



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**ELYAF TAKVİYELİ EPOKSİ MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN
FOTOPOLİMERİZASYON İLE ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

CENK KURTULUŞ

DANIŞMAN: PROF. DR. MEHMET ATİLLA TAŞDELEN

**YALOVA
KASIM 2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

ELYAF TAKVİYELİ EPOKSİ MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN
FOTOPOLİMERİZASYON İLE ÜRETİMİ

DOKTORA TEZİ

CENK KURTULUŞ
165301007

DANIŞMAN: PROF. DR. MEHMET ATİLLA TAŞDELEN

YALOVA
KASIM 2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “Elyaf Takviyeli Epoksi Matrisli Kompozitlerin Fotopolimerizasyon ile Üretimi” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Cenk KURTULUŞ



ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde değerli bilgilerini, tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen hem akademik hem sosyal anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu göstermeye çalışan, rol model olarak gördüğüm saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e sonsuz teşekkür ederim. Her zaman yanımda olduklarını bildiğim, beni her kararında destekleyen, varlıklarıyla güç veren sevgili eşim Tuğçe'ye, canım anneme, babama, kız kardeşime ve tatlı Asil Deniz'ime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Her altı ayda bir tez izleme toplantılarına katılarak değerli zamanlarını ayıran, fikirleri ve önerileriyle tez çalışmasına yol gösteren sayın jüri üyelerim Prof. Dr. Sinan ŞEN ve Doç. Dr. Burcu SANER OKAN'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca doktora tez savunma jüri üyeliğini kabul edip zaman ayırdıkları için beni onurlandıran Prof. Dr. Gökhan TEMEL ve Doç. Dr. Mustafa ÇİFTÇİ'ye teşekkürlerimi iletirim.

Tez çalışmasının en kritik zamanlarında bana yardımcı olan ve her konuda elinden gelenin fazlasını vermeye çalışan, gelecekteki hayatında çok daha başarılı olacağına inandığım değerli dostum, meslektaşım Mustafa KUYUMCU'ya teşekkür ederim.

Tez fikrinin oluşmasında ve çalışmaların gerçekleştirilmesinde destek olan başta Burak DARCAN olmak üzere tüm Tila Kompozit & Kompozit Akademi çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca formülasyon geliştirme çalışmalarında kullanılan kimyasalların tedarikinde destek olan Arkema-Sartomer ve Rahn firmalarına da teşekkür ederim.

Bu tez çalışması “TÜBİTAK BİDEB 2211-A Genel Yurt İçi Doktora Burs Programı” tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a ayrıca teşekkür ederim.

Kasım – 2022

Cenk KURTULUŞ



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xix
ABSTRACT	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	3
2. TEORİK KISIM.....	5
2.1. Epoksi Reçineler.....	5
2.1.1. Epoksi reçinelerin kürlenmesi	8
2.1.2. Epoksi reçinelerin kürlenme koşulları	14
2.1.3. Epoksi reçinelerin uygulama alanları	15
2.2. Fotopolimerizasyon	16
2.2.1. Başlatma mekanizmaları.....	18
2.2.2. Işık ve özellikleri	20
2.2.3. Işık kaynakları	22
2.3. Katyonik Fotopolimerizasyon	24
2.3.1. Katyonik fotobaşlatıcılar	27
2.3.2. Fotouyarılma mekanizması.....	32
2.3.3. Radikal başlatılmış katyonik ön polimerizasyon (RICFP)	35
2.4. Elyaf Takviyeli Kompozitler.....	39
2.4.1. Polimer matrisler	40
2.4.2. Elyaf takviyeler.....	42
2.4.3. Arafaz	48
2.4.4. Elyaf takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri	49
2.4.5. Elyaf takviyeli kompozitlerin üretim yöntemleri	51
2.5. Literatür Taraması	55
3. DENEYSEL KISIM.....	59
3.1. Malzemeler	59
3.2. Cihazlar	62



3.3. Fotokürlenebilir Epoksi Reçine Formülasyonunun Belirlenmesi	63
3.3.1. Katyonik fotobaşlatıcı oranının tespiti.....	63
3.3.2. Fotouyarıcı oranının tespiti.....	65
3.3.3. Hızlandırıcı oranının tespiti	66
3.3.4. Radikal termal başlatıcı oranının tespiti	69
3.4. Fotokürlenebilir Epoksi Reçinenin Karakterizasyon Çalışmaları	70
3.5. Elyaf Takviyeli Kompozitlerin Fotopolimerizasyon ile Üretimi	70
3.5.1. Keçe cam elyaf takviyeli kompozitlerin üretimi	71
3.5.2. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin üretimi.....	71
3.5.3. Dokuma karbon elyaf takviyeli kompozitlerin üretimi	73
3.6. Elyaf Takviyeli Kompozitlerin Karakterizasyon Çalışmaları	74
3.7. Prototip Üretimi.....	76
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	77
4.1. Optimum Katyonik Fotobaşlatıcı Oranı	77
4.2. Optimum Fotouyarıcı Oranı	78
4.3. Optimum Hızlandırıcı Oranı	81
4.4. Optimum Radikal Termal Başlatıcı Oranı.....	82
4.5. Geliştirilen Epoksi Reçinenin Özellikleri.....	85
4.6. Elyaf Takviyeli Kompozitlerin Özellikleri.....	88
4.6.1. Keçe cam elyaf takviyeli kompozitlerin özellikleri.....	88
4.6.2. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin özellikleri	90
4.6.3. Cam elyaf takviyeli kompozitlerin mikroyapı özellikleri.....	93
4.6.4. Karbon elyaf takviyeli kompozitlerin özellikleri.....	95
4.7. Proses Karşılaştırması	96
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	99
5.1. Gelecek Önerileri	100
5.2. Teknoloji Hazırlık Seviyesi.....	101
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	125



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

°C	: Santigrat Derece
T _g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
T _{max}	: Maksimum Sıcaklık
Pb	: Kırılma Yüğü
b	: Genişlik
d	: Kalınlık
W _f	: Elyaf Oranı
M _f	: Elyaf Ağırlığı
M _c	: Kompozit Ağırlığı

KISALTMALAR

3B	: Üç Boyutlu
BMC	: Hamur Kalıplama Bileşeni
BPA	: Bisfenol-A
CPS	: Sentipuz
CSM	: Kırılmış Keçe Elyafı
CTP	: Cam Elyaf Takviyeli Polimer
DGEBA	: Diglisidil Eter Bisfenol-A
DGEBF	: Diglisidil Eter Bisfenol-F
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
ECC	: 3,4 Epoksisikloheksilmetil 3,4-Epoksisikloheksankarboksilat
ECH	: Epiklorohidrin
FP	: Ön Polimerizasyon
FRPCP	: Serbest Radikal Destekli Katyonik Polimerizasyon
HAP	: Tehlikeli Hava Kirletici
ILSS	: Tabakalar Arası Kayma Dayanımı
IPS	: Düzlem İçi Kayma
LED	: Işık Yayan Diyot
NM	: Nanometre
RICP	: Radikal Başlatılmış Katyonik Polimerizasyon
RICFP	: Radikal Başlatılmış Katyonik Ön Polimerizasyon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SMC	: Levha Kalıplama Bileşeni
UV	: Ultraviyole
UV-VIS	: Ultraviyole Visible
VOC	: Uçucu Organik Bileşen
TGMDA	: Tetraglisidil Metilen Dianilin
THS	: Teknoloji Hazırlık Seviyesi

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. UV ve görünür bölge spektrumları için dalga boyları	22
Tablo 2.2. Farklı sentetik elyaf takviyelerin piyasa bilgileri* [170].....	43
Tablo 2.3. Elyaf ve matrisin mekanik özellikler üzerine etkisi [165].....	49
Tablo 2.4. 2021 yılı Avrupa’da üretilen termoset esaslı kompozitlerin üretim yöntemlerine göre dağılımı [182].....	52
Tablo 3.1. Numune hazırlığı ve karakterizasyon çalışmalarında kullanılan cihazlar	63
Tablo 3.2. Katyonik fotobaşlatıcı oranını belirlemek için hazırlanan formülasyonlar	64
Tablo 3.3. Fotouyarıcı oranını belirlemek için hazırlanan formülasyonlar	66
Tablo 3.4. Hızlandırıcı oranını belirlemek için hazırlanan formülasyonlar.....	67
Tablo 3.5. RICFP mekanizmasının incelenmesi için hazırlanan formülasyonlar.....	69
Tablo 4.1. Farklı katyonik fotobaşlatıcı oranlarına göre numune özellikleri.....	77
Tablo 4.2. Değişen tiyoksanton oranına göre numune özellikleri	80
Tablo 4.3. Değişen epoksi:oksetan oranına göre numune özellikleri	81
Tablo 4.4. Değişen epoksi:oksetan oranına göre üç nokta eğme testi sonuçları.....	82
Tablo 4.5. Değişen TPED oranına göre numune özellikleri	83
Tablo 4.6. RICFP ile kürlenen epoksi reçine formülasyonlarının eğme testi sonuçları	84
Tablo 4.7. Geliştirilen epoksi reçine formülasyonu	85
Tablo 4.8. Keçe cam elyaf takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri	88
Tablo 4.9. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri.....	90
Tablo 4.10. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin üç nokta eğme özellikleri.....	92
Tablo 4.11. RICFP destekli el yatırması yöntemiyle hazırlanan karbon elyaf takviyeli kompozitlerin sertlik özellikleri	96
Tablo 4.12. Zaman açısından proses karşılaştırması.....	97
Tablo 4.13. Maliyet açısından proses karşılaştırması	97



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Epoksit halka yapısı	6
Şekil 2.2. DGEBA esaslı epoksi reçinenin kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.3. Termoset polimerlerin kürlenme prosesi	8
Şekil 2.4. Diamin ve epoksit reaksiyonu sonucu oluşan çapraz bağ yapısı	10
Şekil 2.5. Anhidrit ve epoksit arasında gerçekleşen reaksiyon.....	11
Şekil 2.6. Diepoksit moleküllerin homopolimerizasyonu ile oluşan çapraz bağ yapısı.....	13
Şekil 2.7. Fotopolimerizasyonun genel gösterimi [11]	19
Şekil 2.8. Elektromanyetik spektrum	21
Şekil 2.9. Işık dalga boyunun kürlenme kalınlığına etkisi	21
Şekil 2.10. Katyonik fotopolimerizasyon ile polimerleşebilen monomerler [95].....	26
Şekil 2.11. Katyonik fotopolimerizasyonda en sık kullanılan fotobaşlatıcıların kimyasal yapıları: (a) Diaril iyodonyum, (b) Triaril sülfonyum	28
Şekil 2.12. Diaril iyodonyum tuzunun epoksit grubuna sahip bir monomer ile katyonik fotopolimerizasyon mekanizması [126]	29
Şekil 2.13. Epoksi reçinenin katyonik fotopolimerizasyon ile çapraz bağlanması.....	30
Şekil 2.14. Onyum tuzlarının dolaylı aktivasyonu [115]	32
Şekil 2.15. Tiyoksanton kimyasal yapısı	33
Şekil 2.16. Diaril iyodonyum tuzunun bir fotouyarıcı ile uyarılma mekanizması.....	34
Şekil 2.17. RICFP yönteminin şematik gösterimi.....	36
Şekil 2.18. Epoksi reçineler için RICFP mekanizması [23].....	37
Şekil 2.19. Elyaf, matris ve kompozitin çekme özelliklerinin karşılaştırılması.....	42
Şekil 2.20. Laminat ve sandviç yapıli kompozitler.....	44
Şekil 2.21. Lamine ve laminat yapıların serim şekilleri [165].....	45
Şekil 2.22. Dokuma kumaş desenleri	45
Şekil 2.23. Çok yönlü kıvrımsız kumaşların şematik gösterimi	46
Şekil 2.24. Dokuma ve çok yönlü kumaşlarda liflerin kıvrılması durumu	47
Şekil 2.25. Kırpılmış keçe (CSM) cam elyaf kumaşlar	48
Şekil 2.26. Elyaf lar ve matris arasında oluşan arafaz	48
Şekil 2.27. ILSS testi sırasında gerçekleşen kesme durumu [169]	51
Şekil 2.28. El yatırması yönteminin şematik gösterimi	53
Şekil 2.29. Vakum torbalama yönteminin şematik gösterimi	54
Şekil 2.30. Vakum infüzyon yönteminin şematik gösterimi.....	55



Şekil 3.1. DGEBA ve DGEBF epoksi reçinelerin kimyasal yapıları.....	59
Şekil 3.2. Bis(4-dodesilfenil)iyodonyum hekzafloroantimonat kimyasal yapısı	60
Şekil 3.3. Tiyoksanton kimyasal yapısı.....	60
Şekil 3.4. Oksetan kimyasal yapısı	60
Şekil 3.5. TPED kimyasal yapısı	61
Şekil 3.6. Çalışmalarda kullanılan elyaf takviye malzemeleri (a: keçe cam elyaf, b: çok yönlü kıvrımsız cam elyaf, c: dokuma karbon elyaf)	61
Şekil 3.7. Çalışmalarda kullanılan LED foto reaktör	62
Şekil 3.8. Katyonik fotobaşlatıcının UV spektroskopisi.....	64
Şekil 3.9. Katyonik fotobaşlatıcı oranı belirleme çalışmaları	65
Şekil 3.10. Tiyoksanton UV spektroskopisi.....	65
Şekil 3.11. Fotouyarıcı oranı belirleme çalışmaları	66
Şekil 3.12. Formülasyonların kurlenme sırasındaki termal kamera görüntüleri.....	67
Şekil 3.13. Fotokurlenen epoksi reçinenin mekanik test numuneleri hazırlık aşamaları.....	68
Şekil 3.14. Kurlenmiş epoksi reçinenin üç nokta eğme testi	68
Şekil 3.15. RICFP mekanizması ile kurlenme aşamaları	69
Şekil 3.16. Keçe cam elyaf takviyeli kompozitlerin RICFP destekli el yatırması yöntemi ile üretimi aşamaları.....	71
Şekil 3.17. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin RICFP destekli vakum torbalama yöntemiyle üretim aşamaları	72
Şekil 3.18. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin RICFP destekli vakum infüzyon yöntemiyle üretim aşamaları	72
Şekil 3.19. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin RICFP destekli el yatırması yöntemiyle ile üretimi aşamaları	73
Şekil 3.20. Dokuma karbon elyaf takviyeli kompozitlerin RICFP destekli el yatırması yöntemiyle ile üretimi aşamaları	74
Şekil 3.21. Keçe cam elyaf takviyeli kompozit test numunelerinin standartlara uygun ölçülerde hazırlanması.....	75
Şekil 3.22. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozit test numunelerinin standartlara uygun ölçülerde hazırlanması	75
Şekil 3.23. RICFP destekli el yatırması yöntemi ile prototip üretimi	76
Şekil 4.1. UVB ışıklandırması sonrası elde edilen numuneler	77
Şekil 4.2. Katyonik fotobaşlatıcı oranının numune kalınlığına etkisi.....	78
Şekil 4.3. Tiyoksanton içeren formülasyonların zamana göre sıcaklık grafiği.....	79
Şekil 4.4. Tiyoksanton oranının kalınlığa etkisi	79
Şekil 4.5. Oksetan içeren formülasyonların zamana göre sıcaklık grafiği.....	81



Şekil 4.6. RICFP mekanizmasına göre kürlenme sonrası numune görselleri	83
Şekil 4.7. Epoksi reçine formülasyonunun heterojen karışımı	84
Şekil 4.8. Kürlenmemiş ve kürlenmiş T-2 formülüne ait FTIR pikleri	85
Şekil 4.9. Kürlenmemiş T-2 formülüne ait DSC grafiği	86
Şekil 4.10. Referans epoksi ve RICFP epoksi sistemlerinin TGA grafikleri	87
Şekil 4.11. Mekanik testler ve sonrasında keçe cam elyaf takviyeli kompozitler	89
Şekil 4.12. 10 kat CSM kumaş kullanılarak gerçekleştirilen deneme �retimi	89
Şekil 4.13. Hedeflendiği şekilde üretilemeyen cam elyaf takviyeli kompozitler	90
Şekil 4.14. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin kayma testleri	91
Şekil 4.15. Mekanik testler ve sonrasında çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitler	93
Şekil 4.16. Mekanik testler sonrası kompozitlerin SEM görüntüleri (a: Keçe referans, b: Keçe foto, c: Çok yönlü referans, d: Çok yönlü foto)	94
Şekil 4.17. Işıklandırma sonrası karbon elyaf takviyeli kompozit numune	95
Şekil 5.1. Teknoloji hazırlık seviyesi grafiği	102
Şekil 5.2. Fotopolimerizasyon ile üretilen cam elyaf takviyeli epoksi matrisli prototip	102



ELYAF TAKVİYELİ EPOKSİ MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN FOTOPOLİMERİZASYON İLE ÜRETİMİ

ÖZET

Yüksek performanslı mühendislik malzemelerinden olan elyaf takviyeli epoksi matrisli kompozitler, uzun kür süreleri ve yüksek enerji ihtiyacı gibi dezavantajlarından dolayı sınırlı kullanıma sahiptir. Fotopolimerizasyon, sıvı reçine sistemlerinin çapraz bağlı katı polimerlere dönüşümünü oda sıcaklığında düşük enerji tüketimi ile sağlayan hızlı, ekonomik ve çevreci bir polimerizasyon tekniğidir. Bu noktadan hareketle elyaf takviyeli epoksi matrisli kompozitlerin hazırlanmasında fotopolimerizasyon tekniğinden yararlanılabileceği düşünülmüştür.

Bu çalışmada, görünür bölge ışınları ile oda sıcaklığında kısa sürede kürlenen endüstriyel tip epoksi reçine (diglisidil eter bisfenol A ve diglisidil eter bisfenol F (DGEBA/F)) geliştirilmiş ve elyaf takviyeli kompozitlerin üretiminde kullanılmıştır. Bu amaçla, endüstriyel tip epoksi reçinenin derin kürlenmesi için fotopolimerizasyon sırasında üretilen ısının kullanımına dayanan radikal başlatılmış katyonik ön polimerizasyon (RICFP) tekniği seçilmiştir. Bu teknikte, yüzeyde gerçekleşen fotopolimerizasyon reaksiyonu sonucu açığa çıkan ısı enerjisi, formülasyondaki radikal başlatıcıyı aktive eder ve parça kalınlığı boyunca kürlenme sağlanır. Geliştirilen formülasyonda DGEBA/F esaslı bir epoksi reçine ile birlikte fotobaşlatıcı olarak iyodonyum tuzu, uyarıcı olarak tiyoksanon, hızlandırıcı olarak oksetan ve radikal başlatıcı olarak 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etandiol kullanılmıştır. Öncelikle hazırlanan formülasyonlara kalınlık, sertlik, kürlenme hızı ve mekanik özellikler açısından optimizasyon çalışması yapılmış ve görünür ışıkla en etkili kürlenen formülasyon seçilmiştir. Bu formülasyon FT-IR, DSC, TGA ve üç nokta eğme testleri ile karakterize edilerek özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra farklı elyaf formlarında (keçe, çok yönlü, dokuma) cam ve karbon elyaf ile optimize edilmiş epoksi reçine formülasyonu kullanılarak el yatırması, vakum torbalama ve vakum infüzyon yöntemleriyle elyaf takviyeli kompozitler hazırlanmıştır. Bu kompozitler görünür bölge ışınları ile oda sıcaklığında 15 dakika gibi oldukça kısa sürede elde edilmiştir. El yatırması yöntemiyle hazırlanan cam elyaf takviyeli kompozitler diğer kompozitlere göre daha iyi kürlenme performansı göstermiştir. Bu kompozitlerin eğme, çekme ve kayma testleri gibi mekanik karakterizasyonları ilgili uluslararası standartlara göre yapılmış ve konvansiyonel yöntemle amin esaslı sertleştirici ile termal olarak kürlenen referans kompozitler ile karşılaştırılmıştır. Fotopolimerizasyon ile kürlenen kompozitler, referans kompozitler ile benzer mekanik özellikler göstermiştir. Kompozitlerin kırılma yüzeylerinin morfolojik analizi sonucu iyi bir elyaf-matris yapışmasının olduğu ve kırılmaların arayüzden meydana geldiği tespit edilmiştir. Ayrıca geliştirilen sistem ile bir prototip imalatı gerçekleştirilmiş ve geleneksel yöntem ile proses karşılaştırması yapılmıştır.

Böylece endüstriyel tip epoksi reçinelerin fotopolimerizasyonla kürlenmesi ile elyaf takviyeli kompozitlerin performans kaybı yaşamadan, daha az enerji tüketimi, rekabetçi maliyet ve yatırımla kısa sürede üretilebileceği kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fotopolimerizasyon, Epoksi reçine, Kompozitler, Hızlı kürlenme, Prototip



PRODUCTION OF FIBER REINFORCED EPOXY MATRIX COMPOSITES VIA PHOTOPOLYMERIZATION

ABSTRACT

Fiber reinforced epoxy matrix composites, which are high performance engineering materials, have limited use due to long curing times and high energy needs. Photopolymerization is a fast, economic and environmentally friendly polymerization technique that transforms liquid resin systems into crosslinked solid polymers with lower energy requirement at room temperature. From this point of view, the idea has emerged that the photopolymerization technique can be used in the production of fiber reinforced epoxy matrix composites.

In this study, industrial type epoxy resin (diglycidyl ether of bisphenol A and diglycidyl ether of bisphenol F (DGEBA/F)) cured in a short time at room temperature with visible lights was developed and used in the production of fiber reinforced composites. For this purpose, the radical induced cationic frontal polymerization (RICFP) technique based on the use of heat produced during the photopolymerization was chosen for the deep curing of industrial type epoxy resin. In this technique, the heat released as a result of the photopolymerization reaction on the surface activates the radical initiator in the formulation and curing occurs throughout the thickness. The developed formulation contained DGEBA/F epoxy as base resin, iodonium salt as photoinitiator, thioxantone as sensitizer, oxethane as accelerator and 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-ethanediol as radical initiator. Firstly, the optimization study was done for the curing formulations in terms of thickness, hardness, curing speed and mechanical properties, and the most effective cured one via visible lights was selected. This formulation was characterized by FT-IR, DSC, TGA and three-point bending tests and its properties were determined. Then, the fiber reinforced composites were prepared by hand lay-up, vacuum bagging and vacuum infusion methods using glass and carbon fibers in different forms (mat, multiaxial, woven) and optimized epoxy resin formulation. These composites were obtained in a very short time, such as 15 minutes, at room temperature upon visible light irradiation. It was determined that the glass fiber reinforced composites prepared by hand lay-up method showed better curing performance than the other composites. Mechanical characterizations of these composites such as bending, tensile, and shear tests were made according to the relevant international standards and compared with the reference composites that were thermally cured with amine based hardener via conventional route. The photocured composites showed similar mechanical properties with the reference composites. Morphological analyzes of the fracture surfaces of the composites showed that a good fiber-matrix adhesion was formed and that the fractures occurred from the interface. In addition, a prototype was produced with the developed system and a process comparison was made with the traditional method.

Thus, it has been proven that fiber reinforced composites can be produced in a short time with less energy consumption, competitive cost, and investment without losing performance by curing industrial type epoxy resins via photopolymerization.

Keywords: Photopolymerization, Epoxy resin, Composites, Fast curing, Prototype



1. GİRİŞ

Sürekli rekabet ve maliyet tasarrufu arayan günümüz teknolojileri için elyaf takviyeli polimerik kompozitler, hafiflik ve yüksek mukavemeti bir araya getirerek metal, seramik ve ahşap gibi geleneksel malzemelere uygun bir alternatif olmaktadır. Bu malzemeler en basit tanımıyla bir arayüze sahip en az iki veya daha fazla bileşenin makro ölçekte birleşmesiyle meydana gelirler ve bileşenlerin tek başına sahip olamadığı üstün fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler [1]. Elyaf takviyeli polimerik kompozitler yüksek spesifik mukavemet, mükemmel korozyon direnci, tasarım esnekliği, iyi ısı ve fonksiyonel özellikleri sayesinde uzay-havacılık, otomotiv, denizcilik, yenilenebilir enerji, inşaat ve spor ekipmanları gibi pek çok sektörde yaygın olarak kullanılan mühendislik malzemeleri haline gelmiştir [2, 3].

Ticari uygulamalarda kullanılan başlıca elyaflar, çeşitli formlarda cam ve karbon elyaf türlerinin yanı sıra aramid elyaflarıdır. Cam elyaf takviyeli polimer (CTP) kompozitler düşük maliyetleri, yüksek bulunabilirlikleri, iyi mekanik ve ısı performansları ile yüksek kimyasal direnci gibi özellikleri sayesinde tüm takviye elyafları arasında endüstride en yaygın olarak kullanılanıdır [4]. Bu özellikler CTP kompozitlerin alüminyum ve çelik gibi malzemelerle rekabet etmesini sağlar. Elyaf takviyeli kompozitlerde matris bileşen olarak glisidil eter tipi epoksiler, vinil ester ve doymamış polyester reçineleri gibi düşük viskoziteli termoset reçineler kullanılmaktadır. Ancak polyester ve vinil ester reçineler dayanıklılık, uçucu organik bileşen (VOC) emisyonları, raf ömrü ve kullanım kolaylığı açısından epoksi bazlı reçinelerden daha düşük performans özellikleri sergilerler. Epoksi reçinelerin yüksek mekanik dayanım, mükemmel yapışma yeteneği, iyi ıslatabilme, düşük çekme, yüksek kimyasal ve çözücü direnci, orta dereceli maliyet ve düşük toksisite gibi özellikleri onları yüksek performanslı kompozit malzemeler için ideal matris malzemesi yapmaktadır [5].

Kompozit malzemeleri daha rekabetçi hale getirmek için uzun yıllardır birçok çalışma yapılmıştır ancak bu önemli konu üzerine daha fazla çaba harcanması gerektiği açıktır. Herhangi bir üretim sürecinin uygulanabilirliği prosesin ne kadar kolay olduğuna, kullanımının ne kadar güvenli olduğuna ve tekrarlanabilir kaliteli bileşenlerin ne kadar hızlı üretilebildiğine bağlıdır. Hızla ilerleyen ve gelişen üretim ortamında rekabetçi kalabilmek için optimize edilmiş parça çevrim sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak termoset esaslı kompozitlerin üretim yöntemlerinin çoğu büyük ölçüde

reçinenin kürlenme süresine bağlı olan uzun parça çevrim süreleri nedeniyle seri üretim ticari ürünler için uygun değildir. Bu kompozitler genel olarak termal kürlenme ile elde edilmektedir. Kürlenme reaksiyonları ya yüksek enerji tüketimi içeren yüksek sıcaklıkta ya da reaksiyonun sınırlı kontrolünün sağlandığı ve çok yavaş bir süreç anlamına gelen ortam sıcaklığında gerçekleşmektedir [2, 6]. Termoset reçineler için geleneksel termal kürlenme mekanizması; uzun ısıtma ve soğutma döngüleri, önemli miktarda enerji tüketimi ve uzun işlem süreleri gerektirdiğinden bu prosesin seri imalat kompozit parça üretimlerinde kullanımı kısıtlıdır.

Elyaf takviyeli kompozit malzemeler için endüstride karşılaşılan ana zorluk daha temiz, daha hızlı, daha düşük enerji tüketimi ile daha uygun maliyetli üretim süreçlerine yönelik artan taleptir [7]. Bundan dolayı kompozit üretim proseslerinde parça çevrim sürelerini kısaltmak ve kompozitlerin üretim hızını arttırmak için daha hızlı kürlenme tekniklerine ihtiyaç vardır. Termal kürlenme ile karşılaştırıldığında fotopolimerizasyon ile kürlenme; düşük enerji tüketimi, çevresel uyumluluk, oda sıcaklığında hızlı ve güvenilir kürlenme gibi özellikleriyle birçok endüstriyel uygulama için pratik, verimli ve çevre dostu bir teknoloji olarak son yıllarda ilgi çekmektedir [8-13]. Fotopolimerizasyon uzun üretim sürelerinden kaynaklanan sorunu ortadan kaldırmak için çeşitli kompozit üretim süreçlerine dahil edilebilir ve parça çevrim sürelerini önemli ölçüde iyileştirilebilir. Bu proses yüksek enerjili ışık ışınları tarafından başlatılan çapraz bağlama reaksiyonları ile reaktif bir reçineyi kısa sürede katı termoset hale dönüştürür [14]. Bu açıdan bakıldığında ışık ile kürlenebilen bir reçinenin kullanılması ve ısıtma ihtiyacı olmadan kısa sürede kalıplamanın gerçekleşebilmesi teknik olarak termal kürlenmeye sürdürülebilir bir alternatif olabilir. Termoset reçineler için aynı başlatma mekanizmasına sahip ancak ışık ile aktive edilen sistemlerin geliştirilmesi, kompozit malzemelerin üretimini daha çevreci, hızlı ve güvenilir hale getirebilir. Bu nedenle fotopolimerizasyon ile kısa sürede kürlenebilen ve üstün mekanik özelliklere sahip epoksi reçinelere ihtiyaç duyulmaktadır. Tüm bu avantajlarına rağmen kompozit parçaların üretiminde ışığın kullanımı henüz yeni bir teknolojidir ve endüstri için hala marjinal görülmektedir. 1970'lerde dental kompozit reçine ile ilk ticari uygulamalar başlarken boru tamiraty için ultraviyole (UV) ışık ile kürlenmiş kompozitlerin kullanımı 2000'lerin başına kadar rapor edilmemiştir ve o zamandan günümüze yenilikçi uygulamaların geliştirilmesinde çok az ilerleme kaydedilmiştir [15-17].

Elyaf takviyeli kompozitlerin eldesinde ışığın kullanımını sınırlayan ana problem, ışığın reaktif türler oluşturmak için malzemeye nüfuz etmesi gerekliliğidir. Takviye faz olarak elyafların varlığı ışık iletimini zorlaştırarak bu sorunu daha da kötüleştirmektedir [18]. Bu nedenle kaplamalar veya ince filmler söz konusu olduğunda fotopolimerizasyon çok iyi uygulanabilen bir teknolojiyen içerisinde dolgu maddesi ve elyaf içeren kalın kompozit malzemelerin kürlenmesine yönelik iyileştirmelerin yapılması gerekmektedir. Işğın reçineye sınırlı penetrasyonu nedeniyle yalnızca fotopolimerizasyon yöntemini kullanarak elyaf takviyeli kompozitlerin kalınlık boyunca kürlenmesi pratikte mümkün değildir [19]. Bu olumsuzluğın üstesinden gelebilmek adına son 10 yıl içerisinde ikili kürlenme (dual cure) adı verilen yeni bir yaklaşım geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda bir kompozit malzemeyi kalınlık boyunca sertleştirebilmek için farklı polimerizasyon reaksiyonlarının birlikte kullanılabileceğı ve numunenin yüzeyinde meydana gelen fotopolimerizasyon reaksiyonundan yararlanılabileceğı görülmüştür [20-22]. Bu çalışmalarda ikili kürlenme yönteminin epoksi reçineleri kalınlık boyunca enerji verimli ve hızlı kürlenmenin etkili bir yolu olduğı bulunmuştur [23].

1.1. Tezin Amacı

Bu tez çalışması “Yüksek performanslı mühendislik malzemeleri arasında yer alan elyaf takviyeli epoksi matrisli kompozitler neden düşük enerji tüketimiyle daha hızlı üretilmiyor?” hipotezinden yola çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Tezin amacı, görünür bölge ışınları ile oda sıcaklığında kısa sürede kürlenene epoksi matrisli elyaf takviyeli kompozitleri geliştirilmek ve performans özelliklerini incelemektedir. Bu amaçla fotopolimerizasyon ile başlatılan ikili kürlenme tekniğı ile kürlenebilen epoksi reçine formülasyonu geliştirilmiş ve hem cam elyaf hem de karbon elyaf kumaşların farklı formlarıyla takviyelendirilmiştir. El yatırması, vakum torbalama ve vakum infüzyon gibi kompozit üretim teknikleriyle gerçekleştirilen üretimlerde başarıyla kürlenebilen kompozitlerin mekanik karakterizasyonları ve mikro yapı analizleri yapılmış ve sonuçlar termal olarak uzun sürede kürlenene referans kompozitler ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca geliştirilen sistemin endüstriyel uygulamalardaki potansiyelini değerlendirmek amacıyla prototip bir parça üretimi gerçekleştirilmiştir ve maliyet analizi yapılmıştır.



2. TEORİK KISIM

2.1. Epoksi Reçineler

Polimer malzemeler üstün özellikleri ve işlevsellikleri ile malzeme dünyasında büyük ilgi görmekte ve birçok farklı endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. 1907'de Leo Baekeland, kimyasal olarak çapraz bağlı polimer zincirlerinden oluşan ve ilk sentetik polimer olan fenol formaldehit reçinesini icat etmiştir. Daha sonra Bakalit adını alacak bu polimer aynı zamanda termoset polimer sınıfında ilk örneği olmuştur [24]. O zamandan bugüne polimer dünyası hem bilimsel hem de endüstriyel açıdan olağanüstü bir yükseliş yaşamış ve günümüzde küresel polimer pazarı yüz milyonlarca tona ulaşmıştır [25]. Termoset polimerler üstün mekanik özellikleri ve çapraz bağların sağladığı kimyasal dirençleri nedeniyle yeri doldurulamaz bir polimer ailesidir.

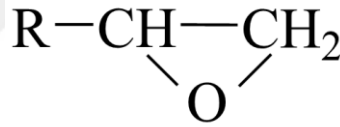
Proses açısından bakıldığında termoset polimerler genellikle sert katı formda çapraz bağlı bir ağ yapı oluşturmak için birbirleriyle kademeli olarak reaksiyona giren çok işlevli organik moleküllerden meydana gelir. Monomerik ya da oligomerik başlangıç maddelerinin düşük molekül ağırlığı, düşük viskoziteli reaktif karışımların formüle edilmesine izin verir. Böylece elyafların kaplanması veya ıslatılması gereken uygulamalarda benzersiz avantajlar sunar. Bu özellikleriyle termoset polimerler başta elyaf takviyeli kompozit malzemeler olmak üzere birçok mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır [25].

Epoksi reçineler ticari olarak kullanılan termoset sınıfı polimerlerdir. Bu reçineler iyi mekanik özellikleri, birçok substrata yüksek yapışma mukavemeti, mükemmel kimyasal ve elektrik direnci, düşük uçuculuk, iyi boyutsal ve termal kararlılık, geniş çalışma sıcaklığı, düşük kalıp çekmesi, işleme kolaylığı ve orta dereceli maliyet gibi mükemmel performans özellikleri gösterirler. Ayrıca epoksi reçineler çok çeşitli spesifik işleme ve performans gereksinimlerini karşılamak üzere özel olarak formüle edilebildikleri için çok yönlüdür. Epoksi reçineler bu üstün özellikleri sayesinde günlük hayatımızın ve endüstrinin hemen her alanında, yapısal yapıştırıcılarda, koruyucu kaplamalarda, elektrik-elektronik bileşenlerde ve otomotiv, havacılık, denizcilik parçalarında kullanılan yapısal kompozitlerde matris malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [24, 26-36]. Tüm bu iyi özelliklerine rağmen sertleşmiş epoksiler yüksek çapraz bağlı morfolojisi nedeniyle doğal olarak kırılgandır. Bu durum epoksinin darbe dayanımının ve diğer ilgili özelliklerinin

zayıflamasına sebep olur ve dolayısıyla yüksek kırılma mukavemetinin önemli olduğu uygulamalarda epoksi reçinelerin kullanımını sınırlar [29, 37, 38]. Ayrıca organik esaslı olduklarından kritik sıcaklıkların üzerinde ısıtıldıklarında veya yanmaları durumunda uçucu yanıcı ürünler verirler [39].

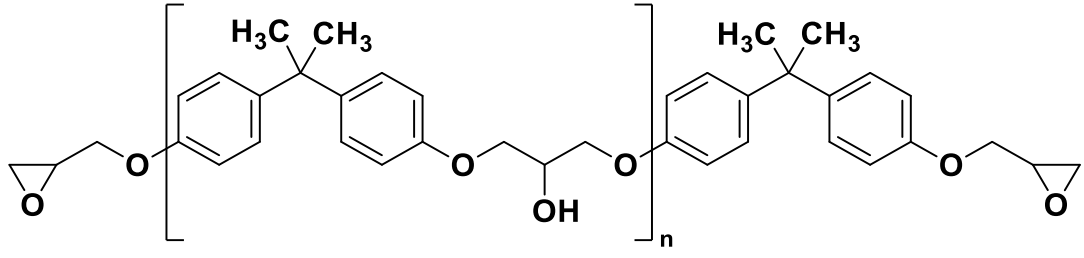
İlk epoksi reçine örnekleri, İsviçre'de Pierre Castan ve Amerika Birleşik Devletleri'nde Sylvan Greenlee tarafından 1930'ların sonlarında rapor edilmiştir. Her ikisi de geliştirdikleri epoksi reçineyi, bisfenol-A (BPA) ve epiklorohidrinin (ECH) sodyum hidroksit katalizörü varlığında kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlemiştir [25, 29, 40]. 1946'da Ciba Ltd.'nin ilk ticari epoksi reçineleri piyasaya sürmesinin ardından küresel epoksi reçine pazarı istikrarlı bir şekilde büyümüştür ve günümüzde yılda 20 milyar dolardan fazla bir pazar hacmine ulaşmıştır [41].

Epoksiler bir oksijen atomu ve iki karbon atomundan oluşan üç üyeli halka yapısına sahip epoksit grupları içeren düşük moleküler ağırlıklı reçineler olarak tanımlanırlar. Bir epoksit grubunun yapısı Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Böyle bir kimyasal yapıya epoksit, epoksi, oksiran veya etilen oksit grubuda denilmektedir [29, 31, 42].



Şekil 2.1. Epoksit halka yapısı

Moleküller içerdikleri fonksiyonel gruplara göre sınıflandırılırlar. Bu nedenle kimyasal yapısının bir parçası olarak epoksit grubu içeren bir moleküle, molekülün kalan yapısına bakılmaksızın epoksit adı verilmektedir. Endüstride hem tek başına epoksitten hem de formüle edilmiş sistemden “epoksi reçinesi” olarak bahsedildiği için bu durum kimi zaman kafa karıştırıcı olabilmektedir. Bu konuya netlik sağlamak amacıyla tek başına epoksit bileşeninden bahsederken “epoksit” terimini kullanmak, formüle edilmiş veya kürlenmiş sistemden söz ederken ise “epoksi reçinesi” terimini kullanmak daha doğru olacaktır [26]. En bilinen epoksi monomeri diglisidil eter bisfenol-A (DGEBA)’dır ve dünya çapında epoksi reçine üretiminin %90'ından fazlasını oluşturmaktadır [35]. Zincir uçlarında iki epoksit grubu içeren DGEBA'nın kimyasal yapısı Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. DGEBA esaslı epoksi reçinenin kimyasal yapısı

Pek çok farklı epoksit türü olmasına rağmen elyaf takviyeli kompozitlerde matris bileşeni olarak yalnızca birkaçı tercih edilmektedir. Bunlar başta DGEBA olmak üzere diglisidil eter bisfenol-F (DGEBF) ve novalak epoksitlerdir. Bu epoksitlerin tümü çapraz bağlı ağ yapıya sertlik ve termal kararlılık kazandıran aromatik halkalar içerir [26]. Epoksitlerin özellikleri tekrar eden birimlerin sayısı ile yakından ilgilidir. Düşük moleküler ağırlıklı epoksitler sıvı olma eğilimindeyken yüksek moleküler ağırlıklı olanlar daha viskoz sıvı veya katı olma eğiliminde olup kullanım öncesi eritilmeleri gerekir [31]. Ayrıca epoksi reçineler için çapraz bağlar arasındaki mesafe, tekrarlanan birimin (n) ortalama değerine, kütleme koşullarına ve fonksiyonel grup sayısına güçlü bir şekilde bağlıdır [43].

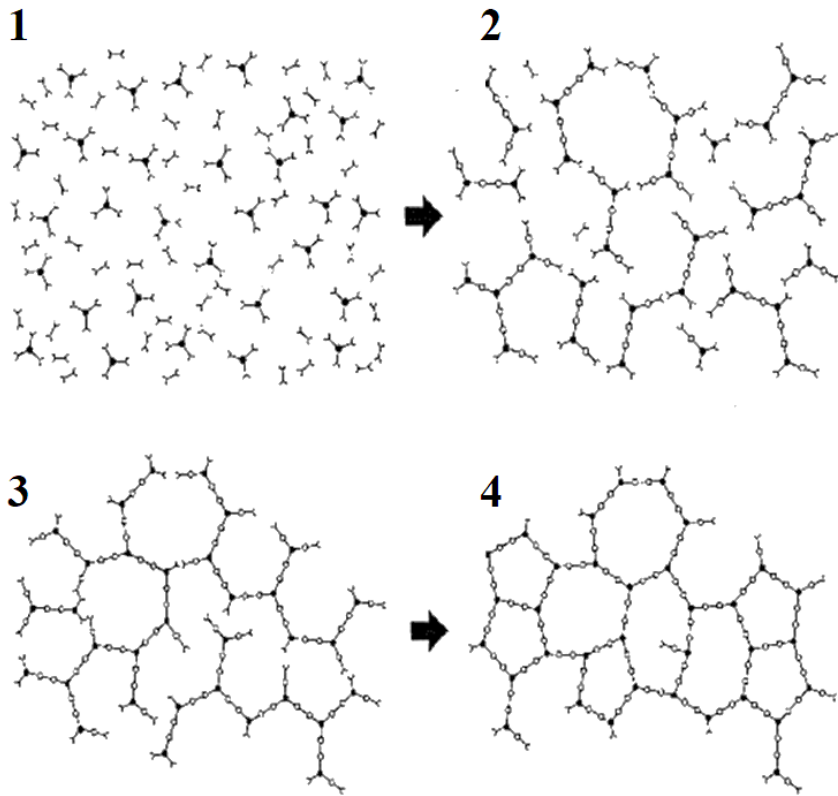
Bazı prosesler için kürlenmemiş reçine sisteminin viskozitesinin düşürülmesi gerekir. Filament sarma veya el yatırması gibi kompozit üretim yöntemlerinde seyreltici olarak uçucu çözücülerin kullanılması tavsiye edilmediğinden, formülasyonda reaktif çözücüler kullanılmalıdır. Epoksi reçine teknolojisinde bir takım düşük molekül ağırlıklı ve düşük viskoziteli epoksitler reaktif çözücü olarak kullanılmaktadır. Bütil glisidil eter (BGE), kresil glisidil eter (CGE), diglisidil eter 1,4-bütandiol (BDE), diglisidil eter propilen glikol, oksetan vb. örnek verilebilir. Bu seyrelticilerin bazıları tek işlevlidir ve sadece bir epoksit grubuna sahiptirler, bu nedenle oluşan ağ yapısında iki, üç ve dört işlevli moleküllerin yaptığı gibi çapraz bağlar oluşturamazlar. Ancak bu reaktif çözücüler kimyasal olarak epoksi reçine ile bağlanarak ağ yapının kalıcı ve kararlı bir parçası haline gelirler. Seyreltilmemiş reçineye kıyasla genellikle daha hızlı kütleme hızı ve daha düşük çapraz bağ yoğunluğu gösterirler [25, 26, 44].

Bu bölüm epoksi kimyasının zenginliğine genel bir bakış niteliğinde olup epoksi reçineler ile monomerlerden kısıtlı bahsedilmiştir. Epoksi reçinelerin üretiminde kullanılan kimyasalların kapsamlı bir listesi için Flick'in çalışmasından yararlanılabilir [45].

2.1.1. Epoksi reçinelerin kürlenmesi

Termosetleşme reaksiyonu çapraz bağlı bir ağ yapı oluşturmak için birçok küçük molekülün kimyasal reaksiyonla birleştirilmesidir. Bu işlem bir polimerizasyon reaksiyonu olmasına rağmen termoplastik polimerlerin eldesinde gerçekleşen ve birçok uzun polimer zincirinin oluşmasını sağlayan reaksiyonlardan farklıdır. Termosetleşme reaksiyonunda tüm başlangıç monomerleri elde edilen polimerin sınırlarına kadar uzanan tek bir büyük molekülde birleşmektedir [26].

Epoksi reçineler kimyasal reaksiyonlar sonucu çapraz bağlar oluşturarak sertleşirler. Bu olaya kürlenme adı verilir. Doymamış polyesterler, vinil esterler, fenolik ve poliüretan gibi diğer termoset sınıfı reçinelerde benzer şekilde kürlenme reaksiyonları sonucunda sıvı halden katı hale geçerler. Şekil 2.3'te termoset polimerlerin kürlenme işleminin iki boyutlu gösterimi yer almaktadır [40].



Şekil 2.3. Termoset polimerlerin kürlenme prosesi

Monomerler veya oligomerlerden oluşan başlangıç maddeleri kimyasal reaksiyonlar sonucu birleşerek zincirleri oluşturur ve zincirlerin dallanmasıyla molekül büyür. Bu reaksiyon sırasında moleküler ağırlığın artışı viskozitenin artmasına sebep olur ve

reaksiyon jel oluşumu ile devam eder. Reaksiyonun sonunda kürlenmenin sona erdiği yerde çapraz bağ yapısı meydana gelir ve oluşan termoset polimer sert, üç boyutlu ağ yapılı bir malzeme halini alır [40].

Oda sıcaklığında saf halde bulunan epoksit molekülleri normal şartlarda birbirleriyle reaksiyona girmezler ve bir ambalaj içerisinde karşılıklı bir reaksiyon olmadan uzun yıllar kalabilirler. Kürlenmemiş epoksi reçine başlangıçta düşük moleküler ağırlıklı bir ön polimerdir ve zayıf mekanik özellikler ile zayıf kimyasal ve termal dirence sahiptir. Epoksitler uygun kürlleme koşulları altında uygun kimyasallar ile karıştırıldığında, çapraz bağlı ağ yapısını oluşturan kürlenme reaksiyonları meydana gelir [36].

Çapraz bağ oluşumu için epoksite eklenen kimyasal türleri temelde iki kategoriye ayırılır, bunlar kürlleme ajanı içeren ikili sistemler ve katalizör (başlatıcı) içeren tekli sistemlerdir. Bazen sertleştiriciler olarakta adlandırılan kürlleme ajanları, epoksite önemli miktarlarda eklenirler ve basamaklı polimerizasyon ile çapraz bağlı ağ yapının bir parçası olarak epoksit ile reaksiyona girerler. Katalizörler ise epoksit moleküllerinin birbirleriyle doğrudan reaksiyona girmesini, bir diğer ifadeyle homopolimerleşmesini sağlamak için kullanılırlar. Epoksi reçine formülasyonuna az miktarlarda eklenirler ve halka açılması polimerizasyonu ile çapraz bağlı ağ yapılar meydana getirirler. Bir epoksi reçine ister sertleştirici ajan ile karıştırılsın ister katalizör kullanılarak tek başına reaksiyona girsin, çapraz bağlı bir yapı oluşturmak için en az iki fonksiyonel gruba sahip olmalıdır [25, 26].

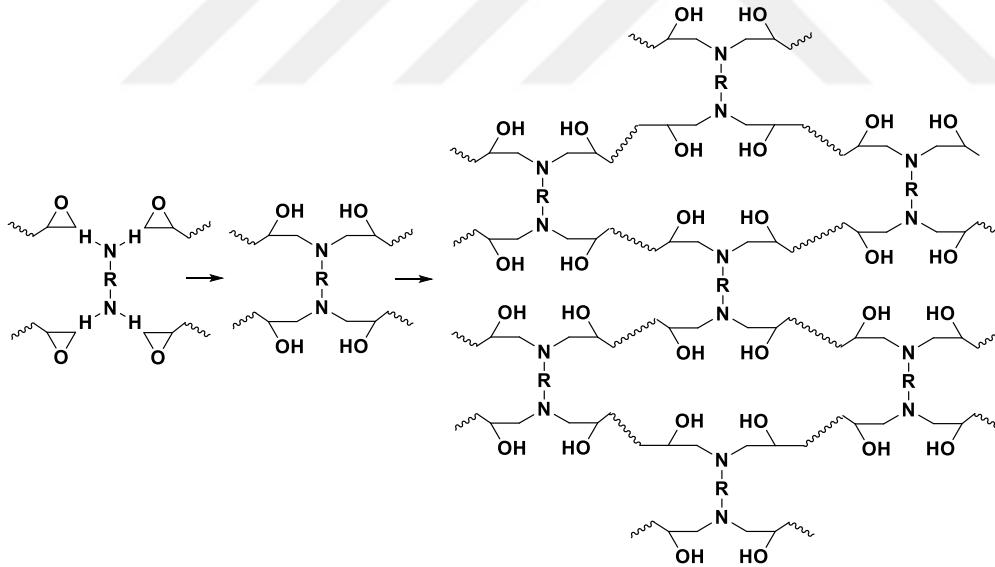
Kürlenmiş epoksi reçinenin fiziksel ve mekanik özellikleri epoksitin türüne, kürlleme ajanlarına ve kürlleme koşullarına büyük ölçüde bağlıdır [31, 36]. Epoksitler uygun kimyasallar ile ısı veya ışık etkisiyle kürlenebilir. Endüstride termal olarak kürlenen iki bileşenli epoksi sistemleri çok daha yaygın kullanılmaktadır. Ancak bu iki bileşenli sistemler sınırlı kap ömrüne sahiptir ve ek ısıtma ile uzun sürede kürlenirler [46].

