



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ



**ELEKTROSPUN PAN NANOFİBER VE GRAFEN OKSİT İLE
TAKVİYE EDİLMİŞ POLİMER KOMPOZİT TABAKALARIN
MEKANİK PERFORMANSININ BELİRLENMESİ**

Mustafa Sevban AKKAYA

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ELEKTROSPUN PAN NANOFİBER VE GRAFEN OKSİT
İLE TAKVİYE EDİLMİŞ POLİMER KOMPOZİT TABAKALARIN
MEKANİK PERFORMANSININ BELİRLENMESİ**

Mustafa Sevban AKKAYA

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 01/07/2019

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Volkan ESKİZEYBEK

ÇANAKKALE

Mustafa Sevban AKKAYA tarafından Dr. Öğr. Üyesi Volkan ESKİZEYBEK yönetiminde hazırlanan ve **01/07/2019** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Elektrospun PAN Nanofiber ve Grafen Oksit ile Takviye Edilmiş Polimer Kompozit Tabakaların Mekanik Performansının Belirlenmesi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Dr. Öğr. Üyesi Salih Hakan YETGİN

Başkan

Dr. Öğr. Üyesi Volkan ESKİZEYBEK

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Mustafa Sevban AKKAYA

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamda rehberliğinden, sabrından ve bana aşladığı şevkinden dolayı danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Volkan ESKİZEYBEK'e teşekkür eder, öğrencisi olmaktan dolayı duyduğum mutluluğu ifade etmek isterim,

Polimer kompozit tabakaların mekanik performansını belirlemek için yaptığım analizlerde yardımcı ve desteğinden dolayı Sayın Prof. Dr. Ahmet AVCI'ya,

Elektrospun ile PAN üretimi sırasında cihaz kullanımını ve manevi desteklerinden dolayı Arş. Gör. Caner TATAR'a,

Çalışma süresince yardım ve fikirleri için değerli arkadaşlarım Öğr. Gör. Osman Fatih DAMNALI ve Mustafa Kemal EREN'e,

Hayatımın her aşaması boyunca bana destek olan annem Fatma AKKAYA, babam Ramadan AKKAYA ve kardeşim Şeymanur AKKAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Mustafa Sevban AKKAYA
Çanakkale, Temmuz 2019

SİMGELER VE KISALTMALAR

KNT	Karbon nanotüp
GR	Grafen
KNT	Karbon nanotüp
GO	Grafen oksit
0D	Sıfır boyutlu
1D	Bir boyutlu
2D	İki boyutlu
3D	Üç boyutlu
PAN	Poliakrilonitril
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
DMA	Dinamik mekanik analiz
DMF	Dimetil formamid
PAN	Poliakrilonitril
FTK	Fiber takviyeli kompozit
FTTK	Fiber takviyeli tabakalı kompozit
rpm	Dev/dk
g	Gram
mg	Miligram
mL	Mililitre
MPa	Megapaskal
GPa	Gigapaskal
Pa	Paskal
π	Pi
°C	Santigrat derece
%	Yüzde oranı
σ	Gerilme
σ_{max}	Maksimum gerilme
P	Numuneye uygulanan yük
P_{max}	Numunenin taşıyabildiği maksimum yük
A	Kesit alanı
N	Newton

δ	Deformasyon
$\Delta\sigma$	İki gerilme arasında fark
$\Delta\varepsilon$	Şekil değiştirme arasındaki fark



ÖZET

ELEKTROSPUN PAN NANOFİBER VE GRAFEN OKSİT İLE TAKVİYE EDİLMİŞ POLİMER KOMPOZİT TABAKALARIN MEKANİK PERFORMANSININ BELİRLENMESİ

Mustafa Sevban AKKAYA

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Volkan ESKİZEYBEK

01/07/2019, 68

Havacılık uygulamalarında giderek artan kullanım alanına sahip olan fiber takviyeli kompozitler (FTK) üretim hatalarından, artık gerilmelerden veya statik/dinamik yüklemelerden dolayı hasara uğramaktadır. Bu hasarlar özellikle düzlem dışı yüklemeler ve yükler sonucunda tabakalar arası matrisçe zengin bölgede oluşan delaminasyon hasarlarıdır ve delaminasyon servis ömrü sırasında FTK'in yapısal dayanımını azaltarak kalıcı hasara neden olmaktadır.

