

**MEMBRAN DESTEKLİ İNFÜZYON YÖNTEMİ İLE KARBON
FABRİK/KARBONİZE EDİLMİŞ TAVUK TÜYÜ LİFİ MODİFİYELİ EPOKSİ
KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ayşegül TUNA

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Mart, 2015

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MEMBRAN DESTEKLİ İNFÜZYON YÖNTEMİ İLE KARBON FABRİK/KARBONİZE EDİLMİŞ TAVUK TÜYÜ LİFİ MODİFİYELİ EPOKSİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşegül TUNA

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. A. Tuğrul SEYHAN
2015, 91 sayfa

Bu çalışmanın ilk aşamasında, TTL' ler yarı karbonize edilerek, yapıda çapraz bağlar oluşturulmuş ve yapı daha sağlam ve gözenekli hale getirilmiştir. Isıtmanın ya da başka bir deyişle karbonizasyonun amacı, tavuk tüylerinden mümkün olan maksimum karbonu elde etmek ve böylece takviye malzemesi olarak kullanılacak fiberlerin özelliklerine ulaşmak, dolayısıyla da nihai ürün olan kompozitin yüksek performanslı bir malzeme haline gelmesini sağlamaktır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, düşük konsantrasyonlarda (ağ. % 0.3, 0.5 ve 1), silan ajanı 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) ile modifiye edilmiş ve edilmemiş YKETTL, YKHSMI tekniği kullanılarak epoksi reçine içinde homojen bir şekilde dağıtılmış ve kompozitler üretilmiştir. Burada amaç ara-yüzey iyileştirmesi yapmak ve karbon elyaf takviyeli kompozit üretiminde kullanılacak olan epoksi reçinenin çekme mukavemeti ve elastik modülünü artırarak, karbon fiber takviyeli kompozit yapılarda matriks dominant mekanik özelliklerinin (laminalararası kayma ve kırılma mukavemeti gibi) iyileştirilmesine olanak sağlamaktır. Elde edilen kompozit malzemeler, Termal Mekanik Analiz (TMA) ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir.

Bu çalışmanın üçüncü aşamasında, karbon elyaf takviyeli, KETTL modifiyeli epoksi kompozit malzemeler otoklav tekniğine alternatif olarak son birkaç yıldır kullanılan MEMBRAN DESTEKLİ VAKUM İNFÜZYON (MDVI) tekniği ile üretilmiştir. Elde edilen parçaların mekanik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tavuk Tüyü Lifi, Aminopropyltriethoxysilane (APTS), Membran Destekli Vakum İnfüzyon Tekniği (MDVI)

ABSTRACT

Master's Thesis

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF CARBONIZED CHICKEN FEATHER FIBER MODIFIED, CARBON FABRIC REINFORCED EPOXY COMPOSITES USING MEMBRANE ASSISTED VACUUM INFUSION

Aysegül TUNA

**Anadolu University
Institute of Science
Department of Material Science and Engineering**

**Supervisor: Doç. Dr. A. Tuğrul SEYHAN
2015, 91 pages**

In the first part of the study, chicken feathers were mildly pyrolyzed. When heated, their hollowness due to the crystal segments results in a highly porous cross-linked structure with a relatively low density. The aim of the heating or, in other words, carbonization process is to obtain maximum carbon content as possible as it is, thereby enhancing the properties of the produced fibers to be utilized as filler constituent in polymers, so that a remarkable improvement for thermal and mechanical properties in the resulting composites can be reasonably achieved.

In the second part of the study, at very low loading rates, (0.3, 0.5 and 1 wt. %), amino-silanized via (3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) and non-silanized CCFFs were homogenously dispersed within epoxy resin using high shear microprocessor and the composites will be obtained afterwards. The produced composites were investigated using Thermal Mechanical Analyzer (TMA) and Dynamic Mechanical Analyzer (DMA). Note that silane coupling agent is used to enhance chemical interactions between the CCFF surface and the epoxy resin.

In the last section of this study carbon fabric / mildly pyrolyzed CCFF modified epoxy matrix composites were produced, taking into account the epoxy resin with the best thermal and mechanical properties as matrix material (1 wt.% silanized CCFF) Carbon fabric reinforced polymer composites with CCFF modified epoxy matrix resin were manufactured via membrane assisted vacuum infusion process (MAVIP). The mechanical properties of the carbon fabric reinforced composites were then investigated, systematically. All the findings obtained were then evaluated and discussed in a concise manner.

Keywords: Chicken feather fiber, Aminopropyltriethoxysilane (APTS), Membrane Assisted Vacuum Infusion Process (MAVIP)

TEŞEKKÜRLER

Öncelikle, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca, desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen, gelişimim ve tezim için büyük emek vermiş olan, çok saygı ve sevgi duyduğum danışmanım sayın Doç. Dr. Abdullah Tuğrul SEYHAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmalarında, bana göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı sayın Yard. Doç. Dr. Hande ÇELEBİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Bütün laboratuvar ve ofis çalışmalarında, her zaman yanımda olan, bu yola birlikte adım attığım, ofiste, laboratuvarında iyi ve kötü her anı birlikte paylaştığım, mutluluklarıma her zaman ortak olan, ve benimle tüm zorluklara göğüs geren çalışma arkadaşım Yiğitalp OKUMUŞ' a sonsuz teşekkür ederim.

Beni yüksek lisansım boyunca yalnız bırakmayan, yardımlarını benden hiç esirgemeyen, deneysel süreçte benimle birlikte emek veren, çalışma arkadaşım İlhan KAHRAMAN' a sonsuz teşekkür ederim.

Yardıma ihtiyaç duyduğum her anda yardımına koşan, benimle hafta sonları dahi okula gelen, yüksek lisansın bana kazandırdığı en değerli insanlardan birisi olan yakın arkadaşım Merve ILGAR' a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarına kendisiyle birlikte başladığım ve tecrübelerinden faydalandığım, Oya DURUKAN' a çok teşekkür ederim.

Ekibimize katıldıkları andan itibaren desteklerini her zaman hissettiğim, Şükran GÜRCAN ve Selin UZUNER' e çok teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca değerli arkadaşlığını her daim hissettiğim, yüksek lisans tezime elinden gelen her emeği sarf etmiş olan canım dostum Ayşegül AKYÜREKLİ' ye sonsuz teşekkür ederim.

Numune kesme ve hazırlama konusunda, yardım etmek için, vaktinden feragat edip, özellikle hazır bulunan, benden emeğini ve arkadaşlığını asla esirgemeyen sevgili arkadaşım Görkem HATİPOĞLU' na çok teşekkür ederim.

Özellikle tezimin düzenlenmesi ve basımında yanımda olan, yüksek lisans hayatımın bana kattığı en değerli insanlardan birisi olan Özgür NAZİKCAN'a çok teşekkür ederim.

Sayesinde, ham madde ihtiyacını karşıladığım, bana ablalık yapan, sevgisini ve emeğini esirgemeyen Nebahat BIYIKLI' ya çok teşekkür ederim.

Bilgi ve birikimini her zaman benimle paylaşan yakın arkadaşım Duygu YILMAZ' a çok teşekkür ederim.

Uzakta olsalar da her zaman desteklerini hissettiğim, gerektiğinde bir mesajla tüm problemlerime çözüm üreten, kendimi bildim bileli hayatımda olan dostlarım Şaziye YORULMAZ ve Ebru ARINAN' a çok teşekkür ederim.

Bugüne kadar maddi ve manevi anlamda ama en çok da manevi anlamda destekleriyle arkamda duran, aldığım her kararda bana sonsuz güvenen, çok ama çok sevdiğim canım babam, canım annem, canım ablam ve canım enişteme çok teşekkür ederim.

Ayşegül TUNA

Mart 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	v
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x

1. GİRİŞ

1.1. Fiber Takviyeli Kompozitler	2
1.2. Tavuk Tüyü	3
1.3. Yarı Karbonize Edilmiş Tavuk Tüyü	8
1.4. Epoksi	10
1.4.1. RTM 6	15
1.5. Polimer -Takviye Malzemesi Ara Yüzeyi.....	19
1.5.1. Takviye Malzemelerinin Silan Bağlayıcı Ajanı İle Yüzey Modifikasyonu	19
1.6. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci (Microfluidizer)	23
1.7. VARTM	25
1.8. Membran Destekli Vakum İnfüzyon Tekniği (MDVI)	25

2. DENEYSEL YÖNTEM

2.1. İşlenmemiş Tavuk Tüyü Karakterizasyonu ve Karbonizasyonu	30
2.1.1. Tavuk Tüylerinin Hazırlanması.....	30
2.1.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	31
2.1.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	31
2.1.4. Yarı Karbonizasyon.....	31
2.1.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın Spektrometresi	33
2.1.6. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)	34
2.2. KETTL Modifiyeli Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu	34

2.2.1.	KETTL'nin Yüzey Modifikasyonu	34
2.2.2.	KETTL'in YKHSMİ Kullanılarak Reçine İçerisinde Dağıtılması ve Kompozit Üretimi	36
2.2.3.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	39
2.2.4.	Dinamik Mekanik Analiz	40
2.2.5.	Termal Mekanik Analiz.....	40
2.3.	MDVI Tekniği Kullanılarak Karbon Elyaf/KETTL Modifiyeli Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu	40
2.3.1.	MDVI Tekniği Kullanılarak Kompozitlerin Üretimi	40
2.3.2.	Kompozitlerin Mekanik Karakterizasyonu	43
3. BULGULAR VE TARTIŞMA		
3.1.	İşlenmemiş Tavuk Tüyü Karakterizasyonu ve Karbonizasyonu.....	44
3.1.1.	TGA.....	44
3.1.2.	DSC	47
3.1.3.	Yarı Karbonizasyon.....	51
3.1.4.	FTIR	53
3.1.5.	Taramalı Elektron Mikroskobu	55
3.2.	KETTL Modifiyeli Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu.....	61
3.2.1.	Yüzey Modifikasyonu	61
3.2.2.	TMA	62
3.2.3.	DMA.....	69
3.3.	MDVI Tekniği Kullanılarak Karbon Elyaf/KETTL Modifiyeli Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu	75
3.2.1.	Mekanik Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	53
3.1.5.	Taramalı Elektron Mikroskobu	55
4. GENEL SONUÇLAR VE YORUMLAR		
KAYNAKLAR.....		87

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Tavuk Tüyünün Bölümleri.....	4
Şekil 1.2. Amino Asit Yapısı	5
Şekil 1.3. Molekül Sisteinden Sistin Oluşumu	6
Şekil 1.4. En Yaygın 20 Amino Asitin Gösterimi	8
Şekil 1.5. Etilen Oksit	13
Şekil 1.6. Glisidil Grup	13
Şekil 1.7. DGEBA Üretim Reaksiyonu	13
Şekil 1.8. Epoksi Kürlenme Reaksiyonu.....	14
Şekil 1.9. Bazı Tipik Kürlenme Reaksiyonları	15
Şekil 1.10. RTM 6 Reçinesine Ait Viskozite.....	17
Şekil 1.11. Tetraglisidil Metilen Dianalin (TGMDA) Epoksi	18
Şekil 1.12. 4,4'-Metilenebis (2-İzopropil-6-Metilanilin).....	18
Şekil 1.13. 4,4'-Metilenebis (2,6-Dietilalanin)	18
Şekil 1.14. Silanlama Prosesinin Şematik Gösterimi.....	21
Şekil 1.15. Hidroliz Reaksiyonu	21
Şekil 1.16. Kondanzasyon Reaksiyonu.....	21
Şekil 1.17. APTS Silanının Hidroliz ve Kondanzasyon Reaksiyonları.....	22
Şekil 1.18. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci	24
Şekil 1.19. MDVI Yönteminin Şematik Gösterimi.....	27
Şekil 1.20. Polimer Süreçler Laboratuvarı MDVI Deney Düzenekçi	28
Şekil 2.1. DeneySEL İşlemlerin Özeti.....	29
Şekil 2.2 Tüp Fırında Karbonizasyon	32
Şekil 2.3 Silanlama Süreci Akım Şeması	36
Şekil 2.4. KETTL'in YKHSMİ Kullanılarak RTM6 İçerisinde Dağıtılması	38
Şekil 2.5. KETTL'in YKHSMİ Kullanılarak Etanol İçerisinde Dağıtılması.....	38
Şekil 2.6. RTM6 Kürlenme Süreci.....	39
Şekil 2.7. MDVI Sistemiyle Kompozit Malzeme Üretilmesi	41
Şekil 2.8. Sistemin Vakuma Alınması	42

Şekil 2.9. Reçinenin Sisteme Beslenmesi	42
Şekil 2.10. Reçinenin Proses Sırasında Isıtılması	43
Şekil 3.1. 5°C/dk Isıtma Hızı ile Yapılan TGA eğrisi.....	45
Şekil 3.2. 5°C/dk Isıtma Hızı ile Yapılan DSC eğrisi	48
Şekil 3.3. Tavuk Tüyüne Ait Standart DSC Eğrileri (5-10-20°C/dk)	50
Şekil 3.4. Tavuk tüyüne ısıtılmanın etkisi (190°C’de 2 saat)	51
Şekil 3.5. Tavuk tüyüne ısıtılmanın etkisi	52
Şekil 3.6. Farklı sürelerde ısıtılma tabi tutulmuş tavuk tüyü FTIR sonuçları... 53	
Şekil 3.7. 240C’de 5 Saat Bekletilmiş Tavuk Tüyünün 1000X Görüntüsü	55
Şekil 3.8. 230C’de 5 Saat Bekletilmiş Tavuk Tüyünün 1000X Görüntüsü	56
Şekil 3.9. 230C’de 10 Saat Bekletilmiş Tavuk Tüyünün 1000X Görüntüsü	56
Şekil 3.10. 230C’de 15 Saat Bekletilmiş Tavuk Tüyünün 1000X Görüntüsü	57
Şekil 3.11.230C’de 20 Saat Bekletilmiş Tavuk Tüyünün 1000X Görüntüsü	58
Şekil 3.12. 230C’de 24 Saat Bekletilmiş Tavuk Tüyünün 1000X Görüntüsü	59
Şekil 3.13. 230C’de 30 Saat Bekletilmiş Tavuk Tüyünün 1000X Görüntüsü	59
Şekil 3.14. Karbonizasyondan Önce ve Sonra Tavuk Tüyleri	60
Şekil 3.15. Oksitlenmiş, Silanlı ve İşlenmemiş KETTL FTIR Spektrumları	62
Şekil 3.16. Saf RTM6 TMA Eğrisi	63
Şekil 3.17. %0.3 Silansız KETTL Katkılı RTM6 TMA Eğrisi.....	64
Şekil 3.18. %0.5 Silansız KETTL Katkılı RTM6 TMA Eğrisi.....	64
Şekil 3.19. %1 Silansız KETTL Katkılı RTM6 TMA Eğrisi.....	65
Şekil 3.20. %0.3 Silanlı KETTL Katkılı RTM6 TMA Eğrisi.....	66
Şekil 3.21. %0.5 Silanlı KETTL Katkılı RTM6 TMA Eğrisi.....	66
Şekil 3.22. %1Silanlı KETTL Katkılı RTM6 TMA Eğrisi.....	67
Şekil 3.23. Saf RTM6 DMA Eğrisi	70
Şekil 3.24. %0.3 Silansız KETTL Katkılı RTM6 DMA Eğrisi	71
Şekil 3.25. %0.5 Silansız KETTL Katkılı RTM6 DMA Eğrisi	71
Şekil 3.26. %1 Silansız KETTL Katkılı RTM6 DMA Eğrisi	72
Şekil 3.27. %0.3 Silanlı KETTL Katkılı RTM6 DMA Eğrisi	73
Şekil 3.28. %0.5 Silanlı KETTL Katkılı RTM6 DMA Eğrisi	73
Şekil 3.29. %1 Silanlı KETTL Katkılı RTM6 DMA Eğrisi	74
Şekil 3.30. Takviyeli-Takviyesiz Kompozit Malzemeler için Örnek Testler	76

<u>Şekil 3.31. Takviyeli-Takviyesiz kompozit plakaların ilk değer kırılma değerleri ve İlerleme Tokluk Değerleri</u>	<u>77</u>
<u>Şekil 3.32. Mod I Kırılma Tokluğu ya da Ortalama Enerji Boşalma Miktarının Modifiyeli-Modifiyesiz Kompozit Parçalara Göre Kıyaslanması</u>	<u>79</u>
<u>Şekil 3.33. Takviyeli-Takviyesiz Kompozitlerin Mode II Kırılma Değerleri</u>	<u>87</u>
<u>Şekil 3.34. Takviyeli-Takviyesiz Kompozit Malzemeler için Örnek Testler</u>	<u>80</u>
<u>Şekil 3.35. Takviyeli-Takviyesiz Kompozitlerin Tabakalar Arası Mukavemeti...</u>	<u>81</u>
<u>Şekil 3.36. Takviyesiz Kompozitlerin 3 Nokta Yükleme Sonrası Grafikleri.....</u>	<u>82</u>
<u>Şekil 3.37. Kompozitlerin 3 Nokta Eğme Mukavemetleri.....</u>	<u>82</u>
<u>Şekil 3.38. 3 Nokta Eğme Elastik Modülünün Kompozitler için Değişimi.....</u>	<u>83</u>
<u>Şekil 3.39. Pin Bağlantılı Kompozitlerin Yük Altında Davranışı.....</u>	<u>84</u>

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge 1.1. Tavuk Tüyündeki Amino Asit Kompozisyonunun Gösterimi.....</u>	<u>7</u>
<u>Çizelge 1.2. Reçine Sistemlerinin Karakteristiklerinin Karşılaştırılması</u>	<u>12</u>
<u>Çizelge 1.3. Epoksi Reçineler</u>	<u>14</u>
<u>Çizelge 1.4. RTM 6 Reçine Sistemine Ait Sıcaklığa Bağlı Jelleşme Zamanları ..</u>	<u>16</u>
<u>Çizelge 1.5. RTM 6 Depolanma Koşulları</u>	<u>16</u>
<u>Çizelge 1.6. Saf RTM 6 Reçine Özellikleri</u>	<u>19</u>
<u>Çizelge 1.7. Polimer türleri için kullanılan silan türleri</u>	<u>23</u>
<u>Çizelge 2.1. Kürlenmiş ve Kürlenmemiş RTM6 epoksi özellikleri.....</u>	<u>37</u>
<u>Çizelge 3.1. Tavuk tüylerinin TGA sonucunda elde edilen artık kütle miktarları</u>	<u>47</u>
<u>Çizelge 3.2. Kompozitlerin ısı genleşme katsayısı ve camsı geçiş değerleri.....</u>	<u>68</u>
<u>Çizelge 3.3. Kompozitlerin depolama modül ve tanδ değerleri.....</u>	<u>74</u>

1. GİRİŞ

TTL yüksek miktarda keratin içeren içi boş ve sert yapılı bir protein lifidir. Bu lifler ısıtıldığında çapraz bağlar oluşur ve bu bağlar yapıyı sağlamlaştırmanın yanı sıra yapının daha gözenekli hale dönüşmesini sağlar. Isıtmanın ya da başka bir deyişle karbonizasyonun amacı, tavuk tüylerinden mümkün olan maksimum karbonu elde etmek ve böylece takviye malzemesi olarak kullanılacak fiberlerin özelliklerine ulaşmak, dolayısıyla da nihai ürün olan kompozitin yüksek performanslı bir malzeme haline gelmesini sağlamaktır. Çalışma konusunun güncelliğine rağmen, yarı-karbonize edilmiş tavuk tüyü liflerinin (YKETTL) polimer matris kompozitler için dolgu malzemesi olarak kullanılması üzerine literatürde rapor edilmiş sadece birkaç çalışmaya rastlanmıştır.

Bu çalışmanın ilk aşamasında, polimer kompozitlerde üretim maliyeti yüksek ve çevre kirliliğine neden olduğu düşünülen karbon nanotüplere (KNT) kıyasla, benzer özelliklere sahip kolay bulunabilir ve sürdürülebilir olması nedeniyle YKETTL alternatif bir dolgu malzemesi olarak düşünülmüştür.

Bu çalışmanın ikinci aşamasında, düşük konsantrasyonlarda (ağırlıkça % 0.3 0.5 ve 1), amino silan ajanı(y-APS) ile modifiye edilmiş ve edilmemiş YKETTL, YKHSMI tekniği kullanılarak epoksi reçine içinde homojen bir şekilde dağıtılacak ve kompozitler üretilecektir. Elde edilen kompozit malzemeler, MDSC, TGA ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazları kullanılarak karakterize edilecektir. Silanlı ve silansız YKETTL içeren epoksi reçinelerin reolojik özellikleri de ayrıca incelenecektir. Literatürde yüzeyi silan ile modifiye edilmiş YKETTL epoksi sistemleri üzerine bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada havacılık endüstrisinde en çok kullanılan RTM 6 kod adlı epoksi reçine kullanılacaktır.

Bu çalışmanın üçüncü aşamasında, karbon elyaf takviyeli, YKETTL modifiyeli epoksi kompozit malzemeler üretilecektir. Matris reçinede YKETTL oranı, üretilen epoksi kompozit numunelerin arasında en iyi termal ve mekanik özelliklere sahip olan yapılandırma göz önüne alınarak karar verilecektir (Örneğin ağırlıkça % 0.1 silanlı YKETTL). Karbon elyaf takviyeli kompozitler havacılık endüstrisinde, otoklav üretim tekniğine alternatif olarak son birkaç yıldır kullanılan MEMBRAN DESTEKLİ VAKUM İNFÜZYON (MDVI) tekniği ile

üretilcektir. Otoklav tekniği, fiber hacim oranını artırmak ve malzeme içinde oluşabilecek hava boşluklarını tamamen gidermek için özellikle havacılık endüstrisinde kullanılan karbon elyaf /epoksi kompozit yapıların üretilmesinde tercih edilen sıcaklığın ve basıncın kontrol edilebildiği bir yöntemdir. Fakat otoklav yöntemi ile el yatırma, vakum kalıplama ve reçine transfer kalıplama gibi bilinen üretim tekniklerine oranla kompozit yapılar daha uzun sürede üretilmektedir. Otoklav aynı zamanda çok pahalı bir metottur. Havacılık endüstrisinde, son zamanlarda üretim tekniklerinde, hem maliyet düşürülmeye çalışılmakta hem de yüksek performanslı ürünlerin özelliklerinden ödün verilmemesi amaçlanmaktadır. Özellikle son yıllarda, otoklav tekniğine alternatif üretim metotları (OUT OF AUTOCLAVE MOLDING) üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. MDVI kompozit parçaların otoklava göre daha düşük maliyette, yapısal özelliklerinden ve dayanımından ödün vermeden üretilmesine olanak vermektedir. Tek seferde tek parça halinde, hızlı ve düşük maliyetli büyük kompozit parçaları üretmek için MDVI tekniği hali hazırda başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Airbus A400M kargo uçağının kargo kapaklarının, A380 ve Eurofighter kanat flap yollarının bu teknik ile üretimi, MDVI tekniğinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin önemli endüstriyel örneklerindendir. YKETTL ilaveli ilavesiz üretilen elyaf takviyeli kompozitler üzerinde, basma, çekme, kayma esaslı özel mekanik testler ASTM standartlarına göre gerçekleştirilecek ve elde edilen sonuçlar yorumlanacaktır. Literatürde bu üretim tekniği üzerine birkaç çalışma vardır.

1.1. Fiber Takviyeli Kompozitler

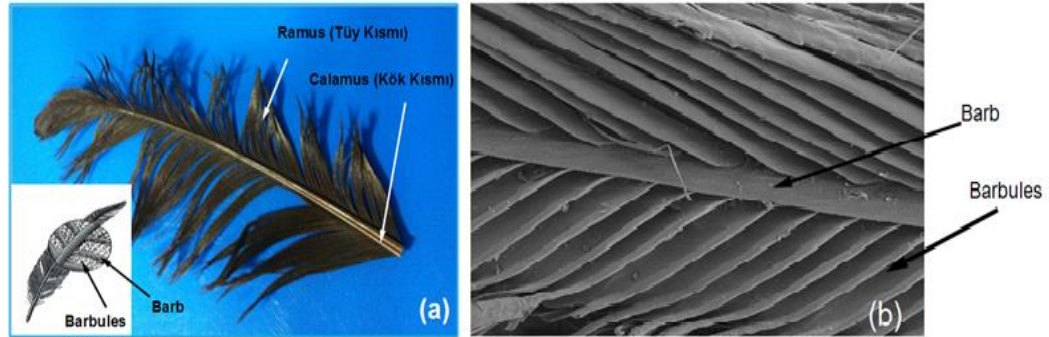
Fiberler, polimer esaslı kompozit uygulamaları için büyük önem taşır. Sentetik fiberler bu alanda çok geniş bir kullanıma sahip olsa da son zamanlarda çevresel sorumluluk bilincinin artması kompozit endüstrisini oldukça etkilemiş, petrol türevi polimerler ve sentetik fiberlerin yerine çevre dostu polimerler ve doğal fiberlerin kullanımı konusundaki çalışmalar önem kazanmıştır. Bitkisel fiberler birçok araştırmacının ilgisini çekmişken keratin esaslı fiberler hakkında çok fazla çalışma bulunmamaktadır [1-3]. Doğal fiberler takviye malzemesi

olarak kullanıldıkları kompozitlere sağladıkları özelliklerle büyük avantajlara sahiptirler. Düşük yoğunluklu malzemelerdir, düşük ağırlığa sahip kompozit üretimine olanak tanırırlar ve bu kompozitlerin üstün özellikleri bulunmaktadır. Ayrıca doğal fiberler, sentetik fiberlere göre üretime de bağlı olarak çok büyük maliyet avantajlarına sahiptirler. Yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynaklar olduklarından, petrol bağımlılığı derecesini düşürmektedirler. Özellikle havacılık/uzay sektöründe üretilen fiber katkılı kompozit malzemeler maliyet avantajına, hafifliğe ama aynı zamanda yüksek performansa ihtiyaç duyulan kompozit malzemeler olmaktadır. Bu kapsamda, doğal ucuz ve sürdürülebilir elde edilen doğal fiberlerin elyaf takviyeli gelişmiş kompozit malzemelerde kullanılan epoksi matriksler içerisinde kullanımı önemli bir yer teşkil etmektedir [4-8]. Ancak bu çalışmalar selüloz bazlı fiberlerin kullanılması ile sınırlı kalmaktadır. Selüloz bazlı fiberlerin içsel özellikleri güçlü kovalent ve hidrojen bağları ile desteklenen fiberlerin düz zincir mikrofibril ikincil yapılarının bir sonucudur. Selüloz bazı fiberlerden farklı olarak, yün ve tavuk tüyü gibi protein bazı fiberler ağırlıklı olarak α helix üç boyutlu yapıya sahiptir. α heliks yapılar ekstenel olarak kovalent bağlardan daha zayıf ama daha esnek olan hidrojen bağları ile desteklenmektedir. Bu sebepten, tavuk tüyü lifleri selüloz bazlı fiberlerden daha yüksek esnekliğe sahiptir. Bunlara ek olarak, tavuk tüyü lifleri diğer doğal fiberlere oranla daha düşük yoğunluğa sahip ve daha ucuzdur. Tavuk tüyleri dünya üzerinde çok fazla miktarda üretilmesine rağmen atık olarak değerlendirilmekte ve bertarafı yüksek bütçeler gerektiren, çevreye zararlı proseslerle yapılmaktadır. Tavuk tüyü liflerinin kompozitlerde takviye malzemesi olarak kullanımıyla bu zararlı süreç devre dışı kalarak çevreye verilen zarar azaltılmış ve atık olarak değerlendirilen tavuk tüylerine katma değer sağlanmış olmaktadır.

1.2. Tavuk Tüyü

Tavuk tüyleri doğal polimerlerdir. Memeli hayvanlar ya da sürüngenlere ait tüyler birbirlerinden farklı özellikler göstermektedir. Esas fiber yapılı proteinler, kolajen, elastin ve keratindir. Kolajen ağırlıklı olarak kıkırdak

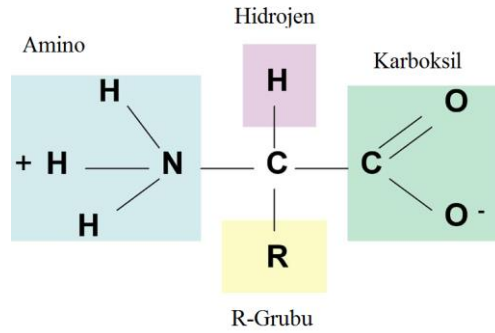
yapılarda bulunurken, elastin bağ dokularda ve damar çeperlerinde bulunmaktadır. Keratinin ise iki tipi mevcuttur, α -keratin saçta, yünde, tüyde ve tırnakta bulunan ana protein çeşitidir. β -protein ise örümcek ağlarında ve ipekte bulunabilmektedir. Hong ve Wool' un raporuna göre tavuk tüylerinin ortalama çapı $6\mu\text{m}$, uzunlukları 8 mm, yoğunlukları 0.8 g/cm^3 ve en boy oranları 1000 'dir [5-9]. Tüylerin elastisite modülleri 3 GPa ve kırılma gerilimleri 100-200 MPa olarak hesaplanmıştır. Tavuk tüyü fiberleri gözenekli yapıdadır ve basit bir su adsorblama testi yapıldığında hidrofobik karakterde oldukları gözlemlenmiştir. Tavuk tüylerinin mekanik ve fiziksel özellikleri hakkında bilgiler literatürde mevcut olsa da, onların mikro ve nano seviyede uygulamalarda kullanılmasını sağlayacak özellikleri yeterince keşfedilmemiştir. Buna karşılık, keratin bazlı diğer bir malzeme olan yün, işleme kolaylığı ve tekstil ürünlerindeki yaygın kullanımı gibi özelliklerinden dolayı, hakkında onlarca çalışma bulunan bir malzemedir. Tavuk tüyü ise yünden farklı olarak, birbirinden farklı bölümlere sahiptir. Şekil 1 (a) da tavuk tüyünün farklı bölümleri, Şekil 1 (b) de ise bu bölümlerin SEM görüntüsü gösterilmektedir.



Şekil 1.1 Tavuk tüyünün bölümleri (a) ve işlenmemiş tavuk tüyüne ait SEM görüntüsü (b) [9]

Tavuk tüyünün kalın omurgasını oluşturan eksen (rachis) ve iç boş sap (calamus) kısımları ile, daha ince tüy kısmı (ramus) farklı kompozisyonlara ve keratin miktarına sahip olduğundan, onların birbirinden ayrılması tercih edilmektedir [9]. Bu iki bölümün mekanik bir işlemde geçerek ayrılmalardan sonra, onların farklı farklı kullanılması, bu iki bölümün de değişik özelliklerinin keşfedilmesine olanak sağlamaktadır. Kendi içerisinde barb ve barbules

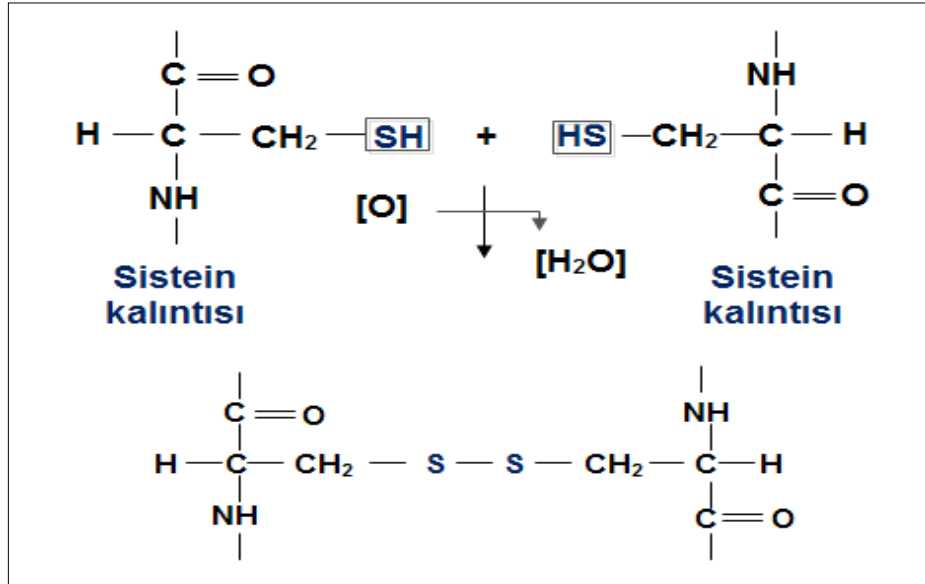
kısımlarından oluşan ramus (tüy) karbonizasyon için kullanılan kısımdır. Tavuk tüylerinin nasıl kullanılacağını daha iyi anlamak için, tüylerin en temel özelliklerinin incelenmesi oldukça önemlidir. Tavuk tüylerinin yaklaşık %90.7' si ham keratin proteini, %1,3'ünü lipit, %7,9'u ise nemden oluşmaktadır. Keratin, yapısındaki farklı oran ve dizilimde yirmiden fazla aminoasitin birbirleri ile yaptığı polipeptit zincirlerinden oluşmaktadır. Amino asitler, amino grubu (-NH₂) ve karboksil grubu (-COOH) olarak karakteristik iki fonksiyonel grup içermektedir. Ayrıca bu iki grup arasında bir alkil (R) kökü bulunmaktadır. Şekil 1. 2 bir amino asitin kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 1.2. Amino asit yapısı

Bir amino asidin -COOH grubu ile bir başka amino asitin -NH₂ grubu birleşerek aralarında peptid bağı oluşturmakta, böylece amino asitler birbirleriyle peptid bağları ile bağlanarak peptid zincirleri kurmaktadır. Peptid zincirleri proteinlerin primer yapısını meydana getirmektedir. Tavuk tüyü keratin proteininde bulunan polipeptit zincirler alfa heliks formdadır. Alfa heliks, omurgadaki her bir N-H grubunun, kendinden dört amino asit kalıntısı gerideki omurgada bulunan C=O grubuna bir hidrojen bağı vererek oluşturduğu sağ-elli burgulu bir biçimdir [10]. Alfa heliks zincirler birbirleri ile içiçe geçerek bir protofibril meydana getirmekte ve her dokuz protofibril demeti de 8 nm civarında olan bir mikrofibril yapı oluşturmaktadır. Bu mikrofibril yapıların yüzlercesi, yüksek miktarda kükürt içeren, düzensiz, amorf protein matrix içinde gömülü haldedir [11]. Kristalin segmentler ve gözenekli silindirik mikroyapının sebep olduğu mikro ve nano seviyedeki gözeneklilik sayesinde, tavuk tüylerinin yoğunluğu saf suyun yoğunluğundan daha düşüktür (0.8 g/cm³). Tavuk tüyü

içerisinde, bağların türüne ve suyun donma noktasına göre değişen üç farklı formda su bulunmaktadır. Yapıdaki serbest su, suyun normal donma noktasında donmaktadır. Tavuk tüyünün sahip olduğu kompozisyonun bilinmesi, prosesin işleyişini ve karbonizasyon sırasında tüyde nasıl değişimler yaşandığını anlayabilmek adına oldukça önemlidir. Keratinin sahip olduğu temel dayanıklılık iki sistein molekülünün Sulfür-Sulfür bağı yaparak oluşturduğu çapraz bağlanmalardan meydana gelen sistin amino asitinden gelmektedir. Sistin'i oluşturan sistein molekülünün özel bir yapı olmasının sebebi, sahip olduğu tiyol grubun (-C-SH-), bütün aminoasit yan zincirleri içerisinde en aktif fonksiyonel grup olmasıdır [9]

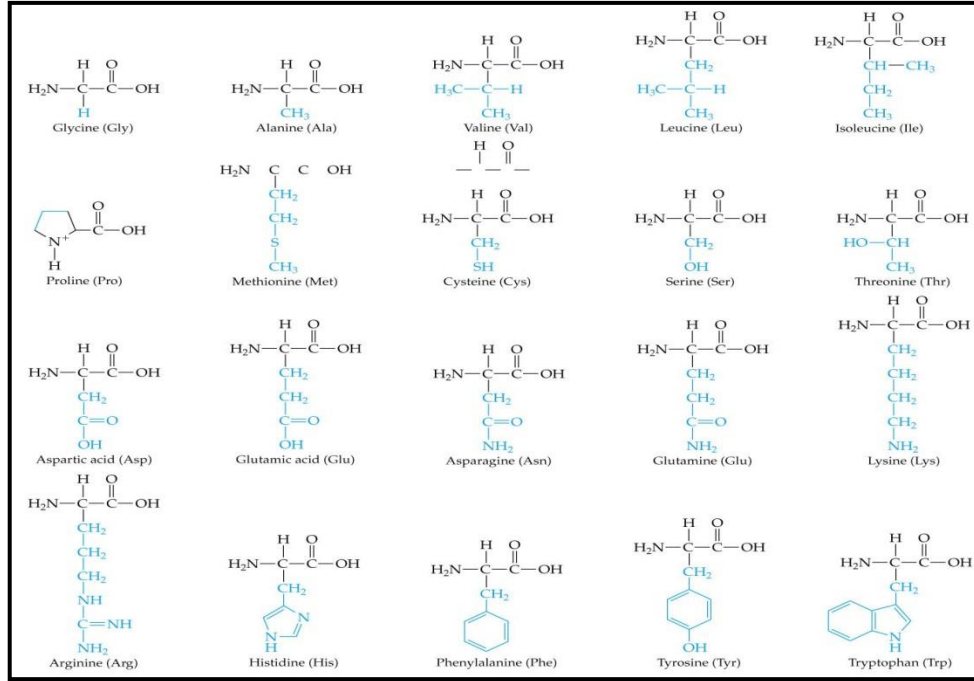


Şekil 1.3. Molekül sisteinden sistin oluşumu [9].