İkili kürlleme sistemleri

Epoksi reçineler için ikili kürlleme sistemlerinde kullanılan bileşenler aminler, poliamitler, anhidritler, fenoller, tiyoller ve diğer uygun halka açıcı bileşikler gibi farklı kürlleme ajanları olabilmektedir [29]. Ticari olarak en yaygın kullanılanlar amin ve anhidrit bileşenlerdir. Bu bileşenler ile karıştırılan epoksi reçineler belirli süre ve sıcaklıkta çapraz bağlanarak kürlenirler [25, 47].

Amin kürlleme ajanları

İki bileşenli epoksi kürlleme sistemlerinde amin tipi kürlleme ajanları anhidrit bileşenlere kıyasla daha çok kullanılmaktadır [43]. Alifatik, aromatik veya sikloalifatik aminler olarak üç ana kategoride sınıflandırılan bu kürlleme ajanları nükleofilik katılma yoluyla epoksit halkaları ile reaksiyona girerler [31]. Aminlerde bir azot molekülü üzerindeki her hidrojen reaktiftir ve kovalent bağ oluşturmak için bir epoksit halkasını açabilir. Azot molekülü iki hidrojen içerdiğinde her biri farklı bir epoksit halkasıyla reaksiyona girer. Aminlerle reaksiyona girebilen epoksi gruplarının sayısı amin grubu üzerindeki hidrojen atomlarının sayısına bağlıdır. Diaminin bir ucundaki amin grupları iki epoksi grubu ile reaksiyona girebilmektedir. Reaksiyonun sonunda bir diamin molekülünün iki ucuna bağlı dört epoksi prepolimeri oluşur. Hem amin hem de epoksi prepolimeri iki fonksiyonlu olduğunda ve ortamdaki tüm diepoksi ve diamin moleküllerinin birleşmesi sonucunda sayısız hidroksi grubundan oluşan büyük çapraz bağlı bir ağ yapı meydana gelir [48]. Şekil 2.4'te diamin ve epoksit reaksiyonu sonucu oluşan çapraz bağ yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Diamin ve epoksit reaksiyonu sonucu oluşan çapraz bağ yapısı

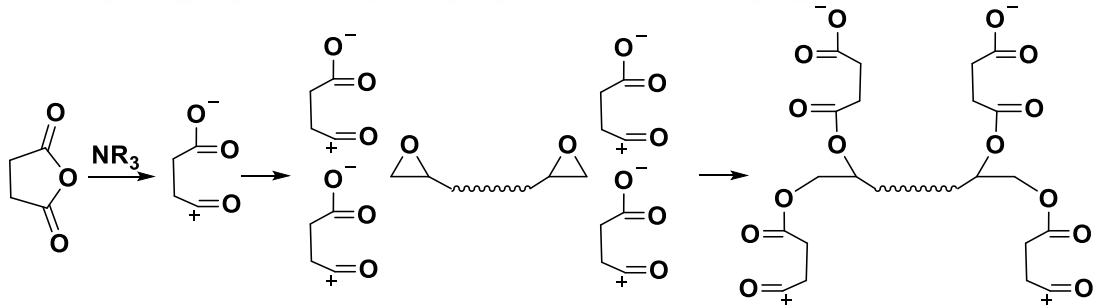
Kürlemeyi sağlamak için gereken sıcaklıklar, aminin kimyasal yapısına bağlı olarak 25°C'den yaklaşık 200°C'ye kadar geniş bir aralıkta olmaktadır. Alifatik aminler genellikle düşük viskoziteli olup yüksek reaktivitelidir. Alifatik aminle kürlenen sistemler düşük camısı geçiş sıcaklıklarında (T_g) olma eğilimindedir ve yüksek sıcaklığa maruz kalacak uygulamalarda kullanılmazlar. Aromatik aminler ise yüksek sıcaklıkta kürlleme prosesi gerektirir ve oluşturdukları çapraz bağlı ağ yapıları yüksek

T_g 'ye sahiptir. Kürlenmiş epoksinin iyi termal özelliklerinden dolayı ısıya karşı direnç istenen uygulamalarda kullanılırlar. Ayrıca aromatik aminler daha zayıf nükleofiliklerinden dolayı alifatik aminlere göre daha az reaktiftir [43].

Kürlenme reaksiyonlarında, doğru miktarlarda epoksit ve amin kürleme ajanlarının kullanılması gereklidir. Eğer bileşenlerden biri fazla veya eksik olup karışım oranlarında bir dengesizlik meydana gelirse reaksiyona girmemiş fonksiyonel gruplar ortamda kalır ve tam bir çapraz bağlanma gerçekleşmez. Karışım oranı için doğru miktarlar, amin kürleme ajanı hidrojen miktarının kimyasal eşdeğerliği ile epoksit grubu içeren epoksinin kimyasal eşdeğerliğinin hesaplanması ve birbirlerine orantılanmasıyla belirlenir [26].

Anhidrit kürleme ajanları

Epoksi reçineler için aminlerden sonra en yaygın kullanılan ikinci kürleme ajanları asit anhidritlerdir. Anhidrit kürleme ajanlarında reaksiyonu başlatmak için anhidrit grupları asimetrik olarak bölünmelidir. Bir hızlandırıcı varlığında bölünen anhidrit, bir epoksit halkasındaki karbon atomu ile reaksiyona girerek epoksit halkasını açar [26]. Şekil 2.5'te bu reaksiyon gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Anhidrit ve epoksit arasında gerçekleşen reaksiyon

Bu idealleştirilmiş ağ yapısında her anhidrit grubu iki fonksiyonludur ve iki farklı epoksit molekülüne bağlanır. Bölünen anhidrit üzerindeki diğer negatif yüklü oksijen, farklı bir epoksit grubuyla reaksiyona girerek ağ yapısını sürdürebilir. Pratikte anhidrit kürlemesi için gereken yüksek sıcaklıklar ve hızlandırıcı varlığı gerçek kürleme reaksiyonunu Şekil 2.5'te gösterilenden çok daha karmaşık hale getirir. Epoksit ve anhidrit arasındaki reaksiyon, yüksek sıcaklıklara ve çoğu zorlu koşullara (bazik ortamlar hariç) karşı iyi stabiliteye sahip olan ester bağları üretir. İyi bir çapraz bağ yapısı ve iyi özellikler elde etmek için doğru karışım oranları kullanılmalıdır. Reaksiyon mekanizması incelenerek epoksi fonksiyonlitesini karşılayacak anhidrit

miktarı hesaplanır ve ideal karışım oranları belirlenir. Şekil 2.5'teki basitleştirilmiş reaksiyon şeması incelendiğinde bir anhidrit grubunun iki epoksit grubu ile reaksiyona girdiği, bir epoksit grubunun ise iki anhidrit grubu ile reaksiyona girdiği görülmektedir. Burada, tüketilen anhidrit gruplarının sayısı tüketilen epoksit gruplarının sayısına eşittir [26].

Yaygın olarak kullanılan anhidrit kürleme ajanlarından bazıları oda sıcaklığında sıvı iken bazıları katı formdadır. Epoksi/anhidrit yapısından oluşan termoset reçineler, epoksi/amin esaslı reçinelerden çok daha kararlı olup oda sıcaklığında çok uzun kullanım ömrüne sahiptir ve çapraz bağlanmak için yüksek sıcaklıklara (100-200 °C) ihtiyaç duyarlar. Ayrıca anhidritle kürlenen sistemlerin camsı geçiş sıcaklıkları alifatik aminlere kıyasla daha yüksektir [26, 31, 43].

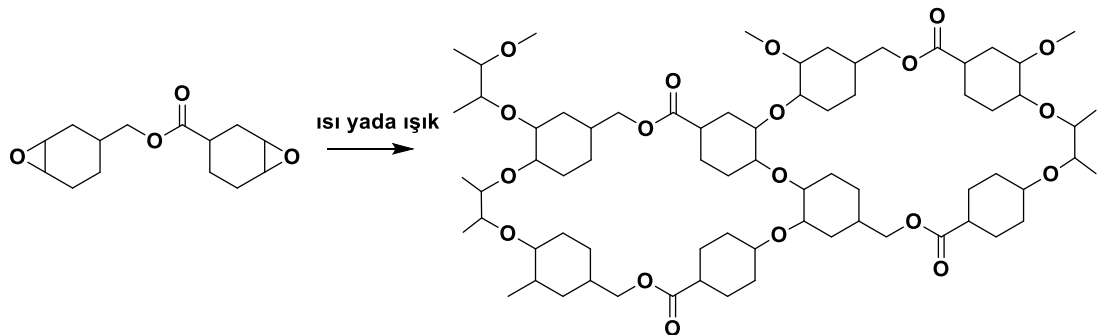
Epoksi reçinelerin hem amin hem de anhidritle olan ikili kürleme mekanizmaları yavaş olmakla birlikte yüksek enerjiye ihtiyaç duyar ve ilk yatırım maliyeti yüksektir. Örneğin; endüstride kullanılan epoksi esaslı prepreg malzemelerin fırın ya da otoklavda kürlenme prosesleri birkaç saati bulabilmektedir. Uzun süren bu kürlenme reaksiyonları, epoksi matrisli kompozitlerin seri imalatındaki en büyük engeldir. Ayrıca kürlenme ajanıyla karıştırılan epoksi reçinenin sınırlı kap ömrüne sahip olması ve üretilen parça kadar büyük bir fırına ihtiyaç duyulması bu tekniğin diğer dezavantajlarıdır [49]. Bu reçinelerin oda sıcaklığında kısa sürelerde düşük enerji tüketimiyle kürlenmesi endüstrinin ihtiyaç duyduğu ve çözülmesi gereken bir problemidir.

Tekli kürleme sistemleri

Amin esaslı kürleme ajanlarının kullanıldığı ikili kürleme sistemleri, epoksi reçinenin termal özelliklerini önemli ölçüde azaltan bazı dezavantajlara sahiptir. İkili sistemlere alternatif olarak tek bileşenli kürleme sistemleri ile sadece epoksiden oluşan çapraz bağlı ağ yapı elde etmek mümkündür. Homopolimer şeklinde kürlenmiş epoksi reçine yüksek termal dayanım, mükemmel yapışma, iyi aşınma ve kimyasal direnç ve daha düşük büzülme gibi birçok avantaja sahiptir. Bu nedenle yüksek performanslı epoksi reçineler elde etmek için tek bileşenli epoksi reçine formülasyonları kullanmak etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir [30].

Epoksitler, üç üyeli halkalı yapılarından dolayı iyonik olarak kırılabilen yüksek polaritede oksijen-karbon bağları içerirler. Yüksek dipol momentlerinden dolayı hem oksijen atomu üzerinden elektrofilik saldırıya hem de halka üzerindeki karbon atomlarına nükleofilik saldırıya uğrayabilirler. Bir başka ifadeyle epoksiler hem anyonik hem de katyonik halka açılması polimerizasyonu ile ikinci bir bileşene ihtiyaç duymadan homopolimer şeklinde kürlenebilirler [50]. Epoksit grupları yaşayan anyonik yada yaşayan katyonik polimerizasyonu başlatacak bir katalizör (başlatıcı) aracılığıyla reaksiyonu kendi içerisinde yayar. Yaşayan polimerizasyon terimi, bir kez başladıktan sonra tüm epoksit grupları tükenene ve reçinenin maksimum kür dönüşümüne ulaşana kadar devam eden reaksiyonu ifade eder. Bu reaksiyonlarda reaksiyonu başlatmak için çok az miktarda (ağırlıkça %0.5-%3) katalizör gerekir ve epoksi ile karıştırılıp uygun koşullarda aktiveleştirildiğinde tek parçalı (homopolimer) bir sistem meydana gelir [51]. Bu reaksiyonlarda kullanılan katalizörler genellikle diaril iyodonyum, triaril sülfonyum, benzil piridinyum, benzil amonyum ve fosfonyum gibi onyum tuzları olmaktadır [52-56]. Örneğin; Crivello ve arkadaşları epoksi monomerlerin ışık ve ısı ile aktiveşen katyonik polimerizasyonu için sülfonyum ve iyodonyum tuzları esaslı başlatıcılar geliştirmişlerdir [57, 58].

Halka açılması polimerizasyonunda başlatıcının reaktivitesi ayarlanarak polimerizasyon ve tüm çapraz bağlanma prosesi kontrol edilebilir. Epoksi reçinelerin halka açılması polimerizasyonunda dikkat edilmesi gereken nokta her bir epoksi grubunun iki fonksiyonlu olmasıdır. Bu nedenle DGEBA gibi diepoksit monomerler epoksit gruplarının homopolimerizasyonu ile yüksek sıcaklık stabilitesine ve zorlu ortamlara karşı dirence sahip eter bağlarından meydana gelen çapraz bağ yapısını oluştururlar [25, 26, 59]. Bu yapının şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Diepoksit moleküllerin homopolimerizasyonu ile oluşan çapraz bağ yapısı

Katalizörü ile karıştırılan epoksi reçine sistemleri oda sıcaklığında normal koşullar altında uzun süre saklanabilen kararlı yapılardır. Bu sistemler ısıtma veya belirli dalga boyunda ışıklandırma gibi harici olarak uyarıldıklarında başlatıcılar aktifleşir ve epoksi reçinenin halka açılması reaksiyonu ile kürlenme gerçekleşir [36].

Epoksi reçinelerin kürlenmesi için başlatıcı içeren tekli sistemlerin kullanılması, toksikolojik olarak tehlikeli olan amin yada anhidrit tipi kürlenme ajanlarının ortadan kaldırılmasını sağlayarak daha çevreci proselere yönelmede umut verici olmuştur [35]. Bununla birlikte son yıllarda yeşil kimyaya ve yeşil çözümlere artan talep, ılıman koşullarda (düşük sıcaklıklar veya görünür ışık) epoksi reçinelerin kürlenmesi için daha fazla çalışmanın yapılması gerektiğini göstermektedir.

2.1.2. Epoksi reçinelerin kürlenme koşulları

Epoksi reçine kürlenme sistemleri, yüksek oranda çapraz bağlı üç boyutlu bir ağ yapı oluşturmak için epoksit gruplarının kürlenme maddeleriyle kimyasal reaksiyonlarını içerir. Bu reaksiyonlar oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda olabildiği gibi ışık enerjisi ile de olabilmektedir.

Oda sıcaklığında gerçekleşen epoksi reçine kürlenme işleminde alifatik poliaminler, alisiklik poliaminler, düşük moleküler ağırlıklı poliamid ve modifiye aromatik aminler gibi oda sıcaklığında reaksiyona girebilen kürlenme ajanları kullanılır. Oda sıcaklığında kürlenme ile daha düşük T_g , daha yüksek esneklik, daha fazla darbe direnci ve daha fazla elektriksel ve termal şok direnci sağlanır [60].

Yüksek sıcaklıklarda kürlenenden epoksi reçineler için kürlenme ajanları olarak genellikle aromatik poliaminler, asit anhidritler, resol reçineler, amino reçinelerdir. Yüksek sıcaklıkta kürlenme sistemi, düşük sıcaklıkta bir ön kürlenme aşaması ve yüksek sıcaklıkta kürlenme sonrası aşama olacak şekilde iki aşamada gerçekleşir. Yüksek sıcaklıklarda kürlenenden epoksi reçineler daha yüksek T_g 'ye, daha yüksek gerilme dayanımına, daha yüksek ısı ve kimyasal dirence sahiptir [61, 62].

Epoksi reçineler bir fotobaşlatıcı varlığında uygun dalga boyunda ışık altında kürlenebilirler. Fotopolimerizasyon, saatler süren sertleşme reaksiyonlarını dakikalar seviyesine indirerek epoksi kürlenme prosesini önemli ölçüde hızlandırır. Ayrıca diğer kürlenme proseslerine göre daha tutarlı ve kontrollü bir reaksiyon sağlar [63-65]. Bu konu Bölüm 2.3'te detaylı olarak anlatılacaktır.

2.1.3. Epoksi reçinelerin uygulama alanları

Yapıştırıcılar

Epoksi yapıştırıcılar "yapısal yapıştırıcılar" olarak adlandırılan yapıştırıcı sınıfının önemli bir parçasıdır. Bu yüksek performanslı yapıştırıcılar uçak, otomobil, bisiklet, tekne, golf sopası, kayak, snowboard yapımında ve yüksek mukavemetli yapışmanın gerekli olduğu diğer uygulamalarda kullanılır. Ticari epoksi yapıştırıcılar matris içerisine termoplastikler, kauçuk partiküller veya sert inorganik partiküller dahil edilerek optimum dayanıklılık için tasarlanmıştır. Tipik olarak yapıştırıcılar mukavemetlerini artırmak ve substrat/yapışkan ara yüzeyinde kimyasal bağlanmayı etkinleştirmek için yüksek sıcaklıklarda kürlenir [68, 69].

Boyalar ve kaplamalar

Epoksi reçineler kolay işleme, yüksek güvenilirlik, mükemmel solvent ve kimyasal direnci, tokluk, kürtleme sırasında düşük büzülme/çekme, mekanik dayanım, korozyon direnci ve birçok substrata mükemmel yapışma gibi üstün özellikleri nedeniyle hizmet sektöründe korozyon önleyici kaplamalarda yaygın olarak kullanılır. Metal kutular ve kaplarda özellikle domates gibi asitli yiyecekleri paketlerken paslanmayı önlemek için metal yüzeyler genellikle epoksi reçinelerle kaplanır [70, 71].

Endüstriyel modelleme

Epoksi sistemleri endüstriyel kalıpcılık uygulamalarında kalıplar, ana modeller, laminatlar, dökümler, fikstürler ve diğer endüstriyel kalıplama parçalarını üretmek için kullanılırlar. Bu proses metal, ahşap ve diğer geleneksel malzemelerin yerini alır ve toplam maliyeti düşürmenin yanı sıra birçok endüstriyel süreç için tedarik süresini kısaltarak verimliliği artırır [31].

Elektronik malzemeler

Epoksi reçineler elektronik endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. Motorlarda, jeneratörlerde, transformatörlerde, şalterlerde, burçlarda ve izolatörlerde kullanılırlar. Epoksi reçinelerin elektriksel yalıtkanlığı mükemmeldir ve elektrik bileşenlerini kısa devre, toz ve nemden korur. Metal dolgulu epoksiler elektromanyetik parazit koruması için yaygın olarak kullanılmaktadır [70]. Epoksi kalıplama bileşenleri yarı iletken cihazlar için kapsülleme malzemeleri olarak kullanılır ve entegre devre cihazlarını nemden, mobil iyon kirleticilerden, sıcaklıktan, radyasyondan, mekanik ve fiziksel

hasar gibi olumsuz çevresel koşullarından korur [71, 72]. Dumanlı silika, cam tozu ve mineral silika gibi partikül dolgulu epoksi kompozitler elektronik paketleme uygulamalarında substrat malzemesi olarakta kullanılmaktadır [73].

Biyomedikal sistemler

Epoksi reçineler biyomedikal uygulamalarda yara pansumanları, vasküler greftler ve aort kalp kapakçıkları gibi kritik parçalarda kullanılmaktadır [74]. Ayrıca epoksiler şekil hafızalı polimerik köpükler, embolik süngerler gibi biyomedikal uygulamalar içinde önemli bir potansiyele sahiptir [75]. Nanoelmas-epoksi türevleri aşırı sertlik, olağanüstü kimyasal direnç, düşük elektriksel ve yüksek termal iletkenlik, geniş optik şeffaflık ve diğer benzersiz özelliklerin bir kombinasyonunu sergiledikleri için biyomedikal sistemlerde önemli bir uygulama alanı bulmuştur [31].

Kompozitler

Epoksi reçineler yüksek yapışma özellikleri, dış ortam koşullarına karşı dayanıklılıkları ve uygun maliyetleri sayesinde uzay-havacılık, savunma, inşaat, otomotiv ve denizcilik endüstrilerinde kullanılan elyaf takviyeli kompozitlerde matris malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yüksek mukavemetli cam, karbon veya aramid elyafları ile güçlendirilmiş epoksi esaslı kompozitler birçok sektörde birçok farklı uygulama için büyük potansiyele sahiptir [76-79]. Ayrıca elyaf takviyeli epoksi esaslı kompozitlerin metal parçaların ve boruların onarımında da etkili olduğu kanıtlanmıştır [80].

2.2. Fotopolimerizasyon

Fotopolimerizasyon, ışığa duyarlı bileşikler (fotobaşlatıcılar) tarafından başlatılan zincir reaksiyonlar ile bir monomeri ya da oligomeri polimere dönüştüren bir polimerizasyon yöntemidir [81]. Daha basit bir ifadeyle fotopolimerizasyon, ışıkla başlatılan zincir reaksiyonlar ile bir polimerin elde edilmesi işlemidir. Fotopolimerizasyonu klasik radikal, katyonik veya anyonik polimerizasyon tekniklerinden ayıran tek faktör, başlatıcı türleri oluşturmak için ışık enerjisinin kullanılmasıdır. Bu yöntem sıvı reçine sistemlerinden yüksek oranda çapraz bağlı termoset polimerin hızlı bir şekilde üretilmesinde oldukça etkilidir. Foto kürlenebilen reçine formülasyonları genellikle çok işlevli monomerler veya oligomerlerden oluşurlar ve ışınlanmaya maruz kaldıklarında reaktif türler oluşturan az miktarlarda

fotobaşlatıcı içerirler [82]. Foto kürlenene polimerlerin nihai özelliklerini büyük ölçüde etkileyen çapraz bağlanma yoğunluğu, başta fotobaşlatıcının tipi ve konsantrasyonu olmak üzere ışımının yoğunluğuna ve süresine bağlıdır [6, 83].

Bu teknoloji ilk olarak 1940'lı yıllarda patentlenmiş ve 1960'lara gelindiğinde mobilya endüstrisinde ticarileşerek kaplamalar için üretim hatlarında kullanılmıştır. 1970'lerde öncü kimyasal firmalarının fotobaşlatıcılar üretmesiyle endüstri için çok daha geniş fotobaşlatıcı seçenekleri ortaya çıkmış ve fotopolimerizasyon teknolojisi hızla ilerlemeye başlamıştır. Günümüzde hem akademik hem de endüstriyel açıdan fotopolimerizasyonun katkıda bulunabileceği yeni malzemeler, yeni süreçler ve yeni uygulamalar araştırılmaya devam etmektedir. Şu anda kullanımda olan çok çeşitli fotobaşlatıcılar enerjinin UV ve görünür spektrum boyunca absorblanabileceğini göstermiştir ve özel ürün formülasyonlarına imkan tanımıştır [84].

Teknik açıdan fotopolimerizasyon, geleneksel termal polimerizasyon yöntemlerine göre bir dizi avantaja sahiptir. Bunlar;

- **Oda sıcaklığında reaksiyon ve daha az enerji tüketimi:** Genellikle yüksek sıcaklıklar gerektiren termal yöntemlere kıyasla fotopolimerizasyon oda sıcaklığında ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Bu, hem monofonksiyonel monomerlerin klasik polimerizasyonu hem de modern kürlenme uygulamaları için çarpıcı bir avantajdır [11].
- **Kısa sürede hızlı reaksiyon:** Bir üretim süreci ne kadar hızlı ve güvenilir olursa endüstri tarafından kabul edilebilirliği de o kadar yaygın olur. Termoset reçinelerin mevcut termal kürlenme prosesleri uzun süreler gerektirir. Termal polimerizasyon ile saatler süren reaksiyonlar fotopolimerizasyon ile saniyeler veya dakikalar içerisinde gerçekleşebilir [85, 86].
- **Solventsiz formülasyonlar:** Fotopolimerizasyon ile kürlenebilen reçine formülasyonları solvent içermez ve neredeyse VOC salınımı yapmaz [58]. Böylece hem hava hem de su kirliliğinin potansiyel kaynağı ortadan kaldırılırken bunların kullanımı ve geri kazanımı ile ilgili maliyetlerden de kaçınılır. Ancak termal polimerizasyonun uzun kürlenme süresi, daha fazla miktarda VOC'ler ve tehlikeli hava kirlleticilerin (HAP) salınım yapmasına neden olur. Bundan dolayı fotopolimerizasyon yeşil reaksiyonlar olarak nitelendirilebilir [87].

- **Zaman ve mekan kontrolü:** Fotopolimerizasyon başlatma reaksiyonu üzerinde daha tutarlı ve kontrollü bir süreç sağlar. Işık kaynağı açılmadan reaksiyon başlamadığından kürlenme reaksiyonu hem zamansal hem mekansal olarak kontrol edilebilir [58].

Özetle fotopolimerizasyon düşük enerji tüketimi, kısa polimerizasyon süresi, oda sıcaklığında reaksiyon, solventsiz formülasyonlar ve zaman kontrolü gibi benzersiz avantajlarıyla endüstride 50 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır.

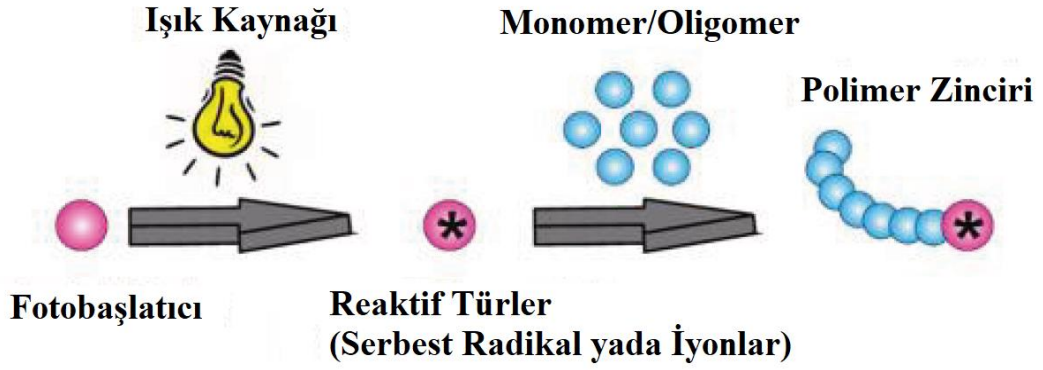
Çok çeşitli ekonomik ve ekolojik beklentileri bir araya getirdiği için fotopolimerizasyona duyulan ilgi son yıllarda oldukça artmıştır. Bu avantajları sayesinde fotopolimerizasyon boyaların, kaplamaların ve yapıştırıcıların kürlenmesi, mürekkeplerin kurutulması, üç boyutlu (3B) nesnelerin prototiplenmesi, optik elemanların ve baskı devre kartlarının imalatı ile sınırlı kalmayıp tıp alanında diş dolgularının kürlenmesi, yapay doku, kalp kapakçıkları ve lenslerin imalatı gibi hem geleneksel hem de yüksek teknoloji alanındaki birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır [11, 87-94].

2.2.1. Başlatma mekanizmaları

Genel olarak fotopolimerizasyon sistemleri üç temel bileşen içerir;

- 1) Işığı absorblayan ve aktif türler oluşturan bir fotobaşlatıcı veya fotobaşlatıcı sistemi.
- 2) Bir çapraz bağlanma reaksiyonuna yol açan reaktif çok işlevli bir monomer yada oligomer veya her ikisinin karışımı.
- 3) Karışımın viskozitesini kabul edilebilir bir seviyeye ayarlamak için kullanılan ve aynı zamanda polimerizasyon reaksiyonuna katılan reaktif bir seyreltici [95].

Reaksiyonu başlatma mekanizmalarına göre fotopolimerizasyon sistemleri “serbest radikalik başlatma sistemleri” ve “iyonik başlatma sistemleri” olarak iki gruba ayrılır [91]. Işığın fotobaşlatıcı tarafından absorblanması ile aktiveleşen başlatıcı türler ve büyüyen zincir uçları bir radikal, bir katyon ve nadiren bir anyon olabilir. Üretilen bu aktif türler daha sonra kullanılan monomerlerin ve oligomerlerin kimyasına bağlı olarak bir polimerizasyon sürecini başlatırlar. Bu reaksiyonlar radikal, katyonik ya da anyonik mekanizma üzerinden ilerler.



Şekil 2.7. Fotopolimerizasyonun genel gösterimi [11]

Işık ile kürlenebilen reçinelerin iki ana sınıfı polimerizasyon mekanizmaları ve reaktif türleriyle birbirlerinden ayırt edilebilir. Akrilatlar ve doymamış polyesterler serbest radikalik fotopolimerizasyon ile kürlenebilirken çok fonksiyonlu epoksitler, oksetanlar ve vinil eterler katyonik fotopolimerizasyon ile kürlenebilirler. Serbest radikalik fotopolimerizasyon endüstriyel uygulamalarda daha yaygın kullanılmasına rağmen son yıllarda katyonik fotopolimerizasyona duyulan ilgi artmaktadır.

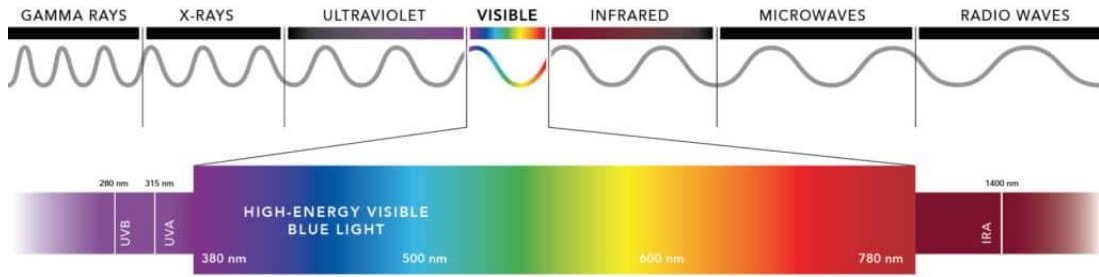
Serbest radikalik fotopolimerizasyon olefinik çift bağlı monomerler ile sınırlıyken katyonik fotopolimerizasyon epoksit veya vinil eter grupları içeren farklı kimyasal yapıya sahip bileşiklerin polimerizasyonunda kullanılabilir. Katyonik polimerize olabilen birçok monomer düşük uçuculuk ve ihmal edilebilir toksisite sergiler ve iyi reolojik özelliklere sahiptir. Serbest radikalik polimerizasyonun aksine moleküler oksijen, katyonik polimerizasyonu engellemez ancak su buharının reaksiyonu sonlandırdığı bilinmektedir. Katyonik fotopolimerizasyonda kuru bir ortamda sonlandırma hızı düşüktür ve polimerizasyon reaksiyonları ışınlamadan sonra karanlıkta dahi devam edebilmektedir. Ayrıca akrilik formülasyonların serbest radikalik polimerizasyon sırasındaki büzülme sorunu boyutsal kararlılığın önemli olduğu uygulamaları olumsuz etkiler. Bununla birlikte epoksi esaslı formülasyonların katyonik polimerizasyonunda hacim küçülmesi ile ilgili problemler daha azdır. Bu nedenlerden dolayı çeşitli uygulamalarda serbest radikalik fotopolimerizasyon yerine katyonik fotopolimerizasyonun tercih edilmesi beklenmektedir [11, 96].

2.2.2. Işık ve özellikleri

Tüm sürece adını vermesine rağmen ışık enerjisinin fotopolimerizasyonda oynadığı rol yalnızca ilk adımda, fotobaşlatıcıyı aktifleştirmesi ve başlatıcı türlerin üretilmesiyle sınırlıdır. Fotopolimerize edilebilir bir formülasyonda kullanılan fotobaşlatıcı buna uygun tasarlanmıştır ve düşük miktarlarda kullanılmasına rağmen önemli bir rol oynamaktadır [11]. Fotobaşlatıcı sistemi sadece fotobaşlatıcıdan oluşan tek bileşenli olabildiği gibi fotouyarıcı yada elektron verici gibi iki veya üç bileşenli sistemlerden de oluşabilmektedir. Bir fotobaşlatıcı veya fotobaşlatıcı sistemi, ışığın absorblanması üzerine polimerizasyonu başlatan molekül veya molekül kombinasyonları olarak tanımlanır [97].

Işıkla kürlenebilen sistemlerde fotobaşlatıcılar esas olarak kürlenme hızını, sararma özelliklerini ve maliyeti etkiler. Ayrıca ticari bulunabilirlik, kolay hazırlanma, geniş bir monomer yelpazesinde çözünürlük, depolama stabilitesi, kürlenmiş filmlerde düşük migrasyon ve düşük koku gibi diğer faktörler de dikkate alınmalıdır. Önemli noktalardan bir tanesi de, seçilen fotobaşlatıcının ışık absorpsiyon özelliklerinin ortamdaki ışık kaynağının emisyon dalga boyu ile eşleşmesi gerekliliğidir. Reçine formülasyonunda kullanılan fotobaşlatıcı sistemi belirli dalga boylarındaki ışığa duyarlı olmalıdır. Fotobaşlatıcının absorbansının UV veya görünür ışık kaynağıyla eşleşmesi, tüm sürecin verimli bir şekilde gerçekleşmesi için önemlidir [11, 98].

Elektromanyetik spektrum güneşten yayılan ışınları, radyo dalgalarını, mikrodalgaları, kızılötesi radyasyonu, görünür spektrumun çeşitli renklerini, UV ışığını, X-ışınlarını ve kozmik ışınları içeren geniş bir enerji bandıdır [84]. Bu enerji bantları dalga biçiminde tanımlanabilir ve en iyi şekilde dalga boyları ile tarif edilir. UV spektrumu için nanometre (nm) veya 10^{-9} metre ölçüsü kullanılır ve bu ışınların çoğu yapay olarak üretilir. Uzun dalga boyları (10^{-1} ila 10^3 m) telekomünikasyon, radyo vb. için kullanılırken mikrodalgalar (10^{-2} m) kimyasal reaksiyonları başlatmak için veya uygun fırınlarda dolaylı bir ısı kaynağı olarak kullanılabilir. Daha kısa dalga boylarında 700'den 2000 nm'ye kadar olan bölge kızılötesi olarak geçer ve radyan ısı şeklinde enerji sağlayabilir. Bu dalga boylarına yanıt verebilen kimyasal fotobaşlatıcılar mevcuttur. Görünür spektrum, 700 nm'de kırmızı ışıktan, sarı ve yeşil gökkuşağını takip ederek 400 nm'de mavi ışığa kadar olan renkleri sağlar. Şekil 2.8'de elektromanyetik spektrum gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Elektromanyetik spektrum

400-450 nm'de yaygın olarak kullanılan bazı fotobaşlatıcıları aktive edebilen görünür ışık bandına “yakın görünür”, “UV-VIS” veya “mavi ışık” bölgesi denilmektedir. UV spektrumu ise 100-400 nm arasında kalan daha kısa dalga boylarındaki enerji bandını kapsar. Bu bölge UV-A, UV-B veya UV-C olarak tanımlanır ve sırasıyla 320-400 nm, 280-320 nm ve 200-280 nm'lik ilgili dalga boylarına karşılık gelir. “Vakum UV” veya “Derin UV” ise 100–200 nm'yi kapsayan UV enerji bölgesidir.

Kısa dalga boylarında yayılan fotonlar uzun dalga boylarına göre daha yüksek enerji seviyelerine sahiptir ancak ulaşılabilceği kür derinliği açısından malzemeye daha az nüfuz edicidir. Örneğin; 400 nm'deki ışık, 250 nm'dekinden çok daha derine nüfuz etmektedir. UV ışınlarının düşük dalga boyu, ışığın malzemeye penetrasyonunu sınırlandırır bundan dolayı UV ışınlar ile başlatılan polimerizasyon reaksiyonlarının çoğu yüzeye yakın meydana gelir [82].



Şekil 2.9. Işık dalga boyunun kürleme kalınlığına etkisi

Daha da kısa dalga boylarında ise çok yüksek enerjili X-ışınları ve gama ışınları vardır. Tablo 2.1'de gösterilen bu farklı dalga boyu bölgelerinin keskin bir başlangıç ve bitiş noktaları yoktur, kategoriler sadece tanımlayıcı niteliktedir. Endüstride yaygın olarak kullanılan fotobaşlatıcıların çoğu UV ve yakın görünür spektrum tarafından sağlanan enerji ile 200 nm'den 450 nm'ye kadar aktive edilebilir özelliktedir [84].

Tablo 2.1. UV ve görünür bölge spektrumları için dalga boyları

Ultraviyole Bölge, nm				Görünür Bölge, nm			
Derin UV	UV-C	UV-B	UV-A	Mavi	Yeşil	Sarı	Kırmızı
100-200 nm	200-280	280-320	320-400	400	500	600	700

Aktif türlerin üretilmesi için bir fotobaşlatıcı ışık enerjisini mümkün olduğu kadar yüksek bir oranda absorblamalı ve uyarılmış bir durum oluşturmalıdır. Kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için komşu atomlar arasındaki bağların kırılması ve yeni bir düzende yeniden oluşturulması gerekir. Bu reaksiyon sırasında girdi enerjisi kırılacak bağın enerjisinden daha büyük olmalıdır [84]. Fotobaşlatıcının absorpsiyonuna uygun dalga boylarında ışınlama yapan güçlü ışık kaynakları ile fotopolimerizasyon reaksiyonları başlatılmaktadır.

2.2.3. Işık kaynakları

Fotopolimerizasyon için güçlü bir emisyon kaynağına ihtiyaç vardır ve bu teknolojinin başlangıcından bu yana genellikle UV bölgede ışıma yapan orta basınçlı cıva lambaları kullanılmaktadır. Endüstriyel fotobaşlatıcıların çoğu bu cıva lambaları ile birlikte UV'ye duyarlı sistemler olarak geliştirilmiştir [99]. Başlatıcı radikaller veya katyonlar oluşturmak için emisyon spektrumunun sadece küçük bir kısmı kullanıldığından bu oldukça enerji yoğun bir proses olmaktadır, ayrıca UV kaynağında tüketilen gücün çoğu ısı olarak salınır. UV ışınlar yüksek enerjileri nedeniyle tehlikeli olarak kabul edilirler. Bu ışınlar plastikler, boyalar ve pigmentler gibi malzemelere zarar verebildiği gibi insan hücrelerine ve dokularınada zarar verebilmektedir [87].

Sınırlı penetrasyon derinliği nedeniyle UV ışığa maruz kalma sonucu olumsuz etkilenmesi muhtemel ana organlar cilt ve gözlerdir. UV-A ışınlar cilt pigmentasyonunu artırmak ve bronzlaşma etkisi yaratmak için kullanılabilir. UV-B ışınlar daha tehlikelidir, ciltte ve gözlerde kızarıklığa neden olabilir, kabarma veya kar körlüğü gibi diğer etkilere yol açabilir. UV-C ışınlar canlı hücre yapısına zarar verebilir ve sterilize edici özelliklere sahiptir. Gün ışığındaki UV-C ışınlar normalde ozon tabakası tarafından filtrelenir [84]. Her tür UV lambasını kullanırken doğrudan maruziyetten kaçınılmalı ve radyasyondan korunulmalıdır. Bu, radyasyon kaynağını koruyarak veya maruz kalan kişinin cildini koruyucu giysi ve eldiven ile, gözlerini ise gözlük ve yüz siperliği ile kapatarak sağlanabilir [82].

Bu gibi sağlık risklerinin yanı sıra ozon üretimi, düşük kürlleme derinliği gibi UV kaynaklı fotopolimerizasyon reaksiyonları ile ilgili sorunlar UV teknolojisinin gelecek potansiyel uygulamalarını engellemektedir. Bu sorunları ele almak için 1970'lerde görünür ışıık kaynaklı fotopolimerizasyon reaksiyonları önerilmiştir ve daha sonrasında ışıık kaynağı olarak metal halide lamba ile sadece dış hekimliğinde ticari olarak uygulanmıştır [91]. Metal halide lambadan gelen ışıığın ihmal edilebilir düzeyde radyasyon tehlikesinin yanı sıra uzun bir kürlleme işleminden sonra ısı oluşumu gibi olumsuzlukları vardır. Günümüzde “Işıık Yayan Diyot (LED)” lambalar, fotopolimerizasyonda kullanılan geleneksel lambalara alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır [100].

LED Lambalar

UV bölgeye yakın görünür bölge ışıınları ile fotopolimerizasyon reaksiyonları için LED kaynaklarının kullanılması, cıva ark lambaların ve UV ışıınlara ait sorunları çözebilir ve çok daha güvenli çalışma koşulları sağlayabilir [101-104]. LED ışıık kaynakları düşük enerji tüketimi ve ozon salınımı yapmamalarından dolayı çevre dostu olarak nitelendirilirler. Kızılötesi foton yaymadıkları için çok düşük ısı üretirler. Düşük işletme ve bakım maliyetlerine ve son derece uzun ömüre sahiptirler. Akkor ampüller 1000 saat, floresan lambalar 10 bin saat boyunca çalışabilirken LED lambalar 100 bin saate kadar kullanılabilir. LED'ler çok esnek ve küçük bileşenler olduklarından kolay şekil verilebilirler ve reaktör tasarımına son derece uygundur. Kompakt tasarımları kolay ve güvenli kullanımlarıyla birleştğinde robotlara entegre edilerek programlanabilirler [87].

Fotopolimerizasyon prosesleri için LED ışııkların kullanımı son on yılda birçok uygulamada büyük bir ilgi görmüştür. Endüstriyel olarak kullanılan LED ışıık kaynakları nispeten dar bir bant genişliğinde (~20-30 nm) ve neredeyse tek renkli bir ışıık verirler. Örneğin; 365 nm'de ultraviyole, 385 ve 395 nm'de yakın ultraviyole, 405 nm'de mor, 455 ve 462 nm'de mavi, 514 nm'de yeşil, 630 nm'de kırmızı ışııklar gibi. Işıık yoğunluğu genellikle 10-100 mW/cm² aralığında olmaktadır. Birden çok LED kaynağı küme halinde sıralanarak yüksek paketleme yoğunluğu elde edilebilir (Örn: 400 mW/cm²). Cıva ark lambaları kullanılarak mümkün olmayan kalın kaplamalar, dolgulu dökümler ve derinlemesine kürlleme uygulamaları yakın UV veya görünür bölge ısıması yapan LED'ler ile mümkün olabilmektedir [87].

Görünür ışık UV ışığından çok daha az enerjilidir ve genellikle bilinen fotobaşlatıcı sistemleri tarafından absorblanamaz. Bu nedenle LED emisyonu ile eşleşen absorpsiyon profillerine sahip yeni fotobaşlatıcıların veya fotobaşlatıcı sistemlerine (fotobaşlatıcı ve fotouyarıcı) ihtiyaç vardır. Bununla birlikte günümüzde fotopolimerizasyon ile kürlleme pazarında ve özellikle katyonik fotopolimerizasyon sektöründe görünür bölgede LED ışık kaynakları ile kürlenebilen formülasyonlar sınırlı sayıdadır. Son yıllarda görünür bölgede LED ışıklara duyarlı fotobaşlatıcı sistemlerin geliştirilmesi için önemli akademik çabalar harcanmıştır [103-107].

2.3. Katyonik Fotopolimerizasyon

Katyonik fotopolimerizasyon, monomerlerin polimerizasyon reaksiyonlarını başlatacak reaktif türlerden olan protonların veya katyonların fotokimyasal olarak üretilmesidir [108]. Serbest radikalik polimerizasyon gibi katyonik polimerizasyonda başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç aşamalı bir zincir polimerizasyonudur. Işınlanma sonucunda aktiveleşen fotobaşlatıcının oluşturduğu pozitif yükler ile monomerler üzerinde aktif merkezler meydana gelir. Bu aktif merkezlere yeni monomerlerin eklenmesiyle monomerin fonksiyonalitesine bağlı olarak lineer yada çapraz bağlı polimer zincirleri oluşur [82]. Serbest radikalik fotopolimerizasyon ile karşılaştırıldığında katyonik fotopolimerizasyon sistemleri önemli avantajlara sahiptir;

- Katyonik polimerizasyon oksijene karşı duyarsızdır ve reaksiyon oksijen tarafından engellenmez. Katyonik polimerizasyonda radikalik polimerizasyonun ana sorunu olan kürlleme sırasında oksijen inhibasyonu yoktur böylece inert bir atmosfer ihtiyacı ve maliyeti ortadan kalkar ve reaksiyon atmosfer ortamında kolaylıkla gerçekleştirilebilir [108-110]. Bu katyonik polimerizasyon ile radikal polimerizasyonu ayıran en belirgin özelliktir.
- Katyonik fotopolimerizasyon ile kürlenebilen monomerler ve reaktif oligomerler doğaları gereği düşük seviyelerde toksisite ve tahriş edici özelliğe sahiptir. Bu nedenle serbest radikalik fotopolimerizasyonda sıklıkla kullanılan akrilatlar ve metakrilat sistemlerine iyi alternatiflerdir [30].
- Katyonik fotopolimerizasyon ile kürlenen polimerlerde, radikalik mekanizma ile kürlenen polimerlere göre daha az büzülme (hacimsel küçülme) olur. Böylece mekanik özellikleri olumsuz etkileyen iç gerilmeler daha az meydana gelir [111].

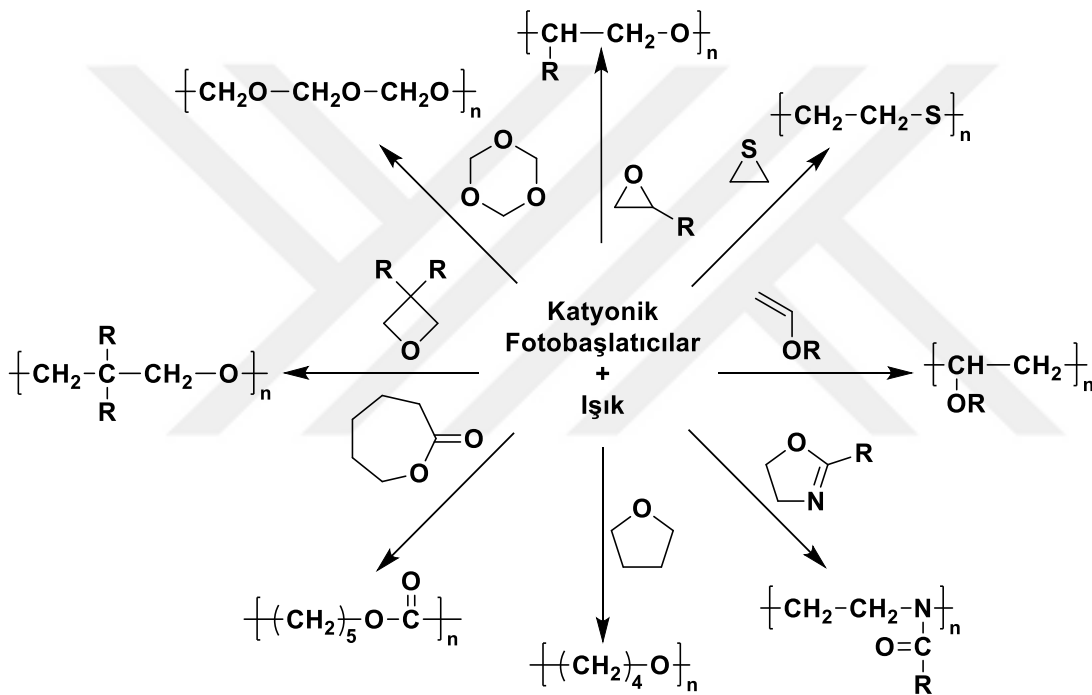
- Radikalik mekanizma ile kürlenene monomerlere kıyasla katyonik kürlenene monomerler çeşitli yüzeylere daha iyi yapışma özellikleri gösterir [82, 112, 113].
- Radikalik polimerizasyonların aksine zincir uçlarındaki katyonik türler birbirleriyle etkileşime girmediğinden sonlandırma reaksiyonu gerçekleşmez. Dolayısıyla katyonik fotopolimerizasyon bir kez başlatıldıktan sonra ışık kaynağı kapatılsa dahi monomerlerin polimerizasyonu devam eder. "Karanlık kürlenme/karanlık reaksiyon" olarak adlandırılan bu süreç nispeten uzun ömürlü aktif katyonik türlerinin polimerizasyonu sürdürme yeteneğinin bir sonucudur, böylece ışığın ulaşmadığı kısımlarda kürlenir. Karanlık reaksiyonun ilerlemesi ilk ışığa maruziyetten sonra sertliğin zamana göre ölçülmesiyle takip edilebilir [84]. Karanlık kürlenme kalan monomerlerin zamanla kürlenmesini sağladığı gibi termal post-kür gerektirmediğinden son işlem avantajıda sunar [114]. Serbest radikaller ise çeşitli sonlandırma basamaklarıyla sonlandırılır [30, 95, 110].

Özetle katyonik fotopolimerizasyon oksijene duyarsızlığı, monomer sisteminin düşük toksisitesi, düşük çekme ve iyi yapışma özellikleri, kürlenmiş ürünlerin iyi zamansal kontrolü gibi avantajlarıyla son yıllarda artan bir ilgi görmektedir [115]. Bu önemli özelliklerinin yanında katyonik fotopolimerizasyonun hala bazı eksiklikleri vardır. Örneğin; katyonik polimerizasyon ile kürlenene reçine sistemlerinin reaktivitesi akrilik reçinelere göre nispeten düşüktür [3]. Özellikle bu durum epoksi reçineler için geçerlidir. Epoksi reçinelerin kimyasal yapısı nedeniyle viskozitesi genellikle yüksektir ve bundan dolayı polimerizasyon süreci yavaştır. Reaktif çözücülerin eklenmesiyle viskozitenin azaltılması daha hızlı bir polimerizasyon elde edilmesini sağlar [116]. Bir diğer dezavantaj ise reaktif katyonik türlerin suya ve neme karşı hassasiyetidir, bu nedenle bazı endüstriyel uygulamalar sıcaklık ve nem kontrolü altında yapılmaktadır [108]. Son olarak, serbest radikalik fotobaşlatıcılara göre daha az sayıda ticari katyonik fotobaşlatıcı mevcuttur [95].

