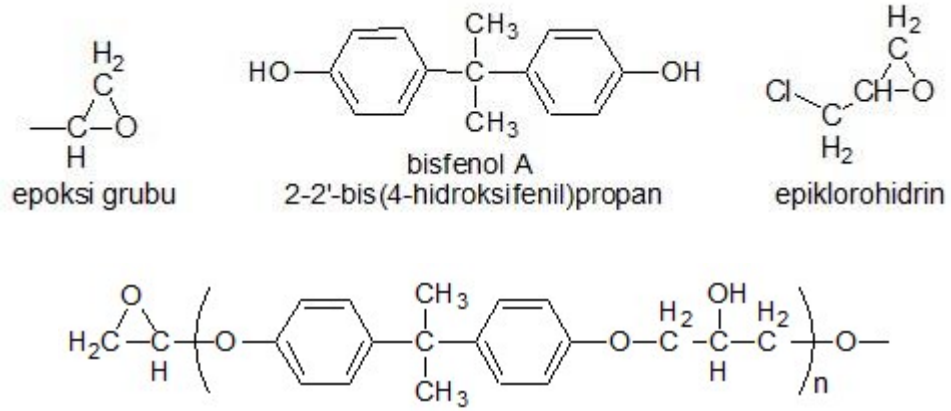
Şekil 2.9’da kimyasal yapısı gösterilmiştir. CAS numarası 77-58-7, moleküler ağırlığı 631,56 gram/moldür.



Şekil 2.9. DBTDL’in kimyasal formülü.

2.1.9.Epoksi

Epoksi reçineleri sıklıkla plastik ve yapıştırıcı üretiminde kullanılan termoset polimerlerdir. Fiziksel olarak düşük viskoziteli sıvıdan, erime noktası yüksek katı malzemelere kadar geniş bir yelpazeye sahiptir. Uygun sertleştiriciler ile kontrollü bir çapraz bağlanma yapabilmesi sebebi ile uygun fiziksel özelliklere sahip malzemeler elde edilebilmektedir. Bu sebeple endüstride sıklıkla kullanılan bir reçine grubudur. Epoksi reçineler çok çeşitli olsa da en sık kullanılan epoksi çeşidi Bisfenol A bazlı epoksi grubudur. Bu epoksi türü 1 mol Bisfenol-A’nın 2 mol epiklorhidrin ile bir baz ortamında tepkimeye sokulmasından elde edilmektedir.



Şekil 2.10. Bisfenol A bazlı epoksi tepkimesi.

Epoksi reçinelerinin molekül ağırlıkları ve yumuşama noktaları polimerizasyonda kullanılan monomerlerin molar oranlarına göre değişmekte olup, epiklorhidrinin artması epoksinin molekül ağırlığını ve yumuşama noktasını da paralel olarak arttırmaktadır.

Epoksi reçineler; boyutsal kararlılıkları, yüksek ve düşük sıcaklıklara dayanımı, darbe dayanımı, yapıştırıcı özelliği, esnekliği, elektrik direnci, kimyasallara karşı direnci yüksek reçinelerdir. Bu avantajları sayesinde epoksi reçineleri kaplama malzemeleri olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

Bisfenol A bazlı bir epoksi reçinesinin kimyasal formülü $C_{15}H_{16}O_2$ olup, molekül ağırlığı 228,29 gram/mol'dür.

Çalışma kapsamında kullanılan epoksi vakum infüzyon metoduna uygun bir reçine olup, çalışma kapsamında epoksi reçinesine uygun sertleştirici malzeme kullanmıştır.

2.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN TEST YÖNTEMLERİ VE CİHAZLARI

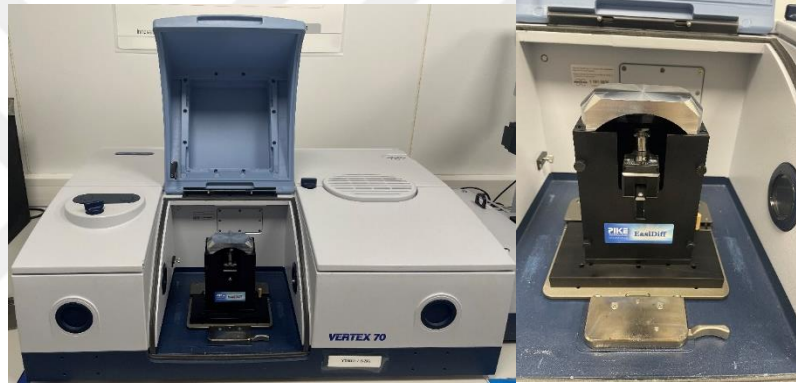
2.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR)

IR spektrometresi moleküllerin yapılarındaki bağların tanımlanabilmesinde kullanılan bir teknik olup, molekül için bağlar üzerine düşürülen kızılötesi ışınları, bağların dönme ve titreşim hareketleri ile soğrulması prensibine dayanır.

Yapılan deney çalışmalarında iki farklı FTIR modülü kullanılmış olup ilk yöntem olan ATR (zayıflatılmış toplam yansıma) modülünde bağlayıcı malzemesinden 5-10 mg arasında miktarlar alınarak üniteye yerleştirilmiştir. FTIR-ATR modülünün gelişmiş teknolojisi sayesinde klasik yöntem olan KBr ile pellet hazırlama yöntemine ihtiyaç olmamış olup numuneler saf halde hazneye yerleştirilmiştir. İkinci bir yöntem olan DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) modülünde bağlayıcı kaplanmış cam elyaf numunelerinden 10-12 mg arasında miktarlarda tartılarak üniteye yerleştirilmiştir. Her iki modül içinde 400-4000 aralığında FTIR tarama hızı ile ölçümler alınmıştır. Çalışmalarda Bruker marka, Vertex 70 model test cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.11. FTIR-ATR cihazı.



Şekil 2.12. FTIR-DRIFT cihazı.

2.2.2.Diferansiyel Taraması Kalorimetre (DSC)

Plastik malzemelerin ısı kapasitesinin sıcaklıkla orantılı olarak değişimini inceleyen termal analiz tekniğidir. Kütlesi ölçülen numune belirlenmiş sıcaklıklara ısıtılarak veya soğutularak ısı kapasitesindeki değişiklikler gözlemlenerek ısı akışında değişiklikler izlenir. Bu ölçüm sonucunda malzemenin cam geçiş sıcaklığı, faz değişiklikleri, erime sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı v.b. değerler belirlenir.

Yapılan deney çalışmalarında Mettler Toledo marka test cihazı kullanılmış olup, bağlayıcı malzemesinden 5-10 mg arasında miktarlar tartılarak +20 ile +300°C dereceleri arasında 5°C/dak'da azot atmosferi altında camsı geçiş sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı v.b. değerler elde edilmiştir.



Şekil 2.13. DSC cihazı.

2.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Malzemelerin sıcaklık ve zamana bağlı bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya artışının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu test yönteminde numune sabit hızlarda ısıtılarak kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçer. Numunelerin kütledeki değişiklikler genel olarak reaksiyonlar, bozunma, buharlaşma veya yükseltgenme gibi reaksiyonların gerçekleşmesi ile meydana gelir.

Yapılan deney çalışmalarında Tetra marka test cihazı kullanılmış olup, bağlayıcı malzemesinden 5-10 mg arasında miktarlar tartılarak azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.14. TGA cihazı.

2.2.4. Çekme Testi

Bir malzemenin çekme mukavemeti, elastik modülü, %boyut değişimi v.b. özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan ve genel olarak oda sıcaklığında yapılan bir test metodudur.

Bu test metodunda numune test cihazının üst ve alt çenelerine bağlanır ve numuneye uygun çekme hızı ayarlanır. Çeneler numuneye gerilim uygulayarak numunenin gerilim-boyut değişimi grafiği çizdirilir.

Yapılan deney çalışmalarında Zwick Roell Z100 marka test cihazı ile çekme hızı 2mm/dak ayarlanmış olup numuneler çenelere simetrik olarak bağlanmıştır. Test sonucunda gerilim-boyut değişimi grafiği verilmiş olup numunenin; çekme mukavemeti, elastik modülü, yüzde boyut değişimi, kopma mukavemeti değerleri elde edilmiştir.

2.2.5.Eğme Testi

Eğme test metodu çekme ve basma testlerinin yanı sıra meydana gelen gerilme türlerinin ölçülmesinde kullanılan yöntemlerden biridir. Numunelerin kırılma davranışının ölçülmesinde çekme testinde yaşanan dezavantajlardan dolayı bu test methodu sıklıkla kullanılmaktadır. Eğme testi 2 noktalı eğme, 3 noktalı eğme ve 4 noktalı eğme testleri olmak üzere 3 farklı biçimde gerçekleştirilebilmektedir.

Yapılan deney çalışmalarında Zwick Roell Z100 marka 3 noktalı eğme test cihazı kullanılmış olup, 1*8*kalınlık cm olarak kesilen numunelerin testleri 2 mm/dk hızla gerçekleştirilmiştir.

2.2.6.Tabakalar Arası Kayma Mukavemeti (ILSS)

Tabakalar arası kayma mukavemeti (ILSS), enine yükler altında maruz kalan lamine polimerik kompozit yapıların tasarımı için önemli bir malzeme özelliğidir.

Yapılan deney çalışmalarında Zwick Roell Z100 marka test cihazı kullanılmış olup, numune boyutları kalınlığa bağlı olarak eni kalınlık*5 ve boyu kalınlık*10 mm boyutlarında kesilmiştir.

$$2 = 0,75 * F_m / B * d$$

F_m: Newton cinsinden maksimum sıkıştırma kuvveti

B: ölçülen numune genişliği

d: ölçülen numune kalınlığı

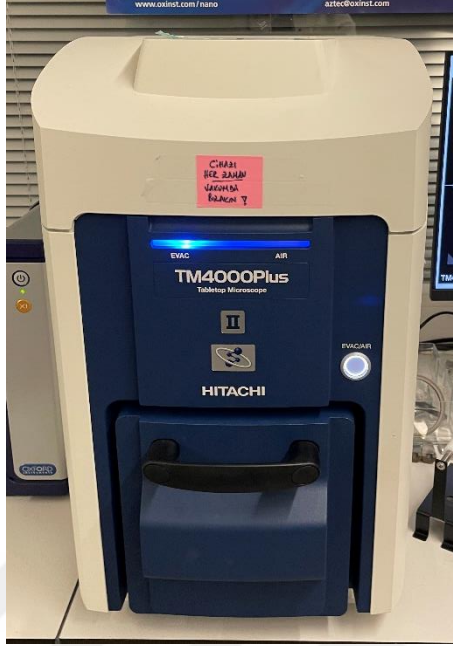


Şekil 2.15. Çekme, eğme, ILSS test cihazı.

2.2.7.Taramalı Elektron Mikroskobisi- Enerji Dağılımlı X- Işını Spektroskopisi (SEM-EDS)

Elektron demetleri yardımıyla bir malzemenin yüzeyini tarayarak görüntü elde etmeyi sağlayan elektron mikroskoplarındandır. Taramalı elektron mikroskop (SEM) nanometre ile mikrometre (μm) ölçeğinde organik ve inorganik malzemelerin karakterizasyonunda etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir. SEM, geniş bir malzeme yelpazesinin çok hassas görüntülerini üretmede 300,000x'e kadar yüksek büyütme oranlarında çalışır ve bazı modern modellerde 1000000x'e kadar ulaşabilir. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS), kalitatif ve yarı-kantitatif sonuçlar sağlamak için SEM ile birlikte çalışır.

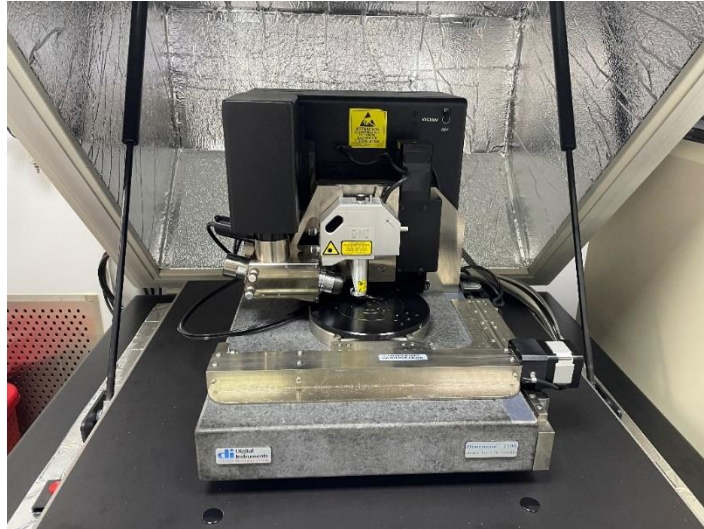
Yapılan deney çalışmalarında Hitachi marka test cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.16. SEM cihazı.

2.2.8. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu veya diğer adı ile taramalı kuvvet mikroskobu yüksek çözünürlüklü taramalı bir kuvvet mikroskobudur. Yapılan çalışmada Veeco Metrology Group marka AFM cihazı kullanılmış olup, tapping modu ile ölçümler alınmıştır.



Şekil 2.17. AFM cihazı.

2.3. ÇALIŞMADA KULLANILAN DİĞER CİHAZLAR

2.3.1.Etöv

Çalışmada Memmert marka etöv kullanılmış olup cihaz 20-250°C aralığında $\pm 2^{\circ}\text{C}$ hassasiyet ile çalışabilmektedir.



Şekil 2.18. Etöv.

2.3.2.Manyetik Karıştırıcı

Hazırlanan reaksiyonlardaki karıştırma işleminin gerçekleştirilebilmesi için IKA marka, C-MAG HS7 model manyetik karıştırıcı kullanılmış olup cihazda 100-1400 rpm arasında uygun hız ayarı yapılabilmektedir.



Şekil 2.19. Manyetik karıştırıcı.

2.3.3.Analitik Terazı

Çalışmada yapılan tartımlar için 0,0001 gram hassasiyete sahip Mettler marka AC100 model analitik terazi kullanılmıştır.



Şekil 2.20. Hassas terazi.

2.3.4.Çeker Ocak

Reaksiyonlar gerçekleştirilirken ortama salınabilecek insan sağlığına zararlı gaz,duman veya tozlardan korunmak amacı ile Tolkim marka çeker ocak kullanılmıştır.



Şekil 2.21. Çeker ocak.

2.3.5.Püskürtme Cihazı

Bağlayıcı çözeltileri hazırlandıktan sonra cam elyafların yüzeyine uygulamak için püskürtme cihazı kullanılmıştır.

2.3.6.Kül Fırını

Kumaş elyaf numunelerinin üzerindeki bağlayıcının 600°C’de yakılarak uzaklaştırabilmesi için Naberthem markalı kül fırını kullanılmıştır.



Şekil 2.22. Kül fırını.

2.4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışmaları kapsamında fitil formunda ve kumaş formunda iki ayrı elyaf temin edilmiş olup, fitil formdaki cam elyaf numuneleri 2400 tex, yaklaşık olarak 12-17µm aralığında çapa sahip tek fitilli numuneler olarak hazırlanmıştır. Bu numuneler cam elyaf üretim fırınında bushing’ten aktıktan sonra üzerine bağlayıcı kaplanmadan direk sarılarak paketlenmiştir. Hazır olarak temin edilmiş kumaş elyaf numuneleri ise üzerinde bulunan bağlayıcı materyali uçurulmak üzere numuneler 600°C’de 2 saat bekletilerek yakılmıştır. Cam elyaf numunelerinin hazır olması ile epoksi matrisine uygun cam elyaf bağlayıcı numunesinin hazırlık aşamasına geçilmiştir.

Çalışma kapsamında tek boyunlu 100 ml’lik balona toluen çözücü ortamında 3 mol TDI ilave edilmiş olup karışım homojen bir görünüm elde edilene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır ve daha sonra karışıma 1 mol gliserin eklenerek karışım 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edilmiştir. Gliserinin çözünebilmesi ve homojen bir dağılım elde edilebilmesi için karışıma 5 gram DMF ilave edilmiş olup 1 saat daha karıştırılma işlemine devam edilmiştir. Karışmaya devam eden çözeltiye katalizör olarak %0,2 oranında DBTDL ilave edilmiştir. Homojen bir şekilde

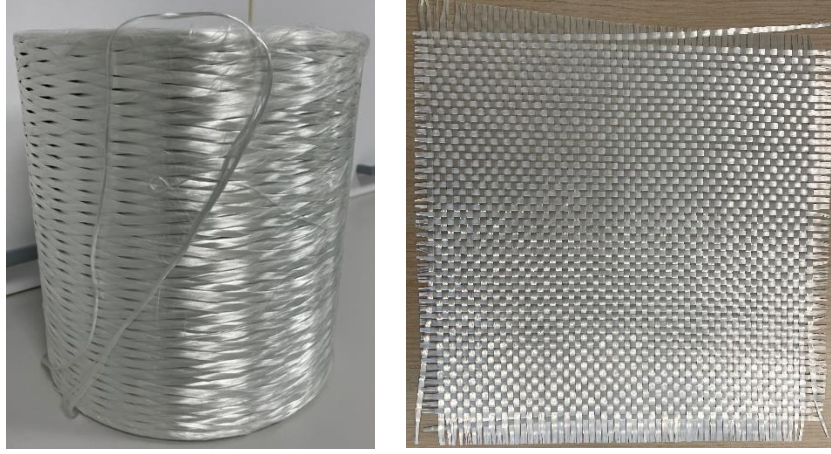
karıştırılmış ve hazırlanmış karışım kütlece eşit 4 parçaya ayrılarak karışımlara farklı mol oranlarında APTES ilaveleri yapılmıştır.

Son olarak karışımlardaki katı/sıvı oranındaki dengenin sağlanabilmesi adına her bir çözelti için katı/sıvı miktarları hesaplanmış olup, katı miktarlarının toplam çözelti içerisinde %5 oranında olacak şekilde çözeltilere tolüen çözücüsü ilave edilmiştir ve çözelti 15 dakika daha karıştırılmaya devam edilmiştir. Daha sonra her bir çözeltiden 100ml alınarak daha önceden hazırlanmış olan fitil ve kumaş formlarındaki elyaf numunelerinin yüzeyine atmosferik oda koşullarında püskürtme yöntemi ile bağlayıcılar uygulanmıştır. Püskürtme işlemi yapıldıktan sonra solventin yüzeyden uzaklaştırılabilmesi için fitil ve kumaş formundaki elyaflar etüvde 120°C’de 2 saat kurutulmaya bırakılmıştır.

Fitil formundaki numuneler FTIR-DRIFT, AFM ve SEM-EDS karakterizasyon metotları ile incelenmiş olup bağlayıcı malzemenin elyaf yüzeyindeki durumu gözlemlenmiştir. Ayrıca reçine formundaki numunelerden belirli bir miktar alınarak FTIR-ATR, DSC ve TGA yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Numunelerin hazırlanmasındaki son aşamada ise kumaş elyaflar vakum infüzyon metodu ile kompozit plakalar haline getirilmiş olup, mekanik özellikleri karşılaştırılmak üzere çekme testi, eğme testi, ILSS testleri yapılmıştır. Çekme testi sonrasında elde edilen numunelerin kırılma davranışları incelenmek üzere numuneler SEM yardımı ile kırık yüzeylerinden incelenmiştir. Vakum sonrası elyaf ile matris arasındaki dengenin incelenmesi adına plakalardan belirli miktar ayrılıp cam oranları hesaplanmıştır.

Çalışmada karşılaştırma yapabilmek adına; elyafların üzerindeki bağlayıcının tamamen uçurulmuş olduğu ve herhangi bir bağlayıcı ile yüzeyin muamele edilmediği plakalarda hazırlanmıştır. Ayrıca literatürde en sık karşılaştığımız bağlayıcı formülasyonlarında kullanılan APTES silanı ile elyafların yüzeyleri muamale edilmiş olup bu silan kombinasyonu ile de plakalar oluşturulmuştur.



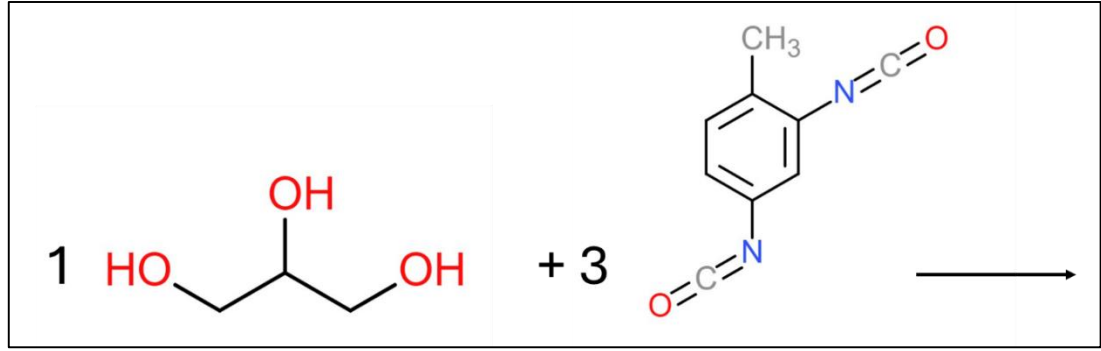
Şekil 2.23. Fıtil ve kumaş haldeki cam elyaf.

2.4.1.APTES İçermeyen Bağlayıcı

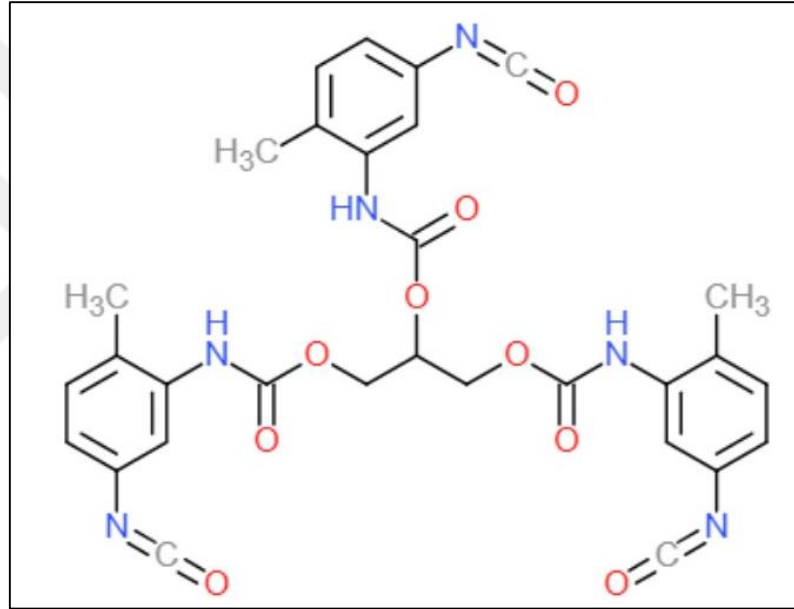
Çapraz bağlı hibrit poliüretan sentezinin ilk adımında bir diizosiyanat ve poliöl bileşiği reaksiyona girerek serbest uçlu izosiyanat gruplarına sahip ana zinciri oluşturur. Bu kapsamda tez çalışmalarında sıvı halde bulunan polar organik bir trihidroksi alkol olan, 3 fonksiyonel bir yapıya (-OH) sahip gliserin kimyasalı kullanılmıştır.

- Çözelti hazırlığının ilk basamağında; toluen çözücü ortamında 3 mol TDI eklenmiş olup karışım homojen bir görünüme kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır.
- Çözelti hazırlığının ikinci basamağında 1 mol gliserin ilave edilerek karışım 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya devam edilmiştir.
- Gliserinin çözünmesi ve homojen bir dağılım elde edilebilmesi için karışıma 5 gram DMF ilave edilmiş olup 1 saat daha karıştırılma işlemine devam edilmiştir.
- Karışmaya devam eden çözeltiye katalizör olarak DBTDL ilave edilmiştir. Dibutil dilaurat tarafından katalizlenen poliöl, diizosiyanat sistem bir çapraz bağlı ağ yapısı oluşturmuştur.

TDI'nın gliserin bileşiği ile reaksiyonu sonucunda serbest izosiyanat gruplarına sahip poliüretan ana zinciri oluşturulmuştur.



Şekil 2.24. 1 mol gliserinin 3 mol TDI ile reaksiyonu.



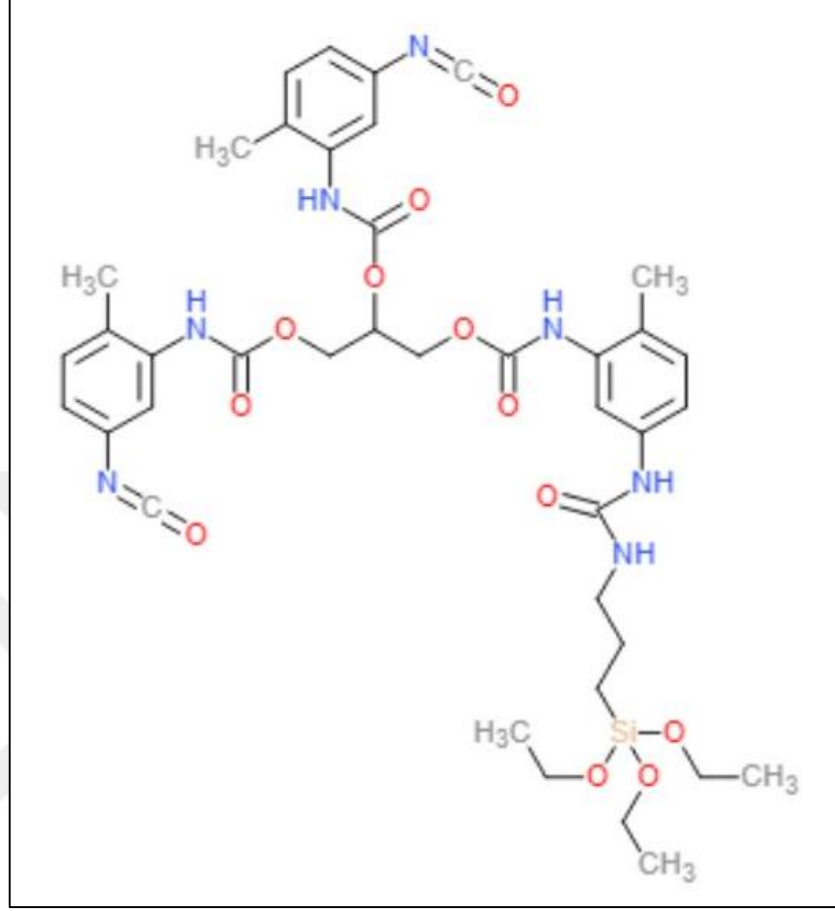
Şekil 2.25. 1 mol gliserin ile 3 mol TDI'n reaksiyonu sonucu oluşan poliüretan.