Tavuk tüyündeki amino asit kompozisyonları bu konuda daha önce çalışma yapmış Mc Chalicher, Martinez Hernandez, Graham ve Izasbo 'nun verdiği değerlere göre Çizelge 1.1'de listelenmektedir. En yaygın 20 aminoasit ve yapıları Şekil 1.4' de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Tavuk tüyündeki amino asit kompozisyonun ağırlıkça gösterimi

Amino asit	Mc Chalicher	Martinez Hernandez	Graham	Izasbo
Alanin	4.8	2.9	-	8.4
Arginin	5.6	7.0	7.5	1.7
Aspartik Asit	5.0	5.7	7.0	6.7
Sistein	17.5	6.8	8.2	7.6
Glutamik Asit	11.1	8.3	9.7	9.7
Glisin	6.5	13.1	-	16.2
Histidin	0.8	-	0.4	0.3
Izolesin	2.7	6.3	6	4.3
Lesin	6.1	6.4	8	8.3
Lisin	-	-	1.3	1.8
Metionin	0.5	-	0.5	-
Fenilalanin	1.4	5.3	5.2	4.3
Prolin	3.6	11.2	8.8	18.8
Serin	11.7	13.6	-	7.2
Treonin	6.9	3.8	4.4	0.8
Tirosin	1.9	1.5	2.2	1.6
Valin	5.9	8.5	8.3	2.0



Şekil 1.4. En yaygın 20 aminositin gösterimi

Amino asitlerin dizilimi ve yapısı polipeptitlerin reaktivitelerini ve sarmal yapılarını etkilediğinden proteinlerin hangi amino asitlerden oluştuğu ve bu amino asitlerin hangi sırayla birbirlerine bağlı olduğunu gösteren birincil yapıları ve proteindeki amino asitlerin intra moleküler ya da intermoleküler hidrojen bağları nedeniyle belirlenen geometrik ikincil yapılarını bilmek önemlidir. Tavuk tüyünün sap ve fiber kısmının farklı ikincil yapılara sahip olması ve bununla ilişkili olarak farklı miktarda keratin içermelerinden dolayı, karbonizasyon işlemi yalnızca tüy kısmına uygulanmıştır.

1.3. Yarı-Karbonize Edilmiş Tavuk Tüyü

Selüloz ve lignin bazlı malzemeler, yüksek gözenekliliğe sahip karbon yapıların oluşmasına öncülük etmektedir. Bu malzemelere kimyasal ve ısı aktivasyon metodları uygulanarak, yüksek por hacmi ve tipik olarak 100-2000 m²/g aralığında yüzey alanına sahip karbon yapıları oluşturulabilmektedir. Selüloz bazlı malzemeler dışında, zeolit ve metal organik kafes yapılar gibi çeşitli inorganik malzemeler ve organik polimerlerde mikroporoz malzemelerin

ürettilmesinde kullanılmaktadır [9]. Ancak protein bazlı malzemelerden mikro ve nano gözenekli yapıların elde edilmesi için yapılmış gerekli ve yeterli çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu yüzden tavuk tüyü özelliklerinin iyileştirilmesi ve onların işlenmesi için bu çalışmada tavuk tüyüne yapılan ısı işlemlerle bağlantılı olarak oluşturulan piroliz rejimleri değerlendirilecektir. Karbonizasyon bir malzemedan maksimum miktarda karbon elde etmek için kullanılan bir metottur. Karbonizasyon sonrasında karbon miktarı artırılmış, karbonize edilmiş tavuk tüyü fiberleri, mukavemet ve modülü değerlerinde artış gösterecektir. Karbonize edilmemiş tavuk tüyü fiberlerinin de takviye malzemesi olarak kullanıldığında bir çok standardı sağladığı bilinmektedir [8]. Lineer polimerlerin pirolizi yan zincir gruplarının degradasyonu ve zincir kesme reaksiyonlarını içerip, önemli morfolojik değişimlere yol açmaktadır. Yan zincir gruplarının reaksiyonları zincir kesme reaksiyonlarından nispeten daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [12]. Yüksek sıcaklıklarda, serbest radikallerin oluşması, değişik reaksiyon yollarına sebep olmakta ve tavuk tüyünün yüzey alanını artırmaktadır. Özellikle de protein bazlı malzemelerde, çapraz bağlanma mekanizması nihai ürünün özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Karbonizasyonun amacı tüyün fiber yapısını bozmadan, maksimum karbon miktarına sahip poroz bir yapı elde etmektir. Senoz ve Wool tavuk tüylerini, ergime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta, izotermal ısı işleme tabi tutulmasının, tavuk tüyünün fiber yapısını bozmadan bu yapıyı stabil hale getirdiğini göstermiştir [13]. Tüyler ergime sıcaklıklarına ulaştıklarında keratinin yapısında bulunan α -heliks ve β -tabaka ikincil yapıları arasındaki bağlar hareketleneceğinden, tavuk tüyü lifleri yapısı, proteinde bulunan amin-karboksil yan zincir gruplarının atomik seviyede çapraz bağlanma reaksiyonları sonucunda, kararlı hale gelmektedir. Çapraz bağlanma reaksiyonu devam ettikçe, farklı α – heliks ve β -tabakaları birbirine bağlanmakta ve amorf protein matris ile onun en aktif yan fonksiyonel grupları kompleks bir ağ yapı oluşturmaktadır. Senoz ve Wool tavuk tüyüne kütle spektroskopisi ve TGA ile yaptıkları analizlerde H_2O^+ emiliminin 200-250°C arasında yüksek hızlara ulaştığını göstermiştir. Bu sonuçlar bu sıcaklık aralığında amit bağı oluşum olasılığını artırmaktadır. Bu sebepten karbonizasyonun sıcaklığını belirleyen en önemli faktör tüylerin ergime

sıcaklıklardır. Fiber yapının izlediği bozunma yolu, mikro gözenek oluşumunda oldukça önemli bir role sahiptir. Tavuk tüyünün yüzeyinin bozunması yüzeyi aşındırır ve yığınsal malzemenin içine doğru mikro gözenek oyukları açılmaya başlar. Tavuk tüyünün yarı kristal yapısı bu prosesin işleyişini kolaylaştırır. Bu yüzden önceki çalışmalar 2 aşamalı karbonizasyon sürecinin ikinci aşamasının 400-500 C’de mikro gözenek oluşum reaksiyonu ve tahribat reaksiyonu birarada meydana gelmesi ile gerçekleştirmektedir. Gözenek miktarı ve boyutu hidrojen depolama özelliklerinin istendiği uygulamalarda kritik bir parametre olduğundan, bu çalışmada tavuk tüyleri yüksek sıcaklıkta bir ısıtma maruz bırakılmamıştır. Bu çalışma için; yarı pirolize edilmiş tavuk tüyü lifleri, tüylerin erime sıcaklığı altında izotermal bekletilmesi ile, amin-karboksil yan zincir gruplarının reaksiyonu sonucu protein matrisin çapraz bağlanması ile elde edilmektedir.

1.4. Epoksi

Epoksi reçineler ilk defa Avrupa ve Amerika’da eş zamanlı olarak 1930’ların sonunda üretilmiştir. Schlack ve Castan’ın epoksi reçine teknolojisini tanımlayan patentleri almalarının ardından İsviçreli Pierre Castan ve Amerikalı S.O Grenlee, bisfenol A (BPA) ve epiklorohidrin (ECH) arasındaki reaksiyonu gerçekleştirerek epoksi reçineleri ilk defa üretmiştir [14]. Epoksi reçineler isimlerini lineer polimerlerin uçlarındaki epoksil gruplarından almaktadır. Epoksi reçineler diğer termoset malzemelere göre birçok üstün özelliğe sahip olduğundan, genellikle yapısal ve özel kompozit malzeme uygulamalarında kullanılmaktadır. Epoksiler yüksek mukavemet, düşük çekme payı, çeşitli alt katmanlarla mükemmel yapışabilme kabiliyeti, etkin elektrik yalıtım özelliği, kimyasal ve çözücülere karşı yüksek dayanım, düşük maliyet ve düşük toksisite gibi özellikleri sağlamaktadır [15]. Epoksilerin özellikle, bir çok malzemeyle kimyasal uyumlu olması ve bir çok malzemeyi kolaylıkla ıslatabilme özelliğine sahip olması, onları kompozit uygulamalarında vazgeçilmez kılmaktadır. Epoksi reçineler, yaygın olarak, yapıştırıcı, kaplama, enkapsülasyon ve bağlayıcı madde olarak kullanılmaktadır. Onların en ilginç uygulama alanlarını ise, fiber malzemeler ile birlikte kullanıldıkları havacılık ve gemicilikle ilgili kompozit

malzeme uygulamaları oluşturmaktadır. Epoksi teknolojiler çeşitli ticari uygulamalarda ve kaplama panelleri, boru ve kanal sistemleri, dikey ve yatay stabilizatörler, kanatlar ve hatta uçak gövdesini içeren askeri havacılık uygulamalarında, metalik olmayan kompozit dizaynı için gereken beklentileri karşılayabilmektedir. Havacılık uygulamaları için geliştirilen epoksi kimyasının aynısı, günümüzde hafif bisiklet iskeletleri, golf sopası, kayak, yarış arabası ve müzik aletleri üretiminde de kullanılmaktadır. Epoksi reçinelerin bu uygulamalarda gerekli mekanik ve fiziksel özellikleri sağlayabilmesi için, onlar özel olarak formüle edilmektedir. Epoksinin en basit formülasyonu yalnızca epoksi reçine ile küratif maddenin birleştirilmesi ile elde edilirken, daha karmaşık reçeteler, tokluk, esneklik ya da yanmazlık gibi özelliklerin sağlanabilmesi için çeşitli epoksi reçineler ile akış kontrolü ve renklendirme için inert dolgu maddeleri ve belirli zamanda belirli reaksiyonların gerçekleşebilmesi için sertleştirici malzemelerin birlikte kullanılması ile elde edilmektedir. Reçine sistemini geliştirmek için kullanılan geleneksel yaklaşımlar şunlardır;

- İkinci bir polimerik faz yaratmak (Kopolimer).
- İnorganik dolgu maddeleri ilave etmek (Cam partikülleri, silika).
- Nano partikül ilave etmek.

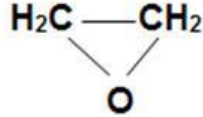
Mekanik özellikler ve elektrik iletkenliği gibi özelliklerle, reçine infüzyon prosesini geliştirmek için kullanılan yenilikçi yaklaşımlardan en önemlisi ise karbon partiküllerin ya da nanotüplerin gelişmiş reçine sistemi içerisine entegrasyonudur. Termoset reçine belirlenirken, reçinenin çekme mukavemeti, çekme gerilmesi, çekme modülü, basma mukavemeti, basma modülü, çentik hassasiyeti, ısıl eğilme sıcaklığı veya camsı geçiş sıcaklığı, yanmazlık, servis mukavemeti, proses kolaylığı ve maliyeti gibi genel özellikleri göz önünde bulundurulmalıdır. Çizelge 1.2 reçine sistemlerini seçmeye yardımcı olacak, farklı reçine sistemlerine ait performans ve proses özelliklerinin karşılaştırmasını göstermektedir [15].

Çizelge 1. 2. Reçine sistemlerinin performans ve proses karakteristiklerinin karşılaştırılması [15]

Reçine	Polyester	Vinil ester	Epoksi	Fenolik	Bizmalet	Siyanat
Genel Uygulamalar	Gemicilik	Gemicilik	Havacılık	Yanmazlık ve toksiklik	Havacılık ve elektrik	Havacılık
Performans						
Yapısal	Görece iyi	İyi	Çok iyi ve tok	İyi ama kırılğan	İyi ama kırılğan	İyi ama kırılğan
Korozyon ve Kimyasal Direnç	Zayıf	Çok iyi	İyi	Çok iyi	Çok iyi	Çok iyi
Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) °C	70	70-163	95-175	70-120	150-220	175-230
Yanmazlık ve toksisite		Katkı maddesi gerekli	Katkı maddesi gerekli	İyi	İyi	İyi
Elle yatırma	Evet	Evet	Evet	Hayır	Hayır	Hayır
RTM	Evet	Evet	Evet	Hayır	Hayır	Hayır
VARTM	Evet	Evet	Evet	Hayır	Hayır	Hayır
Filament Sarma	Evet	Evet	Evet	Hayır	Hayır	Hayır
SMC	Hayır	Hayır	Evet	Evet	Evet	Evet
Pres/Autoklav	Hayır	Hayır	Evet	Özel durum	Özel durum	Özel durum
Göreceli Maliyet	1	2	3	4	5	5

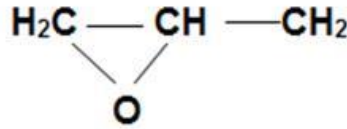
Genel reçine sistemleri içerisinde, bilhassa epoksi reçineler onların kimyasal, mekanik ve proses çeşitliliği özelliklerinden dolayı özel bir ilgiye sahiptir. Termoset sistemi seçilirken, epoksi reçine formülasyonlarının olmazsa olmaz üç temel unsuru, esas reçine, sertleştirici ve modifiye malzemesidir. Farklı uygulamalar için epoksi formülasyonları oluşturmak için her bir bileşenin proses sırasında ve nihai ürün üzerinde fiziksel ve mekanik performansı nasıl etkileyeceğini öngörmek gerekir. Bu reçineler uçucu bir solvent içerisinde bulunmalarına rağmen, kürlenirken uçucu ürünler yaratmazlar. Epoksi reçineler epoksi gruplarının diğer fonksiyonel gruplarla yaptıkları reaksiyon sonucunda

lineer, dallanmış ya da çapraz bağlı ürünler oluşturarak kürlenirler [15]. Kimyasal olarak bir epoksi reçinesi bir molekül içerisinde, çevrimsel olarak, zincirin sonunda, ya da içerisinde konumlanmış çapraz bağ reaksiyonu sonrası katılaşmaya uğrayacak, birden fazla α -epoksi grubu bulundurur. α -epoksi veya 1, 2-epoksi fonksiyonel kısmın en yaygın türüdür. Etilen oksit 1, 2-epoksi tipinin en basit formudur [14].



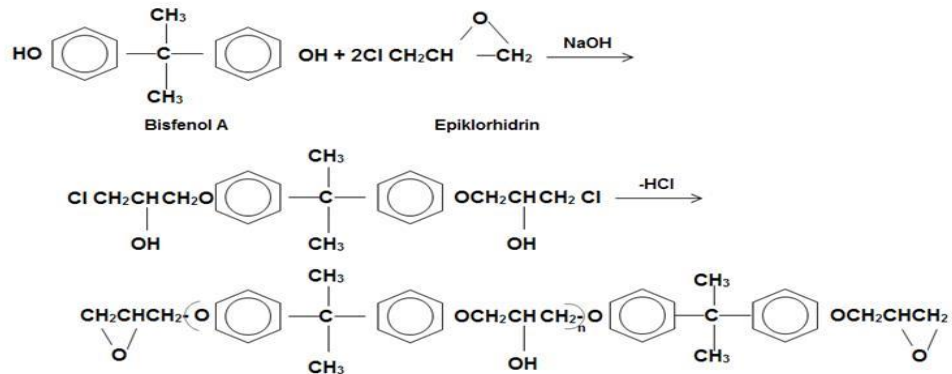
Şekil 1.5. Etilen oksit

Etilen oksit, oksiran halkası olarak da adlandırılmaktadır. Epoksi reçine içerisindeki diğer bir önemli grup, glisidil gruptur.



Şekil 1.6. Glisidil Grup

Bisfenol A Ether Resin Diglisidil (DGEBA) günümüzde, en yaygın olarak kullanılan epoksi reçinedir.

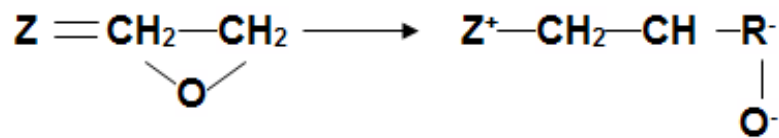


Şekil 1.7. DGEBA üretim reaksiyonu

Çizelge 1.3. Epoksi reçineler [16] (a)Her bir moleküldeki reaktif bölge sayısı (b)Bir birim epoksit reçinesinin ağırlığı

Kimyasal sınıf	Form	Fonksiyonelli k ^a	Ağırlık ^b	Viskozite (25°C)	
				Pa.s	cP
Diglisidl eter Bisfenol-A	Sıvı	2	174-200	5-20	5,000-20,000
	Katı	2	>500		
Diglisidl eter Bisfenol-B	Sıvı	2	165-190	2-7	2,000-7,000
Fenol Novalak	Yarı katı	2,2-3,6	170-210	Değişken	Değişken
Kresol Novalak	Yarı katı	2,7-5,4	200-245	Değişken	Değişken
Bisfenol-A Novalak	Yarı katı Katı	...	...	...	...
Triglisidil p- amin fenol	Sıvı	3	95-115	0,55-5	550-5,00

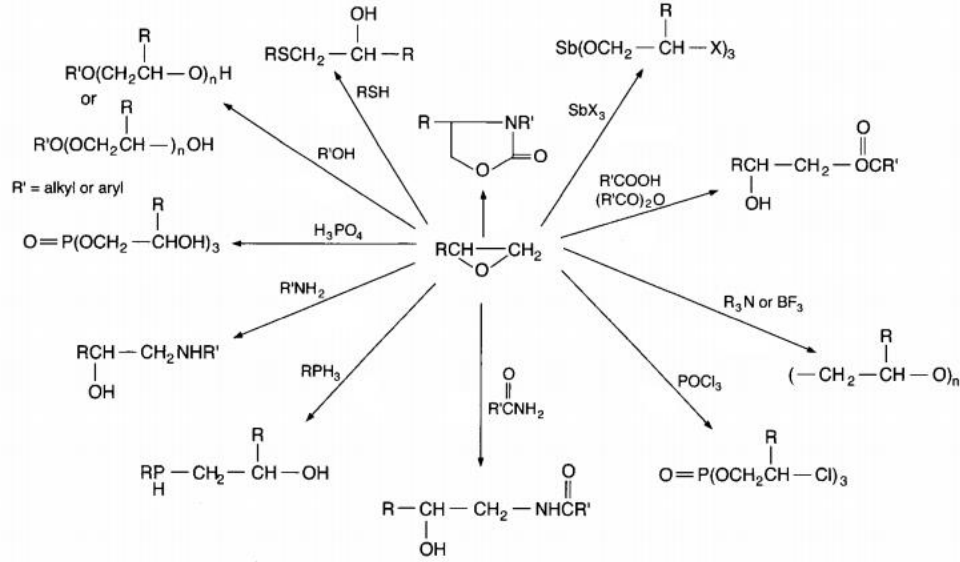
Bu reçinenin temel ticari formunun molekül ağırlığı 380'dir. Saflaştırılmış türleri için (n= 0) molekül ağırlığı 344'e kadar düşebilmektedir. Yüksek molekül ağırlığına sahip (n=1-10) bisfonel reçineler üretilirken, epiklorohidrin miktarı düşürülmekte ve daha fazla alkalın altında reaksiyon gerçekleşmektedir. Epoksi reçinesine ait farklı kimyasal sınıflar Çizelge 1.3'de listelenmiştir.



Şekil 1.8. Epoksi Kürlenme Reaksiyonu

Z bileşikleri aminler, anhidritler ve asitler gibi aktif hidrojen bileşikleridir. Kürlenme reaksiyonu Lewis asit ve üçüncül aminler tarafından katalize edilmiş homopolarizasyonu kapsayabilir. Lewis asitleri tarafından katalize edilmiş sistemler bir çok durumda, pratik sistemler için çok hızlı olduğundan, üçüncül aminler tarafından katalize edilmiş reaksiyonların çok yavaş ve yüksek

sıcaklıklarda gerçekleşmesi onların sertleştirici malzemesi olarak kullanılma sebebidir. Bazı tipik kürlenme reaksiyonları Şekil 1.9’da gösterilmiştir [16].



Şekil 1.9. Bazı tipik kürlenme reaksiyonları [16]

Sertleştirici malzemenin spesifik seçimi epoksi kürlendikten sonra istenilen özelliklere ve nihai kullanım hususlarına dayanır. Sertleştirici malzeme miktarı bir epoksi grubundaki her reaktif hidrojene göre hesaplanır. Fazla sertleştirici kullanımı, çatlama ve kırılmalara yol açar.

1.4.1. RTM 6

RTM-6 havacılık alanında kullanılan ticari bir epoksi reçinedir. Bu tek bileşenli reçine sistemi yüksek camsı geçiş sıcaklığı , enjeksiyon ve kürlenme parametrelerinin esnekliği, gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir.

Havacılık malzemelerinde, anlık stress değeri, malzemenin dinamik akış mukavemetini aşarsa, şok dalgaları meydana gelir ve bu sırada malzemenin kayma mukavemeti (kaymaya karşı direnci) sıfır değerine yaklaşır ve malzeme sıvı gibi davranmaya başlar. Bahsedilen yüksek gerinim hızlarında, RTM-6 ideal davranış göstermektedir.

RTM 6;

- Tek komponentli bir sistemdir (Epoksi ve sertleştirici aromatik amin elementleri tedarik edilen karışımda birarada bulunmaktadır).
- Bu tek komponentli reçine 80°C’ ye ısıtıldıktan sonra bu sıcaklıkta dökülmektedir.
- Döküldükten sonra, 160 °C’ de 75 dakika boyunca kalıplanmaktadır.
- Kurlenme gerçekleştikten sonra, 180 °C’ de 2 saat post kür edilmektedir.
- Aşamalar arası sıcaklık artış hızı 1 °C/dakika ‘dır.

RTM 6 reçine sistemine ait, karakteristik ısıal kurlenme özellikleri Çizelge 1.4’ de verilmektedir [17].

Çizelge 1.4. RTM 6 reçine sistemine ait, sıcaklığa bağı jelleşme zamanı [17]

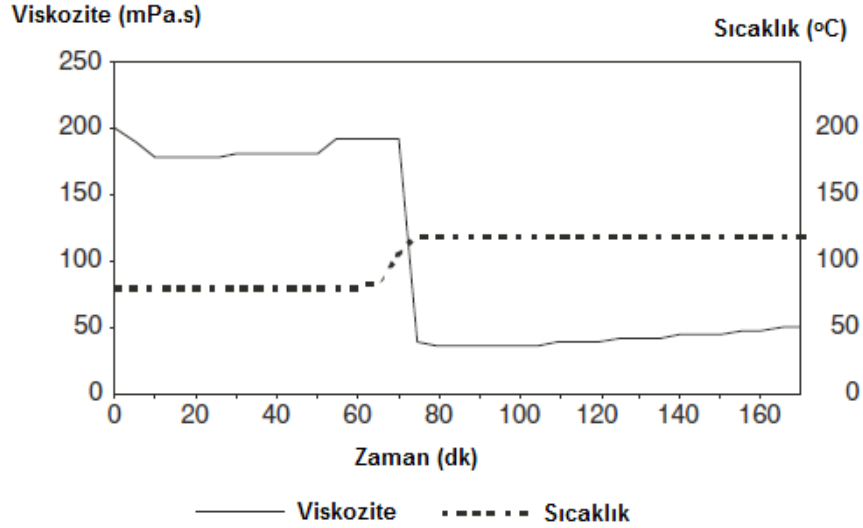
Jelleşme zamanı	
Sıcaklık (°C)	Zaman(dakika)
120	>240
140	95
180	30
210	12
240	5

Tek komponentli sistemler, geleneksel çift komponentli reçine sistemlerinden farklı olarak, yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden kurlenme reaksiyonuna uğrayabildiklerinden, reçinenin stoklama koşullarının dikkatli ayarlanması gerekmektedir. RTM 6 reçinesine ait depolama koşulları Çizelge 1.5’ de gösterilmektedir [17].

Çizelge 1.5. RTM 6 depolanma koşulları [17]

Depolama Koşulları		
Raf ömrü	23°C	Maximum 15 gün
Garanti edilen Raf ömrü	18°C	9 ay

Yalnızca bir elementin varlığı bile RTM prosesinde reçinenin akışını kolaylaştırabilir. RTM 6 reçinesine viskozite değerleri Şekil 1.10'da gösterilmektedir.

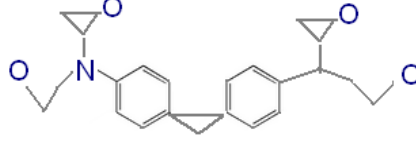


Şekil 1.10. RTM 6 reçinesine ait viskozite [17]

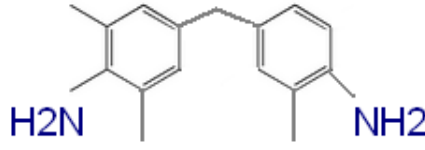
Yukarıda da bahsedildiği gibi epoksi reçine sistemlerin çoğunluğunun temeli Bisfenol A(2,2'- Bis (4' – Hidroksifenil) Propan) ve Epiklorohidrin (1-Kloro- 2,3 –Epoksi Propan) reaksiyonundan oluşan ürünlere dayanmaktadır. Sonuç olarak, kürleme ajanı, nihai reçine içerisinde çapraz bağlanmalar yaratmak için, epoksi gruplar ile reaksiyona girmektedir [15]. RTM 6 reçine sisteminde genellikle kullanılan kürleme ajanları alifatik ve aromatik aminler ile birlikte anhidritleri de içermektedir. En son reçine özellikleri, epoksi, kürleme ajanı ve plastikleştirici ve kürleme ısıl profil seçimi gibi faktörlere bağlıdır. Genel olarak, büyük polimer zincirleri, yavaş kürleme hızlarında daha fazla çapraz bağ yoğunluğuna sahip olmakta ve böylelikle daha fazla dayanıklılığa sahip olmaktadır. RTM 6 reçine sisteminin başlıca bileşenleri;

- Tetraglicidil Metilen Dianalin (TGMDA) Epoksi
- 4,4'-Metilenebis (2, 6- Dieetilanlin) ve 4,4' – Metilenebis(2- Isopropil-6-Metilanilin) olmak üzere iki kür ajanı.

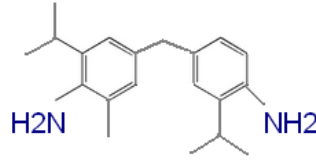
Bu üç komponent sırasıyla, Şekil 1.11, Şekil 1.12, Şekil 1.13’de sistematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Tetraglicidil Metilen Dianalin (TGMDA) Epoksi [17]



Şekil 1.12. 4,4’ – Metilenebis(2- Isopropil-6-Metilanilin) [17]



Şekil 1.13. 4,4’-Metilenebis (2, 6- Dietilanalın) [17]

Kürleme ajanlarının her ikisi de iki reaktif amin grubu içeren, polifonksiyonel aromatik aminlerdir. Nihai epoksi reçinesinde % 30-60 arasında epoksi (TGMDA) ve her bir kürleme ajanından % 10-40 arasında bulunmaktadır. Yan fonksiyonel grupların genişletilmesi gibi yapısal değişimler, polimerin darbe dayanımı özelliklerini geliştirmek için kullanılabilir. Saf RTM 6 reçinesinin özellikleri aşağıdaki Çizelge 1.6’da listelenmektedir [17].

Çizelge 1.6. Saf RTM 6 reçine özellikleri

	Çekme özellikleri	Eğme özellikleri
Mukavemet (Mpa)	75	132
Modülüs (Mpa)	2890	3300
Uzama (%)	3,4	-
ASTM Standartı	ASTM D638	ASTM D790

1.5. Polimer- Takviye Malzemesi Arayüzeyi

Arayüzey, kompoziti oluşturan bileşenlerin birbirilerine olan sınırır. Bununla beraber difüzyonun ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği geçiş bölgesi arafaz olarak tanımlanır [18]. Çok bileşenli sistemlerde arayüzey mekanik ve fiziksel özellikler bakımından önemli bir rol oynar. Arayüzey etkileşimi polimer kompozitin özelliklerine büyük ölçüde etki eder. Polimer kompozitin arayüzeydeki etkileşimi iyonik bağ, kovalent bağ, hidrojen bağı, dipolar etkileşimi gibi kimyasal bağ veya ikincil bağlarla sağlanabilir. Kovalent bağ ve hidrojen bağ güçlü bağlanma ve polimer matrsten takviye maddesine ve güçlendirici malzemeye gerilim geçişini verimli bir şekilde sağlar [19]. Polimer kompozitin arayüzey özellikleri polimer matrise, katkı maddelerine, takviye malzemesinin oranına, bileşim yöntemine bağlıdır [20]. Polimer kompozitteki arayüzey 3 farklı metot ile geliştirilebilir:

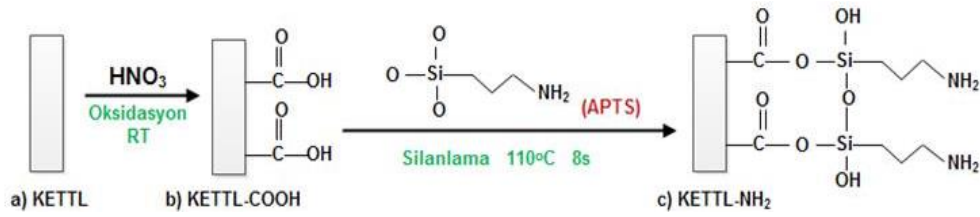
- Takviye malzemesinin ya da polimerin yüzeyi modifiye edilerek,
- Sisteme elastomer eklenerek.