Katyonik fotopolimerizasyon yoluyla kürlenebilen reçine sistemleri tipik olarak iki temel bileşenden oluşur;

- 1) Sistemin omurgasını oluşturan ve katyonik polimerize olabilen en az iki işlevli monomerler yada oligomerler,
- 2) Işınlama sonucunda protonik asitler oluşturan uygun bir fotobaşlatıcı [115].

Katyonik fotopolimerizasyon, oksijen gibi bir heteroatom içeren siklik yapıya sahip epoksit monomerlerin, siklik eterlerin (oksetanların), laktonların ve siklik asetallerin halka açılması polimerizasyonlarının yanı sıra vinil eterler, stiren ve N-vinilkarbazol gibi elektronca zengin çifte bağlar içeren doymamış monomerlerin karbokatyonik katılma polimerizasyonunu gerçekleştirmek için kullanılmaktadır. Radikal türlere karşı aktif olmayan ve katyonik mekanizma ile polimerize edilebilen monomerler oldukça fazladır ve bu durum ana zincirlerinde heteroatomlar içeren çok çeşitli polimerlerin sentezine izin verir [95]. Şekil 2.10'da katyonik fotopolimerizasyon ile polimerleşebilen monomerler gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Katyonik fotopolimerizasyon ile polimerleşebilen monomerler [95]

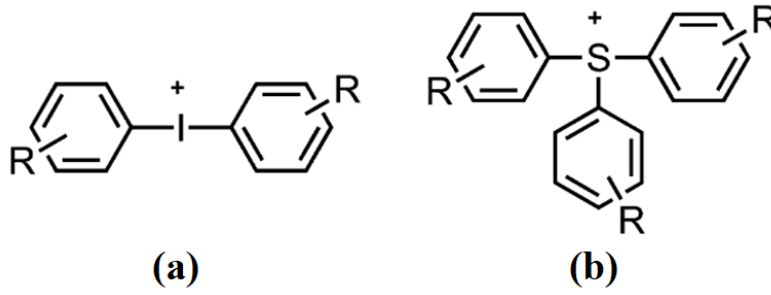
Endüstriyel uygulamalarda katyonik fotopolimerizasyonun en yaygın kullanıldığı monomerler hiç şüphesiz epoksitlerdir [108]. Başlangıç malzemesi olarak en az iki fonksiyonlu epoksitler kullanıldığında üç boyutlu bir polimer ağı oluşturmak için çapraz bağlanma gerçekleşir. Birçok difonksiyonel epoksit türünün polimerizasyon hızı, düşük yayılma hız sabiti nedeniyle akrilat monomerlerinkinden daha düşüktür. Ancak sikloalifatik yapıli epoksitler, yüksek seviyedeki halka gerginliği nedeniyle katyonik fotopolimerizasyonda daha yüksek reaktiviteye sahiptir ve elde edilen polimerlerin iyi mekanik özellikleri nedeniyle ticari önem kazanmıştır [95].

Udagawa ve diğerkleri [117], sikloalifatik bir epoksi reçinenin maksimum kürlleme hızına ulaşmak için eklenecek fotobaşlatıcı miktarının reçinenin ağırlığının %2-3'ü kadar olduğunu bulmuştur. Vinil eterler ve oksetanlar hızlı reaksiyona girdiklerinden ve düşük molekül ağırlığına sahip olduklarından dolayı epoksi reçineler içerisinde %10-20 oranında eklenebilirler ve seyreltici görevi görerek karışım viskozitesini düşürmede ve reaksiyon hızını artırmada etkili olurlar [84, 112].

2.3.1. Katyonik fotobaşlatıcılar

Katyonik fotopolimerizasyonda anahtar bileşen fotobaşlatıcıdır. En sık kullanılan katyonik fotobaşlatıcılar iyi termal kararlılığı ve oda sıcaklığında yüksek reaktiviteli monomerlerle birlikte çalışabilme özellikleriyle bilinen onyum tuzlarıdır. Onyum tuzları kimyasal yapı olarak inorganik bir anyonla eşleştirilmiş organik bir katyondan oluşan iyonik bileşiklerdir [109, 118-120]. Onyum tuzlarının fotobaşlatıcı olarak kullanıldığı UV ışık altında gerçekleşen katyonik fotopolimerizasyon ilk olarak 1978'de Crivello ve arkadaşları tarafından keşfedilmiş ve bilim dünyasına kazandırılmıştır [121]. Bu öncü çalışma katyonik fotopolimerizasyon üzerine kapsamlı araştırmalar için bir başlangıç noktası olmuştur. Özellikle son yirmi yılda katyonik polimerizasyon için yeni fotobaşlatıcı araştırmalarında hızlı bir büyüme görülmüş ve çeşitli yeni onyum tuzları geliştirilmiştir [11]. Onyum tuzu esaslı katyonik fotopolimerizasyonun çok çeşitli uygulamalarının ortaya çıkması ve faydalarının fark edilmesiyle bu teknoloji günümüzde ticari önem kazanmıştır.

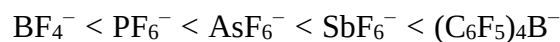
Onyum tuzları arasından iyodonyum, sülfonyum ve piridinyum esaslı olanlar, katyonik polimerize olabilen monomerlerin çoğunda iyi çözünürlükleri, reaktif türler üretmedeki etkinlikleri ve ortam sıcaklığında inaktif olmaları nedeniyle fotokürlenebilir formülasyonlar için ideal katyonik fotobaşlatıcılardır [114, 122]. En yaygın kullanılan onyum tuzları kolay sentezlenmeleri, verimli olmaları, yüksek reaktif monomerlerde bile termal ve depolama stabiliteleri nedeniyle diaril iyodonyum ve triaril sülfonyum tuzlarıdır [123]. Bu tuzlar katyonik mekanizma ile kürlenebilen hemen hemen tüm monomerlerin polimerizasyonunu başlatabildikleri için "evrensel fotobaşlatıcılar" olarak kabul edilebilirler [95]. Şekil 2.11'de bu tuzların kimyasal yapıları gösterilmiştir. Burada "R" grupları genellikle H, CH₃, CH₃O, Cl ve NO₂ olmaktadır.



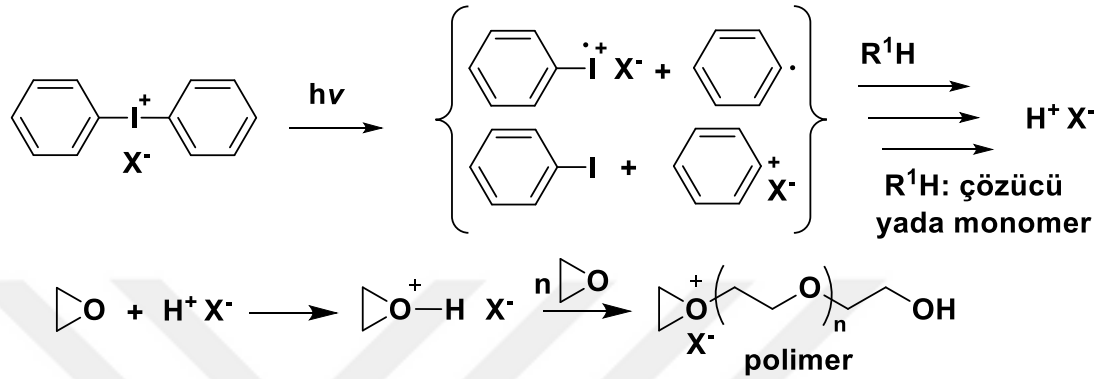
Şekil 2.11. Katyonik fotopolimerizasyonda en sık kullanılan fotobaşlatıcıların kimyasal yapıları: (a) Diaril iyodonyum, (b) Triaril sülfonyum

Diaril iyodonyum ve triaril sülfonyum tuzları benzer özelliklere sahiptir ve nispeten düşük bir fiyata oldukça kolay sentezlenebilirler. Polar olmayan monomerlerde iyi çözünürlükleri nedeniyle diaril iyodonyum tuzları genellikle triaril sülfonyum tuzlarından daha çok tercih edilirler [108].

Onyum tuzu esaslı fotobaşlatıcılarda tuzun katyon ve anyon kısmı mekanizma üzerinde farklı rollere sahiptir. Katyonik kısım ışığı absorblayan bileşendir ve onyum tuzunun ışığa karşı davranışını belirler. Katyonun yapısı absorpsiyon özelliklerini, ışığa duyarlılığı, kuantum verimini, bileşiğin ışığa duyarlı hale gelip gelemeyeceği gibi fotokimyasal özellikleri ve bileşiğin termal kararlılığını kontrol eder [95]. Anyonik kısım ise fotoliz sırasında oluşan asidin gücünü ve başlatma verimini etkiler. Büyüme reaksiyonu sırasında anyon, büyüyen aktif merkez için bir karşıt iyon görevi görür ve yayılma hızını kontrol eder. Bu nedenle onyum tuzları başlangıç anyonunun türüne bağlı olarak istenen güçte asitler üretebilen “fotoasit üreticileri” olarak ifade edilebilirler. Oluşan asitlerin asitlik değerleri Hammet ölçeğinde (H_0 değerleri) -15 ile -30 arasında değiştiği için onlara “süper asitler” de denir. Anyonun yapısı iyon çiftinin karakterini ve reaktivitesini belirler. Genel olarak karşıt anyon ne kadar büyük olursa nükleofilit okadar düşük olur ve yapıya daha gevşek bağlanır böylece çoğalan katyonik türler daha reaktif olur. Düşük nükleofilik özellik sergileyen karşıt anyon, polimerizasyon hızını önemli ölçüde arttırırken yüksek nükleofilik anyonlar katyonik zincir reaksiyonunun zamanından önce sonlanmasına sebep olur [100]. Özetle, karşıt anyonların polimerizasyon kinetiği ve sonlanma reaksiyonları üzerinde doğrudan bir etkisi vardır ve yapısal boyutları polimerizasyon kinetiğini güçlü bir şekilde etkiler [124, 125]. Diaril iyodonyum ve triaril sülfonyum tuzlarında en sık kullanılan karşıt anyonlar ve reaktivite sıralaması aşağıdaki gibidir [95, 108].



Işığın fotobaşlatıcı tarafından absorplanmasından sonra pozitif yüklü reaktif türlerin oluşumu birkaç hızlı fotokimyasal süreç sonunda meydana gelir. Bu başlatıcı türler monomer ile reaksiyona girerek hızla bir polimer ağı oluştururlar. Bir diaril iyodonyum tuzu kullanılarak epoksit grubuna sahip monomerlerin katyonik fotopolimerizasyonu için önerilen mekanizma Şekil 2.12’de gösterilmiştir.

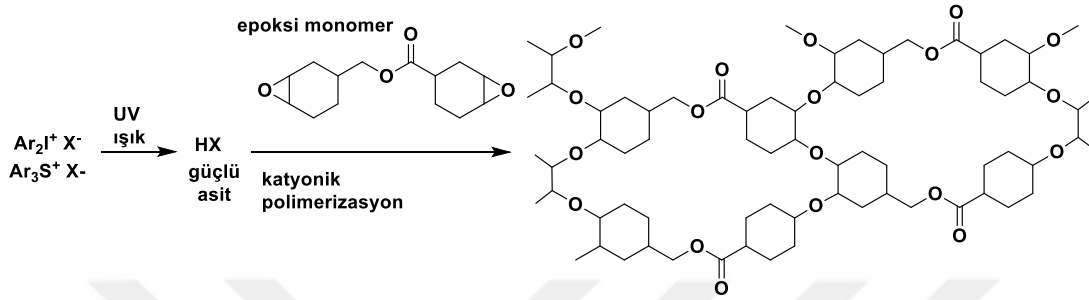


Şekil 2.12. Diaril iyodonyum tuzunun epoksit grubuna sahip bir monomer ile katyonik fotopolimerizasyon mekanizması [126]

Bir diaril iyodonyum tuzu ışık ile uyarılarak aktifleşir. Aril iyodonyum bağlarının hem homolitik hem de heterolitik bölünmesi ile yüksek oranda reaktif katyonlar, radikal katyonlar ve radikaller üretilir. Ancak oluşan bu türler katyonik polimerizasyonun birincil başlatıcıları değildir çünkü polimerizasyonu başlatmak için yeterince reaktif kalamayacak kadar kararsızlardır. Bunun yerine başlangıçta oluşan katyonlar ve katyon radikalleri, asıl başlatıcı türler olan Bronsted asitlerini oluşturmak için reaksiyon karışımında bulunan çözücüler veya monomerler gibi proton verici türler ile reaksiyona girerler. Böylece başlatma, onyum tuzunun anyonundan türetilen Bronsted asidi gibi kararlı bir türün oluşumu ile gerçekleşir (H^+X^-). Güçlü Bronsted asidi varlığında epoksit monomeri protonlanır ve reaksiyon bir oksiranyum iyonu ara ürünü ile ilerler. Katyon daha sonra başka bir epoksi grubuna saldırır ve katyonik halka açılması polimerizasyonu bir polieter oluşturmaya devam eder. Genel olarak bu mekanizma her döngü sırasında ek katyonik türlerin üretildiği zincir reaksiyonlarından oluşur. Bu zincirleme reaksiyon tarafından üretilen katyonlar yeni bir monomerin polimerizasyonunu başlatabilir [127, 128].

Bu reaksiyon tek fonksiyonlu epoksit monomerlerde polimer zincirinin büyümesi (homopolimer) şeklinde gerçekleşirken, çok fonksiyonlu epoksitlerde ağ yapısının oluşumu (çapraz bağlanma) şeklinde gerçekleşir [51]. Epoksilerin bu mekanizma

üzerinden çapraz bağlanmasında geleneksel yöntemdeki gibi yapıya esneklik veren amin bileşenleri bulunmadığından çapraz bağ oluşumu yalnızca epoksi bileşenlerinden oluşmaktadır. Bundan dolayı geleneksel kürlenmeye göre çapraz bağ yoğunluğu daha yüksek, daha rijit bir yapı elde edilmektedir. Şekil 2.13'te iki fonksiyonlu epoksit monomerin katyonik fotopolimerizasyon ile çapraz bağlanması gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Epoksi reçinenin katyonik fotopolimerizasyon ile çapraz bağlanması

Çok işlevli epoksit monomerlerin katyonik fotopolimerizasyonunda polimerizasyon hızı kısa sürede bir maksimuma ulaşır ve jelleşme gerçekleşir, bu noktadan sonra reaksiyon belirgin şekilde yavaşlar. Sonlandırma işlemi ise zincir transferiyle veya nükleofilik safsızlıklar, su ya da anyonla reaksiyon sonucu gerçekleşebilir [95].

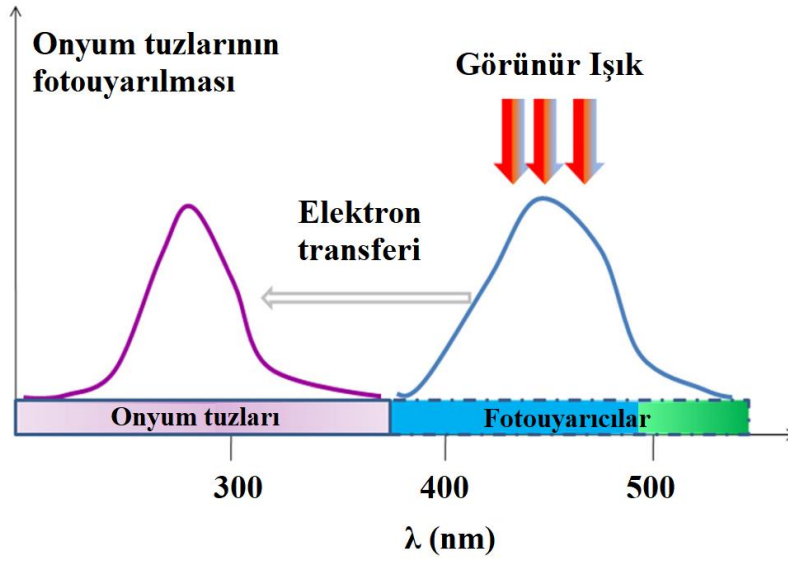
Günümüze kadar birçok farklı ticari iyodonyum ve sülfonyum tuzu sentezlenmiştir. Bu tuzlar genellikle 220-300 nm arasında kısa dalga boyunda UV ışık absorpsiyon özelliklerine sahiptir ve geleneksel orta veya yüksek basınçlı cıva lambaların ışık emisyon spektrumları ile sınırlı örtüşme sergilemektedir [95, 108, 115]. Geleneksel ışık kaynakları ışığı önemli oranda daha yüksek dalga boylarında da yayar ancak fotobaşlatıcı tek başına cıva lambalarından yayılan tam spektrumdan yararlanamaz. Bu nedenle sistem geniş bir aralıkta ışımaya maruz kalmasına rağmen fotobaşlatıcının sınırlı absorpsiyonu enerji israfına neden olur [129, 130]. Ayrıca bu tuzlar emisyon dalga boyu >360 nm ile karakterize edilen, güvenli ve çevre dostu LED ışıklar kaynakları ile tek başına kullanılamazlar. Bu durum katyonik fotopolimerizasyonun endüstriyel uygulamalarda kullanımını kısıtlar [81]. Örneğin; epoksi reçinelerin UV ışık altındaki katyonik fotopolimerizasyonunda düşük dalga boyundan dolayı ışığın derinlere inmesi engellenir ve fotopolimerizasyon reaksiyonu ince bir epoksi tabakası (<1 mm) ile sonuçlanır. Bu durum fotopolimerizasyonla kürlenmiş epoksi reçinelerin yalnızca kaplama gibi uygulamalarda kullanımını mümkün kılarken kompozitler gibi daha kalın ve içerisinde takviye bulunan uygulamalarda kullanımını engellemektedir

[111]. Bu nedenle görünür ışıktaki aktifleşen çeşitli katyonik fotobaşlatıcı sistemlerinin tasarımı ve geliştirilmesi, katyonik fotopolimerizasyon teknolojisinin ilerlemesi ve uygulanması için pratik öneme sahiptir. Bu probleme çözüm olarak onyum tuzlarını görünür dalga boylarına sahip ışığa duyarlı hale getirmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Son yıllarda bazı yeni görünür bölgede aktifleşen katyonik fotobaşlatıcılar ve mekanizmaları geliştirilmektedir. Onyum tuzlarının spektral duyarlılığını daha uzun dalga boylarına taşımak için üç strateji uygulanabilir [115].

- 1) Yapısal modifikasyon sonucu onyum tuzunun daha yüksek dalga boyunda ışığa duyarlı hale getirilmesi,
- 2) Onyum tuzlarının çeşitli uzun dalga boyunda aktifleşen fotouyarıcılar (PS) ile birlikte kullanılması,
- 3) Onyum tuzlarının çeşitli uzun dalga boyunda aktifleşen serbest radikal kaynakları ile birlikte kullanılması.

Doğrudan başlatma modu olarak ifade edilen ilk yöntemde onyum tuzunun kimyasal yapısına yüksek oranda konjuge gruplar veya aromatik yapı üzerine kromofor gruplar eklenerek yapısal modifikasyon uygulanır. Bu stratejide görünür ışık altında katyonik fotobaşlatıcının doğrudan fotolizi ile aktif katyonların oluşması ve ardından katyonik polimerizasyonun başlatılması hedeflenir. Ancak bu yöntemin çok aşamalı sentetik prosedürler içermesi, yüksek maliyetli olması ve tuzların absorpsiyon özelliklerinde istenilen iyileşmenin sağlanamaması gibi önemli dezavantajları vardır [81, 130].

Dolaylı başlatma modunda (2 ve 3) ise fotouyarıcılar yada serbest radikal fotobaşlatıcılar kullanılarak iki aşamalı bir mekanizma önerilir. Öncelikle görünür ışık bu kimyasallar tarafından absorblanır ve ardından katyonik başlatıcıya enerji yada elektron transferi yoluyla aktif katyonlar üretilir. Bu katyonlar hızlıca katyonik halka açılması polimerizasyonunu başlatır. Katyonik başlatma sisteminin absorpsiyon spektrumu fotouyarıcının yada serbest radikal fotobaşlatıcıların türü değiştirilerek ayarlanabildiğinden bu strateji doğrudan başlatma moduna göre çok daha yönlü ve pratikte daha uygulanabilir [95]. Şekil 2.14'te onyum tuzlarının dolaylı aktivasyonu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Onyium tuzlarının dolaylı aktivasyonu [115]

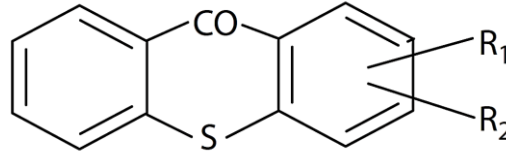
Yağcı vd. [55, 131-133] tarafından geliştirilen üçüncü stratejide radikallerin nispeten düşük oksidasyon potansiyelinden ve onyium tuzlarının nispeten yüksek indirgeme potansiyelinden yararlanılır. Bu reaksiyonda ışık altında bir radikal fotobaşlatıcı uyarılır ve fotoliz sonucu iki radikal oluşur. Bu radikallerden en az birinin elektron transferi yoluyla onyium tuzu ile reaksiyona girmesi beklenir. Bu mekanizma genellikle serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon (FRPCP) olarak adlandırılır. Ancak fotouyarıcıların kullanıldığı elektron transferi mekanizmasında uyarıcı ve katyonun redoks potansiyel farkları daha yüksek olduğunda daha verimli bir elektron transferi gerçekleşir [84]. Bölüm 2.3.2’de fotouyarılma mekanizması detaylı olarak anlatılmıştır.

2.3.2. Fotouyarılma mekanizması

Fotouyarılma, bir fotouyarıcı ve bir fotobaşlatıcı arasındaki enerji yada elektron transferi sürecidir [108]. Onyium tuzu esaslı fotobaşlatıcıların fotouyarıcılar ile birlikte kullanımı sonucu reçine formülasyonun ışık absorpsiyonu görünür bölge dalga boyu bölgesine (>400 nm) kaydırılabilmektedir [134].

Endüstride ve akademik çalışmalarda fotouyarıcı olarak kullanılan kimyasallar; antrasen, perilen, piren, fenotiyazin ve tiyoksanton türevleri gibi aromatik hidrokarbon yapılarıdır [135-144]. Bu fotouyarıcılar yüksek dalga boyunda absorpsiyon özelliklerine sahiptir ve onyium tuzu esaslı fotobaşlatıcılar ile verimli bir fotouyarılma işlemi gerçekleştirebilirler [145].

İyodonyum tuzlarının görünür bölgede katyonik fotopolimerizasyonu için özellikle tiyoksanton esaslı fotouyarıcılar yüksek enerjileri, kolay bulunabilmeleri ve uygun maliyetlerinden dolayı daha fazla kullanılırlar. Ancak sülfonyum tuzlarının fotouyarılması mekanizması yüksek redoks potansiyelleri nedeniyle verimsizdir [84]. Tiyoksantonlar genel olarak 350-410 nm dalga boyunda UV ve UV-VIS bölgede ışığı absorblar ve bazı tiyoksanton türevlerinin absorpsiyon spektrumu 450 nm'ye kadar genişletilebilir [95]. Bu dalga boylarındaki absorbansları ışığın önemli bir derinliğe nüfuz etmesini mümkün kılar ve LED ışık kaynakları ile kullanılabilen en etkili fotouyarıcılardan biri olmalarını sağlar. Tüm tiyoksantonlar doğası gereği sarı-kahverengi tonlardadır ve kullanıldığı formülasyonda renklenmeye sebep olurlar. Reçine formülasyonlarında sararma etkisini azaltmak için konsantrasyonun yeterince düşük tutulması tavsiye edilmektedir. Örneğin; fotobaşlatıcı hızlı kür sağlamak için yüksek konsantrasyonlarda (%4-%5) kullanılabilir ancak fotouyarıcı ışık absorpsiyonu için bir katalizördür ve nispeten az miktarlarda (%0.2-%2) kullanılır. Tiyoksantonlar ayrıca kürlenme hızını da artırır [84]. Şekil 2.15'te tiyoksantonun kimyasal yapısı gösterilmiştir.



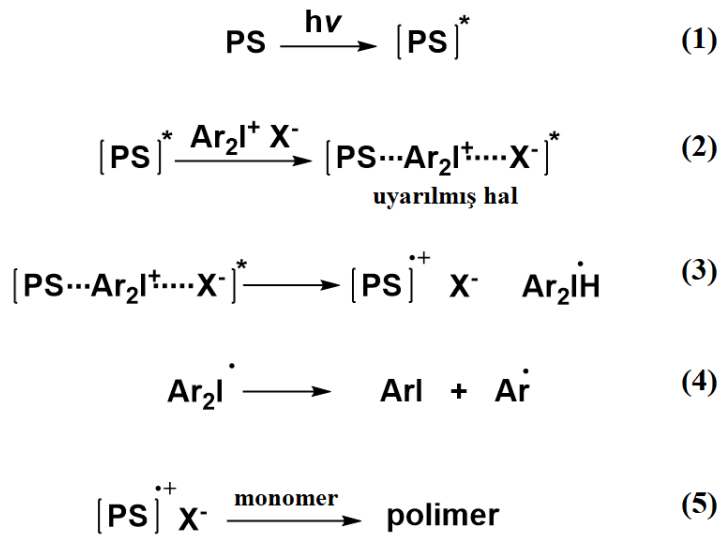
Şekil 2.15. Tiyoksanton kimyasal yapısı

Fotouyarıcılar kullanılarak absorpsiyon aralığını genişletmek için iki farklı yöntem tartışılabilir;

- 1) Enerji transferi:** Bir fotouyarıcı ışığı absorblayarak uyarılır ve onyum tuzu ile etkileşime girerek onu bir üst uyarılmış duruma yükseltir. Bu yöntem yalnızca uyarılmış durumun enerjisinin onyum tuzununkine eşit veya daha yüksek olması durumunda kullanılabilir [136, 137].
- 2) Elektron transferi.** Bu durumda fotouyarıcı ışığı absorblar ve onyum tuzuna bir elektron transferi yoluyla onu bir üst uyarılmış duruma yükseltir [115, 135, 146].

Enerji transferinin gerçekleşmesi için gerekli şartlar her zaman mümkün olmadığından elektron transferi ile uyarılma, onyum tuzları için en verimli ve genel olarak uygulanan yöntemdir [147]. Bu mekanizmada ışığın absorblanması ile fotouyarıcı uyarılmış

duruma geçer ve elektronca zengin donörler oluşur. Uyarılmış durumun ömrü, molekülün ortamda difüze olmasına ve bir onyum tuzu ile reaksiyona girmesine izin verecek kadar uzundur. Ardından elektron transferi ile onyum tuzu indirgenir ve reaksiyonun devamında katyonik halka açılması polimerizasyonu gerçekleştirir. Bu mekanizma ilk bulunduğu esas olarak enerji transferine atfedilmesine rağmen gerçek mekanizmanın elektron transferi yoluyla ilerlediği kabul edilmiştir [108]. Şekil 2.16'da diaril iyodonyum tuzlarının elektron transferiyle uyarılması için genel bir mekanizma gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Diaril iyodonyum tuzunun bir fotouyarıcı ile uyarılma mekanizması

Katyonik fotobaşlatıcıların uzun dalga boylarında elektron transferi ile fotouyarılma mekanizmasında ilk olarak uyarılmış türlerin $[\text{PS}]^*$ oluşması için fotouyarıcı tarafından ışığın absorblanması gerçekleşir (Eşitlik 1). Onyum tuzu ile fotouyarıcı arasında bir ara madde olarak uyarılmış durumdaki kompleks oluşur (Eşitlik 2). Ardından onyum tuzu bu kompleks üzerinden elektron transferi ile indirgenir ve bir diaril iyodin serbest radikali ile fotouyarıcının katyon radikalini oluşturur (Eşitlik 3). Ortaya çıkan bu kararsız serbest radikalın hızlı bir şekilde ayrışması ile geri elektron transferi önlenir ve mekanizma geri döndürülemez bir hale gelir (Eşitlik 4). Son olarak ışığa duyarlı hale gelen katyon radikali monomerin katyonik polimerizasyonunu başlatır (Eşitlik 5). Elektron transferi ile fotouyarılma mekanizmasında hem onyum tuzu hem de fotouyarıcı geri dönüşümsüz olarak tüketilir. Düşük indirgeme potansiyelleri nedeniyle diaril iyodonyum tuzları, sülfonyum tuzlarından daha kolay bir şekilde elektron transferi ile görünür bölge ışınlarına duyarlı hale gelir [148, 149].

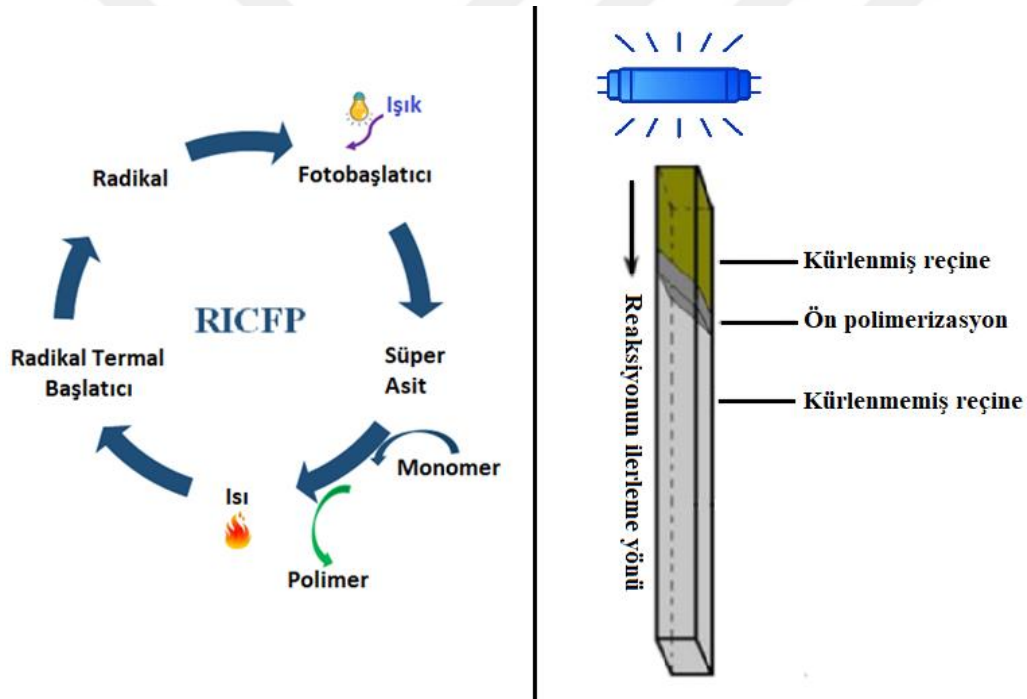
2.3.3. Radikal başlatılmış katyonik ön polimerizasyon (RICFP)

Epoksi reçinelerinin fotopolimerizasyonu, kürlleme sürecini başlatan ışığın sınırlı penetrasyon derinliği nedeniyle yalnızca ince kaplamalar için etkili bir yöntemdir [81]. Kalın parçalarda ışığın zayıflaması durumu fotopolimerizasyon yönteminin en önemli dezavantajlarından biridir. Işık zayıflaması, fotobaşlatıcı tarafından numune yüzeyinde meydana gelen foton absorpsiyonu nedeniyle gerçekleşir ve derin bölgelerde fotobaşlatıcıları harekete geçirmek için daha az sayıda foton bırakır. Bundan dolayı ışığın malzeme ile doğrudan temas eden ve absorblayan kısımları ince film şeklinde kürlenirken ışığın vurmadığı gölgeli kısımlar ya da derin bölgeler düzgün olmayan eksik kürlenme ile sonuçlanır. Ayrıca farklı maddelerinin epoksiye dahil edilmesi, bu maddelerinin ısımayı perdelemesine ve dolayısıyla ışığın etki ettiği kalınlığın azalmasına sebep olmaktadır [51].

Fotokürlenebilir bir formülasyonda ışık yoğunluğunun numune kalınlığı boyunca üstel olarak azalması ve dolgu maddeleri veya elyafların varlığından dolayı ışığın daha derin katmanlara nüfuz etmesi engellenir. Bundan dolayı yalnızca fotopolimerizasyon yöntemi kullanılarak epoksi reçinelerin kütle halinde veya içerisinde takviye/dolgu bileşenleri içeren uygulamalarda kalınlık boyunca kürlenmesi pratikte mümkün değildir [19, 150]. Bu sorunu aşmak için fotopolimerizasyonun ısı veya nemle kürlleme gibi diğer kürlleme mekanizmaları ile birlikte kullanılması önerilmektedir [151]. Hem fotokürlleme hem termal kürllemeyi içeren ikili kürlleme (dual cure) sistemleri bu sorunu çözmek için umut verici bir alternatif olarak görülmektedir [22].

Onyum tuzlarının aktifleşmesi ışık ışıması ile olduğu gibi uygun radikallerin redoks reaksiyonu yoluyla da olabileceği literatürde yer almaktadır. Onyum tuzunun radikalik olarak bozunma süreci, radikal başlatılmış katyonik polimerizasyon (RICP) olarak adlandırılmıştır [152, 153]. Kalın numunelerin kürlenmesi için ise ön polimerizasyon (FP) uygulaması kanıtlanmış bir yaklaşımdır. FP'un genel metodolojisi, Pojman vd. [20, 154, 155] detaylı araştırmalarına dayanmaktadır. FP, uygun bir uyarıcı tarafından ilk reaksiyonun lokal olarak başlatılmasından sonra komşu bölgelerde kendi kendine devam eden hareketli bir reaksiyon ile karakterize edilen bir tekniktir [21]. FP'un yayılması uygun başlatıcıların termal olarak bozunması ile gerçekleşir ve başlatıcıları etkinleştirmek için gereken ısı, ilk polimerizasyon sırasında meydana gelen ekzotermiden kaynaklanır [23]. Bu nedenle RICP ile FP tekniklerini birleştirmek

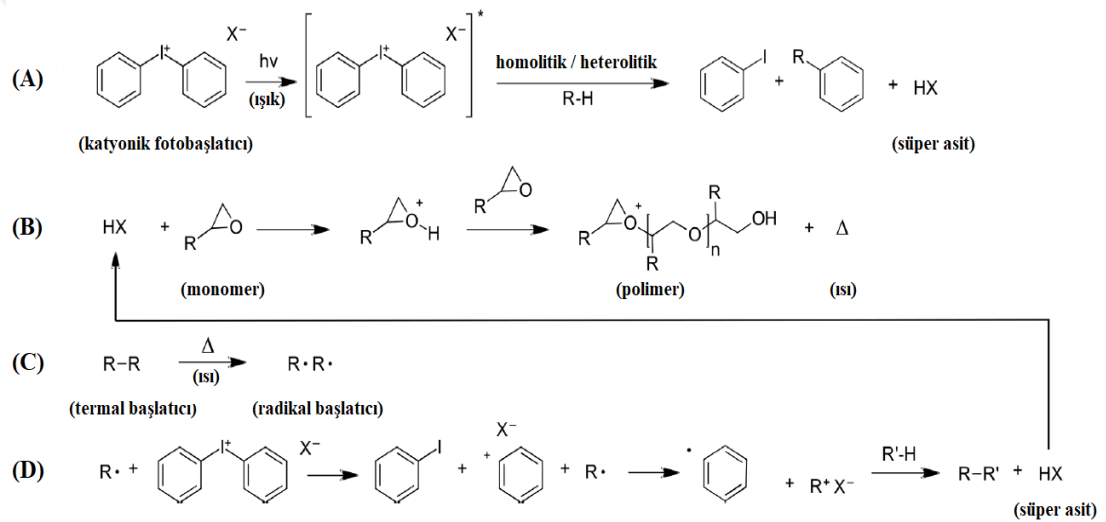
mümkündür. Bu tekniklerin bir araya getirilmesiyle epoksi reçinelerinin kürlenmesi için radikal kaynaklı katyonik ön polimerizasyon (RICFP) olarak adlandırılan yeni bir yöntem ortaya çıkmıştır. RICFP, bir termal etki veya ışınlama ile başlatılabilir. Bu süreç literatürde ilk kez Mariani vd. [156] tarafından bildirilmiştir ve kendi kendine devam eden bir polimerizasyon elde etmek için gereken uygun fotobaşlatıcı-radikal başlatıcı oranını tanımlamıştır. Daha yakın tarihte Bomze vd. [21] aynı RICFP mekanizmasına dayalı yeni ve daha verimli bir sistem önermiştir. Bu sistem ile iyi mekanik özelliklere sahip yüksek oranda çapraz bağlı epoksi reçine elde etmenin mümkün olduğunu göstermiştir. RICFP, iki tekniğin avantajlarını birleştirir ve epoksi reçineleri parça kalınlığı boyunca enerji verimli ve hızlı bir şekilde kürleyebilir [23, 157]. RICFP sistemin şematik gösterimi Şekil 2.17’de verilmiştir.



Şekil 2.17. RICFP yönteminin şematik gösterimi

Işıkla başlatılan RICFP sisteminde epoksi reçine formülasyonu hem bir fotobaşlatıcı hem de bir termal başlatıcı içerir [108]. Uygun dalga boyunda ışık ile uyarılan fotobaşlatıcı, süper asit oluşturarak epoksi reçinenin yüzeyinde katyonik halka açılması polimerizasyonunu başlatır. Polimerizasyon ısısı radikal termal başlatıcıyı aktifleşmeye yetecek kadar yüksektir ve oluşan radikaller, ışığın ulaşmadığı komşu bölgelerde parçalanarak tekrar fotobaşlatıcıyı uyarır ve yeni süper asitleri oluşturur [21]. Böylece zincirleme reaksiyon şeklinde parça kalınlığı boyunca kürlenme sağlanır. Burada fotokimyasal reaksiyon yüzeyin kürlenmesini sağlarken termal

DGEBA esaslı epoksi reçine formülasyonunda katyonik fotobaşlatıcı olarak antimonat bazlı iyodonyum tuzu (I-Sb), radikal termal başlatıcı olarak 1,1,2,2-Tetrafeniletandiol (TPED) kullanıldığı ve başarılı bir RICFP ile kürleme literatürde bildirilmiştir [21]. TPED ısı etkisiyle radikaller oluşturan ve iyodonyum esaslı fotobaşlatıcıları parçalayabilen nadir termo kararsız bileşiklerden biridir [41]. Bu yöntemin çalışma mekanizması Şekil 2.18’de gösterilmiştir ve aşamalı olarak açıklanmıştır.



Bu mekanizmada;

- 37

- HX başka bir epoksit grubuna bağlanır ve katyonik polimerizasyonu tekrar başlatır (B adımına geri döner) ve bu döngü tekrarlanır. Başlatıcılar homojen bir şekilde dağılmışsa kendi kendine devam eden bir büyüme reaksiyonu meydana gelir ve kalınlık boyunca polimerizasyon gerçekleşir [158].

(A)–(D) adımlarından herhangi biri engellenirse veya zamanından önce gerçekleşirse, RICFP yöntemi beklendiği gibi gerçekleşemez. Bu sistemde, ilk reaksiyon sonrası maksimum sıcaklığa (T_{max}) ulaşıldıktan hemen sonra ışık kaynağının kapatılabileceği ve buradan itibaren kendi kendine devam eden bir reaksiyon ortamının oluşacağı söylenebilir [158]. Yapılan çalışmalarda reaksiyonu sürdürme yeteneğinin malzemenin ısı dağılımına büyük ölçüde bağlı olduğu sonucuna varılmıştır [23, 81].

RICFP yönteminin DGEBA esaslı epoksi reçineleri kalınlık boyunca kürleyebilmenin etkili bir yolu olduğu kanıtlanmıştır. Ancak bu reçinelerin yüksek viskozitesi ve düşük reaktivitesi RICFP yöntemi ile kullanımlarında zorluklara sebep olmaktadır. Alifatik, sikloalifatik epoksi reçineler ya da düşük molekül ağırlıklı oksetanlar, DGEBA gibi yavaş polimerizasyon hızlarına sahip görece yüksek molekül ağırlıklı monomerler için reaktif çözücü görevi görebilirler. Bu reaktif çözücüler sadece viskoziteyi azaltmak için değil aynı zamanda formülasyonun reaktivitesini/hızını artırmak için de kullanılabilirler [159, 160]. Özellikle oksetan bazlı monomerler düşük toksisiteleri ve kolay kullanımları nedeniyle sıkça kullanılmaktadır [124, 149, 161].

RICFP için bir diğer dikkat edilmesi gereken konu, katyonik halka açılması polimerizasyonu sırasında açığa çıkan ısının inorganik dolgu maddelerinin varlığından etkileniyor olmasıdır. RICFP ile kürlenebilir epoksi reçine formülasyonuna dolgu maddelerinin eklenmesi sonucu ısı kaybı nedeniyle ekzotermi sıcaklığının ve reaksiyon hızının azaldığı çeşitli çalışmalarında tespit edilmiştir [162-164].

Özetle, RICFP tekniği kendi kendine yayılan ekzotermik reaksiyon sayesinde epoksit monomerleri tamamen kürlenmiş çapraz bağlı polimerlere dönüştürebilen, termal kürlenmeye alternatif umut verici bir kürlenme stratejisidir. Bu teknik, geleneksel fırın veya otoklav kürlenme yaklaşımlarına kıyasla enerji gereksinimlerini ve kürlenme sürelerini büyük ölçüde azaltır. RICFP ile kürlenme sonucu elde edilen epoksiler, geleneksel olarak kürlenenenler ile benzer mekanik özelliklere sahiptir [49]. Bu durum, RICFP'un epoksi esaslı elyaf takviyeli kompozitlerin hızlı kürlenmesi için güçlü bir yöntem olabileceği fikrini ortaya çıkarmıştır.

2.4. Elyaf Takviyeli Kompozitler

Günümüz modern teknolojileri için yüksek performanslı malzemelere duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Metal ve seramik gibi geleneksel malzemelerin özellikleri sınırlı olup gereksinimleri karşılayamamaktadır. Bu malzemelerin yüksek mukavemetli olanları genellikle ağır ve kırılıgandır ancak kompozit malzemeler ile yüksek mukavemetli ve hafif malzemeler üretmek mümkündür. Kompozit malzeme, iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelmesiyle oluşan ve bileşenlerin özelliklerinden daha iyi özellikler sergileyen yeni bir malzeme olarak tanımlanabilir. Bir başka tanımıyla kompozit malzeme; makroskopik düzeyde birleştirilen ve birbirinde çözünmeyen iki veya daha fazla bileşenden oluşan yapısal malzemedir. Metal alaşımların aksine her malzeme ayrı kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklere sahiptir. Kompozit malzemelerin çoğu hafif malzemelerden elde edilir ve mekanik özellikleri önemli ölçüde yüksektir. Bu nedenle kompozitlerin spesifik dayanım ve modül değerleri çok yüksektir, böylece nihai parçada önemli bir ağırlık azaltımı sağlarlar. Ayrıca çoğu kompozit malzeme çok iyi kimyasal, korozyon ve hava koşullarına karşı dirence sahip olup iyi yorulma özellikleri sergiler [165].

Kompozit malzemeyi oluşturan iki temel bileşenden biri takviye edici faz diğeri matris fazıdır. Uygun bir takviye ve matris malzemesi seçimi ile nihai kompozitten istenilen özelliklerin elde edilmesi mümkündür. Takviye bileşen, mukavemet ve sertlik sağlar ve çoğu durumda matristen daha sert, daha güçlü ve daha rijittir. Matris ise bir bağlayıcı görevi görerek takviye bileşenleri bir arada tutar. Birçok farklı takviye ve matris malzemesi mevcuttur. Matris malzemelerinin üç ana sınıfı; polimerler, metaller ve seramiklerdir. Polimerler düşük mukavemet ve sertliğe sahiptir, metaller orta mukavemet ve sertlikte olup yüksek süneklığe sahiptir, seramikler ise yüksek mukavemet ve sertliğe sahiptir ancak kırılıgandır. Günümüzde üretilen kompozitlerin çoğu, nispeten ucuz ve kolay işlenebildikleri için polimer matrislerden oluşmaktadır [166]. Takviye tipine bağlı olarak kompozitler, partikül takviyeli kompozitler ve elyaf takviyeli kompozitler olarak sınıflandırılır. Parçacık takviyeli kompozitler, tüm yönlerde yaklaşık olarak eşit boyutlara sahiptir. Küresel, pul veya başka herhangi bir formda düzenli veya düzensiz geometride olabilirler. Parçacık takviyeli kompozitler elyaf takviyeli kompozitlerden daha zayıf ve daha az sert olma eğilimindedir ancak genellikle çok daha ucuzdur. Bu kompozitler, işleme zorlukları ve kırılgenlıkları

nedeniyle daha az tercih edilirler [165]. Elyaf takviyeli kompozitlerin performans özellikleri partikül takviyeli kompozitlerden daha iyi olduğundan günümüzde üretilen kompozitlerin çoğu elyaf takviyeli kompozitlerden oluşmaktadır [166]. Bu kompozitler havacılık, otomotiv, denizcilik, enerji ve inşaat endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan yüksek performanslı mühendislik malzemeleri olarak kabul edilmektedir. Ticari olarak en sık karşılaşılan kompozitler genellikle epoksi veya polyester reçineler gibi termoset matrise sahip cam veya karbon elyaf takviyelerden oluşmaktadır [167]. Elyaf takviyeli kompozitlerinin kullanımı, mevcut pazarlarda daha fazla kullanılması ve yeni pazarlar bulmasıyla her geçen yıl etkileyici bir şekilde artmaya devam etmektedir.

2.4.1. Polimer matrisler

Elyaf takviyeli kompozitlerde polimer matrisin görevi elyafları dış etkenlerden korumak, onları uygun oryantasyon ve formda bir bütün halinde bir arada tutmak ve bir elyaftan diğerine yük transferini sağlamaktır. Genel olarak bir matrisin hem sertliği hem de mukavemeti, takviye elyaflardan oldukça düşüktür. Polimer matris, kompozit yapıya esneklik ve hafiflik verirken elyaf takviyesi yüksek mukavemet sağlamaktadır. Uygulanan yükün çoğunu elyaf takviye bileşeni taşımasına rağmen matrisin rolü de kritiktir. Matris özelliklerinin elyaf takviyeli bir kompozitin darbe direncini ve yük taşıma kabiliyetini belirlemede önemli bir rol oynadığı bilinmektedir [168]. Polimer matrisler kendi içerisinde termoset ve termoplastik polimerler olarak sınıflandırılır. En basit ifadeyle termoset polimerler çapraz bağ oluşumu nedeniyle tek sefer kalıplanabilirken, termoplastik polimerler geri dönüştürülebilir olduklarından dolayı tekrar tekrar şekillendirilebilirler. Termoset polimerlerin birçok avantajı vardır ve bu nedenle termoplastiklere kıyasla elyaf takviyeli kompozitlerde daha yaygın olarak kullanılırlar [166]. Bu avantajlardan bazıları şunlardır;

- Termoset reçineler oda sıcaklığında sıvı formda oldukları için daha düşük enerji tüketimi ile kalıplanabilirler,
- Takviye elyafları daha iyi ıslatırlar,
- Yüksek termal kararlılık gösterirler,
- İyi sürünme (creep) direnci ve iyi kimyasal dirence sahiptirler.

Bununla birlikte, birkaç dezavantajda vardır;

- Yoğun çapraz bağlı ağ yapı nedeniyle yüksek kırılgenlik,
- Uzun kürlenme s resinden dolayı uzun üretim süresi,
- Nispeten kısa depolama/raf ömrü.

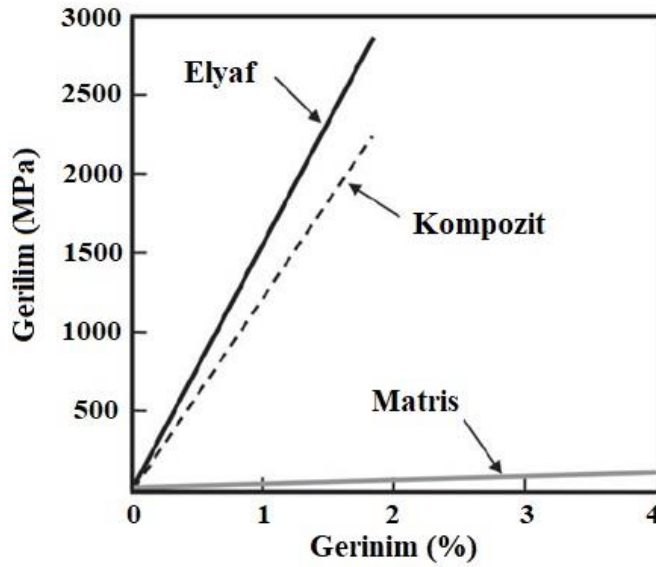
Termoplastik malzemelerde polimer zincirleri zayıf van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulur. Bu nedenle ısı uygulayarak bir termoplastik malzemeyi deforme etmek kolaydır ve ısı etkisiyle yeniden şekillendirilmesi mümkündür. Termoplastik kompozitlerde nihai parçanın tek aşamalı bir i lemlle üretilmesi gerekli değildir. Örneğin, termoplastik matrisli elyaf takviyeli kompozitler önce levha formunda üretilip ardından bir ısıl i lemlle nihai şeklini alabilirler. Termoplastiklerin  retim süreleri daha kısadır ve iyi toklu a sahiptirler ayrıca uzun süre saklanabilirler. Bu avantajlara rağmen termoplastikler yüksek işlem sıcaklıkları, takviyelere karşı zayıf ıslanabilirlikleri ve yüksek eriyik viskoziteleri nedeniyle termoset matrisler kadar yaygın kullanılmamaktadır [166]. Ancak son yıllarda geri dönüşüme verilen önemin artması ve kısıtlayıcı regülasyonlar nedeniyle termoplastik kompozitlerin popülerliği önceki yıllara göre artmaktadır. Örneğin; polikarbonat, poliamit, polietilen ve polipropilen gibi termoplastikler cam elyaf takviyeli olarak kullanılmaktadır. Bu kompozitler enjeksiyon kalıplama ile uygun maliyetli ve seri üretilerek özellikle otomobil parçalarında metallerin yerini almaktadır. Bu durum, termoplastik kompozitlerin araçları daha hafif hale getirmek için kullanılabileceği ve dolayısıyla daha fazla yakıt tasarrufu sa layabilece i anlamına gelir [167].