Çapraz bağlı poliüretanların sentezi sonrasında numune kütlece eş 4 parçaya ayrılmış olup diğer basamaklarda molce farklı oranlarda APTES ilave edilmiştir.

2.4.2.APTES İçeren Bağlayıcılar

1 mol APTES İçeren Bağlayıcı

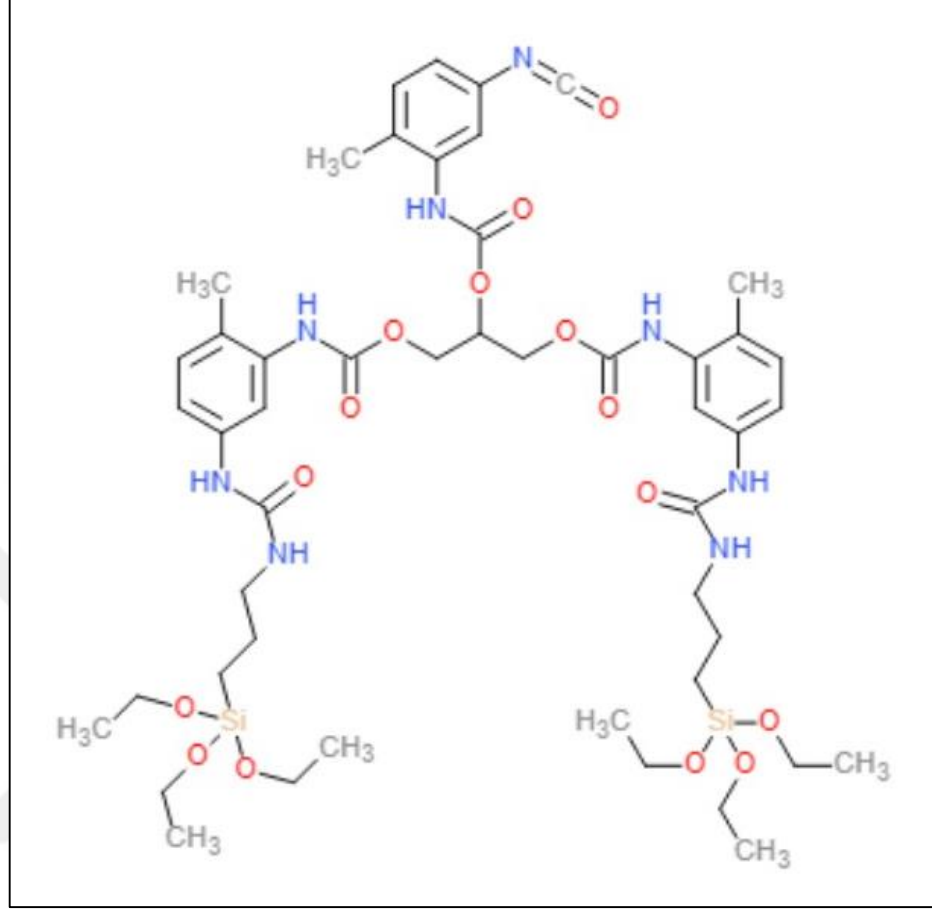
Bir önceki basamakta anlatılan çapraz bağlı poliüretanların sentezi sonrasında numunenin kütlece $\frac{1}{4}$ 'ü alınarak ayrılmış ve yapıya 1 mol aminopropiltrietoksisilan (APTES) eklenmiştir. APTES ilavesi sonrasında numune 5 dakika buz banyosunda karıştırılmıştır. Reaksiyon sonucunda izosiyanat uçlu poliüretan, silan ile reaksiyona girmiş ve inorganik-organik hibrit malzeme elde edilmiştir.



Şekil 2.26. Poliüretanın 1 mol APTES ile reaksiyonu.

2 mol APTES İçeren Bağlayıcı

İki basamak önce anlatılan çapraz bağlı poliüretanların sentezi sonrasında numunenin kütlece $\frac{1}{4}$ 'ü alınarak ayrılmış ve yapıya 2 mol aminopropiltrietoksisilan (APTES) eklenmiştir. APTES ilavesi sonrasında numune 5 dakika buz banyosunda karıştırılmıştır. Reaksiyon sonucunda izosiyanat uçlu poliüretan, silan ile reaksiyona girmiş ve inorganik-organik hibrit malzeme elde edilmiştir.

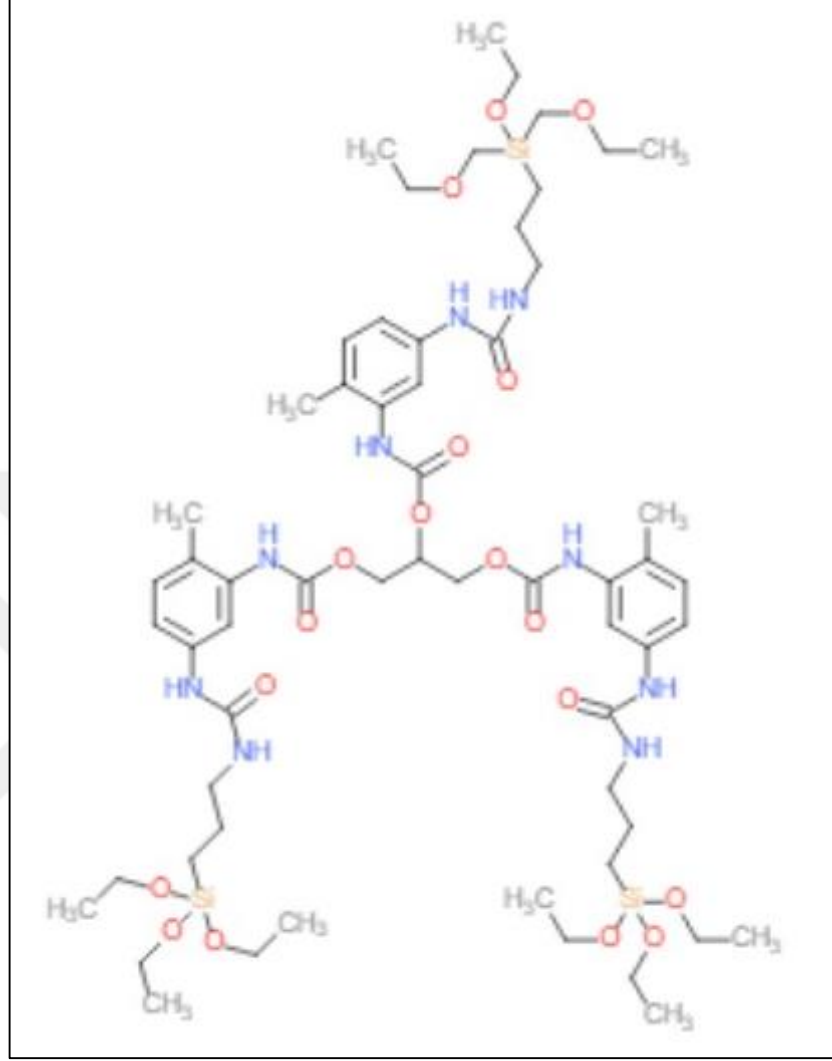


Şekil 2.27. Poliüretanın 2 mol APTES ile reaksiyonu.

3 mol APTES İçeren Bağlayıcı

Üç basamak önce anlatılan çapraz bağlı poliüretanların sentezi sonrasında numunenin kütlece $\frac{1}{4}$ 'ü alınarak ayrılmış ve yapıya 3 mol aminopropiltrietoksisilan (APTES) eklenmiştir. APTES ilavesi sonrasında numune 5 dakika buz banyosunda karıştırılmıştır. Reaksiyon sonucunda izosiyanat uçlu poliüretan, silan ile reaksiyona girmiş ve inorganik-organik hibrit malzeme elde edilmiştir.

Serbest izosiyanat uçlu poliüretanların yavaş kürlleme hızları, izosiyanat gruplarının su ile reaksiyonundan kaynaklanan karbondioksit gazı açığa çıkarması ve izosiyanat gruplarının toksisitesi gibi çeşitli dezavantajları bulunmaktadır. Bu sebeple, poliüretanların serbest izosiyanat gruplarını iyileştirmek için amino grubu içeren alkoksi silan bileşikleriyle uç sonlandırma reaksiyonları geliştirilmiştir.



Şekil 2.28. Poliüretanın 3 mol APTES ile reaksiyonu.

Özetleyecek olur isek; bir diizosiyanatın (TDI) bir poliöl (gliserin) ile tepkimesi sonrası serbest uçlu poliüretan sentezlenmiş olup, sentezlenen poliüretanın serbest izosiyanat grupları daha sonra bir amino alkoksil silan ile uç kapama yapılarak kaplanmıştır. Bu uç kapama reaksiyonu 3 fonksiyonlu olan aminopropiltrietoksisilan (APTES) kullanılarak yapılmıştır. Üç etoksi grubu bulunan üçlü fonksiyonlu olan bu silan daha yüksek çapraz bağlanma sağlamış ve daha hızlı kürleşmeye sebep olmuştur. Bu kapsamda metoksi silanların uç kapama olarak etoksi silanlara kıyasla daha hızlı kürleşmeye sebep olması ve reaksiyonun kontrolünün zorlaşması sebebi ile etoksi grubu bulunan APTES kullanılmıştır.

2.5. PÜSKÜRTME METHODU İLE ELYAF YÜZEYİNE UYGULAMA

Farklı mol oranlarında APTES içeren/içermeyen bağlayıcıların viskozitesi azaltılmak ve bağlayıcılarda bulunan standart %5 katı miktarı sağlanabilmek adına tüm sentezlenen polimerlere toluen çözücüsü eklenmiş ve oda sıcaklığında 10 dakika karıştırılmıştır.

Ayrıca literatürde en çok kullanılan APTES silanı seçilerek %5 katı miktarı olacak şekilde etanol/su/HCl karışımında oda sıcaklığı ortamında 2 saat karıştırılarak vizkozitesi düşürülmüştür.

Homojen bir dağılım sonrası tüm sentezlenen yapılar cam elyaf fırınından bağlayıcısız olarak temin edilmiş tek fitilli elyafların ve hazır olarak temin edilmiş ve 30*30 cm boyutlarında kesilip, kül fırınında yüzeyindeki sizing'in uçurulmuş olduğu her bir set için 6'şar adet kumaş elyafların yüzeyine Şekil 2.29'da gösterildiği gibi püskürtme metodu ile uygulanmıştır. Yüzeylerine homojen bir püskürtme işlemi yapılması sonrası solventlerin yüzeyden uzaklaştırılması ve yüzeyde kürlenmenin sağlanması için numuneler 120°C'de 2 saat etüvde kurutulmuştur.

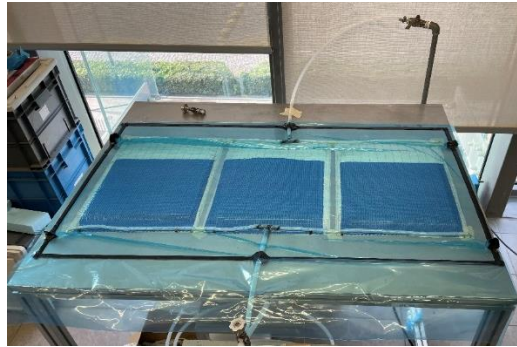


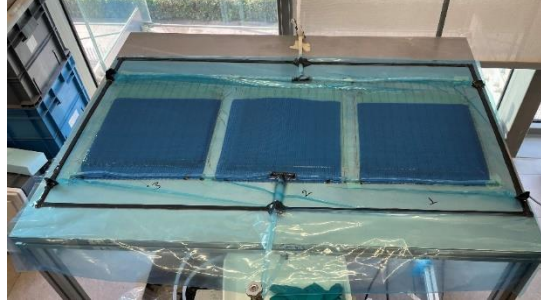
Şekil 2.29. Püskürtme methodu ile sizing'in elyaf yüzeyine uygulanması.

2.6. VAKUM İNFÜZYON METHODU İLE KOMPOZİT ÜRETİMİ

Bağlayıcıların kumaş elyaf yüzeylerine uygulanması ve yüzeyde kürlenmenin sağlanması sonunda her bir set için 30*30 cm boyutlarında 6'şar adet numune ayrılmış olup Şekil 2.30'da gösterildiği gibi vakum infüzyon metodu ile kompozit plakalar hazırlanmıştır.

Vakum infüzyon metodu ile numuneler hazırlanırken vakum masası üzerine sırası ile; soyma kumaşı, 6 adet kumaş elyaf numunesi, soyma kumaşı, akış filesi, konularak sızdırma yapmaması için metal plakanın tüm etrafına sızdırmazlık macunu çekilmiştir. Daha sonra en üst katmana vakum torbası kapatılarak numuneler vakuma alınmıştır. Vakumda yarım saat bekletilen numunelere daha sonra vakum ortamında daha önceden 35°C'de etüvde bekletilmiş epoksi bileşenine 1\3 oranında sertleştirici eklenip homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra hazır olan elyaf setlerine beslenmiştir. Oda sıcaklığında 2 gün bekletilen numunelerin daha sonra vakumu açılarak elde edilen kompozit plakalar postkür için 8 saat 80°C'de etüvde bekletilmiştir. Hazırlanan plakalar elmas uçlu testere ile standartlara uygun bir biçimde test numuneleri oluşturulmak üzere kesilmiştir.





Şekil 2.30. Vakum infüzyon metodu ile kompozit plaka üretim aşamaları.

Hazırlanan numunelere; sizing kaplanmamış elyaf numunelerine S0, sadece APTES ile kaplanmış elyaf numunelerine AE, silan içermeyen poliüretan numunelerine A0, 1 mol silan içeren poliüretan numunelerine A1, 2 mol silan içeren numunelere A2 ve 3 mol silan içeren numunelere A3 kodları verilmiştir.

Tablo 2.1. Tez çalışmaları kapsamında hazırlanmış numunelerin açıklamaları ve verilen kodlar.

Plaka Kodu	Açıklama
S0	Sizing İçermeyen
AE	Etanol ortamında elyaf yüzeyinin APTES ile muamele edilmesi
A0	Sadece poliüretanla (APTES içermeyen) elyaf yüzeyinin muamele edilmesi
A1	1 mol silan ile sonlandırılmış poliüretanla elyaf yüzeyinin muamele edilmesi
A2	2 mol silan ile sonlandırılmış poliüretanla elyaf yüzeyinin muamele edilmesi
A3	3 mol silan ile sonlandırılmış poliüretanla elyaf yüzeyinin muamele edilmesi

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

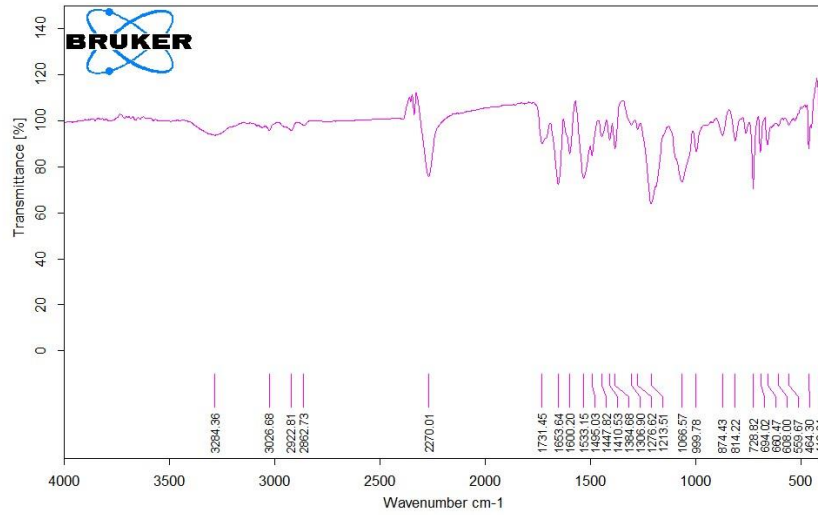
3.1. ÇÖZELTİ HALDEKİ BAĞLAYICILARA YAPILAN TESTLER

Jel haldeki farklı mol oranlarında silan içeren/içermeyen A0, A1, A2 ve A3 poliüretanların sentezlerinin başarılı bir şekilde gerçekleştirip/gerçekleştirilemediği belirlenmek üzere numuneler FTIR-ATR, DSC ve TGA metotları ile incelenmiştir.

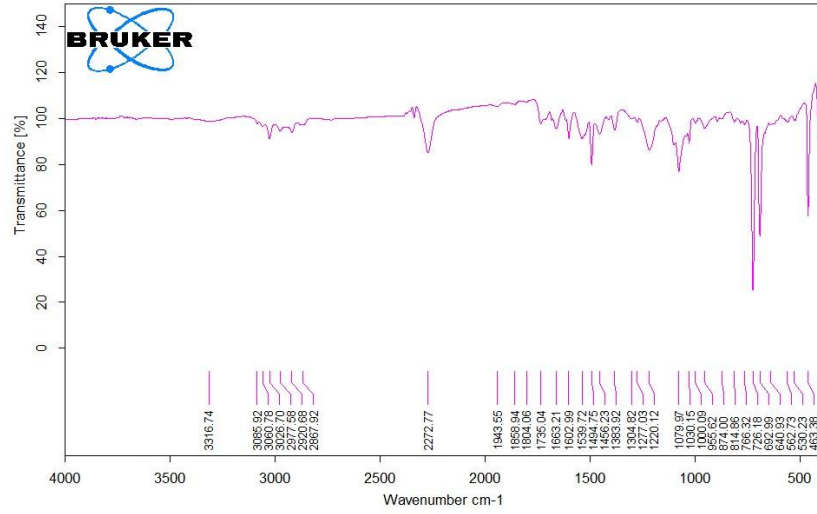
3.1.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR)

Sonuçları

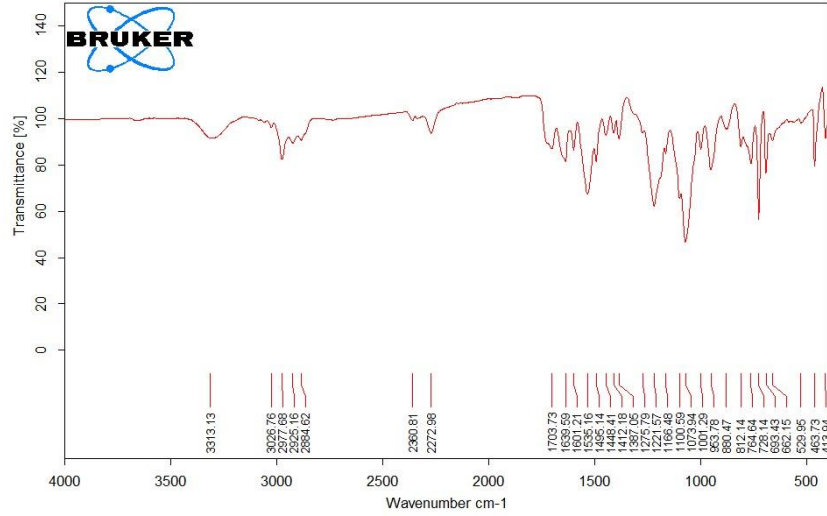
A0, A1, A2 ve A3 kodlu numunelerin poliüretan sizinglerinin FTIR-ATR ile incelemeleri Şekil 3.1-3.4'te verilmiştir.



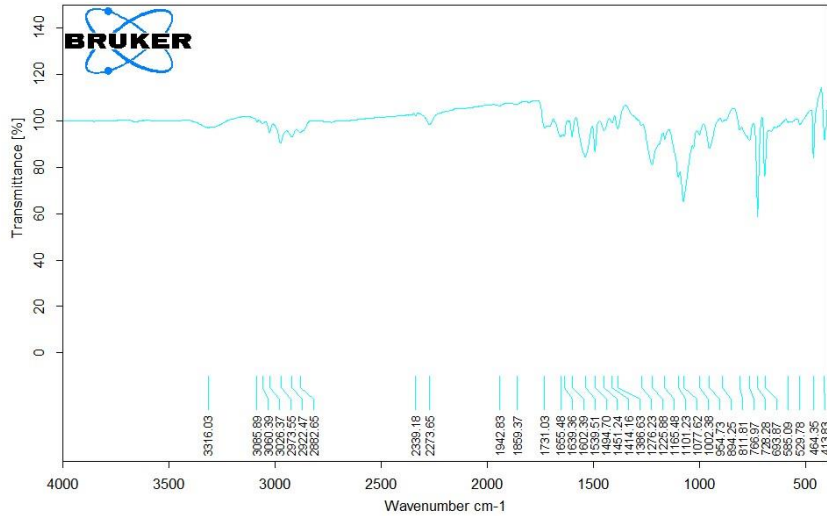
Şekil 3.1. Çözelti haldeki A0 numunesinin FTIR-ATR spektrumu.



Şekil 3.2. Çözelti haldeki A1 numunesinin FTIR-ATR spektrumu.



Şekil 3.3. Çözelti haldeki A2 numunesinin FTIR-ATR spektrumu.



Şekil 3.4. Çözelti haldeki A3 numunesinin FTIR-ATR spektrumu.

Şekil 3.1-3.4 incelendiğinde;

Tüm spekturumlarda;

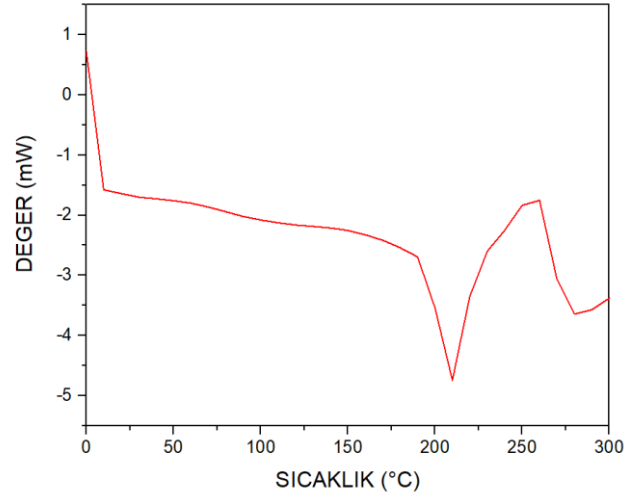
- 3250-3500 cm^{-1} dalga sayısı civarında gözlemlenen üretan ve/veya silan bağında bulunan -NH bağları,
- 2800-3000 cm^{-1} dalga sayısında metil (-CH₃) ve metilen (-CH₂) bağları,
- 2200-2270 cm^{-1} dalga sayısı civarında gözlemlenen izosiyonat gruplarında bulunan N=C=O bağları,
- 1700-1750 cm^{-1} dalga sayısı civarında -C=O karbamat grubundaki karbonil bağları,
- 1600 cm^{-1} dalga sayısı civarında -C-N bağları,
- 1525 cm^{-1} dalga sayısı civarında -C=C aromatik bağları gözlemlenmiştir.

Ayrıca 3.2-3.4 spektrumlarında;

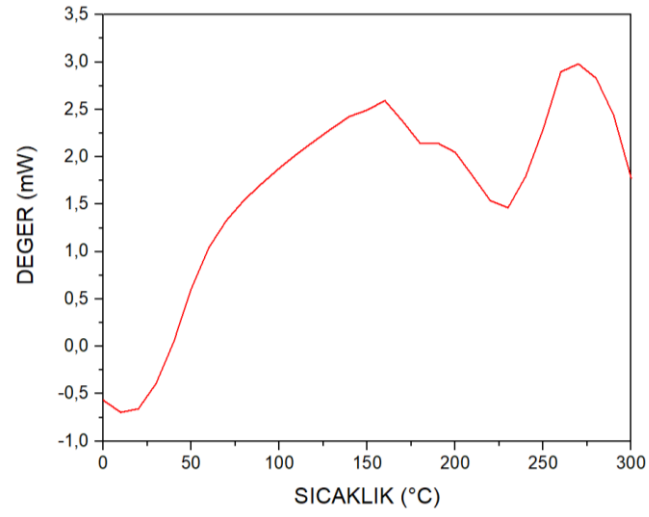
- 1000-1200 cm^{-1} dalga sayısı civarında APTES varlığı sebebi ile Si-O-C veya Si-O-Si bağları gözlemlenmiştir.

3.1.2.Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Sonuçları

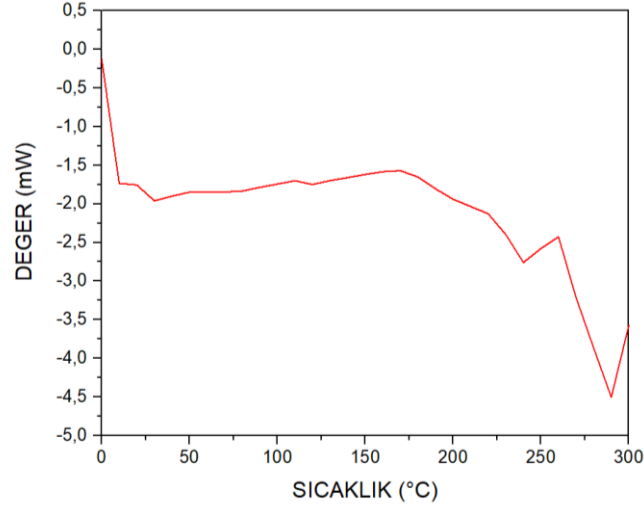
A0, A1, A2 ve A3 kodlu numunelerin poliüretan sizingleri DSC ile ölçüm öncesi 150°C sıcaklığa çıkarılmış olup yapıdaki toluen ve DMF solventleri uçurulmuştur, daha sonra uygun tartımlar yapılarak numuneler cihazın haznesine yerleştirilmiştir. Numuneler 20 300°C'ye kadar ısıtılmış olup, DSC grafiklerine ait görüntüler Şekil 3.5-3.8'de verilmiştir.



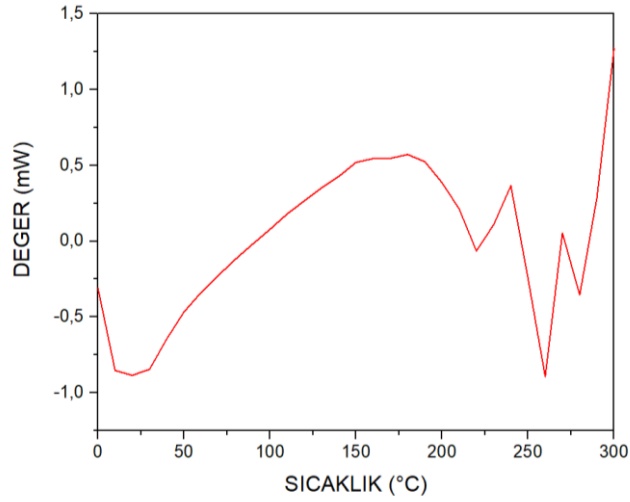
Şekil 3.5. Çözelti haldeki A0 numunesinin DSC spektrumu.