1.5.1. Takviye Malzemelerinin Silan Bağlayıcı Ajanı İle Yüzey Modifikasyonu

Polimer yüzeylerinin proses esnasında organik malzemeler ve inorganik malzemeler ile kaplanabilmesi zordur. Kompozitten beklenen özellikler

partiküller aglomere halde iken sağlanamaz. Yüksek performans yalnızca takviye malzemesinin polimer tarafından başarılı bir şekilde ıslatılması sonucu elde edilebilir. Takviye malzemesine yüzey modifikasyonu ile hidrofobik karakter kazandırılır ve nem emilimi azaltılır. Takviye malzemeleri yüzeylerinde çoğunlukla hidroksil grupları bulundurmaktadır. Bu da yüksek yüzey enerjisine sahip partiküllerin rahatça atmosferdeki nemi kendilerine bağlamalarına sebep olur. Takviye malzemelerinin hidrofilik karakterlerinden dolayı atmosferik su arayüzeyde toplanır ve polimer matrise difüze olur. Bunun sonucu olarak nemli bir atmosfere maruz kalan takviye malzemesi/polimer arayüzeyindeki bağlar zayıflar ve kolayca bozulur. Ayrıca, KNT, KNF ve YKETTL vb. dolgu maddeleri büyük yüzey alanına sahip olmaları ve inert yüzey özellikleri sebebiyle daha çabuk aglomere olabilmektedir. Dolgu maddesi-matris arayüzey etkileşimlerini geliştirmek, aglomerasyonu önlemek için genellikle takviye malzemesinin yüzeyi işleme tabi tutulmaktadır. Takviye malzemesinin modifikasyonu sayesinde yüzeyinde kimyasal işlem ile fonksiyonel gruplar oluşturulmakta ve yüzey polimer ile uyumlu hale gelmektedir. Oksidasyon, olası tepkimelerin gerçekleşmesi için uygun şartları sağlaması nedeniyle, YKETTL vb. dolgu maddelerinin yüzeyine işlevsellik kazandırılması için bahsi geçen kimyasal teknikler arasında yaygın kullanılan bir tekniktir. Oksidasyon reaksiyonu sonucunda dolgu maddesi yüzeyinde karboksil asit, alkol ve eter fonksiyonel grupları oluşmaktadır. Ortamdaki karboksil asit grupları oluşan fonksiyonel gruplar arasından en önemlisidir çünkü karboksil asit grupları çok sayıda bağlanma reaksiyonuna yol açmakta ve farklı türde kimyasal moleküller oluşturmaktadır. YKETTL partikülleri üzerinde karboksil asit grupları silanlama prosesinden önce, HNO_3 ve H_2SO_4 gibi güçlü asitler kullanılarak oluşturulmakta ve bu sayede dolgu maddesi yüzeylerine işlevsellik kazandırılmaktadır. Oksidasyon prosesi ile modifiye edilen partiküllerin polaritelerinin değişmesi sonucu polimer ile uyumlulukları arttırılırken bifonksiyonel molekül olan silan bağlayıcı ajanlar, uçları yardımı ile polimer ve takviye malzemesi arasında kimyasal bağ kurmaktadır [21]. Takviye malzemesinin yüzey modifikasyonu ile partiküller arası etkileşim azaltılmış ve böylelikle aglomerasyon da engellenmiş olur. Silan bağlayıcı ajanının genel formülü $\text{Y}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OR})_3$ olup burada R

genellikle metil, etil veya isopropil olurken, Y ise polimer ile etkileşime giren amino, merkaptan veya vinil gibi fonksiyonel gruplardır. Fonksiyonel grupların polimer ile uyumu ve reaktivitesi önemlidir. Bu çalışmada YKETTL'leri okside etmek için derişik HNO_3 ve H_2SO_4 , yüzeyini daha hidrofobik yapmak için ise, 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) silanı kullanılmıştır. YKETTL'nin oksidasyon ve silanlama proses şeması Şekil 1.14'de gösterilmektedir.



Şekil 1.14. Silanlama prosesinin şematik gösterimi [21]

Silan bağlayıcı ajanının hidrolize olan grubu çoğunlukla su ile hidrolize edilirken bazen katalist olarak sisteme asit veya baz eklenir. APTS ile silanlama prosesinde, sisteme suyun eklenmesi en önemli parametredir çünkü etoksi grupları inorganik yüzey üzerinde bulunan OH grupları ile kendiliğinden bağlanacak kadar reaktif gruplar değildir. Su molekülleri hidrolizi sağlar ve silanoller ($\equiv \text{Si-OH}$) oluşturur. Sonrasında silanoller kombine olur, 2 silan molekülü arasında siloksan bağları ($\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$) yapar. Silanol grupları kondense olup, kurutma şartlarına ve muamele zamanına bağlı olarak siloksan grupları oluşturur. Siloksan gruplarının oluşumu bağlayıcı ajanın takviye malzemesi ile bağ yapmasını sağlar [22]. Silan bağlayıcı ajanının hidroliz ve kondansasyon reaksiyonu Şekil 1.15 ve Şekil 1.16'da gösterilmektedir.

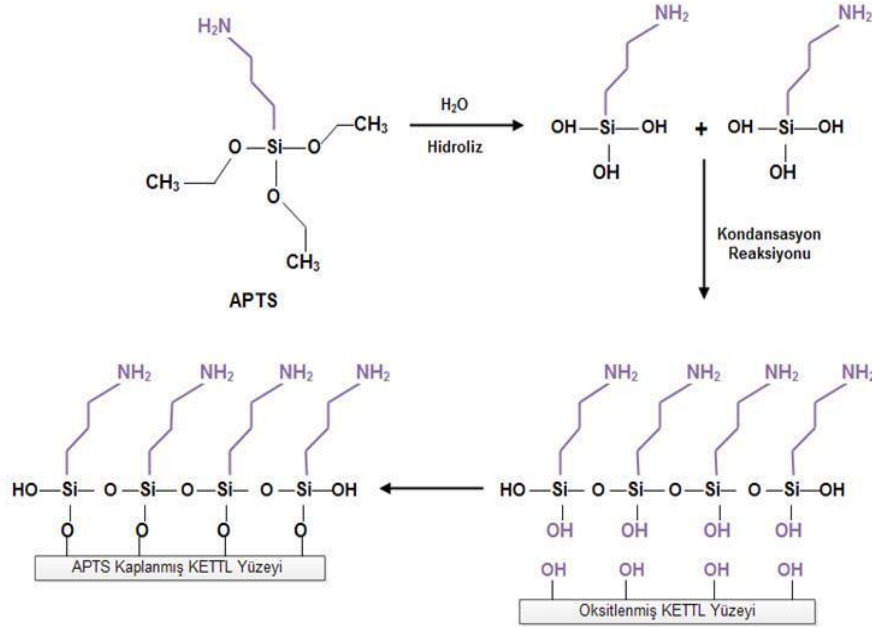


Şekil 1.15. Hidroliz reaksiyonu



Şekil 1.16. Kondansasyon reaksiyonu

APTS silanı için hidroliz ve kondansasyon reaksiyonları Şekil 1.17’de ayrıntılı olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.17. APTS silanının hidroliz ve kondansasyon reaksiyonları ve takviye malzemesine bağlanmış olan siloksanların polimer ile kombinasyonu şematik olarak gösterimi

Bağlayıcı ajanın fonksiyonel grupları kompozit arafazını güçlendirmek için fiziksel veya kimyasal olarak bağlanabilir. Bağ oluşum mekanizması birçok etkene bağlıdır. Bunlar; ortamın pH’ı, polimer ve organosilanın termodinamik uyumluluğu, sıcaklığa bağlı olan hidroliz ve kondansasyon tepkimeleri, sıcaklığa bağlı olan polimer zincirlerinin düğümlenmemiş olması (nüfuz etmenin iyileşmesi için) ve polimer ile silan fonksiyonel grupların kovalent bağ ile bağlanması için gerekli aktivasyon enerjisidir. Yüzeyi silan ile modifiye edilmiş organik takviye malzemesi ile organik polimerin arayüzeyinde bağlanmayı kuvvetlenmesi aşağıdaki durumlar sayesinde sağlanmaktadır.

1. Takviye malzemesinin polimer tarafından ıslanmasını iyileştirerek.
2. Takviye malzemesi ve polimerin uyumluluğunu arttırarak.
3. Yüzeyi modifiye edilmiş takviye malzemesi ile polimer arasında hidrojen bağı oluşturarak.

4. Yüzeyi modifiye edilmiş takviye malzemesi ile polimer arasında çift kovalent bağ oluşturarak.

Kullanıldıkları hedef polimer matrislere ve fonksiyonel gruplarına göre silan bağlayıcı ajan türleri Çizelge 1.7’ de gösterilmektedir.

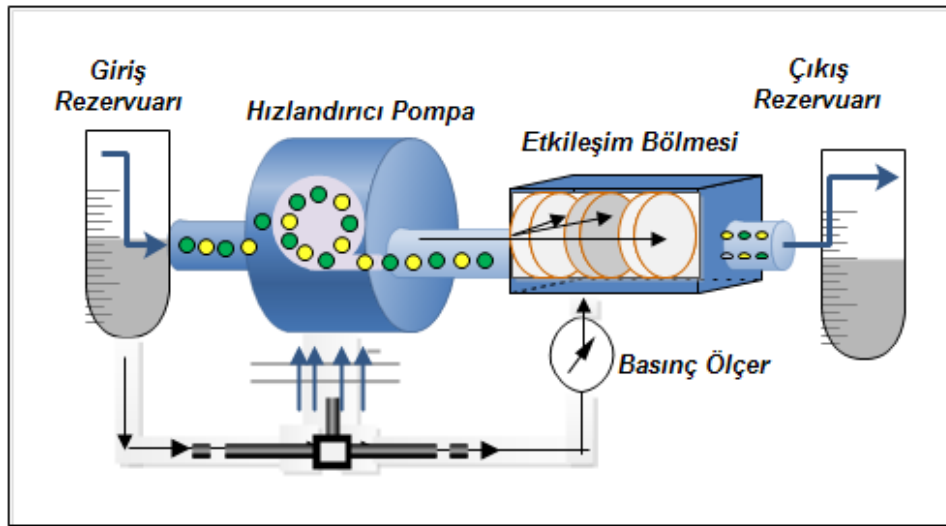
Çizelge 1.7. Polimer türleri için kullanılan silan türleri [23].

Türü	Fonksiyonelliği	Yapısı	Hedef Matris
APS	Amino	$(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH_2^a$	Epoksi Polietilen Bütül Kauçuğu Poliakrilat PVC
VTs	Vinil	$(RO)_3Si-CH=CH_2$	Polietilen Polipropilen Poliakrilat
MPS	Metakril	$(RO)_3Si-(CH_2)_3-OOC(CH_3)C=CH_2$	Polietilen Polyester
MRPS	Merkapto	$(RO)_3Si-(CH_2)_3-SH$	Doğal Kauçuk PVC
GPS	Glisidoksi	$(RO)_3Si-(CH_2)_3-O-CH_2CHCH_2O$	Epoksi Bütül kauçuğu Polisülfür
DCS	Klorin	$R_2-Si-Cl_2$	Polietilen PVC
ATS	Azid	$(RO)_3-Si-R^a-N_3^a$	Polipropilen Polietilen Polistiren
HDS	Alkil	$(RO)_3Si-(CH_2)_{15}CH_3$	Polietilen Doğal Kauçuk

1.6. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci (Microfluidizier)

Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci devam edebilen proses karakteristiği ile tane deaglomerizasyonu, dağılımı ve boyut küçülmesi için oldukça kullanışlı bir cihazdır. Bu gelişmiş teknik, ilaç ve biyoteknoloji sanayinde, nano parçacıkların bir solüsyon içerisinde çok homojen bir şekilde dağılması, bakteri veya hücrenin parçalanması, ilaç enkapsulasyon işlemleri için son birkaç yıldır başarıyla uygulanmaktadır. Bu çalışmada bu teknik bir dolgu maddesini polimer veya organik bir çözücü içerisinde dağıtmak için kullanılmaktadır. Şekil 25’de yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcinin çalışma

prensibi şematik olarak verilmektedir. Çoklu faza sahip olan başlangıç ürünü, işlemcinin giriş rezervuarına konulur. Basınç hızlandırıcı pompa, yüksek basınç yaratarak (2069 bara kadar), ürünü etkileşim bölmesine yaklaşık 400 m/s'ye varan bir hız ile ulaştırır. Bu dar bölmenin içerisinde, ürün insan saçı kadar ince olan değişik geometrilerdeki mikro kanallara ayrılarak akışını sürdürür. Daha sonra ise, ürüne tekrar bir araya gelmesi yönünde bir kuvvet uygulanır ki bu kuvvet herhangi bir homojenizatör, sonikatör veya mekanik karıştırıcının uygulayabileceği kuvvete oranla çok daha fazla darbe ve kayma oranı uygulayabilen bir kuvvettir. Son kısımda ise, bitmiş ürün gerekliyse efektif olarak soğutulur ve çıkış rezervuarından toplanır. Çalışmada kullanılan etkileşim bölmesinin şematik yapısı ve mikro kanal tipi Şekil 1.18'de verilmiştir.



Şekil 1.18. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci (Microfluidizer)

Prosesin optimum parametrelerini belirlemek için, bölme tipi, bölge büyüklüğü, işlem basıncı, malzemeye uygulanan çevrim sayısı olmak üzere toplamda dört temel değişken bulunmaktadır. Bu değişkenler proses sürecinde harcanan toplam enerjiyi, tane boyut küçülmesini, proses süresini belirleyen, prosesin istenilen parametreler doğrultusunda ilerlemesini sağlayan değişkenlerdir. Ayrıca yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden geçirilecek olan karbonize edilmiş tavuk tüyü lifi içeren epoksi reçinenin, proses sürecinde, sıcaklığının artmaması, herhangi bir aşırı ısınmadan kaynaklanacak bir problemin

yaşanmaması için sistem buz ve su ile soğutulmakta, sıcaklık artışı devam eden prosesin çevrim aşamalarında engellenmektedir.

1.7. VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding)

VARTM sistemi büyük çaplı kompozit parçalar üretmek için uygundur. Hand lay-up prosesinin yerine geçmekte, maliyeti azaltmakta ve stiren emilim miktarını minimum seviyeye indirmektedir. VARTM sistemi ile tamamen kaplanmış bir preform elde etmek için vent lokasyonu iyi seçilmelidir. Fazla reçine akışını önlemek ve inlet kapatıldıktan sonra vent bölgesi civarında reçineye aç bölgeler yaratmaktan kaçınmak oldukça kritik parametrelerdir. Nihai üründe boşlukların meydana gelmesi havanın içeride sıkıştığı anlamına gelmektedir. Fiber bağları arasında hava boşlukları oluşmakta, kürlenme sürecinde uçucuların etkisi görülmektedir.

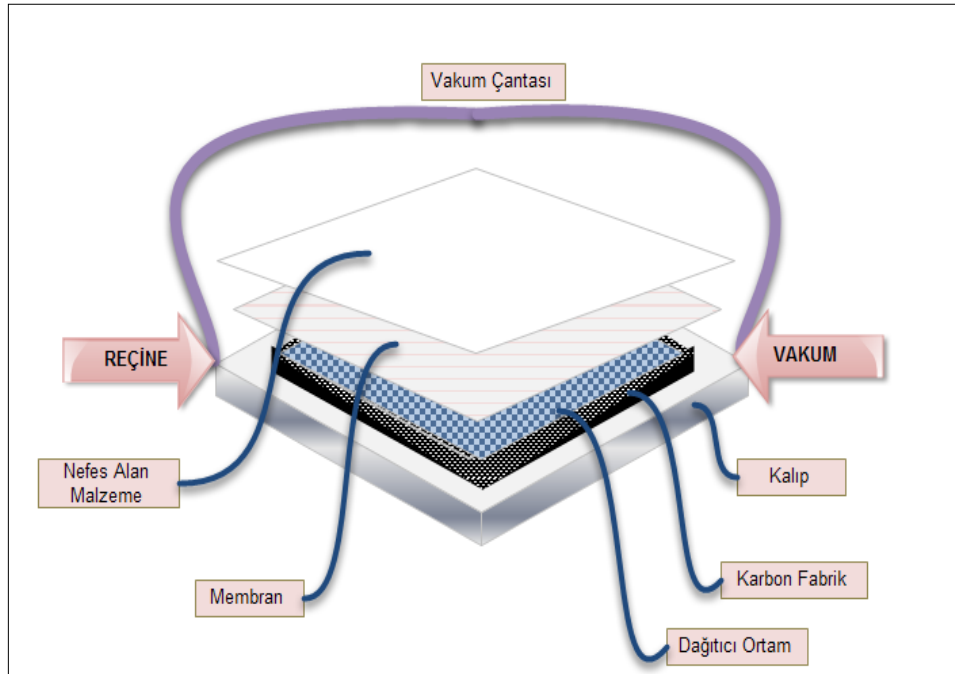
VARTM prosesi ile elde edilen ürünlerde boşluk yüzdesi %2-5 arasında değişmektedir. Fiber hacim dağılımı hazırlanan ön şekle (preforma) göre değişmektedir. Örnek olarak, tek yönlü preformlarda yüksek fiber hacmi oranı kullanılabilirken, genel olarak bu değerin % 50-60 arasında değişmesi gerekmektedir.

1.8. Membran Destekli Vakum İnfüzyon Tekniği (MDVI)

Başta havacılık endüstrisi olmak üzere, son zamanlarda üretim tekniklerinde, hem maliyet düşürülmeye çalışılmakta hem de yüksek performanslı ürünlerin özelliklerinden ödün verilmemesi amaçlanmaktadır. Özellikle son yıllarda, pahalı ve uzun süreler gerektiren otoklav tekniğine alternatif üretim metotları (Out of autoclave molding) üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Literatürde vakum ortamında reçine infüzyonu mantığına dayanan bir çok kompozit üretim yöntemi mevcuttur. Aralarında birtakım küçük farklılıklar olmakla birlikte temel de işlem mantığı benzerdir. Bu projede Membran Destekli Vakum İnfüzyon tekniği (MDVI) kullanılacaktır. MDVI, kompozit parçaların otoklava göre daha düşük maliyetle, yapısal özelliklerinden ve dayanımından

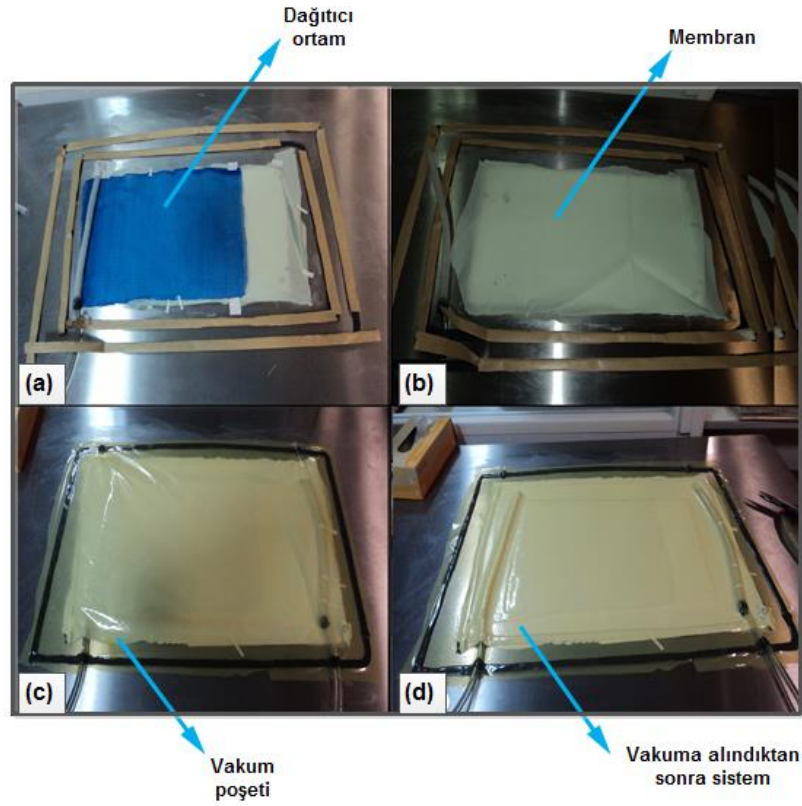
ödün vermeden üretilmesine olanak vermektedir. Tek seferde tek parça halinde, hızlı ve düşük maliyetli büyük kompozit parçaları üretmek için MDVI tekniği hali hazırda başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Airbus A400M kargo uçağının kargo kapaklarının, A380 ve Eurofighter kanat flap yollarının bu teknik ile üretimi, MDVI tekniğinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin önemli endüstriyel örneklerindendir [24]. MDVI sistemi, Vakum Destekli Reçine Transfer Kalıplama (VARTM) düzeneğine, mikro por yapıya sahip bir membran eklenmesiyle geliştirilmiş bir tekniktir. MDVI yöntemi sahip olduğu avantajlar sayesinde havacılık sektöründe farklı kompozit parçaların üretiminde kullanılmakta ve yüksek başarı oranları ortaya koyarak geleneksel yöntemlere göre tercih edilmektedir. MDVI sistemi, düşük basınçlı bir infüzyon tekniğidir. Politetrafloroetilen (PTFE) esaslı yarı geçirgen gözenekli bir yapıya sahip olan membranın por büyüklükleri gaz geçişini sağlayıp, reçine geçişini engelleyecek şekilde geliştirilmiştir. Membran gazları geçirip reçineyi içeride tutma özelliği göstermektedir. Böylece, hava kabarcıklarından arınmış otoklav kalitesinde, mükemmel özelliklere sahip kompozit malzeme düşük basınç altında üretilebilmektedir. Başka bir deyiş ile MDVI tekniği, kompozit malzemeler için standart kürleme işlemi olan otoklav ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır. Reçinenin yayılma esnasında vakum uygulanmasıyla birlikte membrandan geçmesi engellenmekte, aynı zamanda membran yayılma işlemi gerçekleşirken gazlardan ve havadan arınma işlemini gerçekleştirmektedir. MDVI sisteminde VARTM tekniğinden farklı olarak, reçine boşaltma kısmı, toplama ve membran arasında yer almaktadır. Bu değişiklik sayesinde istenmeyen reçine akışı önlenmekte, kalınlık farkı oluşumu ortadan kalkmakta ve ürünlerdeki boşluk oranı azalarak daha yüksek performanslı kompozit malzemeler üretilebilmektedir [25]. Hızlı ve düşük maliyetli büyük kompozit parçaları üretmek için MDVI tekniği en uygun tekniktir. Parçaya bağlı olarak, ağırlıkta %10 ila %50 arasında bir kazancın yanında, maliyette de %30'luk bir azalma meydana gelmesi beklenmektedir. İlk başta membran kullanımı ekstra maliyet getiren bir malzeme olacağından bir dezavantaj olarak görülebilir. Fakat, otoklav tekniği ile kıyaslandığı takdirde MDVI ile üretilen malzemenin maliyeti otoklav ile üretilen malzemeye göre kat kat daha ucuzdur. Maliyet ve ağırlık avantajlarının yanı sıra, bu patentli teknoloji,

geleneksel üretim metotlarına göre daha kısa üretim zamanı avantajı da sağlamaktadır [26]. MDVI sisteminde, nefes alan malzeme bütün membranı kapsayacak şekilde yerleştirilmektedir. Bunun sebebi, homojen bir vakum işlemini başarılı olarak uygulamayı amaçlamaktır. Vent kısmı hava alan malzemenin üst kısmına yerleştirilmiştir. Vakum çantası ise bütün sistemi tamamen kaplayacak şekilde en üstte yer almaktadır. Bir vakum pompası aracılığıyla içerideki hava emilir, içerideki hava boşaldıkça, vakum torbası yatırılan malzemenin üzerine bir basınç uygulamakta ve torba aşağıya çekilmektedir. Bu sayede pürüzsüz bir parça yüzeyi elde edilmektedir. Soyma kumaşı ise preformun hemen üzerinde dağıtıcı ortamın hemen altında yer almaktadır. Membran sisteme yerleştirilirken oldukça dikkatli olmak gereklidir. Membranda oluşacak aşırı bir gerginlik reçinenin sızmasına neden olabilecek ve reçinenin malzemeye penetre olmasına yol açabilecektir. Bu problemi ortadan kaldırmak adına, European Aeronautic Defence and Space Company (EADS) geliştiricileri tarafından oldukça dayanıklı membranlar üretilmiştir. Şekil 1.19 vakum infüzyon yöntemini şematik olarak göstermektedir.



Şekil 1.19. MDVI yönteminin şematik gösterimi

Şekil 1.20 vakum alınmadan önce ve vakum alındıktan sonra MDVI sistemini göstermektedir.

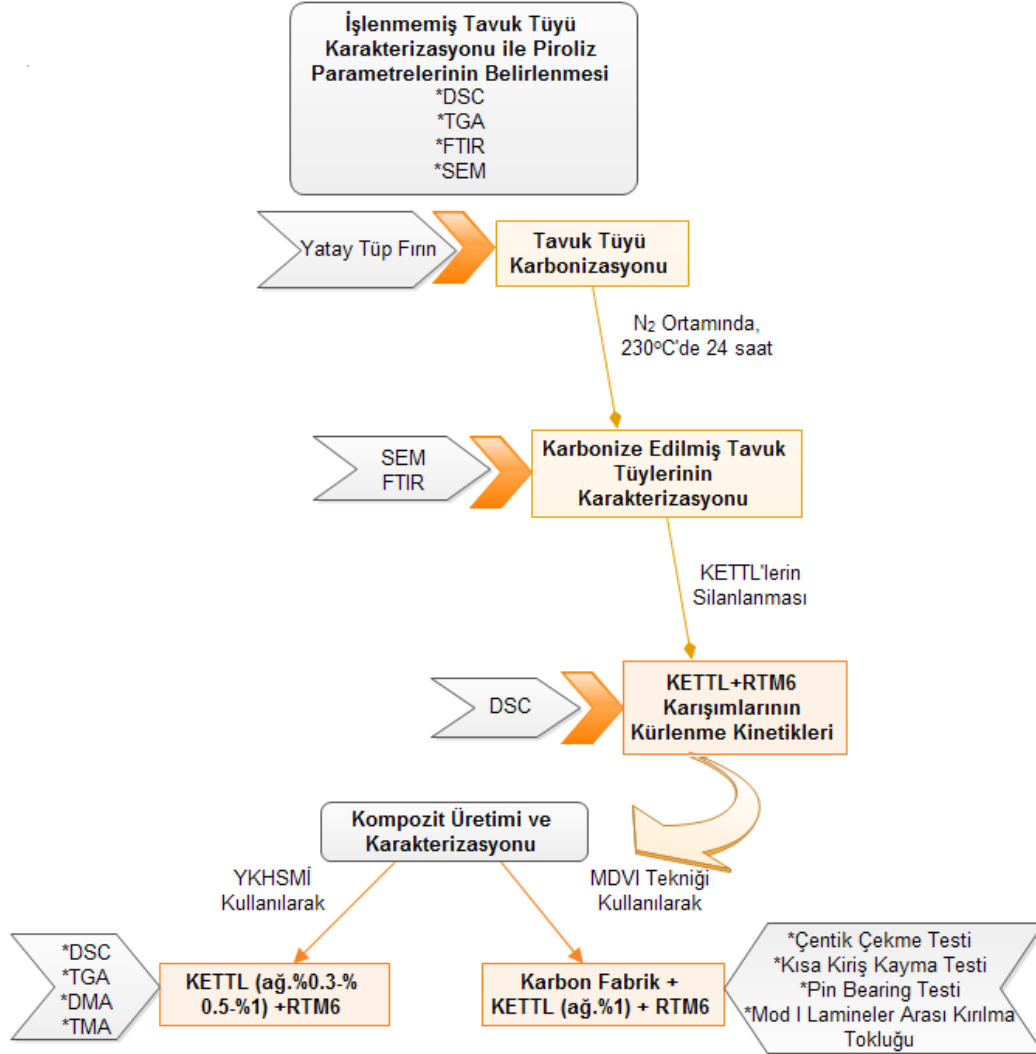


Şekil 1.20. Anadolu Üniversitesi Polimer Süreçler Laboratuvarında MDVI sistemi deney düzeneği

MDVI sistemi, membranı düzgün olarak yerleştirmek için ek bir çaba gerektirmektedir. Ayrıca toplama çantası ve membran doğrultusunda bir enjeksiyon yolu oluşturmak da gerekliliklerden birisidir. Membran ve nefes alan malzeme ekstra maliyet getiren malzemeler olarak bir dezavantaj olarak sayılabilmektedir. Reçinenin yayılma aşaması geleneksel bir yöntem olan Seemann Kompozit Reçine İnfüzyon Kalıplama Prosesi (SCRIMP) yönteminde yüzeyde gözle izlenebilir haldedir fakat MDVI yönteminde membran transparan olmadığı için bu avantaj ortadan kalkmaktadır. Ancak tüm bunlara rağmen, VARTM yöntemindeki akış ve kür hassasiyetinin otomatik kontrolünün gelişmesiyle beraber bu dezavantajlar ihmal edilebilir dezavantajlar olarak görülmektedir [24-28].

2. DENEYSEL YÖNTEM

Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen deneysel işlemlerin özeti Şekil 2.1’de özetlenmiştir ve her bir basamak ayrı ayrı anlatılmıştır.



Şekil 2.1. Deneysel işlemlerin özeti

2.1. İşlenmemiş Tavuk Tüyü Karakterizasyonu ve Karbonizasyonu

2.1.1. Tavuk Tüylerinin Hazırlanması

Tavuk çiftliklerinden temin edilen işlenmemiş tavuk tüyü fiberleri, bulundurdıkları yağ ve kirden arındırılmaları, sterilize edilmeleri ve de yapılarındaki sudan kurtulmaları için bazı işlemlerden geçirilmektedir. Bu method beş ana basamak içermektedir.

- a) Tavuk tüylerini temin etmek,
- b) Tavuk tüyü fiberlerini etanol ve saf su ile yıkamak,
- c) Yıkama basamağını tekrarlamak,
- d) Tavuk tüylerini kurutmak,
- e) Tavuk tüylerini sap kısmından ayırmak.

Tüyleri yıkama işlemi organik bir solvent içerisinde karıştırılmaları ile sağlanmıştır. Bu çalışmada organik solvent olarak 95% saflıkta etanol kullanılmıştır. Tavuk tüyleri saf etanol içerisinde yaklaşık bir saat kadar bekletilmiştir. Etanol/tavuk tüyü oranı her 500 gram tavuk tüyü için 4-4.5 litre etanol olacak şekilde ayarlanmıştır. İlk yıkama aşaması bittikten sonra, solvent içerisinden alınan tavuk tüyleri ikinci sterilizasyon işlemi için ikinci yıkamaya alınmıştır. Tavuk tüyleri etanol/tavuk tüyü oranı gene her 500 gram tavuk tüyü için 4-4,5 litre etanol olacak şekilde %95 saflıktaki etanolde, bir saat boyunca bekletilmiştir. Bir saat sonunda alınan tavuk tüyleri süzildükten sonra solventi tamamen uzaklaştırmak için vakumlu fırında 80°C ile 100°C arasında 6 saat kadar bekletilmiştir. Yıkama aşamalarını takiben, fiberler sap kısmından ayrılmalrı için mekanik kesme işlemine tabi tutulup, temizlenip, kurutulduktan sonra saplarından ayrılmalrı sağlanmıştır. Fiber ile sap kısmı ayırma işlemi tamamlandıktan sonra karbonizasyon parametreleri belirlenmesi için tavuk tüyü fiberleri termal karakterizasyon tekniklerinden DSC kullanılarak karakterize edilmiştir.

2.1.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Malzemedeki ağırlık kayıplarını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçen Termogravimetrik Analiz (TGA) maddelerin pirolizi esnasındaki ısı davranışlarının ve kinetiğinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yürütülen çalışmada TGA yöntemi ile tavuk tüylerinden piroliz sonrasında oluşacak karbon miktarını belirlemek amacı ile maddenin sabit ısıtma hızında kütle azalışı, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Piroliz rejimlerinin belirlenebilmesi için 2-4 miligram arasında hazırlanan tavuk tüyü numuneleri TGA Q500 - TA Instrument cihazı kullanılarak, 5°C/dak, ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 650°C'ye akış hızı 50°C/dak olarak ayarlanan nitrojen ortamında ısıtılmıştır. Analiz sonrasında, S şeklindeki eğrinin büküm noktasındaki artık kütle miktarı, piroliz sonrasında elde edilecek karbon miktarı ile ilişkilendirilmektedir.

2.1.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yönteminde test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır. Ağırlıkları 3 ile 5 miligram arasında hazırlanan tavuk tüyü numuneleri, ergime sıcaklıklarının belirlenebilmesi için Tzero alüminyum keferde hava almayacak şekilde preslenip, DSC Q2000 – TA Instruments cihazı kullanılarak, 5°C/dk. 10°C/dk. 20°C/dk. ısıtma hızları ile oda sıcaklığından 300°C'ye akış hızı 50°C/dak olarak ayarlanan nitrojen ortamında ısıtılmıştır.

2.1.4. Yarı Karbonizasyon

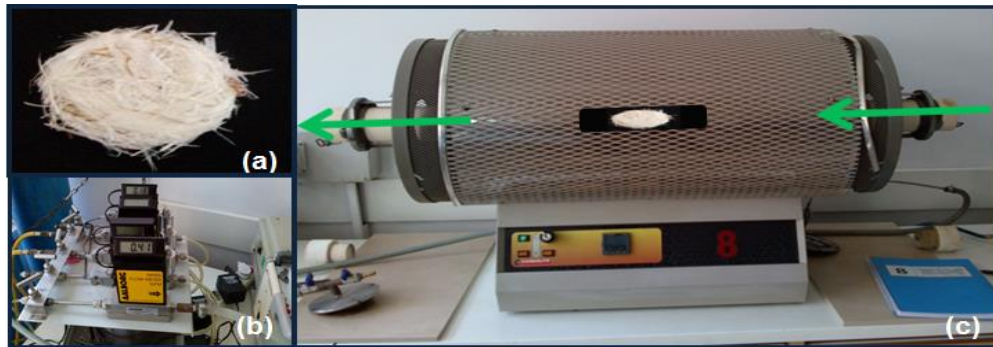
Tavuk tüyü ergime sıcaklığı tayin edildikten sonra, ergime sıcaklığı bölgesinde belirlenen 5 farklı sıcaklığa (190, 200, 215, 230, 240°C) 5°C/dk. ısıtma

hızı ile ısıtılan tavuk tüyleri, akış hızı 50°C/dk. olarak ayarlanan nitrojen ortamında 2 saat boyunca bekletilerek, tüylerin yarı pirolize edilme sıcaklığı tayin edilmiştir. Tüyler ısıtmaya başlamadan önce DSC hücresi oksijenin süpürülmesi için 2 saat boyunca, akış hızı 50°C/dk. olarak ayarlanan nitrojen ile beslenmiştir. Farklı sıcaklıklarda izotermal işleme maruz bırakılan tüylerin her biri ayrı ayrı 5°C/dk. ısıtma hızı ile 300°C' ye ısıtılarak izotermal işlem ile ergime ilişkilendirilmiş ve ergimenin ısıl geçmişe bağıllığı gösterilmiştir.