Matris  zellikleri, monomerler veya oligomerler tarafından belirlenen polimerin kimyasal yapısına ve kürlenme sonrası meydana gelen çapraz bağlanma yo unlu una bağlıdır. Ayrıca kürlenmiş matrisin T_g 'si kompozitin maksimum kullanım sıcaklığını belirlemektedir. Kürlenme sonrası elde edilen yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu malzemenin elastik modülünü ve T_g 'sini artırmaktadır.

Literatürdeki çeşitli çalışmalar foto kürlenen reçine formülasyonlarının polimerizasyon süreci ile ilgilenirken, kürlenmiş malzemenin nihai özellikleri hakkında bilgiler nispeten daha azdır. Yapılan çalışmalarda foto kürlenen reçinelerin T_g 'si üzerindeki sıcaklıklarda hazırlanması durumunda termal olarak kürlenen reçinelerden daha yüksek bir polimerizasyon derecesi, daha yüksek bir çapraz bağlanma yoğunluğu ve daha yüksek bir T_g gösterdiği g r lm   r [5, 8, 16].

2.4.2. Elyaf takviyeler

Elyaf takviyeli kompozitlerde uygulanan yükün çoğu takviye bileşeni tarafından taşındığından dolayı elyafların kompozit yapıdaki rolü son derece önemlidir [168]. Elyaf takviyeler matrise kıyasla daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Örneğin; yüksek mukavemetli bir elyaf 2500 MPa veya daha fazla bir gerilme mukavemetine sahip olabilirken, tipik bir polimerik matris sadece 35 MPa ila 80 MPa arasında bir gerilme mukavemetine sahip olmaktadır [165].



Şekil 2.19. Elyaf, matris ve kompozitin çekme özelliklerinin karşılaştırılması

Yükün kompozit yapı içerisinde etkin aktarımı için elyafın en-boy oranı çok yüksek olmalıdır ve bir malzemenin elyaf sayılabilmesi için uzunluk-çap (l/d) oranı ya da en-boy oranı en az 100 olmalıdır [169]. Elyaf takviye malzemeleri, küçük çapları ve yüksek uzunlukları nedeniyle yüksek en-boy oranına sahiptir. Genel bir kural olarak elyafın çapı ne kadar küçük olursa, mukavemeti o kadar yüksek olur ancak çap küçüldükçe genellikle maliyet artar [165].

Endüstride birçok farklı elyaf türü kullanılmaktadır. En çok kullanılan elyaf takviyeler cam, karbon ve aramid gibi sentetik elyaflardır [168]. Bu elyaflar arasında cam elyafı, nispeten düşük maliyeti nedeniyle kompozitlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tablo 2.2’de üretilen elyaflara ve fiyatlarına genel bir bakış verilmiştir. Uygulamaların çoğu için cam elyafları yeterli özellikleri sağlayarak düşük fiyatları nedeniyle tercih edilen malzemeler haline gelmiştir. Bundan dolayı cam elyaflar tüm sentetik elyaflar arasında en yüksek pazar payına sahiptir [170].

Tablo 2.2. Farklı sentetik elyaf takviyelerin piyasa bilgileri* [170]

Elyaf tipi	Üretim miktarı (ton/yıl)	Fiyat (€/kg)
Cam elyaflar	4.750.000	2-8
Karbon elyaflar (PAN)	150.000	15-50
Karbon elyaflar (Zift)	1.680	95-3.000
Aramid elyaflar	63.000	26-35
Bazalt elyaflar	13.500	2-3

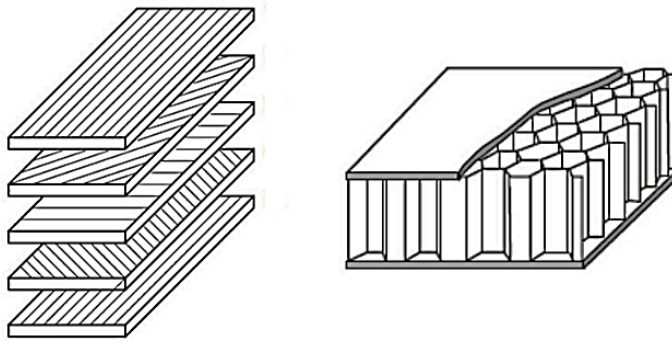
* 2016 yılına ait piyasa bilgileri

Elyaf takviyeli bir kompozitin nihai özelliklerini belirleyen birçok faktör vardır. En önemlisi elyaf ve matris bileşenlerin özellikleridir. Bunun yanı sıra bileşenlerin konsantrasyonu, birbirlerine göre hacim oranları, elyafların boyu, şekli, oryantasyonu ve dağılımı kompozitlerin özelliklerini kontrol etmede önemli bir rol oynamaktadır. Kompozitlerde iyi ve güvenilir özellikler elde etmek için matris boyunca eşit olarak dağılmış çok ince elyaf takviyelerin kullanılması istenir. Takviyenin oryantasyonu yön özelliklerini kontrol eder. Takviye liflerini yükleme yönü boyunca hizalayarak çok yüksek mekanik özellikler elde etmek mümkündür. Genel olarak takviyeler, matris malzemelerden daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Bu nedenle daha fazla takviye bileşen içeren kompozitler daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Elyaf hacim oranı arttıkça kompozitin gerilme özellikleri de artar ve bu oran üretim yöntemi ile değiştirilebilir [171]. Bir kompoziti oluşturmak için kullanılacak takviye bileşeni için pratik sınır hacimce yaklaşık %70'dir. Daha yüksek yüzdelerde elyafları etkin bir şekilde bir arada tutacak ve koruyacak çok az matris miktarı vardır [165].

Elyaf takviyeler; sürekli ve süreksiz elyaf takviyeler olarak iki kategoride sınıflandırılırlar. Matris faz içerisinde sürekli elyaflar belirli bir yönelimde çok uzun en-boy oranlarına sahipken süreksiz elyaflar genellikle rastgele bir yönelimde kısa en-boy oranlarına sahiptir. En yüksek mukavemet ve modül özellikleri sürekli elyaf takviyeli kompozitlerle elde edilmektedir. Bununla birlikte rastgele kısa elyaf takviyeli kompozitler genellikle daha uygun maliyetlidir ve maliyetin önemli olduğu, mukavemet ve sertliğin daha az önemsendiği uygulamalarda tercih edilirler. Sürekli elyaf takviye örnekleri; fitiller, tek yönlü, dokuma veya örgü kumaşlardır, süreksiz elyaf takviye örnekleri ise kırılmış elyaflar veya rastgele keçelerdir [166].

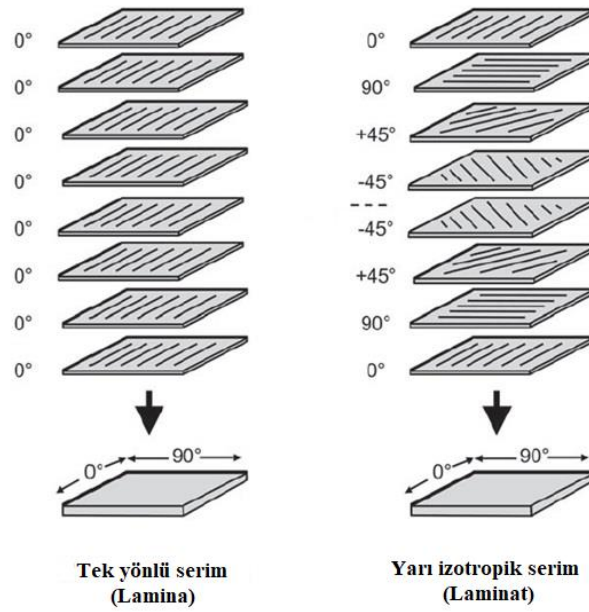
Laminatlar

Yapısal uygulamalarda kullanılacak kompozitler laminatlar yada sandviç yapılar olarak hazırlanırlar. Laminatlar yada laminalar, elyafların her katmanda aynı veya farklı yönlerde yönlendirildiği çok katmanlı kompozitlerdir. Sandviç yapılar ise hafif bir çekirdek malzemeye sahip elyaf katmanlarından oluşur. Çekirdek, uygulamaya bağlı olarak köpük veya petek yapılı polimer, metal ya da doğal malzemelerden olabilir. Sandviç kompozitler oldukça hafif ve yüksek rijitliktedir [166]. Şekil 2.20’de laminat ve sandviç yapılı kompozitlerin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 2.20. Laminat ve sandviç yapılı kompozitler

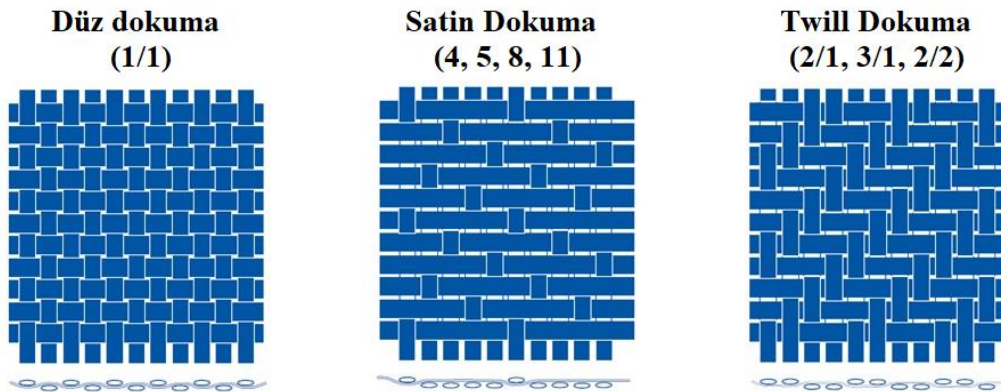
Sürekli elyaf takviyeli kompozitler, elyafların oryantasyonuna bağlı olarak tek yönlü, çift yönlü ve çok yönlü olarak düzenlenebilirler. Tek bir kat veya tüm elyaf katmanların aynı yönde serilmesi ile elde edilen katmanlı yapıya lamina denir. Katlar çeşitli açılarda serildiğinde ise bu yapıya laminat adı verilir. Tek yönlü (0°) laminalar, 0° yönünde son derece mukavemetlidir. Elde edilen kompozit, elyaflar yönünde çekildiğinde kompozit çok güçlüdür ancak yükün çok daha zayıf polimerik matris tarafından taşınması gerektiği 90° yönünde oldukça zayıftır. Elyaf oryantasyonu mekanik özellikleri doğrudan etkilediğinden mümkün olduğu kadar çok katmanlı ana yük taşıma yönünde yönlendirmek mantıklı görünmektedir. Bu yaklaşım sadece belirli yönlerde yük taşıyan yapılar için işe yarayabilir ancak yük taşıma kapasitesi dengelenmek istendiğinde farklı yönelimlerde elyaflar kullanılır. Örneğin; 0° , $+45^\circ$, 45° ve 90° yönlerinde eşit sayıda kata sahip dengeli bir laminat, neredeyse her yönde eşit yükleri taşıdığı için yarı izotropik laminat olarak adlandırılır. Şekil 2.21.’de tek yönlü lamina ve yarı izotropik laminatlar gösterilmiştir [165-167]. Birden fazla yönde dayanıma ihtiyaç duyulduğunda elyafların dokunmuş yada örülmüş kumaş formları kullanılmaktadır.



Şekil 2.21. Lamine ve laminat yapıların serim şekilleri [165]

Dokuma kumaşlar

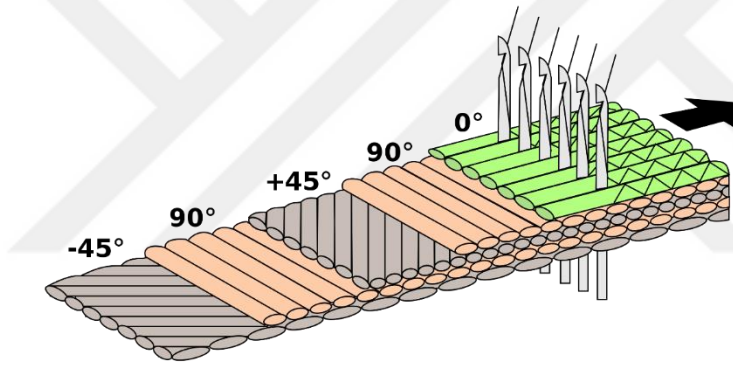
Dokuma kumaşlar, kompozit endüstrisinde en yaygın kullanılan takviye malzemeleri arasındadır. Dokuma kumaş birbirine geçmeli çözgü (0°) ve atkı (90°) olmak üzere iki iplik yönelimine sahiptir. Ana dokuma desenleri düz, saten ve dimi (twill) türevleridir. Şekil 4.22’de bu dokuma desenleri gösterilmiştir. Bu kumaşlar dokuma makinelerinde çeşitli gramajlarda (g/m^2) ve farklı elyaf türlerinde (cam, karbon, aramid vb.) üretilabilmektedir. Dokuma kumaşlar, kalınlık yönünde (z-ekseni) bağlayıcı elyafların olmaması nedeniyle yüksek derecede kıvrılmaya (crimp) sahiptir ve düşük delaminasyon direnci gösterir. Ayrıca 0° ve 90° eksenleri dışında elyaf oryantasyonu olmaması nedeniyle düşük düzlem içi kayma özelliklerine sahiptir [172].



Şekil 2.22. Dokuma kumaş desenleri

Çok yönlü (multiaxial) kumaşlar

Çok yönlü kumaşlar, son yıllarda kompozit parça üretimlerinde yoğun olarak tercih edilen önemli bir takviye çeşididir. Bu kumaşlar çoklu, düz ve paralel elyaf bantlarından oluşurlar ve bu bantlar farklı açılarda birbiri üzerine serilirler. Dokuma kumaşlardan farklı olarak paralel bantlar yapısal olmayan ikincil bir dikiş ipliği tarafından yerinde tutturulur. Ana elyaflar farklı yönelimlerde olabildiği gibi herhangi bir yapısal elyaftan (cam, karbon, aramid vb.) ve kombinasyonlarından olabilmektedir. Kumaşın birbirine bağlanması için kullanılan dikiş ipliği, uygun lif özellikleri ve maliyet avantajı nedeniyle genellikle termoplastik polyesterdir. Bu dikiş işlemi dokuma kumaşların basit 0° - 90° yöneliminin ötesinde çeşitli elyaf yönelimlerinin tek bir kumaşa birleştirilmesine izin verir [173]. Şekil 2.23'te çok yönlü kumaşların şematik gösterimi yer almaktadır.

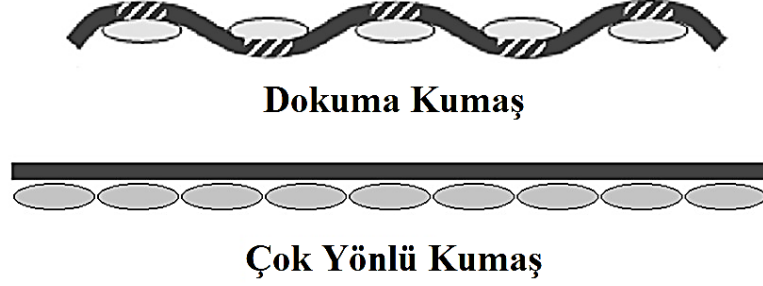


Şekil 2.23. Çok yönlü kıvrımsız kumaşların şematik gösterimi

Uygulama alanına bağlı olarak birçok farklı çok yönlü kıvrımsız kumaş türü üretilir. Elyaf düzenine ve yönüne göre temel olarak üç tip kumaş ayırt edilebilir. Bunlar; tek eksenli (elyaflar bir yönde yönlendirilir), çift eksenli (elyaflar iki yönde yönlendirilir) ve çok eksenli (elyaflar ikiden fazla yönde yönlendirilir) kıvrımsız kumaşlardır. Elyaf bantlarının yönlendirildiği açı, üretilecek kompozitin kullanımı sırasında maruz kalacağı yüklerin yönelimine büyük ölçüde bağlıdır. Çok yönlü kumaşların dokuma kumaşlara göre en önemli avantajları [173] şunlardır ;

- Çok yönlü kumaşlarda elyaflar her zaman düz olduğundan ve kıvrılmadığından birim alanda daha fazla elyaf bulunmaktadır. Artan elyaf kat sayısı ile birlikte daha fazla yönelime sahip elyaflar daha iyi mekanik özellikler sergilemektedir. Şekil 2.24'te dokuma ve çok yönlü kumaşlarda elyafların kıvrılması durumu gösterilmiştir.

- Kumaşlar daha kalın ve çoklu lif yönelimleri ile üretilebildiğinden daha az katman sayısı ile istenilen kalınlığa ulaşılabilen ve üretim hızı artmaktadır.



Şekil 2.24. Dokuma ve çok yönlü kumaşlarda liflerin kıvrılması durumu

Bu kumaşların dezavantajları [173] ise;

- Dikiş ipliği olarak kullanılan termoplastik polyester elyaflar bazı reçine sistemlerine çok iyi yapışmaz ve bu nedenle üretilen kompozitlerin kullanımları sırasında bu elyaflar olası hatalar için uygun bir başlangıç noktası oluşturabilir.
- Kumaş üretim süreci dokuma kumaşlara kıyasla yavaş olabilir ve makinelerin maliyeti yüksektir. Bundan dolayı çok yönlü kıvrımsız kumaşların maliyetleri dokuma kumaşlara göre nispeten daha yüksektir.
- Yüksek gramajlı kumaşlar (örn: 1000 g/m²) çok miktarda elyafın kompozit yapıya hızla dahil edilmesini sağlarken el yatırması gibi yardımcı sistemlerin olmadığı bazı proseslerde reçine ile emprenye işlemini zorlaştırmaktadır.

Çok yönlü kumaşlar, elyafların kıvrımsız olması ve istenilen yönde düzenlenebilmesi nedeniyle genellikle yapısal kompozit parça uygulamalarında kullanılırlar.

Kırpılmış keçe (CSM) kumaşlar

Kırpılmış keçe (CSM) kumaşlar, rastgele yönlendirilmiş kırpılmış elyaflardan oluşan dokunmamış tekstil malzemeleridir. Genellikle cam elyaf esaslı olan bu rastgele kısa elyaflar bir toz bağlayıcı veya bir emülsiyon bağlayıcı ile bir arada tutulmaktadır. 200 g/m²'den başlayıp 900 g/m²'ye varana dek çeşitli gramajlarda keçe kumaşlar üretilebilmektedir. Kumaş gramajı arttıkça laminat kalınlığı artmasına rağmen elyafları reçine ile ıslatabilmek zorlaşmaktadır. Şekil 2.25'te keçe cam elyaf keçe kumaşlar gösterilmiştir.

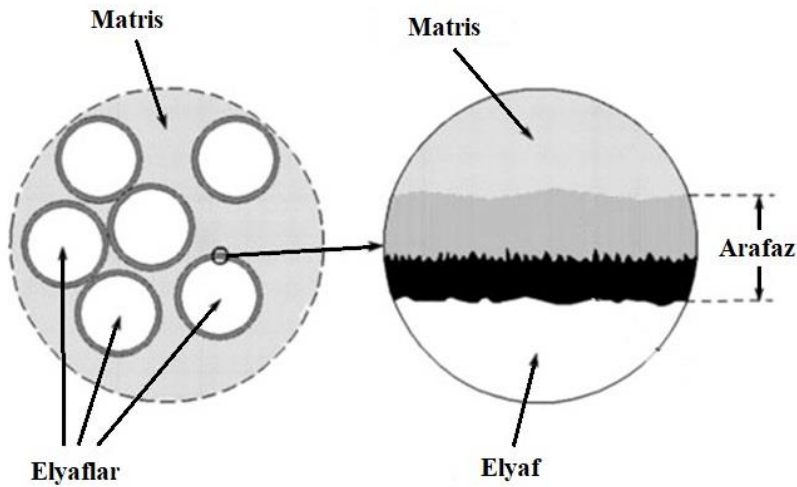


Şekil 2.25. Kırpılmış keçe (CSM) cam elyaf kumaşlar

Günümüzde bu elyaf lar yüksek performanslı kompozit parçaların üretiminde nadiren kullanılmaktadır çünkü bu kumaşlar ile yüksek elyaf içeriğine ve yüksek dayanım-ağırlık oranına sahip bir laminat üretmek neredeyse imkansızdır. Rastgele yönelmiş kısa elyafların oluşturduğu boşluklu yapıdan dolayı bu kumaşlar ile genellikle yüksek reçine oranına sahip kompozitler elde edilmektedir. Uygulama alanları yüksek mekanik özellikler istenmeyen kompozit parçalar, kompozit kalıp yapımı uygulamaları ve kompozit tamir işlemleri olarak sıralanabilir.

2.4.3. Arafaz

Elyaf takviyeli bir kompozit temel olarak üç bileşenden oluşur: elyaflar, matris ve elyaf ve matris arasındaki bağlanmayı sağlayan ince bir arafaz bölgesi. Arafaz bazen arayüzey olarakta adlandırılmaktadır. Malzemenin deforme olma ve kırılma şekli bu üç bileşenin kimyasal ve mekanik özelliklerine bağlıdır. Takviye ve matris arasında oluşan bu arayüzey vasıtasıyla matris yükleri takviye elyaflara iletir [168, 174]. Şekil 2.26’da elyaf matris arasında oluşan arafaz şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.26. Elyaf lar ve matris arasında oluşan arafaz

Matris bileşen ve elyaf takviye arasındaki bağın gücü, çoğu kompozitin mekanik performansının belirlenmesinde önemli bir faktördür. Genel olarak, matris ve elyaf arasındaki yapışma seviyesini iyileştirmek için elyafların yüzeyi matrisle uyumlu bir bileşen ile kaplanır, bu işleme sizing (apreleme) adı verilir. Elyaf/matris arayüzey bağ kuvvetinin artırılmasının, kompozitin tabakalar arası kayma dayanımını (ILSS) artırdığını göstermiştir. Bir kompozit malzemede elyafların yüzeyine uygulanan sizing işlemi, yük taşıma kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Genel olarak düşük seviyelerde sizing işlemine sahip kompozitlerde, özellikle sıkıştırma özelliklerinde geniş ayrılmalara ve delaminasyon alanları oluşur [175].

2.4.4. Elyaf takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri

Kompozit malzemeler için sertlik ve mekanik özellikler malzeme seçiminde belirleyicidir. Bu özellikler, başlıca elyafın ve matrisin özellikleri olmak üzere kompozitin elyaf oranına, elyafların yönelimine, elyaf-matris uyumuna, arayüzey özelliklerine ve matrisin kürlenmesi gibi birçok farklı parametreye bağlıdır [82]. Elyaf takviyeli kompozitlerin mekanik karakterizasyonları dinamik ve statik yükler altında yapılmaktadır. Dinamik analizler genellikle yorulma ve dinamik mekanik analiz (DMA) testleri ile statik analizler ise çekme, eğme, basma ve kayma testleri ile gerçekleştirilmektedir. Dinamik analizler, statik analizlere göre daha yüksek maliyetli olmakta ve uygulaması zaman almaktadır. Statik analizler içerisinde çekme, üç nokta eğme, basma ve kayma testleri uygulanması pratik testlerdir [176].

Boyuna (0° yönünde) çekme ve basma yükleri elyaflar tarafından taşınırken matris, gerilmedeki yükleri elyaflar arasında dağıtır ve elyafları bir arada tutarak sıkıştırma durumunda burkulmayı önler. Matris aynı zamanda kesme kuvvetleri ve enine (90°) gerilim için birincil yük taşıyıcısıdır. Elyafın ve matrisin mekanik özelliklerin belirlenmesindeki göreceli rolleri Tablo 2.3'te özetlenmiştir [165].

Tablo 2.3. Elyaf ve matrisin mekanik özellikler üzerine etkisi [165]

Mekanik özellik	Elyaf baskın	Matris baskın
Çekme	X	-
Eğilme	X	X
Sıkıştırma	X	X
Düzlem içi kayma (IPS)	X	X
Tabakalar arası kayma (ILSS)	-	X

Kayma dayanımı; uygulanan gerilime paralel bir düzlem veya düzlemler boyunca kayma yoluyla bir malzemenin deformasyonuna neden olan kuvvet olarak tanımlanmaktadır. Kayma testleri genellikle kompozit yapılardaki matris baskın özellikleri karakterize etmek ve karşılaştırma amaçlı yapılmaktadır. Düzlem için kayma (IPS) testi x, y eksenlerinde elyaflara 45° açıyla gerilimin uygulandığı bir test iken tabakalar arası kayma dayanımı (ILSS) testi, z eksenini boyunca elyaf katmanları arası gerilimin uygulandığı bir mekanik testtir [177]. IPS testi için en yaygın kullanılan test yöntemi, -/+45 yönlerinde çekme testi iken ILSS testi için en yaygın kullanılan test yöntemi ise kısa kiriş (short beam) testidir [178]. Kısa kiriş testi lamine kompozitlerde elyaf/matris yapışmasını karakterize etmek için endüstriyel olarak en yaygın kullanılan testtir ve ILSS genellikle arayüzey yapışma kalitesinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir [169, 179]. Ayrıca ILSS testi benzer malzemelerin birbirleriyle karşılaştırılması ve kalite kontrol amacıyla da kullanılmaktadır [10].

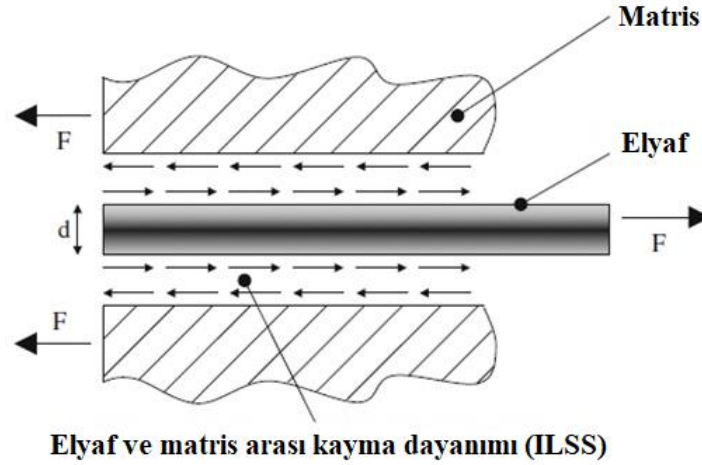
Tabakalar arası kayma dayanımı (ILSS)

ILSS, elyaf takviyeli bir kompozit laminatın delaminasyon direncini belirlemede en önemli parametrelerden biridir. Bu özelliğin tespit edilmesi için bir dizi test yöntemi geliştirilmiştir. En sık kullanılan standartlaştırılmış test yöntemi, kısa kiriş metodudur. Üç nokta eğme testi şeklinde gerçekleştirilen bu testte eğilme sırasında maksimum yüke ulaşılan kadar yük, deformasyonla orantılı olarak artar. Maksimum yükten hemen sonra yük %30 veya daha fazla düşerse numunenin lamina kesmede başarısız olduğu varsayılır ve ILSS'yi belirlemek için maksimum yük kullanılır. Bu testin en önemli avantajı uygulaması kolay oluşudur. Numunelerin hazırlanması nispeten kolaydır, testin gerçekleştirilmesi basittir ve karmaşık düzenekler gerektirmez [180]. Kısa kiriş testi ile elde edilen ILSS değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$ILSS = \frac{0.75 \times P_b}{b \times d} \quad (2.1)$$

Denklem (2.1)'de; P_b = kırılma yükü, b = genişlik ve d = numunenin kalınlığıdır.

Elde edilen değer $[N/mm^2]$ yüzey alanı başına düşen maksimum kuvvettir. Elyaf ve matris arasındaki kayma gerilimi, ILSS'nı aştığında ara katmanların delaminasyonu gerçekleşir ve ayrılma nedeniyle elyafa daha fazla stres aktarılamaz [169]. Düşük ILSS değerlerine sahip kompozitler katmanlarından ayrılmaya eğilimlidir [181].



Şekil 2.27. ILSS testi sırasında gerçekleşen kesme durumu [169]

Bu test yönteminin en büyük avantajı standart bir elektromekanik test cihazı ile hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilmesidir. Bu yöntemin kısıtlamaları ise elde edilen sonuçların mutlak değerler olmamasıdır. Yük, test sırasında sadece numunenin ortasına uygulanır ve sonuçlar elyafın formuna, elyaf hacim oranına ve kullanılan üretim yöntemine göre önemli ölçüde değişir. Bu nedenle bu testte elde edilen gerilim değerine “görünür” tabakalar arası kesme mukavemeti denir ve sadece aynı numune hazırlama yöntemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir [169].

2.4.5. Elyaf takviyeli kompozitlerin üretim yöntemleri

Elyaf takviyeli polimer matrisli kompozitler çeşitli yöntemler ile üretilmektedir. Bu yöntemlerin bazıları yavaş iken bazıları seri üretime uygundur. Üretilen parçanın geometrisine, yıllık üretim adedine, maliyetine ve özelliklerine bağlı olarak uygun bir üretim yöntemi seçilebilir. Termoset matrisli kompozitlerde sıvı reçineler kullanılır, bu nedenle imalat oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir. Termoplastik kompozitlerde ise üretim sıcaklığı matris malzemesinin erime sıcaklığının üzerinde olmalıdır [166].

Termoset matrisli kompozitler için yaygın olarak kullanılan üretim yöntemleri, el yatırması, reçine transfer kalıplama (RTM), vakum infüzyon, vakum torbalama, otoklav ile kalıplama, sıcak pres ile kalıplama, filament sarma ve pultrüzyondur. “Avrupa için 2021 yılı Elyaf Takviyeli Kompozit” raporuna [182] göre termoset matrisli kompozitler için en sık kullanılan prosesler ve üretim miktarları Tablo 2.4’te gösterilmiştir.

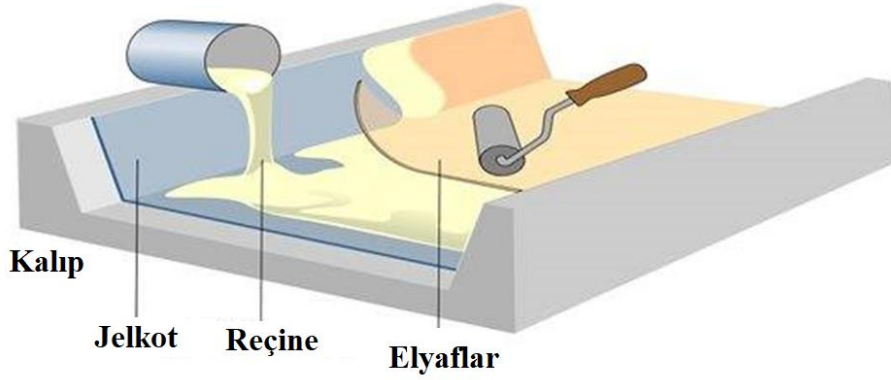
Tablo 2.4. 2021 yılı Avrupa’da üretilen termoset esaslı kompozitlerin üretim yöntemlerine göre dağılımı [182]

Proses	Yıllık Üretim Hacmi (2021), kton/yıl
Vakumlu sistemler (Vakum infüzyon, vakum torbalama)	302
Sıcak presli sistemler (SMC, BMC)	278
Açık kalıplama (El yatırması, püskürtme)	232
Sürekli prosesler (Pultrüzyon, levha kalıplama)	148
Reçine transfer kalıplama (RTM, L-RTM, HP-RTM)	138
Filament sarma, santrifüj kalıplama	137
Diğer yöntemler (Otoklav, sıcak pres vb.)	15

En fazla üretim vakum infüzyon ve vakum torbalama yöntemleri gibi vakumlu sistemler ile gerçekleşirken ardından sıcak presli sistemler ve açık kalıplama yöntemleri gelmektedir. Vakumlu sistemlerde genellikle çok yönlü kıvrımsız kumaşlardan oluşan cam, karbon, aramid gibi takviye malzemeleri kullanılırken sıcak presli sistemlerde genellikle cam elyaf takviyeli levha kalıplama bileşeni (SMC) ve hamur kalıplama bileşeni (BMC) gibi hazır kalıplama bileşenleri kullanılmaktadır. Açık kalıplama yöntemlerinde ise genellikle kırılmış cam elyaflardan oluşan keçe elyaflar kullanılmaktadır. Sıcak presli sistemler için pahalı alt yapı yatırımları (pres, metal kalıplar, ısıtma soğutma sistemleri vb.) gerekirken vakumlu sistemler ve açık kalıplama sistemleri için ilk yatırım maliyetleri oldukça düşüktür.

El Yatırması

Bu yöntem bilinen ilk kompozit üretim yöntemidir ve kolay uygulanabilir olmasından dolayı termoset esaslı kompozitlerin üretimi için en yaygın kullanılan yöntemdir. Pahalı bir ekipmana gerek yoktur ve kullanılan kalıp malzemesi ahşap, plastik veya kompozitten yapılabildiği için kalıp maliyeti uygundur. Bu yöntemle herhangi bir karmaşık şekil kolayca üretilir. Ürünün karmaşıklığına göre tek parça kalıp veya çok parçalı kalıp yapılabilir [183].

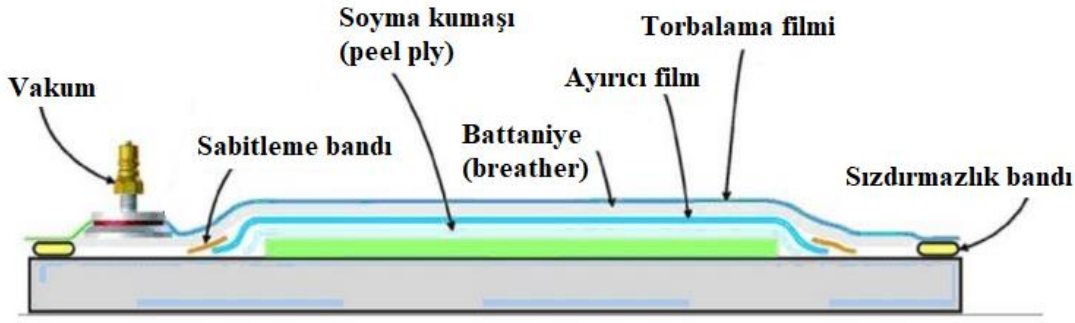


Şekil 2.28. El yatırması yönteminin şematik gösterimi

Üretime başlamadan önce kalıp yüzeyine kalıp ayırıcı uygulanır daha sonra kullanılacak sıvı reçine ve kuru elyaf takviyeler fırça ve rulo yardımıyla kalıp yüzeyine operatör tarafından uygulanır. Elyafların tamamen ıslanmasını sağlamak ve sıkışan havayı çıkarmak için genellikle metal hava alma rulosu kullanılır. Gerekli sayıda elyaf katmanını bu şekilde tek tek serilir ve her seferinde hava alma rulosu ile yapı içerisindeki hava kalıp kenarlarına doğru tahliye edilir. El yatırması manuel bir işlemdir, bu nedenle ürünün kalitesi operatörün becerisine bağlıdır. İyi yüzey kalitesine sahip, düzgün elyaf dağılımı olan ve ihmal edilebilir seviyede az gözeneklere sahip bir ürün, kaliteli bir ürün olarak kabul edilir. Bu işlemin bazı dezavantajları da vardır. Ürünün sadece tek bir yüzeyi (kalıpla temas eden yüzey) iyi bir yüzey kalitesine sahip olabilir. Operatöre bağlı bir proses olduğundan tutarlı kalitede ürünler üretmek çok zordur. Zaman alıcı ve emek yoğun bir süreçtir [183].

Vakum torbalama

Vakum torbalama yöntemi el yatırması sürecinin devamı olarak düşünülebilir. Üretim süreci el yatırması yöntemiyle başlar ve prosesin devamında elyaf katmanları üzerine soyma kumaşı (peel ply) ve battaniye (breather) adı verilen emici bir polyester kumaş serilir. Vakum torbası, sızdırmazlık bandı yardımıyla kalıba yapıştırılır ve bir üst kalıp formunu alır. Oluşan kapalı kalıp, vakum oluşturmak için reçine kaçı kabına ve vakum pompasına bağlanır [184]. Burada amaç vakum etkisiyle laminatı sıkıştırmak, yapı içerisinde kalan havayı ve fazla reçineyi tahliye etmektir. Vakum torbalama sayesinde yüksek elyaf oranına sahip lamine kompozitler, ıslatılama ve gözeneklilik gibi kusurların önlenildiği şekilde hazırlanabilir. Bu tür kompozitler daha iyi ILSS ve eğilme özellikleri sunar [185]. Şekil 2.29'da vakum torbalama yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



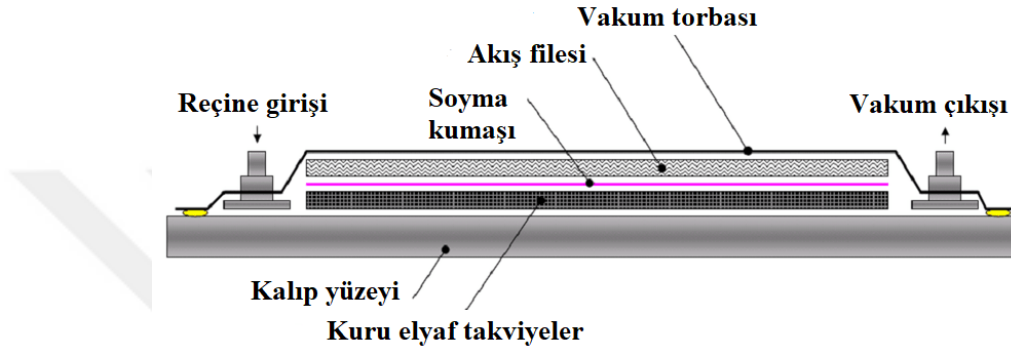
Şekil 2.29. Vakum torbalama yönteminin şematik gösterimi

Vakum İnfüzyon

Vakum infüzyon büyük ölçekli kompozit parçalar üretmek için uygun maliyetli bir kompozit üretim yöntemidir. Bu yöntem kompozit endüstrisi için birtakım regülasyonlara tabi olan uçucu organik bileşenlerin (VOC) emisyonunu ortadan kaldırdığı için de sektörde kabul görmektedir [186]. Bu üretim yöntemi operatöre daha az bağlı bir prosestir ve el yatırması yönteminin bazı eksiklikleri bu yöntem ile aşılr. İnfüzyon işlemi, metal veya kompozitten yapılmış rijit bir kalıp üzerine serilen kuru elyaf takviyeler ve yardımcı malzemelerin bir vakum torbası ile kapatılması ve vakum yardımıyla kapalı sistem içerisinde sıvı reçinenin geçirilmesi esasına dayanan bir kompozit üretim yöntemidir. Öncelikle kalıp yüzeyine kalıp ayırıcı sürülür ve bir sonraki adımda kuru elyaf takviyeler hazırlanan kalıba yerleştirilir. Yerleştirme işlemi katman katman veya önceden oluşturulmuş hazır katman paketlerinden (preformlar) yapılabilir. Elyafların üzerine soyma kumaşı ve akış filesi gibi reçine akışını olumlu etkileyen yardımcı malzemeler serilir, ardından bir vakum naylonu ve sızdırmazlık bandı ile hava sızdırmazlığı sağlanır. Daha sonra bir vakum pompası, vakum torbası ile kalıplama yüzeyi arasındaki havayı çeker ve kalıbı sıkıştırır. Burada torbalama naylonu bir üst kalıp görevi görür. Elyafların sıkıştırılmasından sonra sıvı reçine, vakum etkisiyle kalıp boşluğa doğru yol alır ve kuru elyaf takviyelerin ıslatılmasını sağlar [187]. Tüm elyaflar reçine ile ıslatıldıktan sonra vakum altındaki sistem sertleşmeye bırakılır. Vakum hattı üzerine bir reçine kaçış kabı konulmalıdır aksi takdirde fazla reçine vakum pompasına zarar verebilir.

İnfüzyonun en önemli avantajı nihai ürünün düşük maliyetli olması ve iyi parça kalitesi arasındaki dengedir. Vakum infüzyonun birkaç çeşidi vardır, en bilineni Seeman Composites tarafından geliştirilen “SCRIMP” prosesidir [188]. Şekil 2.30’da bu proses gösterilmiştir. SCRIMP prosesinde kuru elyaf takviyesi ile doğrudan temas

halinde olan geçirgen bir akış filesi elyaf katmanları üzerine yerleştirilir. Böylece reçine akışı yüzey ve kalınlık boyunca kolaylaştırılır. Kalıbın boyutlarına ve kullanılan elyafların yoğunluğuna göre birkaç farklı noktadan sisteme reçine girişi yerleştirilebilir. Bu konumlandırma ya ampirik değerlere dayalıdır ya da bir akış simülasyonu ile tahmin edilmektedir [187]. Genel olarak akış filesi, soyma kumaşı, sızdırmazlık macunu ve vakum torbası gibi yardımcı malzemeler, işlem sonunda yeniden kullanılamazlar ve bundan dolayı yüksek miktarda atık üretilir [186].



Şekil 2.30. Vakum infüzyon yönteminin şematik gösterimi

Bu yöntem ile genellikle yüzde 60 ile 70'e varan elyaf hacim oranlarıyla istenen mukavemet ve sertlik özellikleri elde edilebilir [165]. Tekne gövdeleri ve rüzgar türbin kanatları gibi çok büyük kompozit parçalar bu yöntemle üretilir [189].

2.5. Literatür Taraması

Literatürde epoksi reçinelerin fotopolimerizasyon yöntemi ile kürlendiği çalışmalara genellikle film, kaplama, yapıştırıcı ve 3B yazıcı uygulamalarında rastlanmaktadır. [190-207]. Epoksi reçinelerin fotopolimerizasyon ile kürlenerek elyaf takviyeli kompozitlerde kullanımını ele alan az sayıda çalışmaya rastlanmıştır [3, 19, 58, 81, 150, 157]. Bu çalışmaların genellikle son yıllarda yapıldığı görülmüştür.

Crivello vd. [58] yaptığı öncü çalışmada cam elyaf takviyeli kompozitler, onyum tuzu esaslı katyonik fotobaşlatıcı içeren epoksidize bitki yağlarının (keten ve soya) UV ışık etkisiyle kürlenmesi sonucu elde edilmiştir. Sikloalifatik epoksi reçine ve epoksidize bitki yağlarının çeşitli karışımları el yatırması yöntemi ile cam elyaf kumaşlara nüfuz ettirilmiş ve elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Yapılan testler sonucu UV ışık ile kürlenmiş cam elyaf takviyeli epoksi esaslı kompozitlerin düşük performans uygulamaları için yeterli mekanik özelliklere sahip olduğu, yüksek performans uygulamaları için ise geliştirilmesi gerektiği tespit edilmiştir.

Literatürdeki uzun süreli boşluğun ardından, Sangermano vd. [157] çalışmasında cam elyaf takviyeli kompozitler, RICFP yöntemi ile kürlenene epoksi reçine kullanılarak elde edilmiştir. Bu çalışmada endüstriyel tip DGEBA esaslı epoksi reçine, katyonik fotobaşlatıcı ve radikal termal başlatıcı ile modifiye edilmiştir. Oluşturulan epoksi reçine kompleksi cam elyaf kumaş ile takviyelendirilmiştir. 5 saat vakum altında tutulan sistem UV ışık ile ışıklandırılmış ve başlatıcı kompleksi aktifleşerek birkaç dakikada sertleşme sağlanmıştır. Elde edilen kompozitin mekanik ve ısı özellikleri incelenmiş, amin esaslı sertleştirici ile üretilen referans kompozit ile karşılaştırılmıştır. UV ile kürlenene cam elyaf takviyeli kompozitin çekme testi sonuçları referans kompozite göre yaklaşık %7 daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca T_g değerinin de 10 °C daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Sangermano vd. [150] bir diğer çalışmasında karbon elyaf takviyeli epoksi matrisli kompozitlerin RICFP yöntemiyle elde edilmesi literatürde ilk kez incelenmiştir. DGEBA esaslı epoksi reçine ve katyonik başlatıcı sistemi, karbon elyaf kumaş ile el yatırması yöntemiyle takviyelendirilmiş ve UV ışık altında birkaç dakika içerisinde kompozit malzeme elde edilmiştir. Elde edilen kompozitlerin termal ve mekanik özellikleri DMA ve üç nokta eğme testleri ile karakterize edilmiş, sonuçlar referans kompozitler ile karşılaştırılmıştır. Yapıya esneklik veren amin esaslı bileşen içermeyen ve RICFP yöntemi ile kürlenene kompozitlerin T_g değerleri daha yüksek olmasına rağmen mekanik özellikleri yaklaşık %40 daha düşük çıkmıştır. Bu çalışmalara göre; fotopolimerizasyon ile kürlenene epoksi esaslı kompozitlerin yeterli termomekanik özelliklere sahip olduğu ve termal kürlenmeye göre çok daha hızlı üretilbildiği görülmüştür.

Wang vd. [3] çalışmasında ise geliştirilen çift mekanizmalı başlatıcı kompleksi hem ışık etkisi hemde termal etki ile epoksinin kürlenmesini sağlamıştır. Geliştirilen epoksi/başlatıcı kompleksi karbon ve cam elyaf kumaşlarla takviyelendirilerek kompozitler elde edilmiştir. İki aşamalı gerçekleştirilen üretimlerde, 395-405 nm görünür bölge ışınları ile oda sıcaklığında yüzeyde gerçekleşen ön kürlenme işlemini 160 °C'de 1 saatlik fırınlama işlemi takip etmiştir ve kompozitlerin kalınlık boyunca kürlenmesi sağlanmıştır. Kompozitlerin mekanik özellikleri DMA testleri ile incelenmiş ve iyi termomekanik özellikler tespit edilmiştir. Geliştirilen bu yeni sistem ile iyi mekanik performans ve ısı direnci özelliklerine sahip kalın kompozitlerin elde

edilebileceği görülmüştür. Ayrıca bu formülasyonda amin gibi çevreye zararlı sertleştirici ajanlar kullanılmadığı için çevreci bir yaklaşımda ortaya konulduğu bildirilmiştir.

Tran vd. [81] yaptığı çalışmada ise RICFP yöntemi ile hızlı kürlenene DGEBA esaslı epoksi reçine formülasyonu geliştirilmiş ve dokuma karbon elyaf kumaşlar ile takviyelendirilmiştir. Fotobaşlatıcı, radikal termal başlatıcı ve reaktif çözücü içeren ideal RICFP formülasyonu belirlendikten sonra 8 kat karbon elyaf kumaş, RTM yöntemi kullanılarak geliştirilen reçine sistemiyle ıslatılmıştır. %35 elyaf oranına sahip sistem daha sonra 320-500 nm arası geniş spektrumlu bir ışık kaynağı ile ışıklandırılarak reçinenin kürlenmesi sağlanmış ve karbon elyaf takviyeli kompozit elde edilmiştir. Yapılan mekanik testler sonucu RICFP sistemiyle kürlenene karbon elyaf takviyeli kompozitlerin çekme testi sonuçları amin esaslı sertleştiricisi ile termal olarak kürlenene referans kompozitler ile eşdeğer özellikler göstermiştir. Daha az enerji harcanarak ve daha kısa sürede kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir.

Gachet vd. [19] güncel çalışmasında sülfonyum esaslı katyonik başlatıcılar kullanılarak RICFP yöntemiyle kürlenebilen epoksi reçine geliştirilmiş ve karbon elyaf takviyeli kompozitlerin üretiminde kullanılmıştır. Işık etkisiyle ve termal etkiyle aktifleşen iki farklı sülfonyum tuzunun karışımından meydana gelen formülasyon, iki fonksiyonlu epoksi monomerin 365 nm UV ışık altında kalınlık boyunca sertleşmesini sağlamıştır. El yatırması yöntemiyle 8 kat karbon elyaf kumaş, geliştirilen reçine sistemiyle ıslatılmış ve UV ışık altında kürlenmiştir ancak elde edilen kompozitin mekanik karakterizasyonları gerçekleştirilmemiştir.

Literatür taraması sonucu bu konunun oldukça yeni olduğu ve yalnızca birkaç çalışmanın literatüre kazandırıldığı görülmüştür. Elyaf takviyeli kompozitlerin çeşitli sektörlerde sürekli artan kullanımı dikkate alındığında bu kompozitlerin fotopolimerizasyon destekli üretim yöntemleriyle elde edilmesi konusunda yalnızca sınırlı çalışmaların yapılması oldukça şaşırtıcıdır. İncelenen bu çalışmalarda aşağıdaki eksiklikler tespit edilmiştir.

- Fotopolimerizasyon reaksiyonları için genellikle UV ışınlarından yararlanılmış olup yalnızca tek bir çalışmada [3] görünür bölge ışınları kullanılmıştır. Ancak bu çalışmanın devamında kürlenme için fırınlama yapılarak ekstra enerji ve zaman harcanmıştır.