Bu motivasyondan yola çıkılarak çalışma ile havacılık uygulamalarında kullanılmak üzere karbon fiber/epoksi polimer kompozitinin tabakalar arası dayanımını arttırmak amaçlanmıştır. Bunun için PAN (Poliakrilonitril) nanofiber ve grafen oksit (GO) film hibrit tabaka ile takviye edilmiş yeni bir kompozitin geliştirilerek, bu ürünün mekanik performansı incelenmiştir.

Bu çalışmada öncelikle PAN esaslı nanofiberlerin sentezi elektro eğirme tekniğiyle gerçekleştirilmiştir. Ardından PAN nanofiberler üzerine grafit tozundan kimyasal yöntemler yardımı ile üretilen GO farklı kalınlıklarda olacak şekilde (6,5-13,3-26,6 µm) film şeklinde biriktirilmiş ve sürekli hibrit bir tabaka elde edilmiştir. Daha sonra hibrit tabaka, tabakalı karbon epoksi kompozitinin reçinece zengin kısmına takviye olarak ilave edilerek ileri kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Tabaklar arasına yerleştirilen farklı kalınlıklardaki PAN/GO hibrit tabakasının kompozitin mekanik özelliklerine etkisinin belirlenmesi için eğme, kesme, mod II ve dinamik mekanik analiz testleri uygulanmıştır.

Hibrit tabaka ile takviye edilen kompozit numunelerin eğilme deneyi sonuçlarına göre yalnızca PAN nanofiber ile takviye edilmiş kompozite göre tüm numunelerde artan

GO film kalınlığı ile birlikte eğilme dayanımı azalmıştır. Kısa kesme kuvveti sonuçlarına göre PAN nanofiber takviyeli kompozitlere göre % 9 luk artış elde edilmiştir. Üretilen kompozit malzemelerin mod II tabakalar arası kırılma tokluğu değerleri referans kompozite göre % 56'ya varan düşüşler göstermiştir. Dinamik mekanik analiz sonuçlarına göre en yüksek depolama modülü değerlerinin oda sıcaklığında en düşük kalınlıktaki GO filmi içeren numuneler için 1.8 GPa seviyelerinde olduğu ölçülmüştür. Taramalı elektron mikroskopu analizleri sonucunda PAN nanofiber ve GO film arasında gelişen çatlakların yapısal bir kusur gibi davranan çatlak başlangıçlarına neden olduğu, bununla birlikte yüzeyler arası fiziksel uyumsuzluğun ve bu yüzeyler arasındaki yapışma probleminin üretilen ileri kompozitlerin performansını olumsuz etkilediği sonucuna varılmıştır.

Anahtar sözcükler: Grafen Oksit, PAN, Elektropsun, Hibrit Kompozit, Vakum İnfüzyon, Mekanik Özellikler

ABSTRACT

DETERMINATION OF MECHANICAL PERFORMANCE OF ELECTROSPUN PAN NANOFIBER AND GRAPHEN OXIDE REINFORCED POLYMER COMPOSITE PLATES

Mustafa Sevban AKKAYA

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Bioengineering and Materials Engineering

Advisor: Asst. Prof. Volkan ESKİZEYBEK

01/07/2019, 68

Fiber Reinforced Composites (FTK), which are increasingly used in aerospace applications, are damaged by manufacturing failures, residual stresses, or static/dynamic loading. These damages are delamination damages that occur in the matrix rich region between layers, especially as a result of off-plane loads and loads, resulting in permanent damage by reducing the structural strength of the FTK during the delamination service life.

Based on this motivation, the study aims to increase the inter-layer resistance of carbon fiber/epoxy polymer composite for use in aerospace applications. For this, the mechanical performance of this product was studied by developing a new composite reinforced with PAN (polyacrylonitrile) nanofiber and graphene oxide (GO) film hybrid layer.

In this study, the synthesis of PAN-based nanofibers was performed by electro spinning technique. Then pan nanofibers are produced with the help of chemical methods from graphite powder so that the GO is of different thicknesses (6,5-13,3-26,6 μm) were deposited in film form and a continuous hybrid layer was obtained. Later, the hybrid layer was added as reinforcement to the resin-rich part of the stratified carbon epoxy composite and advanced composite production was carried out. Bending, cutting, mode II and dynamic mechanical analysis tests were applied to determine the effect of the pan/GO hybrid layer of different thickness placed between plates on the mechanical properties of the composite.