Ergime sıcaklığı altında uygulanan 5 farklı izotermal sıcaklık arasından seçilen 230°C'de, karbonizasyon işlemi akış ölçer yardımıyla dakikada 80 mL sabit akışlı azot atmosferi altında Carbolite 2000 tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Tüyler 230°C'de sırasıyla 2 saat, 4 saat, 10 saat, 15 saat, 20 saat, 24 saat ve 30 saat bekletilerek optimum izotermal bekletilme süresi tayin edilmiştir

2-4 g ağırlığında hazırlanan tavuk tüyü fiberleri fırın içerisindeki ısıtma sırasında oluşabilecek sıcaklık farklarını azaltmak amacıyla alümina krözenin tabanına ince bir tabaka halinde ve homojen bir şekilde sıkıştırılarak hazırlanmıştır.

Tavuk tüylerinin termal iletkenliğinin düşük olması sebebiyle, karbonizasyon işlemi sonuçlarının tutarlı olması için mümkün olduğunca yüksek miktarda numuneye çalışılmıştır. Alümina krözeye yerleştirilen tüyler tüpün içine yerleştirilip tüpün uçları içeri hava girişini engellemek amacıyla sızdırmazlık contalarıyla kapatıldıktan sonra tüpün içerisindeki oksijen 2-3 saat boyunca sabit azot akışıyla süpürülmüştür.



Şekil 2.2. Tüp fırında karbonizasyon, (a) Sıkıştırılarak hazırlanmış TTL, (b) akış ölçer, (c) tüp fırın, numunenin konumu ve gaz akışı

Yapılan denemeler arasından ağırlık kaybı, renk değişimi, IR analiz sonuçları kullanılarak optimum karbonizasyon rejimi belirlenmiştir. DSC analizlerinde bozunma ve erime kinetiklerini eş zamanlı gerçekleştiği sıcaklık 5°/dk olarak belirlenmiş ve yapılan tüm denemelerde ısıtma hızları 5°C/dk. ile sabit tutulmuştur.

2.1.5. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işın Spektrometresi (FTIR)

Kırmızı ötesi ışıma elektromanyetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalga bölgesi arasında bulunur ve ışıma aralığı 0,8-500 μm şeklindedir. Kırmızı ötesi spektrumlar kullanılarak çeşitli karbon malzemelerin (karbon siyahı, garphit veya karbon nanotüp) yüzeylerinde bulunan fonksiyonel grupların aydınlatılmasında ve belirlenmesinde kullanılır. Ancak karbon malzemelerden her zaman düzgün spektrumlar almak mümkün olmaz. Bunun nedeni karbon malzemeler siyah oldukları için görünür bölgedeki ışınların neredeyse tamamını absorbe eder bu da sinyal/gürültü oranının düşük çıkmasına neden olur ve elde edilen pikler genellikle farklı grupların arasındaki etkileşimin bir toplamı şeklindedir. Bunu engellemek için mümkün olan en küçük parçacık büyüklüğüne öğütme vasıtasıyla inmeyi gerektirir. Öğütme işlemi yapılırken ısınmaya bağlı olarak gerçekleşebilecek oksidasyonun önüne geçilmelidir. Bu proje kapsamında, tavuk tüyü liflerinin karbonizasyon sürecinde fonksiyonel grup ve bağ yapılarında meydana gelen değişimler Bruker Tensor 27 serisi FTIR kullanılarak absorbans moduyla incelenmiştir. 230°C’de farklı sürelerde bekletilmiş numuneler ve işlenmemiş tavuk tüyü numunesi 4 cm^{-1} çözünürlükte 24 kez taranarak birbirleri ile karşılaştırılarak, farklı izotermal işlem sürelerinin etkisi incelenmiştir. Homojenlik ve tutarlılık kontrolü amacıyla, analizler her numune grubu için en az üçer kez tekrarlanmıştır.

2.1.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Tavuk tüyü liflerinin karbonizasyon öncesi ve sonrası fiziksel görünümü ve karbonizasyon sonrasında oluşan fiberik yapısı Zeiss Supra 50 VP taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. 3 kV hızlandırma voltajı ile ikincil elektron görüntüsü alınan numunelere iletkenlik kazandırmak amacıyla numune yüzeyleri inceleme öncesinde AGAR sputter coater kullanılarak 30 saniye boyunca altın ile kaplanmıştır.

2.2. Karbonize Edilmiş Tavuk Tüyü Lifi Modifiyeli Epoksi Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

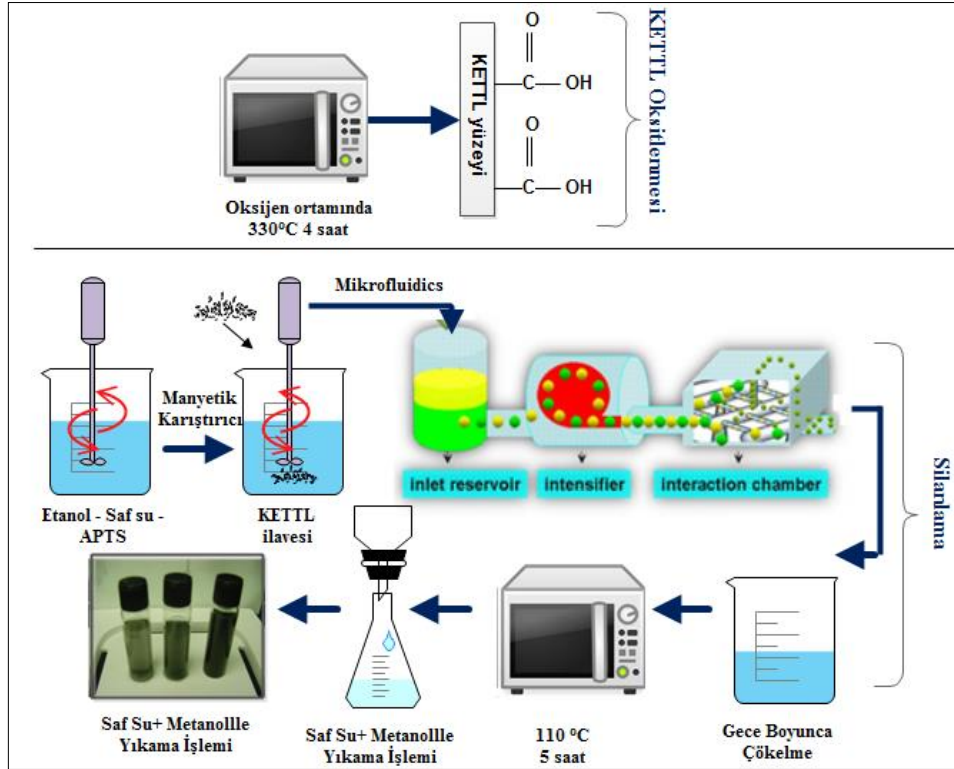
2.2.1. KETTL' in Yüzey Modifikasyonu

KETTL'nin silanlanması temelde amacını, kullanılacak olan epoksi matris ile katkı malzemesi olan KETTL arasındaki uyumluluğu arttırmak, buna ek olarak da matris-katkı malzemesi arayüzeyini uygun hale getirmektir. KETTL'nin yüzey silanlanması sürecinde Seyhan vd. (2009) tarafından rapor edilen prosedür kullanılmıştır [18]. Bu çalışmada KETTL yüzeyleri daha hidrofobik yapmak için, KETTL önce oksidasyon işlemine tabi tutulmuş daha sonra KETTL yüzeyleri 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) silanı kullanılarak modifiye edilmiştir. Tavuk tüyleri yarı pirolize oldukları için, derişik nitrik asit ile derişik sülfürik asit karışımı içerisine ilave edilmemiş, onun yerine sıcaklıkla okside edilmiştir. Tavuk tüylerinin okside edileceğı sıcaklık TGA eğrisinde %10 kütle kaybının yaşnadığı sıcaklık olarak belirlenmiş ve 10 gram KETTL oksijen ortamında, 330°C'de, 4 saat bekletilerek okside edilmiştir. KETTL'nin oksitlenmesinin ardından, silanlama prosesine geçilmiştir. Bu amaç doğrultusunda etanol ve saf su 4:1 oranında karıştırılıp, solüsyonun pH değeri 4 olması amacıyla karışıma bir kaç damla sülfürik asit ilave edilmiştir.

Bu aşamayı izler olarak, silan bağlayıcı ajanı yüzdesi belirtilen formül ile hesaplanmıştır:

$$X = \left(\frac{A}{\omega}\right) f$$

Belirtilen formülde, X katkı malzemesi olarak kullanılacak malzemenin yüzeyinin tamamen kaplanabilmesi için gerekli olan silan bağlayıcı ajanının miktarını (gr), f katkı malzemesi miktarını (gr), A KETTL'nin yüzey alanını (m^2/g), ω silan bağlayıcı ajanının (APTS) ıslanma yüzeyini belirtmektedir [18]. Bu aşama sonrasında, solüsyona eklenecek olan APTS miktarı KETTL'nin ağırlıkça %3'ü olarak belirlenmiştir. Solüsyon manyetik karıştırıcıda 15 dakika boyunca $50^\circ C$ 'de hidroliz aşamasının gerçekleşmesi için karıştırılmış, bu aşamadan sonra ise 5 gram KETTL sisteme ilave edilmiş ve karıştırma işlemi aynı sıcaklıkta 1 saat kadar daha devam ettirilmiştir. Homojen bir karışım elde etmek amacıyla, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden katkı malzemesi silan bağlayıcı ajan karışımı 5 çevrim olmak üzere geçirilmiştir. KETTL yüzeyi ve silan bağlayıcı ajan arasında hidrojen bağlarının oluşması için, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden alınan solüsyon bir gece boyunca oda sıcaklığında kondanse edilmiştir. Kondanse işleminin ardından, solüsyon filtreden geçirilerek, etüvde $110^\circ C$ 'de 5 saat boyunca uçucuların uzaklaştırılması ve siloksan ağının oluşması için kurlama işlemine tabii tutulmuştur. Etüvden alınan son ürün, birkaç kez saf su ve metanol ile yıkanmıştır. Metanol, KETTL yüzeyine kimyasal olarak değil, sadece fiziksel olarak bağlanan silan bağlayıcı ajan moleküllerini ortadan kaldırdığı için kullanılmıştır [29]. Şekil 2.3'de oksidasyon ve silan modifikasyon proses akım şeması verilmektedir.



Şekil 2.3. Silanlama süreci akım şeması

2.2.2. KETTL'in YKHSMİ Kullanılarak Reçine İçerisinde Dağıtılması ve Kompozit Üretimi

Karbonize edilmiş tavuk tüyü lifi takviyeli RTM6 epoksi kompozitlerin üretim sürecinde, KETTL'lerin RTM6 matris içinde homojen dağılımı amacıyla yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci (YKHSMİ) kullanılmıştır. Polimer matris olarak TAI tarafından temin edilen tek bileşenli HexFlow RTM6 epoksi reçinesi kullanılarak silanlı ve silansız ağ. %0.3, 0.5 ve 1 KETTL içeren kompozit malzemeler üretilmiştir. Tedarikçi teknik dokümanlarına göre kürlenmemiş ve kürlenmiş RTM6 reçinesine ait bazı bilgiler Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Kürlenmiş ve kürlenmemiş RTM6 epoksi özellikleri

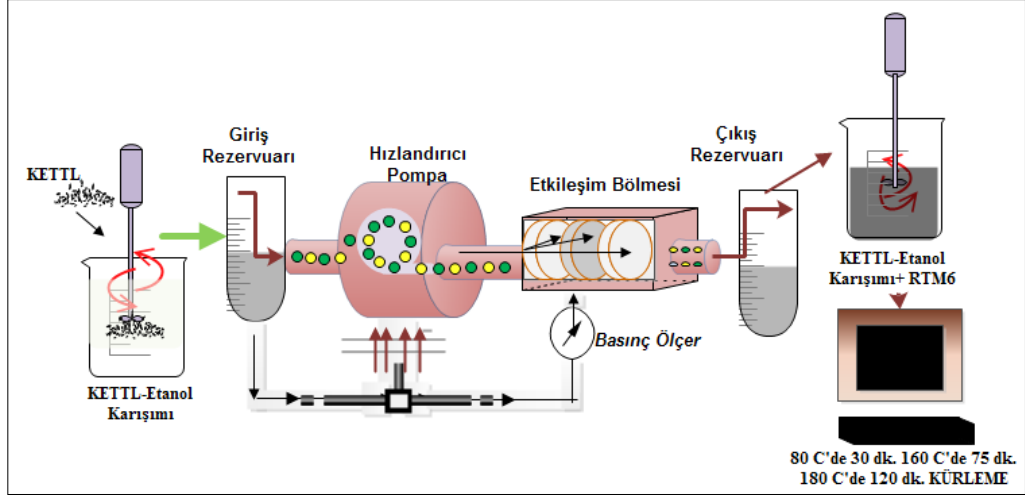
	Yoğunluk (g/cm ³)	Viskozite 25°C'de(mPa.s)	Viskozite 80°C'de(mPa.s)
RTM6 (Kürlenmemiş)	1.11	175	33
RTM6 (Kürlenmiş)	1.14		

YKHSMİ ile dağıtım çalışmalarında başlangıç basamağı olarak ağırlıkça % 0.3 oranında KETTL içeren kompozitlerin üretimi hedeflenmiştir. YKHSMİ tekniğinde uygulanan yüksek basınçlara bağlı olarak sistemde görülen sıcaklık artışları ve ulaşılan yüksek kayma hızları nedeniyle reçine kür reaksiyonunun sistem içinde gerçekleşmesine neden olur. Bu nedenle YKHSMİ tekniğinde RTM6 reçinesinin doğrudan kullanılması yerine etanol ve KETTL karışımları kullanılmıştır. Kullanılacak reçinenin toplam ağırlığının % 0.3' ü kadar KETTL, etanol içerisine karıştırılarak süspansiyon hazırlanmıştır

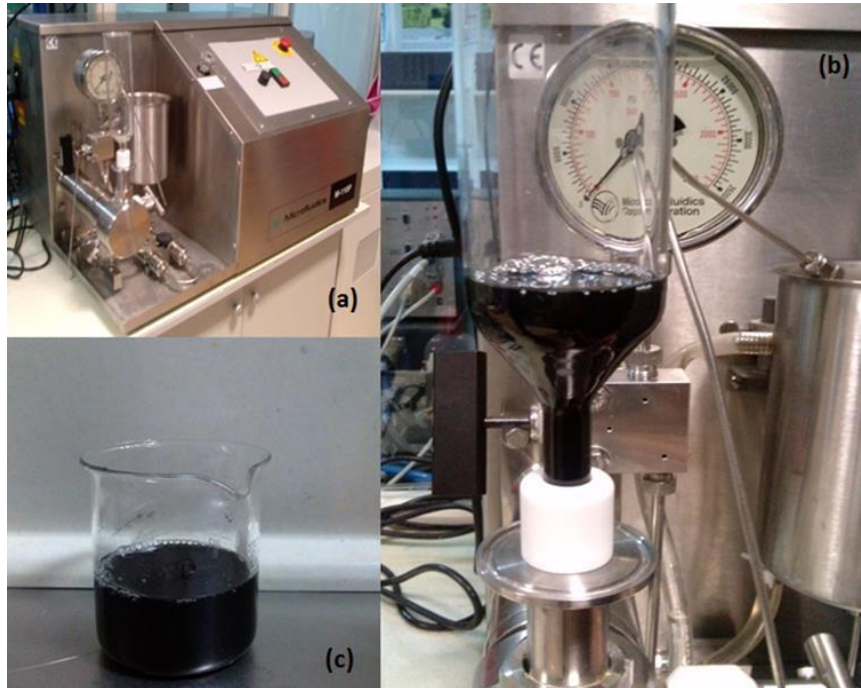
YKHSMİ' nin giriş rezervuarına beslenen süspansiyonun 2000 Bar basınç uygulayan hızlandırıcı pompa yardımıyla, sırasıyla 200 µm ve 100 µm büyüklüğünde gözenekler içeren etkileşim bölmesinden yaklaşık 400 m/s'ye varan bir hız ile geçirilmesi ile KETTL' lerin deaglomerasyonu, tane boyutunun küçülmesi ve etanol içerisinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Karbonize edilmiş tavuk tüyü lifi içeren etanolün, proses süresince, sıcaklığının artmaması, herhangi bir aşırı ısınmadan kaynaklanacak bir problemin yaşanmaması için sistem buz ve su ile soğutulmuş ve süreç tek çevrim ile sınırlı tutulmuştur. Çıkış rezervuarından alınan süspansiyon, 80 °C'de bekletilen reçine içerisine eklenip, mekanik olarak karıştırıldıktan sonra içerisindeki etanol uzaklaştırılmış ve karışım kalıplara dökülmüştür. Kür reaksiyonunun gerçekleştirilmesi için 80°C'de dökülen reçine sistemi kademeli olarak ısıtılmıştır. Kürlenmenin yapılacağı kalıp malzeme, kürlenme sırasında oluşacak ısıyı bloke etmek için, ısı tutucu gibi davranan ince alüminyum olarak seçilmiştir. Bu durumda ağ. % 0.3, 0.5 ve 1 oranında silansız KETTL- epoksi kompozit malzemesi ve ağ. % 0.3, 0.5 ve 1 oranında silanlı KETTL-epoksi kompozit malzemesi olmak üzere 6 adet kompozit malzeme

üretiştir. Katkıslz RTM6 reçinesi aynı kürlenme prosesine tabi tutularak üretilmiş ve referans olarak belirlenmiştir.

Şekil 2.4 ve Şekil 2.5 KETTL'lerin YKHSMİ kullanılarak etanol içerisinde dağıtılması prosesini göstermektedir.



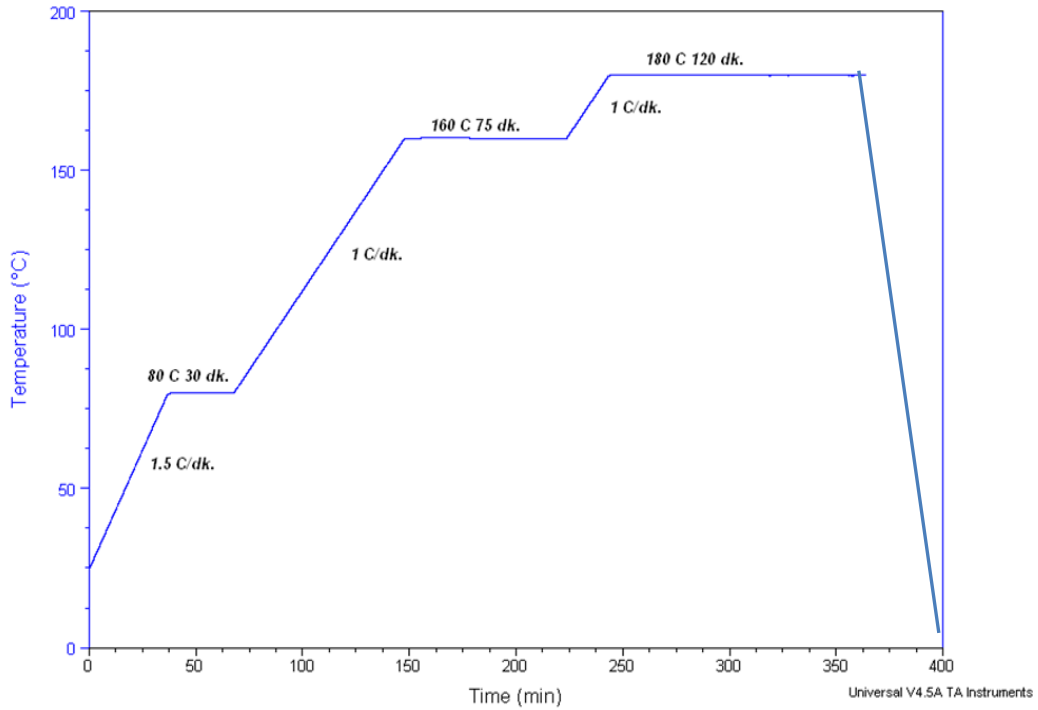
Şekil 2.4. KETTL'lerin YKHSMİ kullanılarak RTM6 içinde dağıtılması prosesi



Şekil 2.5. KETTL'lerin YKHSMİ kullanılarak etanol içinde dağıtılması

2.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kürlenmemiş RTM6 reçinesinin kürlenme sürecini takip etmek ve sonrasında kürlenmiş ürünün özelliklerini tayin etmek için DSC ve MDSC çalışmaları yürütülmüştür. DSC analizi, DSC Q2000 - TA Instrument cihazı kullanılarak akış hızı 50°C/dk. olarak ayarlanan N2 ortamında gerçekleştirilmiştir. Ağırlığı 8 mg olan reçine Tzero hermetik alüminyum keşerlerde hava almayacak şekilde sıkıştırılarak hazırlanıp, 1.5°C/dk. ile oda sıcaklığından 80°C'ye çıkarılmış, reçine bu sıcaklıkta 30 dakika tutulduktan sonra 1 °C/dk ile 160 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 75 dakika bekletilmiştir, son olarak reçine 1°C/dk. ile 180 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 120 dakika bekletilip kür sürecinin tamamlanması sağlanmıştır. RTM 6 reçinesi kür süreci Şekil 2.6'da gösterilmektedir.



Şekil 2.6. RTM 6 kürleme süreci

2.2.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Sıcaklığa bağlı olarak mekanik özelliklerdeki değişimler DMA Q800 – TA Instrument cihazı ile incelenmiştir. Uzunluğu 150 mm, genişliği 3,5mm ve kalınlığı 1 mm olacak şekilde hazırlanan numuneler 1 Hz frekans ile % 0,01’lik dinamik gerinme uygulanarak, dakikada 3°C’lik ısıtma hızıyla, 25-300°C arasında test edilmiştir. Depolama modülü (E' , storage modülü), kayıp modülü (E'' , loss modülü) ve ikisinin oranı olan $\tan\delta$ (E''/E') sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüştür.

2.2.5. Termal Mekanik Analiz (TMA)

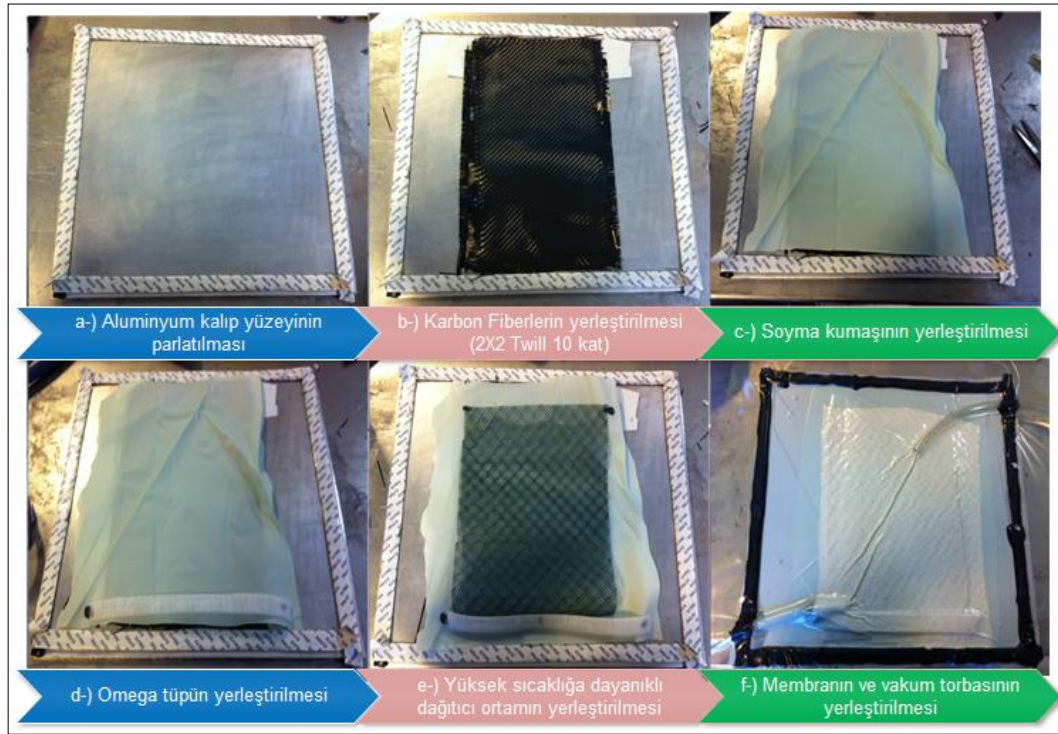
TMA analizi, TMA Q400 – TA Instrument cihazı kullanılarak N_2 ortamında gerçekleştirilmiştir. Analiz genleşme probu ile 5°C/ dak. ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 250°C’ye ısıtma, oda sıcaklığına soğutma ve tekrar 300°C’ye ısıtma uygulayarak gerçekleştirilmiştir. Analizler dikdörtgen kesit yüzeyi (2mmx3mm) ve kalınlığı 2 mm olarak hazırlanan numunelere 3’er kez tekrarlanmıştır. Analiz sonrasında saf epoksi ve kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve ısı genleşme katsayıları ikinci ısıtma eğrisinden belirlenmiştir.

2.3. MDVI Tekniği Kullanılarak Karbon Elyaf/Karbonize Edilmiş Tavuk Tüyü Lifi Modifiyeli Epoksi Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

2.3.1 MDVI Tekniği Kullanılarak Kompozitlerin Üretilmesi

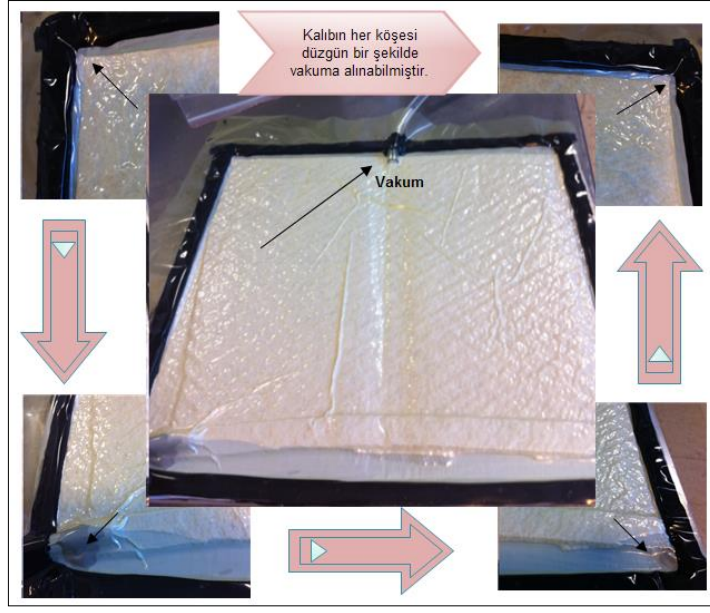
Bu çalışmada, kompozit plaka üretiminde “Membran Destekli Vakum İnfüzyon Sistemi” kullanılmıştır. İlk olarak alüminyum kalıp yüzeyi asetonla temizlenip, özenle temizlenip parlatıldıktan sonra, yüzeye Polivaks marka kalıp ayırıcı uygulanmış ve kalıp 120°C’ye ısıtılarak bu sıcaklığı proses boyunca muhafaza edilmiştir. Daha sonra 30-40 cm ebatlarında kesilen 10 kat karbon fabrik (2x2 Twill) düzgün bir şekilde kalıbın üzerine yerleştirilmiştir. Kalıba yerleştirilmeden önce 10 adet karbon fabrik tabakasına kullanılacak reçine

miktarının %1'i kadar KETTL uygulanmıştır (her bir tabaka için toplam reçinenin %0,1'i kadar KETTL olacak şekilde). KETTL emdirilmiş karbon fabrik kumaşların üzerine soyma kumaşı yerleştirilmiş ve soyma kumaşının üstünde reçine tarafına omega tüp yerleştirilerek reçinenin homojen bir şekilde dağıtılması amaçlanmıştır. Soyma kumaşının üzerine yüksek sıcaklığa dayanıklı dağıtıcı ortam yerleştirilip, onun üzerine de yüksek sıcaklık membranı (Teflon) oldukça dikkatli bir şekilde yerleştirilmiştir. Nefes alan malzeme bütün membranı kapsayacak şekilde sisteme yerleştirilmiştir. Bunun sebebi, homojen bir vakum işlemini başarılı olarak uygulamayı amaçlamaktır. Vent kısmı hava alan malzemenin üst kısmına yerleştirilmiştir. Vakum çantası ise bütün sistemi tamamen kaplayacak şekilde en üstte yerleştirilmiş, vakum çantası ve membran doğrultusunda bir enjeksiyon yolu oluşturulmuştur. Şekil 2.8'de bu proses gösterilmektedir.

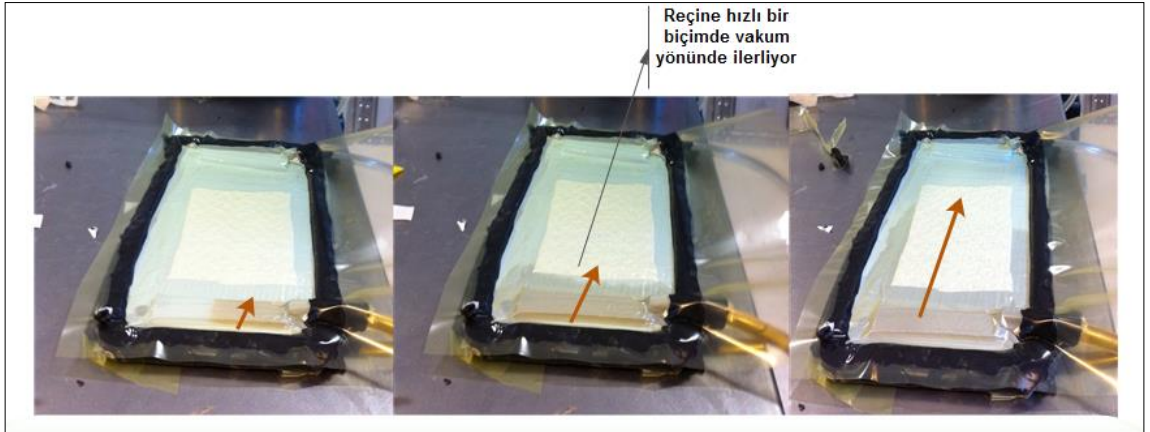


Şekil 2.7. Membran Destekli Vakum İnfüzyon Sistemi ile kompozit malzeme üretimi

Şekil 2.8'de gösterildiği gibi sistem üzerinde her köşede istenilen vakum seviyesine ulaşılmıştır.



Şekil 2.8. Sistemin vakuma alınması



Şekil 2.9. Reçinenin sisteme beslenmesi

Sistem reçine ile beslenmeden önce, reçine 80°C etüvde bekletilerek akışkan hale getirilmiştir. Besleme yapılırken, reçinenin akışkanlığını kaybetmemesi için Şekil 2.10'da gösterilen düzenek kullanılarak, reçine sıcaklığı proses sırasında 80°C'de sabit tutulmuştur.



Şekil 2.10. Reçinenin proses sırasında ısıtılması

Vakuma alınan sisteme reçine emdirme işlemi tamamlandıktan sonra, kalıp önce 80°C'ye ısıtılmış etüve yerleştirilip, 1 °C/dk ile 160 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 75 dakika bekletilmiştir, son olarak sistem 1°C/dk. ile 180 °C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 120 dakika bekletilip kür sürecinin tamamlanması sağlanmıştır.