- Bu çalışmalarda, kullanılan elyaf takviyeler hakkında teknik bilgiler (kumaş özellikleri, gramaj, katman sayısı, elde edilen kalınlık vb.) yetersiz kalmıştır. Genellikle dokuma kumaşlar kullanılıp, kompozit endüstrisinde yoğun olarak kullanılan çok yönlü kıvrımsız kumaşlar tercih edilmemiştir.
- Kompozitlere uygulanan mekanik testlerde elyaf-matris arayüzey dayanımını karakterize eden ve genellikle kompozit kalite kontrol süreçlerinde sıklıkla kullanılan ILSS ve IPS testleri gibi kayma testleri gerçekleştirilmemiştir. Bu çalışmalarda kompozit karakterizasyonlarının yetersiz kaldığı ve bazı çalışmalarda [3, 19] kompozitlerin mekanik karakterizasyonlarının yapılmadığı görülmüştür.
- Mekanik testler sonrası numunelerin kırılma yüzeylerinde elyaf-matris arayüzey yapışmasının incelenebileceği taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerine detaylı yer verilmemiş ve kırılma modları incelenmemiştir.
- Ayrıca bu çalışmalarda elyaf takviyeli kompozitlerin üretimleri genellikle el yatırması yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Tek bir çalışmada [81] RTM yöntemi kullanılmıştır ancak %35 gibi düşük elyaf oranlı kompozitler elde edilmiştir. Bundan dolayı performans özellikleri sınırlı kalmıştır. Bu çalışmalarda vakum infüzyon ve vakum torbalama gibi kompozit endüstrisinde sıklıkla kullanılan ve yüksek elyaf oranı sağlayan üretim yöntemleri kullanılmamıştır.

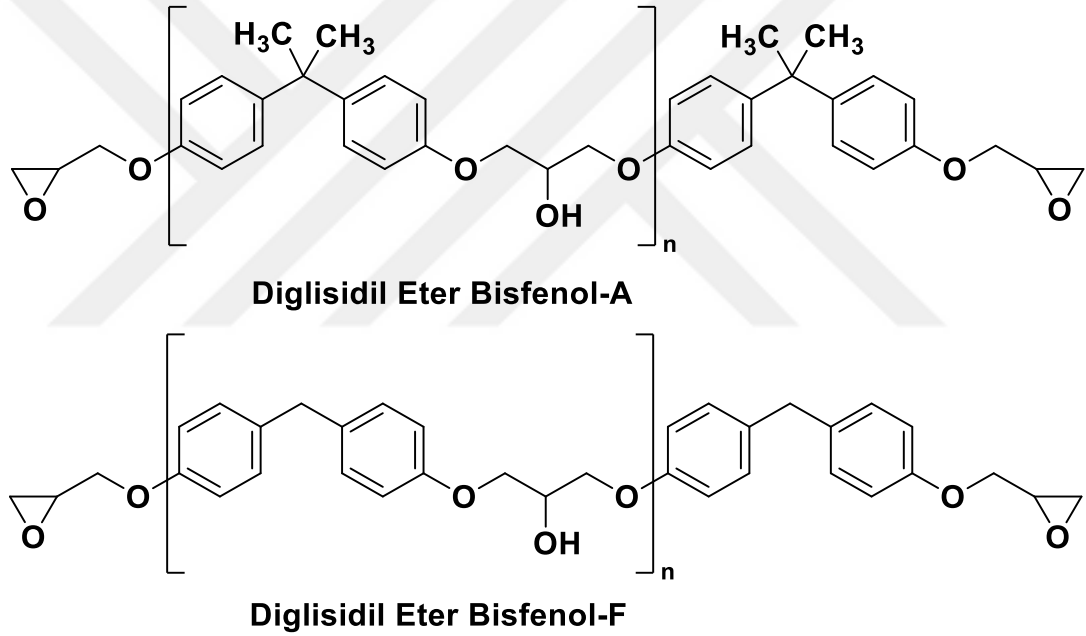
Epoksi reçinelerin yüksek enerji gerektiren termal yöntemler yerine fotopolimerizasyon yöntemi ile kürlenmesi, elyaf takviyeli kompozitlerin daha az enerji ve yatırım ile seri imalatını mümkün kılmaktadır. Literatür taraması sonucunda farklı kompozit üretim teknikleri ve elyaf türleri ile görünür bölge ışınları yardımıyla elde edilen kompozitlerin malzeme özelliklerinin daha net ortaya konulması gerekliliği tespit edilmiştir. Bu alanda yapılacak çalışmaların elyaf takviyeli kompozitlerin çok yönlü potansiyel uygulamalarının önünü açacağı düşünülmektedir.

Bu kapsamda hazırlanan tez çalışmasında, Bölüm 3'te kullanılan malzemeler, cihazlar ve yapılan çalışmalar, Bölüm 4'te ise bu çalışmalardan elde edilen veriler ortaya konulmuş ve tartışılmıştır. Bölüm 5'te tezin sonuçları verilerek gelecek çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

3. DENEYSEL KISIM

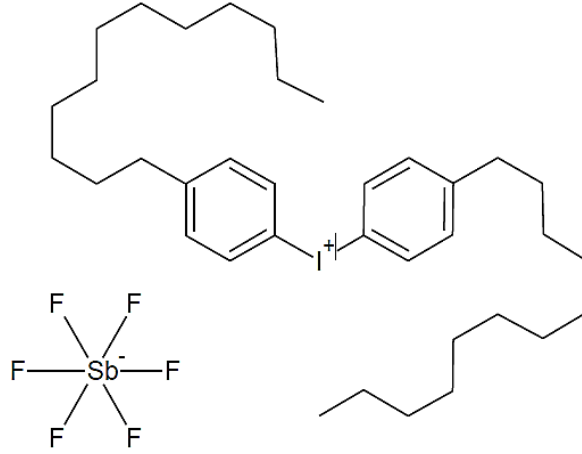
3.1. Malzemeler

Bu tez çalışmasında baz reçine olarak DGEBA ve DGEBF karışımı endüstriyel tip epoksi reçine (CAS: 9003-36-5, 25068-38-6) kullanılmıştır. Sicomin SR8100 ticari isimli bu reçine Tila Kompozit tarafından tedarik edilmiştir. Oda sıcaklığında < 800cps viskoziteye sahip bu reçine, endüstride genellikle vakum infüzyon yöntemi ile kompozit parça üretimlerinde kullanılmaktadır. Amin esaslı sertleştiricisi ile ağırlıkça 100:22 oranında karıştırılarak oda sıcaklığında 24 saatte kürlenmektedir. Daha sonra +60°C’de 8 saat post kür işlemi uygulanmaktadır. Şekil 3.1’de bu reçinenin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



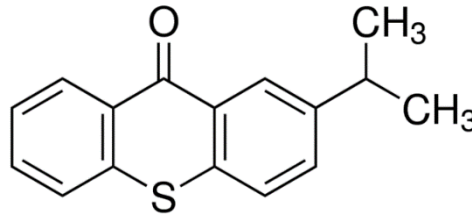
Şekil 3.1. DGEBA ve DGEBF epoksi reçinelerin kimyasal yapıları

Katyonik fotobaşlatıcı olarak bis(4-dodesilfenil)iyodonyum hekzafloroantimonat (CAS: 71786-70-4) kimyasal isimli iyodonyum tuzu kullanılmıştır. %50 glisidil eter çözeltisi içerisinde bulunan bu fotobaşlatıcı UVB bölgesinde uyarılmaktadır. Arkema-Sartomer firmasının SpeedCure 937 ticari isimli bu ürünü için üretici tarafından formülasyonlarda kullanım oranı %0,5-%5 aralığında tavsiye edilmektedir. Şekil 3.2’de bu iyodonyum tuzunun kimyasal yapısı gösterilmektedir.



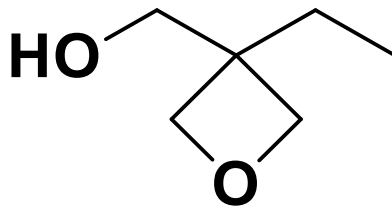
Şekil 3.2. Bis(4-dodesilfenil)iyodonyum hekzafloroantimonat kimyasal yapısı

Yüksek dalga boyunda uyarıcı (sensitizer) olarak, görünür bölge ışınları (395-405 nm) ile aktifleşebilen 2-izopropil-9H-tiyoksanten-9-on (CAS: 5495-84-1) (kısaca tiyoksanton) kullanılmıştır. Rahn firmasının Genocure ITX ticari isimli bu ürünün üretici tarafından önerilen kullanım oranları %0,2-%4 arasındadır. Şekil 3.3'te bu uyarıcının kimyasal yapısı gösterilmektedir.



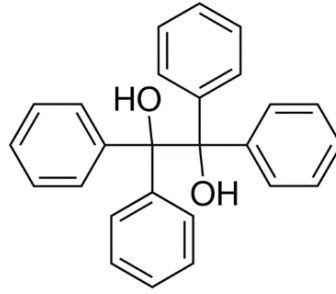
Şekil 3.3. Tiyoksanton kimyasal yapısı

Reaktif çözücü olarak 3-etiloksetan-3-metanol (CAS: 3047-32-3) (kısaca oksetan) kullanılmıştır. Oksetan, halkalı eter yapısından dolayı epoksi reçine ile aynı mekanizma üzerinden katyonik halka açılması polimerizasyonu ile polimerleşebilmektedir. Arkema-Sartomer firmasının UVICURE S130 ticari isimli bu ürünü düşük molekül ağırlığından dolayı epoksi formülasyonunun viskozitesini düşürmekle birlikte kurlenme hızını ve yapışma özelliklerini de artırmaktadır. Şekil 3.4'te oksetanın kimyasal yapısı gösterilmiştir,



Şekil 3.4. Oksetan kimyasal yapısı

RICFP yöntemini uygulayabilmek için ihtiyaç duyulan radikal termal başlatıcı olarak 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-etandiol (TPED) (CAS: 464-72-2) kullanılmıştır. 174°C’de erime sıcaklığına sahip olan bu kimyasal 100°C üzeri sıcaklıklarda radikal oluşturmaktadır. TPED, yüksek saflıkta tedarik edilebildiği gibi benzofenon başlangıç maddesiyle de sentezlenebilmektedir [208]. Çalışmamızda Acros Organics tarafından %98 saflıkta sentezlenen TPED kullanılmıştır. Şekil 3.5’te TPED’in kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3.5. TPED kimyasal yapısı

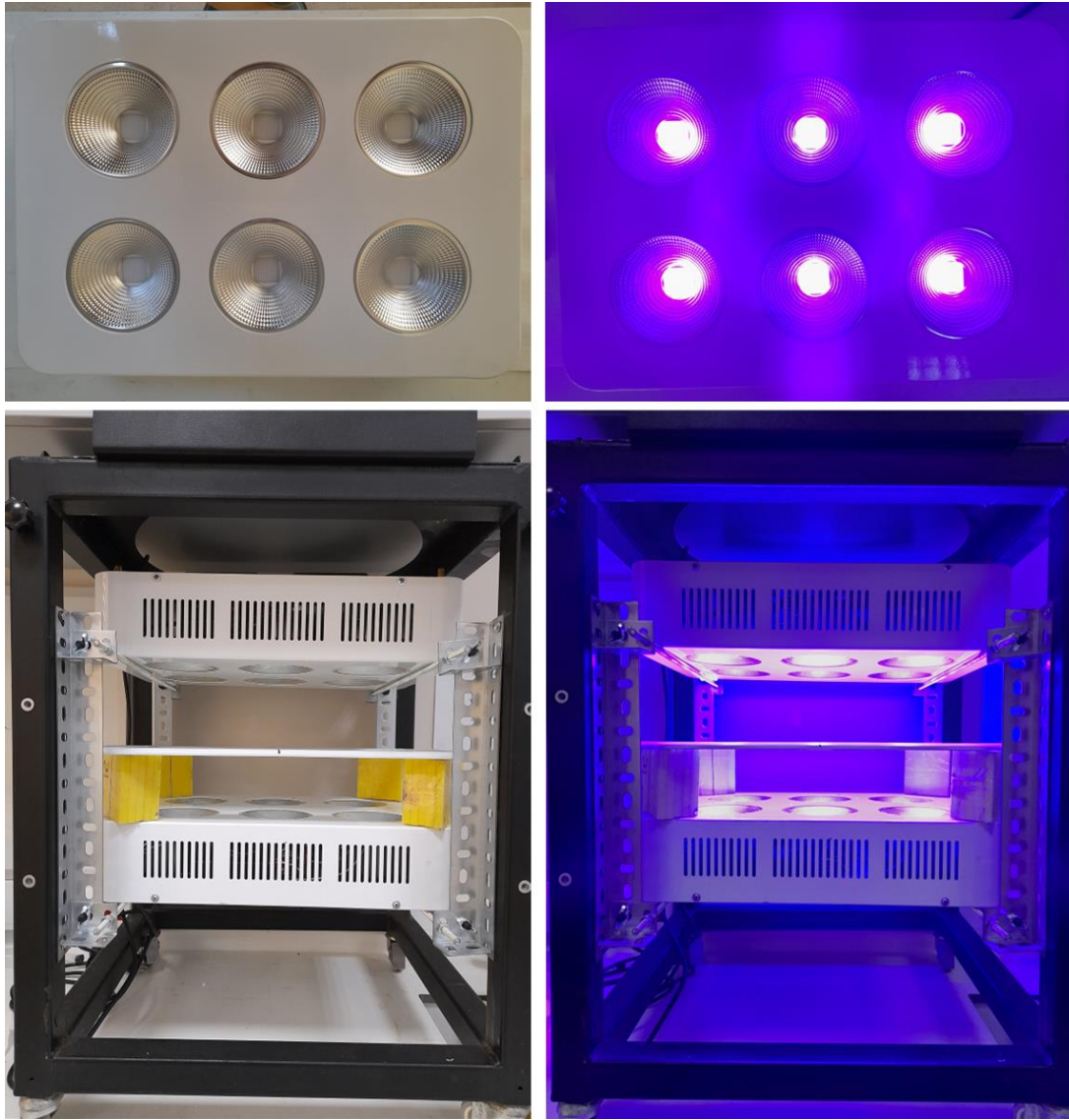
Elyaf takviyeli kompozitlerin üretiminde rastgele kısa elyafların yönlenmesiyle elde edilen keçe cam elyaf (450 g/m²), 0-90° elyaf yönelimine sahip çok yönlü kıvrımsız cam elyaf kumaş (600 g/m²) ve 2x2 dimi (twill) dokuma karbon elyaf kumaş (245 g/m²) gibi elyaf takviye malzemeleri kullanılmıştır. Endüstride keçe cam elyaflar hasarlanan kompozit parçaların tamirinde kullanılırken çok yönlü ve dokuma elyaflar ise yüksek performanslı kompozit parça üretimlerinde tercih edilmektedir. Bu elyafların görselleri Şekil 3.6’da yer almaktadır. Bu hammaddelerin yanı sıra el yatırması üretim yönteminde alüminyum hava alma rulosu, vakum infüzyon ve vakum torbalama yöntemlerinde vakum pompası ve çeşitli sarf malzemeleri (soyma kumaşı, akış filesi, vakum naylonu, sızdırmazlık macunu vb.) kullanılmıştır. Elyaf takviyeler ve yardımcı malzemeler Tila Kompozit firmasından tedarik edilmiştir.



Şekil 3.6. Çalışmalarda kullanılan elyaf takviye malzemeleri
(a: keçe cam elyaf, b: çok yönlü kıvrımsız cam elyaf, c: dokuma karbon elyaf)

3.2. Cihazlar

Kürlenme reaksiyonlarını gerçekleştirmek için ışık kaynağı olarak 400 nm dalga boyunda ışık yayan 300 mW/cm² gücünde iki adet LED lamba sistemi ile UVB bölgesinde ışık yayan 20W gücünde floresan lamba (Philips TL 20W/01-RS) kullanılmıştır. Kürlenme reaksiyonlarının incelenmesinde, -10 °C ile +400 °C sıcaklık aralığında ölçüm yapabilen UNI-T 165A termal kamera kullanılmıştır. LED foto reaktör Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Çalışmalarda kullanılan LED foto reaktör

Numune hazırlığı ve karakterizasyon çalışmalarında kullanılan diğer cihazlar Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Numune hazırlığı ve karakterizasyon çalışmalarında kullanılan cihazlar

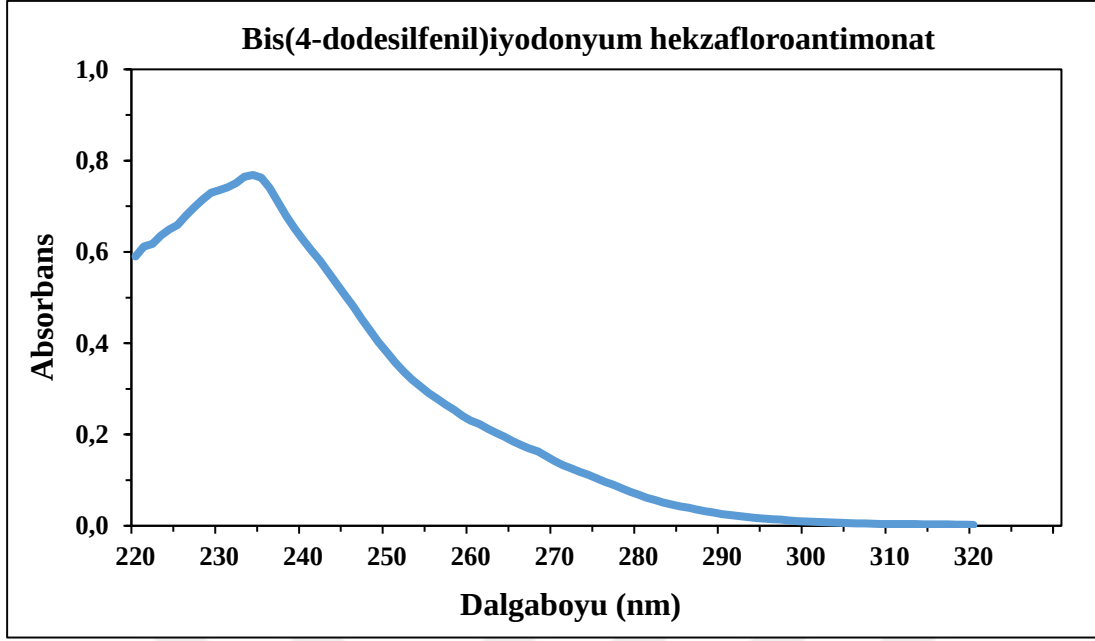
Cihaz	Modeli	Kullanım Amacı
Ultrasonik Karıştırıcı	Çalışkan Ultrasonic Cleaner, LAB.ULT.4032	Reçine formülasyonlarının karıştırılması
Vorteks Karıştırıcı	Scilogex Vortex, 50 Hz, 60W	Reçine formülasyonlarının karıştırılması
Dijital Optik Kamera	Grundig GSC 530	Kürlenme incelemeleri
Vakum Etüvü	Daihan-Wisd, WOV-30	Numune kurutma işlemleri
Isıtma Fırını	BINDER ED 53, 1.20 kW, Max. 300°C	Post kür işlemleri
Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FT-IR)	Perkin Elmer – Spectrum Two IR Spectrometer	Malzeme karakterizasyonu
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	Seiko, DSC 7020	Kürlenme ve camsı geçiş sıcaklığı incelemesi
Termogravimetrik Analiz (TGA)	SII EXSTAR 6000 TG/DTA 6300	Bozunma sıcaklığı incelemesi
Vakum Pompası	Value VE 115N, 50 lt/dk	Vakum torbalama ve vakum infüzyon üretim yöntemleri
Sertlik Cihazı (Shore D)	Loyka LX-D2 Mekanik Shoremetre	Numunelerin sertlik ölçümleri
Mekanik Test Cihazı	Zwick/Roell Z020 Statik Malzeme Test Cihazı	Üç nokta eğme, çekme ve kayma testleri
Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	FEI Tecnai™ G ² F30, 200 kV	Kompozit ara yüzey incelemeleri

3.3. Fotokürlenebilir Epoksi Reçine Formülasyonunun Belirlenmesi

Epoksi reçine içerisine eklenecek katyonik fotobaşlatıcı, fotouyarıcı, hızlandırıcı ve radikal başlatıcı gibi kimyasalların ideal oranlarının tespiti için çalışmalar yapılmıştır. Değişen oranlarda hazırlanan formülasyonlar reaksiyon hızı, kür kalınlığı, sertlik, mekanik mukavemet gibi çeşitli özellikler açısından incelenerek görünür bölge ışınları ile oda sıcaklığında kürlenebilen ideal epoksi reçine formülasyonu belirlenmiştir.

3.3.1. Katyonik fotobaşlatıcı oranının tespiti

Çalışmaların başlangıcında kullanılacak katyonik fotobaşlatıcının UV absorbansı ölçülmüştür. Asetonitril içerisinde %0,020 konsantrasyonda hazırlanan çözeltiye ait UV spektroskopisi Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Katyonik fotobaşlatıcının UV spektroskopisi

UVB bölgesinde 235 nm’de maksimum absorbansa sahip bu fotobaşlatıcının epoksi reçine içerisindeki ideal oranının belirlenmesi için Tablo 3.2’de yer alan 5 farklı formülasyon % ağırlıkça hazırlanmıştır.

Tablo 3.2. Katyonik fotobaşlatıcı oranını belirlemek için hazırlanan formülasyonlar

Kodu	Katyonik Fotobaşlatıcı
F-0.5	%0,5
F-1	%1
F-2	%2
F-4	%4
F-6	%6

Hassas terazide 5 gram epoksi reçine içerisine belirlenen oranlarda hazırlanan karışımlar vorteks karıştırıcıda 1 dakika karıştırıldıktan sonra 50 °C’de ultrasonik banyoda 5 dakika bekletilmiştir. Bu işlem her bir karışım için üç kere tekrar edilmiştir. Homojen karışan formülasyonlar plastik küvetlere dökülerek oda sıcaklığına soğuması için bekletilmiştir. Ardından UVB floresan ışık kaynağı altında 2 cm mesafeden 15 ve 30 dakika sürelerde ışıklandırılmıştır. Zamana göre yapılan her bir inceleme ayrı formülasyonlar üzerinden gerçekleşmiştir. Bu işlemler Şekil 3.9’da gösterilmiştir.

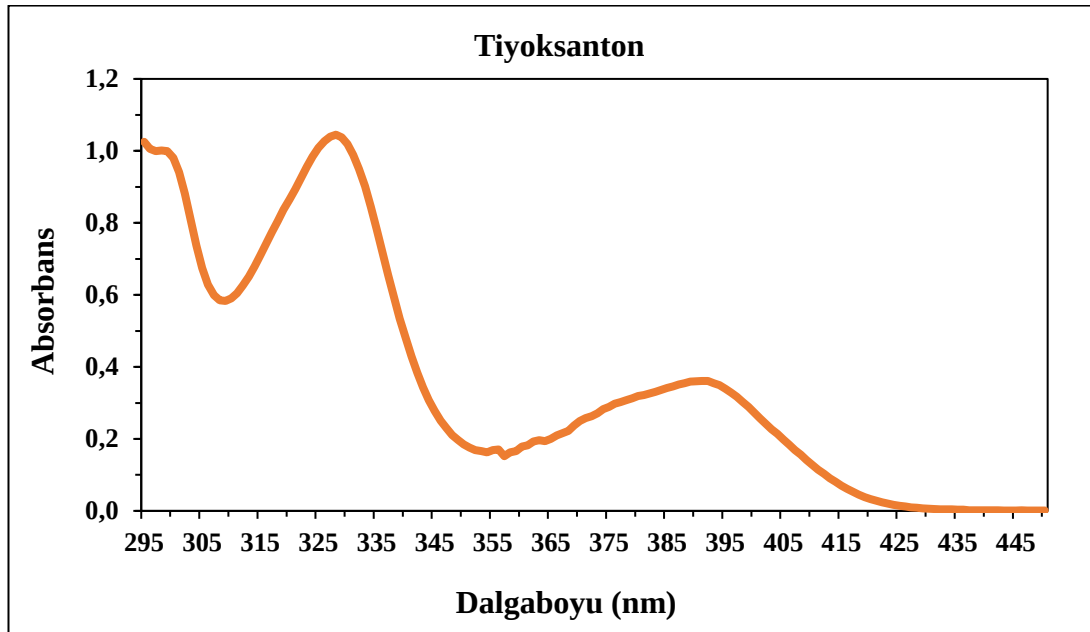


Şekil 3.9. Katyonik fotobaşlatıcı oranı belirleme çalışmaları

Işıklandırmanın ardından elde edilen kürlenmiş numuneler asetonla yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuştur. Bu numunelerin ağırlık, kalınlık ve sertlik gibi özellikleri incelendikten sonra ideal katyonik fotobaşlatıcı oranı %2 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları Bölüm 4.1’de detaylı olarak açıklanmıştır.

3.3.2. Fotouyarıcı oranının tespiti

İdeal katyonik fotobaşlatıcı oranı tespit edildikten sonra optimum fotouyarıcı oranının tespiti çalışmalarına geçilmiştir. Yüksek dalga boyunda uyarıcı olarak kullanılacak tiyoksanton kimyasalının UV absorbanası ölçülmüştür. Metanol içerisinde ağırlıkça %0,005 konsantrasyonda hazırlanan çözeltiye ait UV absorbanası Şekil 3.10’da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Tiyoksanton UV spektroskopisi

Görünür bölgede absorbanasa sahip bu fotouyarıcının epoksi reçine formülasyonu içerisindeki ideal oranının belirlenmesi için Tablo 3.3’te yer alan formülasyonlar % ağırlıkça hazırlanmıştır.

Tablo 3.3. Fotouyarıcı oranını belirlemek için hazırlanan formülasyonlar

Kodu	Katyonik Fotobaşlatıcı	Fotouyarıcı
U-0.10	%2	%0,10
U-0.15	%2	%0,15
U-0.20	%2	%0,20
U-0.25	%2	%0,25
U-0.50	%2	%0,50
U-1	%2	%1

Bölüm 3.3.1’de anlatılan prosedüre göre hazırlanan karışımlar, plastik küvetlerin içerisine dökülerek 400 nm dalga boyunda 300 mW/cm² LED ışık kaynağı altında 5 cm mesafeden ışıktandırılmıştır. Görünür bölge ışınları altında gerçekleşen kurlenme reaksiyonları termal kamera ile incelenmiş ve zamana göre sıcaklık değişimleri kayıt altına alınmıştır. Gerçekleştirilen işlemler Şekil 3.11’de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Fotouyarıcı oranı belirleme çalışmaları

Işıktandırmanın ardından elde edilen kurlenmiş numuneler asetonla yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuştur. Numunelerin ağırlık, sertlik (Shore D) ve kurlenme hızı gibi özellikleri incelenmiş ve optimum uyarıcı oranı ağırlıkça %0,25 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları Bölüm 4.2’de detaylı olarak açıklanmıştır.

3.3.3. Hızlandırıcı oranının tespiti

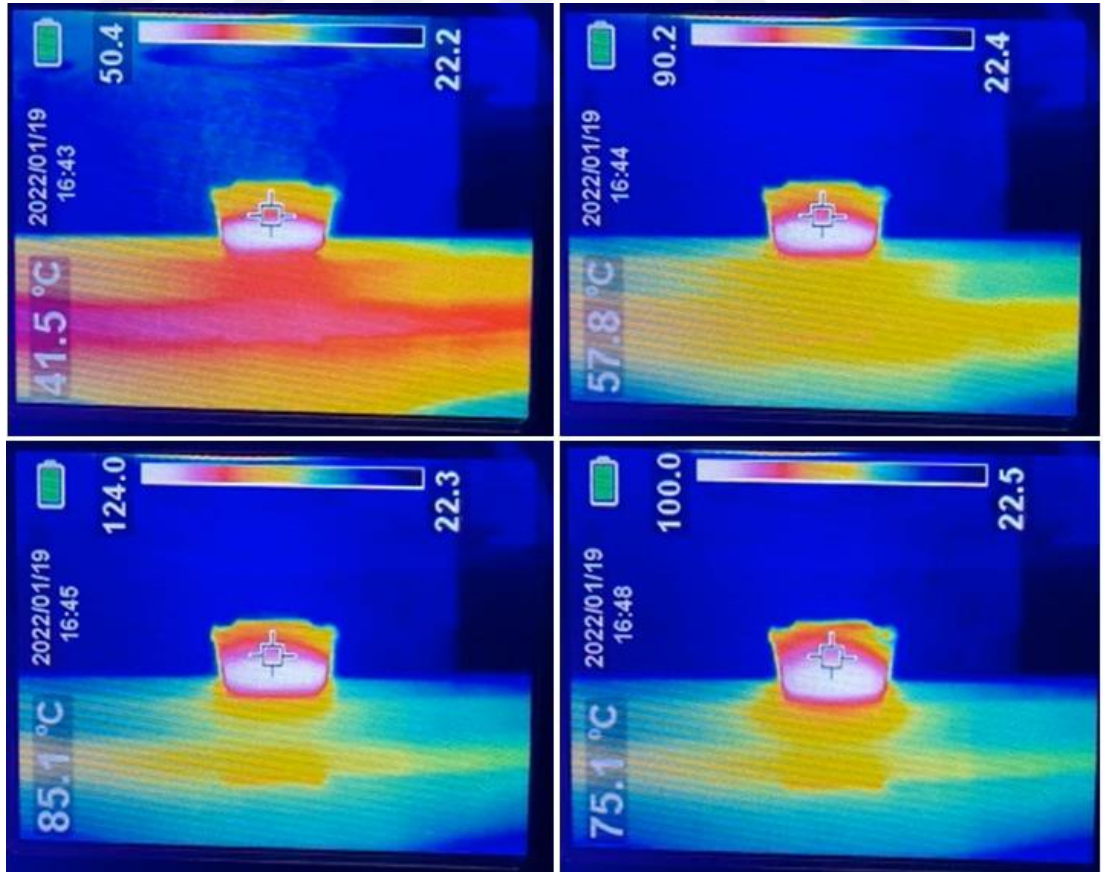
Görünür bölge ışınları altında kürlenebilen epoksi reçine formülasyonu elde edildikten sonra reaksiyon hızının artırılması ihtiyacı duyulmuştur. Düşük molekül ağırlıklı oksetan kimyasalının epoksi reçine formülasyonuna eklenmesi ile karışım viskozitesinin düştüğü ve kurlenme hızının arttığı ön çalışmalar ile tespit edilmiştir. Reaktif çözücü ve hızlandırıcı amaçlı kullanılacak oksetanın formülasyon içerisindeki optimum oranının belirlenmesi için Tablo 3.4’te yer alan formülasyonlar % ağırlıkça

hazırlanmıştır. Epoksi reçine ve oksetan katyonik halka açılması polimerizasyonu ile kürlendiği için her ikisinin toplam ağırlığı baz reçine olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.4. Hızlandırıcı oranını belirlemek için hazırlanan formülasyonlar

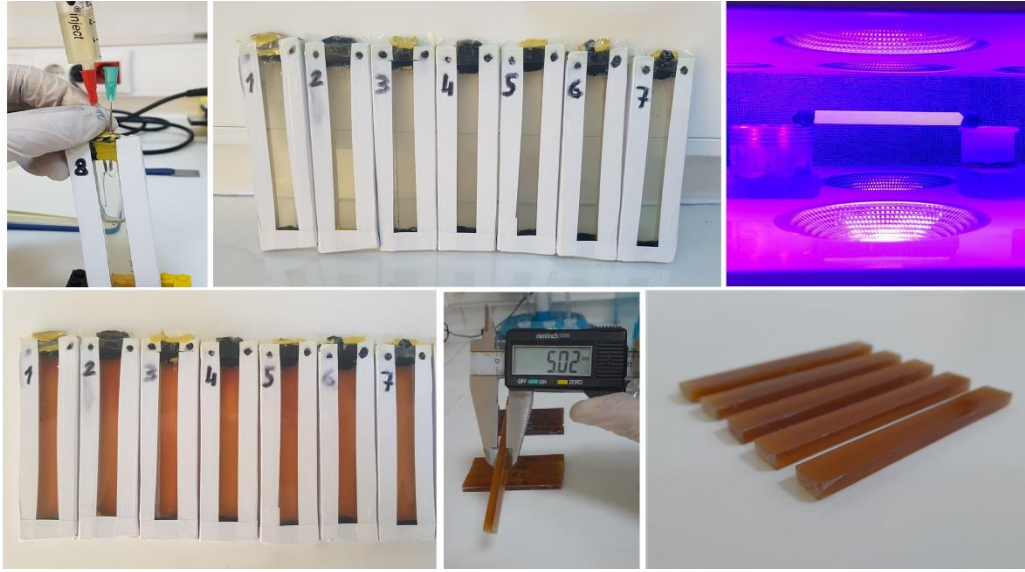
Kodu	Epoksi Reçine	Hızlandırıcı/ Reaktif Çözücü	Katyonik Fotobaşlatıcı	Fotouyarıcı
H-0	100	-	%2	%0,25
H-5	95	5	%2	%0,25
H-10	90	10	%2	%0,25
H-15	85	15	%2	%0,25
H-20	80	20	%2	%0,25

Bu karışımlar Bölüm 3.3.1’de anlatılan prosedüre göre hazırlanmış ve kürlenme reaksiyonları termal kamera ile incelenmiştir. Zaman göre sıcaklık değişimleri kayıt altına alınarak reaktif çözücünün kürlenme hızına etkisi araştırılmıştır. Termal kamera görüntüleri Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



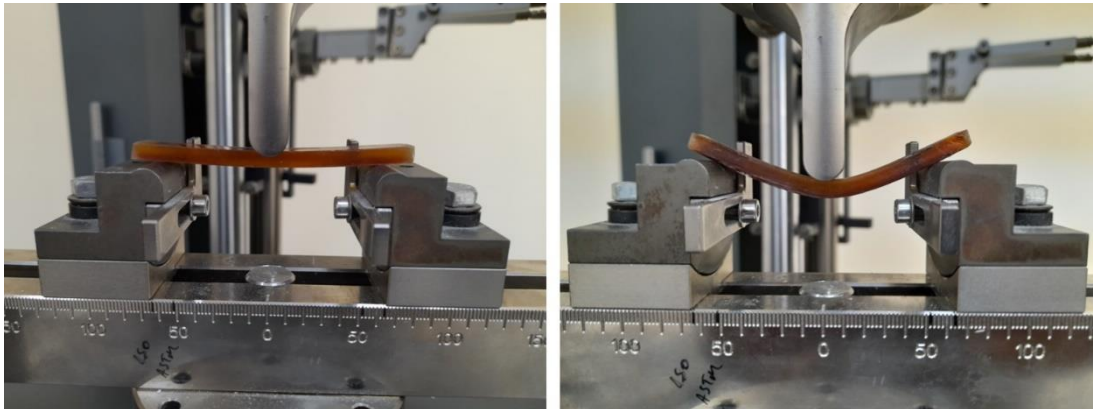
Şekil 3.12. Formülasyonların kürlenme sırasındaki termal kamera görüntüleri

Kürlenlen numunelerin ağırlık, kalınlık ve sertlik özellikleri incelendikten sonra oksetan içeriğinin mekanik özelliklere etkisini tespit edebilmek amacıyla üç nokta eğme testi için test numuneleri hazırlanmıştır. ISO 178: “Plastikler-Esneklik özelliklerinin tayini” standartına uygun boyutlarda oluşturulan şeffaf kalıpların içerisine reçine formülasyonları enjekte edilmiştir. Ardından bu şeffaf kalıplar çift taraflı ışıktandırma yapılarak mekanik test numuneleri elde edilmiştir. Şekil 3.13’te mekanik test numuneleri hazırlık aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Fotokürlenlen epoksi reçinenin mekanik test numuneleri hazırlık aşamaları

Hazırlanan numunelerin üç nokta eğme testleri ilgili standartta belirtilen test prosedürüne göre Zwick/Roell Z020 elektromekanik test cihazında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.14’te üç nokta eğme testine ait görseller yer almaktadır.



Şekil 3.14. Kürlenmiş epoksi reçinenin üç nokta eğme testi

Mekanik test sonuçlarına göre ideal epoksi reçine:hızlandırıcı oranı 90:10 olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları Bölüm 4.3’te detaylı olarak açıklanmıştır.

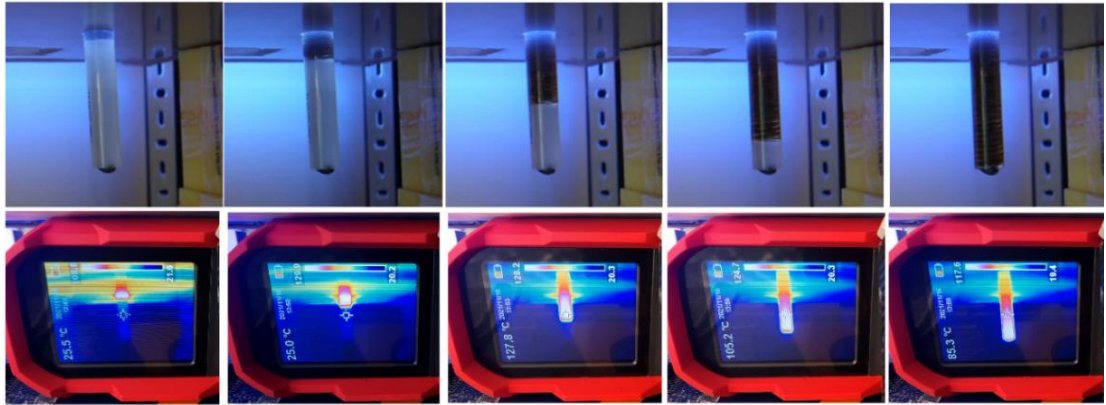
3.3.4. Radikal termal başlatıcı oranının tespiti

İçerisinde takviye/dolgu bileşenleri bulunan epoksi reçineleri kalınlık boyunca kürleyebilmek amacıyla kullanılan RICFP yöntemini uygulayabilmek için epoksi reçine formülasyonuna radikal termal başlatıcı eklenmiştir. Bu başlatıcının ideal oranını belirlemek amacıyla değişen oranlarda TPED içeren reçine formülasyonları % ağırlıkça hazırlanmıştır, Tablo 3.5’te bu formülasyonlar gösterilmiştir.

Tablo 3.5. RICFP mekanizmasının incelenmesi için hazırlanan formülasyonlar

Kodu	Epoksi Reçine	Hızlandırıcı/ Reaktif Çözücü	Katyonik Fotobaşlatıcı	Uyarıcı	Radikal Termal Başlatıcı
T-0	90	10	%2	%0,25	-
T-0.25	90	10	%2	%0,25	%0,25
T-0.5	90	10	%2	%0,25	%0,50
T-1	90	10	%2	%0,25	%1,0
T-2	90	10	%2	%0,25	%2,0
T-4	90	10	%2	%0,25	%4,0

Bölüm 3.3.1’de anlatılan prosedüre göre hazırlanan 10 gramlık karışımlar RICFP yöntemini doğrulamak üzere 60 mm uzunluğunda şırıngalar içerisine doldurulmuş ve yalnızca şırınganın üst yüzeyinden ışıklandırılacak bir düzenekte incelenmiştir. Bu incelemelerde termal kamera ve ikinci bir optik kamera kullanılmıştır. İnceleme sonucunda RICFP mekanizmasına göre kürlenebilen formülasyonlar tespit edilmiştir. Derinlik boyunca kürlenme aşamaları Şekil 3.15’te gösterilmiştir.



Şekil 3.15. RICFP mekanizması ile kürlenme aşamaları

Bu inceleme sonucunda RICFP yöntemi ile kürlenebilen formülasyonlar seçilmiştir. İdeal formülasyonu belirleyebilmek adına seçilen formülasyonların sertlik, ön polimerizasyon hızları ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Mekanik test numuneleri Bölüm 3.3.3'te anlatıldığı gibi hazırlanmış ve test edilmiştir. İncelemeler sonucunda ideal epoksi reçine formülasyonu belirlenmiş ve sonuçlar referans epoksi reçine ile karşılaştırılmıştır. Referans numuneler, 24 saat oda sıcaklığında kürlenmenin ardından 60°C'de 8 saat boyunca fırında post kür yapılarak hazırlanmıştır.

3.4. Fotokürlenebilir Epoksi Reçinenin Karakterizasyon Çalışmaları

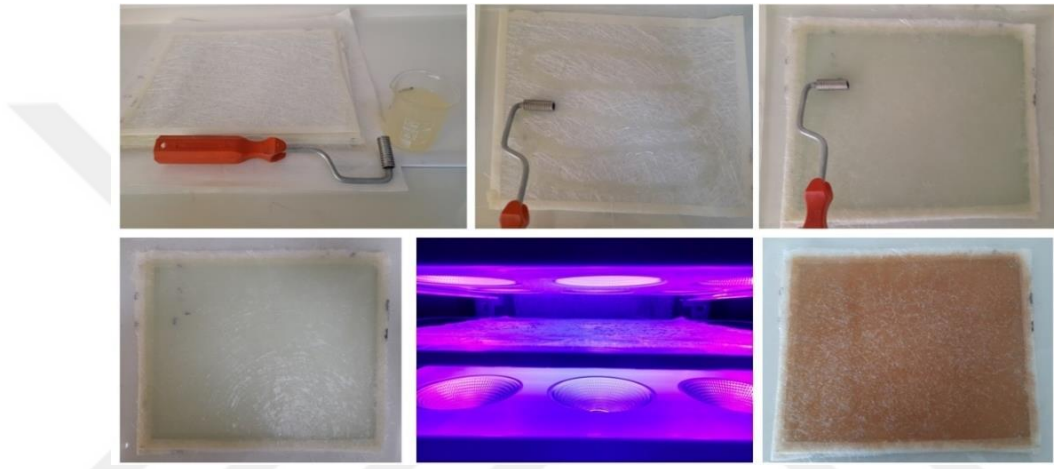
Geliştirilen epoksi reçine formülasyonunun kürlendikten sonra post-cure (ilave kürlenme) ihtiyacı olup olmadığı DSC analizi ile, bozunma sıcaklığındaki değişim TGA analizi ile tespit edilmiştir. Ayrıca kürlenmiş numune FTIR analizi ile incelenmiş ve kürlenme durumu yorumlanmıştır. Bu incelemelerde kullanılan test numuneleri kürlenmiş numunenin ince kum zımpara ile toz hale getirilmesi ile hazırlanmıştır.

3.5. Elyaf Takviyeli Kompozitlerin Fotopolimerizasyon ile Üretimi

Geliştirilen epoksi reçine formülasyonunun matris malzemesi olarak kullanıldığı cam elyaf takviyeli kompozitler; el yatırması, vakum torbalama ve vakum infüzyon yöntemleriyle, karbon elyaf takviyeli kompozitler ise el yatırması yöntemiyle üretilmiştir. Keçe cam elyaf, çok yönlü (0°-90°) kıvrımsız cam elyaf ve dokuma karbon elyafın kullanıldığı tüm üretimler kalıp ayırıcı sürülmüş cam yüzey üzerinde gerçekleştirildikten sonra görünür bölge ışınları ile çift taraflı ışıklandırılmıştır. Cam yüzey ile ışık kaynağı arası mesafe 10 cm olarak ayarlanmıştır. Bu üretimlerde dışarıdan herhangi bir ısı kaynağı kullanmadan, RICFP mekanizması sayesinde yüzeyde başlayan fotopolimerizasyon reaksiyonunun oluşturduğu ekzotermik ısı ile alt katmanlarda bulunan katyonik başlatıcıların aktifleşmesi ve kalınlık boyunca etkin bir kürlenme sağlanması ön görülmüştür. Hem alttan hem üstten yapılacak ışıklandırma sayesinde elyaf takviyeli epoksi matrisli kompozitlerin oda sıcaklığında birkaç dakika içerisinde üretilmesi hedeflenmiştir. Başarılı şekilde kürlenebilen kompozitlerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Karşılaştırma amacıyla aynı elyaf planları ve üretim yöntemleri kullanılarak referans kompozitlerde üretilmiştir.

3.5.1. Keçe cam elyaf takviyeli kompozitlerin üretimi

Keçe cam elyaf takviyeli kompozitler el yatırması yöntemiyle hazırlanmıştır. 450 g/m^2 alansal yoğunlukta keçe cam elyaf kumaştan 3 kat kullanılmıştır. Geliştirilen epoksi reçine formülasyonu her bir elyaf katı üzerine rulo yardımıyla sürülmüştür. Hazırlanan sistem, 15 dakika boyunca ışıklandırılarak kompozit test plakası elde edilmiştir. Amin sertleştirici ile oda sıcaklığında 24 saatte kürlenen epoksi matrisli referans kompozitlerde aynı elyaf planı ve üretim yöntemiyle üretilmiştir. Şekil 3.16'da RICFP destekli el yatırması yönteminin üretim aşamaları gösterilmiştir.

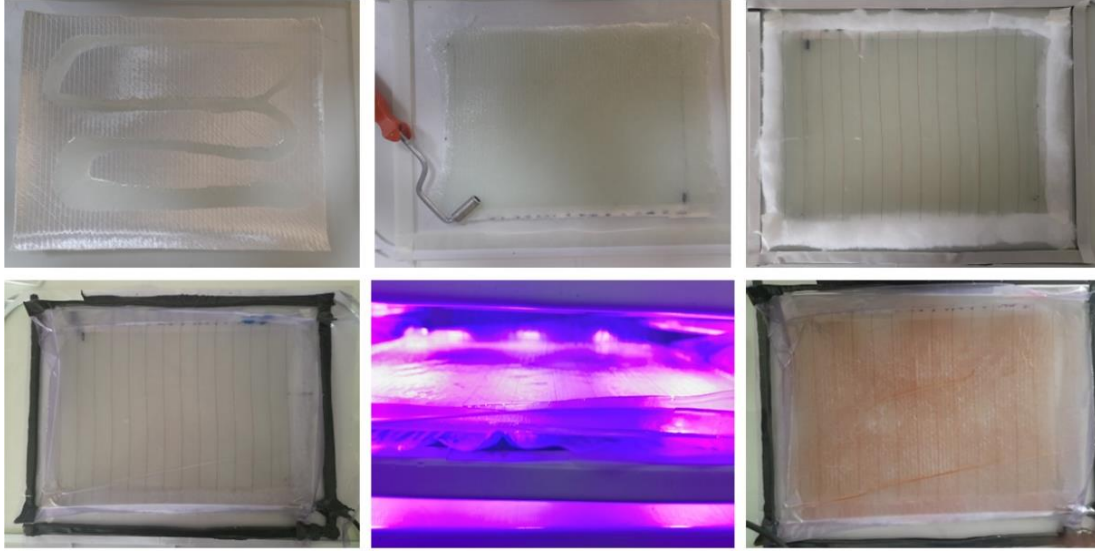


Şekil 3.16. Keçe cam elyaf takviyeli kompozitlerin RICFP destekli el yatırması yöntemi ile üretimi aşamaları

3.5.2. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin üretimi

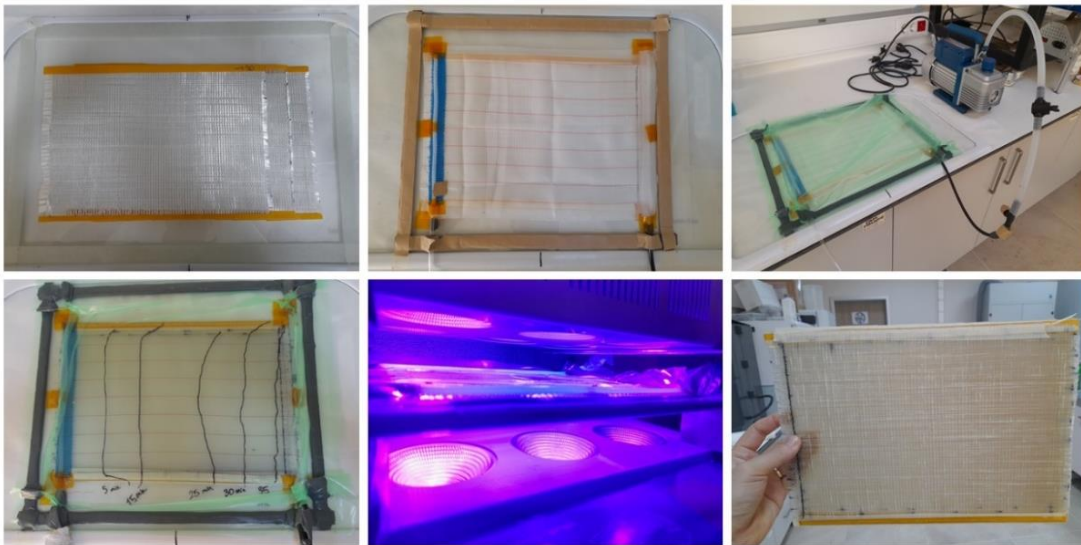
Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitler vakum torbalama, vakum infüzyon ve el yatırması yöntemleriyle hazırlanmıştır. Her üretimde 600 g/m^2 alansal yoğunluğa sahip 0° - 90° yönelimde kıvrımsız cam elyaf kumaştan toplam 4 kat kullanılmıştır.

Öncelikle vakum torbalama yöntemi ile üretim gerçekleştirilmiştir. Vakum torbalama; el yatırması işlemini takiben, hazırlanan sistemin vakum altına alınmasını ve böylece sistem içerisinde kalan hava ve fazla reçinenin kompozit yapı dışına aktarılmasını sağlayan bir yöntemdir [171, 209]. Her bir elyaf katı, geliştirilen reçine kullanılarak el yatırması yöntemi ile ıslatılmıştır. Daha sonra reçine ile ıslatılmış elyaf katları üzerine çeşitli vakum torbalama yardımcı malzemeleri (soyma kumaşı, vakum battaniyesi, vakum naylonu) serilerek sistem vakum altına alınmıştır. Hazırlanan düzenek görünür bölge ışınları ile çift taraflı ışıklandırılmıştır. Şekil 3.17'de RICFP destekli vakum torbalama yönteminin üretim aşamaları gösterilmiştir.