Şekil 3.6. Çözelti haldeki A1 numunesinin DSC spektrumu.



Şekil 3.7. Çözelti haldeki A2 numunesinin DSC spektrumu.



Şekil 3.8. Çözelti haldeki A3 numunesinin DSC spektrumu.

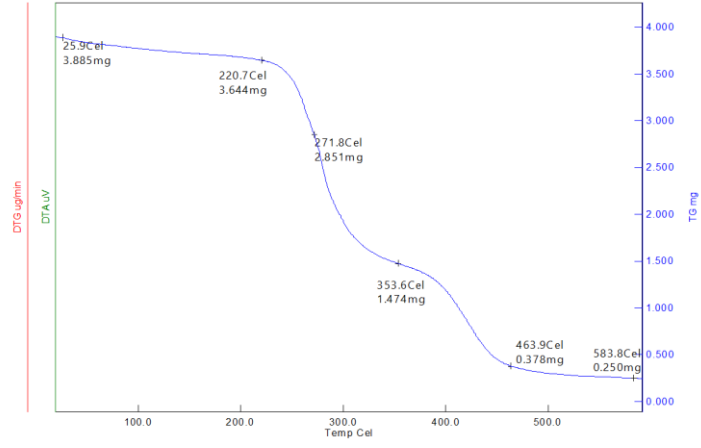
Şekil 3.5-3.8 incelendiğinde;

A0, A1, A2 ve A3 numunelerinin 25-300 °C aralığındaki bölgede yapılan ölçümlerinde;

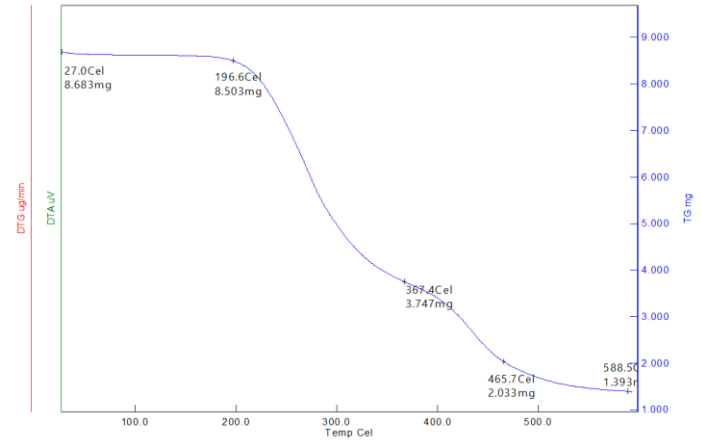
- 170-220 °C aralığında camı geçiş sıcaklığına (T_g) piklerinin gözlemlendiği,
- 230-280 °C aralığında ise erime sıcaklığı (T_m) piklerinin gözlemlendiği tespit edilmiştir.

3.1.3.Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

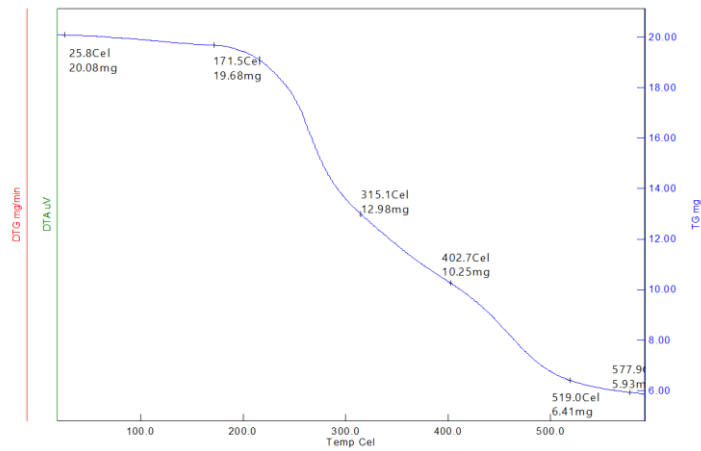
A0, A1, A2 ve A3 kodlu numunelerin poliüretan sizinglerinin TGA ile incelemeleri Şekil 3.9-3.12’de verilmiştir.



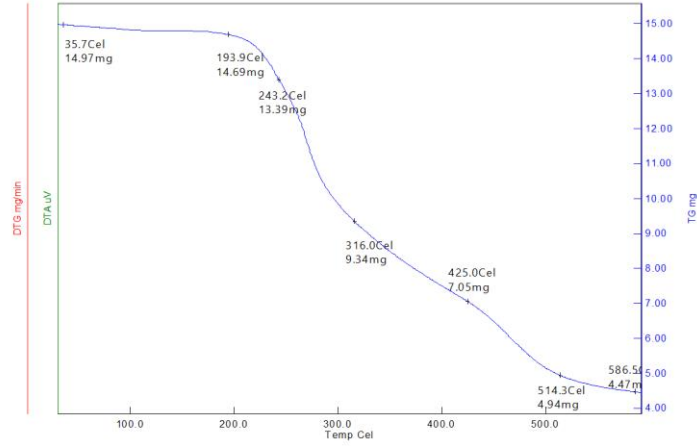
Şekil 3.9. Çözelti haldeki A0 numunesinin TGA spektrumu.



Şekil 3.10. Çözelti haldeki A1 numunesinin TGA spektrumu.



Şekil 3.11. Çözelti haldeki A2 numunesinin TGA spektrumu.



Şekil 3.12. Çözelti haldeki A3 numunesinin TGA spektrumu.

Şekil 3.9-3.12 incelendiğinde;

- 170-220 °C arasında bozunmanın ilk adımı gerçekleşmiş olup, gözlemlenen bu bozulmanın zayıf ürethan bağlarının bozunması ve bu ayrışmanın izosiyanat ve alkolün ayrışması olduğu,
- 315-370 °C arasında gözlemlenen ikinci kırınım noktası, genellikle polimer ağlarının parçalanmasına bağlı olduğu,
- 460-520 °C arasında gözlemlenen üçüncü kırınım noktası, kalan tüm bileşenlerin gazlaştırılmasına bağlı olabileceği gözlemlenmiştir.

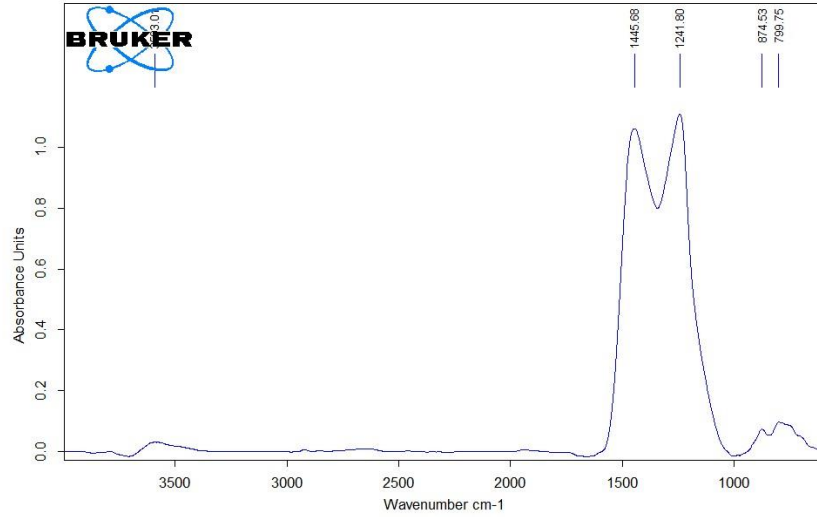
Tüm bu sonuçlar incelendiğinde; A0 numunesinin tamamen bozunma sıcaklığı 463 °C, A1 numunesinin tamamen bozunma sıcaklığı 465 °C, A2 numunesinin tamamen bozunma sıcaklığı 519 °C ve A3 numunesinin tamamen bozunma sıcaklığı 514 °C olduğu tespit edilmiştir. Bu tespitler sonucunda yapıdaki serbest izosiyanat grup sayısı azaldıkça ve çapraz bağ sayısı arttıkça, bozunma sıcaklığında artış olduğu gözlemlenmiştir.

3.2. TEK FİTİLLİ ELYAFLARA YAPILAN TESTLER

Fital halinde temin edilmiş cam elyaf numunelerinin yüzeylerine farklı mol oranlarındaki silan grupları ile sonlandırılmış poliüretan içerikli sizing malzemesi püskürtme metodu ile uygulanmış olup, uygun koşullarda sizing'in yüzeyde kürlenmesi sağlanmıştır. Yüzeyi sizing ile kaplanmış elyaf numuneleri FTIR-DRIFT, SEM ve AFM metotları ile incelenmiştir.

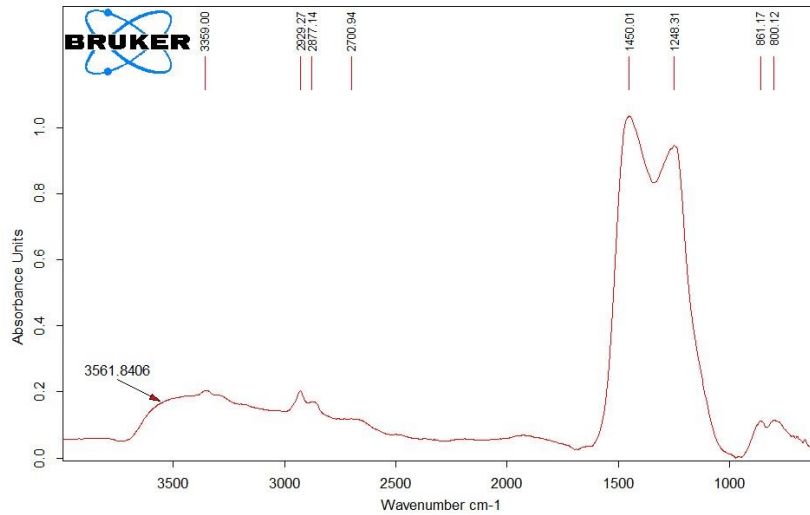
3.2.1.FTIR-DRIFT Sonuçları

Cam elyaf fitil halindeki numunelerin sizing ile kaplanması sonrasında numuneler FTIR-DRIFT metodu ile incelenmiştir. FTIR-DRIFT metodu ile incelenen numunelerin FTIR spektrumları Şekil 3.13-3.18 aralığında verilmiştir.



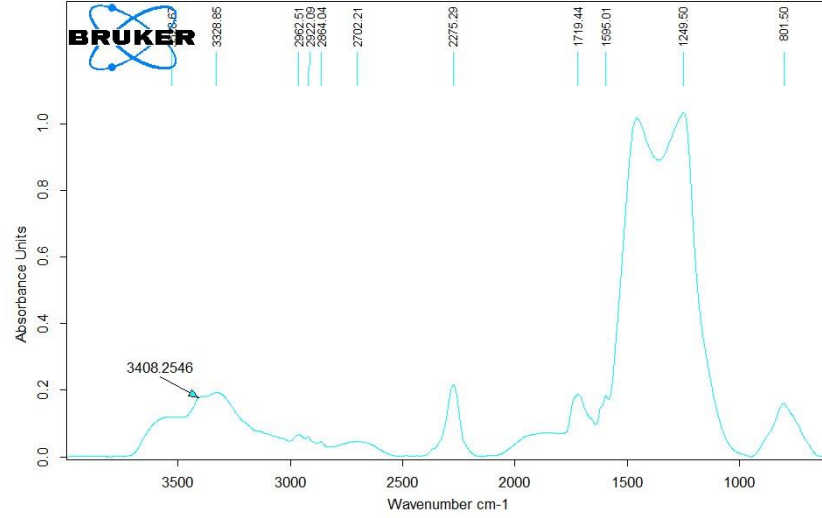
Şekil 3.13. Sizing kaplanmamış (S0) elyaf numunesinin FTIR-DRIFT spektrumu.

Şekil 3.13 incelendiğinde; cam elementlerinde bulunan, 1000-1200 cm^{-1} dalga sayısı civarında Si-O-Si bağları, ve cam elyafın nemli veya üretimden kaynaklı su ile çekilmesi sebebi ile 3200-3600 cm^{-1} dalga sayısı civarında -OH pikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca cam elyaf türüne göre bor içermesi sebebi ile 1400 cm^{-1} dalga sayısı civarında BO_3 pikleri gözlemlenmiştir.

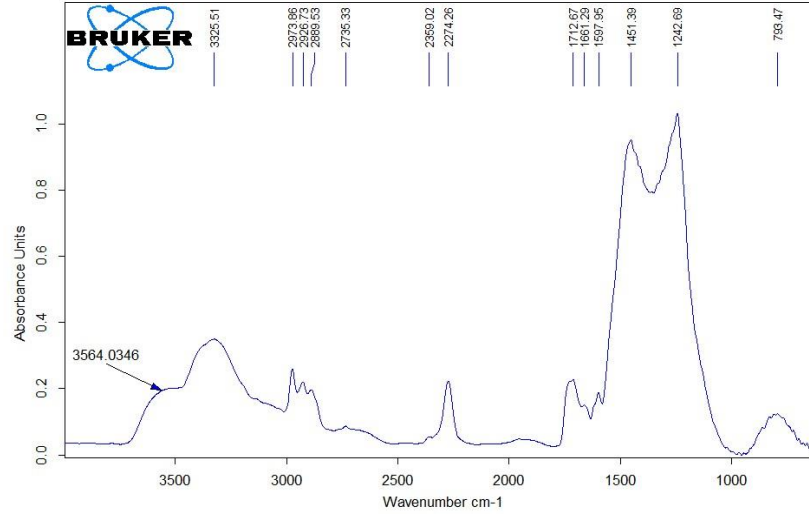


Şekil 3.14. AE ile kaplanmış elyaf numunesinin FTIR-DRIFT spektrumu.

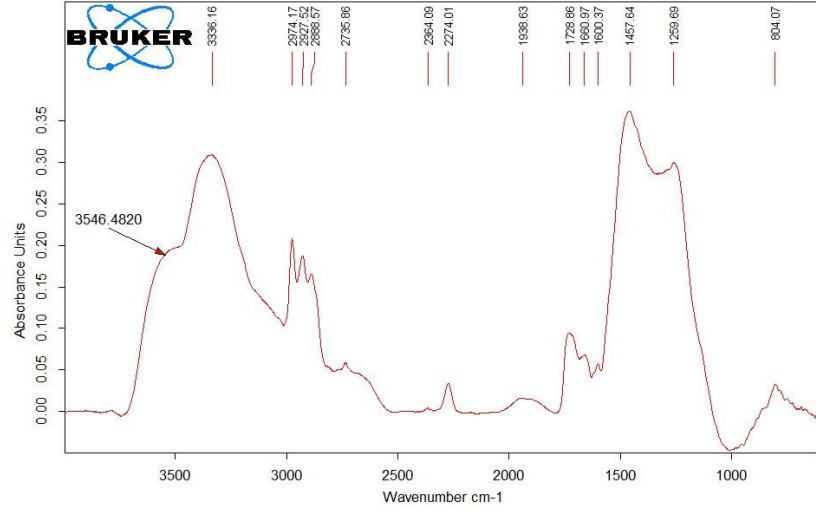
Şekil 3.14 incelendiğinde $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında metil ($-\text{CH}_3$) ve metilen ($-\text{CH}_2$) bağları gözlemlenmiştir. Ancak $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı civarında gözlemlenen silana ait Si-O-C veya Si-O-Si bağları cam pikleri ile benzer dalga boylarında pik vermesinden dolayı net bir şekilde bu yöntem ile görülememektedir. Ek olarak $3250-3500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı civarında bulunan geniş pikin gözlemlenmesi APTES içeriğinde bulunan $-\text{NH}$ bağlarıdır.



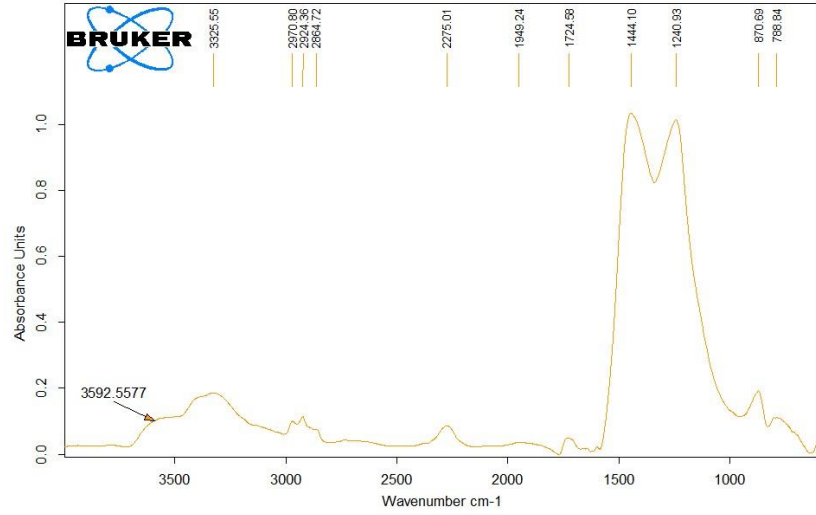
Şekil 3.15. A0 ile kaplanmış elyaf numunesinin FTIR-DRIFT spektrumu.



Şekil 3.16. A1 ile kaplanmış elyaf numunesinin FTIR-DRIFT spektrumu.



Şekil 3.17. A2 ile kaplanmış elyaf numunesinin FTIR-DRIFT spektrumu.

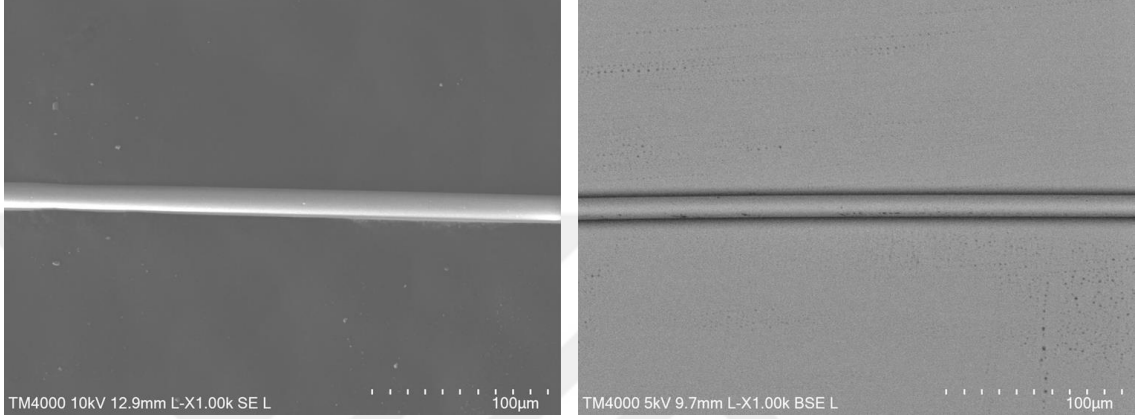


Şekil 3.18. A3 ile kaplanmış elyaf numunesinin FTIR-DRIFT spektrumu.

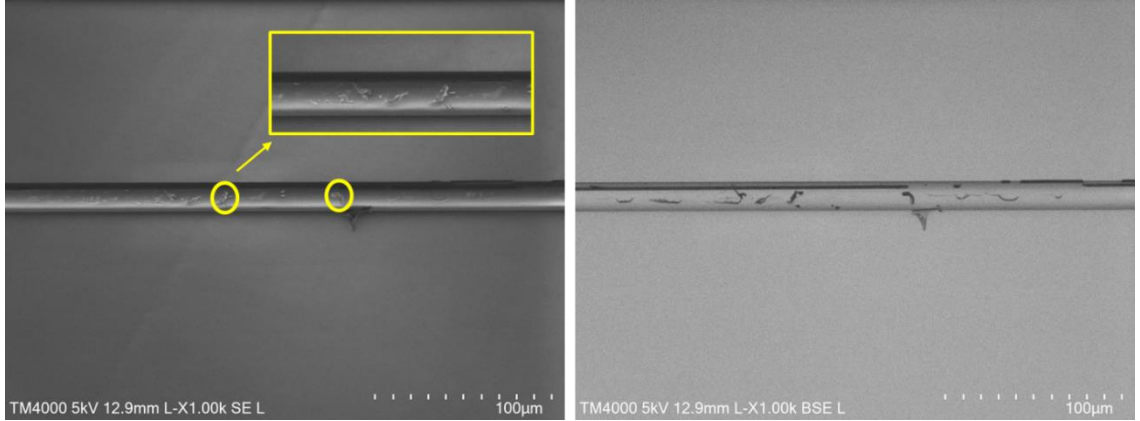
3200-3600 cm^{-1} dalga sayısı civarında -OH bağları, 3250-3500 cm^{-1} dalga sayısı civarında gözlemlenen üretan ve/veya silan bağında bulunan -NH bağları, 2800-3000 cm^{-1} dalga sayısında metil (-CH₃) ve metilen (-CH₂) bağları, 2200-2270 cm^{-1} dalga sayısı civarında gözlemlenen izosiyonat gruplarında bulunan N=C=O bağları, 1700-1750 cm^{-1} dalga sayısı civarında -C=O karbamat grubundaki karbonil bağları, 1600 cm^{-1} dalga sayısı civarında -C-N bağları, 1525 cm^{-1} dalga sayısı civarında -C=C bağları gözlemlenmesi cam elyaf numunelerinin yüzeyinin hazırlanan sizing bileşikleriyle başarılı bir şekilde kaplandığının göstergesidir.

3.2.2.Taramalı Elektron Mikroskobisi (SEM) İncelemeleri

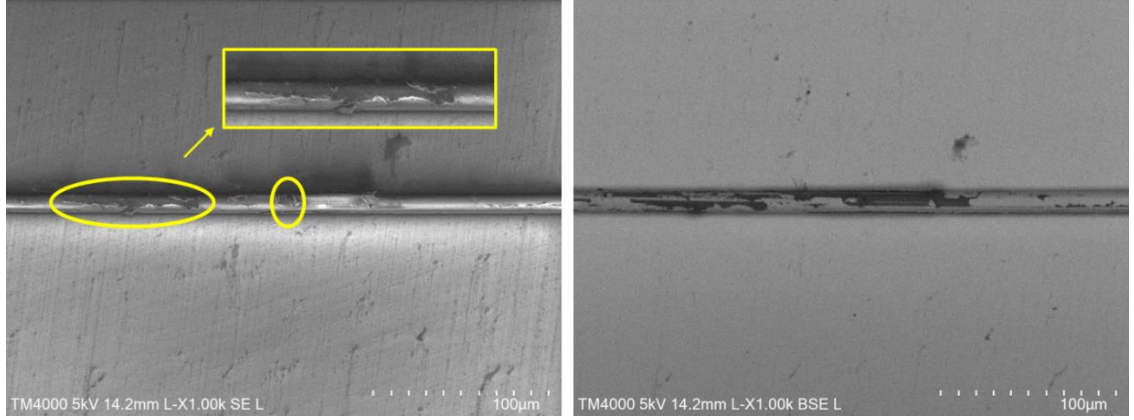
Fitil haldeki cam elyaf numunelerinin yüzeyindeki sizing'in varlığının tespiti amacı ile numuneler 1000X büyütme altında SEM ile SEI ve BEC modlarında görüntülenmiş olup görüntüler Şekil 3.19-3.23'te verilmiştir.



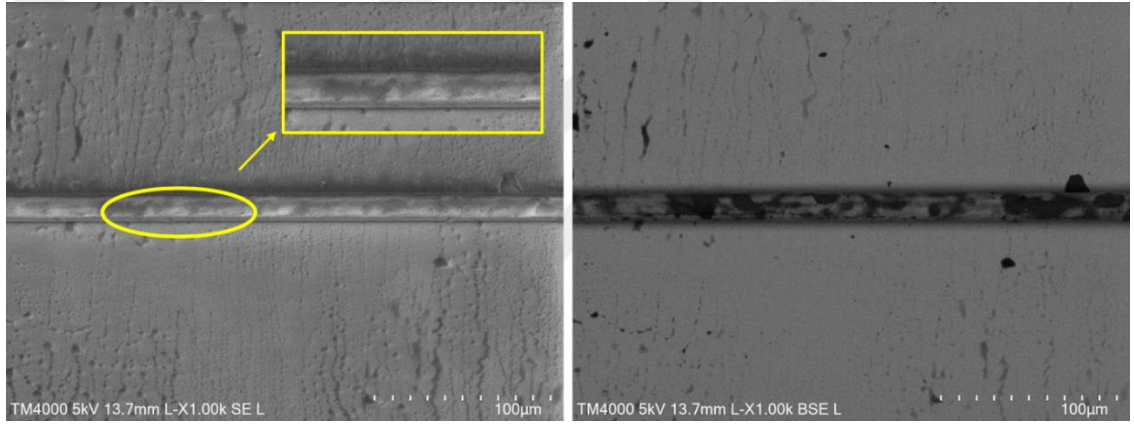
Şekil 3.19. Sizing kaplanmamış S0 numunesinin 1000X büyütme altında alınmış SEM görüntüsü (sol SEI ve sağ BEC modu ile).



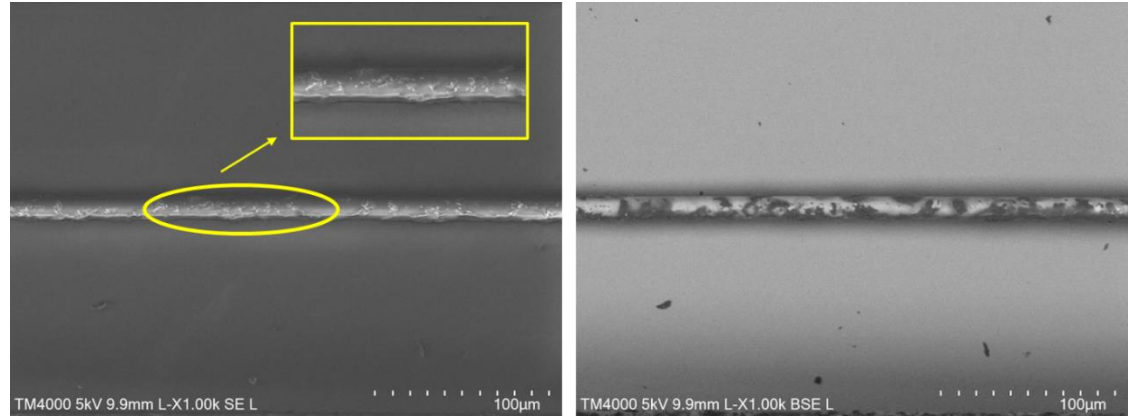
Şekil 3.20. A0 ile kaplanmış elyaf numunesinin 1000X büyütme altında alınmış SEM görüntüsü (sol SEI ve sağ BEC modu ile).



Şekil 3.21. A1 ile kaplanmış elyaf numunesinin 1000X büyütme altında alınmış SEM görüntüsü (sol SEI ve sağ BEC modu ile).