2.3.2. Kompozitlerin Mekanik Karakterizasyonu

Hafif ve fonksiyonel özelliklere sahip yüksek mukavemetli yeni malzemelere ihtiyaç teknoloji geçtikçe artmaktadır. Tabakalı kompozitler hafifliklerinin yanında yüksek dayanımları nedeniyle endüstride geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Bu tür malzemelerde, yanlış tasarımlar ve üretim hataları matematiksel olarak tanımlanması zor olan kırılma mekanizmalarına yol açmaktadır. Bunlardan en önemlisi tabakaların ayrılması anlamına gelen delaminasyondur. Delaminasyon kompozitlerin genel tasarım performansını çok yüksek oranda düşüren bir hasar mekanizmasıdır. Delaminasyonu engellemek için genel olarak tabakalar arası kırılma tokluğunun iyileştirilmesine yönelik

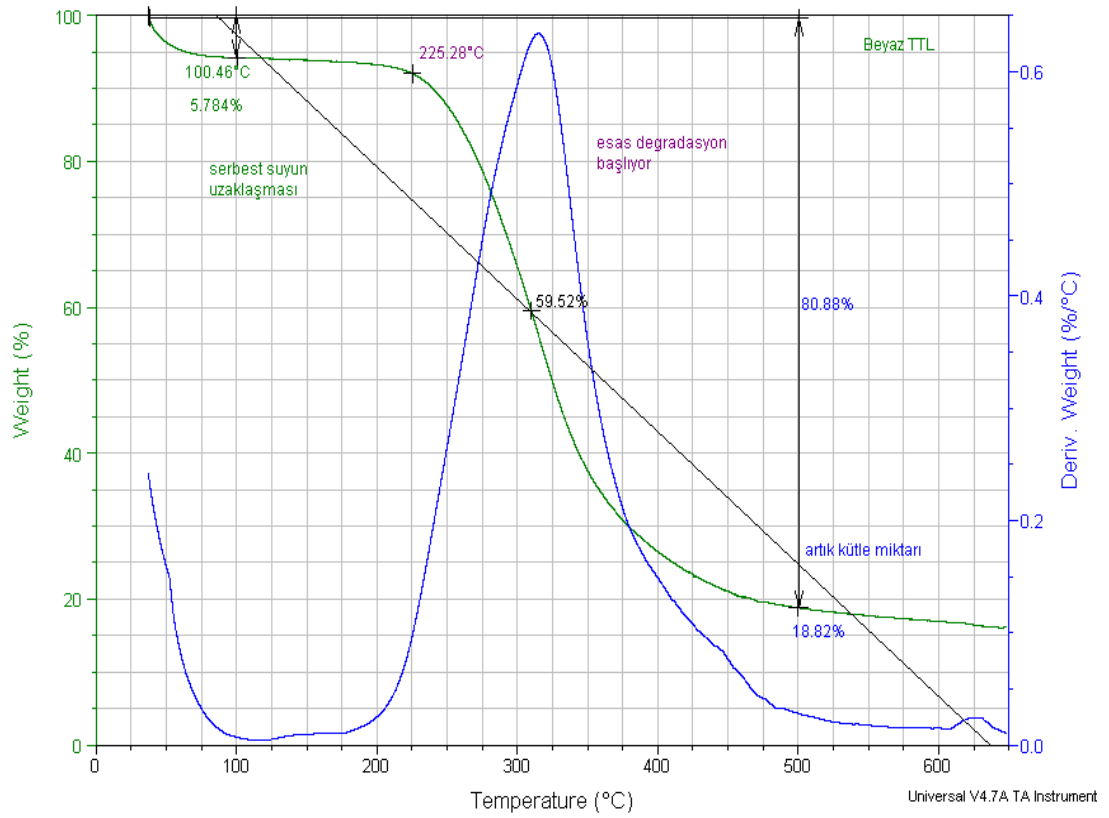
alışmalar yapılmaktadır. Kırılma tokluğu fiber hacim oranına ve oryantasyonuna bağlıdır. Üretim metotları ve ara yüzeyde kullanılan malzemelerin özelliklerine göre değişiklik gösterebilir. Bu proje kapsamında elde edilen yarı-piroliz tavuk tüyleri ilk önce fırında kuru olarak oksitlenmiş ve yüzeylerine silan kimyasalı uygulanarak matriks reçine ile uyumlu hale getirilmiştir. Bu kapsamda, parçalar MAVIP tekniği ile başarılı bir şekilde üretilmiş ve aşağıdaki mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Mod I ve Mod II numuneleri için sadece doğal ekseninde (natural-axis) yer alan fabriklerin ağırlıklarının % 10 nuna tekabül eden tavuk fiberler preformlar içinde kullanılmıştır. 3 nokta eğme, Pim bağlantılı mukavemet ve tabakalar arası kayma testleri için kullanılan reçinenin % 1 nine tekabül edecek miktarda yarı-piroliz tavuk tüyü her yaprağın üzerine dağıtılmıştır. Elde edilen sonuçlar ve testlerin önemli noktaları bulgular ve tartışma kısmında anlatılmıştır.

3.BULGULAR VE TARTIşMA

3.1. İşlenmemiş Tavuk Tüyü Karakterizasyonu ve Karbonizasyonu

3.1.1 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Tavuk tüyü TGA analizi sonucunda, bozulma düşük sıcaklık bölgesi ve yüksek sıcaklık bölgesi olarak ikiye ayrılmaktadır. Düşük sıcaklık bölgesinde (<250°C) tavuk tüyünde kritik morfolojik değişimler gözlemlenirken, yüksek sıcaklık bölgesinde (T>250°C) hızlı bir biçimde bozulma meydana gelmektedir. Tavuk tüyleri yarı karbonize edileceği için yüksek sıcaklık bölgesindeki değişimler göz önünde bulundurulmamıştır. 5°C/dk. ısıtma hızı ile yapılan TGA eğrisi Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. 5 °C /dk. ısıtma hızı ile yapılan TGA eğrisi

Şekilde gösterildiği gibi eğri, başlangıçtaki düzlük bölgesi, eğimin arttığı bölge ve eğrinin büküldüğü bölge olmak üzere üç farklı bölgeden oluşmaktadır. Grafiklerdeki yüzdece ağırlık (% weight) sıcaklık arttıkça geriye kalan kütle miktarını temsil etmektedir. Fiberin yapısında bulunan suyun bir kısmı ve atmosferik nem 100°C civarında ortalama %6'lık bir kütle kaybı olarak gözlemlenmektedir. Keratin içerisinde güçlü bağlanma bölgeleri tarafından tutulan su, zayıf bağlanma bölgeleri tarafından tutulan su ve zayıf bağlı serbest su olmak üzere, absorbe edilen suyun üç farklı formda bulunduğu varsayılmaktadır [30]. 100°C civarında keratinin yapısındaki suyun büyük bir bölümü hala yapıdan uzaklaşmamaktadır. Senoz ve Wool tavuk tüyüne yaptıkları TGA analizleri sonucunda, 10°C/dk. ısıtma hızı için su adsorbsiyon enerjisini 41,2 kJ/mol, 50°C/dk. ısıtma hızı için 42 kJ/mol buldular. Bu değerler fiziksel soğurum kuvvetleri ile karşılaştırıldığında yüksek bulunmuş ama keratinin esas yapısındaki su molekülünün yaptığı güçlü hidrojen bağlarından dolayı, kabul edilebilirdir [9]. Keratin su moleküllerinin bağlanması için çeşitli yan gruplar bulundurmaktadır.

Tavuk tüyü yan gruplarındaki aminoasitlerin %45'i polar ve hidrofilik yapıda olduğundan, hidrojen bağı yapmaya oldukça müsaittir. Tavuk tüyü fiberleri atmosferik nemden kaynaklanan suyu 100°C civarında yapıdan atıyorken, güçlü bağlanma bölgeleri tarafından tutulan suyun kaybı ancak 150°C civarında mümkün olmaktadır. Keratinin yapısındaki su, keratinin hem amorf hem de kristalin fazını etkilemektedir. Bu yüzden TGA sonuçları bize doğrudan keratinin yapısındaki suyun miktarını söylememektedir. TGA eğrisinde 215-500°C arasında artık kütle miktarında ani bir düşüş meydana gelmektedir. Kütle kaybı hızının maksimum değere ulaştığı bu sıcaklık aralığında fiber ergimesi ya da bozunması meydana geldiği tahmin edilmektedir. Bu durumda esas bozulma 215-500°C arasında gerçekleşmektedir. Senoz ve Wool tavuk tüyüne kütle spektroskopisi ile yaptıkları analizlerde, suyun desorpsiyonundan sonra ilk belirgin piki, ergime bölgesine yakın sıcaklık aralığında gözlemlemiştir (220-250°C) [13]. Senoz ve Wool elde ettikleri spektral verilerde, keratin bazlı biyo malzemeler için en yaygın iyon sinyallerini (34, 48, 64 ve 76) gözlemlediler. Bu pikler sistin çapraz bağlarından gelmektedir. S-S bağları düşük eşik enerjisine sahip olduğundan, düşük sıcaklıklarda bozulmaları beklenir bir durumdur (S-S bağı bozulma enerjisi 214 kJ/mol). Sistin aminoasiti iki sistein kalıntısının S-S bağı ile birleşmesinden oluşur, S-S bağı tüyün kararlılığında büyük öneme sahiptir. Sistin çapraz bağlarının aşama aşama bozulması, proteinin yapısını zayıflatmakta ve proteinin kristalin ergimesini tetiklemektedir. Tavuk tüylerinin ısıtılması yalnızca, bağların kopmasına değil, yeni bağların oluşmasına, çapraz bağ reaksiyonlarına da yol açmaktadır. Arginin ve lizindeki yan zincir fonksiyonel gruplarındaki amin (-NH₂) ile glutamik ve aspartik asitte bulunan karboksil yan grupları (-COOH), H₂O oluşturarak peptit bağları kurar [30-39]. Senoz ve Wool kütle spektroskopisinde aldıkları sinyallere göre, H₂O⁺ emiliminin 200°C altında başladığını ve 225°C'de maksimum düzeye ulaştığını gözlemlemiştir. Yani sistinin bozulmaya uğradığı sıcaklık aralığında çapraz bağlanma reaksiyonu kuvvetlenmektedir. S-S-bağlarının koparılması makro moleküllere ekstra hareket alanı sağlayacağından, daha fazla karboksil ve amin grubu etkileşebilir ve daha fazla amid çapraz bağlanması gerçekleşebilir. Bu sebepten tüylerin 200-225°C arasında piroliz edilmeleri, onların ısıl bozulma davranışlarını oldukça etkiler ve TGA analizi sonucunda, bir

çok sayıda farklı pik yerine, fiber tek büyük bir makromolekül gibi davranır ve tek aşamalı bozulmaya uğrar [9].

Şekil 3.1’de görüldüğü üzere tek aşamalı bozulma eğrisi S şeklindedir ve S şeklindeki eğrinin orta noktası bize karbonizasyon sonrasında (yarı piroliz) artık miktarın %58-60 civarında olması gerektiğini söylemektedir.

Çizelge 3.1’de Tavuk tüylerinin, 650°C’ye 4 farklı ısıtma hızı ile ısıtılmaları sonucu oluşturulan TGA sonuçları listelenmektedir.

Çizelge 3.1. Tavuk tüylerine, farklı ısıtma hızları ile uygulanan, TGA sonucunda, elde edilen artık kütle miktarları

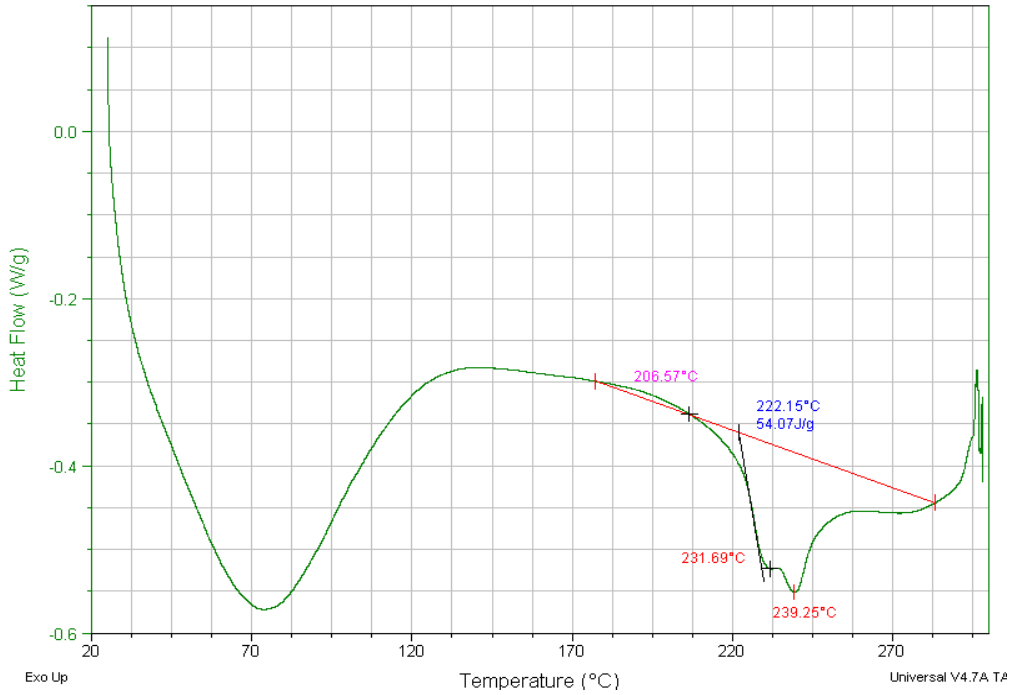
Yarı karbonizasyon sonrası beklenen artık kütle miktarı	5°C/dk.	10°C/dk.	20°C/dk.	50°C/dk.
	% 63	% 63	% 65	% 68

TGA analizlerinde ısıtma hızının artırılması iki şeyi etkilemiştir. Isıtma hızı arttıkça, malzeme istenilen sıcaklığa daha kısa sürede ulaşacağından, ısının iletimi gecikir ve termal bozulma gecikir. Bu yüzden tavuk tüyü pik sıcaklıkları ötelenmiş ve artık kütle miktarı artmıştır. Isıtma hızının artırılmasının TGA sonucunda etkilediği bir diğer şey, yüksek ısıtma hızlarında pikler daha kolay ayırt edilebilmiştir.

3.1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Tavuk tüyü fiberlerinin omurgası alfa heliks keratinden oluşmaktadır. Beta tabakalı keratin yapıları da alfa heliks yapıların arasındaki boşlukları doldurmaktadır. Alfa heliks kristalin kısımlar ve amorf matristen oluşan keratin, biyolojik bir fiber takviyeli kompozit malzeme gibi düşünülebilir. Başarılı bir tavuk tüyü karbonizasyonu için, tüyün fiber yapısının korunarak, maksimum karbon elde etme işlemi gerçekleştirilmelidir. Tüyler ergime sıcaklıklarının altında bir sıcaklıkta, izotermal olarak bekletildiklerinde, fiber yapıları bozulmadan daha

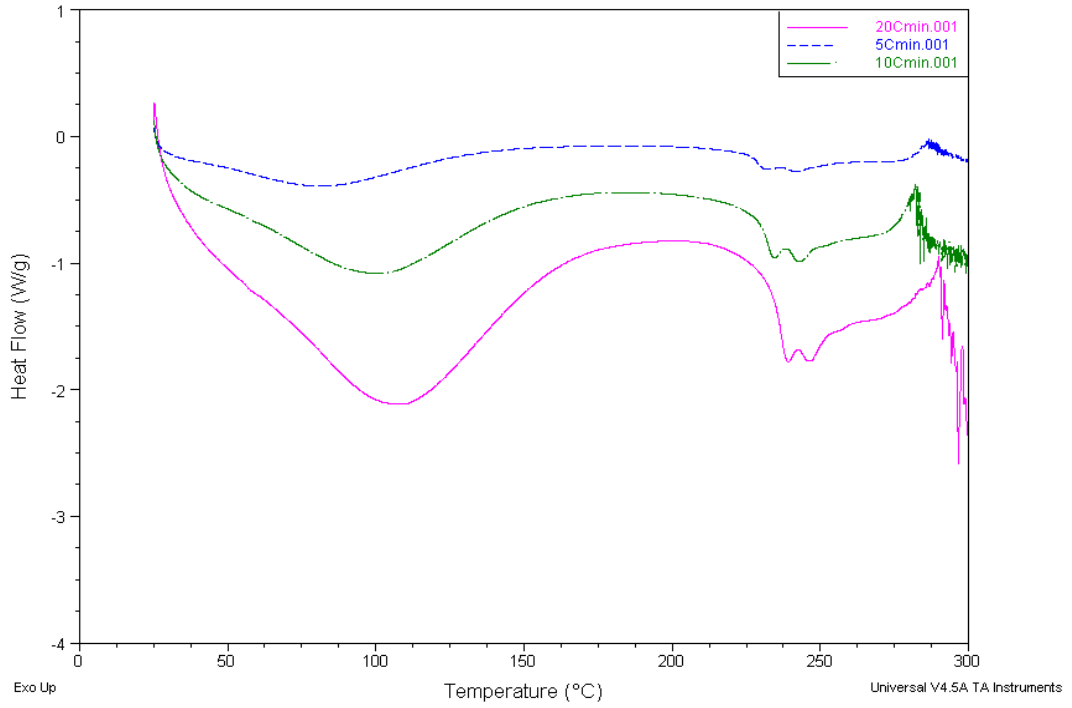
stabil hale gelmektedir [13]. Çünkü, ergime sıcaklığına ulaşıldığında keratinin yapısında bulunan α -heliks ve β -tabaka ikincil yapıları arasındaki bağlar hareketlenmekte ve amin-karboksil yan zincir gruplarının atomik seviyede çapraz bağlanma reaksiyonları oluşmaktadır. Farklı alfa heliks ve kristalin beta tabakalarının birbirine bağlanmaya başlaması ile amorf protein matris ve onun en aktif yan fonksiyonel grupları kompleks bir ağısı yapı oluşturmaktadır. Bu sebepten karbonizasyon sıcaklığını belirleyen en önemli faktör tüylerin ergime sıcaklığıdır. Tüylerin ergime sıcaklığı DSC ile analiz edilmiştir. Şekil 3.2’de 5°C/dk ısıtma hızı ile yapılan DSC sonucu gösterilmektedir.



Şekil 3.2. 5 °C /dk. ısıtma hızı ile yapılan DSC eğrisi

DSC eğrisinde görüldüğü üzere, 80°C civarında oluşan endotermik pik atmosferik nem ve keratinin yapısında bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Buharlaşma endoterminin geniş olmasının sebebi, su moleküllerinin protein matrise bağlanma enerjilerinin geniş bir aralıkta olmasından kaynaklanmaktadır [9]. Suyun desorpsiyonu konusu, TGA başlığı

altında detaylı bir biçimde açıklanmıştır. Keratin fiberlerin yan gruplarında bulunan aminoasitlerin yaklaşık yarısı hidrofilik yapıda olduğundan, bu aminoasitler su molekülleri ile hidrojen bağı yapmaya oldukça müsaittir. Keratinin güçlü bağlanma bölgeleri tarafından tutulan suyun kaybı izotermal bir işlem sonucunda, ancak 150°C civarında mümkün olmaktadır. Bu sebepten, keratinin yapısındaki suyun uzaklaşması DSC analizi sonucunda gözlemlenememiştir. Cao insan saçı için yaptığı DSC analizleri sonucunda, 230-255°C arasında, iki endotermik pik gözlemlemiştir. Düşük sıcaklıkta gözlemlenen endotermik pik, heliks yapının (mikrofilin) ergimesi ile ilişkilendirilirken, ikinci endotermik pik, sistinin (matrisin), bozulması ile ilişkilendirilmektedir [33]. DSC eğrisinde gözlemlenen ilk endoterm, alfa heliks yapının geri dönüştürülemez kristalin ergimesi ile 230°C civarında yaşanmaktadır. Ergimenin başladığı sıcaklık 205°C, ergime başlangıç sıcaklığı 222°C, ergime pik sıcaklığı 231°C ve bozulma pik sıcaklığı 239°C'dir. 300°C'ye kadar yapılan DSC sonuçlarında 270°C'den sonra yaşanan dalgalanmalar, keratinin hızlı bir biçimde bozulmasından kaynaklanmaktadır. Tavuk tüyü protein yapısının, kompleks doğası sebebiyle, yüksek sıcaklıklarda çok fazla sayıda bozulma ve yeniden düzenlenme reaksiyonu meydana gelmektedir. Bu değişik ve çok sayıda reaksiyonun oluşmasının sebebi ise, serin (hidroksil), pirolin (nonpolar karbon), sistein (tiyol), glutamik asit (karboksil) ve arginin (amin) gibi farklı aminoasitlerin farklı yan zincir grupları bulundurmalarıdır [34-35]. Piroliz sıcaklık ya da zamanındaki ufak bir oynama bile, nihai üründe fark edilebilir bir değişim yaratır. Bu yüzden piroliz parametreleri hassas olarak düzenlenmelidir. Tavuk tüylerinin ergime özelliklerinin farklı ısıtma hızlarında nasıl değiştiğini görmek için yapılan DSC diyagramları Şekil 3.3' de verilmektedir.

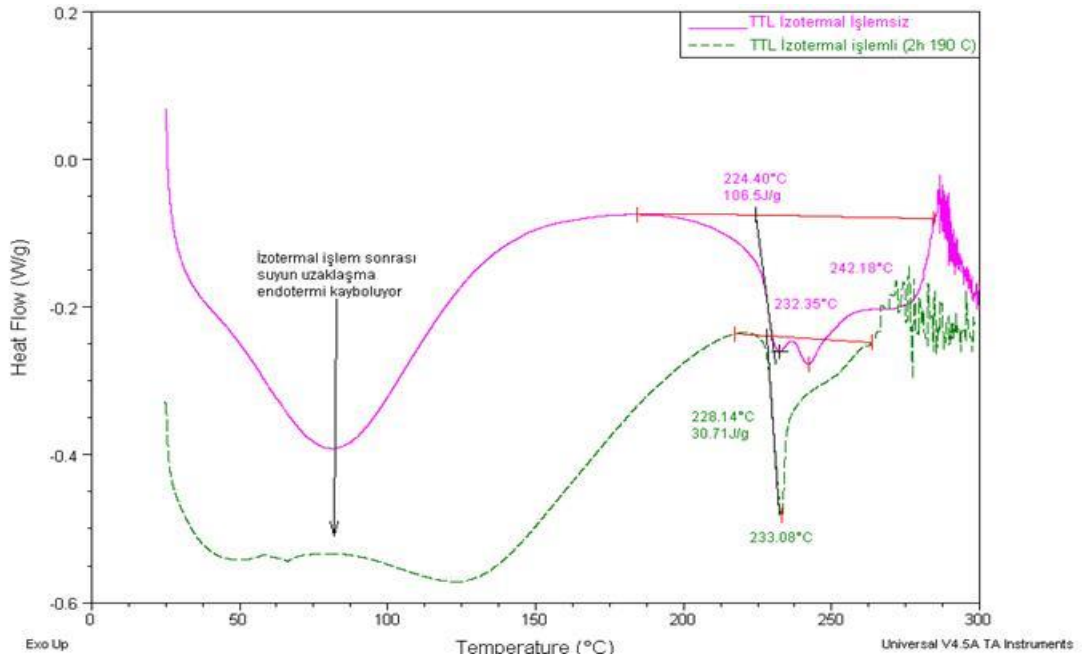


Şekil 3.3. Tavuk tüyüne ait standart DSC eğrileri (5°C/dk. 10°C/dk. ve 20°C/dk.)

DSC’ de ısıtma hızı 5°C/dk. ’dan 20°C/dk. ’ya çıkarıldığında, tavuk tüyü erime başlangıç 226°C’den 233°C’ye ötelenmiştir. Erime termodinamik bir olay olduğundan, ısıtma hızından bağımsız olmalıdır. Isıtma hızının değişmesiyle erime başlangıç değerlerinin değişmesi, bu sıcaklıklarda malzemenin yalnızca erimediği, bozulma gibi kinetik bir değişime de maruz kaldığının göstergesidir. Tavuk tüyü numunelerine her üç ısıtma hızı ile yapılan DSC grafiklerinin tümünde erime bölgesinde iki endotermik pik gözlemlenmektedir. Cao’ nun 1999 yılında saf su ve silikon yağını insan saçı için iki ayrı ısıtma ortamı olarak kullandığı çalışmada, saf su içerisinde bulunan insan saçı DSC sonucu ile silikon yağı içerisinde bulunan insan saçı DSC sonucu karşılaştırılmıştır [36]. Silikon yağının bozulma olayını daha yüksek bir sıcaklığa öteleyerek erime ve bozulma endotermiklerinin daha kolay ayrılmasını sağladığı, saf suyun ise bozulma olayını daha düşük bir sıcaklığa taşıyarak, bu iki endotermik örtüşmesine sebep olduğu gözlemlenmiştir [33]. Erime bölgesindeki ikili endotermiklerin ilki alfa heliks yapının erimesi, ikincisi ise sistin bozunması ile ilişkilendirilmektedir.

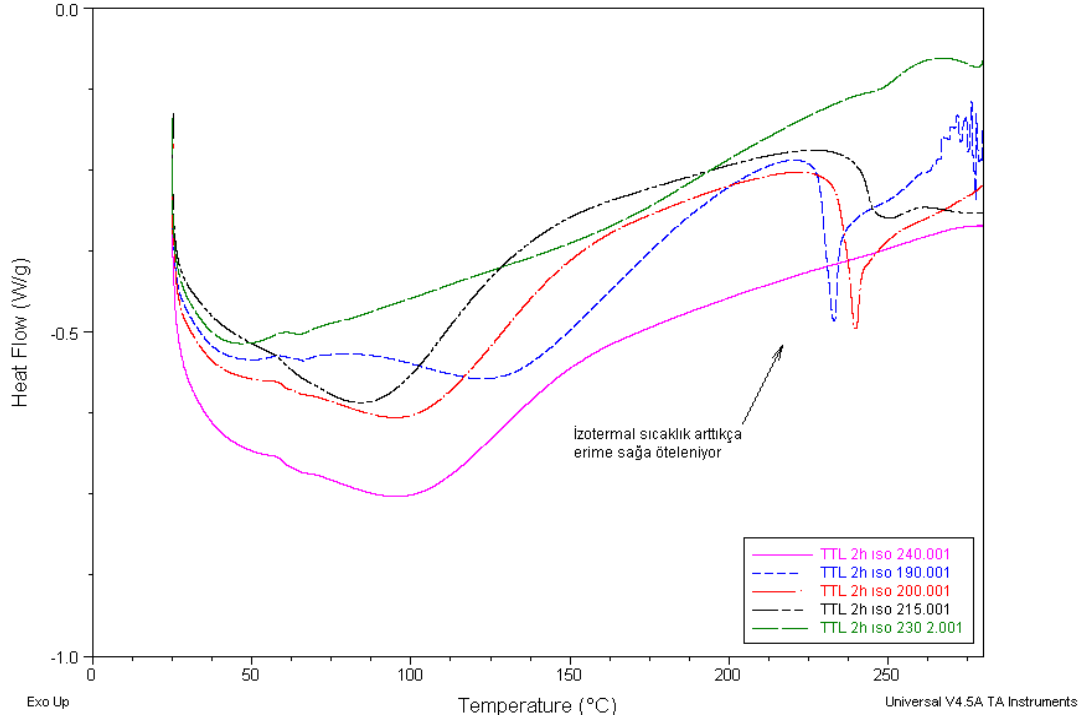
3.1.3. Yarı-Karbonizasyon

Protein esaslı malzemeler için çapraz bağlanma mekanizması son ürünün özelliklerinde önemli rol oynar. Karbonizasyon sırasında tüylerin, ergime gözlenmeden, lifli yapısı korunarak bozulması istenmektedir. Yapılan termal analiz çalışmaları sonucunda istenen bozulma kinetiğinin dakikada 5°C'lik ısıtma hızında gerçekleştiği gözlenmiş ve karbonizasyon denemeleri için seçilen sıcaklık değerlerinde ergime olayının başlangıç, boyun verme ve pik sıcaklıkları esas alınmıştır. Tavuk tüyünün tek aşamalı karbonizasyon sıcaklığının optimizasyonu için, erime sıcaklığı bölgesinde belirlenen 5 farklı sıcaklığa (190, 200, 215, 230, 240°C) 5°C/dk. ısıtma hızı ile ısıtılan tavuk tüylerinin her biri ayrı ayrı 5°C/dk. ısıtma hızı ile 300 °C'ye ısıtılarak izotermal işlem ile tüylerin erimeleri ilişkilendirilmiş ve tüylerin erimesinin ısı geçmişi bağıllığı gösterilmiştir. Şekil 3.4'de 190°C'de 2 saat bekletilen kahverengi tüyde meydana gelen değişiklikler gösterilmektedir. Isıl işlem sonrası, yapıdaki su azaldığından, suyun uzaklaşma endotermi azalmaktadır. Ayrıca ısıl işlem öncesi çift erime piki gözlemlenirken, ısıl işlem sonrası bu pikler üst üste gelmektedir.



Şekil 3.4. Tavuk tüyüne ısıl işlemin etkisi (190°C'de 2 saat)

Farklı sıcaklıklarda izotermal işleme maruz bırakılan tavuk tüylerinin her biri ayrı ayrı 5°C/dk. ısıtma hızı ile 300 °C'ye ısıtılarak oluşturulan eğriler Şekil 3.5'de gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Tavuk tüyüne ısıtma işleminin etkisi

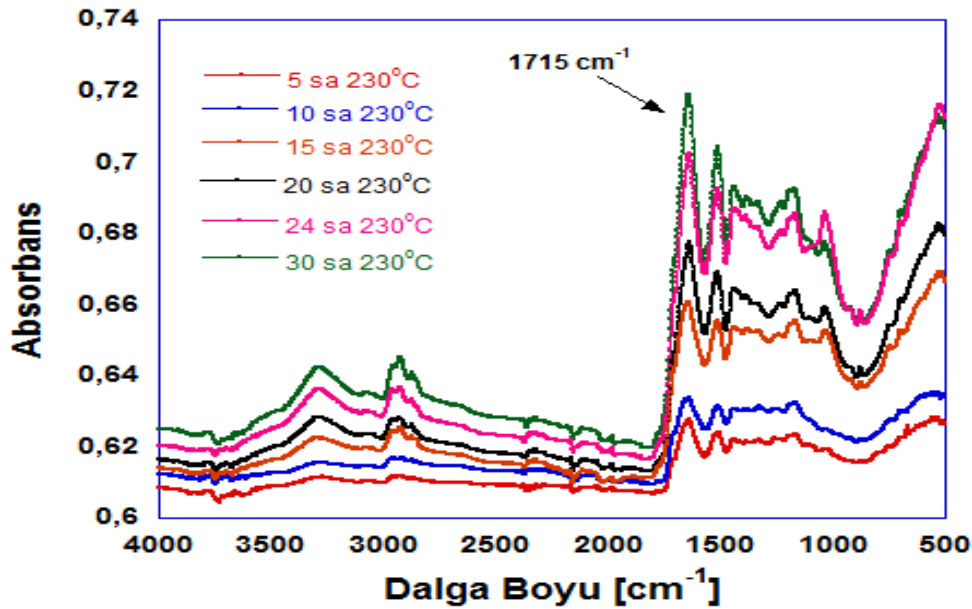
Kristalin erimeye eşlik eden bozulma, bağların kırılması veya çapraz bağlanma reaksiyonları erimeyi termal geçmişe bağımlı bir prosese dönüştürebilmektedir. Erime sıcaklığının altında yapılan ısıtma işlemlerinin tüylerin tamamında erime bölgesini etkilediği görülmüştür. Tüylerin izotermal olarak bekletildiği sıcaklık arttıkça, erime sıcaklığının sağa ötelenişi ve erime endoterminin küçüldüğü gözlemlenmiştir. Bu durumda, bu mekanizmanın amin karboksil yan gruplarının reaksiyonu ile protein matrisin çapraz bağlanması olabileceği yorumu yapılabilir. 190-200-215°C'de izotermal bekletilen tüylerin 300°C'ye ısıtılma eğrilerinde görüldüğü üzere, erime endoterminin azalmış ve ötelenmiş ancak kaybolmamıştır. 230-240°C'de izotermal bekletilen tüylerin 300°C'ye ısıtılmasıyla oluşan eğride herhangi bir erime endoterminin görülmemektedir. Bu durumda, 190-200-215°C'de α -heliks ve β -tabaka ikincil yapıları arasında hala hareketlenmeyen bağların bulunduğu ve amin-karboksil yan

zincir grupları arasındaki reaksiyonun tamamen gerçekleşmediği yorumu yapılabilir. 190-200-215°C tavuk tüyü karbonizasyonu için uygun bulunmamıştır.

230 ve 240 °C’de bekletilen tüylerin SEM görüntülerine bakılarak uygun karbonizasyon sıcaklığı 230 °C olarak tayin edilmiştir. Tüylerin belirlenen karbonizasyon sıcaklık değerinde optimum bekleme sürelerinin belirlenebilmesi için, 230°C ‘de süre denemeleri yapılmıştır. 230°C’de sırasıyla, 5 saat, 10 saat, 15 saat, 20 saat, 24 saat ve 30 saat bekletilen tüylerin, fiber yapılarının nasıl değiştiğine SEM ve FTIR sonuçlarına göre karar verilmiştir.

3.1.4. Fourier Dönüştümlü Kızıl Ötesi Işın Spektrometresi

Farklı saatlerde ısıtılma tabi tutulmuş tavuk tüylerinin kimyasal yapısı Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 3.6. Farklı sürelerde ısıtılma tabi tutulmuş tavuk tüyü FTIR sonuçları

Şekil 3.6’da 230°C’de N₂ ortamında, sırasıyla 5, 10, 15, 20, 24 ve 30 saat bekletilmiş tüylerin FTIR sonuçları gösterilmektedir.

İşlenmemiş tavuk tüyü lifleri FTIR'ı incelendiğinde, 1650 cm^{-1} dalga sayısında yapıdaki amid grubundan kaynaklı C=O bağı esnemesi, 1550 cm^{-1} dalga sayısında N-H bağı esnemesi, 1200-1300 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ise protein yapısından kaynaklı N-H eğilmesi, C-C esnemesi ve C=O eğilmesi bantı görülmektedir. Yan zincirlerde gerçekleşen karakteristik N-H ve O-H titreşim hareketleri FTIR sonuçlarına sırasıyla 3100 ve 3075 cm^{-1} dalga sayılarında görülen geniş pikler olarak yansımıştır. 700-800 cm^{-1} de görülen geniş bant ise protein içindeki sistin amino asidini oluşturan iki sistein molekülünü birbirine bağlayan kovalent karakterli S-S bağı temsil etmektedir.

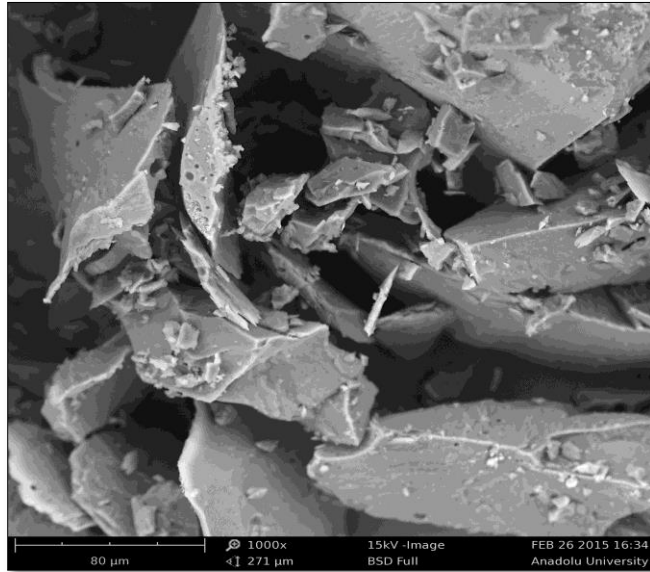
Yarı karbonize olmuş tavuk tüyü lifleri, 3500-3800 cm^{-1} dalga sayısında yan zincirlerde oluşan ilave N-H esneme titreşimi görülmektedir. 3000-2800 cm^{-1} de görülmesi gereken C-H esneme titreşimleri, karbonizasyon sırasında izotermal sürecin uzun olmasından kaynaklı olarak hidrojen bağlarının kırılmış olması nedeniyle pik olarak gözükmemiştir. Bunun yerine N-H esnemesi ve aromatik yan zincirlerden kaynaklanan piklerin arasında kalarak piklerin genişlemesine neden olmuştur. 2300- 2400 cm^{-1} dalga sayıları arasında görülen piklerin şiddetleri S-H, N-H ve OH esnemelerinden kaynaklı olarak artmıştır. 2300- 2200 cm^{-1} dalga sayıları arasında görülen düşük şiddetli pik β -keratin yapısı içindeki nitril gruplarındaki (R-C $\equiv$ N) üçlü bağ oluşumunu göstermektedir. 1630 cm^{-1} de C=C pikinin şiddetinde artış görülmektedir. İşlenmemiş tavuk tüyünde 1545 cm^{-1} de görülen C-N ve N-H esnemesi piki, Amide II (β -sheet keratin yapısı) bandındaki titreşimlerin azalması nedeniyle karbonizasyon sonrasında görülmemektedir. 1510- 1520 cm^{-1} dalgasayıları arasında oluşan pik aminoasit yapısındaki aromatik halka yapısında oluşan N-N çift bağı temsil etmektedir. 1020- 1450 cm^{-1} dalgasayıları arasında görülen pikler aynı bantta görülebileceği olasılıklarından dolayı C-N esnemesi, N-H eğilmesi ve C-C esnemesi olarak düşünülebilir. 750- 850 cm^{-1} dalgasayıları arasında ise C-S esneme titreşimleri görülmektedir.