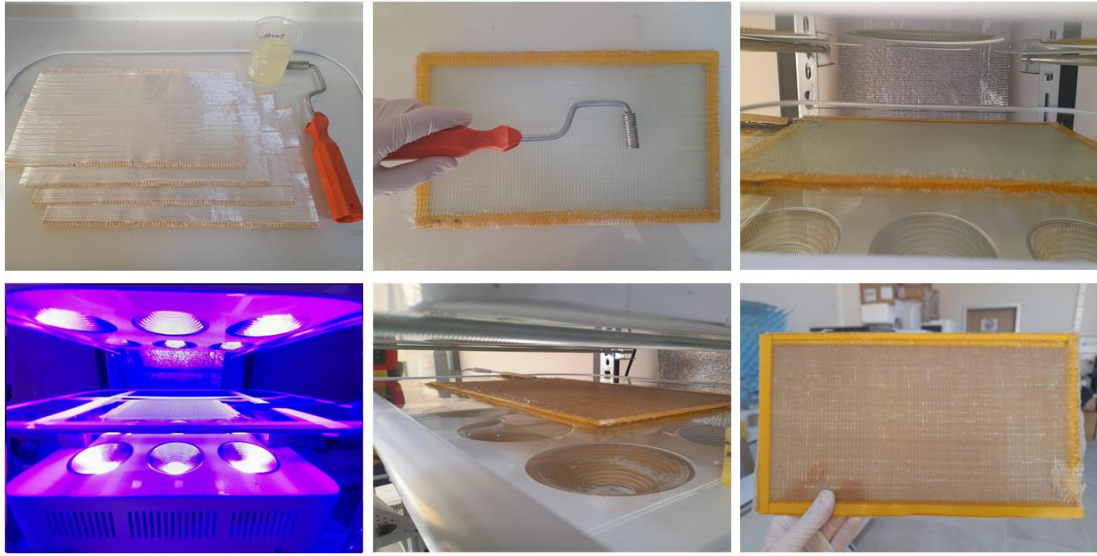
Şekil 3.17. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin RICFP destekli vakum torbalama yöntemiyle üretim aşamaları

Aynı elyaf planları kullanılarak vakum infüzyon yöntemi ile kompozit plaka üretimi gerçekleştirilmiştir. Vakum infüzyon; kuru elyaf takviyelerin, vakum yardımıyla reçine ile ıslatılması esasına dayanan ve yüksek elyaf oranına sahip kompozit parça üretimini sağlayan bir yöntemdir [187]. Elyaf katları cam yüzey üzerine serildikten sonra çeşitli infüzyon yardımcı malzemeleri (soyma kumaşı, akış filesi, vakum naylonu) elyaflar üzerine serilerek düzenek hazırlanmıştır. Geliştirilen epoksi reçine, vakumlanan sistem içerisinden geçirilmiş ve tüm elyaflar ıslatıldıktan sonra vakum kapatılmıştır. Daha sonra hazırlanan düzenek çift taraflı ışıklandırılmıştır. RICFP destekli vakum infüzyon yönteminin üretim aşamaları Şekil 3.18’de gösterilmiştir.



Şekil 3.18. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin RICFP destekli vakum infüzyon yöntemiyle üretim aşamaları

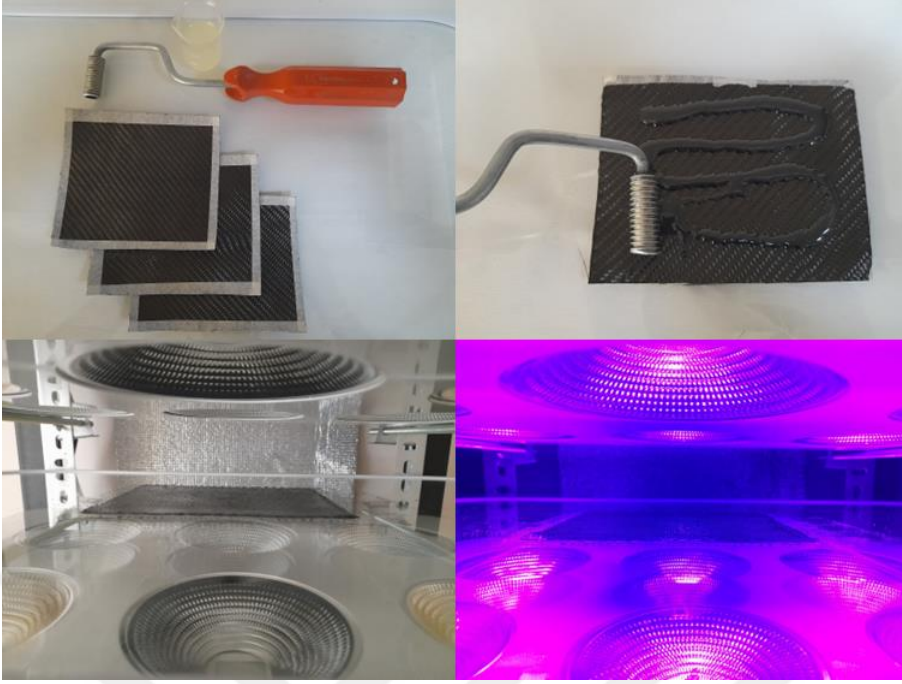
Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitler son olarak el yatırması yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu uygulamada her bir elyaf katı yeterince reçine ile ıslatılmış, fazla reçine tüketiminden kaçınılmıştır. Hazırlanan sistem 15 dakika boyunca görünür bölge ışınları ile çift taraflı ışıklandırılarak kompozit test plakası elde edilmiştir. Aynı elyaf planı ve referans epoksi sistemi kullanılarak el yatırması yöntemiyle referans kompozit plakada üretilmiştir. RICFP destekli el yatırması yönteminin üretim aşamaları Şekil 3.19’da gösterilmiştir.



Şekil 3.19. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin RICFP destekli el yatırması yöntemiyle ile üretimi aşamaları

3.5.3. Dokuma karbon elyaf takviyeli kompozitlerin üretimi

Cam elyaf takviyeli epoksi matrisli kompozit üretimlerinin ardından geliştirilen reçine sistemi karbon elyaf takviyeli kompozitler ile denenmiştir. 3 kat 245 g/m^2 alansal yoğunlukta 2x2 twill dokuma karbon elyaf kumaş kullanılarak el yatırması yöntemiyle hazırlanan kompozit plaka 15 dakika boyunca görünür bölge ışınları ile çift yönlü ışıklandırılmıştır. Bu üretim sürecinin aşamaları Şekil 3.20’de gösterilmiştir.



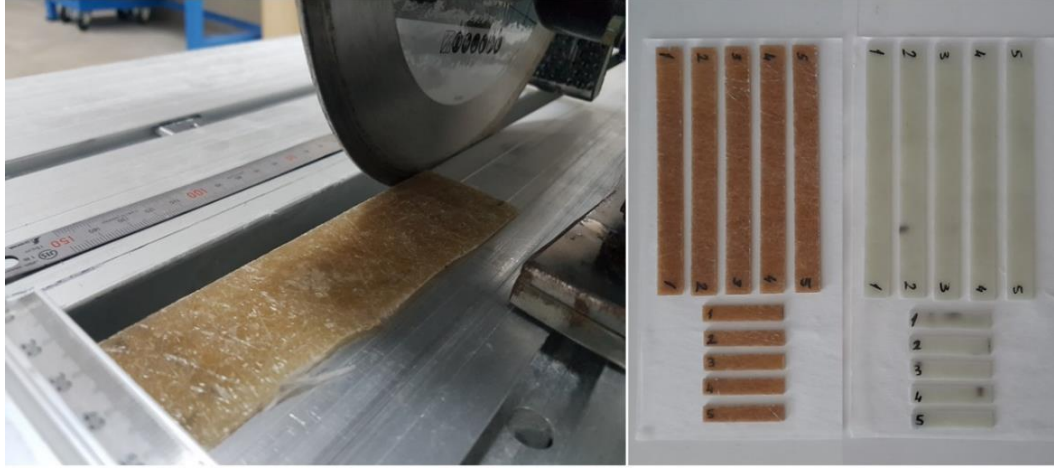
Şekil 3.20. Dokuma karbon elyaf takviyeli kompozitlerin RICFP destekli el yatırması yöntemiyle ile üretimi aşamaları

3.6. Elyaf Takviyeli Kompozitlerin Karakterizasyon Çalışmaları

Vakum torbalama ve vakum infüzyon yöntemleriyle elde edilen cam elyaf takviyeli kompozitler kürlenme sonrasında beklentileri karşılayamamıştır. Bu durum Bölüm 4.6.2’de detaylı açıklanmıştır. El yatırması yöntemiyle üretilen karbon elyaf takviyeli kompozitler ise ışıktandırma ile istenilen sertliğe ulaşamadığından ve daha sonrasında fırında ısıtılarak kürlendiği için tezin amacından sapmıştır. Bu nedenle bu kompozitler çalışmaların devamında kullanılmamıştır.

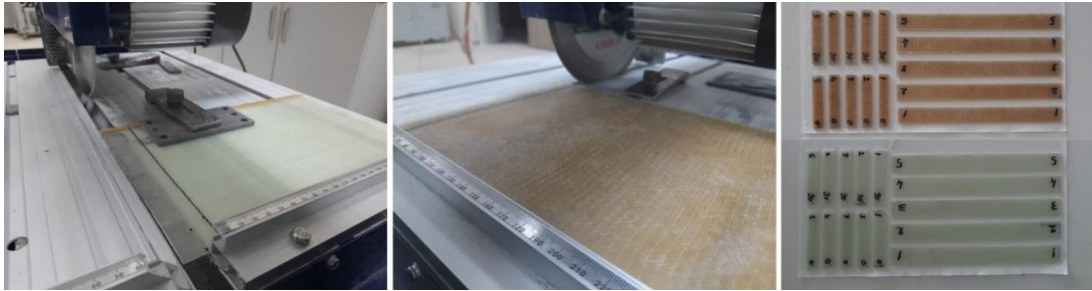
Keçe cam elyaf takviyeli kompozitlerin RICFP destekli el yatırması yöntemiyle üretilmesi sonucu elde edilen plakalar, ISO 527-4 (İzotropik ve ortotropik elyaf takviyeli plastik kompozitler - Çekme özelliklerinin tayini) ve ISO 14125 (Elyaf takviyeli plastik kompozitler - Eğilme özelliklerinin tayini) standartlarına uygun ölçülerde, elmas uçlu testerede kesilerek mekanik test numuneleri hazırlanmıştır. Test numunelerin hazırlık aşaması ve hazırlanan numuneler Şekil 3.21’de gösterilmiştir.

Testler öncesi RICFP yöntemiyle kürlenmiş kompozit numunelere 120 °C’de 10 dakika kısa süreli post-kür, referans kompozit numunelere ise 60°C’de 8 saat uzun süreli post-kür işlemi yapılmıştır. Ardından bu numunelerin belirtilen standartlara uygun mekanik testleri gerçekleştirilmiş ve referans kompozitler ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.21. Keçe cam elyaf takviyeli kompozit test numunelerinin standartlara uygun ölçülerde hazırlanması

Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin RICFP destekli el yatırması yöntemiyle üretilmesi sonucu elde edilen plakalar, ISO 14125, ISO 14129 (Elyaf takviyeli plastik kompozitler - Düzlem içi kayma gerilmesi/kayma gerilmesi cevabı tayini - Düzlem içi kayma modülü ve kayma mukavemeti dahil $\pm 45^\circ$ 'lik gerilme deneyi metodu) ve ISO 14130 (Elyaf takviyeli plastik kompozitler - Tabakalar arası kayma mukavemeti - Kısa kiriş metodu) standartlarına uygun ölçülerde numune hazırlıkları, elmas uçlu testere ile gerçekleştirilmiştir. Test numunelerin hazırlık aşaması ve hazırlanan numuneler Şekil 3.22’de gösterilmiştir.

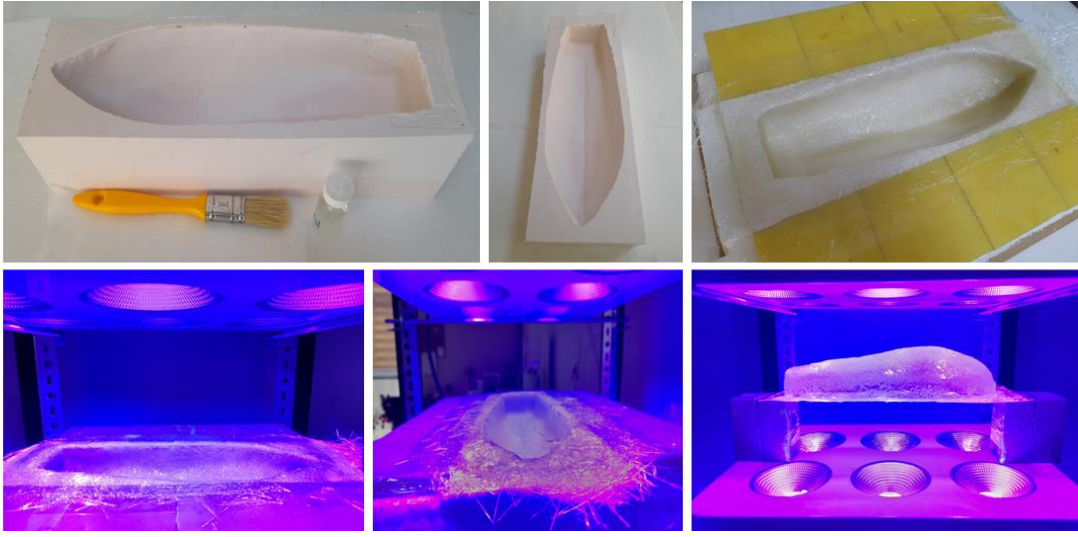


Şekil 3.22. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozit test numunelerinin standartlara uygun ölçülerde hazırlanması

Testler öncesi RICFP yöntemiyle kürlenmiş kompozit numunelere 120°C ’de 10 dakika kısa süreli post-kür, referans kompozit numunelere ise 60°C ’de 8 saat uzun süreli post-kür işlemi yapılmıştır. Ardından bu numunelerin belirtilen standartlara uygun mekanik testleri gerçekleştirilmiş ve referans kompozitler ile karşılaştırılmıştır. Hem keçe cam elyaf hem de çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin mekanik testleri sonunda kırılma yüzeylerinin SEM analizleri yapılarak elyaf reçine arayüzey özellikleri incelenmiştir. SEM analizleri öncesi numunelere altın kaplama yapılmıştır.

3.7. Prototip Üretimi

Geliştirilen epoksi reçine ve cam elyaf kullanılarak silikon kalıp içerisinde kompozit parça üretimi gerçekleştirilmiştir. Tekne gövdesi formunda olan kalıba iki kat keçe cam elyaf ve epoksi reçine el yatırması yöntemiyle uygulanmıştır. Ardından hazırlanan düzeneğe 15 dakika boyunca görünür bölge ışınları yayan LED foto reaktör altında ışıklandırılmıştır. Işıklendirme sonunda kurlenmiş kompozit parça kalıptan çıkarılarak incelenmiştir. RICFP destekli el yatırması yöntemi ile prototip üretimine ait görseller Şekil 3.23'te gösterilmiştir.



Şekil 3.23. RICFP destekli el yatırması yöntemi ile prototip üretimi

Çalışmanın sonunda geliştirilen epoksi reçinenin maliyet analizi yapılmış ve bu reçinenin matris malzemesi olarak kullanıldığı cam elyaf takviyeli kompozit parça üretimi için harcanan süreler hesaplanmıştır. Elde edilen veriler referans kompozit sistemi ile karşılaştırılarak Bölüm 4.7'de genel bir proses karşılaştırması sunulmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Fotokürlenebilir epoksi reçine formülasyonunun belirlenmesi ve geliştirilen bu reçinenin matris malzemesi olarak kullanıldığı elyaf takviyeli kompozitler ile ilgili çalışmalardan elde edilen bulgular ile proses karşılaştırması bu bölümde detaylı olarak açıklanmıştır.

4.1. Optimum Katyonik Fotobaşlatıcı Oranı

Bölüm 3.3.1’de belirtildiği şekliyle hazırlanan 5 gramlık formülasyonlar UVB floresan ışık kaynağı altında 2 cm mesafeden 15 ve 30 dakika sürelerde ışıklandırılmıştır. Kütleme sonrası ağırlık ve kalınlık değerleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Farklı katyonik fotobaşlatıcı oranlarına göre numune özellikleri

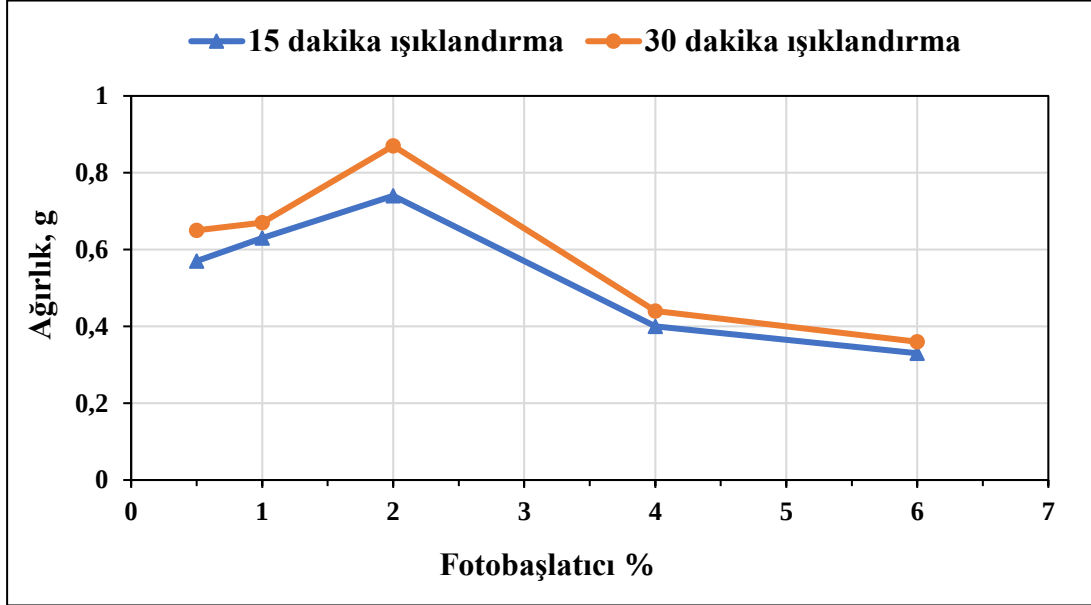
15 dakika ışıklandırma			30 dakika ışıklandırma		
Fotobaşlatıcı Oranı, %	Ağırlık, g	Kalınlık, mm	Fotobaşlatıcı Oranı, %	Ağırlık, g	Kalınlık, mm
0,5	0,57	Jel durumu	0,5	0,65	Jel durumu
1	0,63	0,60 – 0,65	1	0,67	0,75 – 0,80
2	0,74	0,70 – 0,75	2	0,87	1,00 – 1,05
4	0,40	0,45 – 0,50	4	0,44	0,50 – 0,55
6	0,33	0,30 – 0,35	6	0,36	0,35 – 0,40

İnceleme sonucunda ağırlıkça %0,5 katyonik fotobaşlatıcı içeriğine sahip formülasyonların yeterince sertleşmediği, ışıklandırmaların sonunda jel kıvamında kaldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle yumuşak formda elde edilen numunelerin ağırlık ölçümü yapılabilmesine rağmen kalınlık ölçümleri yapılamamıştır. Şekil 4.1’de UVB ışıklandırması sonrası elde edilen numuneler gösterilmiştir.



Şekil 4.1. UVB ışıklandırması sonrası elde edilen numuneler

Ağırlıkça %1 ve üzeri katyonik fotobaşlatıcı içeren formülasyonların rijit filmler oluşturduğu, en kalın ve sert numunenin %2'lik formülasyon olduğu belirlenmiştir. Fotobaşlatıcı oranının numune kalınlığına etkisi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

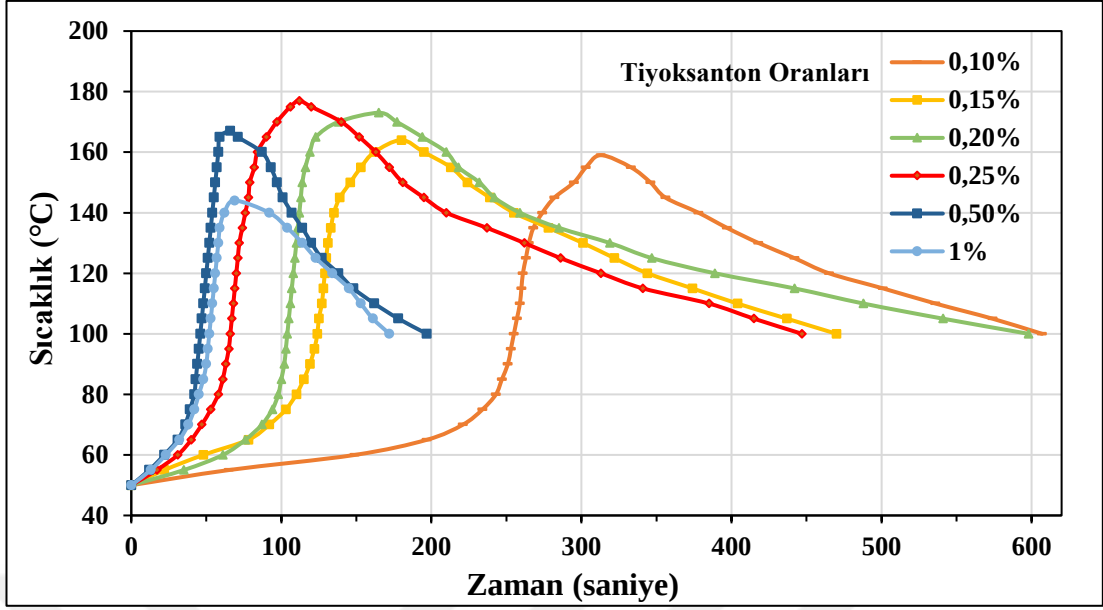


Şekil 4.2. Katyonik fotobaşlatıcı oranının numune kalınlığına etkisi

Ağırlıkça %2'den daha fazla katyonik fotobaşlatıcı içeren formülasyonlarda numune kalınlığının azaldığı görülmüştür. Bu durum, kritik bir orandan sonra formülasyonun bulanıklaşmasına ve ışığın geçişinin engellenmesine dayandırılmıştır. İnceleme sonucunda optimum katyonik fotobaşlatıcı oranı ağırlıkça %2 olarak belirlenmiştir. UVB dalga boyundaki ışık yüksek enerjiye sahip olmasına rağmen kısa dalga boyunda olduğundan maksimum 1 mm kalınlıkta numuneler elde edilmiştir.

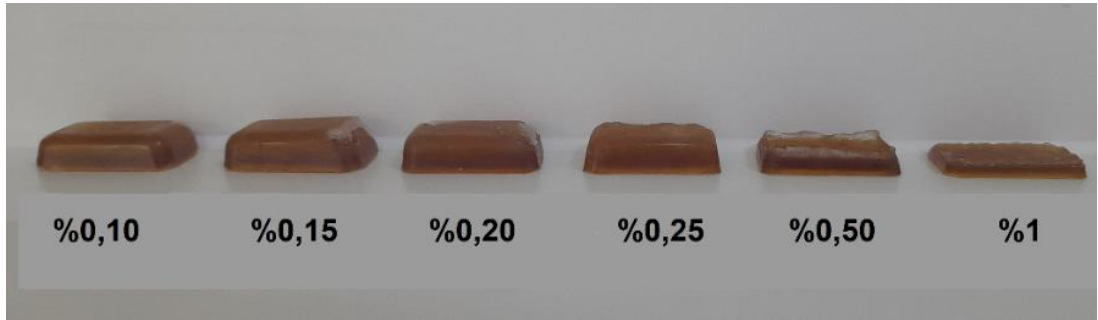
4.2. Optimum Fotouyarıcı Oranı

Ağırlıkça %2 katyonik fotobaşlatıcı içeren epoksi formülasyonuna fotouyarıcı (tiyoksanton) ekleyerek daha yüksek dalga boyunda daha kalın numuneler elde edilmesi hedeflenmiştir. Bölüm 3.3.2'de belirtilen formülasyonlar, 400 nm dalga boyunda görünür bölge ışınları ile ışıklandırılmış ve termal kamera ile sıcaklık değişimleri incelenmiştir. Şekil 4.3'te farklı tiyoksanton oranına sahip formülasyonların zamana göre sıcaklık değişimleri yer almaktadır. Kürlenme reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olduğundan sıcaklık artışı kürlenmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.3. Tiyoksanton içeren formülasyonların zamana göre sıcaklık grafiği

Tiyoksanton oranının artmasıyla birlikte kürlenme hızının artış gösterdiği, en hızlı reaksiyona giren numunelerin ağırlıkça %0,5 ve %1 tiyoksanton içeriğine sahip olanlar olduğu tespit edilmiştir. Bu numunelerin tamamının ışığın vurduğu yüzeyden kürlenebildiği ve yapışkan olmayan yüzeyler oluşturduğu ancak kalınlık boyunca kürlenmelerin farklılık gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.4'te kürlenmiş numunelere ait görsel yer almaktadır.



Şekil 4.4. Tiyoksanton oranının kalınlığa etkisi

İncelemeler sonucunda ağırlıkça %0,25 tiyoksanton içeriğine kadar kalınlık boyunca kürlenmenin gerçekleşebildiği ancak daha yüksek tiyoksanton oranlarında kademeli olarak daha ince numunelerin elde edildiği gözlemlenmiştir. Örneklerin hazırlanması sırasında tiyoksanton oranının artışıyla formülasyonun bulanıklaştığı görülmüştür. Bu durum, ışığın örnek tarafından zayıflatılmasına ve daha derinlere etki edememesine sebep olmuştur. Tiyoksanton oranının artmasıyla monomerden polimere dönüşümün azalması durumu literatürde “iç filtre etkisi” olarak açıklanmaktadır [210]. Yüksek

konsantrasyonlu çözeltilerde ışık örnek tarafından zayıflatılır ve bundan dolayı yalnızca ışık kaynağına bakan yüzey güçlü bir şekilde reaksiyon verir. Bu durum birincil iç filtre etkisi olarak bilinir. Ek olarak, absorbans ve emisyon spektrumları önemli ölçüde çakışırsa yayılan ışık fotouyarıcının kendisi tarafından yeniden emilebilir. Bu da ikincil iç filtre etkisi olarak bilinir. Fotouyarıcının konsantrasyonunun artmasıyla yayılan ışığı emme yeteneği de artar. İç filtre etkisini önlemenin en iyi yolu numunenin konsantrasyonunu azaltmaktır. Ağırlıkça %0,50 ve daha yüksek tiyoksanton içeriğine sahip numunelerde iç filtre etkisi gözlenmiştir. Benzer durum Bölüm 4.1’de yapılan çalışmalarda da görülmüştür.

İncelenen numunelere ait ağırlık, kalınlık, sertlik ve maksimum sıcaklığa erişilen süre değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

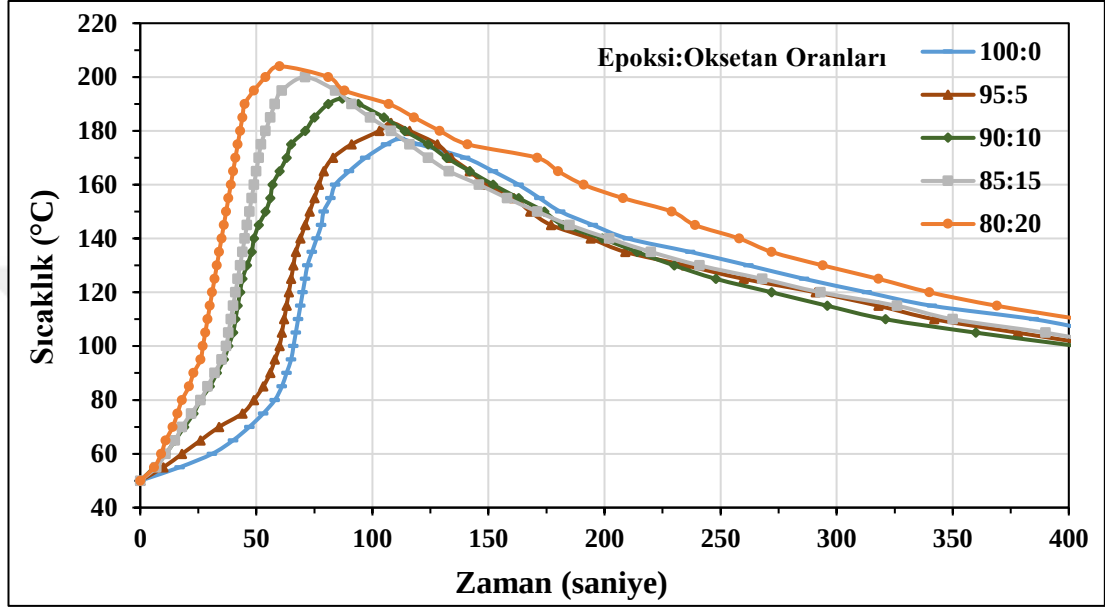
Tablo 4.2. Değişen tiyoksanton oranına göre numune özellikleri

Tiyoksanton Oranı %	Ağırlık, g	Kalınlık, mm	Sertlik (Ön Yüzey), Shore D	Sertlik (Arka Yüzey), Shore D	Maksimum Sıcaklığa Erişilen Süre, sn
0,10	4,85	7,2	55-60	45-50	888
0,15	4,95	7,4	55-60	45-50	708
0,20	4,68	7,3	55-60	45-50	656
0,25	4,57	7,2	60-65	55-60	426
0,50	2,06	2,6	60-65	-	360
1,00	1,26	1,5	55-60	-	337

Ağırlık ve kalınlık incelemelerinde ağırlıkça %0,25 tiyoksanton oranından sonra kürlenme kalınlığının önemli ölçüde düştüğü doğrulanmıştır ve bu numuneler değerlendirme dışı bırakılmıştır. Ön ve arka yüzeylerden birçok noktadan yapılan Shore D sertlik ölçümlerinde ise her iki yüzeyde en yüksek sertlik değerlerinin ağırlıkça %0,25 tiyoksanton içeriğine sahip olan numunede olduğu tespit edilmiştir. Daha fazla tiyoksanton içeren numunelerin yetersiz kürlenmeden dolayı arka yüzeyleri pürüzlü olduğu için sertlik ölçümü yapılamamıştır. Reaksiyon hızı incelemelerinde ise kalınlık boyunca kürlenebilen numunelerden en hızlı olanın ağırlıkça %0,25’lik numune olduğu görülmüştür. Ağırlık, kalınlık, sertlik ve reaksiyon hızı incelemeleri sonucunda optimum uyarıcı oranı ağırlıkça %0,25 olarak belirlenmiştir.

4.3. Optimum Hızlandırıcı Oranı

Ağırlıkça %2 fotobaşlatıcı ve %0,25 fotouyarıcı içeren epoksi reçine formülasyonunun daha hızlı kürlenebimesi için hızlandırıcı (oksetan) eklenmesi ihtiyacı tespit edilmiştir. Bölüm 3.3.3'te belirtilen formülasyonların görünür bölge ışınları altında kürlenme hızları termal kamera ile incelenmiş ve Şekil 4.5'te yer alan grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Oksetan içeren formülasyonların zamana göre sıcaklık grafiği

Artan hızlandırıcı oranıyla birlikte kürlenme hızının ve maksimum sıcaklığın arttığı tespit edilmiştir. Tablo 4.3'te bu formülasyonlara ait maksimum sıcaklık, maksimum sıcaklığa erişilen süre, kürlenmiş numune ağırlıkları ve yüzey sertlikleri gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Değişen epoksi:oksetan oranına göre numune özellikleri

Epoksi:Oksetan Oranı	Maksimum Sıcaklık, °C	Maksimum Sıcaklığa Erişilen Süre, sn	Ağırlık, g	Sertlik (Ön Yüzey), Shore D	Sertlik (Arka Yüzey), Shore D
100:0	177	112	4,67	60-65	70-75
95:5	183	108	4,81	65-70	70-75
90:10	192	87	4,85	60-65	65-70
85:5	200	71	4,75	55-60	65-70
80:20	204	60	4,79	55-60	65-70

İncelemeler sonucunda tüm numunelerin kalınlık boyunca kürlenebildiği sertlik özelliklerinin ise benzerlik gösterdiği görülmüştür. Ancak bu incelemeler optimum hızlandırıcı oranını belirlemekte yetersiz kalmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen üç nokta eğme testi sonuçları Tablo 4.4'te gösterilmiştir. Her formülasyon için en az 5 adet numune test edilmiş olup ortalaması alınmıştır.

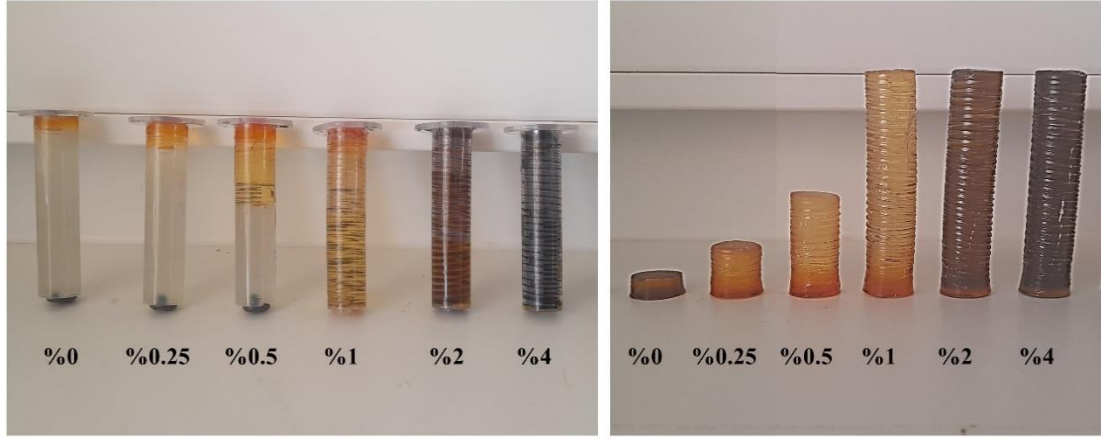
Tablo 4.4. Değişen epoksi:oksetan oranına göre üç nokta eğme testi sonuçları

Epoksi:Oksetan Oranı	Eğilme Modülü, GPa	Eğilme Dayanımı, MPa	Eğilme Dayanımında Uzama, %
100:0	2,44 ±0,07	88,4 ±1,3	4,10 ±0,34
95:5	2,47 ±0,06	94,2 ±3,8	4,74 ±0,49
90:10	2,60 ±0,09	100,1 ±2,6	5,92 ±0,52
85:15	2,38 ±0,05	94,9 ±1,2	6,86 ±0,41
80:20	2,08 ±0,04	85,3 ±2,8	7,66 ±0,42

Test sonuçlarına göre en iyi eğilme özellikleri 90:10 oranına sahip reçine formülasyonunda tespit edilmiştir. Daha yüksek oksetan oranlarında mekanik özelliklerin kademeli olarak düştüğü görülmüştür. Bu durum, monomerik yapıda ve düşük molekül ağırlığında olan oksetanın yapı içerisinde kritik bir oranının üzerine çıktığında çapraz bağ yapısını zayıflatarak mekanik özellikleri düşürmesi şeklinde yorumlanmıştır [33].

4.4. Optimum Radikal Termal Başlatıcı Oranı

Bölüm 3.3.4'te belirtilen formülasyonlara yapılan incelemeler sonucunda ağırlıkça %1 ve daha fazla radikal termal başlatıcı (TPED) içeren formülasyonların RICFP mekanizmasına göre kürlenebildiği tespit edilmiştir. İncelenen tüm numunelere ait kürlenme sonrası görüntüler Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Ağırlıkça %1 üzeri TPED içeren formülasyonların giderek koyulaştıkları görülmektedir.



Şekil 4.6. RICFP mekanizmasına göre kurlenme sonrası numune görselleri

İdeal formülasyonu belirleyebilmek amacıyla, ağırlıkça %1 ve daha fazla TPED içeren numunelerin sertlik, ön polimerizasyon hızları ve maksimum sıcaklık değerleri incelenmiştir ve bu veriler Tablo 4.5'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Değişen TPED oranına göre numune özellikleri

TPED Oranı, %	Sertlik, (Ön Yüzey), Shore D	Sertlik, (Arka Yüzey), Shore D	Ön Polimerizasyon Hızı, mm/dk	Maksimum Sıcaklık, °C
1	80-85	75-80	9,3	156
2	80-85	75-80	12,0	149
4	80-85	75-80	12,7	140

Işığın vurduğu ön yüzeyler ve kurlenmenin sona erdiği arka yüzeylerden alınan sertlik ölçümlerinin tüm numuneler için benzer değerlere sahip olduğu görülmüştür. Ön polimerizasyon hızının artan TPED miktarı ile artış gösterdiği ve reaksiyonun daha kısa sürede tamamlandığı tespit edilmiştir. Maksimum sıcaklık ölçümlerinde ise ağırlıkça %1'lik formülasyonun en yüksek sıcaklığa eriştiği belirlenmiştir. Ancak bu incelemeler ideal oranı belirlemek için yeterli olmadığından bu numunelere üç nokta eğme testleri yapılmıştır. Eş zamanlı olarak amin sertleştiricisi ile kurlenen referans epoksi sisteminde test edilmiştir. Bu testlerde de her formülasyon için en az 5 adet numune test edilmiş olup ortalaması alınmıştır. Tablo 4.6'da üç nokta eğme test sonuçları yer almaktadır.

Tablo 4.6. RICFP ile kürlenene epoksi reçine formülasyonlarının eğme testi sonuçları

TPED Oranı, %	Eğilme Modülü, GPa	Eğilme Dayanımı, MPa	Eğilme Dayanımında Uzama, %
1	2,34 ±0,04	90,5 ±1,5	5,7 ±0,4
2	2,53 ±0,03	100,3 ±1,3	6,1 ±0,3
4	2,17 ±0,02	91,3 ±0,9	5,9 ±0,2
Referans Epoksi	2,49 ±0,03	102,1 ±0,9	5,1 ±0,1

Ağırlıkça %2 TPED içeren formülasyon diğer formülasyonlara göre daha iyi mekanik özellikler göstermiş olup referans epoksiye oldukça yakın sonuçlar vermiştir. Daha yüksek TPED oranlarında mekanik özelliklerin düşmesi durumu, yoğun termal etki sonucu zincir yapısının zayıflamasına dayandırılmıştır. Epoksi reçinenin koyulaşması ise yüksek sıcaklıklarda nükleofilik radikal saldırısı yoluyla epoksinin zincir yapısındaki karbon-karbon bağlarının termo oksidatif bozunmaya uğramasından kaynaklanmaktadır [211]. Artan TPED oranıyla birlikte kürlenmiş numunelerin renk koyuluğunun artması da bunu doğrulamaktadır. Ayrıca ağırlıkça %4 TPED içeren formülasyonun hazırlanması sırasında çözünürlüğün oldukça zorlaştığı ve karışımın doygunluğa ulaştığı tespit edilmiştir. Reçine viskozitesinin nispeten düştüğü 50°C gibi ılıman sıcaklıklarda ve farklı karıştırma tekniklerinde (sonikatör, vorteks, manyetik karıştırıcı) dahi formülasyonun homojen olarak karışmadığı görülmüştür. Tam olarak karışmayan TPED'in reçine içerisinde bölgesel zayıf noktalar oluşturduğu ve mekanik özellikleri düşürücü etki gösterdiği düşünülmüştür. Şekil 4.7'de bu formülasyonun heterojen karışımı gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Epoksi reçine formülasyonunun heterojen karışımı

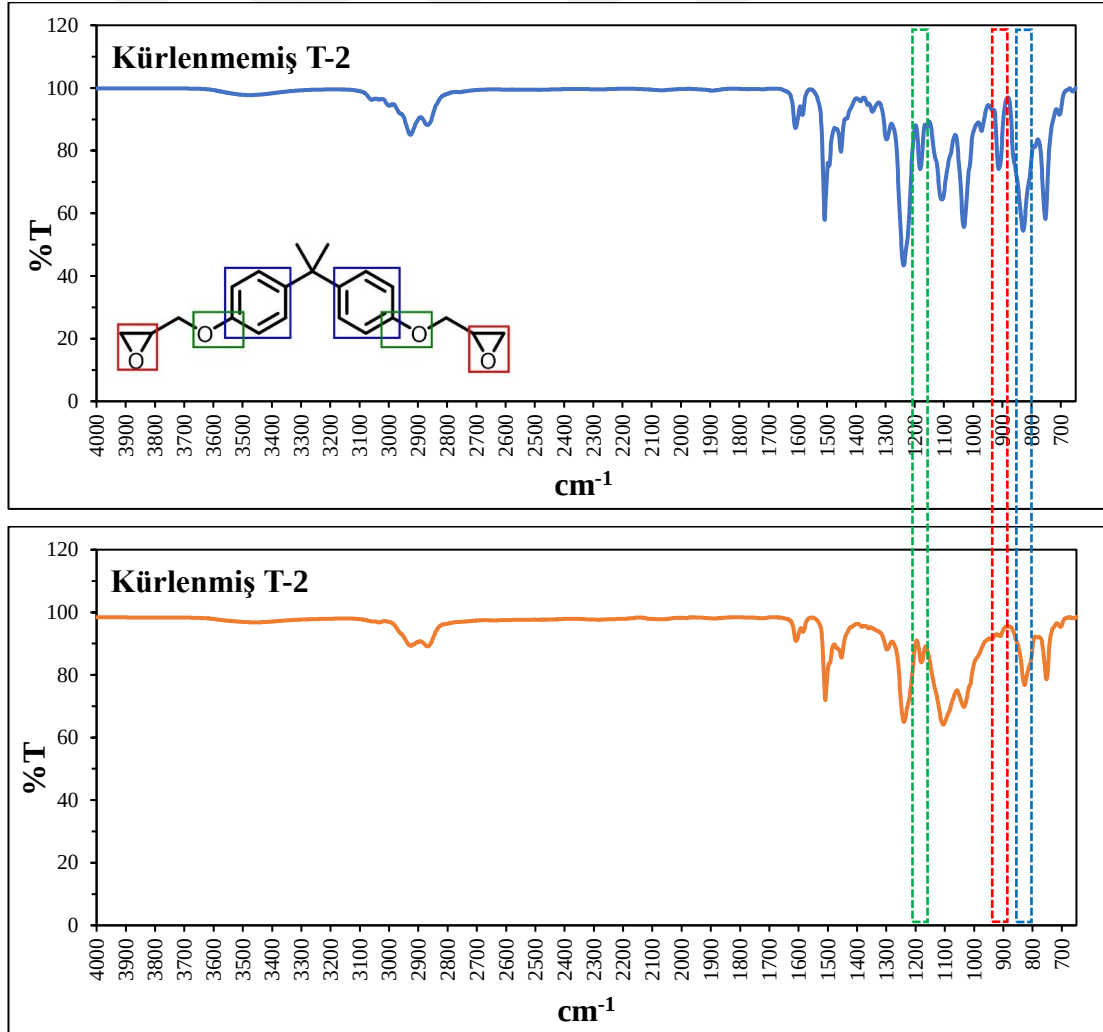
Sonuç olarak, ağırlıkça %2 TPED içeren formülasyon (T-2) görünür bölge ışınları altında RICFP mekanizması ile kürlenebilen ideal epoksi reçine formülasyonu olarak belirlenmiştir. Çalışmaların devamında, elyaf takviyeli kompozitlerin üretiminde matris sistemi olarak kullanılacak bu nihai formülasyon Tablo 4.7’de gösterilmiştir.

Tablo 4.7. Geliştirilen epoksi reçine formülasyonu

Epoksi:Oksetan Oranı	Katyonik Fotobaşlatıcı, %	Tiyoksanton, %	TPED, %
90:10	%2	%0,25	%2

4.5. Geliştirilen Epoksi Reçinenin Özellikleri

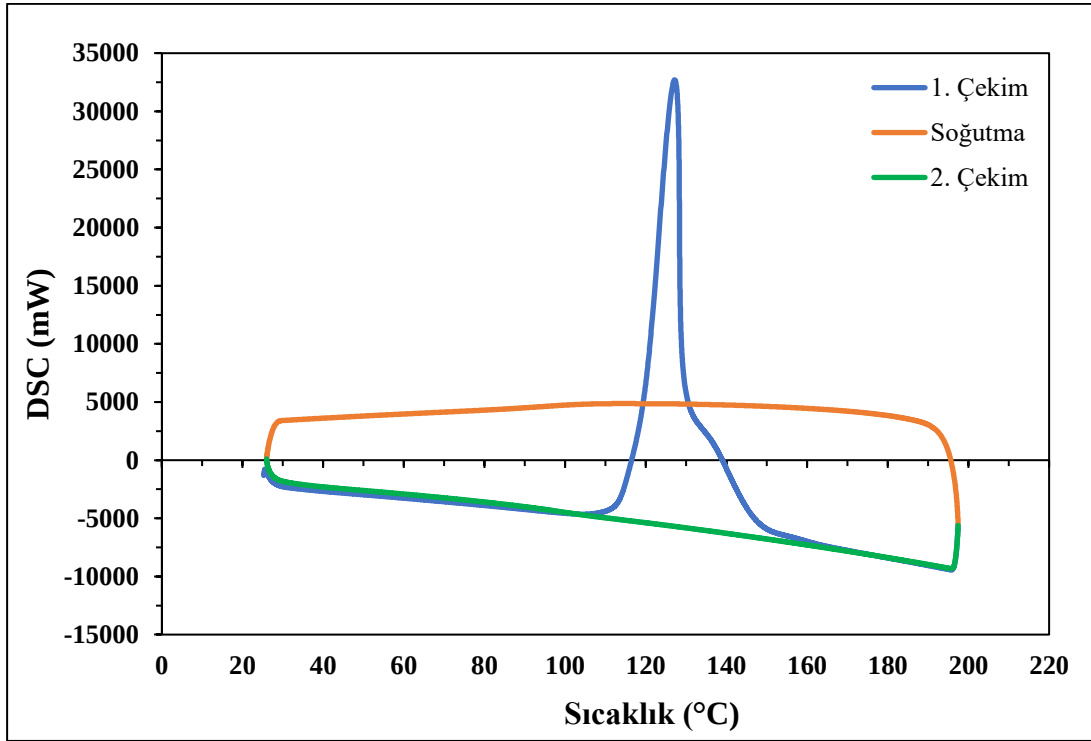
Geliştirilen T-2 formülasyonu FTIR, DSC ve TGA teknikleri ile karakterize edilmiştir. Şekil 4.8’de kürlenmiş ve kürlenmemiş T-2 formülüne ait FTIR pikleri yer almaktadır.



Şekil 4.8. Kürlenmemiş ve kürlenmiş T-2 formülüne ait FTIR pikleri

FTIR piklerinin incelemesi sonucunda kürlenmemiş numunede 915 cm^{-1} 'te görülen epoksit grup sinyali kürlenmiş numunede görülmemiştir (kırmızı bölge). Böylece RICFP reaksiyonu sonucunda zincir uçlarındaki epoksit halkalarının açılarak kürlenmeye dahil olduğu doğrulanmıştır. 830 cm^{-1} 'te görülen aromatik halka titreşimi (mavi bölge) ve 1180 cm^{-1} 'te görülen eter sinyali (yeşil bölge) beklenildiği gibi her iki numunede görülmüştür.

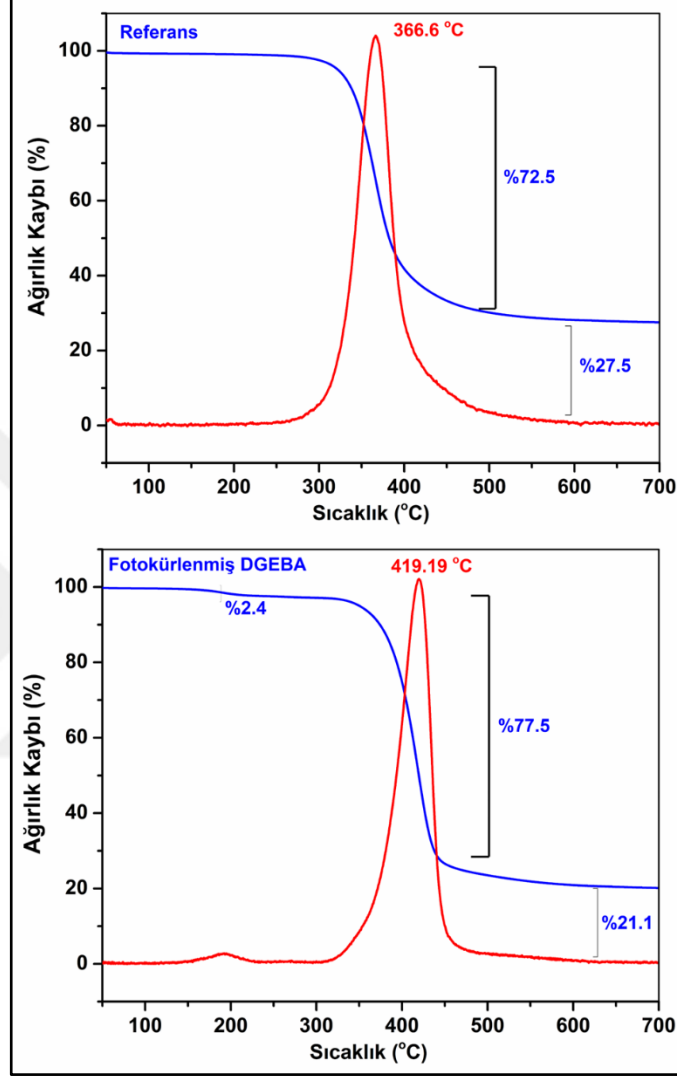
Kürlenmemiş T-2 formülüne 5 °C/dk ısıtma ve 10 °C/dk soğutma hızında $25\text{ °C} - 200\text{ °C}$ aralığında iki tur olacak şekilde yapılan DSC incelemesine ait grafik Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Kürlenmemiş T-2 formülüne ait DSC grafiği

İlk çekimde görüldüğü gibi 110 °C civarı başlayan ekzotermik pik 130 °C 'de maksimum seviyeye ulaşmıştır ve 140 °C civarında reaksiyonu tamamlamıştır. İkinci çekimde ise herhangi bir ekzotermik reaksiyon gözlenmemiştir. Bu inceleme sonucunda kürlenme reaksiyonunun 130 °C civarında gerçekleştiği görülmüştür. T-2 formülasyonu kullanılarak RICFP mekanizması ile hazırlanacak elyaf takviyeli kompozitlere 130 °C 'de kısa süreli post-cure yapılmasının kürlenmemiş kalıntı epoksit halkaların kürlenmesine katkı sağlayacağı söylenebilir.