Şekil 3.22. A2 ile kaplanmış elyaf numunesinin 1000X büyütme altında alınmış SEM görüntüsü (sol SEI ve sağ BEC modu ile).



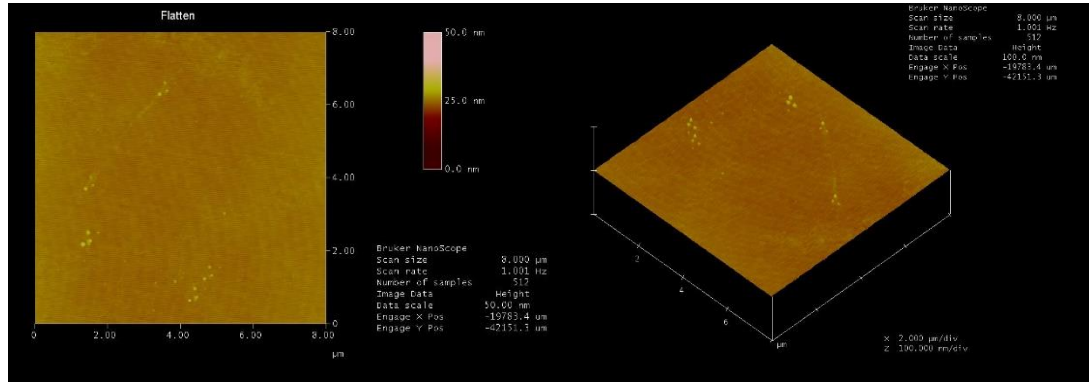
Şekil 3.23. A3 ile kaplanmış elyaf numunesinin 1000X büyütme altında alınmış SEM görüntüsü (sol SEI ve sağ BEC modu ile).

SEM görüntülerinin bulunduğu Şekil 3.19-3.23 incelendiğinde;

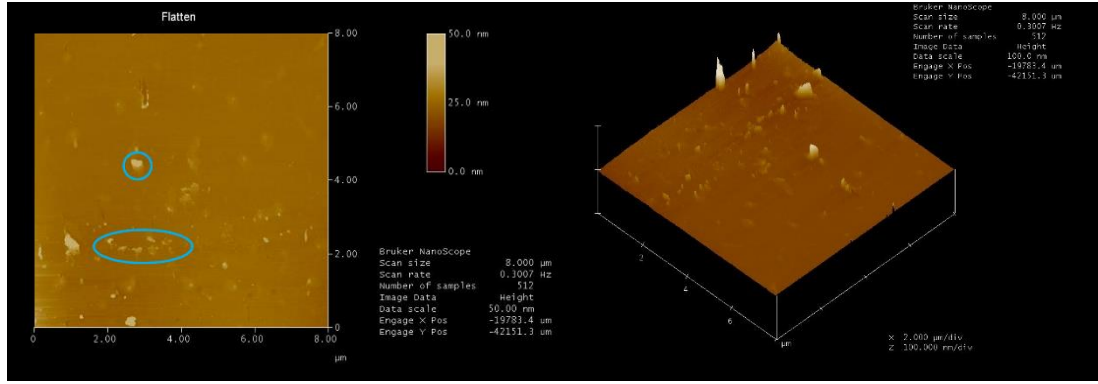
- S0 elyaflarının yüzeyinde mikroyapıların bulunmadığı,
- A0 elyaflarının yüzeyinde sizing'in varlığının tespit edildiği ancak bu sizing'in diğer elyaf yüzeyleri ile karşılaştırıldığında az bir bölgede bulunduğu,
- A1 elyaflarının yüzeyinde A0 elyaflarına kıyasla sizing'in daha fazla bölgede gözlemlendiği,
- A2 ve A3 elyaflarının yüzeylerinde diğer elyaflara kıyasla daha homojen bir kaplama olduğu ve elyafların yüzeyinin büyük bir kısmında sizing'in var olduğu tespit edilmiştir.

3.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) İncelemeleri

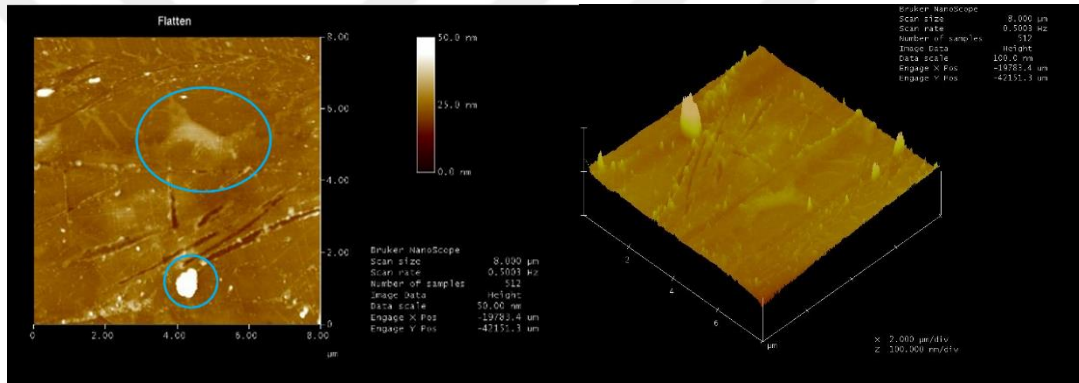
Cam elyaf fitil haldeki numunelerin yüzeyleri sizing ile kaplandıktan sonra atomik kuvvet mikroskobu ile incelenmiştir. AFM ile incelenen numunelerin yüzeylerinden $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik alanda tapping modu ile ölçüm alınmıştır. Numunelerin yüzeylerinden alınan görüntüler Şekil 3.24-3.28'de verilmiştir.



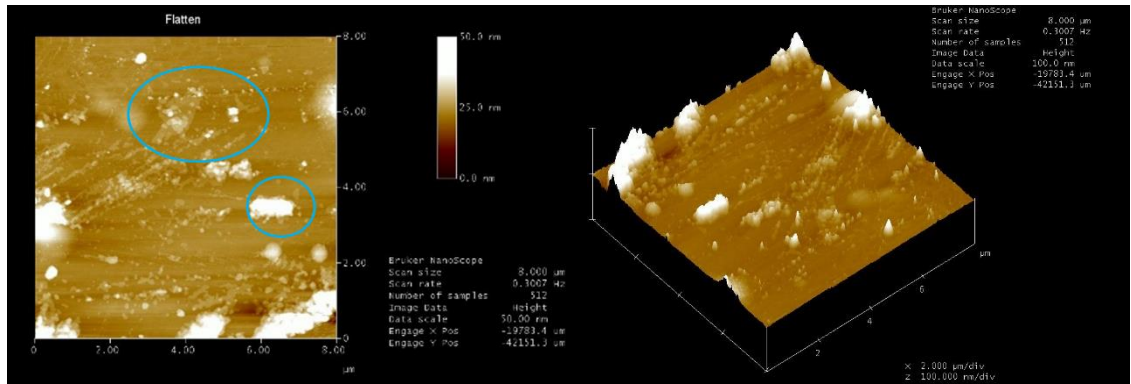
Şekil 3.24. Sizing kaplanmamış S0 numunesinin $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik alanda tapping modu ile alınmış 2D ve 3D görüntüleri.



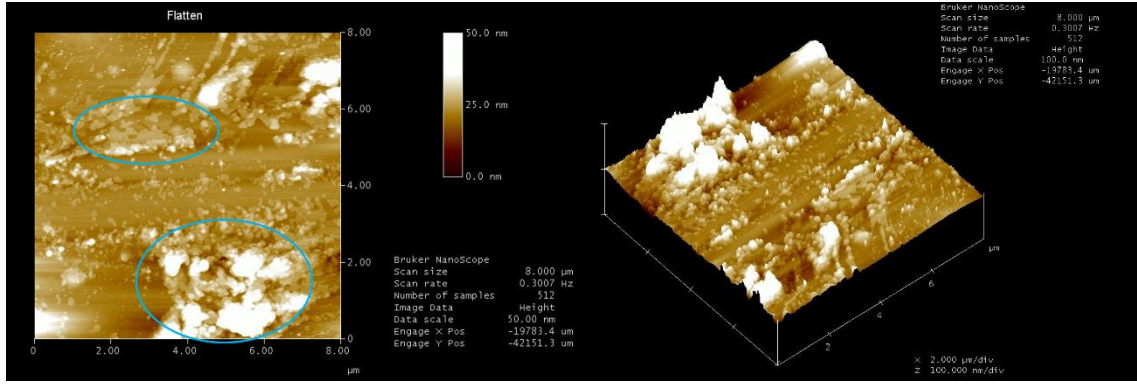
Şekil 3.25. A0 ile kaplanmış elyaf numunesinin $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik alanda tapping modu ile alınmış 2D ve 3D görüntüleri.



Şekil 3.26. A1 ile kaplanmış elyaf numunesinin $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik alanda tapping modu ile alınmış 2D ve 3D görüntüleri.



Şekil 3.27. A2 ile kaplanmış elyaf numunesinin $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik alanda tapping modu ile alınmış 2D ve 3D görüntüleri.



Şekil 3.28. A3 ile kaplanmış elyaf numunesinin $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik alanda tapping modu ile alınmış 2D ve 3D görüntüleri.

Şekil 3.24-3.28 incelendiğinde üzerinde sizing olmayan elyafların (B0 numunesi) yüzeyinde yok denecek kadar az mikroyapı bulunurken, Şekil 1-3'teki A1, A2 ve A3 elyaflarının yüzeylerinde sizing'in varlığı tespit edilmiş olup, tam homojen bir yapıda dağılmadığı gözlemlenmiştir. Şekil 1'deki A0 elyaflarının yüzeyinde ise sizing'in varlığı tespit edilmiştir ancak diğer elyaflara kıyasla yüzeyinde daha az sizing varlığı tespit edilmiştir.

Tablo 3.1. Cam elyafların $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 'lik alanda tapping modu ile alınmış ortalama yüzey pürüzlülük ve ortalama karekök pürüzlülük değerleri.

Numune Kodu	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü (Ra,nm)	Ortalama Karekök Pürüzlülüğü (RMS,nm)
S0	0,527	0,661
A0	0,806	1,776
A1	2,598	4,889
A2	3,093	5,440
A3	3,907	6,212

S0, A0, A1, A2 ve A3 numunelerinin yüzeylerinden $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ alanda alınmış ortalama yüzey pürüzlülüklerinin olduğu Tablo 3.1 incelendiğinde;

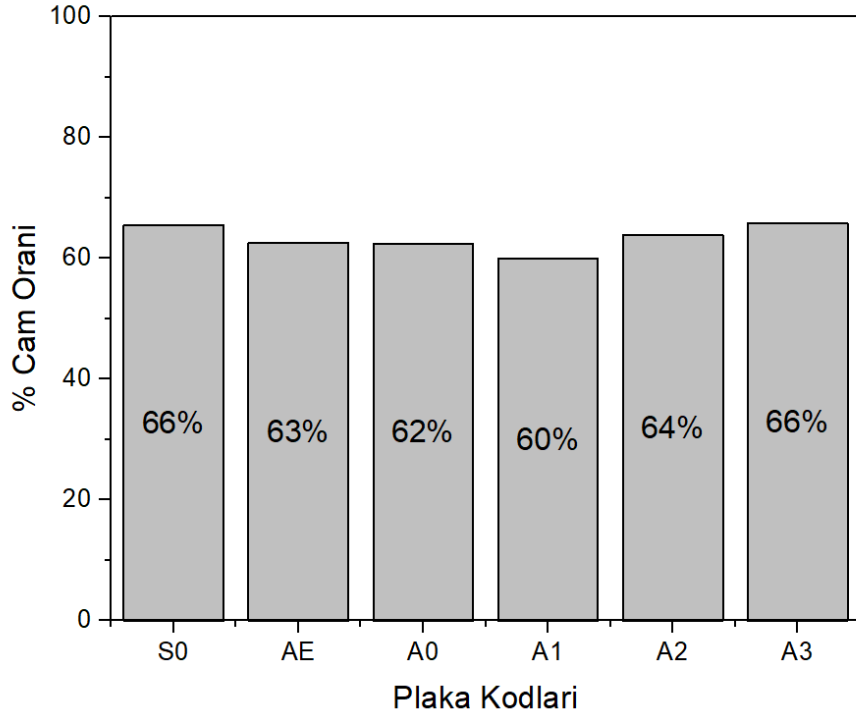
- S0 elyaflarının yüzeyinden alınan ölçümlerde ortalama yüzey pürüzlülüğünün 0,527nm olduğu,
- A0 elyaflarının yüzeyinden alınan ölçümlerde ortalama yüzey pürüzlülüğünün 0,806nm olduğu,

- A1 elyaflarının yüzeyinden alınan ölçümlerde ortalama yüzey pürüzlülüğünün 2,598nm olduğu,
- A2 elyaflarının yüzeyinden alınan ölçümlerde ortalama yüzey pürüzlülüğünün 3,093nm olduğu,
- A3 elyaflarının yüzeyinden alınan ölçümlerde ortalama yüzey pürüzlülüğünün 3,907nm olduğu tespit edilmiştir.

Sizing formülasyonundaki silanın mol oranı arttıkça paralel olarak pürüzlülük değerinin de artmış olduğu tespit edilmiştir.

3.3. MEKANİK TESTLER

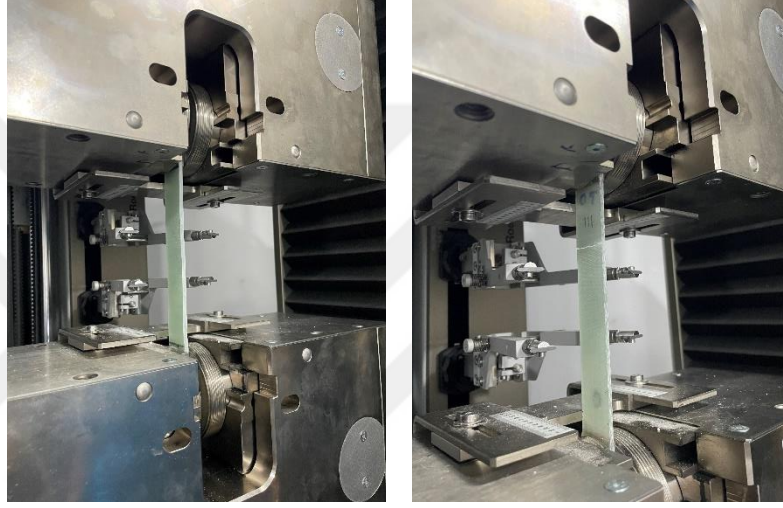
Vakum infüzyon metodu ile hazırlanmış 30*30cm boyutlarındaki kompozit plakalar çekme, eğme ve ILSS testleri için uygun boyutlarda elmas testere ile kesilmiştir. Hazırlanan plakaların %cam oranları hesaplanmış olup Şekil 3.29’da verilmiştir.



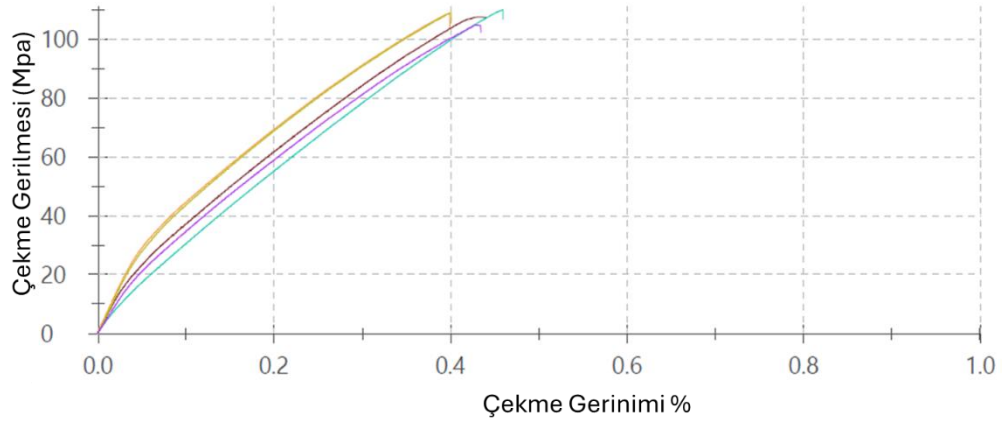
Şekil 3.29. Vakum infüzyon metodu ile hazırlanmış plakaların %cam oranları.

3.3.1. Çekme Testi Sonuçları

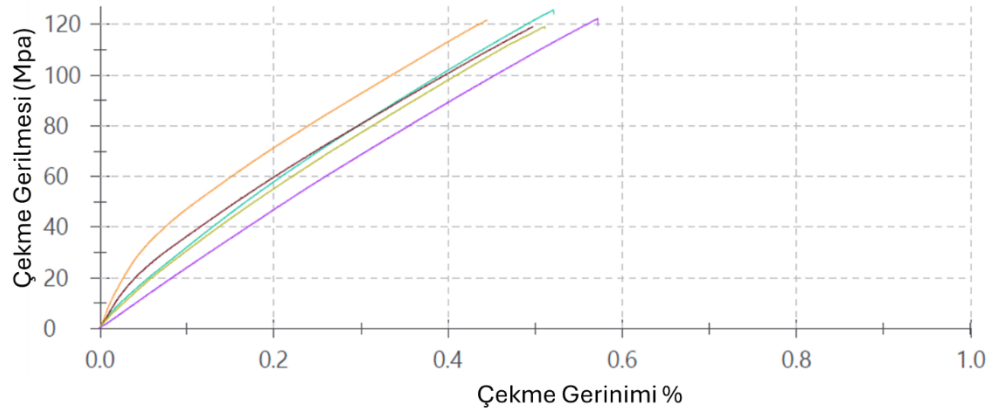
30*30 kompozit plakalardan kesilmiş olan çekme testi numunelerinin testleri DIN EN ISO 527-5 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir. Çekme test örneği Şekil 3.30’da verilmiştir. Numunelerin çekme gerilmesi-çekme gerinimi grafikleri Şekil 3.31-3.36’da, sonuçların ortalama-standart sapma değerlerinin hesaplandığı değerler Tablo 3.2’de ve sonuçların karşılaştırmalı grafiği Şekil 3.37’de verilmiştir.



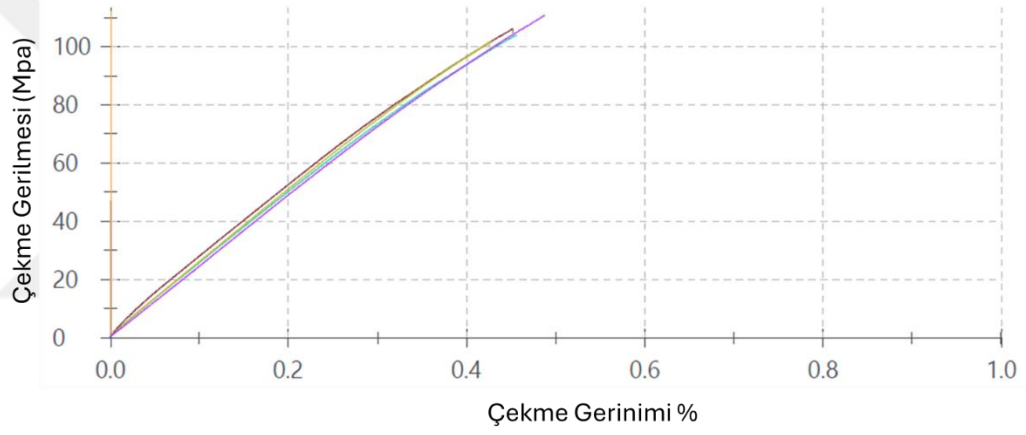
Şekil 3.30. Çekme testi öncesi ve sonrası numunenin fotoğrafı.



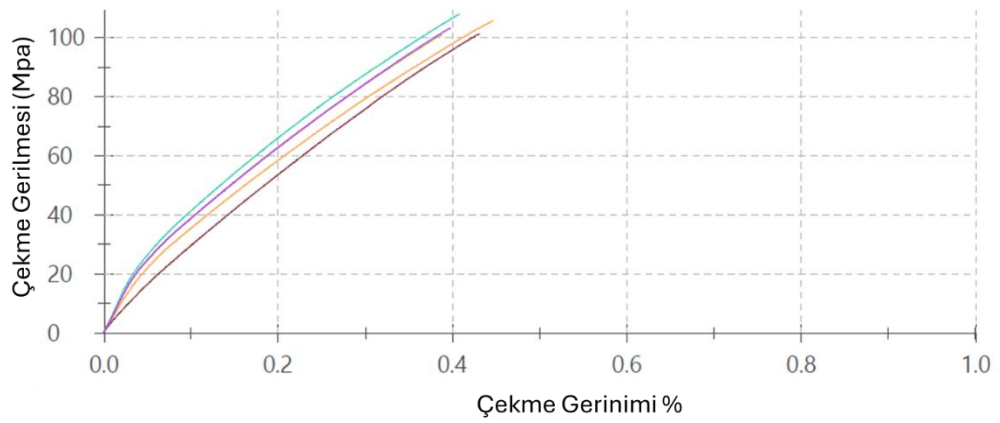
Şekil 3.31. S0 numunesinin çekme gerilmesi-gerinimi grafiği.



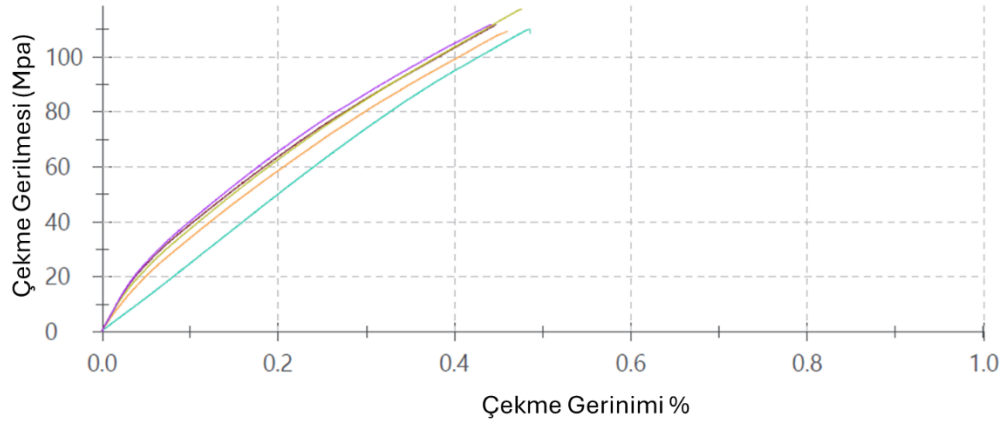
Şekil 3.32. AE numunesinin çekme gerilmesi-gerinimi grafiği.



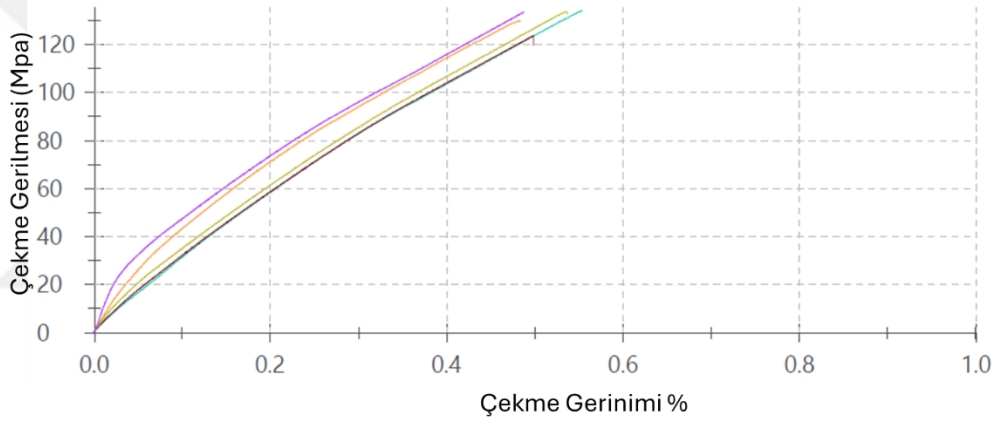
Şekil 3.33. A0 numunesinin çekme gerilmesi-gerinimi grafiği.



Şekil 3.34. A1 numunesinin çekme gerilmesi-gerinimi grafiği.



Şekil 3.35. A2 numunesinin çekme gerilmesi-gerinimi grafiği.

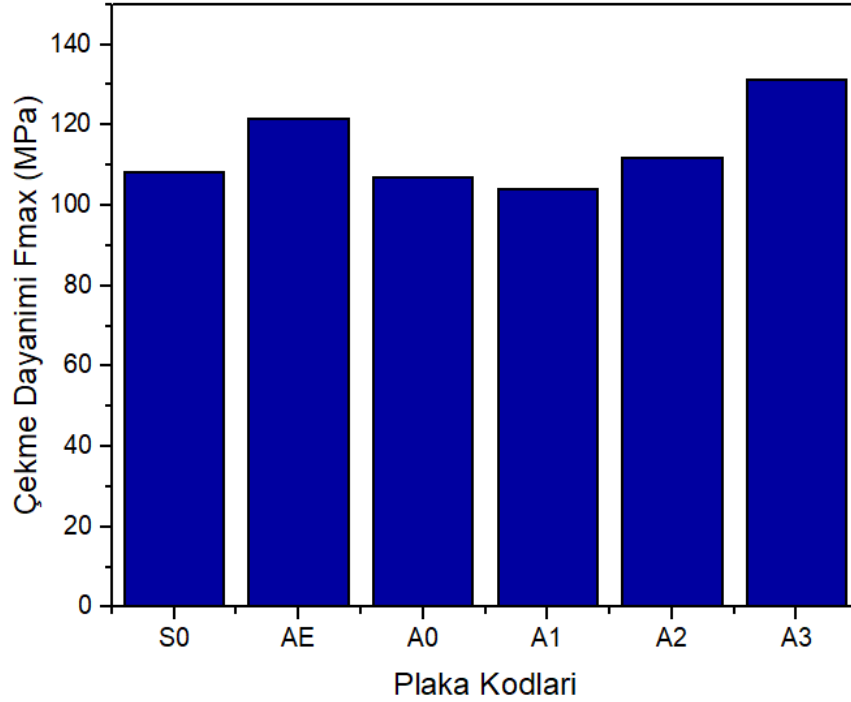


Şekil 3.36. A3 numunesinin çekme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.31-3.36'ya göre numunelerin çekme gerilmesi sonuçları Tablo 3.2'de verilmiş olup ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan ortalama değerlerin karşılaştırmalı grafiği Şekil 3.37'de verilmiştir. Tablo 3.2 incelendiğinde sizin bulunmayan S0 numuneleri, içerisinde silan bulunmayan A0 numuneleri ve içerisinde 1 mol silan bulunan A1 numunelerinin çekme gerilmesi değerlerinin birbirleri ile benzer sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Yüzeyi yalnızca APTES ile kaplanmış numunelerin çekme gerilmesi değerleri S0 numunelerine kıyasla ~13MPa'lık bir artış göstermiştir. 3 mol silan ile tüm serbest izosiyanat gruplarının silan ile sonlandırıldığı A3 numunelerinde ise S0 numunelerine kıyasla ~23MPa'lık, sadece APTES ile kaplanan numunelere kıyasla ~10MPa'lık bir çekme dayanımı artışı sergilediği tespit edilmiştir.