According to the results of the bending experiment of composite samples reinforced with hybrid layer, bending resistance was reduced with increased GO film thickness in all

samples compared to composite reinforced with PAN nanofiber only. Short shear force results showed a 9 % increase in PAN nanofiber reinforced composites. The mode II inter-layer fracture toughness values of the composite materials produced showed declines of up to 56 % compared to the reference composite. According to the results of dynamic mechanical analysis, the highest storage module values were measured at 1.8 GPa levels for samples containing the lowest thickness GO film at room temperature. Scanning electron microscopy Analyses concluded that cracks developing between PAN nanofiber and GO film cause crack onset acting as a structural defect, however, physical mismatch between surfaces and the adhesion problem between these surfaces negatively affect the performance of the Advanced Composites produced.

Anahtar sözcükler: Graphene Oxide, PAN, Elektro-spinning, Hybrid Composite, Vacuum infusion, Mechanical Properties

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
2.1. Grafen.....	5
2.1.1. Grafen Oksit Üretim Yöntemleri.....	7
2.1.1.1. Modifiye Edilmiş Hummers Yöntemi.....	8
2.2. Elektrospun Termoplastik Nanofiber Üretilmesi	9
2.3. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri	11
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
3.1. Modifiye Hummers Yöntemi ile Grafen Oksit Üretim Prosesi	15
3.2. PAN Nanofiber Üretimi	17
3.3. PAN Nanofibere Grafen Oksitin Entegre Edilmesi	19
3.4. Karbon/Epoksi İleri Kompoziti Üretilmesi	22
3.5. Malzeme Karakterizasyonu.....	26
3.5.1. Mikroskopik Karakterizasyon	26
3.5.1.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	26
3.5.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	26
3.5.2. Isıl Karakterizasyon-Termogravimetrik (TGA) Analiz.....	27
3.5.3. Mekanik Karakterizasyon.....	27
3.5.3.1. Hibrit Karbon Kumaşların İslanabilirlik Davranışı	27
3.5.3.2. PAN Nanofiberlerin Çekme Karakterizasyonu.....	28
3.5.3.3. Eğilme Testi	29
3.5.3.4. Kesme Testi.....	31