Geliştirilen epoksi reçineye (T-2) ve referans epoksi sistemine yapılan TGA incelemeleri ile her iki epoksi sistemine ait maksimum bozunma sıcaklıkları tespit edilmiştir ve TGA grafikleri Şekil 4.10’da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Referans epoksi ve RICFP epoksi sistemlerinin TGA grafikleri

Grafiklerde görüldüğü üzere kürlenmiş T-2 formülasyonunun maksimum degradasyon sıcaklığı 419,9 °C iken referans epoksinin 366,6 °C olmuştur. RICFP yöntemi ile kürlenmiş epoksi sistemi (T-2), referans epoksi sistemine göre yaklaşık 53 °C daha yüksek bozunma sıcaklığı ve daha yüksek termal direnç göstermiştir. Bu durum referans epoksi sisteminin çapraz bağ yapısında bulunan zayıf amin bağlarına dayandırılmıştır. RICFP yöntemiyle kürlenmiş epoksi sistemi amin esaslı bileşen içermediğinden termal etkilere karşı daha dirençli olması beklenir. Çünkü amin yapısı ısıya karşı daha zayıfken ana zinciri oluşturan DGEBA yapısı benzen halkaları içerdiğinden daha yüksek termal dayanıklılık gösterir [212].

4.6. Elyaf Takviyeli Kompozitlerin Özellikleri

Elyaf takviyeli fotokürlenebilir epoksi matrisli kompozitlerin mekanik özellikleri bu bölümde incelenmiştir.

4.6.1. Keçe cam elyaf takviyeli kompozitlerin özellikleri

El yatırması yöntemi ile keçe cam elyaf kullanılarak hazırlanan ve RICFP yöntemiyle görünür bölge ışınları altında oda sıcaklığında kürlenene kompozitlerin üç nokta eğme ve çekme testi sonuçları ile elyaf oranları ve sertlik değerleri Tablo 4.8’de gösterilmiştir. Mekanik testler için en az 5 numune test edilerek ortalama değerleri alınmıştır. Bu kompozitler için elyaf oranı, ağırlık ölçümü ile hesaplanmıştır [213].

$$W_f = \frac{M_f}{M_c} \times 100 \quad (4.1)$$

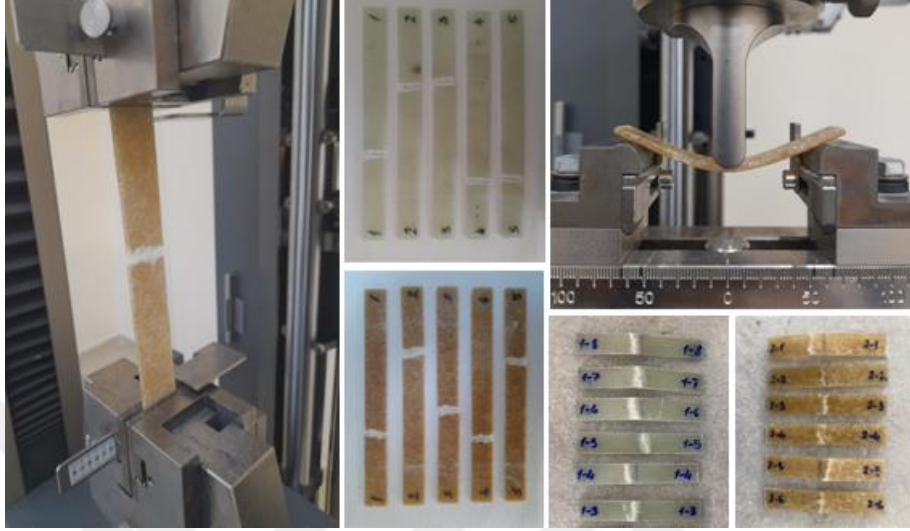
Denklem (4.1) kullanılarak plaka üretimlerinde kullanılan cam elyaf ağırlığı (M_f) ile üretilen kompozit test plakasının ağırlığı (M_c) orantılanarak ağırlıkça cam elyaf oranı (W_f) bulunmuştur. Shore D sertlik özellikleri ise plakaların hem ön hem arka yüzeylerinde birçok noktadan alınan ölçümlerin ortalaması şeklinde belirlenmiştir.

Tablo 4.8. Keçe cam elyaf takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri

	Eğilme Modülü, GPa	Eğilme Dayanımı, MPa	Eğilme Dayanımında Uzama, %	Çekme Modülü, GPa	Çekme Dayanımı, MPa	Kopma Uzaması, %	Elyaf Oranı (W_f), %	Sertlik, Shore D
Foto Kür Kompozit	7,12 ±0,23	193,3 ±5,2	3,21 ±0,05	3,33 ±0,08	118,4 ±2,1	4,14 ±0,08	40,68 ±1,72	Ön: 80-85 Arka:75-80
Referans Kompozit	6,62 ±0,33	196,3 ±3,1	3,69 ±0,17	2,92 ±0,12	122,9 ±3,3	4,92 ±0,31	41,66 ±1,70	Ön: 75-80 Arka:70-75

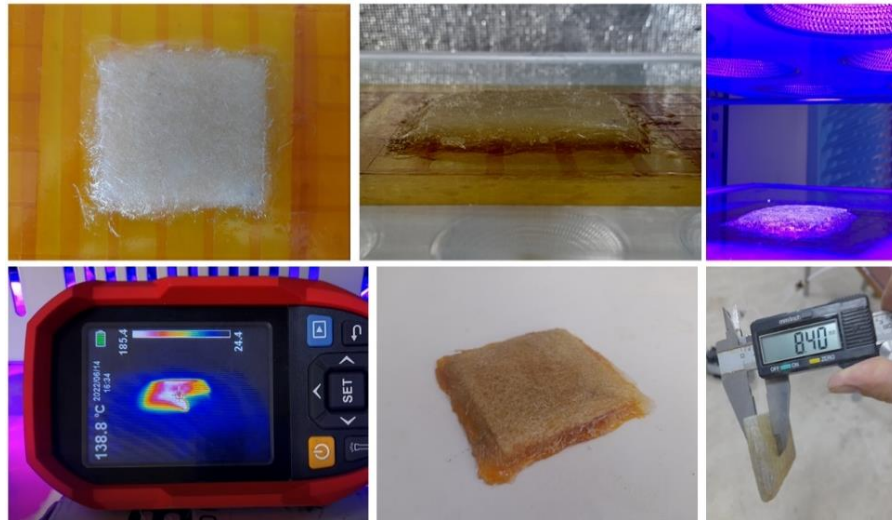
Mekanik test sonuçlarına göre fotopolimerizasyon ile kürlenene keçe cam elyaf takviyeli kompozitler, referans kompozitlere göre hem eğilme modülü hemde çekme modülü özellikleri açısından daha iyi sonuçlar vermiştir. Sırasıyla %7,55 ve %14,04’lük artış sağlanmıştır, bu durum fotopolimerizasyonla kürlenene epoksi reçinenin çapraz bağ yapısında esneklik sağlayan amin bileşen bulunmamasına ve bundan dolayı daha rijit davranış göstermesine dayandırılmıştır. Uzama değerlerinin referans kompozitte daha yüksek olması da bu durumu doğrulamıştır. Ancak eğilme dayanımı ve çekme dayanımı özellikleri referans kompozitlere göre bir miktar düşük çıkmıştır. İhmal edilebilecek düzeyde oluşan bu dayanım farkları üretim yöntemi

olarak el yatırması kullanılmasına ve kompozitlerin elyaf oranlarının çok az farklılık göstermesine dayandırılmıştır. Sertlik özelliklerinin yakın değerlerde olması, her iki yüzeyde de reçinenin ideal kürlendiğinin niteliksel bir göstergesidir [214]. Mekanik testler ve sonrasında numunelere ait görüntüler Şekil 4.11’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. Mekanik testler ve sonrasında keçe cam elyaf takviyeli kompozitler

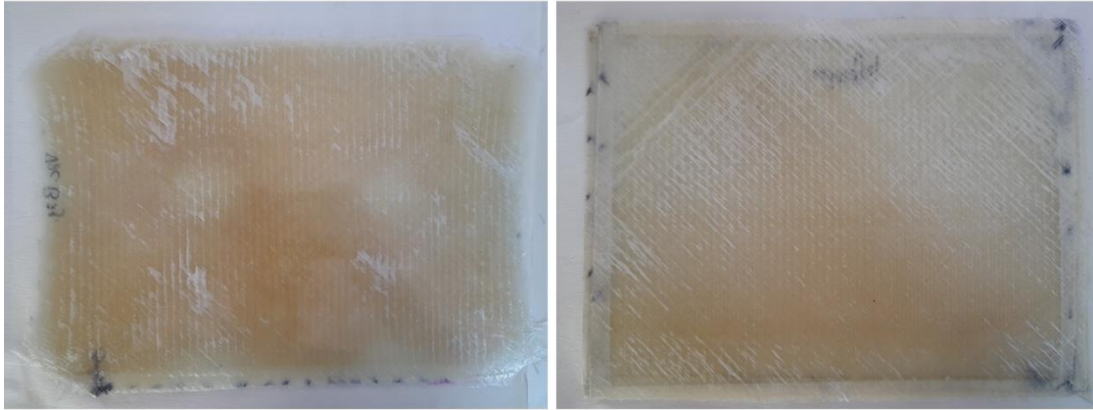
Ayrıca deneme amacıyla 10 kat 450 g/m² CSM kumaş ile bir deneme üretimi gerçekleştirilmiştir. 8x8 cm boyutlarda kalın kompozit yapı 15 dakikalık görünür bölge ışıklandırması ile elde edilmiştir. Kürlenme sırasında yüzeyden alınan sıcaklık ölçümleri maksimum 185 °C’yi göstermiştir. Elde edilen kompozitin kesit alanından yapılan ölçüm ile yaklaşık 8,40 mm kalınlığa sahip olduğu ve iç kısımların kürlenebildiği görülmüştür. Böylece kalın numunelerde RICFP mekanizması doğrulanmıştır. Bu deneme sürecine ait görseller Şekil 4.12’de gösterilmiştir



Şekil 4.12. 10 kat CSM kumaş kullanılarak gerçekleştirilen deneme üretimi

4.6.2. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin özellikleri

Vakum torbalama ve vakum infüzyon yöntemi ile hazırlanan ve RICFP yöntemi ile kürlenen kompozitler üretim sonunda incelenmiştir ancak bu kompozitlerin referans kompozite göre sertlik özelliklerinin düşük kaldığı, yeterli rijitlikte olmayıp kolay esneyebildiği ve kürlenmeyen bölgelerin olduğu tespit edilmiştir. Bu durum üretim sırasında kullanılan çeşitli yardımcı malzemelerin (soyma kumaşı, akış filesi, vakum torbası vb.) ıskık geçişini zayıflatmasına, reaksiyon sırasında ortaya çıkan ekzotermik ısı yayılımını olumsuz etkilemesine ve radikal termal başlatıcının aktifleşmemesine dayandırılmıştır [164]. Sistem içerisinde bu gibi yardımcı malzemelerin bulunması RICFP mekanizmasının sağlıklı çalışamamasına sebep olmuştur. Şekil 4.13'te hedeflendiği şekilde üretilmeyen kompozit test plakaları gösterilmiştir.



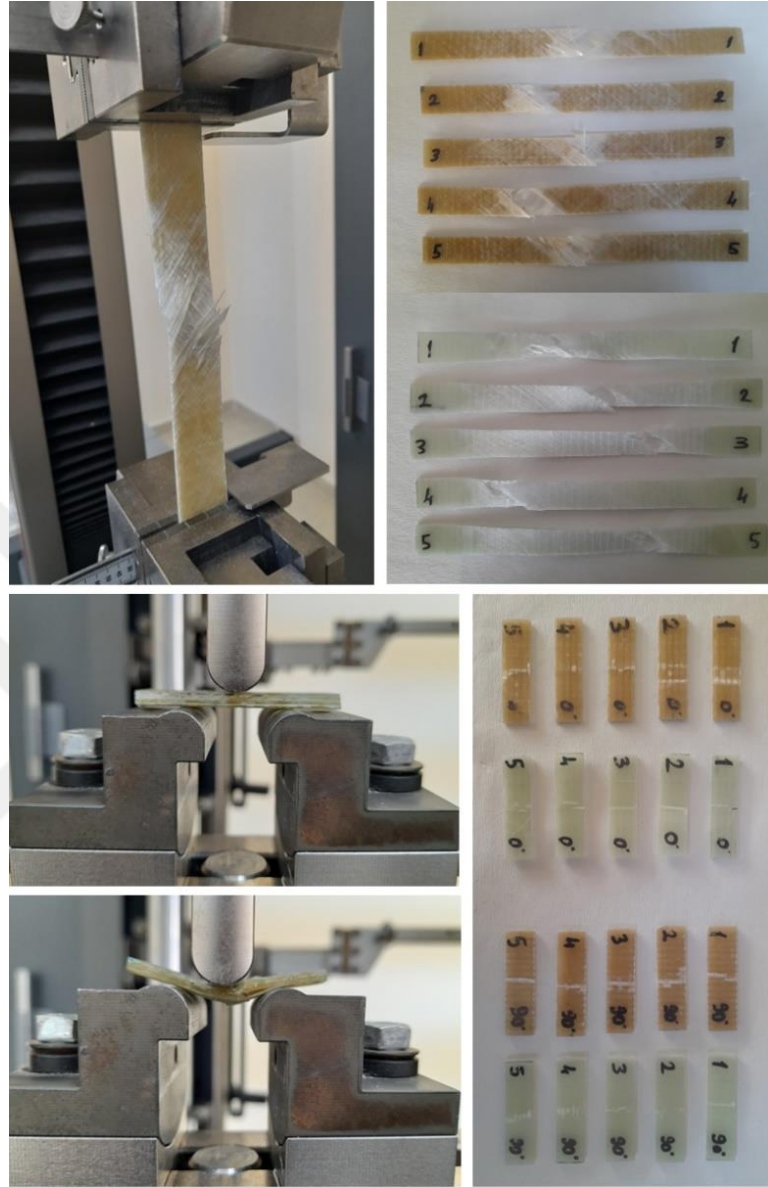
Şekil 4.13. Hedeflendiği şekilde üretilmeyen cam elyaf takviyeli kompozitler

RICFP destekli el yatırması yöntemi ile başarılı şekilde kürlenebilen çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin düzlem içi kayma dayanımı (IPS), tabakalar arası kayma dayanımı (ILSS), elyaf oranı ve sertlik test sonuçları Tablo 4.9'da, gösterilmiştir. En az 5 numune test edilerek ortalama değerleri alınmıştır. Elyaf oranı ve sertlik ölçümleri bir önceki bölümde anlatıldığı şekilde hesaplanmıştır.

Tablo 4.9. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri

	IPS, MPa	ILSS (0°), MPa	ILSS (90°), MPa	Elyaf Oranı (W _f), %	Sertlik (Shore D)
Foto Kür Kompozit	130,6 ±2,3	26,04 ±1,21	23,37 ±0,86	54,17 ±1,94	Ön: 75 - 80 Arka: 75 - 80
Referans Kompozit	125,7 ±5,8	26,83 ±0,50	24,01 ±1,63	54,96 ±2,06	Ön: 75 - 80 Arka: 75 - 80

Kayma testleri ve sonrasında numunelere ait görüntüler Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



Şekil 4.14. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin kayma testleri

IPS testi sonuçlarına göre fotopolimerizasyon ile kürlenmiş çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitler, referans kompozitlere göre %3,9 daha iyi sonuçlar vermiştir. Lamine yapılı kompozitlerde delaminasyona karşı direnci gösteren ILSS sonuçlarında ise geliştirilen kompozitler, referans kompozitler ile neredeyse aynı delaminasyon direnci sergilemiştir. 0° ve 90° elyaf yönelimlerinde yapılan testlerde sırasıyla %3 ve %2,7'lik düşüşler gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre x,y ekseninde kayma özelliklerinde iyileşme, z ekseni boyunca kayma özelliklerinde ise bir miktar zayıflama tespit edilmiştir. Ancak bu oranlarda oluşan değişimler anizotropik davranış sergileyen kompozitler için normal karşılanmıştır.

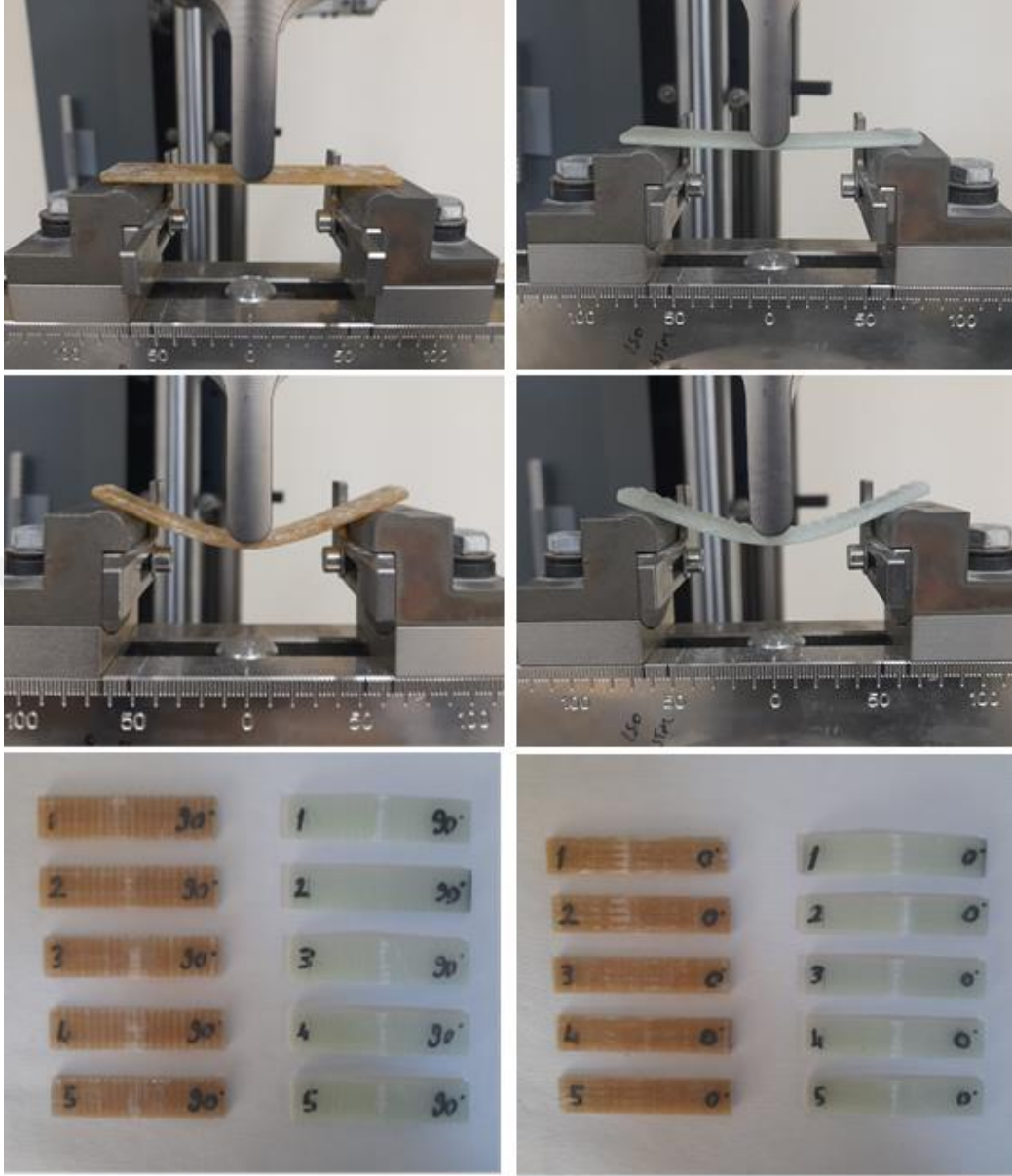
El yatırması yöntemi kullanılmasına rağmen fazla reçine tüketiminden kaçınıldığı için ağırlıkça %50 üzeri elyaf oranlarına ulaşılabilmektedir. Vakum infüzyon ve vakum torbalama yöntemlerinde kolaylıkla elde edilen %60'tan yüksek elyaf oranlarına el yatırması yöntemiyle ulaşmak pratikte oldukça zordur, bu elyaf oranlarının sağlanması özenli ve başarılı üretimlerin yapıldığını göstermektedir. Her iki kompozitin ağırlıkça elyaf oranlarının benzer olması test sonuçlarının daha doğru kıyaslanmasını sağlamıştır. Ayrıca sertlik değerlerinin birbirlerine yakın oluşu ideal bir kürlenmenin olduğunu göstermektedir.

Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin üç nokta eğme testi sonuçları ise Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10. Çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin üç nokta eğme özellikleri

	Eğilme Modülü (0°), GPa	Eğilme Dayanımı (0°), MPa	Eğilme Modülü (90°), GPa	Eğilme Dayanımı (90°), MPa
Foto Kür Kompozit	16,65 ±0,6	400,2 ±8,3	16,07 ±0,76	391,59 ±6,68
Referans Kompozit	15,14 ±0,9	396 ±8,9	14,81 ±0,43	397,53 ±1,74

Hazırlanan kompozitlerin üç nokta eğme testleri elyaf yöneliminin olduğu her iki ekseninde (0°-90°) gerçekleştirilmiştir. Keçe cam elyaflara yapılan testleri doğrular nitelikte hem 0° hem de 90° elyaf yöneliminde eğilme modülü değerleri referans kompozitlerden daha yüksek çıkmıştır. Sırasıyla %.9,97 ve %8,5 oranlarda artış sağlanmıştır. Bu durum; geliştirilen epoksi reçinenin çapraz bağ yapısında amin bileşen bulunmamasına ve kompozit yapının rijitliğinin artmasına dayandırılmıştır. Eğilme dayanımı özellikleri ise her iki elyaf yöneliminde de referans kompozit ile neredeyse aynı değerleri göstermiştir. Bu ihmal edilebilecek düzeyde (%1 - %1,5) olan dayanım farkları, test numunelerinin hazırlanması sırasında elyaf yöneliminin kayması ihtimaline ve el yatırması ile üretim yapılmasından dolayı yapı içerisinde hava gibi süreksizliklerin oluşmasına dayandırılmıştır. Şekil 4.15'te çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitlerin mekanik testler ve sonrası görselleri yer almaktadır.

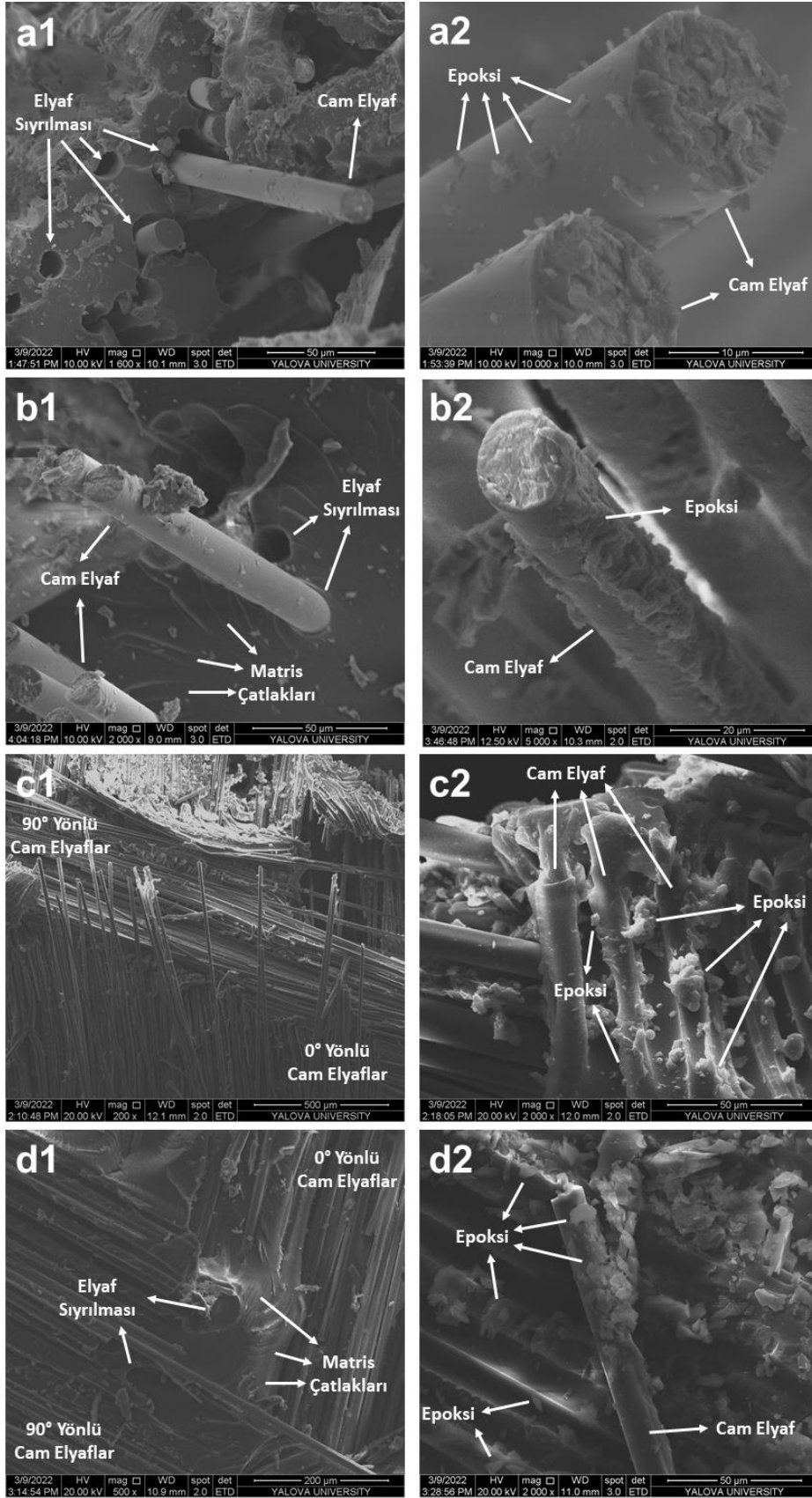


Şekil 4.15. Mekanik testler ve sonrasında çok yönlü cam elyaf takviyeli kompozitler

Tüm mekanik test sonuçları değerlendirildiğinde fotopolimerizasyonla kürlenen epoksi matrisli cam elyaf takviyeli kompozitler referans kompozitler ile benzer mekanik performans sergilemiştir. Geleneksel termal kürleme yöntemi ile elde edilen mekanik özellikler, foto kürleme ile sadece 15 dakikada elde edilebilmiştir.

4.6.3. Cam elyaf takviyeli kompozitlerin mikroyapı özellikleri

Mekanik özellikleri daha iyi yorumlayabilmek ve kompozitlerin elyaf-reçine arayüzey özelliklerini incelemek amacıyla mekanik testler sonrası numunelerin kesit alanına SEM analizi yapılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.16’da gösterilmiştir.



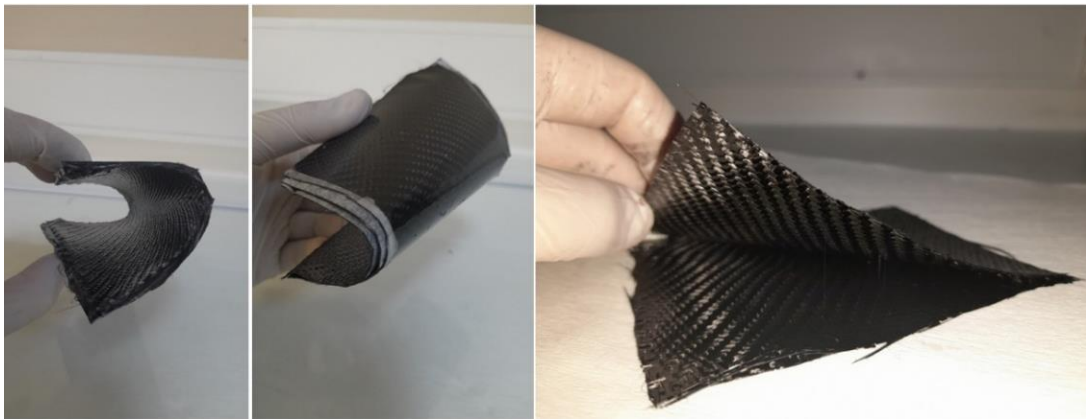
Şekil 4.16. Mekanik testler sonrası kompozitlerin SEM görüntüleri
(a: Keçe referans, b: Keçe foto, c: Çok yönlü referans, d: Çok yönlü foto)

SEM incelemelerinden mekanik test sonuçlarını doğrular nitelikte görüntüler elde edilmiştir. Epoksi reçinenin her iki kürlenme mekanizmasında cam elyaf yüzeyine tutunabildiği, oluşan ara yüzey sayesinde yük aktarımını verimli bir şekilde gerçekleştirdiği ve kırılmaların elyaf-reçine ara yüzeyinde meydana geldiği tespit edilmiştir. Şekil 4.16-b2 ve 4.16-d2’de foto kürlenmiş epoksi reçinenin elyafları sarılabildiği net bir şekilde görülmektedir. Bu durum foto kürlenmiş epoksi reçinenin iyi bir şekilde çapraz bağlanabildiği ve performans özellikleri üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığını güçlü bir göstergesidir.

Sonuç olarak, epoksi reçinenin çeşitli katkılarla modifiye edilerek fotopolimerizasyon ile kürlenebilir hale getirilmesi cam elyaf ile uyumluluğuna herhangi bir olumsuz etki yapmamıştır, referans kompozit yapı ile benzer kırılma davranışları elde edilmiştir.

4.6.4. Karbon elyaf takviyeli kompozitlerin özellikleri

Işıklandırma sonrası elde edilen karbon elyaf takviyeli kompozit plakanın her iki yüzeyinin kürlenebildiği ve yapışkan olmayan (tack-free) yüzeyler oluşturduğu görülmüştür. Ancak bu plakanın yeterli sertlikte olmadığı, bükülebildiği ve elyaf katmanlarının kolaylıkla ayrılabilirdiği tespit edilmiştir. Bundan dolayı geliştirilen reçine sisteminin karbon elyaf takviyeli kompozitler ile verimli bir şekilde çalışmadığı tespit edilmiştir. Şekil 4.17’de ışıklandırma sonrası esnek yapılı karbon elyaf numunesine ait görüntüler yer almaktadır.



Şekil 4.17. Işıklandırma sonrası karbon elyaf takviyeli kompozit numune

Cam elyaf doğası itibariyle reçine ile ıslatıldıktan sonra saydam, yarı-saydam görünüme sahip olmaktadır, bu nedenle epoksi reçinenin cam elyaf ile takviyelendirildikten sonra fotopolimerizasyon ile kürlenmesi sırasında ışığın geçişi

önemli derecede engellenmemiştir. Hem çift taraflı ışıklandırma hem de RICFP yönteminin kullanılması ile kalınlık boyunca etkin bir kürlenme sağlanabilmiştir. Ancak karbon elyaf doğası gereği siyah renkte olduğundan karbon elyaf takviyeli kompozitlerin fotopolimerizasyon ile eldesi sırasında ışığın elyaflar arasından geçişi engellenmiştir. Bu durum RICFP yöntemi ile aşılmaya çalışılsa da başarılı olunamamıştır. El yatırması yöntemiyle hazırlanan kompozitin ağırlıkça reçine oranı %56 olarak hesaplanmıştır. Bu oranın RICFP yöntemi ile kürlenme için yeterli olmadığı, radikal termal başlatıcıyı aktiveştirecek ısı yayılımının elyaflar tarafından engellendiği ve daha yüksek reçine oranlarında karbon elyaf takviyeli kompozitlerin hazırlanması gerekliliği düşünülmüştür. Ancak yüksek reçine oranı mekanik özellikleri düşürücü etki yaptığından bu fikir uygulanmaya değer bulunmamıştır.

Çalışmaların devamında, elde edilen plaka içerisinde reaksiyona girmemiş bileşenlerin kürlenmesini sağlamak amacıyla 130 °C’de 15 dakikalık fırınlama (post kür) işlemi gerçekleştirilmiştir. Kısa süreli post kür işleminin ardından yüksek rijitlikte karbon elyaf takviyeli kompozit plaka elde edilmiştir. Fırınlama öncesi ve sonrası bu kompozitlerin her iki yüzeyinden alınan sertlik değerleri Tablo 4.11’de gösterilmiştir.

Tablo 4.11. RICFP destekli el yatırması yöntemiyle hazırlanan karbon elyaf takviyeli kompozitlerin sertlik özellikleri

	Sertlik, Shore D (Fırınlama Öncesi)	Sertlik, Shore D (Fırınlama Sonrası)
Ön Yüzey	35 - 40	75 - 80
Arka Yüzey	35 - 40	75 - 80

Fırınlama sonrası yüksek sertlik ve yapışma özellikleri sağlanmasına rağmen projenin asıl amacı olan görünür bölge ışınları ile oda sıcaklığında kürlenme gerçekleşmediği için karbon elyaf takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri incelenmemiştir.

4.7. Proses Karşılaştırması

Çalışmalar sonucunda fotopolimerizasyon ile kürlenene cam elyaf takviyeli epoksi matrisli kompozitlerin termal olarak kürlenene referans kompozitler ile rekabet edebilecek düzeyde mekanik özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Geliştirilen bu sistemin kompozit endüstrisinde kullanılabilirliğini tartışabilmek amacıyla bir prototip üretimi gerçekleştirilmiştir. Her iki kürlenme mekanizması ile farklı sürelerde elde

edilen cam elyaf takviyeli epoksi matrisli kompozit prototiplerin proses şartları, zaman ve malzeme maliyetleri açısından kıyaslanmıştır. Zaman açısından proses karşılaştırması Tablo 4.12’de yer almaktadır.

Tablo 4.12. Zaman açısından proses karşılaştırması

	Foto Kür	Termal Kür
Reçine Hazırlık/Karıştırma İşlemi, dk	20	5
El Yatırması İşlemi, dk	15	15
Kürlenme (oda sıcaklığı), dk	15	1440
Post Kür (fırın), dk	10	480
Toplam, dk	60	1940

Prototiplerin üretimi için harcanan süreler kıyaslandığında fotopolimerizasyonla kürlenene epoksi matrisli kompozitlerin 1 saat gibi bir sürede kullanıma hazır olduğu görülmüştür. Referans kompozitlerin kürlenme çevrimi ise 24 saat oda sıcaklığında beklenmesini takiben 8 saat 60°C’de post kür işlemi şeklinde olmuştur. Bu kompozitlerin toplam üretim süresi yaklaşık 32 saati bulmaktadır, bu da geliştirilen kompozit sistemiyle aralarında 30 kattan fazla zaman farkı olduğunu göstermektedir. Maliyet açısından proses karşılaştırması Tablo 4.13’te yer almaktadır.

Tablo 4.13. Maliyet açısından proses karşılaştırması

	Foto Kür	Termal Kür
Malzeme, TL/100 g	40	25
Işıklandırma, TL	0,2	-
Fırınlama, TL	0,3 (10 dk)	12 (8 saat)
Toplam, TL	40,5	37

Malzeme ve enerji maliyetleri hesaplandığında fotopolimerizasyonla kürlenene kompozit sisteminin referans sisteme oldukça yakın maliyette olduğu görülmüştür. Endüstriyel tip epoksi reçineyi fotopolimerizasyonla kürlenebilir hale getirmek için kullanılan çeşitli katkıları malzeme maliyetini artırırsa da fırınlama işleminin daha kısa sürede gerçekleşmesi enerji maliyetlerini düşürmüştür. 100 gram epoksi reçinenin kullanıldığı üretimlerde toplam maliyet artışı yalnızca %10 olmuştur. Ancak bu

karşılaştırma güncel enerji maliyetlerine göre yapılmıştır, enerji maliyetlerinin malzeme maliyetlerine göre daha fazla artmasıyla termal kürlenene sistemin toplam maliyetinin foto kürlenene sistemi geçebileceği düşünülmektedir.

Özetle endüstriyel tip epoksi reçinelerin en önemli dezavantajlarından olan oda sıcaklığında uzun kür süreleri, geliştirilen reçine ve kürlenme sistemiyle aşılabilmektedir. Gerçekleştirilen prototip üretiminde geleneksel kürlenme sistemine göre toplam maliyet neredeyse aynı kalarak üretim süresi 1/30'ine düşürülmüştür.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında görünür bölge ışınları ile kürlenene endüstriyel tip epoksi reçine formülasyonu geliştirilerek elyaf takviyeli kompozitlerde kullanımı üzerine bir konsept sunulmuştur. Geliştirilen epoksi reçine formülasyonunda baz reçine olarak DGEBA/F esaslı epoksi ile birlikte iyodonyum tuzu esaslı bir fotobaşlatıcı, tiyoksanton esaslı bir fotouyarıcı, oksetan esaslı bir reaktif çözücü ve TPED adı verilen bir radikal termal başlatıcı kullanılmıştır. Hazırlanan çeşitli formülasyonlar kalınlık, sertlik, kürlenme hızı ve mekanik özellikler gibi çeşitli yönlerden incelenerek yapı-reaktivite ilişkisi yorumlanmış ve ideal kürlenmeyi sağlayan formülasyon belirlenmiştir. Bu formülasyon FTIR, DSC ve TGA yöntemleri ile karakterize edilerek özellikleri ortaya konmuştur. Geliştirilen epoksi reçinenin matris malzemesi olarak kullanıldığı farklı elyaf formlarında (keçe, çok yönlü, dokuma) cam elyaf ve karbon elyaf takviyeli kompozitler; el yatırması, vakum torbalama ve vakum infüzyon yöntemleri ile görünür bölge ışınları altında oda sıcaklığında oldukça kısa sürede elde edilmeye çalışılmıştır. En iyi kürlenme performansı el yatırması yöntemiyle hazırlanan cam elyaf takviyeli kompozitlerde görülmüştür. Başarıyla kürlenebilen kompozitlerin eğme, çekme, kayma ve sertlik gibi mekanik karakterizasyonları yapılmış ve amin esaslı sertleştiricisiyle termal yolla kürlenene referans kompozitler ile karşılaştırılmıştır. Mekanik test sonuçlarına göre fotopolimerizasyon ile kürlenene cam elyaf takviyeli kompozitlerin referans kompozitler ile benzer mekanik özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Mekanik testler sonrası kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri alınarak, iyi bir elyaf-matris arayüzey yapışması olduğu ve kırılmaların ara yüzeyde meydana geldiği görülmüştür.

Son olarak, geliştirilen epoksi reçine sistemi ile cam elyaf takviyeli bir prototip üretimi gerçekleştirilmiş ve geleneksel termal kürlenme yöntemi ile proses karşılaştırılması yapılmıştır. Hem malzeme maliyetleri hem de üretim süresi açısından yapılan değerlendirmeye göre fotokürlenebilir epoksi reçine sisteminin daha avantajlı olduğu görülmüştür. Böylece epoksi reçinelerin yüksek enerji ve/veya zaman gerektiren termal yöntemler (otoklav, sıcak pres, fırın) yerine fotopolimerizasyon ile oda sıcaklığında kürlenebilmesi, elyaf takviyeli kompozitlerin performans kaybı yaşamadan daha az enerji ve yatırım ile kısa sürede imal edilebileceğini kanıtlamıştır.

5.1. Gelecek Önerileri

Geliştirilen yöntem ile yüksek mekanik özelliklere sahip kompozitlerin düşük maliyetle ve hızlı bir şekilde üretilmesi, bu kompozitlerin seri imalat potansiyelini ortaya çıkarmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen prototip üretimi ve proses karşılaştırması bir öngörü niteliğinde olup, elyaf takviyeli kompozitler için fotokürlemenin maliyet/performans faydalarını daha ayrıntılı olarak analiz etmek için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır. Özellikle lamba ve altyapı gereksinimleri ile hacimli alımlarda hammadde maliyetleri göz önünde bulundurulmalı ve tam kürlenmeyi sağlamak için optimum zaman ve ışık yoğunluğuna bağlı kür parametreleri belirlenmelidir. Bu yöntem çevreci kompozit malzeme üretimine de imkan tanımaktadır. Endüstriyel epoksi reçineler tehlikeli sınıfta değerlendirilen amin veya anhidrit esaslı kimyasallarla sertleştirilmektedir, geliştirilen formülasyonda bu gibi tehlikeli kimyasallar yer almamaktadır. Ayrıca kürlenme reaksiyonunun görünür bölge ışınları yayan ve düşük enerji tüketen LED ışık kaynakları ile gerçekleşmesi çevreci yeşil üretimi desteklemektedir. Çeşitli görünür ışık absorblayan fotobaşlatıcıların ve fotouyarıcıların geliştirilmesiyle, bu yöntemin ışık kaynağı olarak güneş ışığını kullanan yeşil sentez yollarına doğru genişletilme imkanı vardır. Bu gibi reçineler ile doğal elyaflardan oluşturulan ve güneş ışığı kullanılarak kürlenen yeşil kompozitler, farklı endüstriyel alanlarda uygulama fırsatı bulabilir.

Endüstriyel açıdan bir diğer önemli konu ise bu yöntemin hasarlanan elyaf takviyeli kompozitlerin tamir işlemlerinde kullanılabilme potansiyelidir. Yerinde hasar onarımı için fotopolimerizasyon yönteminin kullanımı, hasarlı malzemelerin hızlı, düşük maliyetli ve düzgün kürlenmesini sağlayan geleneksel onarım işlemlerine umut verici bir alternatiftir. Örneğin; cam elyaf takviyeli epoksi matrisli kompozitlerden üretilen rüzgar türbin kanatları, kullanımları sırasında çeşitli etkilerden (kuş çarpması, doğa olayları vb.) dolayı zarar görmektedir. Hasarlanan kanatlar yerinde tamir edilmekte ve kullanılan geleneksel epoksi reçineler operasyon süresini uzatmaktadır. Geliştirilen epoksi reçine sistemi ve fotopolimerizasyon yöntemi ile elyaf takviyeli kompozitlerin tamir süresi saatler mertebesinde yalnızca birkaç dakikaya düşürülebilir.

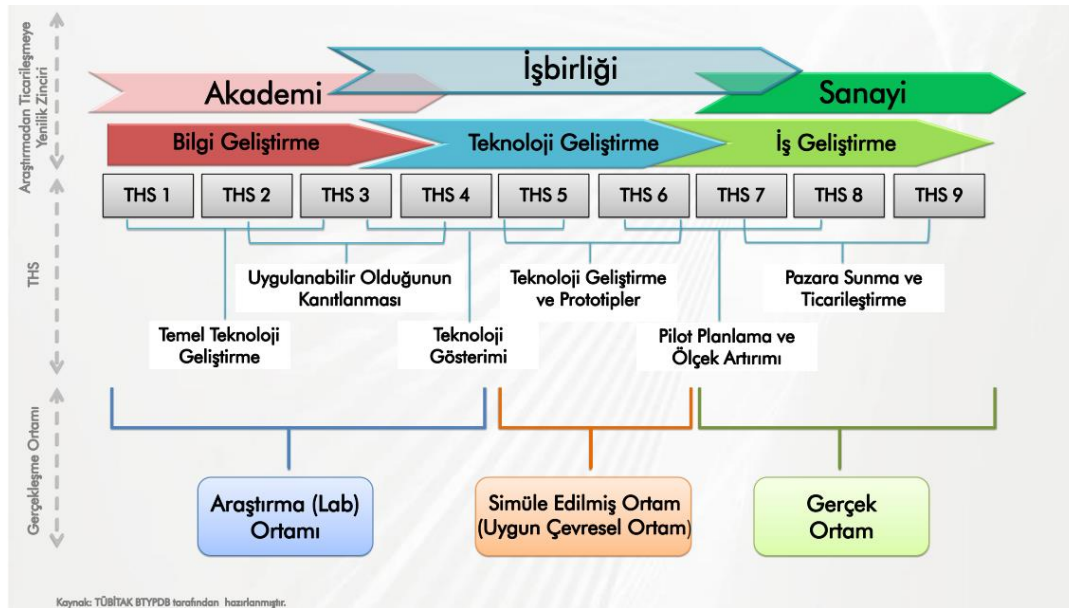
Özetle geliştirilen bu prosesin yüksek verimlilik, hızlı reaksiyon, güvenilirlik, düşük enerji tüketimi ve düşük çevresel etki gibi önemli avantajları sayesinde elyaf takviyeli kompozitlerin hem üretim hem tamir uygulamalarında ilgi çekmesi beklenmektedir.

Gelecekte yapılacak çalışmalara yol göstermesi ve bilim dünyasına yeni fikirler vermesi amacıyla bu tez çalışmasının eksik görülen yönleri, geliştirilmesi gereken konular ve öneriler şu şekilde sıralanmıştır;

- Epoksi reçinenin oda sıcaklığında görünür bölge ışınları ile daha kısa sürede (5 dakikaya kadar) kürlenebilmesi araştırılabilir. Bunun için yeni fotobaşlatıcı, fotouyarıcı, hızlandırıcı ve radikal termal başlatıcı sistemleri ile birlikte üretim prosesi (ışık gücü, mesafe, süre vb.) üzerinde geliştirme çalışmaları yapılabilir.
- Daha yüksek dalga boyunda (örneğin; mavi-yeşil ışık bölgesi) çalışabilen formülasyonlar geliştirilebilir. Bunun için daha yüksek dalga boyunda aktifleşen uyarıcı kimyasallar (örneğin; camphorquinone) kullanılabilir. Böylece daha az zararlı ışık kaynakları ile yeşil üretim yaklaşımı iyileştirilebilir.
- Geliştirilen reçine sisteminin vakum infüzyon ve vakum torbalama yöntemlerinde daha iyi sonuçlar verebilmesi için formülasyon ve proses iyileştirme çalışmaları yapılabilir. LED ışıklar kalıp üzerine entegre edilerek bu yöntemlerde kullanılan yardımcı malzemelerin kürlenme üzerindeki olumsuz etkileri aşılabilir.
- Karbon elyaf takviyeli kompozitler ile daha etkin çalışabilecek formülasyonlar ve proses şartları üzerine yoğunlaşılabilir. Bunu yanı sıra aramid elyaflar, doğal elyaflar ya da bazalt elyaflar gibi farklı tip elyaflar ile çalışmalar yapılabilir.
- Geliştirilen kompozitlerin ısı özellikleri, dinamik yükler altındaki özellikleri ve darbe/balistik özellikleri incelenebilir.
- Daha kalın kompozit laminatlar (>5 mm) yada sandviç yapılı kompozitlerin fotopolimerizasyon yöntemi ile elde edilmesine yönelik çalışmalar yapılabilir.

5.2. Teknoloji Hazırlık Seviyesi

Teknoloji Hazırlık Seviyesi (THS), belirli bir teknolojinin olgunluğunun değerlendirilmesini sağlayan ve farklı teknolojiler arasında olgunluğun tutarlı bir şekilde karşılaştırılmasına imkan veren sistematik bir ölçüm sistemidir. İlgili teknolojinin kullanım için ne kadar olgun olduğunun nitel olarak belirlenmesinde kullanılan 1-9 seviyeden oluşan bir ölçüttür. Şekil 5.1’de THS grafiği gösterilmiştir.



2019 yılında THS 1 seviyesinde “Yüksek performanslı mühendislik malzemeleri arasında yer alan elyaf takviyeli epoksi matrisli kompozitler neden düşük enerji tüketimiyle daha hızlı üretilmiyor?” fikri ile başlayan bu tez çalışması, laboratuvar ölçekli bir prototip üretimi ile başarıyla tamamlanmıştır. Üretilen prototipe ait resimler Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Geliştirilen fotokürlenabilir epoksi reçine formülasyonunun cam elyaf takviyeli kompozitlerin üretiminde kullanılabileceği doğrulanmıştır. THS 5 seviyesine kadar getirilen bu çalışmanın endüstriyel iş birlikleri ile THS 9 seviyesine kadar çıkarılabilme potansiyeli oldukça yüksektir.