Tablo 3.2. Numunelerin çekme gerilmesi değerleri.

	S0	AE	A0	A1	A2	A3
1	109	122	112	106	109	130
2	110	126	104	108	110	134
3	108	119	106	102	112	124
4	109	119	102	101	117	134
5	105	122	111	103	112	134
Ortalama (MPa)	108,2	121,6	107	104	112	131,2
Standart Sapma	$\pm 1,72$	$\pm 2,57$	$\pm 3,89$	$\pm 2,60$	$\pm 2,75$	$\pm 3,91$

**Şekil 3.37.** Plakaların karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri.

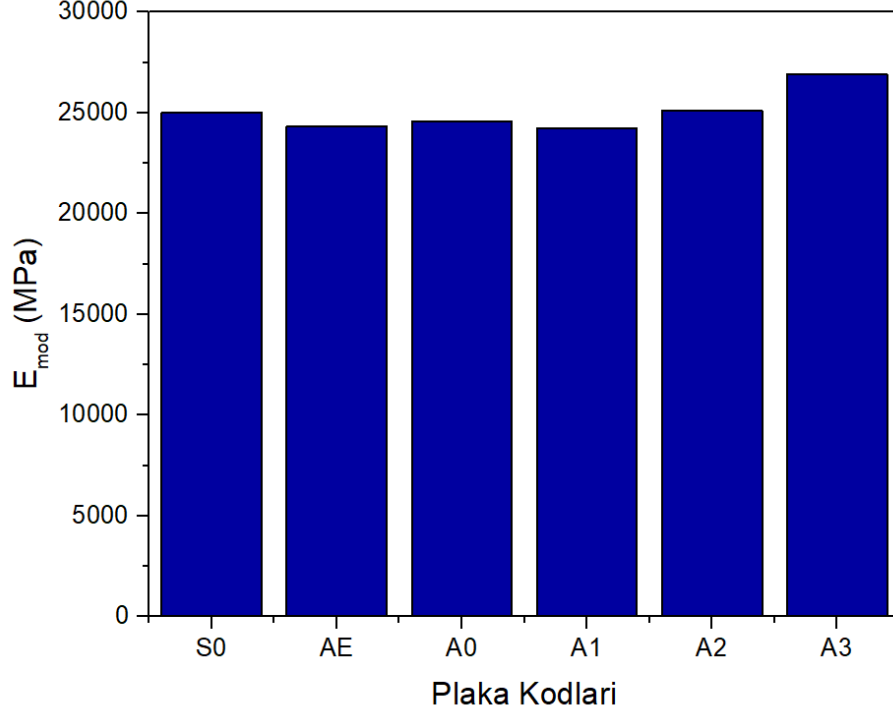
Tablo 3.2 ve Şekil 3.37 incelendiğinde; 3 mol silan ile poliüretanın serbest izosiyanat gruplarının bağlandığı A3 plakasının çekme dayanımı S0 plakasına kıyasla %21,29, AE plakasına kıyasla %7,89 oranında artış göstermiştir. Tüm sonuçlar incelendiğinde serbest izosiyanat grubu bulunan A0, A1 ve A2 numunelerinin çekme dayanımı değerleri elyafların yüzeyinde silan bulunmayan S0 numuneleri kadar düşük çıkmış olup, serbest izosiyanat grubu içermeyen AE ve A3 numunelerinin değerleri diğer numunelere kıyasla

daha yüksek çıkmıştır. AE ve A3 numuneleri değerlendirildiğinde ise silan ile sonlandırılmış poliüretan içeren A3 numunelerinin çekme dayanımı daha yüksek değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Numunelerin elastik modülüs değerlerine ait ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 3.3'te verilmiş olup, ortalama değerlerin kıyaslaması Şekil 3.38'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Numunelerin çekme testine ait elastik modülüs değerleri.

	S0	AE	A0	A1	A2	A3
1	25300	24900	24500	23300	24600	28200
2	24800	25800	24400	25100	25100	27200
3	24700	23500	24600	24200	24900	26600
4	25700	24500	24900	24500	25400	26400
5	24500	22900	24400	24200	25500	26300
Ortalama (MPa)	25000	24320	24560	24260	25100	26940
Standart Sapma	±438,18	±1024,5	±185,47	±581,72	±328,63	±703,14



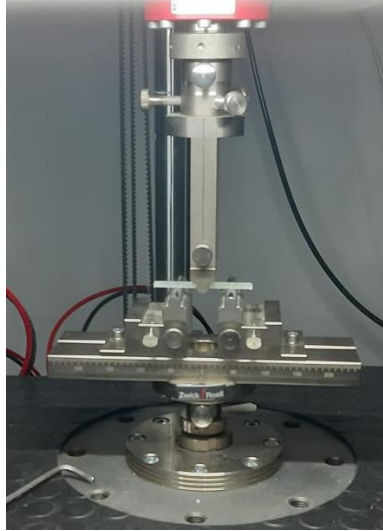
Şekil 3.38. Plakaların çekme dayanımı elastik modülüs değerleri.

Tablo 3.3 ve Şekil 3.38 incelendiğinde;

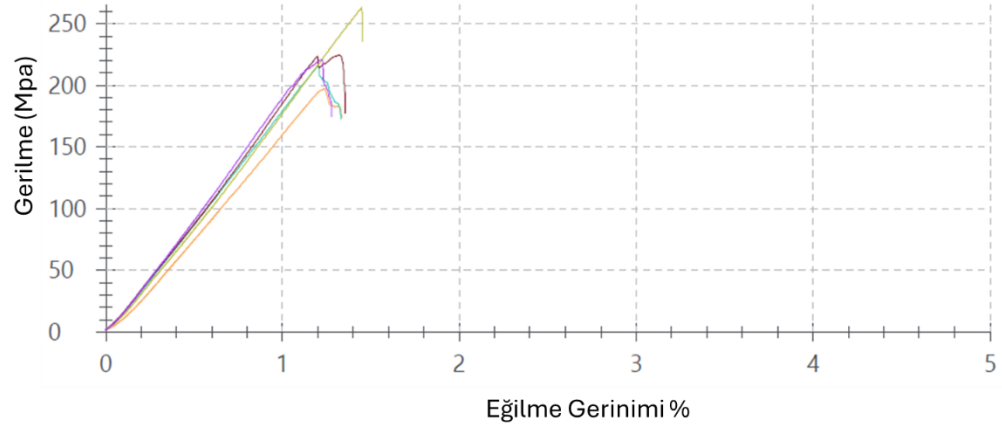
- A3 numunelerinin elastik modülüs değerleri diğer numunelere kıyasla daha yüksek olduğu,
- S0 ve A2 numunelerinin elastik modülüs değerlerinin birbirine yakın değerlerde olduğu,
- A1 numunelerinin elastik modülüs değerleri ise diğer numunelere kıyasla daha düşük olduğu,
- AE, A0 ve A1 numunelerinin elastik modülüs değerlerinin birbirine yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir.

3.3.2. 3 Nokta Eğme Testi Sonuçları

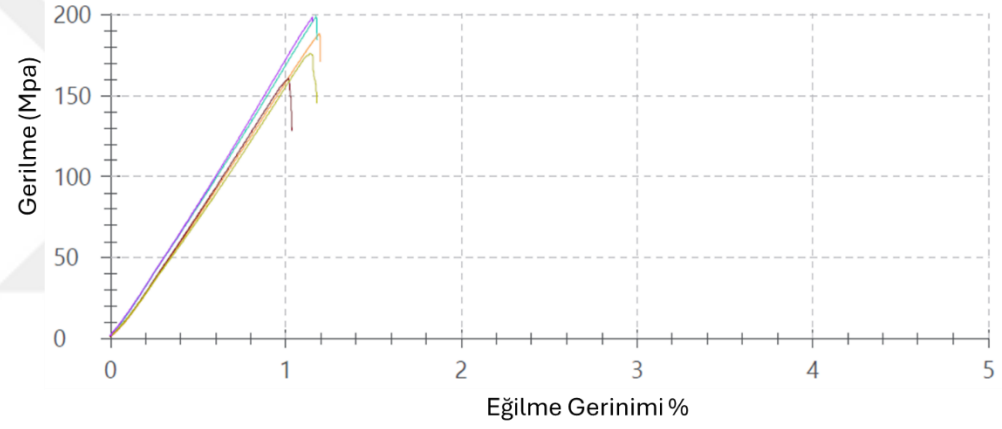
30*30 kompozit plakalardan kesilmiş olan eğme testi numunelerinin testleri DIN EN ISO 178 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir. Eğme test örneği Şekil 3.39’da verilmiştir. Numunelerin eğme gerilmesi-eğme gerinimi grafikleri Şekil 3.40-3.45’te, sonuçların ortalama-standart sapma değerlerinin hesaplandığı değerler Tablo 3.4’te ve sonuçların karşılaştırmalı grafiği Şekil 3.46’da verilmiştir.



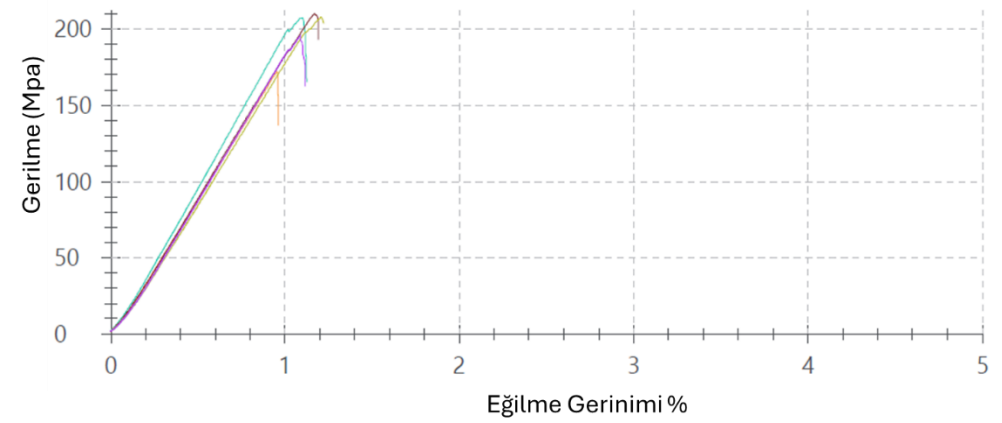
Şekil 3.39. Eğme test numunesi.



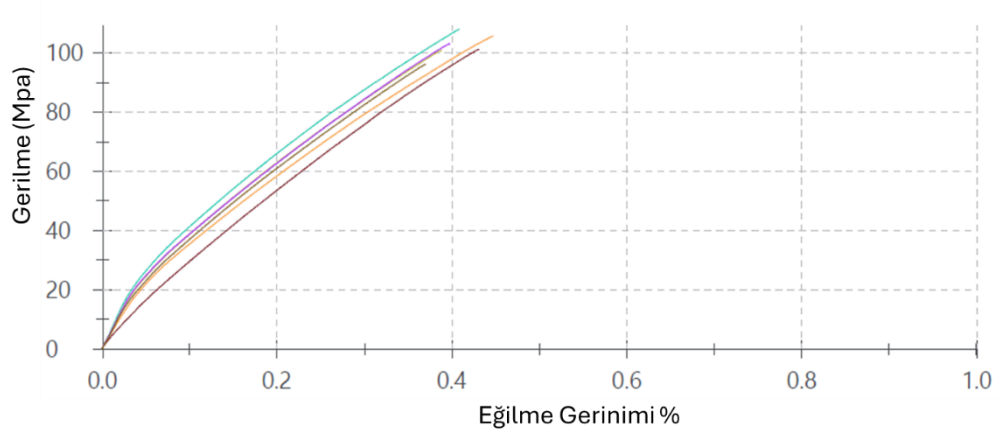
Şekil 3.40. S0 numunesinin eğme gerilmesi-gerinimi grafiği.



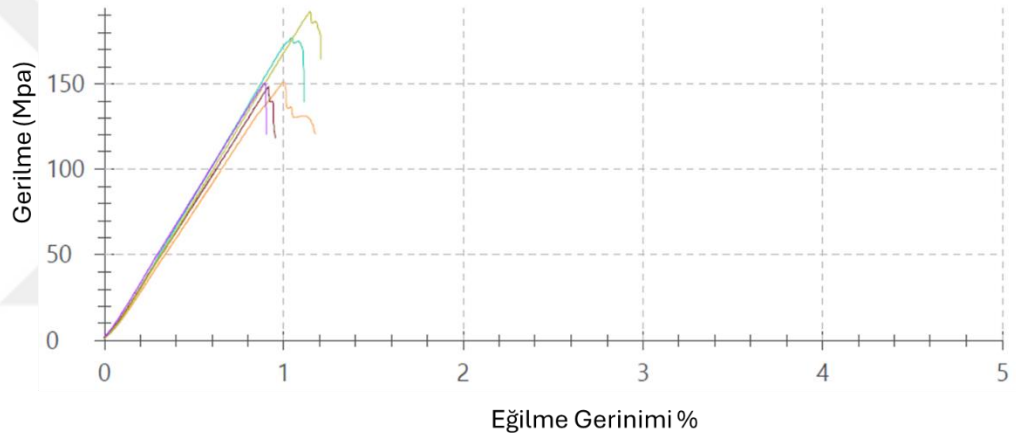
Şekil 3.41. AE numunesinin eğme gerilmesi-gerinimi grafiği.



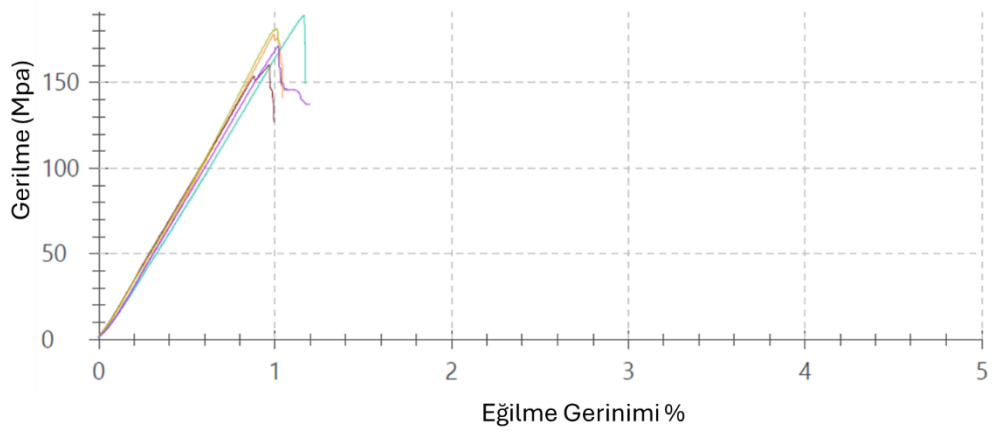
Şekil 3.42. A0 numunesinin eğme gerilmesi-gerinimi grafiği.



Şekil 3.43. A1 numunesinin eğme gerilmesi-gerinimi grafiği.



Şekil 3.44. A2 numunesinin eğme gerilmesi-gerinimi grafiği.



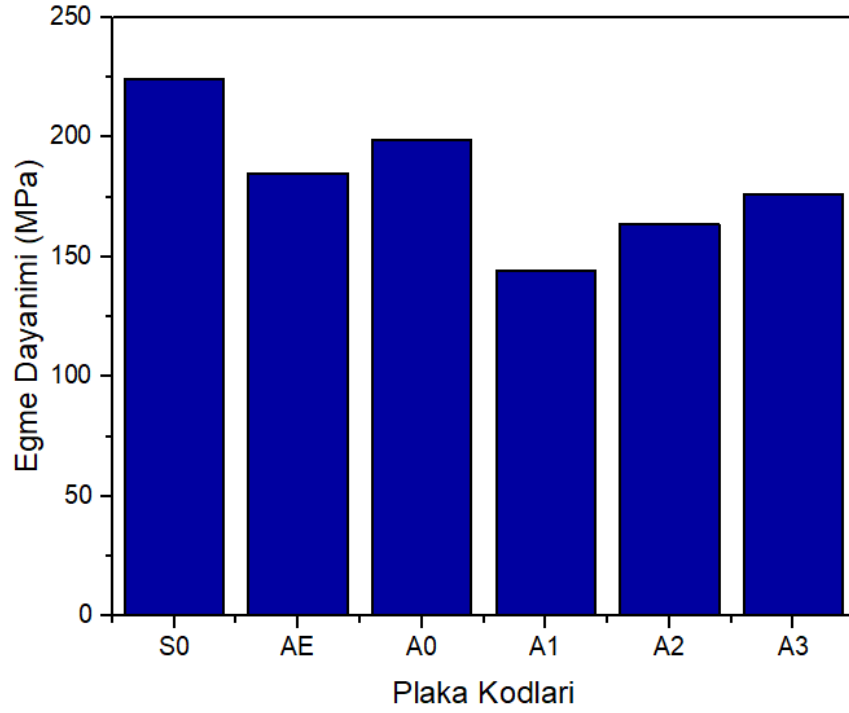
Şekil 3.45. A3 numunesinin eğme gerilmesi-gerinimi grafiği.

Şekil 3.40-3.45'e göre numunelerin eğme gerilmesi sonuçları Tablo 3.4'te verilmiş olup ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan ortalama değerlerin

karşılaştırmalı grafiği Şekil 3.46'da verilmiştir. Tablo 3.4 incelendiğinde sizing bulunmayan S0 numunelerinin eğme dayanımı değerleri diğer plakalara kıyasla daha yüksek çıkmıştır. S0 plakasını takiben A0 ve sonrasında AE plakalarının eğme dayanımı değerleri diğer plakalardan yüksek çıkmıştır. A3, A2 ve A1 plakalarının eğme dayanımları karşılaştırıldığında ise A3 plakası daha yüksek eğme dayanımına sahiptir. Tüm bu sonuçlar incelendiğinde A0 numunelerinin eğme dayanımı değerleri B0 numunelerine kıyasla ~25,8MPa daha düşük çıkmış olup, AE plakasına kıyasla ~13,6MPa'lık artış göstermiştir. Tüm plakalar birlikte değerlendirildiğinde silan içerikli olan AE, A1, A2 ve A3 numunelerin eğme dayanımları silan içermeyen S0 ve A0 numunelerine kıyasla daha düşük çıkmıştır.

Tablo 3.4. Numunelerin eğme gerilmesi değerleri.

	S0	AE	A0	A1	A2	A3
1	198	189	172	135	151	178
2	216	199	207	141	177	189
3	224	161	210	144	148	160
4	263	176	208	165	192	182
5	221	199	196	135	150	172
Ortalama (MPa)	224,4	184,8	198,6	144	163,6	176,2
Standart Sapma	±21,30	±14,59	±14,16	±11,06	±17,73	±9,80



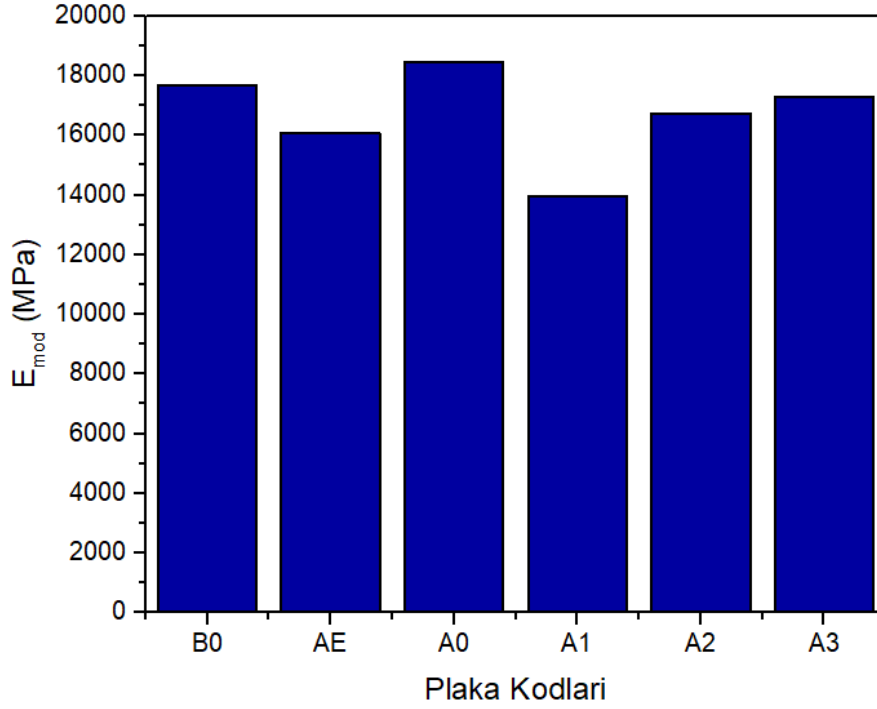
Şekil 3.46. Plakaların karşılaştırmalı eğme dayanımı değerleri.

Tablo 3.4 ve Şekil 3.46 incelendiğinde; silan içermeyen A0 plakasının eğme dayanımı S0 plakasına kıyasla %11,49 azalmış olup, AE plakasına kıyasla %7,47 oranında artış göstermiştir.

Numunelerin elastik modülüs değerlerine ait ortalama ve standart sapma değerleri Tablo 3.5'te verilmiş olup, ortalama değerlerin kıyaslaması Şekil 3.47'de gösterilmiştir.

Tablo 3.5. Numunelerin eğme testine ait elastik modülüs değerleri.

	Boş Plaka	AE	A0	A1	A2	A3
1	16100	15800	18200	14600	15800	17700
2	18100	16600	19600	14700	17500	16400
3	18000	16000	18400	14300	16300	17500
4	17500	15200	17700	13500	17000	17600
5	18800	16800	18400	12700	17100	17300
Ortalama (MPa)	17700	16080	18460	13960	16740	17300
Standart Sapma	±901,11	±574,11	±624,81	±757,89	±608,61	±469,04



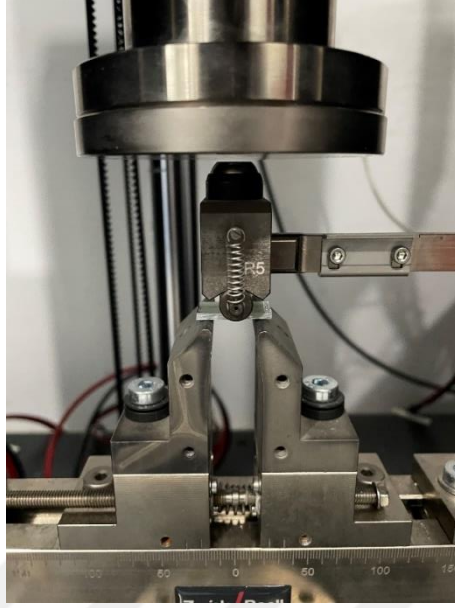
Şekil 3.47. Plakaların eğme dayanımı elastik modülüs değerleri.

Tablo 3.5 ve Şekil 3.47 incelendiğinde;

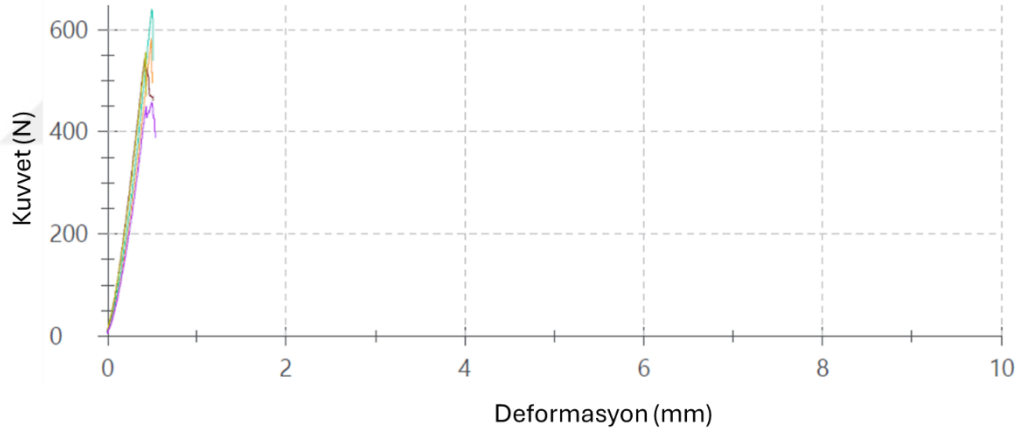
- A0 numunelerinin elastik modülüs değerleri diğer numunelere kıyasla daha yüksek olduğu,
- B0 ve A3 numunelerinin elastik modülüs değerlerinin birbirine yakın değerlerde olduğu,
- A1 numunelerinin elastik modülüs değerleri ise diğer numunelere kıyasla daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

3.3.3.Tabakalar Arası Kayma Mukavemeti (ILSS) Sonuçları

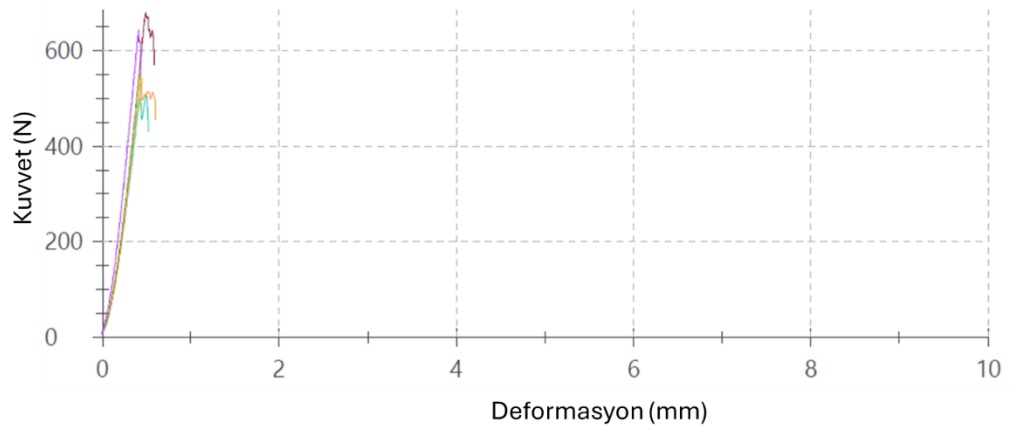
30*30 kompozit plakalardan kesilmiş olan ILSS testi numunelerinin testleri ISO 14130 standartlarına göre gerçekleştirilmiştir. ILSS test örneği Şekil 3.48’de verilmiştir. Numunelerin kuvvet-deformasyon grafikleri Şekil 3.49-3.54’te, sonuçların ortalama-standart sapma değerlerinin hesaplandığı değerler Tablo 3.6’da ve sonuçların karşılaştırmalı grafiği Şekil 3.55’te verilmiştir.