Kısmi oksidasyon sonrasında bazı karbonların zamanla karboksilik asite dönüşmesi ile 1715 cm^{-1} dalga sayısında görülen, karboksilik asitten gelen C=O titreşim bantı ilişkilendirilmektedir. Tavuk tüylerinin ısıtma işlemi zamanı arttıkça, 1715 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik şiddeti de artmaktadır. 230°C'de 24 saat ve 30 saat bekletilen tavuk tüyü lifleri 1715 cm^{-1} dalga sayısında en yüksek pik

şiddetine sahiptir ve pik şiddetleri birbirine oldukça yakındır. Bu durumda tavuk tüylerinin yarı pirolize edilmeleri için 230°C’de 24 saat bekletilmelerine karar verilmiştir.

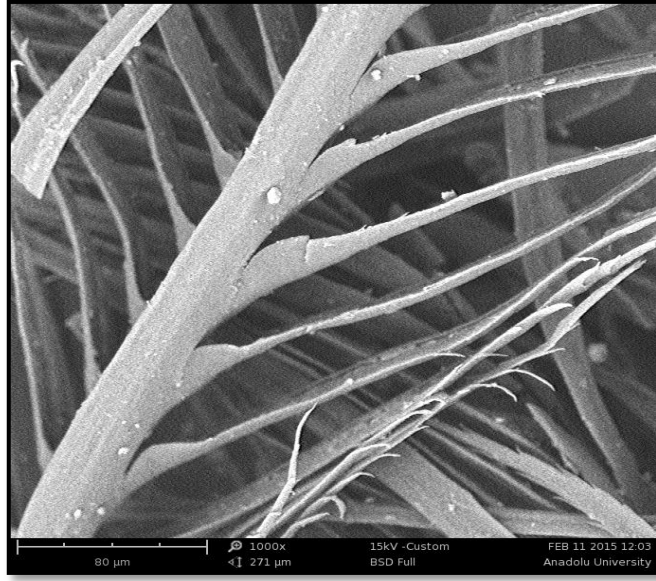
3.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu

Tavuk tüyü liflerinin karbonizasyon sırasında gösterdiği morfolojik değişimler taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Karbonizasyon işlemi sonrasında tüylerin fiber yapılarını korumaları beklenmektedir. Bu amaçla karbonizasyon denemeleri sonrasında ısıtma rejimlerinin uygunluğu incelenirken SEM görüntüleri de göz önünde bulundurulmuştur. Şekil 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 ve 3.12 sırasıyla, 240 °C’de 5 saat, 230°C’ de 5, 10, 15, 20, 24 ve 24 saat bekletilen tavuk tüylerinin SEM görüntülerini göstermektedir.



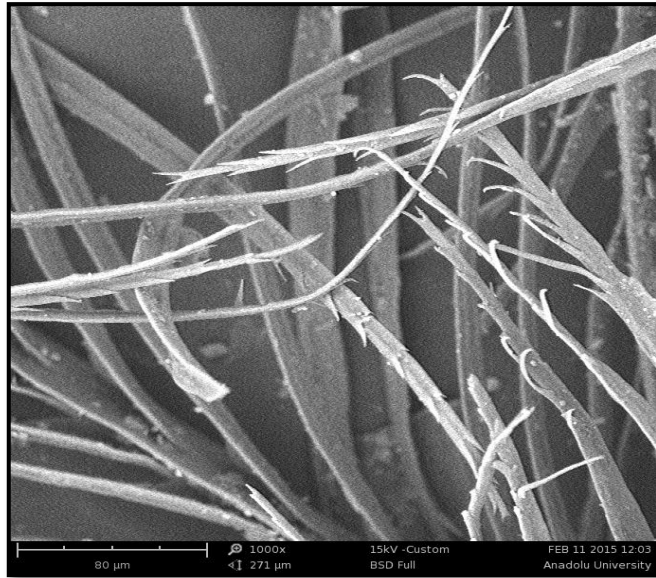
Şekil 3.7. 240°C’de 5 saat bekletilmiş tavuk tüyünün 1000X büyütmedeki görüntüsü

Şekil 3.7’da 240°C’ de 5 saat bekletilen tavuk tüyüne ait 1000X büyütmedeki elektron mikroskobu görüntüsü görülmektedir. Bu deneme sonrası görüntülerde barb ve barbüllerin eridiği, bu sıcaklığın karbonizasyon için uygun olmadığı görülmektedir.



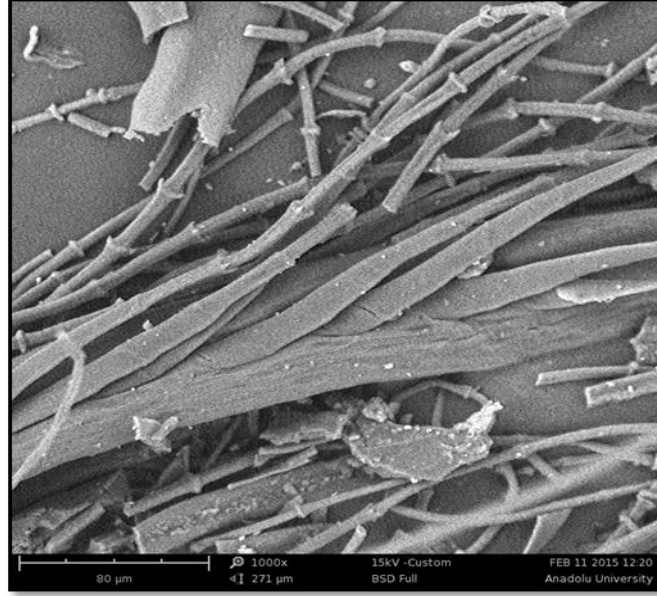
Şekil 3.8. 230°C’de 5 saat bekletilmiş tavuk tüyünün 1000X büyütmedeki görüntüsü

Şekil 3.8’de 230°C’ de 5 saat bekletilen tavuk tüyüne ait 1000X büyütmedeki elektron mikroskobu görüntüsü görülmektedir. Bu deneme sonrası görüntülerde barb ve barbüllerin işlenmemiş tavuk tüyünde olduğu gibi, korunduğu görülmektedir.



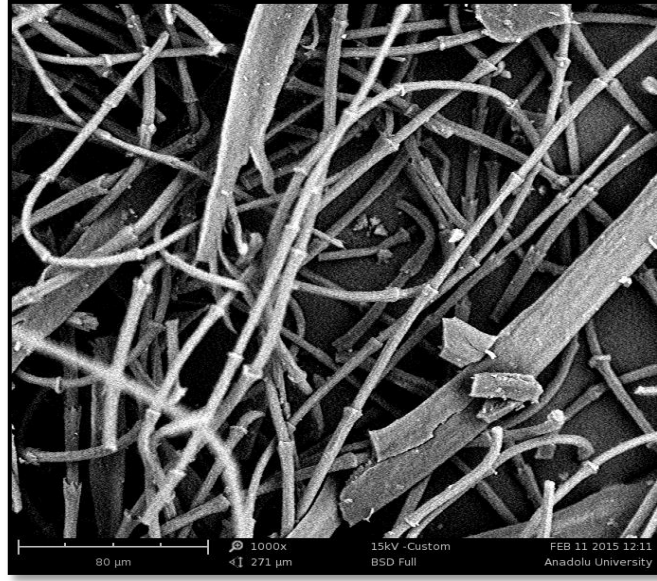
Şekil 3.9. 230°C’de 10 saat bekletilmiş tavuk tüyünün 1000X büyütmedeki görüntüsü

Şekil 3.9'da 230°C' de 10 saat bekletilen tavuk tüyüne ait 1000X büyütmedeki elektron mikroskobu görüntüsü görülmektedir. Bu deneme sonrası tüyler fiziksel bir modifikasyona uğramaya başlamıştır. Tavuk tüyü barbülleri azalmış ve küçülmüş ancak yok olmamıştır.



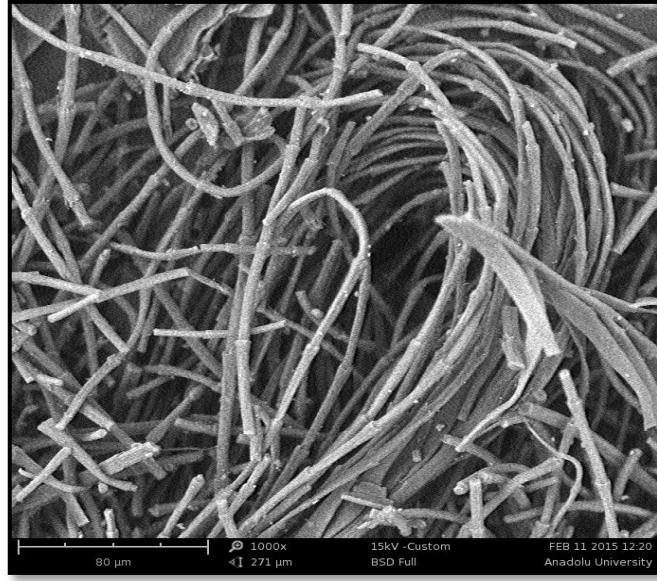
Şekil 3.10. 230°C'de 15 saat bekletilmiş tavuk tüyünün 1000X büyütmedeki görüntüsü

Şekil 3.10'da 230°C' de 15 saat bekletilen tavuk tüyüne ait 1000X büyütmedeki elektron mikroskobu görüntüsü görülmektedir. Bu deneme sonrası tüylerin bir kısmı tamamen fiberik bir yapıya sahip olurken, bir kısmında fiberlerin sınırları kolaylıkla ayırt edilememektedir.



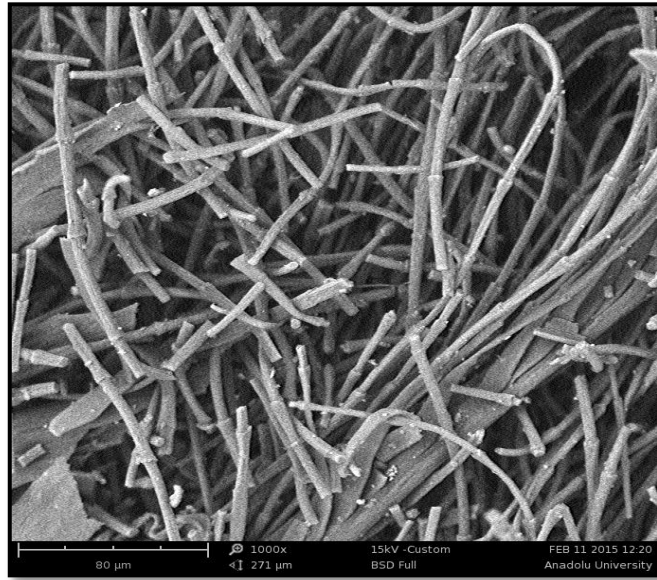
Şekil 3.11. 230°C’de 20 saat bekletilmiş tavuk tüyünün 1000X büyütmedeki görüntüsü

Şekil 3.11’de 230°C’ de 20 saat bekletilen tavuk tüyüne ait 1000X büyütmedeki elektron mikroskobu görüntüsü görülmektedir. Bu deneme sonrası tüyler tamamen fiberik bir yapıya sahip olmaya başlamıştır, izotermal sürenin uzaması fiber yapının oluşmasını tetiklemektedir. Ancak fiber olamamış tüyler hala yapıda görülmektedir.



Şekil 3.12 230°C’de 24 saat bekletilmiş tavuk tüyünün 1000X büyütmedeki görüntüsü

Şekil 3.12’de 230°C’ de 24 saat bekletilen tavuk tüyüne ait 1000X büyütmedeki elektron mikroskobu görüntüsü görülmektedir. 24 saat sonunda tüyler tamamen birbirinden bağımsız bir forma bürünmüş ve demet haline gelmiş fiber görüntüleri yok olmuştur.



Şekil 3.13 230°C’de 30 saat bekletilmiş tavuk tüyünün 1000X büyütmedeki görüntüsü

Şekil 3.13’de 230°C’ de 30 saat bekletilen tavuk tüyüne ait 1000X büyütmedeki elektron mikroskobu görüntüsü görülmektedir. Bu deneme sonrası tüylerin görüntüsü 230°C’ de 30 saat bekletilen tavuk tüyü görüntüsünden ayırt edilememektedir. Sonuç olarak 230°C’ de 24 saat ve üstü sürelerde bekletilen tüylerin, moleküller arası muhtemel çapraz bağlanmadan dolayı fiberik yapıları kararlı hale gelmektedir. Bu durumda, tüylerin 230°C’ de 24 saat bekletilmesine karar verilmiştir. Tavuk tüylerinin karbonizasyon öncesi ve sonrası durumları Şekil 3.14’de gösterilmiştir.

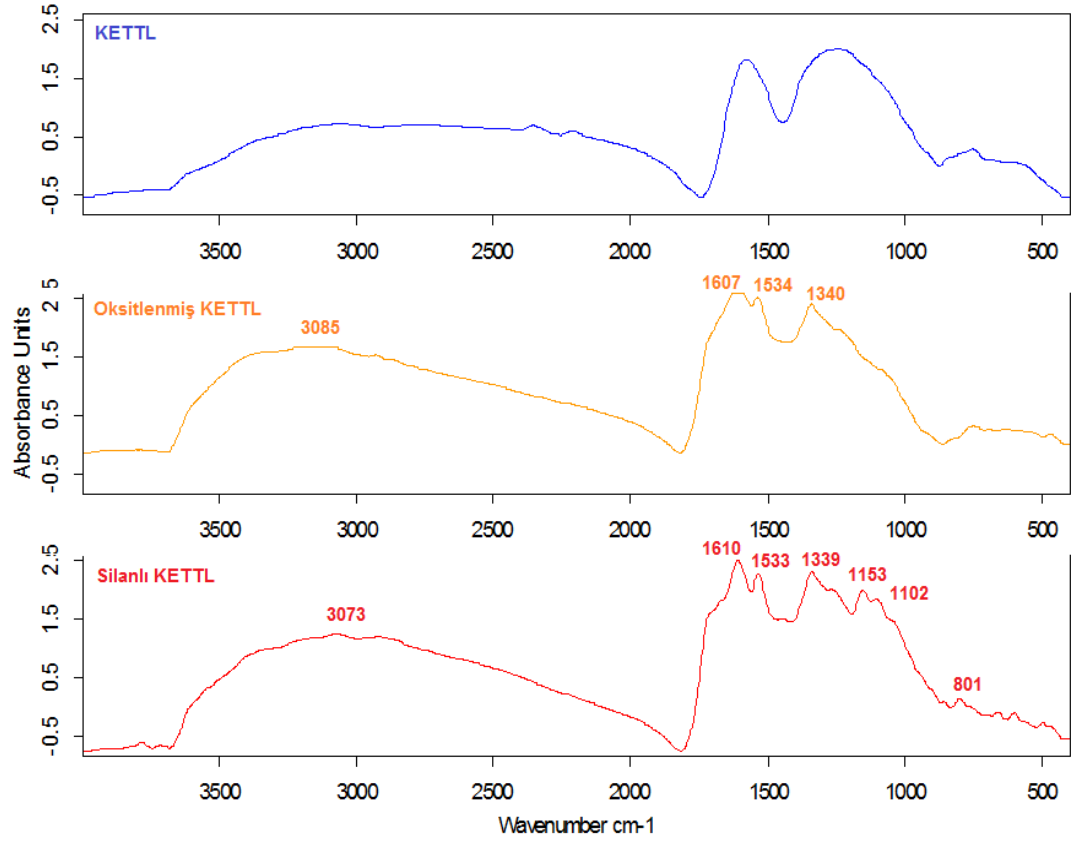


Şekil 3.14. Karbonizasyondan önce ve sonra Tavuk Tüyleri

3.2. Karbonize Edilmiş Tavuk Tüyü Lifi Modifiyeli Epoksi Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

3.2.1. Yüzey Modifikasyonu

Bu çalışmada KETTL yüzeyleri daha hidrofobik yapmak için, KETTL önce oksidasyon işlemine tabi tutulmuş daha sonra KETTL yüzeyleri 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) silanı kullanılarak modifiye edilmiştir. Şekil 42’de verilen, oksitlenmiş ve hiç işlem görmemiş KETTL’ ye ait FTIR sonuçlarına göre, 1534 ve 1607 cm^{-1} bant aralığında karboksil grubundan gelen C=C ve C=O çift bağlarının esnemesi oksidasyon reaksiyonu sonrası, KETTL yüzeyinde karboksil asit fonksiyonel gruplarının oluştuğunu göstermektedir [37,38,39] Oksitlenmiş KETTL için, 3085 cm^{-1} dalga sayısındaki OH esnemesi şiddetinin artması oksidasyona uğramış KETTL yüzeyinde daha fazla OH grubu olduğuna işaret etmektedir. Silanlanmış KETTL için, yüzeye bağlanan APTS silanı amin gruplarından kaynaklı N-H bağı titreşimi, 3000 ve 3100 cm^{-1} bant aralığında görülen pikin daha geniş ve daha belirgin olmasına yol açmaktadır. Buna ek olarak, silan ajanının yüzeye bağlanması ile ilişkili, 801 cm^{-1} dalga sayısında Si-OH titreşimleri görülmektedir [40-44].

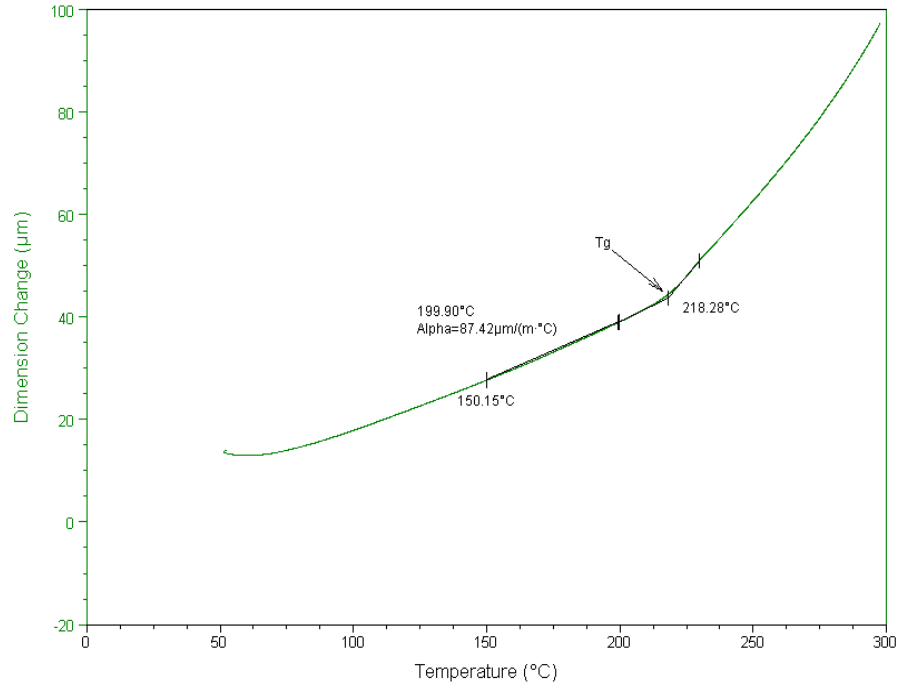


Şekil 3.15. Oksitlenmiş, silanlanmış ve hiç işlem görmemiş KETTL' ye uygulanmış FTIR spektrumları

3.2.2. Termal Mekanik Analiz (TMA)

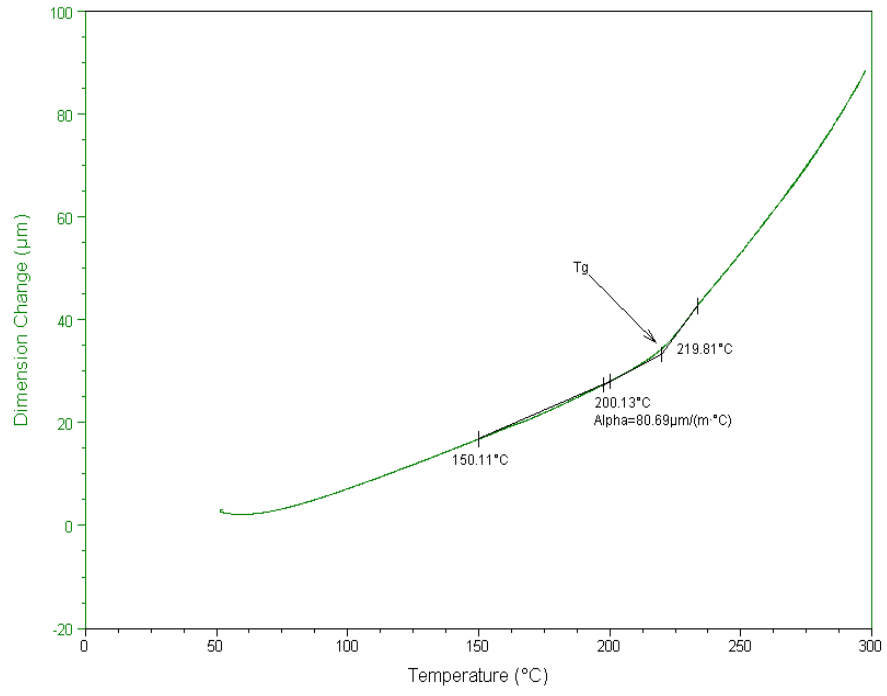
TMA'da ısıtma-soğutma-ısıtma çevrimleri sayesinde, malzemede camsı geçiş sıcaklığı bölgesinde eş zamanlı yaşanan büzüşme ve genleşme olaylarının sırasıyla ilk ısıtma boyutsal değişim eğrisi ve ikinci ısıtma boyutsal değişim eğrisinde gözlemlenmesini sağlamaktadır. Malzemelerde, camsı geçiş sıcaklığı sırasında yaşanan entalpik rahatlama, boyutsal büzüşmeye yol açmakta ve bu fiziksel değişim malzemenin ilk ısıtma eğrisinde gözlemlenmektedir. Malzemenin camsı geçiş sıcaklığı, lineer genleşmesi ve ısı genleşme katsayısı ise ikinci ısıtma eğrisinde gözlemlenmektedir.

Epoksi reçineler Tg bölgesinde genleşme hızlarında artış gösterdiklerinden, sıcaklık artışına bağlı boyutsal değişim grafiklerinde Tg bölgesine gelindiğinde boyun vermektedir. TMA, çapraz bağlı ve dolgulu polimer malzemelerde Tg karakterizasyonu için DSC'ye göre daha hassas bir metot olarak kabul edilmektedir. Şekil 3.16'da neat RTM6 epoksisine ait TMA eğrisi gösterilmektedir.

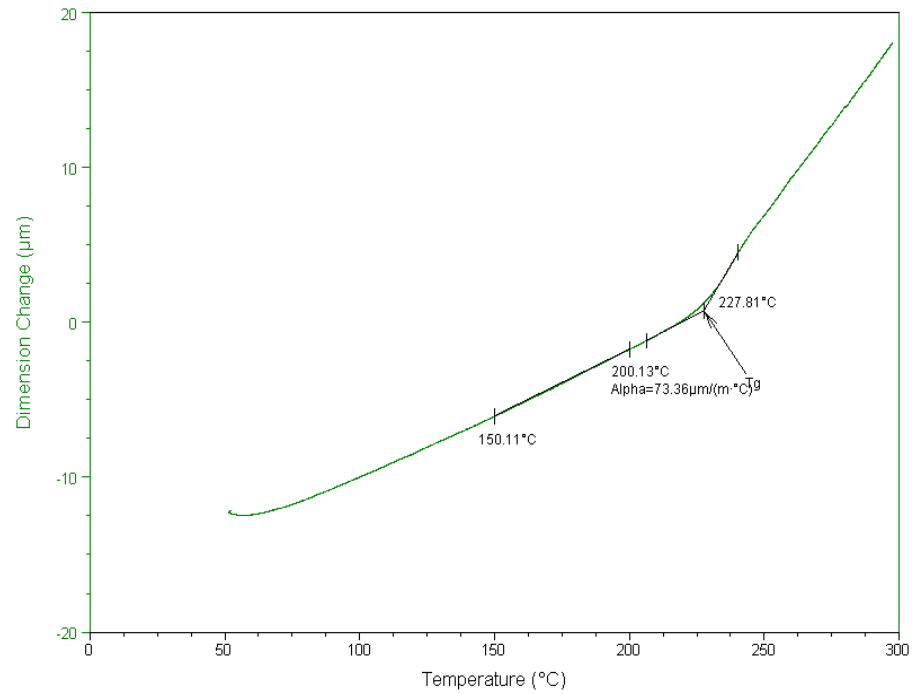


Şekil 3.16. Neat epoksi TMA eğrisi

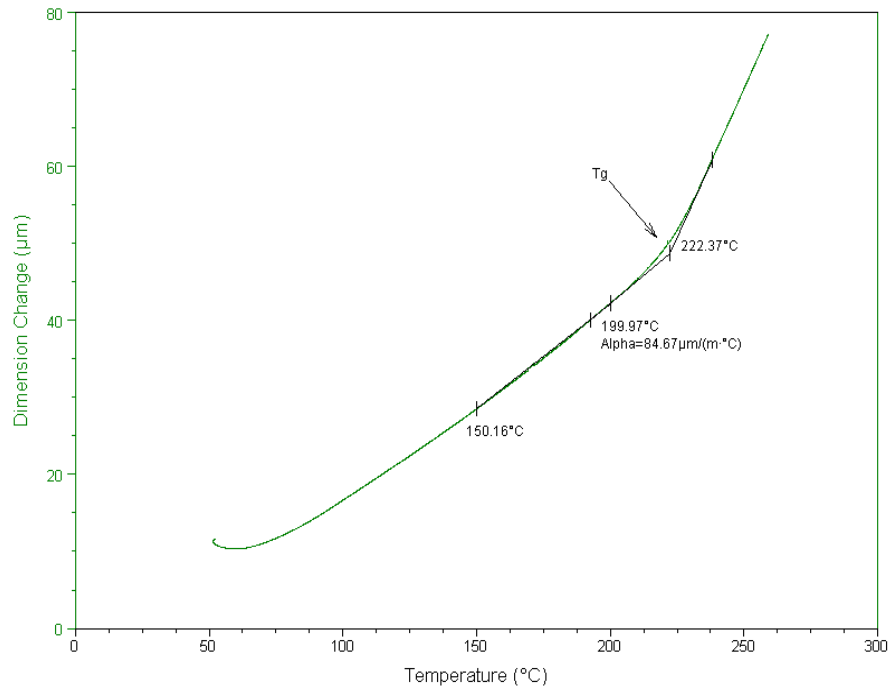
Şekil 3.17, 3.18 ve 3.19'da sırasıyla %0.3, %0.5 ve %1 silansız KETTL katkılı RTM6 epoksilerine ait TMA eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 3.17. Silansız %0.3 katkılı epoksi TMA eğrisi



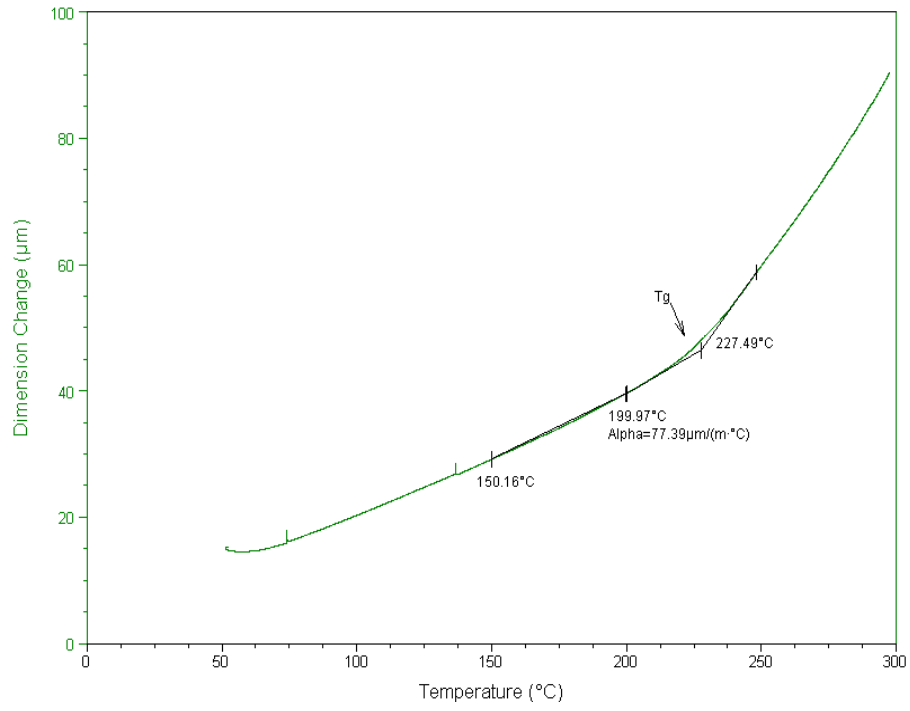
Şekil 3.18. Silansız %0.5 katkılı epoksi TMA eğrisi



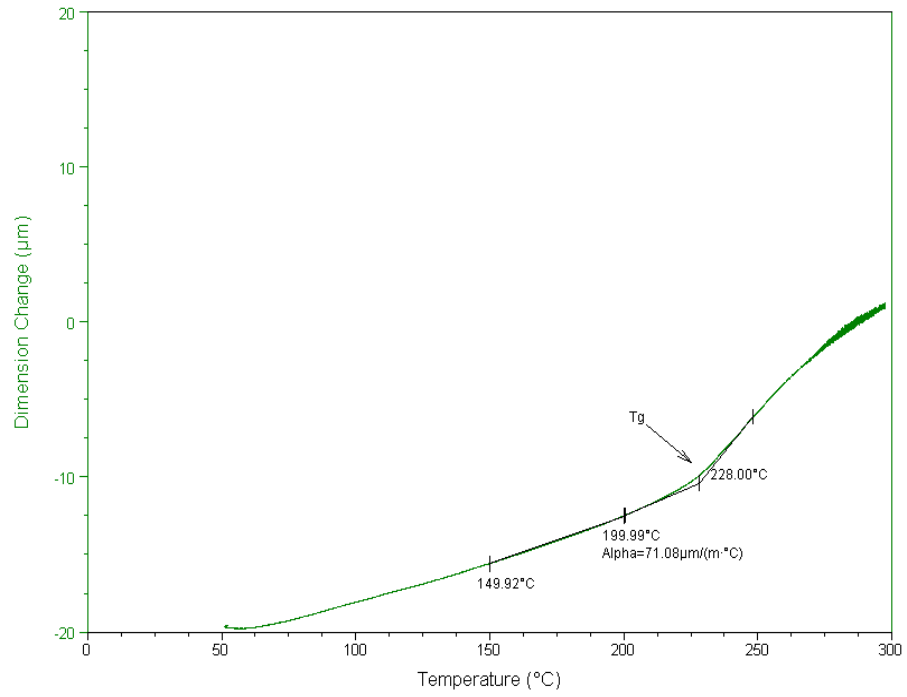
Şekil 3.19. Silansız %1 katkılı epoksi TMA eğrisi

Şekillerde görüldüğü üzere, %0.3 silansız KETTL katkısından sonra malzemede, ısı genleşme değerinde ufak bir düşüş yaşanırken, camsı geçiş sıcaklığı kayda değer bir değişim göstermemektedir. %0.5 silansız KETTL katkısı camsı geçiş sıcaklığını artırmış, ısı genleşme katsayısını düşürmüştür. %1 silansız KETTL katkısından sonra camsı geçiş sıcaklığı çok az bir artış gösterirken, ısı genleşme katsayısında kayda değer bir farklılık yaşanmamıştır.