3.5.3.5. Mod II Testi	31
3.5.3.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Testi.....	34
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	35
4.1. GO Tabakalarının Morfolojik Karakterizasyonu	36
4.2. PAN Nanofiber Karakterizasyonu	38
4.3. Hibrit Karbon Kumaşların İslanabilirlik Davranışı.....	40
4.4. GO Entegre Edilmiş PAN Nanofiberlerin Morfolojik Özellikleri İncelenmesi.....	42
4.5. Hibrit Kompozit Morfolojik Özellikleri İncelenmesi	44
4.6. Nanofiber ile Takviye Edilmiş Kompozit Mekanik Özellikleri.....	49
4.6.1. Eğilme Testi Sonuçları	49
4.6.2. Kesme Testi Sonuçları.....	51
4.6.3. Mod II Testi Sonuçları.....	53
4.6.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Sonuçları.....	55
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Şematik olarak grafen yapısı (Johannsen ve ark., 2015)	5
Şekil 2.2. Grafen ve türevleri (Lloyd-Hughes ve Jeon, 2012).....	6
Şekil 2.3. Hummers yöntemi şematik gösterimi (Marcano D.C. ve ark. 2010)	8
Şekil 3.1. Tabakalı ileri kompozit malzeme üretimi ve mekanik performansının tespiti için uygulanan temel yaklaşımlar	13
Şekil 3.2. Hummers yöntemi ile GO üretim prosesi.....	16
Şekil 3.3. Elektro eğirme ile PAN nanofiber üretim prosesi şematik gösterimi.....	18
Şekil 3.4. Elektro eğirme ile PAN nanofiber üretimi	18
Şekil 3.5. PAN nanofibere GO ilavesi a-) PAN0.5GO b-) PAN1GO c-) PAN2GO.....	19
Şekil 3.6. a-) Karbon fiber ve PAN tabakası b-) PAN tabakaya GO ilavesi c-) Üretilmiş tabaka görüntüsü	20
Şekil 3.7. Saf PAN nanofibere GO ilave edilmesi prosesi	21
Şekil 3.8. Vakum destekli reçine transfer prosesi (VARTM) şematik (Khattab, 2005).....	22
Şekil 3.9. 11 adet karbon fiber kumaş infüzyonu şematik.....	23
Şekil 3.10. Rulolama işlemi şematik görüntüsü	24
Şekil 3.11. Nanofiber takviyeli tabakalama işlemi şematik.....	24
Şekil 3.12. Vakum destekli reçine infüzyon prosesi düzeneği ve infüzyon sırasında alınan görüntüsü.....	25
Şekil 3.13. ASTM D7264/D/7264M-07 standartına göre şematik eğilme numune boyutları ve nanofiber takviyeli kompozitin eğilme testine tabi tutulması görüntüsü	29
Şekil 3.14. Eğilme test düzeneği şematik görüntüsü	30
Şekil 3.15. ASTM D 2344/D 2344M standartına göre şematik kesme numune boyutları kesme testi görüntüsü.....	31
Şekil 3.16. Hibrit kompozit mod II testi sırasında alınan görüntüsü	33
Şekil 3.17. Dinamik Mekanik Analiz numune ebatları ve DMA test düzeneği görüntüsü .	34
Şekil 4.1. a-) Üretilen GO tabakalarının AFM görüntüsü b-) GO tabakalarının renklendirilmiş görüntüsü c-) GO tabakalarına ait AFM de ölçülen yükseklik profili.....	36
Şekil 4.2. Üretilen GO tabakalarının tarama elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri.....	37
Şekil 4.3. a-) Elektro eğirme işlemi ile üretilen PAN nanofiber SEM görüntüsü b-) Saf PAN ve GO entegre edilmiş PAN termogravimetrik analiz sonucu c-) Saf PAN nanofiber çekme modülü ve çekme mukavemeti grafiği d-) Saf PAN ve GO entegre edilmiş PAN DTA grafiği	38
Şekil 4.4. Çeşitli yüzeylerin epoksi ile gösterdiği temas süresi dijital fotoğrafları	42
Şekil 4.5. a-) PAN Nanofiber SEM görüntüsü b-) PAN1GO numunesi PAN tabakası ve ilave edilen GO tabakası SEM görüntüsü c-) PAN2GO numunesi PAN tabakası ve ilave edilen GO tabakası SEM görüntüsü	43
Şekil 4.6. Hibrit kompozit PAN0.5GO numunesi SEM görüntüleri	45
Şekil 4.7. Hibrit kompozit PAN1GO numunesi SEM görüntüleri	47
Şekil 4.8. Hibrit kompozit PAN2GO numunesi SEM görüntüleri	48
Şekil 4.9. Hibrit kompozit a-) PAN0.5GO b-) PAN1GO ve c-) PAN2GO numuneleri GO tabakası kalınlık karşılaştırması SEM görüntüleri	49
Şekil 4.10. Kompozit numunelerin eğme dayanımları	50
Şekil 4.11. Kompozit numunelerin eğilme elastisite modülleri.....	51
Şekil 4.12. Kompozit numunelerin kesme kuvveti grafikleri.....	52
Şekil 4.13. Kompozit numunelerin G_{IC} grafikleri	54
Şekil 4.14. PAN0.5GO DMA Sonucu	56

Şekil 4.15. PAN1GO DMA Sonucu	57
Şekil 4.16. PAN2GO DMA Sonucu	58
Şekil 4.17. PAN0.5GO, PAN1GO, PAN2GO DMA Sonucu Karşılaştırması	59



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. Farklı yüzeylere epoksi ile uygulanan temas açısı ve ıslanabilirlik testi kontak açısı ölçümü sonuçları.....	40
---	----



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Karbon fiber takviyeli polimerler günümüzde yüksek spesifik dayanımları nedeniyle otomotiv, havacılık, deniz, yol taşıtları ve inşaat mühendisliği ürünlerinde yapısal malzemeler olarak kullanılmaktadır. Tabakalı kompozit malzemeler, fiber katmanlarının doğru reçineler ile birleştirilmesiyle malzemenin bütün olarak yüksek dayanım özelliği göstermesi için tasarlanırlar. Fakat, en büyük dezavantajları fiber yönündeki yüksek dayanımın aksine fiberlere dik yönde aynı performansı gösterememeleridir (Eskizeybek ve ark., 2017). Bunun nedeni fibere dik yönlerde takviyenin olmayışıdır. Bundan dolayı, kompozit malzemeler için matrisin zengin olduğu ara yüzeyler “aşıl tendonu” olup, fiber yönüne dik yönlerde kuvvet söz konusu olduğunda kolaylıkla tabakalar arası ayrılmalar olabilir. Tabakalar arası matrisçe zengin bölgenin tokluğunun artırılması için önerilen geleneksel çözümlerin başında termoplastik ilavelerin kullanımı ve kalınlık yönünde dikme gelmektedir (Eskizeybek ve ark., 2014). Bu yöntemler zaten kendi sınırlarına ulaşmış olmakla birlikte yüksek maliyet veya uyarlanmış üretim süreçlerine olan ihtiyaç gibi önemli dezavantajlara sahiptir.