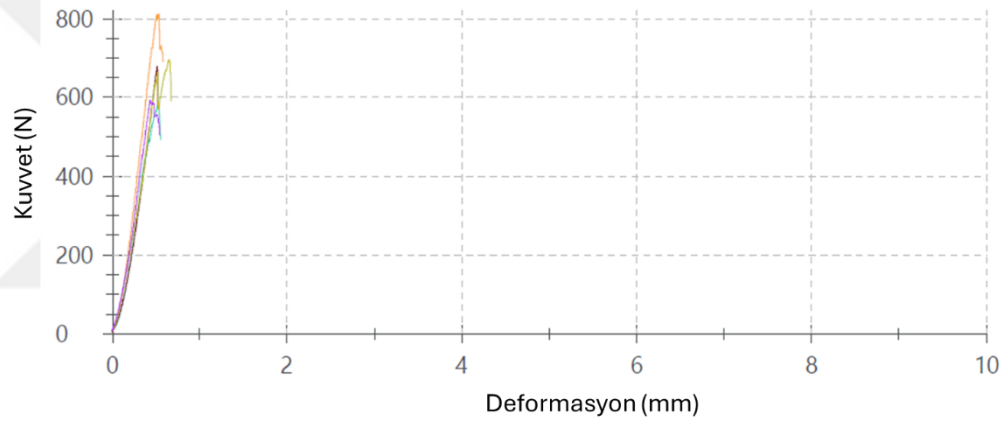
Şekil 3.48. ILSS test numunesi.



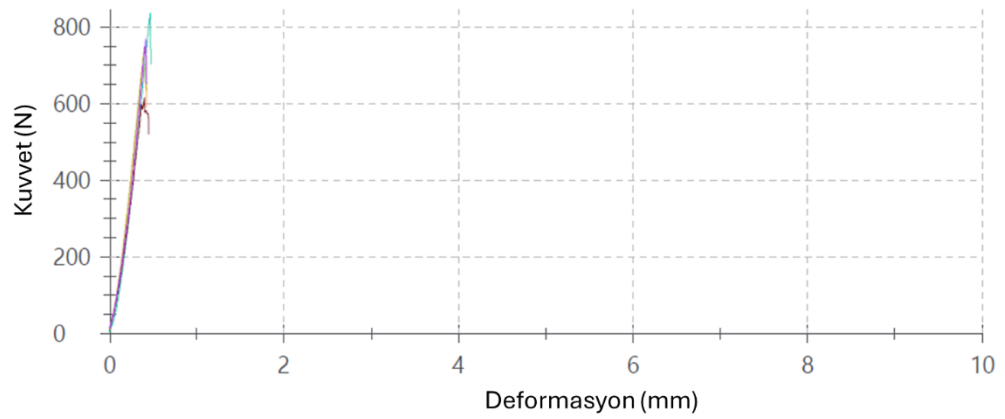
Şekil 3.49. S0 numunesinin ILSS kuvvet-deformasyon grafiği.



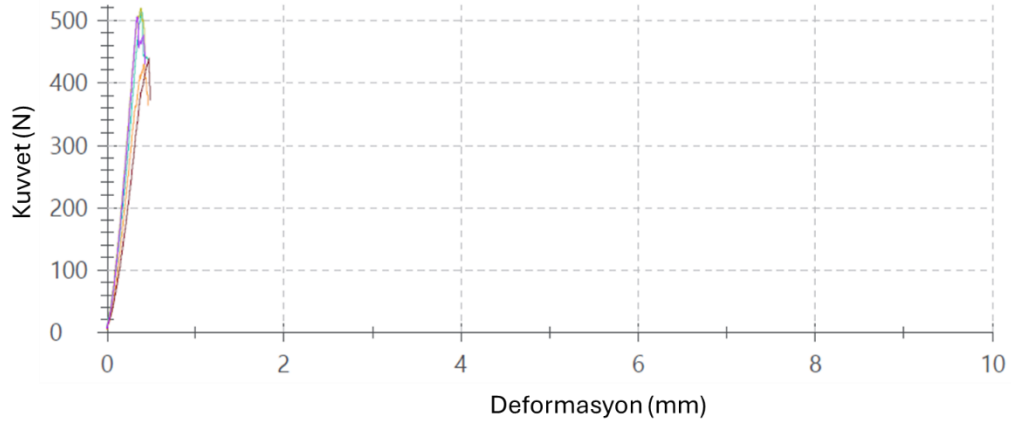
Şekil 3.50. AE numunesinin ILSS kuvvet-deformasyon grafiği.



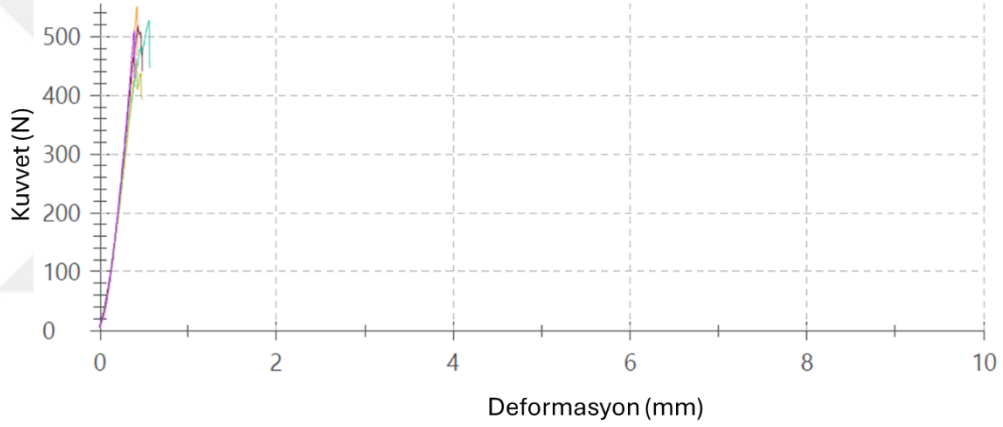
Şekil 3.51. A0 numunesinin ILSS kuvvet-deformasyon grafiği.



Şekil 3.52. A1 numunesinin ILSS kuvvet-deformasyon grafiği.



Şekil 3.53. A2 numunesinin ILSS kuvvet-deformasyon grafiği.

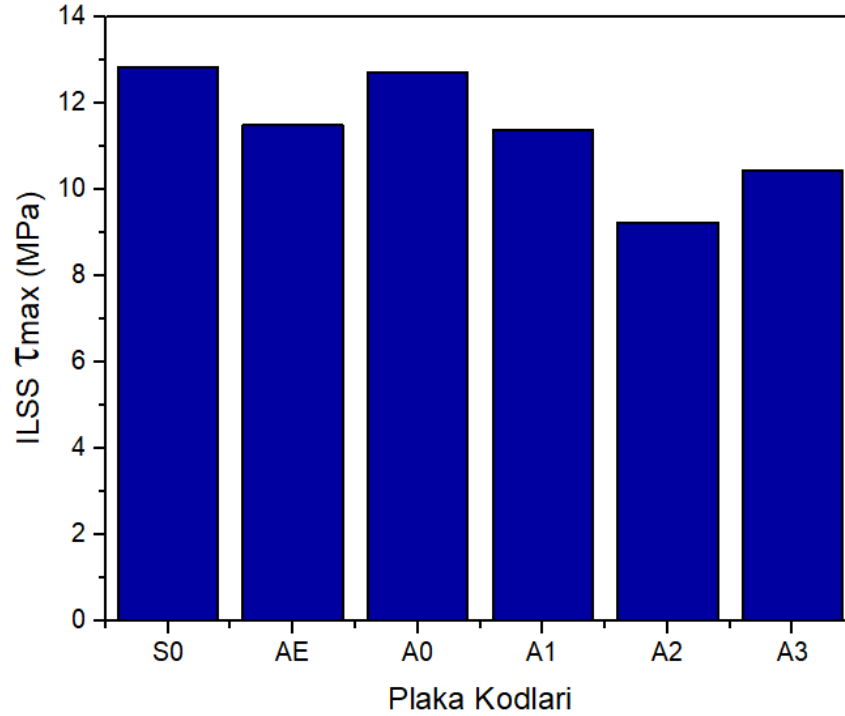


Şekil 3.54. A3 numunesinin ILSS kuvvet-deformasyon grafiği.

Şekil 3.49-3.54'e göre numunelerin kuvvet-deformasyon eğrisi sonuçları Tablo 3.6 verilmiş olup τ_{max} değerlerinin ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan ortalama değerlerin karşılaştırmalı grafiği Şekil 3.55'te verilmiştir. Tablo 3.6 ve Şekil 3.55 incelendiğinde; sizing bulunmayan S0 ve aptes içermeyen A0 numunelerinin ILSS değerleri diğer plakalara kıyasla daha yüksek çıkmıştır. S0 plakasını takiben A0 ve sonrasında AE plakalarının ILSS değerleri diğer plakalardan yüksek çıkmıştır. A2 plakasının değerleri ise diğer numunelere kıyasla daha düşük çıkmıştır. Ancak tüm numunelerin standart sapma değerleri de göz önüne alındığında plakaların ILSS değerleri arasında kayda değer bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 3.6. Numunelerin ILSS testine ait τ_{max} değerleri.

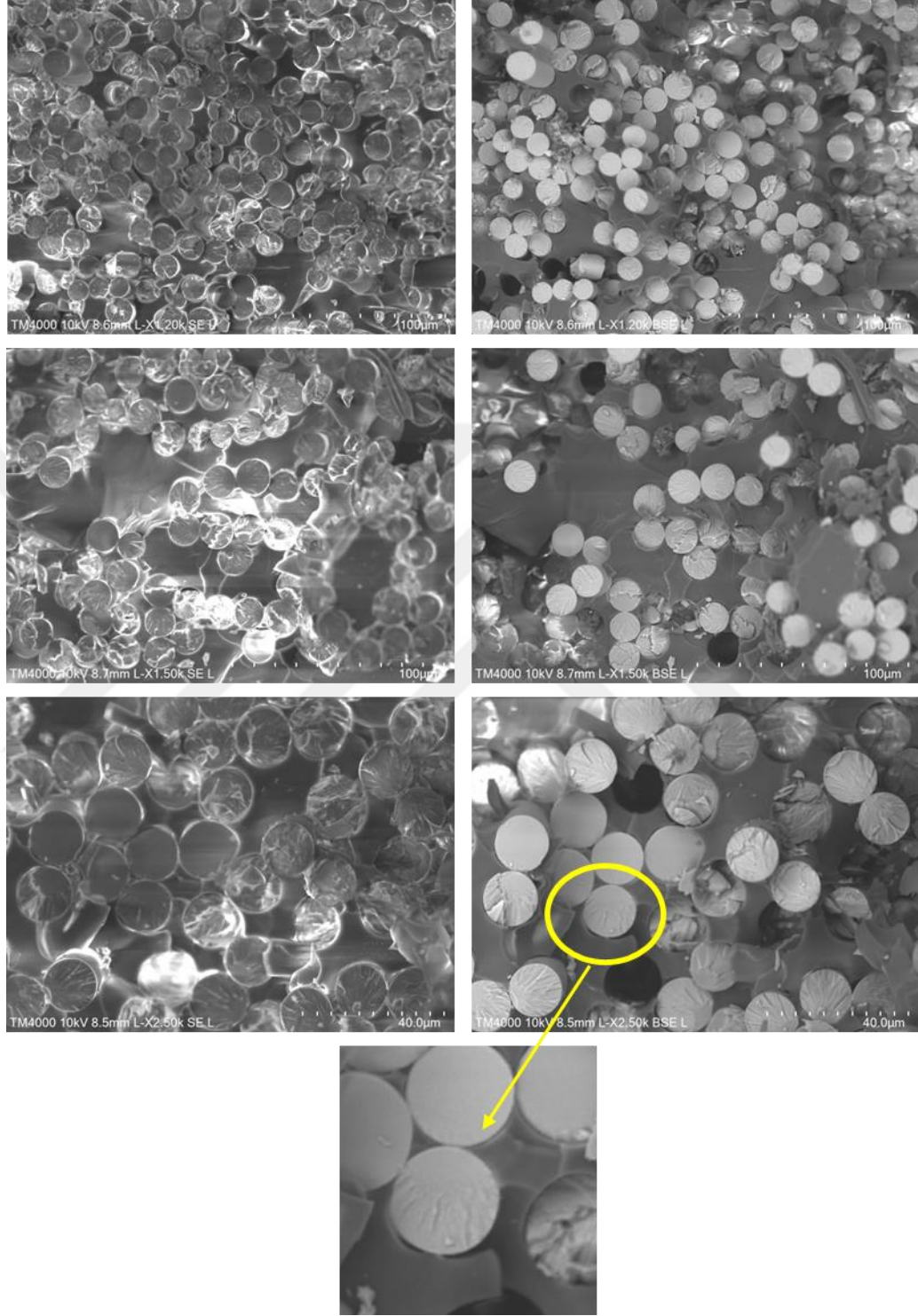
	S0	AE	A0	A1	A2	A3
1	13,7	10,4	14,3	10,9	8,77	11,3
2	14,8	10,2	11,4	13,6	9,31	11,2
3	12,5	12,8	13,2	9,01	9,15	10,1
4	12,7	11,2	12,9	12	9,57	9,81
5	10,4	12,8	11,8	11,4	9,38	9,72
Ortalama (MPa)	12,82	11,48	12,72	11,38	9,24	10,43
Standart Sapma	$\pm 1,46$	$\pm 1,12$	$\pm 1,03$	$\pm 1,49$	$\pm 0,26$	$\pm 0,68$

**Şekil 3.55.** Plakaların karşılaştırması τ_{max} değerleri.

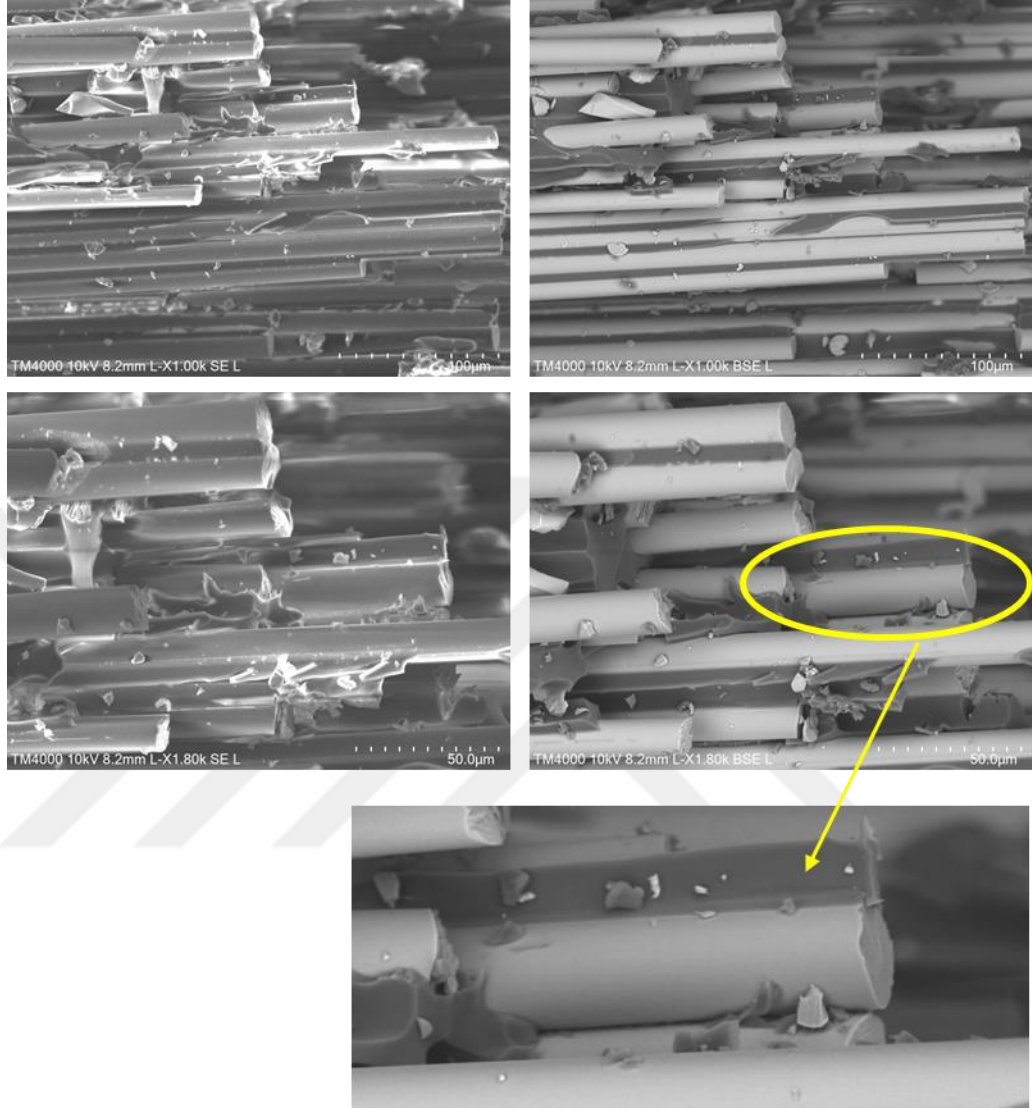
3.4. ARAYÜZEY TEST SONUÇLARI

3.4.1.Kırık Yüzey SEM İncelemeleri

Çekme testi sonrası numunelerin kırık olan yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş olup, numunelerin matris-elyaf arayüzeylerindeki durumları gözlemlenmiştir.

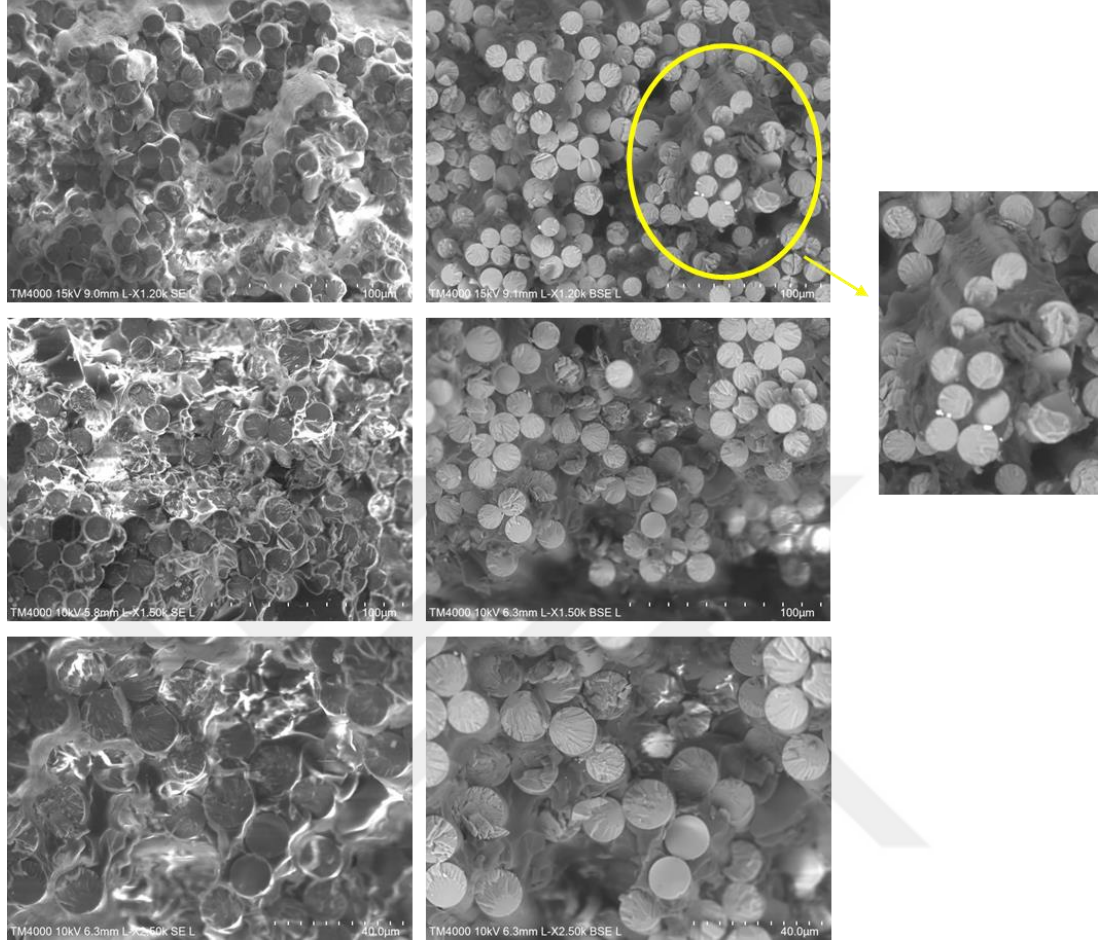


Şekil 3.56. Çekme testi sonrası 0° yönlendirilmiş S0 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1200X, 1500X ve 2500X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

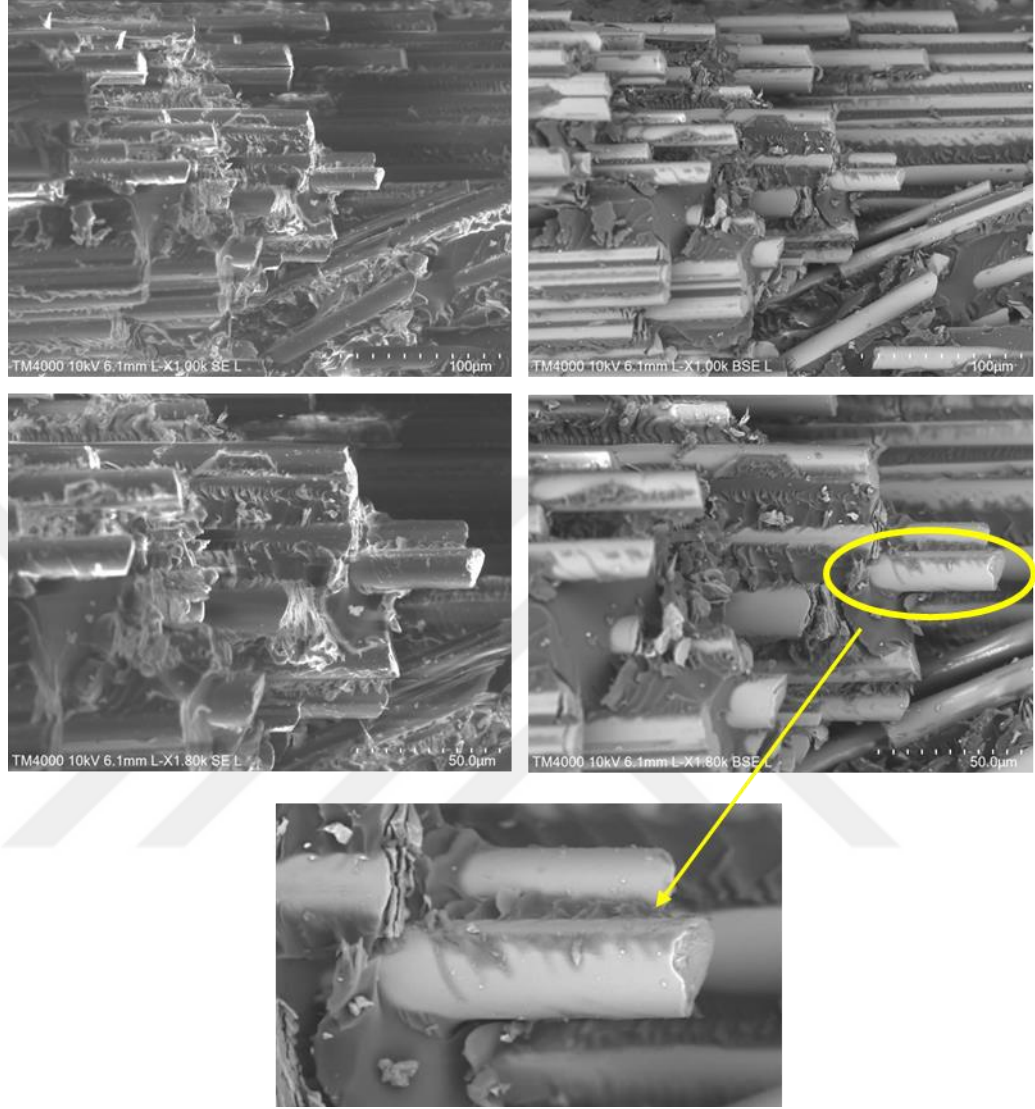


Şekil 3.57. Çekme testi sonrası 90° yönlendirilmiş S0 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1000X ve 1800X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

B0 kodlu elyaf numunelerinin çekme testi sonrası yüzeyleri incelendiğinde, matris ile tam olarak bağlanmamış elyafların bulunduğu ve çekme testi sonrası bazı bölgelerde sizing ve matrise ait yapıların bulunmadığı, özetle çekme testi sonrası elyafların matristen bazı bölgelerde tamamen ayrılmış olduğu tespit edilmiştir.