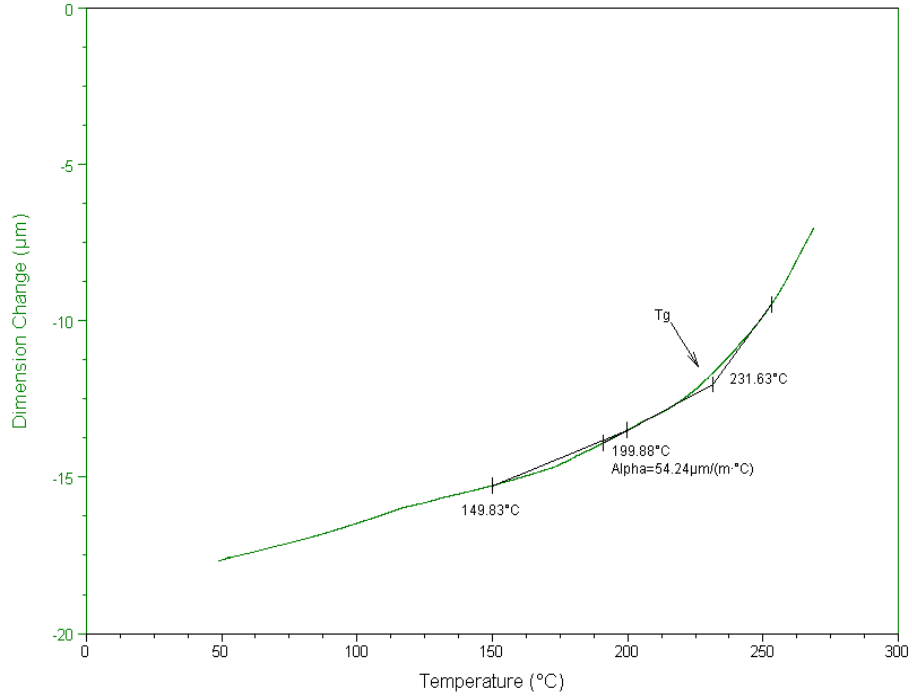
Şekil 3.20, 3.21 ve 3.22’de sırasıyla %0,3 %0,5 ve %1 silanlı KETTL katkılı kompozitlerin TMA eğrilerini göstermektedir.



Şekil 3.20. Silanlı %0.3 katkılı epoksi TMA eğrisi



Şekil 3.21. Silanlı %0.5 katkılı epoksi TMA eğrisi



Şekil 3.22. Silanlı %1 katkılı epoksi TMA eğrisi

Şekillerde de görüldüğü üzere, %0.3 silanlı KETTL katkısından sonra malzemede, ısı genleşme değerinde ufak bir düşüş yaşanırken, camsı geçiş sıcaklığında da ufak bir artış meydana gelmektedir. %0.5 silanlı KETTL katkısı camsı geçiş sıcaklığını artırmış, ısı genleşme katsayısını düşürmüştür. %1 silanlı KETTL katkısından sonra camsı geçiş sıcaklığı belirgin bir artış gösterirken, ısı genleşme katsayısında belirgin bir düşüş yaşanmıştır.

KETTL vb. katkılı kompozitlerde, polimer molekül zincirleri arasında oluşan çapraz kovalent bağlanma sırasında oluşan iç gerilmenin delaminasyona sebep olmaması için ısı genleşme katsayısının mümkün olduğunca düşük değerde olması büyük önem taşımaktadır. KETTL dolgu maddesi ilavesi ile KETTL ve epoksi arayüzeyindeki etkileşim KETTL partiküllerinin etrafındaki epoksi ağlarının hareketliliğini düşüreceğinden, epoksi matrise KETTL ilavesi ile oluşturulan kompozitlerin termal ve mekanik kararlılıklarının artması beklenmektedir. Tg üzerindeki sıcaklıklarda yapıda meydana gelen konformasyonel bozukluklardan dolayı genleşme düzensiz bir hal almaktadır. Bu sebepten, Tg üzerinde ısı genleşme katsayısı analizi güvenilir kabul edilmez ve

ısı genleşme katsayısı, Tg' nin altında 150-200°C arasında analiz edilmiştir. Saf epoksi ve % 0.3 silansız KETTL modifiyeli epoksi kompozitler için 150 ile 200°C arasında hesaplanan ısı genleşme katsayıları sırasıyla $87 \pm 2 \mu\text{m}/(\text{m}^\circ\text{C})$ ve $80 \pm 2 \mu\text{m}/(\text{m}^\circ\text{C})$, camsı geçiş sıcaklığı her ikisi içinde $218 \pm 2^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. % 0.5 silansız KETTL ilavesi ile epoksi reçine ısı genleşme katsayısı $73 \pm 2 \mu\text{m}/(\text{m}^\circ\text{C})$ 'ye düşmüş, Tg $227 \pm 2^\circ\text{C}$ 'ye yükselmiştir. %1 silansız KETTL katkılı kompozitin ısı genleşme katsayısı $84.49 \pm 2 \mu\text{m}/(\text{m}^\circ\text{C})$ olarak bulunmuş ve camsı geçiş sıcaklığı $223 \pm 2^\circ\text{C}$ olarak hesaplanmıştır.

% 0,3 silanlı KETTL katkılı kompozit için ısı genleşme katsayısı $84 \pm 2 \mu\text{m}/(\text{m}^\circ\text{C})$ olarak hesaplanmış ve Tg, $223 \pm 2^\circ\text{C}$ olarak hesaplanmıştır. % 0,5 silanlı KETTL katkılı kompozit için ısı genleşme katsayısı $70 \pm 2 \mu\text{m}/(\text{m}^\circ\text{C})$ 'e düşmüş, ve Tg, $227 \pm 2^\circ\text{C}$ 'ye yükselmiştir. % 1 silanlı KETTL katkılı kompozit için ısı genleşme katsayısı $55 \pm 2 \mu\text{m}/(\text{m}^\circ\text{C})$ olarak hesaplanmış ve Tg, $233 \pm 2^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Çizelge 3.2'de tüm kompozitlerin ısı genleşme katsayısı ve camsı geçiş sıcaklığı değerleri gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. Kompozitlerin ısı genleşme katsayısı ve camsı geçiş sıcaklığı değerleri

Numune adı	α ($\mu\text{m}/(\text{m}^\circ\text{C})$) [150-200 °C]	Tg (°C)
Neat RTM6	87 ± 2	218 ± 2
Silansız %0,3 katkılı RTM6	80 ± 2	218 ± 2
Silansız %0,5 katkılı RTM6	73 ± 2	227 ± 2
Silansız %1 katkılı RTM6	84 ± 2	223 ± 2
Silanlı %0,3 katkılı RTM6	84 ± 2	223 ± 2
Silanlı %0,5 katkılı RTM6	70 ± 2	227 ± 2
Silanlı %1 katkılı RTM6	55 ± 2	233 ± 2

Genel olarak, epoksi ağlarının dolgu malzemesi ilavesi ile kürlenme sırasındaki moleküler hareketinin kısıtlanmasından dolayı epoksi reçinenin

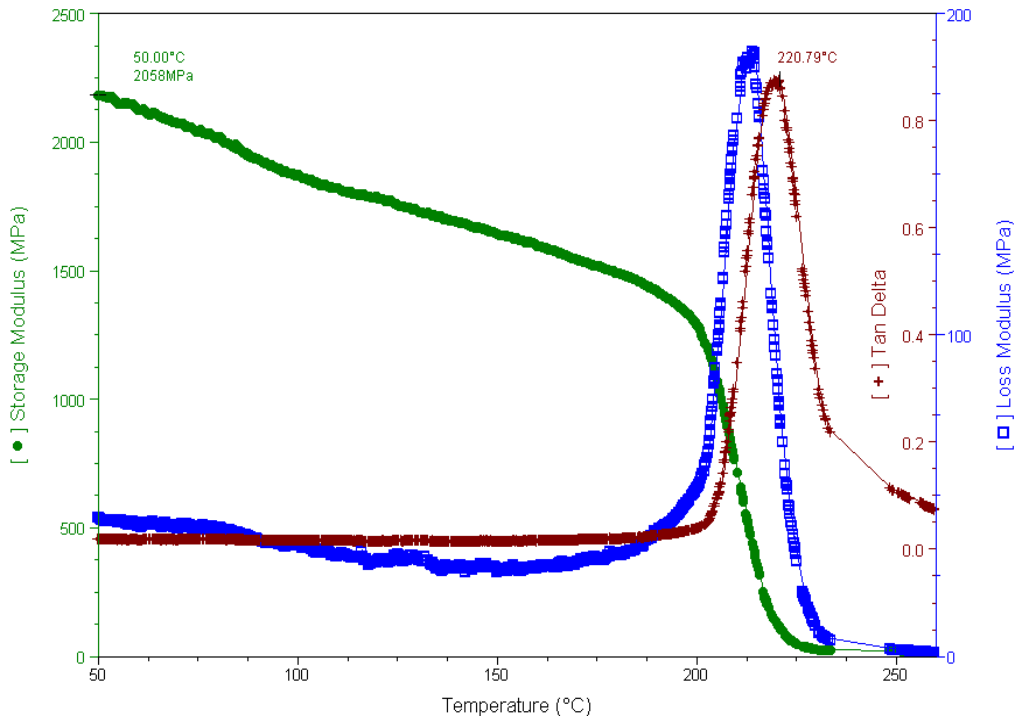
KETTTL ilavesi ile T_g ' sinin artması, ısı genleşme katsayısının düşmesi beklenmektedir. Ancak ilave edilen dolgu maddesinin miktarı T_g 'deki artış ve dolgu maddesinin reçine içerisinde homojen dağılımı için kritik önem taşımaktadır. Dolgu maddesi miktarının az olması, reçine içerisindeki dağılımı kolaylaştırmasına rağmen, yeterli miktarda dolgu maddesi ilave edilmediğinde, moleküllerin hareketi yavaşlamadığından, mekanik ve termal özelliklerde beklenen artış gözlemlenmemektedir. İlave edilen dolgu maddesinin artması, dolgu maddesi epoksi reçine içerisinde homojen dağıldığı takdirde özellikleri iyileştirdiğinden, silan ara yüzey ajanı KETTTL yüzeyinde yeni fonksiyonel gruplar oluşturmuş olup, silanlı KETTTL'lerin ematris içerisinde aglomere olmadan dağılmasını sağlamıştır. Bu sebeplerden katkılı kompozitlerin özellikleri daha iyi çıkmış en iyi sonucu %1 silanlı KETTTL katkılı kompozit vermiştir.

3.2.3. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

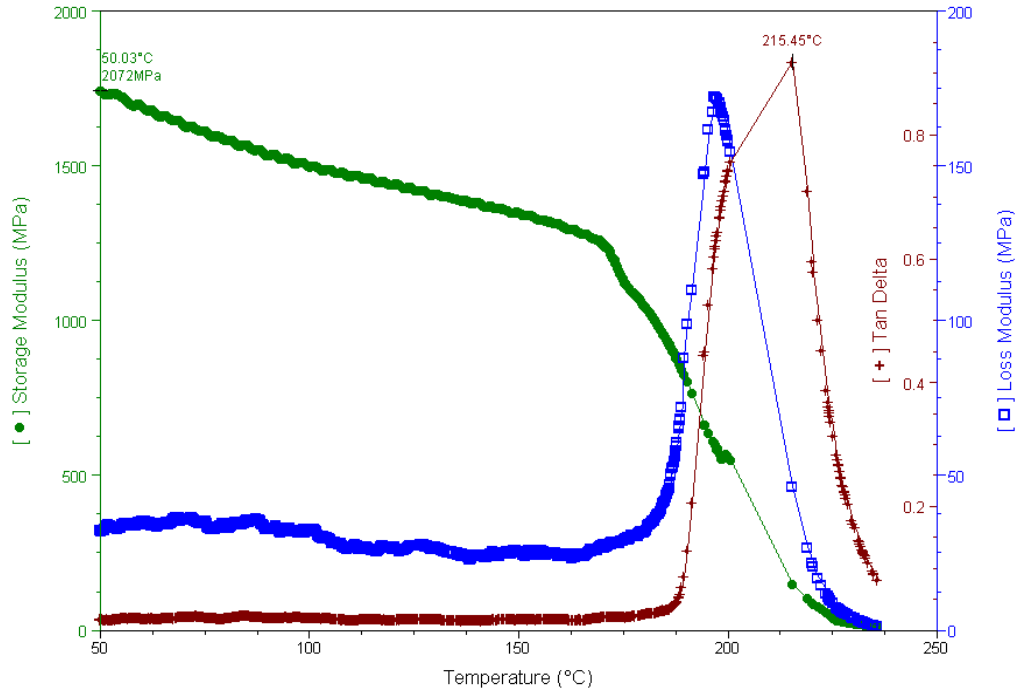
Dinamik mekanik analiz (DMA), değişen sıcaklıklarda numune üzerine çevrimsel olarak küçük deformasyonlar uygulayan bir tekniktir. Malzemenin mekanik özelliklerinin, uygulanan gerilme, sıcaklık ve frekansa göre değişimi incelenir. Viskoelastik polimer esaslı malzemenin elastik karakterini bir göstergesi olan depolama modülü (storage modülü), viskoz karakterinin bir göstergesi olan kayıp modülü (loss modülü) ve darbe faktörü olarak adlandırılan, malzemenin sıcaklık değişimi sırasında harcanan enerjinin bir göstergesi olan $\tan\delta$ özellikleri ölçülür. Sıcaklığa bağlı olarak malzeme içerisinde meydana gelen dönüşümlerle modül değerleri değişkenlik gösterir. Bu da malzemenin sıcaklık değişimine bağlı olarak geçirdiği dönüşümlerin belirlenmesine olanak sağlar. Camsı geçiş sıcaklığı kayıp modülünün pik verdiği maksimum değer noktası olarak kabul edilir, camsı geçişin bir sıcaklık noktası olarak değil, aralık olarak düşünüldüğünde, depolama modülünün düşmeye başladığı sıcaklık ve $\tan\delta$ eğrisinin pik verdiği maksimum değer noktası arasında kalan sıcaklık bölgesinde camsı geçiş gerçekleşmektedir. Yapılan testler sonucunda, farklı oranlarda silanlı ve silansız KETTTL içeren

kompozitlerin 50°C'deki depolama modül değerleri ile $\tan\delta$ eğrisinin pik verdiği sıcaklık değerleri dikkate alınmıştır.

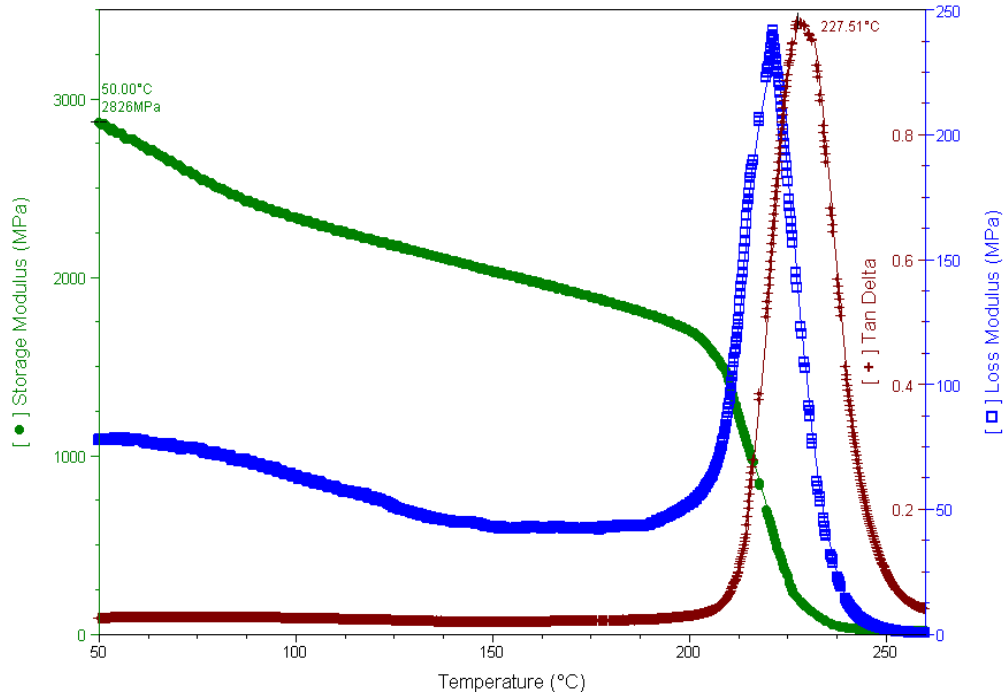
Şekil 3.23, Şekil 3.24, Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da sırasıyla neat RTM6, %0,3 %0,5 ve %1 oranında silansız KETTL içeren RTM 6 epoksi numunelerin DMA grafikleri görülmektedir. $\tan\delta$ eğrisinin pik verdiği sıcaklıklar karşılaştırıldığında, camsı geçiş sıcaklığının yalnızca %0,5 silansız KETTL takviyesiyle arttığı gözlenmiştir. En yüksek depolama modül değerlerini gene %0.5 silansız KETTL takviyeli kompozit göstermektedir.



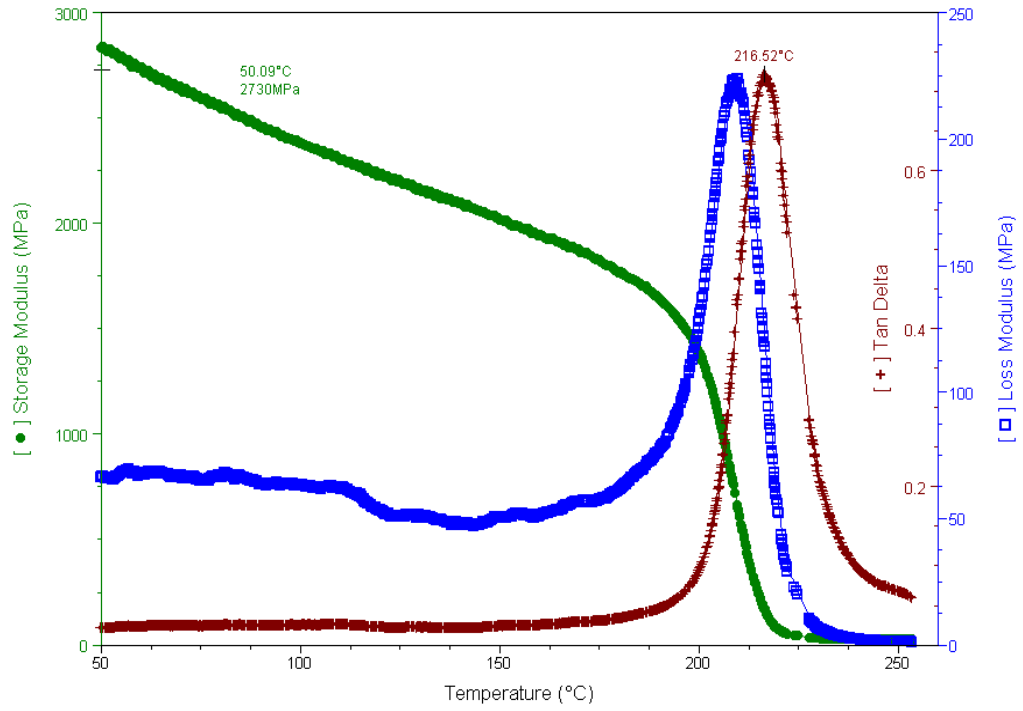
Şekil 3.23. Neat RTM 6 numunesine ait DMA grafiği



Şekil 3.24. %0,3 Silansız KETTL katkılı RTM 6 numunesine ait DMA grafiği

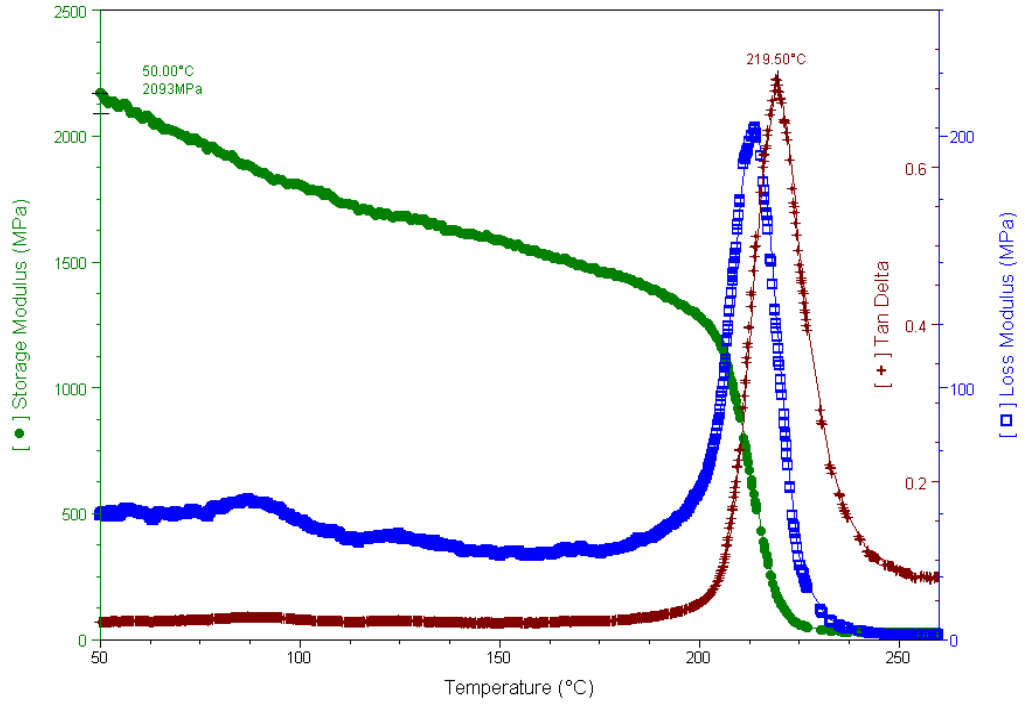


Şekil 3.25. %0,5 Silansız KETTL katkılı RTM 6 numunesine ait DMA grafiği

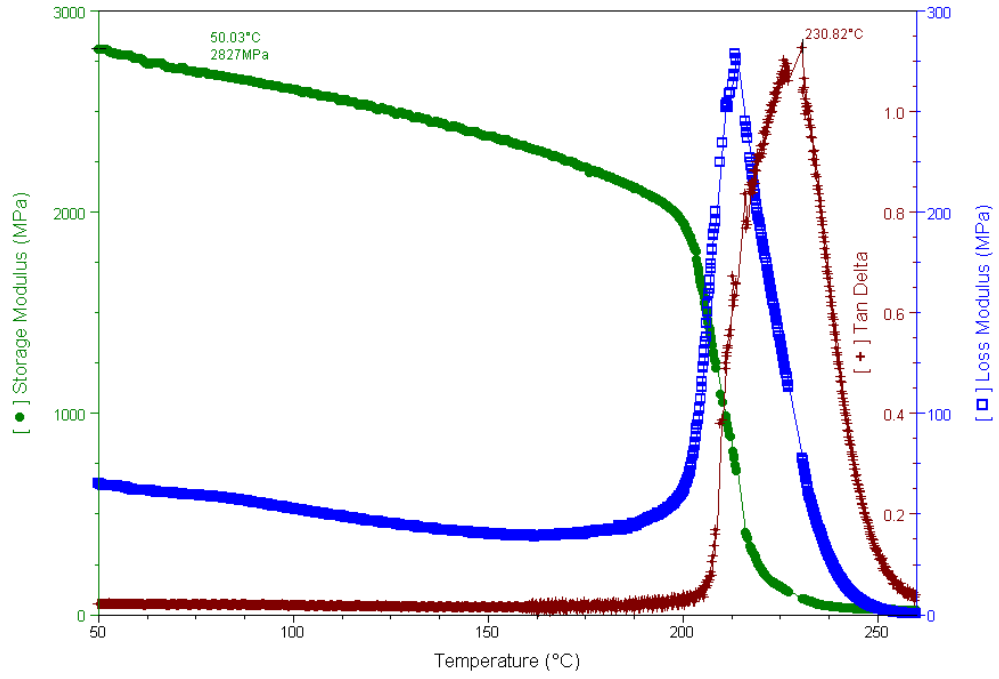


Şekil 3.26. %1 Silansız KETTL katkılı RTM 6 numunesine ait DMA grafiği

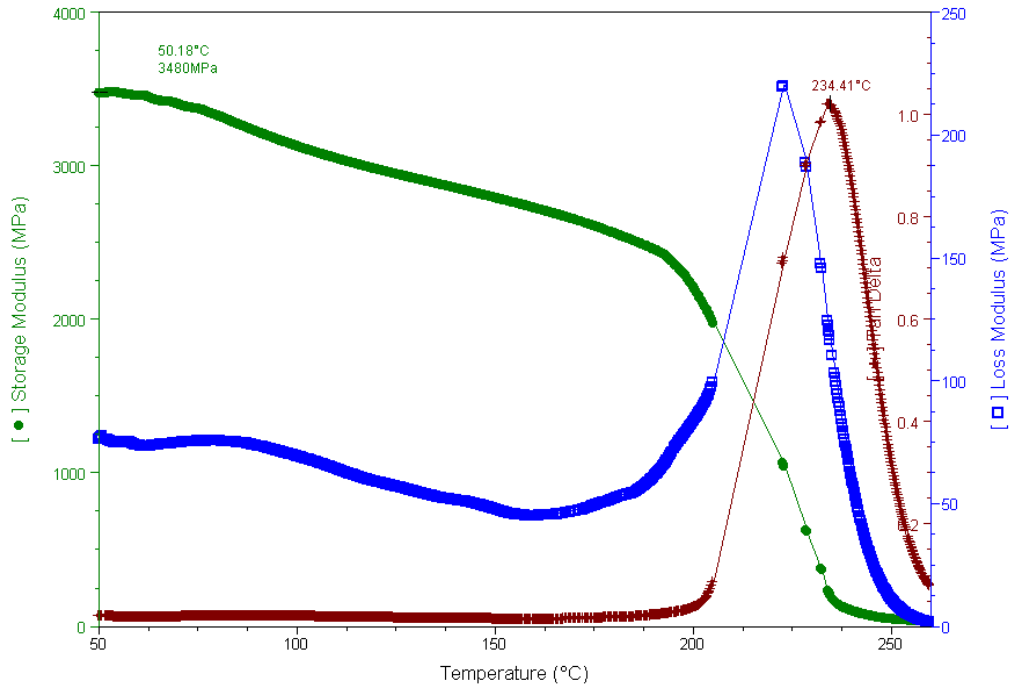
Şekil 3.27, Şekil 3.28 ve Şekil 3.29’da sırasıyla %0,1 %0,5 ve %1 oranında silan kimyasal ajanı ile arayüzey modifikasyonu yapılmış KETTL içeren RTM 6 epoksi numunelerin DMA grafikleri görülmektedir. Tan δ eğrisinin pik verdiği sıcaklıklar karşılaştırıldığında, camsı geçiş sıcaklığının katkı miktarıyla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Depolama modül değerleri de artan katkı miktarıyla birlikte artmaktadır. Çizelge 3.3’de tüm kompozitlerin Tan δ ve depolama modül değerleri gösterilmektedir.



Şekil 3.27. %0,3 Silanlı KETTL katkılı RTM 6 numunesine ait DMA grafiği



Şekil 3.28. %0,5 Silanlı KETTL katkılı RTM 6 numunesine ait DMA grafiği



Şekil 3.29. %1 Silanlı KETTL katkı RTM 6 numunesine ait DMA grafiği

Çizelge 3.3. Kompozitlerin depolama modül (50°C) ve tanδ pik sıcaklığı değerleri

Numune adı	E' 50°C'de (GPa)	Tanδ Pik Sıcaklığı (°C)
Neat RTM6	2058	219
Silansız %0,3 katkı RTM6	2072	215
Silansız %0,5 katkı RTM6	2826	227
Silansız %1 katkı RTM6	2730	216
Silanlı %0,3 katkı RTM6	2093	219
Silanlı %0,5 katkı RTM6	2827	230
Silanlı %1 katkı RTM6	3480	234

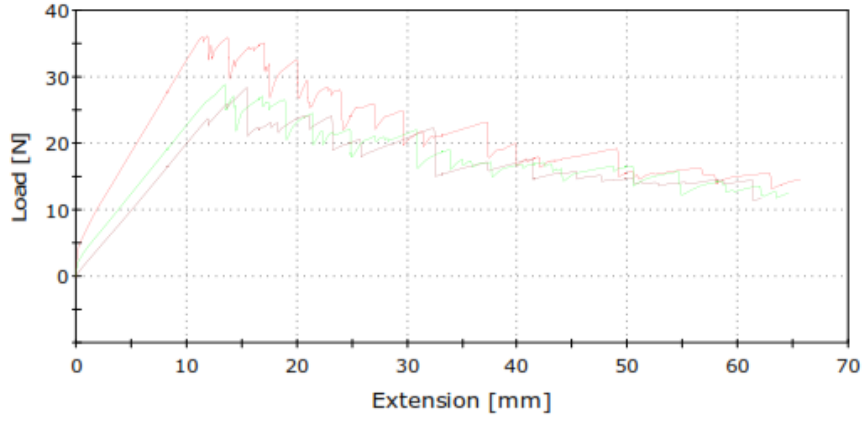
%1 silanlı KETTL takviyesi ile RTM6 deneysel olarak maksimum depolama modülüne sahip olmuştur. %1 silanlı KETTL takviyesi ile depolama

modülü ve camsı geçiş sıcaklığındaki artış, silan ajanı sayesinde KETTL ve epoksi ara yüzeyindeki etkileşimin iyileşmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı oranda silansız KETTL takviyesi ile, istenilen artışın sağlanamaması, KETTL'lerin aglomere olmasıyla ilişkilendirilmektedir. Çizelge 3.3'de gösterildiği gibi 0.5 KETTL ilavesi silanlı ve silansız kullanıldığı her iki durumda da depolama modülünü ve camsı geçiş sıcaklığını artırmıştır. % 0,3 KETTL silanlı ve silansız kullanıldığı her iki durumda da, depolama modül değerini ve camsı geçiş sıcaklığı değerini kayda değer bir oranda etkilememiştir.

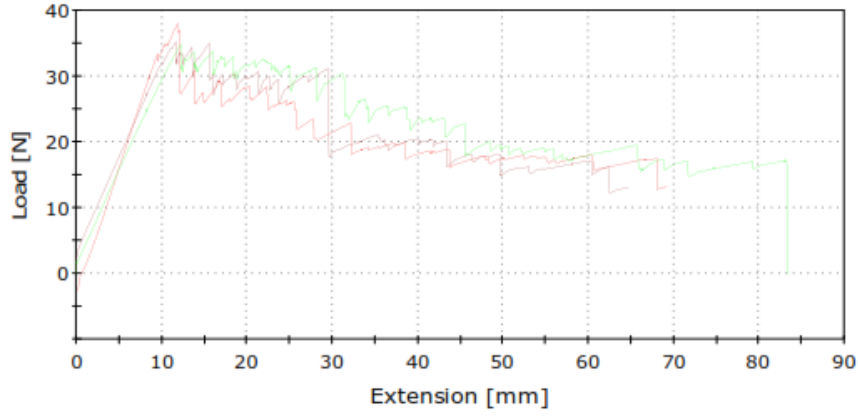
3.3. MDVI Tekniği Kullanılarak Karbon Elyaf/Karbonize Edilmiş Tavuk Tüyü Lifi Modifiyeli Epoksi Kompozitlerin Karakterizasyonu

3.3.1. Mekanik Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 3.30 a ve b de takviyesiz ve takviyeli kompozitlerin her numune grubu için mod I testleri sonunda numune kuvvet-deplasman grafikleri verilmiştir. Çatlak uzunluğuna karşılık gelen ortalama enerji boşalma miktarı değerleri de daha sonra bu grafiklerdeki değerler üzerinden ASTM de adı geçen metotlar vasıtası ile hesaplanmıştır. Temel olarak, delaminasyon uygulanan kritik yük altında, çatlak başlangıç noktasında fiberlerin köprüleşmesinden (fiber bridging) etkilenmediği için genelde kompozit tasarım hesaplamalarında bu ilk değer kırılma tokluğu değeri (on-set values) olarak göz önüne alınır. Başka bir deyişle, ilk başlangıç değerleri, kritik yükleme ve yer değiştirme anında eğrinin doğrusallığını bozmadan hemen önceki noktasına tekabül eder.



a)

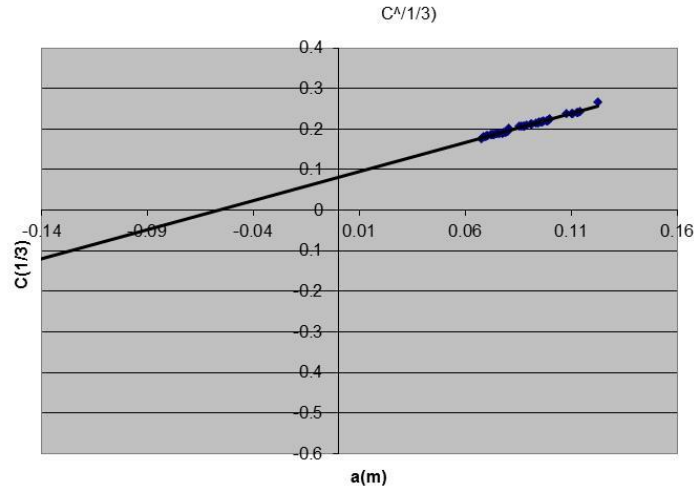


b)

Şekil 3.30. a) Takviyeli b) Takviyesiz kompozit malzemeler için örnek test sonuçları

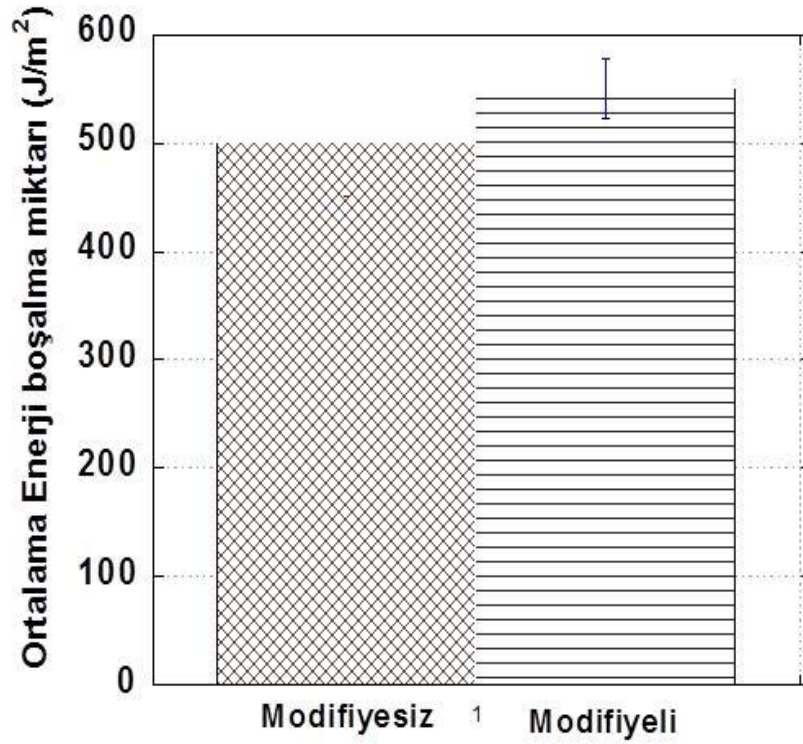
Çatlak ilerledikçe, köprüleşmiş fiberlerden kırılmış veya matris dışına çıkmış fiberlerden dolayı, gitgide artan çatlak yüzeylerinin birbirinden ayrılması sonucu, görünen kırılma tokluğu değeri artmaya devam eder. Daha sonra, fiberlerin köprüleşmesi çatlak ilerlemesi sırasında durağan duruma geldiği anda, kırılma tokluğu değerlerinde çatlak büyümesine bağlı olarak bir değişim gözlenmez. Bu değer, ilerleyen kırılma tokluğu (propagation fracture toughness) değeri olarak adlandırılır. Şekillere baktığımızda, tavuk fiberi modifiyeli kompozit plakaların oturmuş olarak kırılmaya devam ettiği, fakat katkısız kompozit plakaların çatlakın ilk ilerleme noktasında doğrusal bir artış gösterip, daha sonra istikrarlı hale geldiği gözlemlenmiştir. Katkısız kompozit plakaların ilerleme

kırılma tokluğu $\Delta a = 0.025$ m. de başlarken, fiber katkılı olanların $\Delta a = 0.035$ m. de ilerleme kırılma tokluğu derecesine ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu fark, karbon fiberler arasındaki pirolize tavuk fiberlerinin bulunmasından dolayı ileri gelmektedir. Şekil 3.31'de Compliance metot ile bulunan değerler gösterilmektedir. Bu metotun detayları ve elde edilen verilerin nasıl kullanıldığı ASTM standardında detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 3.31. Modifiyeli ve modifiyesiz kompozit plakaların ilk değer kırılma tokluğu değeri (on-set values) ve ilerleme tokluk (propagation) değerleri

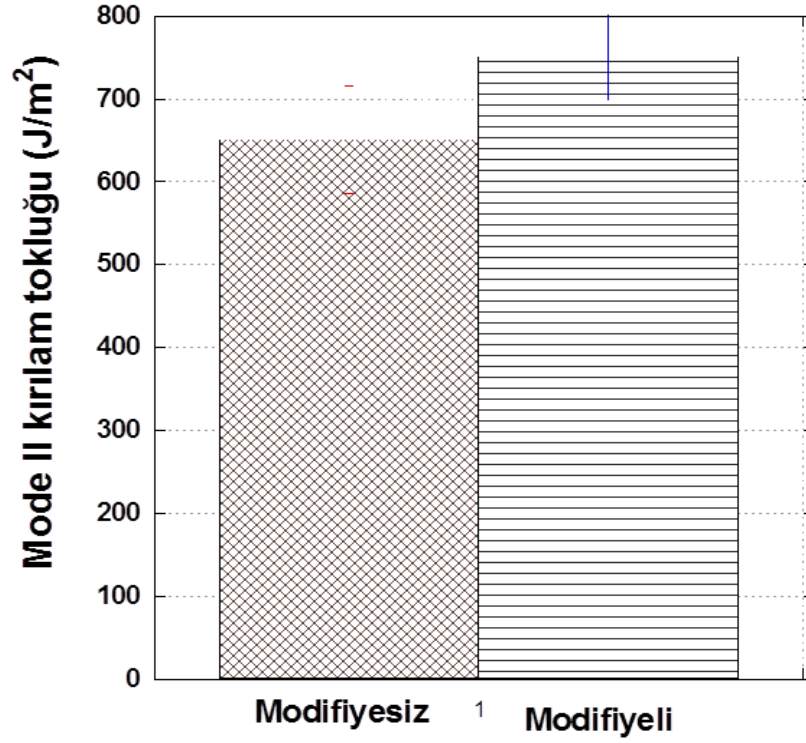
Şekil 3.32'de görüldüğü üzere her iki kompozit plakaların ortalama değer kırılma tokluğu (onset + propogation değerlerinin ortalaması) arasında kıyaslama yapıldığında modifiyeli kompozit plakaların ilerleme kırılma tokluk değerlerinin, modifiyesiz plakalara göre ilerleme kırılma tokluk değerlerinden yaklaşık % 10 daha fazladır. Bu açıdan bakıldığında, tavuk liflerinin matris reçine içerisinde bulunması, epoksi matriks ile iyi bir kimyasal bağlanma göstermesi tavuk fiberi ile matris reçine etkileşiminde sağlanan sinerjik etkinin temel unsuru gibi durmaktadır.