KAYNAKLAR

- [1] P. K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition*, 0 ed. CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [2] Y. Duan, Y. Wang, Y. Tang, D. Li, and B. Lu, “Fabrication and mechanical properties of UV-curable glass fiber-reinforced polymer—matrix composite,” *J. Compos. Mater.*, vol. 45, no. 5, pp. 565–572, Mar. 2011.
- [3] D. Wang, P. Garra, J. P. Fouassier, and J. Lalevée, “Silane/iodonium salt as redox/thermal/photoinitiating systems in radical and cationic polymerizations for laser write and composites,” *Polym. Chem.*, vol. 11, no. 4, pp. 857–866, 2020.
- [4] B. Hasiaoui *et al.*, “Free radical photopolymerization process for fiber-reinforced polymer: Effect on the mechanical properties,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 30, no. 4, pp. 902–909, Apr. 2019.
- [5] A. Cvetanovska and P. Compston, “Degree of cure and tensile properties of vinylester resin cured with ultraviolet light,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 5, pp. 1791–1793, Mar. 2004.
- [6] A. O. Nwabuzor and O. I. Okoli, “Preliminary assessment of the ultra violet curing of composites manufactured by the resin infusion between double flexible tooling process,” *Polym. Compos.*, vol. 27, no. 4, pp. 417–424, Aug. 2006.
- [7] M. Bannister, “Challenges for composites into the next millennium — a reinforcement perspective,” *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 7, pp. 901–910, Jul. 2001.
- [8] D. S. Kim and W. H. Seo, “Ultraviolet-curing behavior and mechanical properties of a polyester acrylate resin,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 92, no. 6, pp. 3921–3928, Jun. 2004.
- [9] B. Neral, S. Sostarturk, and B. Voncina, “Properties of UV-cured pigment prints on textile fabric,” *Dyes Pigments*, vol. 68, no. 2–3, pp. 143–150, 2006.
- [10] P. Compston, J. Schiemer, and A. Cvetanovska, “Mechanical properties and styrene emission levels of a UV-cured glass-fibre/vinylester composite,” *Compos. Struct.*, vol. 86, no. 1–3, pp. 22–26, Nov. 2008.

- [11] Y. Yagci, S. Jockusch, and N. J. Turro, "Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities," *Macromolecules*, vol. 43, no. 15, pp. 6245–6260, Aug. 2010.
- [12] J. V. Crivello and E. Reichmanis, "Photopolymer Materials and Processes for Advanced Technologies," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 533–548, Jan. 2014.
- [13] P. Carion, A. Ibrahim, X. Allonas, C. Croutxé-Barghorn, and G. L'Hostis, "Frontal free-radical photopolymerization of thick samples: Applications to LED-induced fiber-reinforced polymers," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 57, no. 8, pp. 898–906, Apr. 2019.
- [14] C. S. B. Ruiz, L. D. B. Machado, J. E. Volponi, and E. S. Pino, "Influence of sample composition and processing parameters on the UV cure of clear coatings," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 208, pp. 309–313, Aug. 2003.
- [15] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, and K. W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 9, pp. 1189–1224, Jul. 2001.
- [16] S.-S. Pang, G. Li, H. D. Jerro, J. A. Peck, and M. A. Stubblefield, "Fast joining of composite pipes using UV curing FRP composites," *Polym. Compos.*, vol. 25, no. 3, pp. 298–306, Jun. 2004.
- [17] J. A. Peck, G. Li, S.-S. Pang, and M. A. Stubblefield, "Light intensity effect on UV cured FRP coupled composite pipe joints," *Compos. Struct.*, vol. 64, no. 3–4, pp. 539–546, Jun. 2004.
- [18] A. Endruweit, W. Ruijter, M. S. Johnson, and A. C. Long, "Transmission of ultraviolet light through reinforcement fabrics and its effect on ultraviolet curing of composite laminates," *Polym. Compos.*, vol. 29, no. 7, pp. 818–829, Jul. 2008.
- [19] B. Gachet, M. Lecomère, C. Croutxé-Barghorn, D. Burr, G. L'Hostis, and X. Allonas, "Highly reactive photothermal initiating system based on sulfonium salts for the photoinduced thermal frontal cationic polymerization of epoxides: a way to create carbon-fiber reinforced polymers," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 68, pp. 41915–41920, 2020.

- [20] J. A. Pojman, "Frontal Polymerization," in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, pp. 957–980, 2012.
- [21] D. Bomze, P. Knaack, and R. Liska, "Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C–C labile compounds," *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 47, pp. 8161–8167, 2015.
- [22] M. Lecompère, X. Allonas, D. Maréchal, and A. Criqui, "Mechanistic approach to a photochemical/thermal dual-cure initiating system based on pyrylium salt–hydroperoxide for epoxide cationic polymerization," *Polym. Chem.*, vol. 8, no. 2, pp. 388–395, 2017.
- [23] D. Bomze, P. Knaack, T. Koch, H. Jin, and R. Liska, "Radical induced cationic frontal polymerization as a versatile tool for epoxy curing and composite production," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 54, no. 23, pp. 3751–3759, Dec. 2016.
- [24] J.-P. Pascault and R. J. J. Williams, "Thermosetting Polymers," in *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, E. Saldívar-Guerra and E. Vivaldo-Lima, Eds. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., pp. 519–533, 2013.
- [25] T. Vidil, F. Tournilhac, S. Musso, A. Robisson, and L. Leibler, "Control of reactions and network structures of epoxy thermosets," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 62, pp. 126–179, Nov. 2016.
- [26] L. S. Penn and H. Wang, "Epoxy Resins," in *Handbook of Composites*, S. T. Peters, Ed. Boston, MA: Springer US, pp. 48–74, 1998.
- [27] E. Khosravi and O. M. Musa, "Thermally degradable thermosetting materials," *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 4, pp. 465–473, Apr. 2011.
- [28] P. Mohan, "A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins," *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, vol. 52, no. 2, pp. 107–125, Jan. 2013.
- [29] N. R. Paluvai, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review," *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, vol. 53, no. 16, pp. 1723–1758, Nov. 2014.

- [30] G. Hou, N. Li, H. Han, L. Huo, and J. Gao, "Hybrid cationic ring-opening polymerization of epoxy resin / glycidylloxypropyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites and dynamic mechanical properties," *Iran. Polym. J.*, vol. 24, no. 4, pp. 299–307, Apr. 2015.
- [31] F.-L. Jin, X. Li, and S.-J. Park, "Synthesis and application of epoxy resins: A review," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, pp. 1–11, Sep. 2015.
- [32] T. Okabe, Y. Oya, K. Tanabe, G. Kikugawa, and K. Yoshioka, "Molecular dynamics simulation of crosslinked epoxy resins: Curing and mechanical properties," *Eur. Polym. J.*, vol. 80, pp. 78–88, Jul. 2016.
- [33] A. Sinha, N. Islam Khan, S. Das, J. Zhang, and S. Halder, "Effect of reactive and non-reactive diluents on thermal and mechanical properties of epoxy resin," *High Perform. Polym.*, vol. 30, no. 10, pp. 1159–1168, Dec. 2018.
- [34] D. Incerti, T. Wang, D. Carolan, and A. Fergusson, "Curing rate effects on the toughness of epoxy polymers," *Polymer*, vol. 159, pp. 116–123, Dec. 2018.
- [35] Q. Nguyen *et al.*, "Photocurable bulk epoxy resins based on resorcinol derivative through cationic polymerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, p. 49051, Feb. 2020.
- [36] J. Chen, N. Chu, M. Zhao, F. Jin, and S. Park, "Synthesis and application of thermal latent initiators of epoxy resins: A review," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 48, p. 49592, Dec. 2020.
- [37] V. D. Ramos, H. M. da Costa, V. L. P. Soares, and R. S. V. Nascimento, "Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer," *Polym. Test.*, vol. 24, no. 3, pp. 387–394, May 2005.
- [38] H. Jamshidi, R. Akbari, and M. H. Beheshty, "Toughening of dicyandiamide-cured DGEBA-based epoxy resins using flexible diamine," *Iran. Polym. J.*, vol. 24, no. 5, pp. 399–410, May 2015.
- [39] A. Nohales, L. Solar, I. Porcar, C. I. Vallo, and C. M. Gómez, "Morphology, flexural, and thermal properties of sepiolite modified epoxy resins with different curing agents," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 11, pp. 3093–3101, Nov. 2006.
- [40] Y. Babuçcuoğlu, "Reinforcement of epoxies by boron minerals," *Doktora Tezi*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2015, 416485.

- [41] P. Knaack, N. Klikovits, A. D. Tran, D. Bomze, and R. Liska, “Radical induced cationic frontal polymerization in thin layers,” *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 57, no. 11, pp. 1155–1159, Jun. 2019.
- [42] A. K. Srivastava and P. Mohan, “Synthesis, Reactions, and Properties of Modified Epoxy Resins,” *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 37, no. 4, pp. 687–716, Nov. 1997.
- [43] S. C. Ligon-Auer, M. Schwentenwein, C. Gorsche, J. Stampfl, and R. Liska, “Toughening of photo-curable polymer networks: a review,” *Polym. Chem.*, vol. 7, no. 2, pp. 257–286, 2016.
- [44] S. Montserrat *et al.*, “Addition of a reactive diluent to a catalyzed epoxy-anhydride system. I. Influence on the cure kinetics,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 61, no. 10, pp. 1663–1674, Sep. 1996.
- [45] E. W. Flick, *Epoxy resins, curing agents, compounds, and modifiers: an industrial guide*, Second edition. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1993.
- [46] R. Bagheri, B. T. Marouf, and R. A. Pearson, “Rubber-Toughened Epoxies: A Critical Review,” *Polym. Rev.*, vol. 49, no. 3, pp. 201–225, Aug. 2009.
- [47] M. Ilavský, L. M. Bogdanova, and K. Dušek, “Formation, structure, and elasticity of loosely crosslinked epoxy-amine networks. II. Mechanical and optical properties,” *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 22, no. 2, pp. 265–278, Feb. 1984.
- [48] S. Corezzi, D. Fioretto, G. Santucci, and J. M. Kenny, “Modeling diffusion-control in the cure kinetics of epoxy-amine thermoset resins: An approach based on configurational entropy,” *Polymer*, vol. 51, no. 24, pp. 5833–5845, Nov. 2010.
- [49] I. D. Robertson *et al.*, “Rapid energy-efficient manufacturing of polymers and composites via frontal polymerization,” *Nature*, vol. 557, no. 7704, pp. 223–227, May 2018.
- [50] B. Ellis, “Introduction to the chemistry, synthesis, manufacture and characterization of epoxy resins,” in *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, B. Ellis, Ed. Dordrecht: Springer Netherlands, pp. 1–36, 1993.

- [51] M. Atif, R. Bongiovanni, and J. Yang, "Cationically UV-Cured Epoxy Composites," *Polym. Rev.*, vol. 55, no. 1, pp. 90–106, Jan. 2015.
- [52] J. V. Crivello and J. H. W. Lam, "Diaryliodonium Salts. A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization," *Macromolecules*, vol. 10, no. 6, pp. 1307–1315, Nov. 1977.
- [53] J. V. Crivello and J. H. W. Lam, "Photoinitiated cationic polymerization with triarylsulfonium salts," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 17, no. 4, pp. 977–999, Apr. 1979.
- [54] K. Takuma, T. Takata, and T. Endo, "Cationic polymerization of epoxide with benzyl phosphonium salts as the latent thermal initiator," *Macromolecules*, vol. 26, no. 4, pp. 862–863, Feb. 1993.
- [55] Y. Yagci and I. Reetz, "Externally stimulated initiator systems for cationic polymerization," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 8, pp. 1485–1538, Dec. 1998.
- [56] S.-J. Park, F.-L. Jin, J.-R. Lee, and J.-S. Shin, "Cationic polymerization and physicochemical properties of a biobased epoxy resin initiated by thermally latent catalysts," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 2, pp. 231–237, Feb. 2005.
- [57] J. V. Crivello and R. Narayan, "Novel Epoxynorbornane Monomers. 2. Cationic Photopolymerization," *Macromolecules*, vol. 29, no. 1, pp. 439–445, Jan. 1996.
- [58] J. V. Crivello, R. Narayan, and S. S. Sternstein, "Fabrication and mechanical characterization of glass fiber reinforced UV-cured composites from epoxidized vegetable oils," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 64, no. 11, pp. 2073–2087, Jun. 1997.
- [59] L. Matejka, P. Chabanne, L. Tighzert, and J. P. Pascault, "Cationic polymerization of diglycidyl ether of bisphenol A," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 32, no. 8, pp. 1447–1458, Jun. 1994.
- [60] S. J. Tucker, B. Fu, S. Kar, S. Heinz, and J. S. Wiggins, "Ambient cure POSS–epoxy matrices for marine composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1441–1446, Oct. 2010.
- [61] S.-J. Park, "Thermal Stability of Trifunctional Epoxy Resins Modified with Nanosized Calcium Carbonate," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 30, no. 2, pp. 334–338, Feb. 2009.

- [62] F.-L. Jin and S.-J. Park, "Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 11, pp. 2148–2153, Nov. 2012.
- [63] C. E. Corcione, G. Malucelli, M. Frigione, and A. Maffezzoli, "UV-curable epoxy systems containing hyperbranched polymers: Kinetics investigation by photo-DSC and real-time FT-IR experiments," *Polym. Test.*, vol. 28, no. 2, pp. 157–164, Apr. 2009.
- [64] D. Foix, X. Ramis, A. Serra, and M. Sangermano, "UV generation of a multifunctional hyperbranched thermal crosslinker to cure epoxy resins," *Polymer*, vol. 52, no. 15, pp. 3269–3276, Jul. 2011.
- [65] D. Morselli, F. Bondioli, M. Sangermano, and M. Messori, "Photo-cured epoxy networks reinforced with TiO₂ in-situ generated by means of non-hydrolytic sol–gel process," *Polymer*, vol. 53, no. 2, pp. 283–290, Jan. 2012.
- [66] Y. Hao, F. Liu, and E.-H. Han, "Protection of epoxy coatings containing polyaniline modified ultra-short glass fibers," *Prog. Org. Coat.*, vol. 76, no. 4, pp. 571–580, Apr. 2013.
- [67] A. Gergely, I. Bertóti, T. Török, É. Pfeifer, and E. Kálmán, "Corrosion protection with zinc-rich epoxy paint coatings embedded with various amounts of highly dispersed polypyrrole-deposited alumina monohydrate particles," *Prog. Org. Coat.*, vol. 76, no. 1, pp. 17–32, Jan. 2013.
- [68] H.-V. Nguyen, E. Andreassen, H. Kristiansen, R. Johannessen, N. Hoivik, and K. E. Aasmundtveit, "Rheological characterization of a novel isotropic conductive adhesive – Epoxy filled with metal-coated polymer spheres," *Mater. Des.*, vol. 46, pp. 784–793, Apr. 2013.
- [69] H. Jin *et al.*, "Fracture behavior of a self-healing, toughened epoxy adhesive," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 44, pp. 157–165, Jul. 2013.
- [70] N. Chand and A. Nigrawal, "Development and electrical conductivity behavior of copper-powder-filled-epoxy graded composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 4, pp. 2384–2387, Aug. 2008.

- [71] T.-H. Ho and C.-S. Wang, "Modification of epoxy resins with polysiloxane thermoplastic polyurethane for electronic encapsulation: 1," *Polymer*, vol. 37, no. 13, pp. 2733–2742, Jun. 1996.
- [72] L.-L. Lin, T.-H. Ho, and C.-S. Wang, "Synthesis of novel trifunctional epoxy resins and their modification with polydimethylsiloxane for electronic application," *Polymer*, vol. 38, no. 8, pp. 1997–2003, Apr. 1997.
- [73] P. L. Teh, M. Jaafar, H. M. Akil, K. N. Seetharamu, A. N. R. Wagiman, and K. S. Beh, "Thermal and mechanical properties of particulate fillers filled epoxy composites for electronic packaging application," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, no. 4, pp. 308–315, Apr. 2008.
- [74] P. B. van Wachem *et al.*, "Characterization and biocompatibility of epoxy-crosslinked dermal sheep collagens," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 47, no. 2, pp. 270–277, Nov. 1999.
- [75] M. A. Di Prima *et al.*, "Cyclic compression behavior of epoxy shape memory polymer foam," *Mech. Mater.*, vol. 42, no. 4, pp. 405–416, Apr. 2010.
- [76] T. Sathishkumar, S. Satheeshkumar, and J. Naveen, "Glass fiber-reinforced polymer composites – a review," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 33, no. 13, pp. 1258–1275, Jul. 2014.
- [77] S. Prashanth, K.M. Subbaya, K. Nithin, S. Sachhidananda, "Fiber Reinforced Composites - A Review," *J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 06, no. 03, 2017.
- [78] G. Yang, M. Park, and S.-J. Park, "Recent progresses of fabrication and characterization of fibers-reinforced composites: A review," *Compos. Commun.*, vol. 14, pp. 34–42, Aug. 2019.
- [79] F. Rubino, A. Nisticò, F. Tucci, and P. Carlone, "Marine Application of Fiber Reinforced Composites: A Review," *J. Mar. Sci. Eng.*, vol. 8, no. 1, p. 26, Jan. 2020.
- [80] M. Shamsuddoha, M. M. Islam, T. Aravinthan, A. Manalo, and K. Lau, "Characterisation of mechanical and thermal properties of epoxy grouts for composite repair of steel pipelines," *Mater. Des. 1980-2015*, vol. 52, pp. 315–327, Dec. 2013.

- [81] A. D. Tran, T. Koch, P. Knaack, and R. Liska, "Radical induced cationic frontal polymerization for preparation of epoxy composites," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 132, p. 105855, May 2020.
- [82] A. Endruweit, M. S. Johnson, and A. C. Long, "Curing of composite components by ultraviolet radiation: A review," *Polym. Compos.*, vol. 27, no. 2, pp. 119–128, Apr. 2006.
- [83] F. Masson, C. Decker, T. Jaworek, and R. Schwalm, "UV-radiation curing of waterbased urethane–acrylate coatings," *Prog. Org. Coat.*, vol. 39, no. 2–4, pp. 115–126, Nov. 2000.
- [84] W. A. Green, *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*, 0 ed. CRC Press, 2010.
- [85] C. Mendes-Felipe, J. Oliveira, I. Etxebarria, J. L. Vilas-Vilela, and S. Lanceros-Mendez, "State-of-the-Art and Future Challenges of UV Curable Polymer-Based Smart Materials for Printing Technologies," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 4, no. 3, p. 1800618, Mar. 2019.
- [86] A. Bagheri and J. Jin, "Photopolymerization in 3D Printing," *ACS Appl. Polym. Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 593–611, Apr. 2019.
- [87] H. Mokbel *et al.*, "Copper photoredox catalyst 'G1': a new high performance photoinitiator for near-UV and visible LEDs," *Polym. Chem.*, vol. 8, no. 36, pp. 5580–5592, 2017.
- [88] K. S. Anseth, S. M. Newman, and C. N. Bowman, "Polymeric dental composites: Properties and reaction behavior of multimethacrylate dental restorations," in *Biopolymers II*, vol. 122, N. A. Peppas and R. S. Langer, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995.
- [89] Z. Kucybaa, M. Pietrzak, J. Pączkowski, L. A. Linden, and J. F. Rabek, "Kinetic studies of a new photoinitiator hybrid system based on camphorquinone-N-phenylglycine derivatives for laser polymerization of dental restorative and stereolithographic (3D) formulations," *Polymer*, vol. 37, no. 20, pp. 4585–4591, Sep. 1996.

- [90] A. B. Scranton, C. N. Bowman, and R. W. Peiffer, Eds., *Photopolymerization: Fundamentals and Applications*, vol. 673. Washington, DC: American Chemical Society, 1997.
- [91] J. Shao, Y. Huang, and Q. Fan, "Visible light initiating systems for photopolymerization: status, development and challenges," *Polym Chem*, vol. 5, no. 14, pp. 4195–4210, 2014.
- [92] J. Zhang *et al.*, "Cationic Photoinitiators for Near UV and Visible LEDs: A Particular Insight into One-Component Systems," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 217, no. 11, pp. 1214–1227, Jun. 2016.
- [93] M. Haas, J. Radebner, A. Eibel, G. Gescheidt, and H. Stueger, "Recent Advances in Germanium-Based Photoinitiator Chemistry," *Chem. - Eur. J.*, vol. 24, no. 33, pp. 8258–8267, Jun. 2018.
- [94] M. Sangermano, "Recent Advances in Cationic Photopolymerization," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 2, pp. 233–236, Jun. 2019.
- [95] M. Sangermano, N. Razza, and J. V. Crivello, "Cationic UV-Curing: Technology and Applications: Cationic UV-Curing: Technology and Applications," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 299, no. 7, pp. 775–793, Jul. 2014.
- [96] Y. Yagci and W. Schnabel, "Light-induced cationic polymerization," *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, vol. 13–14, no. 1, pp. 161–174, Feb. 1988.
- [97] J.-P. Fouassier and J. Lalevée, *Photoinitiators for polymer synthesis: scope, reactivity and efficiency*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.
- [98] C. Decker, "Kinetic Study and New Applications of UV Radiation Curing," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 23, no. 18, pp. 1067–1093, Dec. 2002.
- [99] A. Kocaarslan, C. Kütahya, D. Keil, Y. Yagci, and B. Strehmel, "Near-IR and UV-LED Sensitized Photopolymerization with Onium Salts Comprising Anions of Different Nucleophilicities," *ChemPhotoChem*, vol. 3, no. 11, pp. 1127–1132, Nov. 2019.
- [100] H. Mokbel *et al.*, "Specific cationic photoinitiators for near UV and visible LEDs: Iodonium versus ferrocenium structures," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 46, Dec. 2015.

- [101] N. S. Allen, *Photochemistry and photophysics of polymer materials*. Hoboken, N.J.: J. Wiley, 2010.
- [102] J. P. Fouassier and J. Lalevée, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [103] J. Lalevée and J.-P. Fouassier, Eds., *Dyes and Chromophores in Polymer Science: Lalevée/Dyes and Chromophores in Polymer Science*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- [104] C. Dietlin *et al.*, “Photopolymerization upon LEDs: new photoinitiating systems and strategies,” *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 21, pp. 3895–3912, 2015.
- [105] J. Kabatc, “Chapter 2. Long-wavelength-sensitive Radical Photoinitiators,” in *Polymer Chemistry Series*, J. Lalevée and J.-P. Fouassier, Eds. Cambridge: Royal Society of Chemistry, pp. 14–73, 2018.
- [106] P. Xiao and J. Zhang, “Chapter 5. Photoinitiators for Blue to Red LED Exposures,” in *Polymer Chemistry Series*, J. Lalevée and J.-P. Fouassier, Eds. Cambridge: Royal Society of Chemistry, pp. 156–178, 2018.
- [107] C. Schmitz, D. Oprych, C. Kutahya, and B. Strehmel, “NIR Light for Initiation of Photopolymerization,” in *Polymer Chemistry Series*, J. Lalevée and J.-P. Fouassier, Eds. Cambridge: Royal Society of Chemistry, pp. 431–478, 2018.
- [108] X. Allonas, “Photopolymerization, Cationic,” in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., Ed. Wiley, pp. 1–30, 2019.
- [109] J. V. Crivello and M. Sangermano, “Visible and long-wavelength photoinitiated cationic polymerization,” *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 39, no. 3, pp. 343–356, Feb. 2001.
- [110] M. Sangermano, “Advances in cationic photopolymerization,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 84, no. 10, pp. 2089–2101, Aug. 2012.
- [111] M. Sangermano, I. Roppolo, and A. Chiappone, “New Horizons in Cationic Photopolymerization,” *Polymers*, vol. 10, no. 2, p. 136, Jan. 2018.

- [112] M. S. Malik, S. Schlögl, M. Wolfahrt, and M. Sangermano, "Review on UV-Induced Cationic Frontal Polymerization of Epoxy Monomers," *Polymers*, vol. 12, no. 9, p. 2146, Sep. 2020.
- [113] J. V. Crivello, "Cationic polymerization — Iodonium and sulfonium salt photoinitiators," in *Initiators — Poly-Reactions — Optical Activity*, vol. 62, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 1–48, 1984.
- [114] J. V. Crivello, "The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 37, no. 23, pp. 4241–4254, Dec. 1999.
- [115] S. Shi, C. Croutxé-Barghorn, and X. Allonas, "Photoinitiating systems for cationic photopolymerization: Ongoing push toward long wavelengths and low light intensities," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 65, pp. 1–41, Feb. 2017.
- [116] N. Buhler and D. Bellus, "Photopolymers as a powerful tool in modern technology," *Pure Appl. Chem.*, vol. 67, no. 1, pp. 25–31, Jan. 1995.
- [117] A. Udagawa, Y. Yamamoto, Y. Inoue, and R. Chûjô, "Dynamic mechanical properties of cycloaliphatic epoxy resins cured by ultra-violet- and heat-initiated cationic polymerizations," *Polymer*, vol. 32, no. 15, pp. 2779–2784, Jan. 1991.
- [118] J. V. Crivello and S. Kong, "Long-wavelength-absorbing dialkyl phenacyl sulfonium salt photoinitiators: Synthesis and photoinduced cationic polymerization," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 38, no. 9, pp. 1433–1442, May 2000.
- [119] F. Kasapoglu, A. Onen, N. Bicak, and Y. Yagci, "Photoinitiated cationic polymerization using a novel phenacyl anilinium salt," *Polymer*, vol. 43, no. 8, pp. 2575–2579, Apr. 2002.
- [120] J. V. Crivello, J. Ma, and F. Jiang, "Synthesis and photoactivity of novel 5-arylthianthrenium salt cationic photoinitiators," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 40, no. 20, pp. 3465–3480, Oct. 2002.
- [121] J. V. Crivello and J. H. W. Lam, "Dye-sensitized photoinitiated cationic polymerization," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 16, no. 10, pp. 2441–2451, Oct. 1978.

- [122] F. Kasapoglu and Y. Yagci, "Photosensitized Cationic Polymerization of Cyclohexene Oxide Using a Phenacylanilinium Salt," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 23, no. 9, p. 567, Jun. 2002.
- [123] N. Klikovits, P. Knaack, D. Bomze, I. Krossing, and R. Liska, "Novel photoacid generators for cationic photopolymerization," *Polym. Chem.*, vol. 8, no. 30, pp. 4414–4421, 2017.
- [124] U. Bulut and J. V. Crivello, "Investigation of the Reactivity of Epoxide Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization," *Macromolecules*, vol. 38, no. 9, pp. 3584–3595, May 2005.
- [125] C. Noè, M. Hakkarainen, and M. Sangermano, "Cationic UV-Curing of Epoxidized Biobased Resins," *Polymers*, vol. 13, no. 1, p. 89, Dec. 2020.
- [126] J. V. Crivello and R. A. Ortiz, "Design and synthesis of highly reactive photopolymerizable epoxy monomers," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 39, no. 14, pp. 2385–2395, Jul. 2001.
- [127] R. Acosta Ortiz, M. de L. G. Cisneros, and G. A. García, "Synthesis of novel highly reactive silicone-epoxy monomers for cationic photopolymerizations," *Polymer*, vol. 46, no. 24, pp. 10663–10671, Nov. 2005.
- [128] J. P. Fouassier, D. Burr, and J. V. Crivello, "Photochemistry and Photopolymerization Activity of Diaryliodonium Salts," *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 31, no. 6, pp. 677–701, Jun. 1994.
- [129] B. Golaz, V. Michaud, Y. Leterrier, and J.-A. E. Månson, "UV intensity, temperature and dark-curing effects in cationic photo-polymerization of a cycloaliphatic epoxy resin," *Polymer*, vol. 53, no. 10, pp. 2038–2048, Apr. 2012.
- [130] J.-P. Fouassier, Ed., *Photochemistry and UV curing: new trends 2006*. Kerala, India: Research Signpost, 2006.
- [131] F. A. M. Abdul-Rasoul, A. Ledwith, and Y. Yağci, "Photochemical and thermal cationic polymerizations promoted by free radical initiators," *Polymer*, vol. 19, no. 10, pp. 1219–1222, Oct. 1978.

- [132] Y. Yagci, J. Borbely, and W. Schnabel, "On the mechanism of acylphosphine oxide promoted cationic polymerization," *Eur. Polym. J.*, vol. 25, no. 2, pp. 129–131, Jan. 1989.
- [133] Y. Yagci and W. Schnabel, "New aspects on the photoinitiated free radical promoted cationic polymerization," *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, vol. 60, no. 1, pp. 133–143, Jul. 1992.
- [134] J. P. Fouassier, X. Allonas, and D. Burget, "Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications," *Prog. Org. Coat.*, vol. 47, no. 1, pp. 16–36, Jul. 2003.
- [135] J. V. Crivello and J. L. Lee, "Photosensitized cationic polymerizations using dialkyl phenacyl sulfonium and dialkyl(4-hydroxyphenyl)sulfonium salt photoinitiators," *Macromolecules*, vol. 14, no. 5, pp. 1141–1147, Sep. 1981.
- [136] S. P. Pappas, L. R. Gatechair, and J. H. Jilek, "Photoinitiation of cationic polymerization. III. Photosensitization of diphenyliodonium and triphenylsulfonium salts," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 22, no. 1, pp. 77–84, Jan. 1984.
- [137] R. J. DeVoe, M. R. V. Sahyun, E. Schmidt, N. Serpone, and D. K. Sharma, "Electron transfer sensitized photolysis of 'onium salts," *Can. J. Chem.*, vol. 66, no. 2, pp. 319–324, Feb. 1988.
- [138] G. Manivannan and J. P. Fouassier, "Primary processes in the photosensitized polymerization of cationic monomers," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 29, no. 8, pp. 1113–1124, Jul. 1991.
- [139] Y. Yagci, I. Lukáč, and W. Schnabel, "Photosensitized cationic polymerization using N-ethoxy-2-methylpyridinium hexafluorophosphate," *Polymer*, vol. 34, no. 6, pp. 1130–1133, Jan. 1993.
- [140] D. Dossow, Qin Qin Zhu, G. Hizal, Y. Yagci, and W. Schnabel, "Photosensitized cationic polymerization of cyclohexene oxide: A mechanistic study concerning the use of pyridinium-type salts," *Polymer*, vol. 37, no. 13, pp. 2821–2826, Jun. 1996.

- [141] G. Eckert and M. Goez, "CIDNP Investigation of Radical Decay Pathways in the Sensitized Photolysis of Triphenylsulfonium Salts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 10, pp. 2274–2280, Mar. 1999.
- [142] Y. Toba, M. Saito, and Y. Usui, "Cationic Photopolymerization of Epoxides by Direct and Sensitized Photolysis of Onium Tetrakis(pentafluorophenyl)borate Initiators," *Macromolecules*, vol. 32, no. 10, pp. 3209–3215, May 1999.
- [143] Y. Toba, "Anthracene-sensitized polymerization of vinyl ethers by onium tetrakis(pentafluorophenyl)borate initiators," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 38, no. 6, pp. 982–987, Mar. 2000.
- [144] J. V. Crivello and M. Jang, "Anthracene electron-transfer photosensitizers for onium salt induced cationic photopolymerizations," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 159, no. 2, pp. 173–188, Jul. 2003.
- [145] P. Xiao *et al.*, "Visible light sensitive photoinitiating systems: Recent progress in cationic and radical photopolymerization reactions under soft conditions," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 41, pp. 32–66, Feb. 2015.
- [146] A. Kunze, U. Müller, K. Tittes, J.-P. Fouassier, and F. Morlet-Savary, "Triplet quenching by onium salts in polar and nonpolar solvents," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 110, no. 2, pp. 115–122, Oct. 1997.
- [147] R. Schwalm, "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications," *Pigment Resin Technol.*, vol. 37, no. 6, Nov. 2008.
- [148] J. V. Crivello and F. Jiang, "Development of Pyrene Photosensitizers for Cationic Photopolymerizations," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 11, pp. 4858–4866, Nov. 2002.
- [149] J. V. Crivello and U. Bulut, "Curcumin: A naturally occurring long-wavelength photosensitizer for diaryliodonium salts," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 43, no. 21, pp. 5217–5231, Nov. 2005.
- [150] M. Sangermano, I. Antonazzo, L. Sisca, and M. Carello, "Photoinduced cationic frontal polymerization of epoxy–carbon fibre composites," *Polym. Int.*, vol. 68, no. 10, pp. 1662–1665, Oct. 2019.

- [151] G. Hou, J. Gao, and C. Tian, "Hybrid free radical-cationic thermal polymerization of methylacryloylpropyl-POSS/epoxy resins nanocomposites," *J. Polym. Res.*, vol. 20, no. 8, p. 221, Aug. 2013.
- [152] A. Ledwith, "Possibilities for promoting cationic polymerization by common sources of free radicals," *Polymer*, vol. 19, no. 10, pp. 1217–1219, Oct. 1978.
- [153] J. V. Crivello, S. Rajaraman, W. A. Mowers, and S. Liu, "Free radical accelerated cationic polymerizations," *Macromol. Symp.*, vol. 157, no. 1, pp. 109–120, Jul. 2000.
- [154] J. A. Pojman, V. M. Ilyashenko, and A. M. Khan, "Free-radical frontal polymerization: self-propagating thermal reaction waves," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 92, no. 16, p. 2825, 1996.
- [155] S. Scognamillo, C. Bounds, S. Thakuri, A. Mariani, Q. Wu, and J. A. Pojman, "Frontal cationic curing of epoxy resins in the presence of defoaming or expanding compounds," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 11, Jun. 2014.
- [156] A. Mariani *et al.*, "UV-ignited frontal polymerization of an epoxy resin," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 42, no. 9, pp. 2066–2072, May 2004.
- [157] M. Sangermano, A. D'Anna, C. Marro, N. Klikovits, and R. Liska, "UV-activated frontal polymerization of glass fibre reinforced epoxy composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 143, pp. 168–171, Jun. 2018.
- [158] R. Taschner, P. Knaack, and R. Liska, "Bismuthonium- and pyrylium-based radical induced cationic frontal polymerization of epoxides," *J. Polym. Sci.*, vol. 59, no. 16, pp. 1841–1854, Aug. 2021.
- [159] J. V. Crivello and U. Varlemann, "The synthesis and study of the photoinitiated cationic polymerization of novel cycloaliphatic epoxides," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 33, no. 14, pp. 2463–2471, Oct. 1995.
- [160] C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, and H. Pham Thi, "Photoinitiated cationic polymerization of epoxides," *Polym. Int.*, vol. 50, no. 9, pp. 986–997, Sep. 2001.
- [161] J. V. Crivello, "Redox initiated cationic polymerization of oxetanes," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 53, no. 16, pp. 1854–1861, Aug. 2015.

- [162] A. Mariani, S. Bidali, G. Caria, O. Monticelli, S. Russo, and J. M. Kenny, "Synthesis and characterization of epoxy resin-montmorillonite nanocomposites obtained by frontal polymerization," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 45, no. 11, pp. 2204–2211, Jun. 2007.
- [163] C. Nason, J. A. Pojman, and C. Hoyle, "The effect of a trithiol and inorganic fillers on the photo-induced thermal frontal polymerization of a triacrylate," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 46, no. 24, pp. 8091–8096, Dec. 2008.
- [164] N. Klikovits, R. Liska, A. D'Anna, and M. Sangermano, "Successful UV-Induced RICFP of Epoxy-Composites," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 218, no. 18, p. 1700313, Sep. 2017.
- [165] F. C. Campbell, "Introduction to Composite Materials," in *Structural Composite Materials*, ASM International, pp. 1–29, 2010.
- [166] M. Balasubramanian, "Introduction to Composite Materials," in *Fibrous and Textile Materials for Composite Applications*, S. Rana and R. Figueiro, Eds. Singapore: Springer Singapore, pp. 1–38, 2016.
- [167] M. Alberto, "Introduction of Fibre-Reinforced Polymers – Polymers and Composites: Concepts, Properties and Processes," in *Fiber Reinforced Polymers - The Technology Applied for Concrete Repair*, M. Masuelli, Ed. InTech, 2013.
- [168] W. J. Cantwell and J. Morton, "The impact resistance of composite materials — a review," *Composites*, vol. 22, no. 5, pp. 347–362, Sep. 1991.
- [169] W. Steinmann and A.-K. Saelhoff, "Essential Properties of Fibres for Composite Applications," in *Fibrous and Textile Materials for Composite Applications*, S. Rana and R. Figueiro, Eds. Singapore: Springer Singapore, pp. 39–73, 2016.
- [170] D. Pico and W. Steinmann, "Synthetic Fibres for Composite Applications," in *Fibrous and Textile Materials for Composite Applications*, S. Rana and R. Figueiro, Eds. Singapore: Springer Singapore, pp. 135–170, 2016.
- [171] D. Bharath, B. Sandhya Rani, V. Saritha, P. Irshad Khan, and S. Kumar Chokka, "Tensile and erosion behaviour of medium calcined alumina microparticles on GFRP composites fabricated with vacuum bagging process," *Mater. Today Proc.*, vol. 46, pp. 307–310, 2021.

- [172] K. Bilisik, N. S. Karaduman, and N. E. Bilisik, “Fiber Architectures for Composite Applications,” in *Fibrous and Textile Materials for Composite Applications*, S. Rana and R. Figueiro, Eds. Singapore: Springer Singapore, pp. 75–134, 2016.
- [173] S. V. Lomov, *Non-crimp fabric composites: manufacturing, properties and applications*. Oxford: Woodhead, 2011.
- [174] N. Le Moigne, B. Otazaghine, S. Corn, H. Angellier-Coussy, and A. Bergeret, *Surfaces and Interfaces in Natural Fibre Reinforced Composites*. Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [175] F. G. Alabtah and E. Mahdi, “The effect of sizing optimization on the interface between high strength steel and fiber reinforced composite,” *Compos. Struct.*, vol. 266, p. 113740, Jun. 2021.
- [176] R. F. Gibson, *Principles of composite material mechanics*, 3rd ed. Boca Raton, Fla: Taylor & Francis, 2012.
- [177] A. Kidane, H. L. Gowtham, and N. K. Naik, “Strain Rate Effects in Polymer Matrix Composites Under Shear Loading: A Critical Review,” *J. Dyn. Behav. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 110–132, Mar. 2017.
- [178] M. S. Madhukar and L. T. Drzal, “Fiber-Matrix Adhesion and Its Effect on Composite Mechanical Properties: I. Inplane and Interlaminar Shear Behavior of Graphite/Epoxy Composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 25, no. 8, pp. 932–957, Aug. 1991.
- [179] G. Pitarresi, S. Alessi, D. Tumino, A. Nowicki, and G. Spadaro, “Interlaminar fracture toughness behavior of electron-beam cured carbon-fiber reinforced epoxy-resin composites,” *Polym. Compos.*, vol. 35, no. 8, pp. 1529–1542, Aug. 2014.
- [180] P. Turla, S. S. Kumar, P. H. Reddy, and C. Shekar, “Interlaminar Shear Strength of Carbon Fiber and Glass Fiber Reinforced Epoxy Matrix Hybrid Composite,” vol. 2, no. 2, p. 5, 2014.

- [181] D. W. Y. Wong, H. Zhang, E. Bilotti, and T. Peijs, “Interlaminar toughening of woven fabric carbon/epoxy composite laminates using hybrid aramid/phenoxy interleaves,” *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 101, pp. 151–159, Oct. 2017.
- [182] D. E. Witten and V. Mathes, “*The European Market for Fibre Reinforced Plastics / Composites in 2021*,” p. 35, May 2022.
- [183] M. Elkington, D. Bloom, C. Ward, A. Chatzimichali, and K. Potter, “Hand layup: understanding the manual process,” *Adv. Manuf. Polym. Compos. Sci.*, vol. 1, no. 3, pp. 138–151, Jul. 2015.
- [184] C. I. Pruncu, S. Gürgen, and M. E. Hoque, Eds., *Fiber-reinforced polymers: processes and applications*. New York: Nova Science Publishers, 2021.
- [185] D. Rajak, D. Pagar, P. Menezes, and E. Linul, “Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications,” *Polymers*, vol. 11, no. 10, p. 1667, Oct. 2019.
- [186] M. R. Ricciardi *et al.*, “A new cost-saving vacuum infusion process for fiber-reinforced composites: Pulsed infusion,” *J. Compos. Mater.*, vol. 48, no. 11, pp. 1365–1373, May 2014.
- [187] A. Hindersmann, “Confusion about infusion: An overview of infusion processes,” *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 126, p. 105583, Nov. 2019.
- [188] S. van Oosterom, T. Allen, M. Battley, and S. Bickerton, “An objective comparison of common vacuum assisted resin infusion processes,” *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 125, p. 105528, Oct. 2019.
- [189] M. A. Yalcinkaya, G. E. Guloglu, M. Pishvar, M. Amirkhosravi, E. M. Sozer, and M. C. Altan, “Pressurized Infusion: A New and Improved Liquid Composite Molding Process,” *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 141, no. 1, p. 011007, Jan. 2019.
- [190] S. Wu, M. T. Sears, and M. D. Soucek, “Siloxane modified cycloaliphatic epoxide UV coatings,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 36, no. 1–2, pp. 89–101, Jun. 1999.
- [191] M. Sangermano, Y. Yagci, and G. Rizza, “In Situ Synthesis of Silver–Epoxy Nanocomposites by Photoinduced Electron Transfer and Cationic Polymerization Processes,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 25, pp. 8827–8829, Dec. 2007.

- [192] M. Sangermano, S. Pegel, P. Pötschke, and B. Voit, “Antistatic Epoxy Coatings With Carbon Nanotubes Obtained by Cationic Photopolymerization,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 29, no. 5, pp. 396–400, Mar. 2008.
- [193] R. Bongiovanni, E. A. Turcato, A. Di Gianni, and S. Ronchetti, “Epoxy coatings containing clays and organoclays: Effect of the filler and its water content on the UV-curing process,” *Prog. Org. Coat.*, vol. 62, no. 3, pp. 336–343, May 2008.
- [194] M. Sangermano, “UV-Cured Nanostructured Epoxy Coatings,” in *Epoxy Polymers*, J.-P. Pascault and R. J. J. Williams, Eds. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 235–251, 2010.
- [195] B. K. Ahn, J. Sung, N. Kim, S. Kraft, and X. S. Sun, “UV-curable pressure-sensitive adhesives derived from functionalized soybean oils and rosin ester: UV-curable pressure-sensitive adhesives,” *Polym. Int.*, vol. 62, no. 9, pp. 1293–1301, Sep. 2013.
- [196] H. Fukui, H. Ishizawa, and A. Nakasuga, “Development of Photo-Curable Pressure Sensitive Adhesives with UV Cationic Curing of Epoxy Resins,” *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 169–172, 1999.
- [197] B. Golaz, V. Michaud, and J.-A. E. Månson, “Photo-polymerized epoxy primer for adhesion improvement at thermoplastics/metallic wires interfaces,” *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 48, pp. 171–180, May 2013.
- [198] M. Sangermano, F. Sordo, A. Chiolerio, and Y. Yagci, “One-pot photoinduced synthesis of conductive polythiophene-epoxy network films,” *Polymer*, vol. 54, no. 8, pp. 2077–2080, Apr. 2013.
- [199] C.-H. Park, S.-W. Lee, J.-W. Park, and H.-J. Kim, “Preparation and characterization of dual curable adhesives containing epoxy and acrylate functionalities,” *React. Funct. Polym.*, vol. 73, no. 4, pp. 641–646, Apr. 2013.
- [200] W. L. Zhang *et al.*, “UV-Radiation Curing Process of Cationic Epoxy Adhesive Materials,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 983, pp. 222–225, Jun. 2014.

- [201] A. Al Mousawi *et al.*, “Azahelicenes as visible light photoinitiators for cationic and radical polymerization: Preparation of photoluminescent polymers and use in high performance LED projector 3D printing resins,” *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 55, no. 7, pp. 1189–1199, Apr. 2017.
- [202] D. S. Branciforti *et al.*, “Visible light 3D printing with epoxidized vegetable oils,” *Addit. Manuf.*, vol. 25, pp. 317–324, Jan. 2019.
- [203] M. Abdallah *et al.*, “Development of new high-performance visible light photoinitiators based on carbazole scaffold and their applications in 3d printing and photocomposite synthesis,” *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 57, no. 20, pp. 2081–2092, Oct. 2019.
- [204] E. Hola *et al.*, “New, highly versatile bimolecular photoinitiating systems for free-radical, cationic and thiol–ene photopolymerization processes under low light intensity UV and visible LEDs for 3D printing application,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 13, pp. 7509–7522, 2020.
- [205] C. Dall’Argine, A. Hochwallner, N. Klikovits, R. Liska, J. Stampf, and M. Sangermano, “Hot-Lithography SLA-3D Printing of Epoxy Resin,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 305, no. 10, p. 2000325, Oct. 2020.
- [206] M. Abdallah, A. Hijazi, F. Dumur, and J. Lalevée, “Coumarins as Powerful Photosensitizers for the Cationic Polymerization of Epoxy-Silicones under Near-UV and Visible Light and Applications for 3D Printing Technology,” *Molecules*, vol. 25, no. 9, p. 2063, Apr. 2020.
- [207] M. Turani, A. Baggio, V. Casalegno, M. Salvo, and M. Sangermano, “An Epoxy Adhesive Crosslinked through Radical-Induced Cationic Frontal Polymerization,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 306, no. 12, p. 2100495, Dec. 2021.
- [208] G. Verma, “Photoreduction of Benzophenone in Green Chemistry Using an Alternate Solvent Ethyl Alcohol,” *Chem. Sci. J.*, vol. 08, no. 03, 2017.
- [209] B. Muralidhara, S. P. Kumaresh Babu, and B. Suresha, “Utilizing vacuum bagging process to prepare carbon fiber/epoxy composites with improved mechanical properties,” *Mater. Today Proc.*, vol. 27, pp. 2022–2028, 2020.

- [210] S. Kumar Panigrahi and A. Kumar Mishra, “Inner filter effect in fluorescence spectroscopy: As a problem and as a solution,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 41, p. 100318, Dec. 2019.
- [211] A. Krauklis and A. Echtermeyer, “Mechanism of Yellowing: Carbonyl Formation during Hygrothermal Aging in a Common Amine Epoxy,” *Polymers*, vol. 10, no. 9, p. 1017, Sep. 2018.
- [212] I. E. Dell’Erba and R. J. J. Williams, “Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino)pyridine,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 351–359, Mar. 2006.
- [213] Z. Han, S. Jeong, J. Noh, and D. Oh, “Comparative Study of Glass Fiber Content Measurement Methods for Inspecting Fabrication Quality of Composite Ship Structures,” *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 15, p. 5130, Jul. 2020.
- [214] A. Di Pietro and P. Compston, “Resin hardness and interlaminar shear strength of a glass-fibre/vinylester composite cured with high intensity ultraviolet (UV) light,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 15, pp. 4188–4190, Aug. 2009.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini İstanbul-Tuzla’da tamamladı. 2009 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Polimer Mühendisliği Bölümü’nden 2014 yılında fakülte birincisi olarak mezun oldu. 2016 yılında Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı’ndan yüksek lisans derecesini aldı. Yüksek lisans tezi “TÜBİTAK 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı” tarafından desteklenmiştir. 2014-2018 yılları arasında özel sektör firmalarında çeşitli pozisyonlarda görev aldıktan sonra 2018 yılından itibaren Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Ayrıca doktora çalışmaları “TÜBİTAK 2211-A Yurt İçi Genel Doktora Burs Programı” tarafından desteklenmiştir.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

120M880 kodlu ve “Görünür bölge ışınları ile hızlı kürlenene epoksi matrisli elyaf takviyeli kompozitlerin geliştirilmesi” isimli TÜBİTAK 1002 projesi 15 Ocak 2021 – 15 Ocak 2022 tarihleri arasında yürütülmüş ve başarıyla sonuçlandırılmıştır. (Yürütücü: M. Atilla Taşdelen, Araştırmacı: Cenk Kurtuluş)

C. Kurtulus, M. A. Tasdelen, “Development of glass fiber reinforced epoxy matrix composites by visible light-induced polymerization,” *5. Uluslararası Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu*, İzmir, 2021.

C. Kurtuluş, “Epoksi reçinelerin fotopolimerizasyon ile kürlenmesi ve kompozitlerde kullanımı,” *Putech & Composites*, vol. 49, pp. 10-22, 2020.

DİĞER YAYIN VE ESERLER

C. Kurtulus, M. Kuyumcu, M. Ciftci, and M. A. Tasdelen, “Influence of POSS nanoparticles on the microstructure and mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy hybrid composites,” *Polym. Compos.*, p. pc.26116, May 2021.

C. Kurtulus, M. Kuyumcu and M. A. Tasdelen, “Improvement of continuous fiber reinforced epoxy based composites with nanocellulose,” *5. Uluslararası Polimerik Kompozitler Sempozyumu ve Çalıştayları*, İzmir, 2017.

C. Kurtulus, M. A. Tasdelen, “POSS nanodolgununun DGEBA esaslı epoksi reçinenin mekanik ve ısı özelliklerine etkisi,” *1. Uluslararası Mühendislik Teknolojileri ve Uygulamalı Bilimler Konferansı*, Afyon, 2016.

C. Kurtulus, M. A. Tasdelen, S. Oran, “Polimerik malzemelerin özelliklerinin nanodolguyla iyileştirilmesi,” *Putech & Composites*, vol. 22, pp. 32-46, 2015.

C. Kurtulus, M. A. Tasdelen, S. Oran, “Atık lastiklerden elde edilen kompozitlerin ses bariyeri olarak kullanılması,” *Turkchem*, vol. 44, pp. 12-18, 2015.