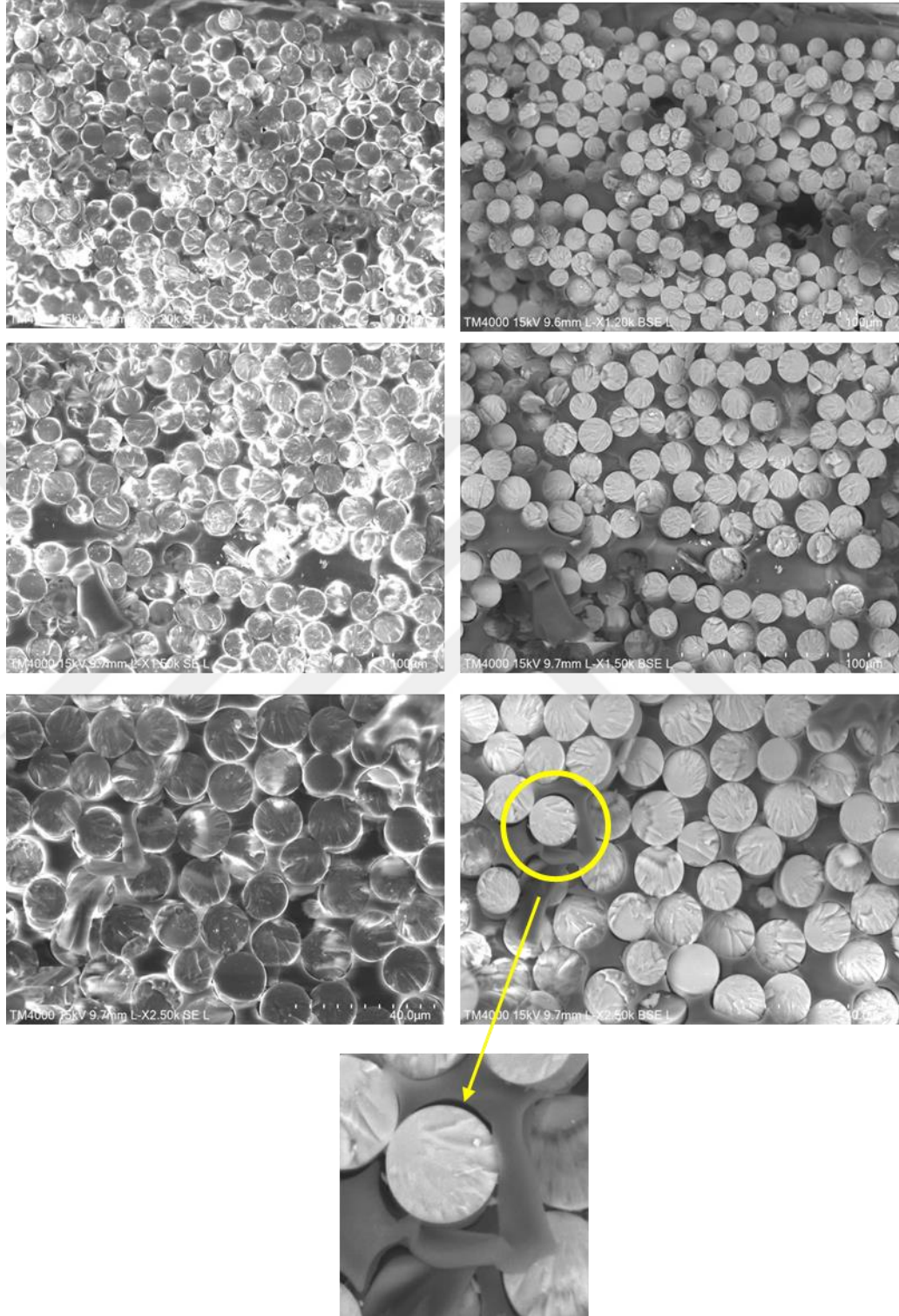


Şekil 3.58. Çekme testi sonrası 0° yönlendirilmiş AE ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1200X, 1500X ve 2500X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

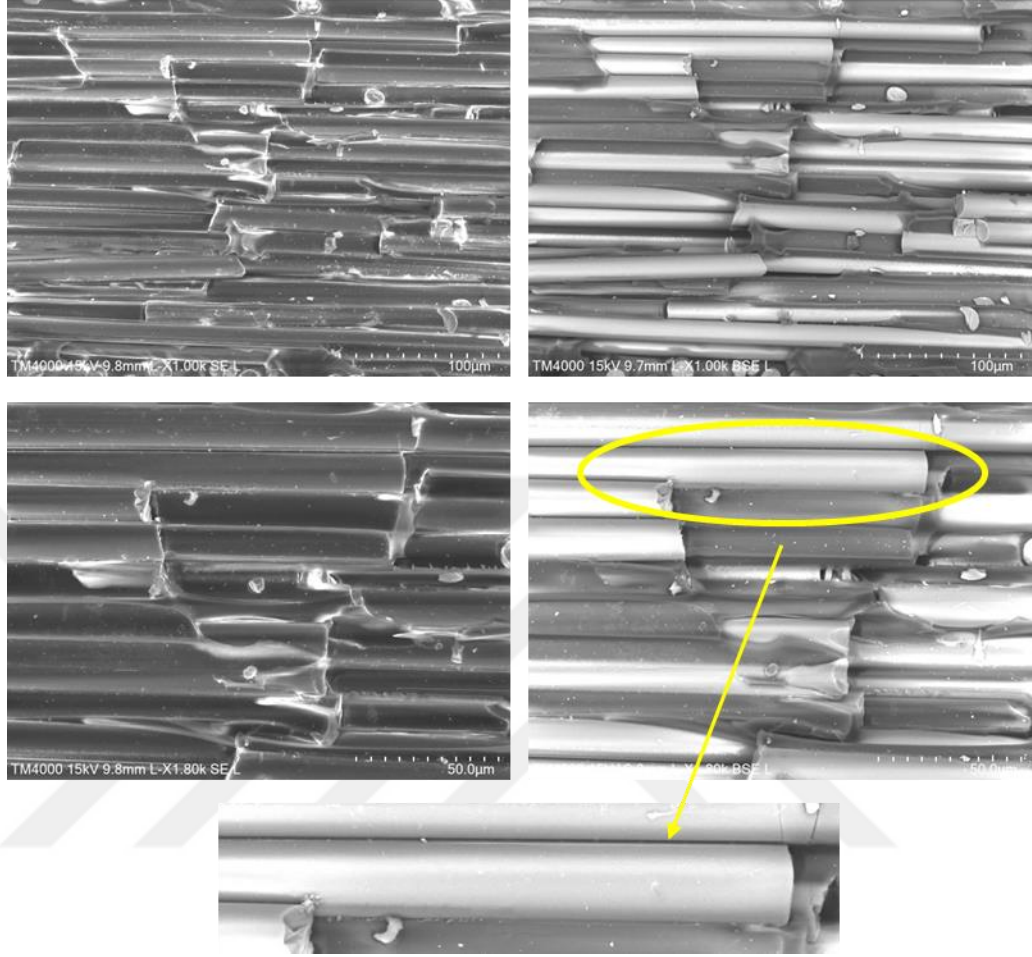


Şekil 3.59. Çekme testi sonrası 90° yönlendirilmiş AE ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1000X ve 1800X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

AE kodlu elyaf numunelerinin çekme testi sonrası yüzeyleri incelendiğinde, matris ile elyafların birbirine bağlanmış olduğu ve test sonrası elyafların yüzeylerinde matris ve sizing'in bulunduğu, özetle matris ve elyafların birbirinden tamamen ayrılmamış olduğu ve matrislerin bazı bölgelerde test sonrası bile elyafları bir arada tuttuğu tespit edilmiştir.

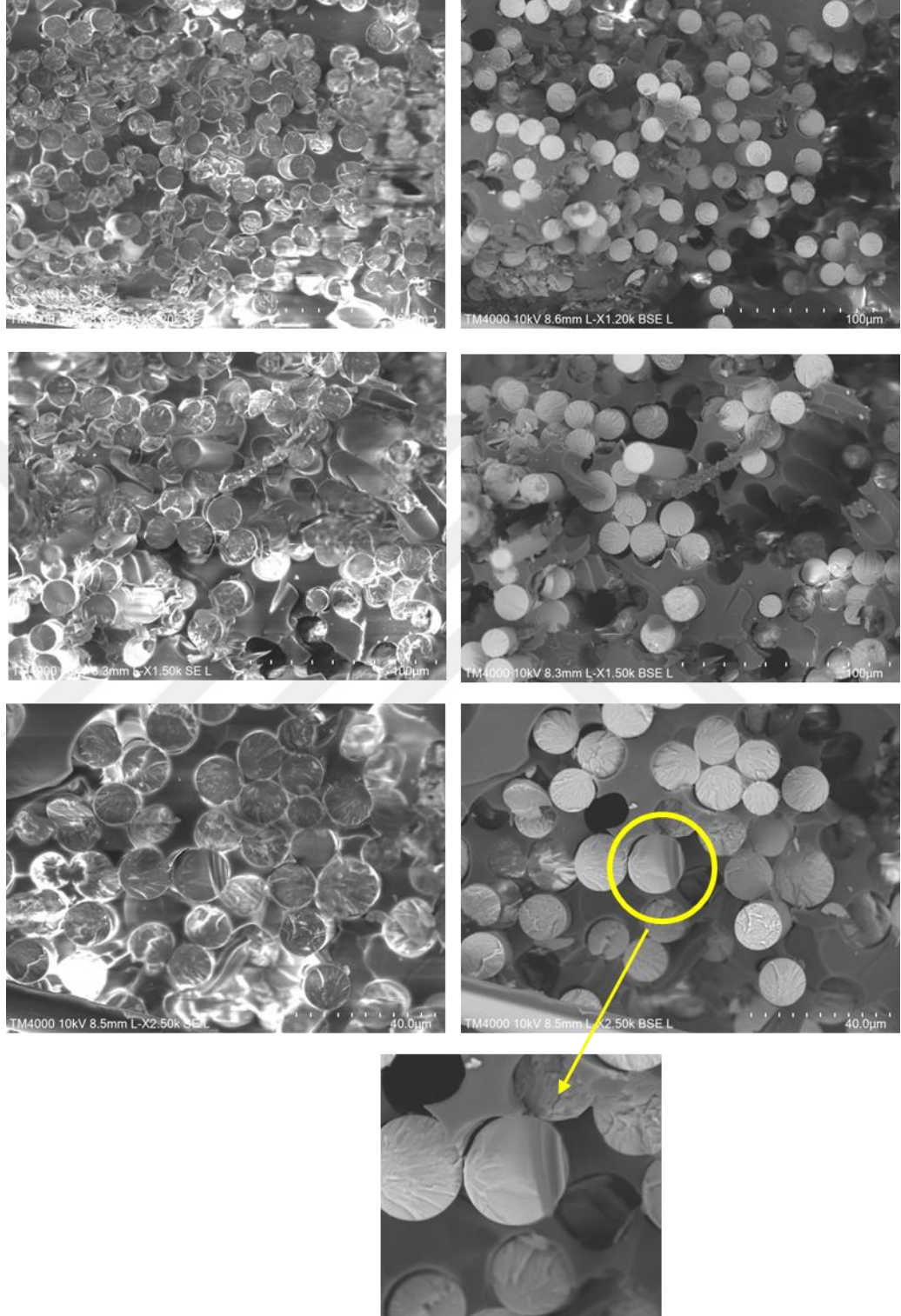


Şekil 3.60. Çekme testi sonrası 0° yönlendirilmiş A0 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1200X, 1500X ve 2500X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

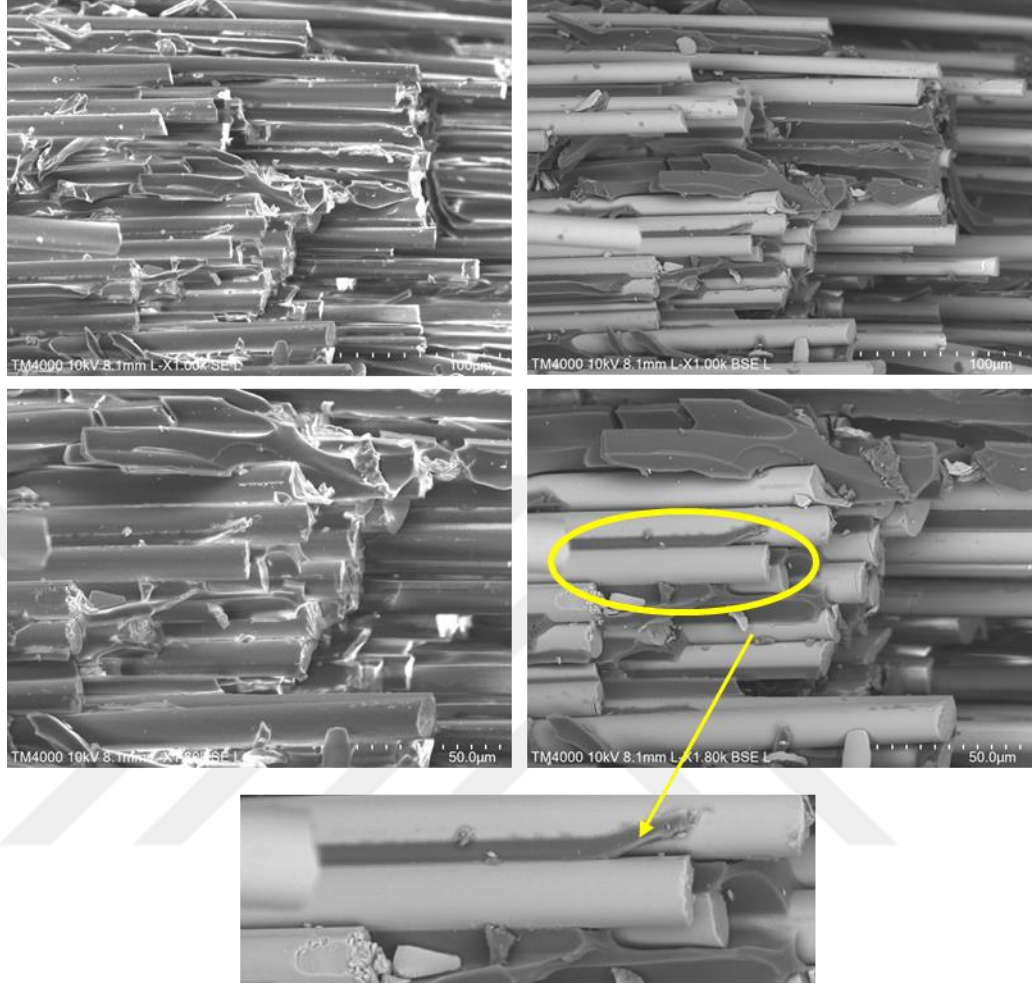


Şekil 3.61. Çekme testi sonrası 90° yönlendirilmiş A0 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1000X ve 1800X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

A0 kodlu elyaf numunelerinin çekme testi sonrası yüzeyleri incelendiğinde, matris ile tam olarak bağlanmamış elyafların bulunduğu ve çekme testi sonrası bazı bölgelerde sizing ve matrise ait yapıların bulunmadığı, özetle çekme testi sonrası elyafların matristen bazı bölgelerde tamamen ayrılmış olduğu tespit edilmiştir.

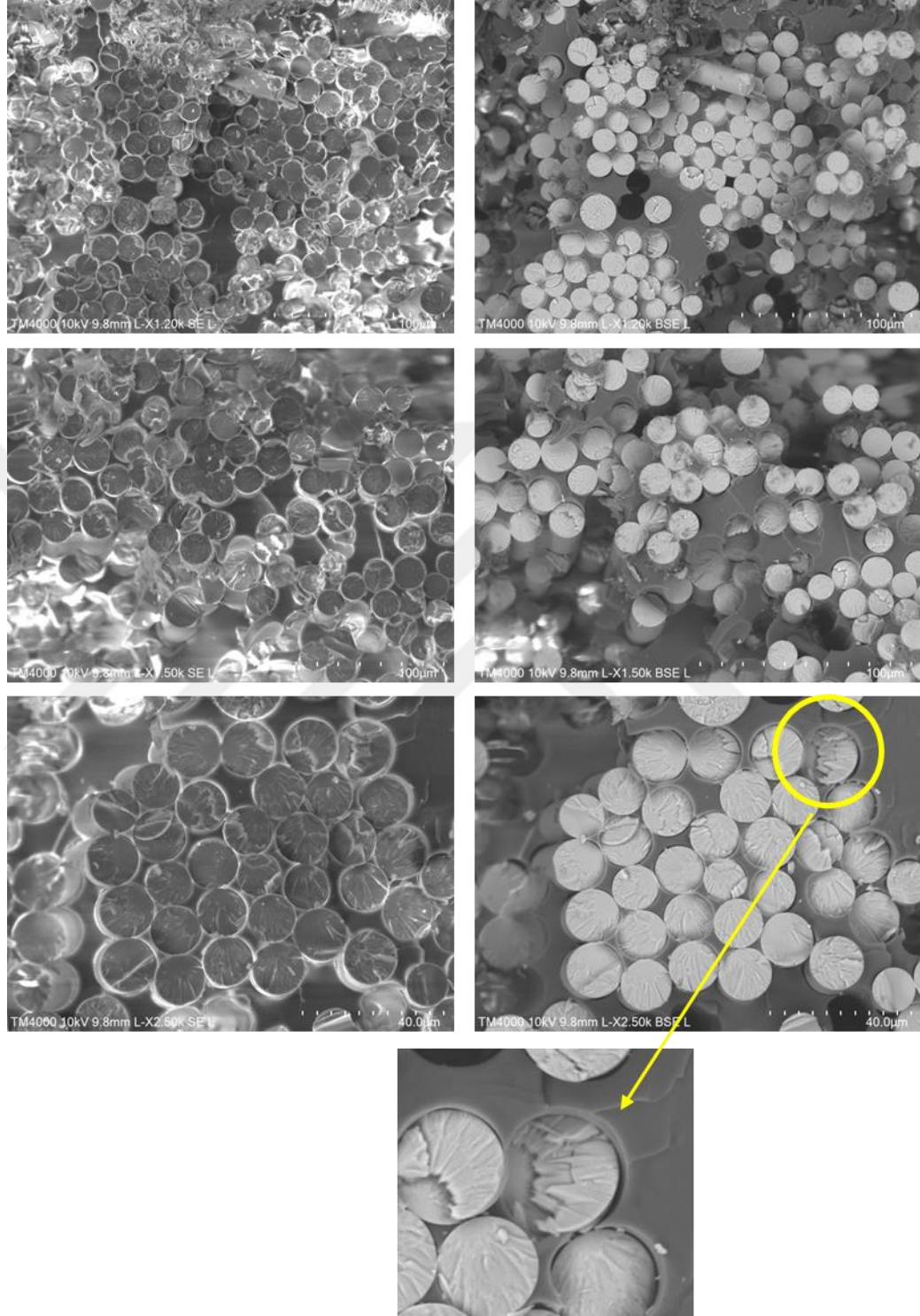


Şekil 3.62. Çekme testi sonrası 0° yönlendirilmiş Al ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1200X, 1500X ve 2500X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

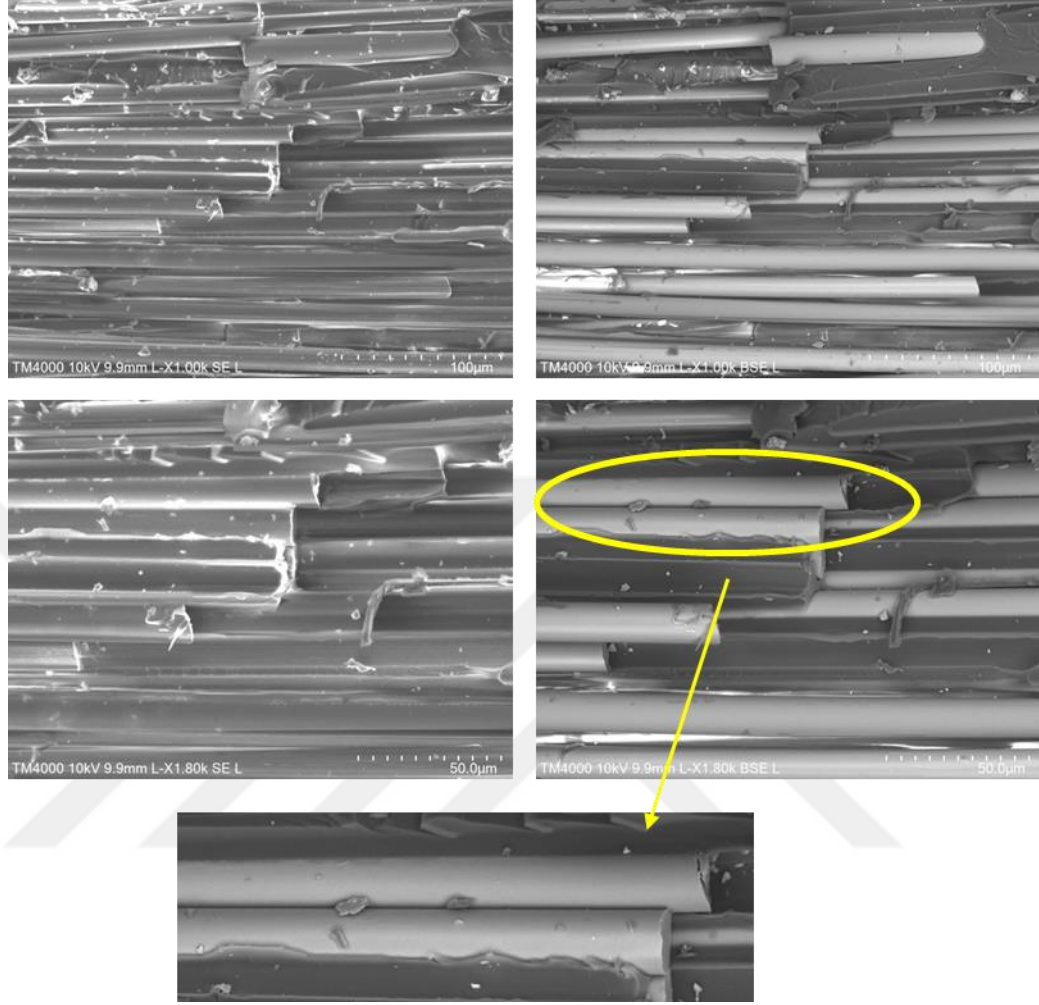


Şekil 3.63. Çekme testi sonrası 90° yönlendirilmiş A1 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1000X ve 1800X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

A1 kodlu elyaf numunelerinin çekme testi sonrası yüzeyleri incelendiğinde, matris ile tam olarak bağlanmamış elyafların bulunduğu ve çekme testi sonrası bazı bölgelerde sizing ve matrise ait yapıların bulunmadığı, özetle çekme testi sonrası elyafların matristen bazı bölgelerde tamamen ayrılmış olduğu tespit edilmiştir.

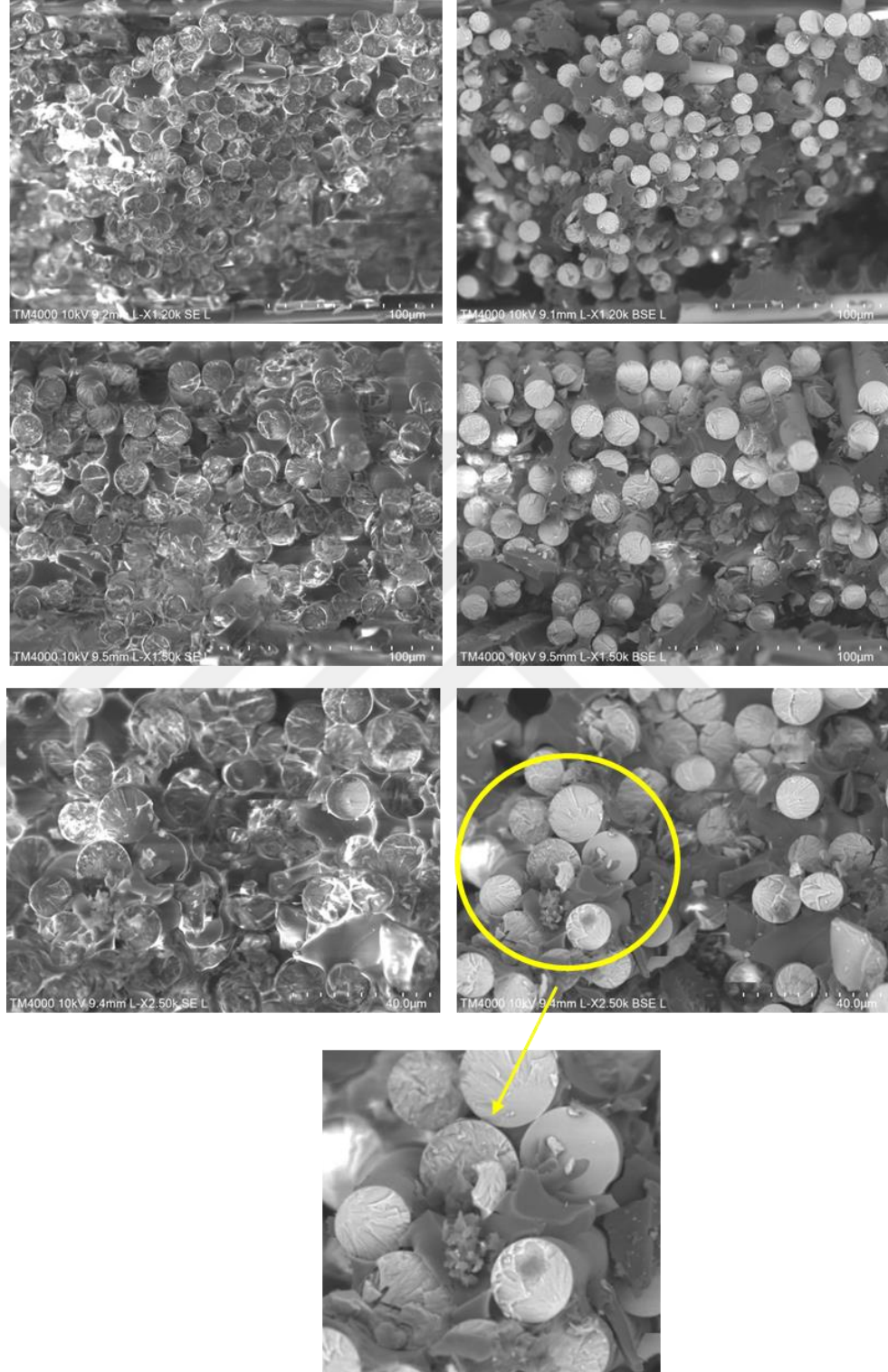


Şekil 3.64. Çekme testi sonrası 0° yönlendirilmiş A2 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1200X, 1500X ve 2500X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

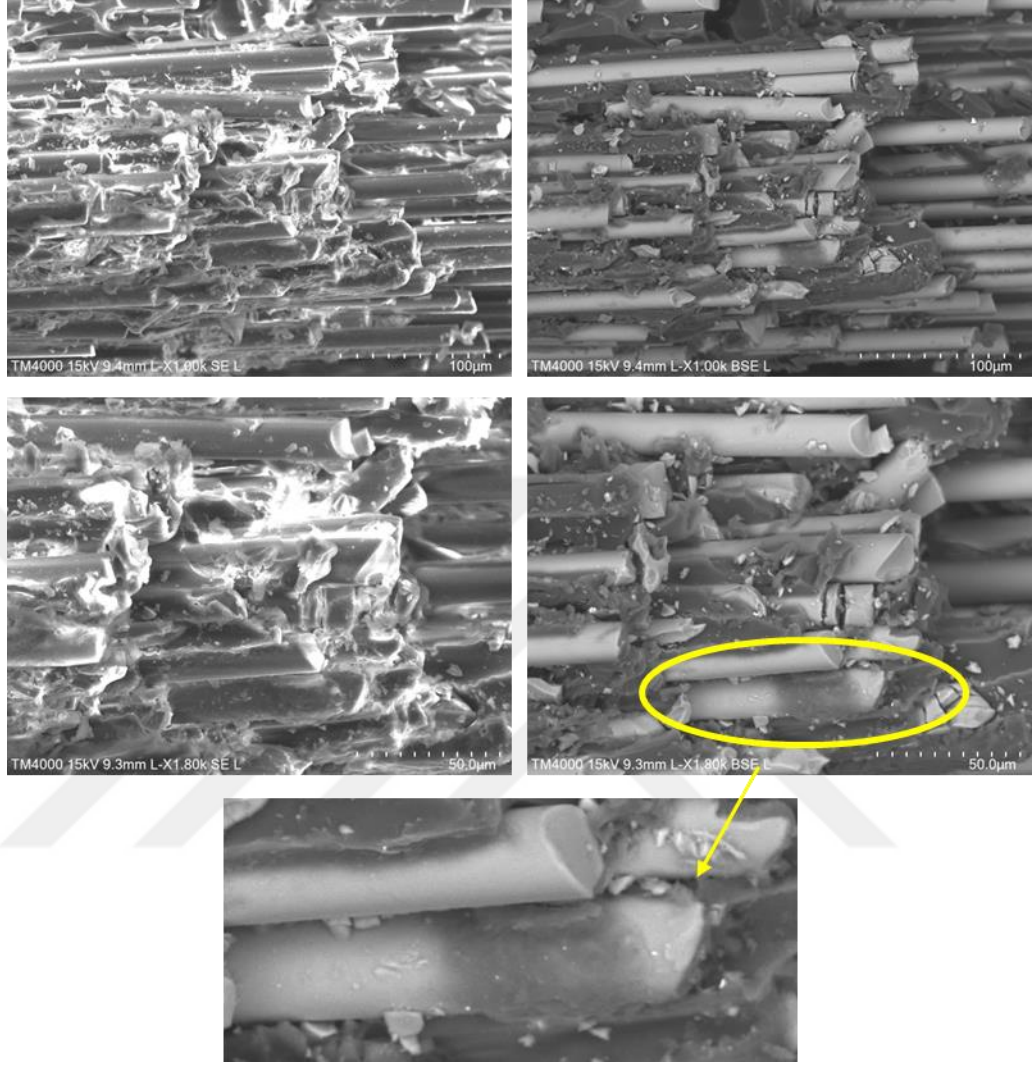


Şekil 3.65. Çekme testi sonrası 90° yönlendirilmiş A2 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1000X ve 1800X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

A2 kodlu elyaf numunelerinin çekme testi sonrası yüzeyleri incelendiğinde, matris ile tam olarak bağlanmamış elyafların bulunduğu ve çekme testi sonrası bazı bölgelerde sizing ve matrise ait yapıların bulunmadığı, özetle çekme testi sonrası elyafların matristen bazı bölgelerde tamamen ayrılmış olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.66. Çekme testi sonrası 0° yönlendirilmiş A3 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1200X, 1500X ve 2500X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.