Şekil 3.32. Mod I kırılma tokluğu ya da ortalama enerji boşalma miktarının modifiyeli ve modifiyesiz kompozit parçalara göre kıyaslanması.

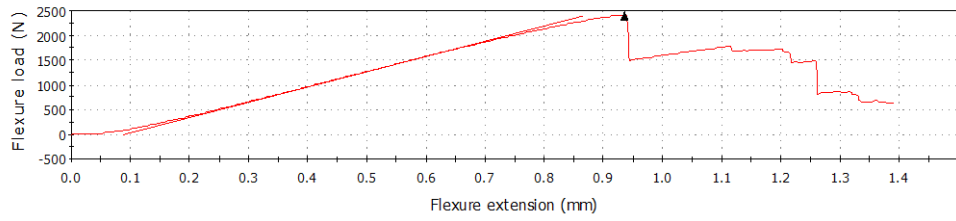
Kompozit laminaların Mode II laminalar arası kırılma tokluk değerleri Şekil 3.33’de gösterilmiştir. ENF test numunelerinde yalnızca ilk kırılma değeri göz önüne alınır. Sonuç olarak, şekilde de görüldüğü üzere, modifiyeli kompozit plakların, Mode II kırılma tokluğu, modifiyesiz olanlara göre yaklaşık % 18 daha fazladır. Mode II yüklemesi altında, fiber köprüleri oluşmamaktadır. Aksine, sürtünme ve fiber havları ara yüzeyin absorpladığı enerji miktarını belirler. Fiber ve matris ara yüzeyi boyunca devamlı ilerleyen çatlak büyümesi gösteren DCB test numunelerinin aksine, ENF numuneleri kırılma yüzeyinde fiber havlarının oluşmasına yol açan mikro çatlakların toplanması sonucu meydana gelen bir kırılma göstermektedir. Bu açıdan bakıldığında, matris reçine açısından zengin olan ara yüzey bölgelerinde, yarı-pirolize tavuk fiberleri yük altında ki numunede mikro çatlakların oluşmasını ya tamamen önlemede ya da geciktirmede birer rijit dolgu maddesi gibi davranmaktadır. Böylece daha fazla sürtünmeden, daha fazla fiber havları oluşmada ve daha fazla enerji ara yüzey de absorbe edilebilmektedir.

Başka bir deyişle, silanlanmış yarı pirolize tavuk fiberleri ara yüzeylerde bağlanamayan artırmakta ve modifiyesiz kompozitlere kıyasla daha fazla enerjinin tabakalar arasında absorblanmasını sağlamaktadır.

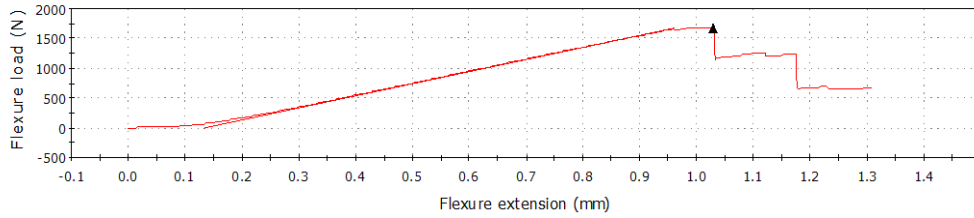


Şekil 3.33. Modifiyeli ve modifiyesiz kompozit plakaların mode II kırılma değerleri

Şekil 3.34 modifiyeli ve modifiyesiz kompozitler için kullanılan numunelerin fotoğrafları ve modifiyeli ve modifiyesiz kompozit plakalar için tipik yükleme deplasman grafiklerini göstermektedir. İlk bakışta görülen, tavuk fiber takviyesinin yük miktarını yaklaşık olarak % 20 oranında arttırdığı gözlemlenmektedir.



Modifiyeli

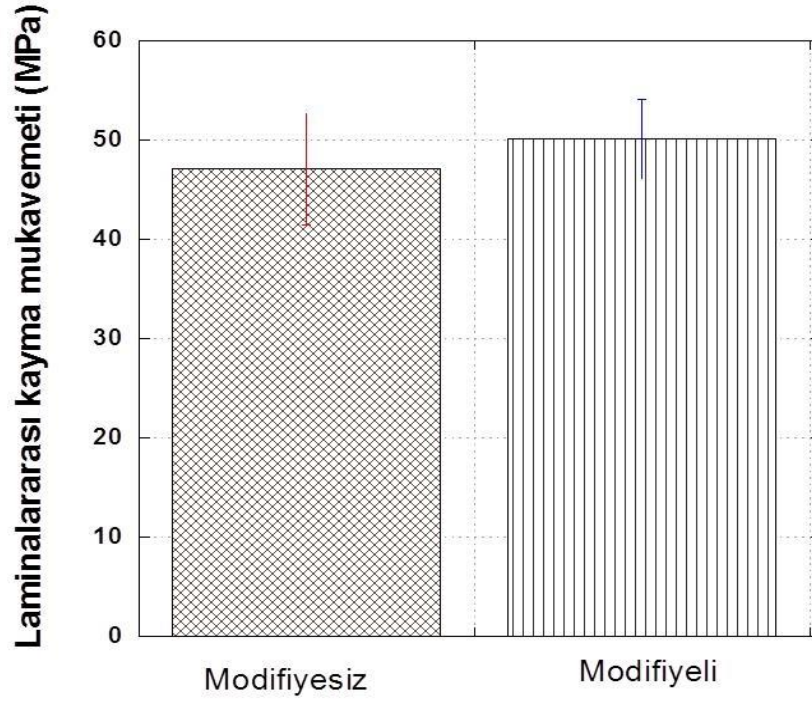


Modifiyesiz

Şekil 3.34. Modifiyeli ve modifiyesiz kompozitler için kullanılan numunelerin fotoğrafları ve modifiyeli ve modifiyesiz kompozit plakalar için tipik yükleme deplasman grafikleri

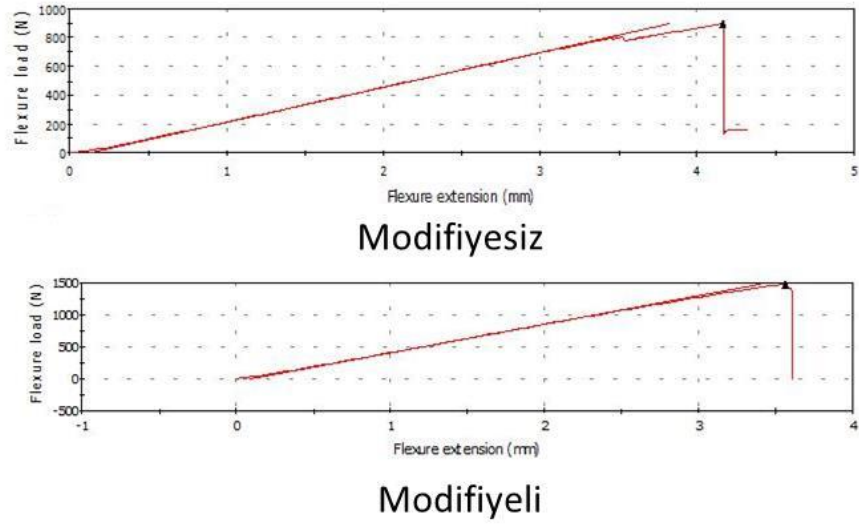
Şekil 3.35’de modifiyeli ve modifiyesiz kompozit plakaların laminalar (tabakalar) arası kayma mukavemetlerini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, modifiyeli kompozit plakalar, modifiyesiz plakalardan % 10 daha fazla tabakalar arası kayma mukavemeti göstermiştir. Bu veriler, mod II kırılma toklukları değerleri ile paralellik göstermektedir. Bunun başlıca nedeni, daha önceki başlık altında belirtildiği üzere, modifiyeli matris polimerlerin çekme mukavemeti ve

kırılma tokluk değerlerinin dolgusuz polimerlere göre daha yüksek olmasıdır. Bu sayede ara yüzeyde öngörülen iyileşmeye ulaşılmıştır.

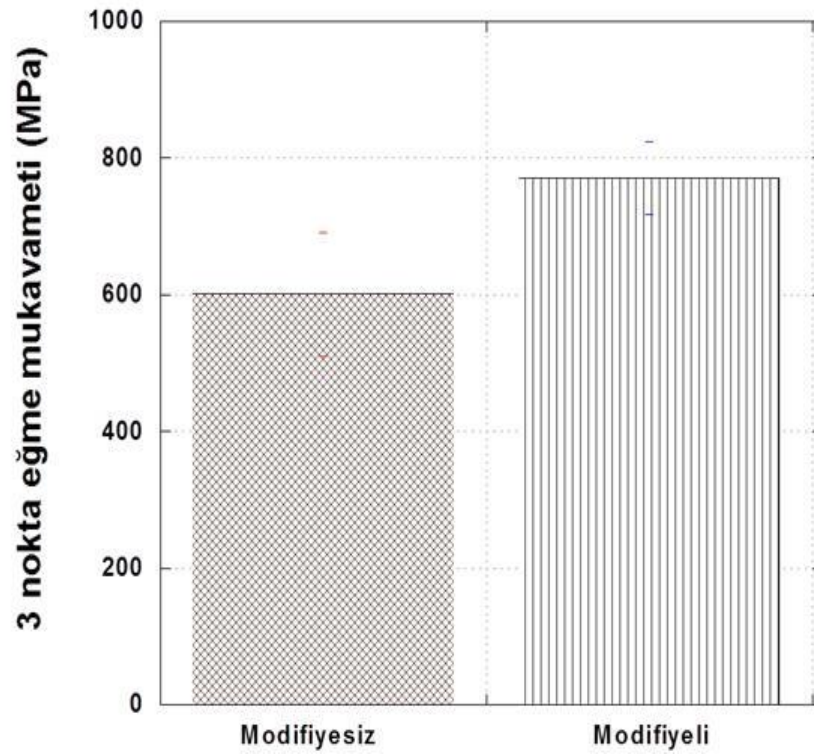


Şekil 3.35. Modifiyeli ve modifiyesiz kompozit plakaların tabakalar arası mukavemeti

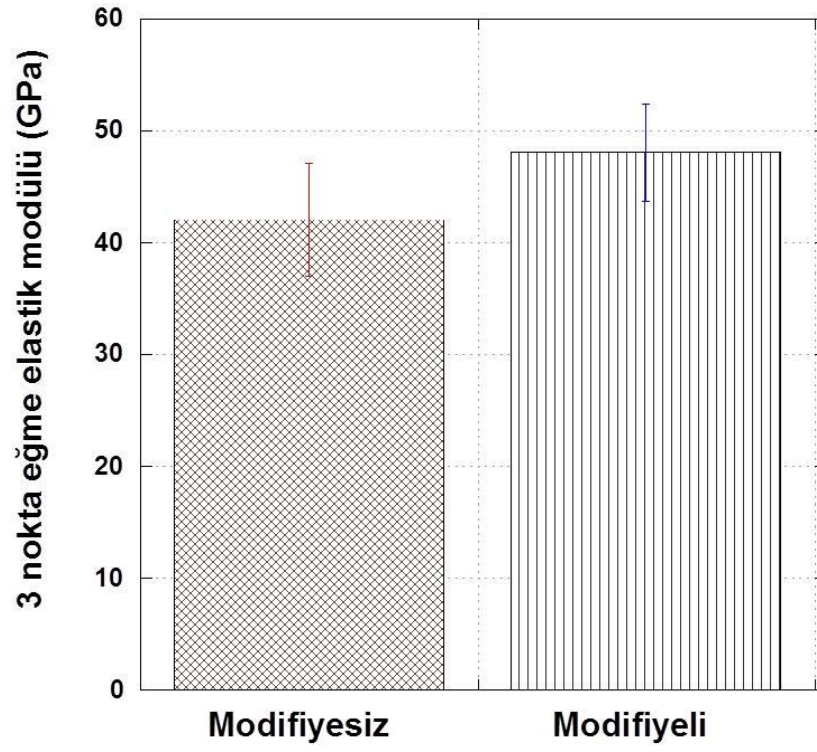
Şekil 3.36, 3 nokta eğme yükleme deplasman datalarını modifiyesiz kompozit plakalar için göstermektedir. Şekil 3.37 ise modifiyeli ve modifiyesiz kompozit plakaların 3 nokta eğme mukavemet bilgilerini göstermektedir. Şekil 3.38’de ise 3 nokta eğme elastik modül değerlerinin modifiyesiz ve modifiyeli kompozit plakalar için değişim değerleri yer almaktadır. Görüldüğü üzere, hem mukavemet hem de elastik modül değerleri tavuk fiber katkısı ile artmıştır. Bu trend daha öce raporlanan mekanik özellikler ile orantılı bir şeklidir.



Şekil 3.36. Modifiyesiz kompozitlerin tipik 3 nokta yükleme sonrası grafikleri

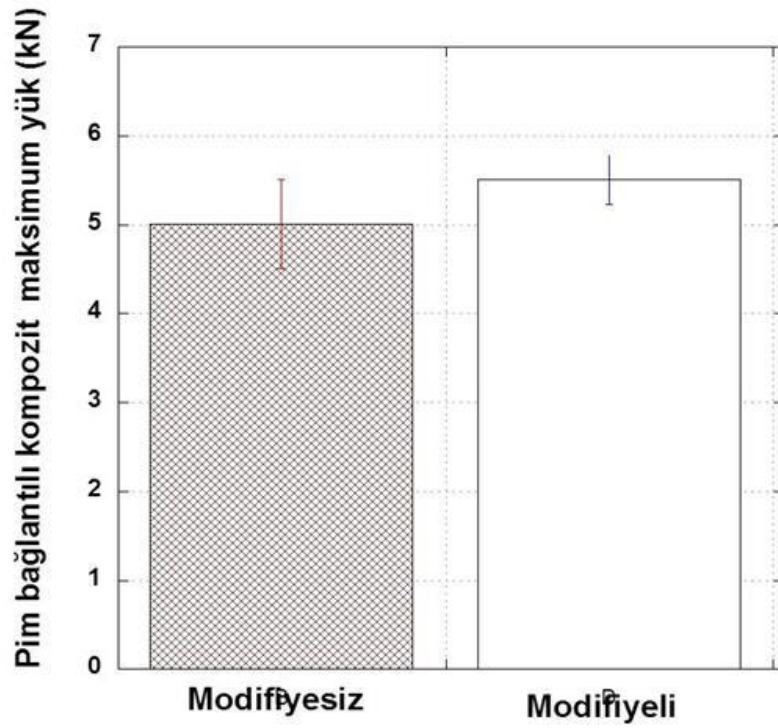
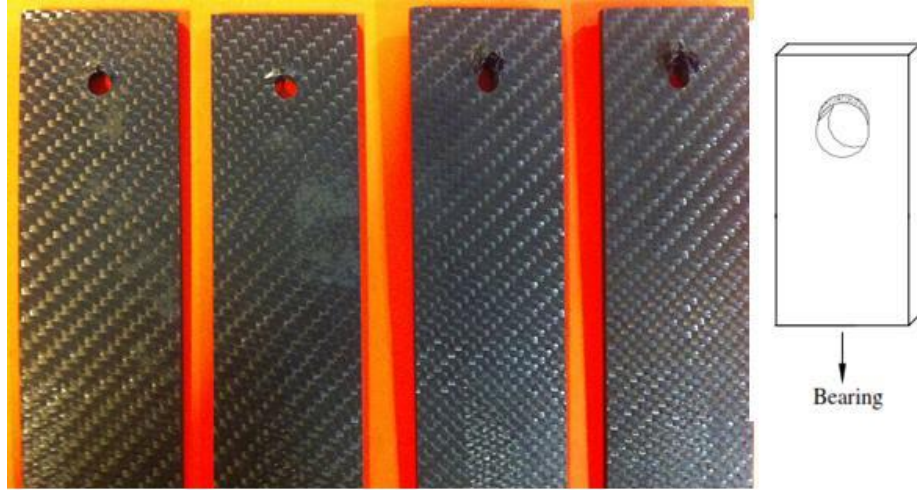


Şekil 3.37. Modifiyeli ve modifiyesiz kompozit plakaların 3 nokta eğme mukavemetleri



Şekil 3.38. 3 nokta eğme elastik modül değerlerinin modifiyesiz ve modifiyeli kompozit plakalar için değişimi.

Şekil 3.39’da pim bağlantılı kompozit numuneler için modifiyesiz ve modifiyeli kompozit plakaların yük altında davranışı ve test edilmiş numunelerin testten sonra ki fotoğrafları vardır. Görüldüğü üzere modifiyeli kompozit plakaların modifiyesiz kompozitlere göre yaklaşık % 5 daha fazla pim bağlantı direncine sahip olduğu gözükmemektedir.



Şekil 3.39. Pim bağlantılı kompozit numuneler için modifiyesiz ve modifiyeli kompozit plakaların yük altında davranışı

4.GENEL SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışma çerçevesinde, Türkiye’de yıllık 30 bin ton üretimi olan ve sadece atık olarak kabul gören tavuk tüyü lifleri (TTL)’nin yarı-karbonize edilerek hammadde olarak değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Tavuk tüyünün tek aşamalı

karbonizasyon sıcaklığının optimizasyonu için, erime sıcaklığı bölgesinde belirlenen 5 farklı sıcaklığa (190, 200, 215, 230, 240°C) 5°C/dk. ısıtma hızı ile ısıtılan tavuk tüylerinin her biri ayrı ayrı 5°C/dk. ısıtma hızı ile 300 °C'ye ısıtılarak izotermal işlem ile tüylerin erimeleri ilişkilendirilmiş ve tüylerin erimesinin ısı geçmişi bağıllığı DSC sonuçları ışığında gösterilmiştir. Erime sıcaklığının altında yapılan ısı işlemlerin tüylerin tamamında erime bölgesini etkilediği görülmüştür. Tüylerin izotermal olarak bekletildiği sıcaklık arttıkça, erime sıcaklığının sağa ötelendiği ve erime endoterminin küçüldüğü gözlemlenmiştir. 190-200-215°C'de izotermal bekletilen tüylerin 300°C'ye ısıtılma eğrilerinde görüldüğü üzere, erime endotermi azalmış ve ötelenmiş ancak kaybolmamıştır. 230-240°C' de izotermal bekletilen tüylerin 300°C'ye ısıtılmasıyla oluşan eğride herhangi bir erime endotermi görülmemiştir. Bu durumda, 190-200-215°C tavuk tüyü karbonizasyonu için uygun bulunmamıştır. 230 ve 240°C'de bekletilen tüylerin SEM görüntülerine bakılarak uygun karbonizasyon sıcaklığı 230°C olarak tayin edilmiştir. Daha sonra, tavuk tüyü lifleri 230°C'de sırasıyla 5 saat, 10 saat, 15 saat, 20 saat, 24 saat ve 30 saat bekletilerek optimum izotermal bekletilme süresi tayin edilmiştir. Yapılan denemeler IR analiz ve SEM sonuçları kullanılarak karşılaştırılmış ve optimum karbonizasyon rejimi 230°C'de 24 saat olarak belirlenmiştir. Amino silan ajanı(y-APS) ile modifiye edilmiş ve edilmemiş YKETTL (ağ. % 0.3, 0.5 ve 1), YKHSMI tekniği kullanılarak RTM6 epoksi reçine içinde homojen olarak dağıtılmış ve üretilen kompozitlerin özellikleri TMA ve DMA kullanılarak tayin edilmiştir. YKHSMI literatürde bu amaçla ilk defa kullanılmıştır. YKETTL katkılı RTM6 epoksi kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı, ısı genleşme katsayısı ve depolama modül değerlerinde kayda değer bir iyileşme gözlemlenmiştir. İlave edilen dolgu maddesinin epoksi reçine içerisinde homojen dağıldığı takdirde özellikleri iyileştirdiği bilinmektedir. Amino silan ajanı(y-APS), YKETTL yüzeyinde yeni fonksiyonel gruplar oluşturmuş ve YKETTL'lerin epoksi matris içerisinde aglomere olmasını önlemiştir. Beklenildiği gibi, amino silan ajanı(y-APS) modifiyeli KETTL katkılı kompozitlerin özellikleri daha iyi çıkmıştır. Üretilen epoksi kompozit numuneler arasında %1 silanlı KETTL katkılı kompozit en iyi termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda

MEMBRAN DESTEKLİ VAKUM İNFÜZYON (MDVI) tekniği kullanılarak, karbon elyaf takviyeli kompozitler katkısız ve %1 silanlı YKETTL katkılı olarak üretilmiştir. YKETTL ilaveli ilavesiz üretilen elyaf takviyeli kompozitler üzerinde, yapılan testlerde ortalama değerler üzerinden ele alındığında, Mod I lamineler arası kırılma tokluğu, %1 silanlı YKETTL katkılı kompozit plakaların katkısız plakalara göre %10 artışı, mod II laminalar arası kırılma tokluğunun % 20, Pimli bağlantılı kompozit plakaların direncini % 5, lamianalar arası kayma mukavemetini % 10, 3 nokta elastik modülünü % 5 mukavemetini yaklaşık % 18 artırdığı gözlemlenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Alley, R., T. Bernsten, et al. , *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. Paris, Intergovernmental Panel on Climate Change, (2007).
- [2] Feughelman, M., *Mechanical Properties and Structure of Alpha-Keratin Fibers: Wool, Human Hair and Related Fibers*, University of South Wales Press: Sydney, 1997
- [3] Barone, J.R., Schmidt, W.F., *Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers*, *Composites Science and Technology* 65 : 173–181, (2005).
- [4] Feughelman, M., *Mechanical Properties and Structure of Alpha-Keratin Fibres*, ed : Madjar N, University of South Wales Press, (1997).
- [5] Takahashi, K., Yamamoto, H., Yokote, Y., Hattori, M., *Thermal Behavior of Fowl Feather Keratin*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 68: 1875-1881, (2004).
- [6] Barone, J.R., Schmidt, W.F., Liebner, C.F.E., *Thermally Processed Keratin Fibers*, *Journal of Applied Polymer Science* 97: 1644-1651, (2005).
- [7] Walsh, G. *Proteins: Biochemistry and Biotechnology*. Wiltshire, Great Britain, John Wiley & Sons, Ltd., (2002).
- [8] Hong, C. K. and Wool, R.P., *Development of a Bio-Based Composite Material from Soybean Oil and Keratin Fibers.*, *Journal of Applied Polymer Science* 95: 1524-1538., (2005).
- [9] Senoz, E., Wool, R.P., *Microporous carbon –nitrogen fibers from keratin fibers by pyrolysis*. *J Applied Polymer Science* 118:1752-65, (2010).
- [10] Pauling, L., Corey, R.B., Branson, H.R., *The Structure of Proteins: Two Hydrogen-Bonded Helical Configurations of the Polypeptide Chain*. *Proceedings of the National Academy of Science in Washington* 37 (4): 205–211, (1951).

- [11] Teegarden, D.M., *Polymer Chemistry: Introduction to an Indispensable Science*, NSTA Press, National Science Teachers Association, Virginia, (2004). Pp:32.
- [12] Moldoveanu, S.C., *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*; Elsevier: Amsterdam, Vol. 20, Pp 9. (1998)
- [13] Senoz, E., Wool, R.P., McChalicher, C.W.J., Hong, C.K., *Physical and chemical changes in feather keratin during pyrolysis*. *Polymer Degradation and Stability* 97: 297- 307 (2011)
- [14] Pillai, S.K., Ray, S.S., *Epoxy-based Carbon Nanotubes Reinforced Composites, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, ed: Reddy, B., Intech, ISBN: 978-953-307-165-7 (2011)
- [15] Lee H. and Neville K. , *Handbook of Epoxy Resins*, Ed: McGraw-Hill, (1967)
- [16] Sandler, R. S., Karo, W., Bonesteel, J., Pearce, E.M., *Polymer Synthesis and Characterization, Epoxy Resins*. Academic Press an Imprint of Elsevier, USA, (1998). Pp:193
- [17] Hexel, HexFlow RTM6-2 180^oC Epoxy system for Resin Transfer Molding and Infusion Technologies
http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/RTM-Data-Sheets/RTM6-2_eu.pdf
10.12.2013
- [18] Tang, L. G., Kardos, J.L., *A Review of Methods for Improving the Interfacial Adhesion Between Carbon Fiber and Polymer Matrix, Polymer Composites*, February, 18(1), 110-113 (1987)
- [19] Wightman, J.P., *Reinforcing Fibers for Composites, The Interfacial Interactions in Polymeric Composites*, Akovali G., Kluwer, 1993.
- [20] Bertalan, G., Marosi G., Anna, P., Ravadits I., Csontos I., Toth A., *Role of Interface Modification in Filled and Flame-retarded polymer Systems, Solid State Ionics*, 141-142, 2001, 211-215.

- [21] A.T. Seyhan, Z. Sun, J. Deitzel, M. Tanoglu, D. Heider, *Cure kinetics of vapor grown carbon nanofiber (VGCNF) modified epoxy resin suspensions and fracture toughness of their resulting nanocomposites*, *Materials Chemistry and Physics*, 118 (2009) 234–242.
- [22] Jo H., Blum F. D., *Characterization of the Interface in Polymer- Silica Composites Containing an Acrylic Silane Coupling Agent*, *Chemical, Materials*, 11, 1999, 2548-2553
- [23] Yanjun X., Callum A.S. , Zefang X., Holger M., Carsten M. *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*, *Composites: Part A* 41 (2010) 806–819
- [24] Bauer, J., *Increasing Productivity in Composite Manufacturing*, EADS Germany Military Aircraft Business Unit (MT21), RTO-MP-069(II), 2001.
- [25] Reichl, M., *Composites meet aviation requirements*, *REINFORCED plastics*, 2007.
- [26] Li, W.J.K., Gillespie, J.W., Heider, D., Endrulat, K.H., Dunham, M.G., Dubois, C.J., *Process and Performance Evaluation of the Vacuum-Assisted Process*, *Journal of Composite Materials*, Vol. 38, No 20, 2004.
- [27] Jensen, D.K., *Experimental Investigation of Fibre Preform Resin Infiltration in the Vacuum Assisted Process*, EADS Deutschland GmbH, Ottobrunn, Germany, 2003.
- [28] Chandrabalan, S., Eksik, Ö., Deffor, H., Simacek, P., Gillespie, J.W., Advani, S., Heider, D., *Pressure Behaviour During Vacuum Assisted Processing (VAP)*. International Sampe Technical Conference CD-Rom Edition; Pp:86, 2009.
- [29] Probst, O., Moore, E. M., Reasaco, D.E., Grady, B.P., *Polymer* 5:4437-43, (2004).
- [30] Kashiwagi, T., Grulke, E., Hilding, J., Harris, R., Awad, W., Douglas, J., *Macromol Rapid Commun* 23(13):761-5, (2002).

- [31] Menefee, E., Yee, G., *Thermally-induced structural changes in wool*. Textile Research Journal 35:801-12 (1965).
- [32] Mohammed ZH, Hill SE, Mitchell JR. *Covalent crosslinking in heated protein systems*. Journal of Food Science, 65:221-6 (2000).
- [33] Mecham DK, Olcott HS. *Effect of dry heat on proteins*. Ind Eng Chem, 39:1023-7 (1947).
- [34] Cao J. , *Melting study of the alfa form crystallites in human hair keratin by DSC*. Biopolymers 77(1): 38 -43 (1999).
- [35] Senoz, E, Wool R.P. , *Hydrogen Storage on pyrolyzed chicken feather fibers*. International Journal of Hydrogen Energy 36: 7122-7127 (2011).
- [36] Philips D.G., *Detecting a Glass Transition in Wool by Differential Scanning Calorimeter*. Textile Research Journal 55:171 (1985).
- [37] M.S.H.K. Tushar, N. Mahinpey, A. Khan, H. Ibrahim, P. Kumar, R. Idem, *Production, characterization and reactivity studies of chars produced by the isothermal pyrolysis of flax straw*, Biomass and bioenergy 37: 97-105 (2012).
- [38] Zhan M, Wool R.P., *Mechanical Properties of Chicken Feather Fibers. Polymer Composites, (2011)* DOI 10.1002
- [39] Matuana, L. M., Balatinecz, J. J., Park, C. B., Sodhi, R. N. S., *X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Silane- Treated Newsprint- Fibers*, Wood Science and Technology 33: 259-270, (1999).
- [40] Gonzalez, D., Santos, V., Parajo, J.C., *Silane Treated Lignocellulosic Fibers as Reinforcement Material in Polylactic acid Biocomposites*, Journal of Thermoplastic Composite Materials DOI : 10.1177/0892705711417029 (2011).
- [41] Ma P.C., Kim J.K., Tang B.Z., *Carbon* 44(2006) 3232
- [42] Mayo D.W., Miller F.A., Hannah R.W., *Course Notes on Interpretation of Infrared and Raman Spectra* , John Wiley Sons, Canada 2013, pp 300-325.

- [43] Kathi J., Rhee K.Y., *Surface Modification of Multi-walled Carbon Nanotubes Using 3- Aminopropyltriethoxysilane*, Journal of Material Science (2008)43:33-37
- [44] Kathi J., Rhee K.Y., Lee J.H., Effect of Chemical functionalization of Multi-walled Carbon Nanotubes with 3- *Aminopropyltriethoxysilane on Mechanical and Morphological Properties of Epoxy Nanocomposites*, Composites: Part A 40(2009) 800-809