Şekil 3.67. Çekme testi sonrası 90° yönlendirilmiş A3 ile kaplanmış elyaf numunelerinin kesitinden (sol SEI ve sağ BEC modu ile) sırası ile 1000X ve 1800X büyütme altında alınmış SEM görüntüleri.

A3 kodlu elyaf numunelerinin çekme testi sonrası yüzeyleri incelendiğinde, matris ile elyafların birbirine bağlanmış olduğu ve test sonrası elyafların yüzeylerinde matris ve sizing'in bulunduğu, özetle matris ve elyafların birbirinden tamamen ayrılmamış olduğu ve matrislerin bazı bölgelerde test sonrası bile elyafları bir arada tuttuğu tespit edilmiştir.

Çekme testi sonrası kompozit plakaların kesitleri incelendiğinde; B0, A0, A1 ve A2 kodlu plakaların elyaf-matris arasında boşlukların bulunduğu, test sonrası elyafların yüzeylerinin pürüzsüz olduğu özetle çok iyi bir matris-elyaf arayüzeyinin sağlanamadığı ve kompozit plakanın elyaf matris arayüzeyinden kırılarak ayrıldığı tespit edilmiştir. AE ve A3 plakaları incelendiğinde ise bazı bölgelerde hala matrisin elyafları bir arada tuttuğu

ve tam olarak kopmadığı, elyafların yüzeylerinde test sonrası sizing ve/veya matris kalıntılarının bulunduğu, elyaf ve matrislerin arasında iyi bir bağlanma sağlanarak boşluklu yapının bulunmadığı tespit edilmiştir. Özetle AE ve A3 plakalarının diğer plakalara kıyasla daha iyi bir elyaf-matris arayüzey mukavemetine sahip olduğu gözlemlenmiştir.



4. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen çalışmada epoksi matrisine uygun cam elyaflar için bir sizing formülasyonu geliştirilmiş olup, hazırlanan organik-inorganik hibrit yapıdaki sizing formülasyonu püskürtme metodu ile cam elyaf numunelerinin yüzeyine uygulanmıştır. Uygun koşullarda kürlenene cam elyaf numuneleri vakum infüzyon metodu ile kompozit plakalar haline getirilmiştir.

1 mol gliserinin 3 mol TDI ile tepkimesi sonucunda poliüretan reaksiyonu gerçekleştirilmiş olup, bu hazırlanan poliüretanın serbest izosiyanat grupları farklı mol oranlarındaki silanlar (APTES) ile uçları sonlandırılarak organik-inorganik bir hibrit yapı elde edilmiştir. Cam elyaflar için hazırlanan sizing formülasyonlarının (A0, A1, A2 ve A3), reaksiyon mekanizmaları ve kimyasal yapıları incelenmek üzere FTIR-ATR, DSC ve TGA metotları ile incelemeler yapılmış olup, hazırlanan yapıların başarılı bir şekilde sentezlendiği tespit edilmiştir.

Başarılı bir şekilde sentezlenen yapılar cam elyafların yüzeyine uygulanması sonucu, elyafların yüzeylerindeki sizing durumu tespit edilmek amacı ile sizing uygulanmış (A0, A1, A2 ve A3) ve uygulanmamış (S0) numuneleri FTIR-DRIFT, SEM ve AFM methodları ile incelemeleri yapılmıştır. FTIR-DRIFT sonuçları incelendiğinde sizing formülasyonlarının cam elyaf ile bir bağ oluşturduğu tespit edilmiştir. SEM ve AFM incelemelerinde ise sizing uygulanmamış elyaf numunelerinin yüzeyinde herhangi bir mikroyapı gözlemlenmez iken, sizing uygulanan numunelerin elyaf yüzeylerinde sizing'in varlığı tespit edilmiştir. Tespit edilen bu sizing'in varlığı karşılaştırıldığında ise, artan silan oranı ile birlikte SEM ve AFM'de gözlemlenen elyaf üzerindeki sizing'in oranı da artış sergilemiştir. AFM sonuçlarında pürüzlülük değerleri incelendiğinde artan silan ile doğru orantılı olarak pürüzlülük değerlerinin de artmış olduğu görülmüştür.

Elyafların başarılı bir şekilde elyaf yüzeylerine uygulandığı tespit edilmesi ile birlikte vakum infüzyon metodu ile hazırlanmış kompozit plakaları çekme, eğme ve ILSS testleri için elmas testere ile kesilmiş olup, numunelerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Çekme test sonuçları incelendiğinde; sizing uygulanmamış S0 numunelerinin çekme gerilimi değerlerinin sadece poliüretan ile kaplanmış A0 ve 1 mol silan ile sonlandırılmış poliüretan numunelerinin A1 numuneleri ile benzer değerlere sahip olduğu tespit

edilmiştir. Yüzeyi sadece APTES ile muamele edilmiş numuneleri (AE) çekme gerilimi değerleri ise S0, A0 ve A1 plakalarına kıyasla $\sim 13\text{MPa}$ 'lık bir artış göstermiştir. 3 mol silan ile tüm serbest izosiyanat gruplarının silan ile sonlandırıldığı numuneler ise S0 numunelerine kıyasla $\sim 23\text{MPa}$ 'lık, sadece APTES ile kaplanan numunelere kıyasla $\sim 10\text{MPa}$ 'lık bir çekme dayanımı artış gösterdiği tespit edilmiştir. Kısacası A3 numunelerinin çekme gerilmesi değerleri S0 numunelerine kıyasla %21,29, AE numunelerine kıyasla %7,89 oranında artış sergilemiştir. Numunelerin elastik modülüs değerleride incelenmiş olup, A3 numunelerinin elastik modülüs değerlerinin diğer numunelere kıyasla daha yüksek olduğu, S0 ve A2 numunelerinin elastik modülüs değerlerinin birbirine yakın değerlerde olduğu, A1 numunelerinin elastik modülüs değerlerinin diğer numunelere kıyasla en düşük olduğu ancak AE, A0 ve A1 numunelerinin elastik modülüs değerlerinin birbirlerine yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir.

Çekme testlerinin yapılması ile birlikte bir diğer mekanik test yöntemi olan eğme dayanımı testine geçilmiş olup numunelerin eğme gerilim-gerinim grafikleri incelenmiştir. Numunelerin eğme sonuçlarına göre; en yüksek eğme dayanımına sahip numunenin S0 numuneleri olduğu ve bunu takiben A0 numunesi ve sonrasında AE numunelerinin eğme dayanımlarının diğer numunelere kıyasla yüksek olduğu tespit edilmiştir. A3, A2 ve A1 numuneleri karşılaştırıldığında; A3 numunelerinin en yüksek eğme dayanımına sahip olduğu ve azalan silan mol oranı ile orantılı olarak eğme dayanımında azalmış olduğu tespit edilmiştir. Eğme dayanımı sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde A0 numunelerinin eğme dayanımı değerleri B0 numunelerine kıyasla $\sim 25,8\text{MPa}$ daha düşük çıkmış olup, AE plakasına kıyasla $\sim 13,6\text{MPa}$ 'lık artış göstermiştir. Ek olarak silan içerikli olan AE, A1, A2 ve A3 numunelerin eğme dayanımları silan içermeyen S0 ve A0 numunelerine kıyasla daha düşük çıkmıştır. Elastik modülüs değerleri incelendiğinde; A0 numunelerinin diğer numunelere kıyasla $\sim 750\text{MPa}$ daha yüksek olduğu tespit edilmiş olup, B0 ve A3 numunelerinin elastik modülüs değerlerinin birbirine yakın olduğu, A1 numunelerinin ise elastik modülüs değerleri diğer numunelere kıyasla daha düşük çıkmıştır.

Çalışmada mekanik test yöntemlerinden ILSS testi de gerçekleştirilmiş olup, numunelerin tabakalar arası kayma mukavemetleri gözlemlenmiştir. ILSS değerleri incelendiğinde; sizing bulunmayan S0 ve aptes içermeyen A0 numunelerinin ILSS değerleri diğer plakalara kıyasla daha yüksek çıkmıştır. S0 plakasını takiben A0 ve sonrasında AE plakalarının ILSS değerleri diğer plakalardan yüksek çıkmıştır. A2 plakasının değerleri ise diğer numunelere kıyasla daha düşük çıkmıştır. Ancak tüm numunelerin standart sapma değerleri de göz önüne alındığında plakaların ILSS değerleri arasında kayda değer bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

Son olarak numunelerin cam elyaf-matris arayüzeyinin etkisi gözlemlenmek üzere çekme testi sonrası numunelerin kırık yüzeyleri SEM ile incelenmiştir. Kırık yüzeylerin SEM ile incelemeleri sonucunda; S0, A0, A1 ve A2 numunelerinin elyaf-matris arasında boşlukların bulunduğu yani elyafların tam olarak matris ile bağlanamadığı, çekme testi sonrası numunelerin elyaf yüzeylerinin pürüzsüz olduğu, kısaca çekme testi sırasında elyafların matris ile arayüzeyindeki bağın zayıf olmasından kaynaklı elyaf ile matrisin arayüzeyinden koparak ayrıldığı gözlemlenmiştir. A3 ve AE numuneleri incelendiğinde ise; çekme testi sonrası numunelerin yüzeylerinde matris ve/veya sizing'e ait olan yapıların bulunduğu ve elyafların yüzeyinin pürüzsüz olmayıp belirli yapılar ile hala kaplı olduğu ve test sonrasında bile hala matrisin bir arada tuttuğu elyaf gruplarının bulunduğu, elyaf-matris arasındaki arayüzey incelendiğinde boşluklu yapının olmadığı kısacası elyaf-matris arayüzeyinin diğer numunelere kıyasla daha mukavemetli bir yapıda olduğu tespit edilmiştir. Arayüzeyden SEM yardımı ile incelenen numuneler çekme test sonuçları ile eşleştirildiğinde arayüzeyde daha iyi tutunmanın olduğu A3 ve AE numunelerinin çekme gerilimi sonuçlarının diğer numunelerden daha yüksek değerlere sahip olduğu da kompozit yapılarda elyaf-matris arayüzey etkisini doğrular nitelikte olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmada karşılaşılan en temel sorunlardan biri cam elyaf temininde üzerinde sizing bulunmayan elyaf numunelerinin üretiminde ortaya çıkan elyafların kırılması, yüzeyin aktifliğini kaybetmesi gibi sorunlardan ötürü sizing olmayan kumaş elyafların teminini mümkün olmaması sebebi ile sizing'in kül fırınında yakılarak uzaklaştırılmaya çalışılması olmuştur. Bu yakma işlemi esnasında cam yüzeyinin bozulması, aktifliğini kaybetmesi,

sizing'in tam olarak uçmayıp yanan sizing partiküllerin elyaf yüzeyinde kalması, üretim şartlarında sizing'in elyaf yüzeyi daha sıcak ve aktif halde uygulanması gibi avantaj/dezavantajlarının laboratuvar koşullarında elde edilememesi olmuştur. Ancak tüm sonuçlar incelendiğinde laboratuvar koşullarında yapılan çalışmada kayda değer artış değerleri gözlemlendiği tespit edilmiş olup, standart bir cam elyaf üretimindeki gibi cam elyafın bushing'ten aktıktan sonra yüzeyi aktif haldeyken sizing aplikatörü yardımı ile elyaf yüzeyine sizing uygulanmasının, püskürtme methodu ile sizing uygulanmasına kıyasla daha iyi sonuçlar vereceği ön görülmektedir.

4.1. ÖNERİLER

Yapılan yüksek lisans tez çalışmasında, epoksi matrisine uygun cam elyaflar için sizing formülasyonları sentezlenmiş olup, farklı kombinasyonlarda setler hazırlanmıştır. Bu kapsamda poliüretanın sizing malzemesi olarak kullanılması ve silanın etkisi hakkında farklı parametreler incelenerek yorumlar yapılabilmektedir.

Cam elyaflarda sizing'in etkisi bilinen bir avantaj olup, sürekli olarak araştırılmaya ve geliştirilmeye devam edilen bir konudur. Özellikle elyaflarda sizing'in kompozite etkisi göz önüne alındığında sizing formülasyonları konusunun bir kara kutu olması yapılan çalışmaların gizli tutulmasını gerektirmekte olup, literatürde formülasyonlar hakkında oldukça az bilgi bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında sizing formülasyonu konusunda ileri de yapılacak çalışmalara bir katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

Elyafların çaplarının oldukça küçük (12-21 μm) boyutlarda olması, elyaf yüzeyinin düz olmaması, yapısal karmaşıklığı, liflerin şekli, yönelimi ve dağılımı gibi faktörlerin değişkenliği sebebi ile elyafların karakterizasyonları oldukça güç olup, yapılan tez çalışmasında farklı methodlar ile hem elyafların hem de elyaf takviyeli kompozitlerin farklı yöntemler ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda yapılan karakterizasyonların elyaflar hakkında nasıl bilgiler sağlayabileceği konusu da ileri ki çalışmalarda destek sağlayabilecek niteliklerde olduğu öngörülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] T.P. Sathishkumar, S. Satheeshkumar, J. Naveen, Glass fiber-reinforced polymer composites – a review, (2014). <https://doi.org/10.1177/0731684414530790>.
- [2] L.T. Drzal, Interphase in Epoxy Composites., *Adv. Polym. Sci.* 75 (1986) 1–32. <https://doi.org/10.1007/bfb0017913>.
- [3] J.L. Thomason, Glass fibre sizing: A review, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 127 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105619>.
- [4] O. F. O., Aramide, P. O., Atanda, O. O., Mechanical Properties of a Polyester Fibre Glass Composite, *Int. J. Compos. Mater.* 2 (2013) 147–151. <https://doi.org/10.5923/j.cmaterials.20120206.06>.
- [5] M.T. Mathew, N. V. Padaki, L.A. Rocha, J.R. Gomes, R. Alagirusamy, B.L. Deopura, R. Fanguero, Tribological properties of the directionally oriented warp knit GFRP composites, *Wear* 263 (2007) 930–938. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.12.001>.
- [6] A. Arabpour, A. Shockravi, H. Rezaia, R. Farahati, Investigation of anticorrosive properties of novel silane-functionalized polyamide/GO nanocomposite as steel coatings, *Surfaces and Interfaces* 18 (2020) 100453. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100453>.
- [7] S. Zheng, D.A. Bellido-Aguilar, J. Hu, Y. Huang, X. Zhao, Z. Wang, X. Zeng, Q. Zhang, Z. Chen, Waterborne bio-based epoxy coatings for the corrosion protection of metallic substrates, *Prog. Org. Coatings* 136 (2019) 105265. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105265>.
- [8] R. Hsissou, R. Seghiri, Z. Benzekri, M. Hilali, M. Rafik, A. Elharfi, Polymer composite materials: A comprehensive review, *Compos. Struct.* 262 (2021) 0–3. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.
- [9] A. Kalemtaş, Metal Matrisli Kompozitlere Genel Bir Bakış, *Putech Compos.* 8 (2014) 18–30.
- [10] H. Dinkçi, Vakum Torbalamada Basınç Değişkeninin Karbon Elyaf Matrisli Epoksi Yapılarda Estetik ve Mekanik Özelliklere Etkisi, *Int. J. Sci. Technol. Des.* 1 (2020).
- [11] N. Saba, M. Jawaid, A review on thermomechanical properties of polymers and fibers reinforced polymer composites, *J. Ind. Eng. Chem.* 67 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.018>.
- [12] O. Yüksel, Farklı Yapıda Epoksi Esaslı Malzemelerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, İstanbul Üniversitesi, 2019.
- [13] P. Bajpai, Carbon Fiber, Second Edition, 2., Springer, 2020.

<https://doi.org/10.1016/C2020-0-01857-8>.

- [14] K.. Chawla, Composite Materials Science and Engineering, Springer, 1989.
<https://doi.org/10.1007/BF02876364>.
- [15] M. Ertekin, 7 - Aramid fibers, Elsevier Ltd., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00007-2>.
- [16] D.N. Saheb, J.P. Jog, Natural Fiber Polymer Composites : A Review, 18 (1999) 351–363.
- [17] boron-fiberler-boron-fibres @ bilsenbesergil.blogspot.com, (n.d.).
<https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/boron-fiberler-boron-fibres.html> (accessed April 15, 2024).
- [18] A. Cevahir, 5 - Glass fibers, Elsevier Ltd., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00005-9>.
- [19] J.L. Thomason, Glass fibre sizing : A review Shoe Fibre Strands to Winder or Chopper at > 1000 m / min, 127 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105619>.
- [20] K. L. Loewenstein, ed., The manufacturing technology of continuous glass fibers, Elsevier, 1974.
- [21] J.L. Thomason, L.J. Adzima, Sizing up the interphase: An insider’s guide to the science of sizing, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 32 (2001) 313–321.
- [22] E.P. Plueddemann, 5 Nature of Adhesion Through Silane Coupling Agents, Silane Coupling Agents (1991) 115–151.
- [23] J.L. Thomason, The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 3. Characterization of fibre surface coatings and the interphase, Composites 26 (1995) 487–498.
- [24] F.D. Osterholtz, E.R. Pohl, Kinetics of the Hydrolysis and Condensation of Organofunctional Alkoxysilanes: A Review, J. Adhes. Sci. Technol. 6 (1992) 127–149. <https://doi.org/10.1163/156856192X00106>.
- [25] E.P. Plueddemann, Silane adhesion promoters in coatings, Prog. Org. Coatings 11 (1983) 297–308. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(83\)80012-0](https://doi.org/10.1016/0033-0655(83)80012-0).
- [26] A.B. Morgan, Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications, 2008. <https://doi.org/10.1021/ja710637a>.
- [27] H.A.B. YÜKSEK, Akrilik Poliöl Ve İzosiyanat Bazlı Poliüretan İçine Nanoboyutlu İnorganik Partikül Katkılı Süperhidrofobik Yüzey Sentezi Ve Karakterizasyonu, GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ, 2020.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaad.2013.01.032>.
- [28] R.G. Arnold, J.A. Nelson, J.J. Verbanc, Recent Advances in Isocyanate Chemistry, Chem. Rev. 57 (1957) 47–76. <https://doi.org/10.1021/cr50013a002>.

- [29] H. Khatoon, S. Iqbal, M. Irfan, A. Darda, N.K. Rawat, A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective, *Prog. Org. Coatings* 154 (2021) 106124. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106124>.
- [30] M. Zanetti, D. Marini, E. Pasqualini, E. Masetto, R. Cavalli, Hybrid silane-crosslinking polymers: a potential alternative to polyurethane wood adhesives? A preliminary investigation by TMA, *Eur. J. Wood Wood Prod.* 74 (2016) 127–130. <https://doi.org/10.1007/s00107-015-0988-8>.
- [31] J. Xu, W. Shi, W. Pang, Synthesis and shape memory effects of Si-O-Si cross-linked hybrid polyurethanes, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 457–465. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.11.035>.
- [32] S. Subramani, S.W. Choi, J.Y. Lee, J.H. Kim, Aqueous dispersion of novel silylated (polyurethane-acrylic hybrid/clay) nanocomposite, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 4691–4703. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.06.023>.
- [33] H. Sardon, L. Irusta, M.J. Fernández-Berridi, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES), *Polymer (Guildf)*. 51 (2010) 5051–5057. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.08.035>.
- [34] D. Akram, S. Ahmad, E. Sharmin, S. Ahmad, Silica reinforced organic-inorganic hybrid polyurethane nanocomposites from sustainable resource, *Macromol. Chem. Phys.* 211 (2010) 412–419. <https://doi.org/10.1002/macp.200900404>.
- [35] J. Vega-Baudrit, M. Sibaja-Ballester, P. Vázquez, R. Torregrosa-Maciá, J. Miguel Martín-Martínez, Properties of thermoplastic polyurethane adhesives containing nanosilicas with different specific surface area and silanol content, *Int. J. Adhes. Adhes.* 27 (2007) 469–479. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2006.08.001>.
- [36] K. Dušek, M. Špírková, I. Havlíček, Network formation of polyurethanes due to side reactions, *Macromolecules* 23 (1990) 1774–1781. <https://doi.org/10.1021/ma00208a036>.
- [37] C. Tan, V. Luona, T. Tirri, C.E. Wilen, The synthesis of low-viscosity organotin-free moisture-curable silane-terminated poly(Urethane-Urea)s, *Polymers (Basel)*. 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/polym10070781>.
- [38] T.K. Chen, Y.I. Tien, K.H. Wei, Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 1345–1353. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00280-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00280-3).
- [39] I.A. Petlin, R. V. Sozonov, Y.N. Khakimullin, A.I. Kurkin, The effect of the molecular weight of polyester on the properties of silane terminated polyurethane sealants, *Polym. Sci. - Ser. D* 9 (2016) 49–52. <https://doi.org/10.1134/S1995421216010172>.
- [40] K.M. Kim, H.W. Park, G.S. Shim, S.W. Jang, H.J. Kim, G.S. Chae, S. Shin, J.H.

- Lee, Mechanical properties and decomposition performance of peelable coating containing UiO-66 catalyst and waterborne silane-terminated polyurethane dispersions, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 2604–2617. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04184-2>.
- [41] Z. Czech, R. Milker, Solvent-free radiation-curable polyacrylate pressure-sensitive adhesive systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2003) 182–191. <https://doi.org/10.1002/app.11303>.
- [42] S. Subramani, M.L. Jung, H.K. Jung, W.C. In, One-pack cross-linkable waterborne methyl ethyl ketoxime-blocked polyurethane/clay nanocomposite dispersions, *Macromol. Res.* 13 (2005) 418–426. <https://doi.org/10.1007/BF03218475>.
- [43] Y. Yuan, Y. Zhang, X. Fu, W. Kong, Z. Liu, K. Hu, L. Jiang, J. Lei, Molecular design for silane-terminated polyurethane applied to moisture-curable pressure-sensitive adhesive, *J. Appl. Polym. Sci.* 134 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.45292>.
- [44] F. Dodangeh, M.S. Seyed Dorraji, M.H. Rasoulifard, H.R. Ashjari, Synthesis and characterization of alkoxy silane modified polyurethane wood adhesive based on epoxidized soybean oil polyester polyol, *Compos. Part B Eng.* 187 (2020) 107857. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107857>.
- [45] K. Viswanathan, T.E. Long, T.C. Ward, Silicon surface modification with trialkoxysilyl-functionalized star-shaped polymers, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 43 (2005) 3655–3666. <https://doi.org/10.1002/pola.20800>.
- [46] A.K. Sen, B. Mukherjee, A.S. Bhattacharyya, P.P. De, A.K. Bhowmick, Kinetics of silane grafting and moisture crosslinking of polyethylene and ethylene propylene rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 44 (1992) 1153–1164. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070440704>.
- [47] R. V. Gadhave, C.R. Gadhave, P. V. Dhawale, Silane Terminated Prepolymers: An Alternative to Silicones and Polyurethanes, *Open J. Polym. Chem.* 11 (2021) 31–54. <https://doi.org/10.4236/ojpchem.2021.113003>.
- [48] A. Hammami, B.R. Gebart, Analysis of the vacuum infusion molding process, *Polym. Compos.* 21 (2000) 28–40. <https://doi.org/10.1002/pc.10162>.

ÖZ GEÇMİŞ

Yaren KOCABIYIKCI AKTAŞ

Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İş Deneyimi

12/2021-Halen

Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.
Araştırmacı

03/2021-12/2021

Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.
Proje Stajyeri

07/2020-09/2020

Mir Araştırma ve Geliştirme A.Ş.
Stajyer

08/2019-09/2019

USO Exhaust Systems
Stajyer

07/2020-09/2020

Polin Waterparks
Stajyer

Eğitim Bilgileri

Üniversite
(Yüksek Lisans)
(Türkçe)

09/2021-Halen

Yüzey Geliştirilmesi

Üniversite (Lisans)

09/2017 – 06/2021

Marmara Üniversitesi – İstanbul (Tezli Yüksek Lisans)
Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Tez Konusu: Epoksi Matrisine Uygun Cam Elyaf Ara

Marmara Üniversitesi – İstanbul (Örgün Öğretim)

Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
(Türkçe)