Nano boyutlu parçacıklar ile matris sertleştirilmesi, elyaf yüzeyinin kimyasal ve fiziksel süreçlerle modifikasyonu, matris sertleştirilmesi gibi kırılma tokluğunu ve delaminasyon direncini arttırmak için yapılan çok sayıda araştırma ile çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Son zamanlarda ise tabakalar arası bölgeye yüksek mekanik özelliklere sahip nanoparçacıkların ilave edilmesi ile tokluk iyileştirilmeye çalışılmıştır. Nanoparçacıkların kullanımı ile tokluk artışı elde edilse de nanoparçacıkların artan takviye oranı ile birlikte kümelenmeye karşı gösterdiği eğilim ve reçinenin viskozitesini arttırması gibi dezavantajlar ortaya çıkmıştır (Eskizeybek ve ark., 2017). Bununla birlikte bu prosesler nano takviyenin performansı, nano takviyenin dağılma zorluğu veya istenilen şekilde dağıtılamaması, zayıf bağlanma ve ara yüzeylerde yetersiz yük aktarım özellikleri gibi çeşitli parametreler tarafından yönetilmektedir.

Alternatif olarak, komşu katlar arasındaki reçine bakımından zengin ara katmana nano boyutlu termoplastik fiberlerin ilave edilmesi ileri kompozit malzemelerin düzlem dışı özelliklerini geliştirmek için pratik bir yol olabilir. Bu nanofiber tabakalar, yüksek hacimsel oran, esneklik ve polimer ile karşılaştırıldığında daha iyi mekanik performans için geniş bir yüzey alanı sunar. Dahası, termoplastik nanofiber tabakalar, kompozit laminatların üretimi sırasında reçine akışı üzerinde daha az etkiye sahiptir. Çünkü

dispersiyon ihtiyacı olmaksızın kolayca reçine tarafından ıslanabilir. Nanofiber tabakalarının kullanılmasının ana avantajı, matris açısından zengin bölgenin mekanik performansını iyileştirerek yardımcı tabakalar arasındaki yük aktarımı kabiliyetini arttırmasıdır. Nanofiberlerin kompozit yapılarda kullanımı delaminasyon direncini (Kim ve Reneker, 1999), mod I ve mod II tabakalar arası kırılma tokluğunu (Li ve ark., 2008; Hamer ve ark., 2011) arttırmaktadır.

Tabakalı kompozitlerde tabakalar arası bölgenin takviye edilmesi için film şeklindeki karbon nanoyapıların takviye elemanı olarak kullanılması umut verici bir strateji haline gelmektedir (Eskizeybek ve ark., 2018b). Karbon nanofilm tabakalar arasına kolayca yerleştirilebilir. Kompozitlerin ara yüzeyinde kullanılan karbon tabanlı filmler, nano boyutlu diğer takviyelerden farklı olarak reçinenin viskozitesini etkilememektedir. Ayrıca sürekli takviye oldukları için dağılım problemleri bulunmamaktadır (Eskizeybek ve ark., 2018a). Karbon filmlerin kompozit yapılarda kullanımı hasar toleransını, delaminasyon direncini, mod I ve mod II tabakalar arası kırılma tokluğunu ve yorulma direncini arttırmaktadır (Eskizeybek ve ark., 2014).

Karbon filmler ile kompozit malzemenin mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerini iyileştirmenin yanında aynı zamanda malzemeye fonksiyonellik kazandırmanın yollarını aranmaktadır (Chen ve ark., 2015). Karbon nanotüp (1-boyutlu), grafen tabakalar (2-boyutlu) nanoparçacıklar etkin yüzey alanları ve yüksek mekanik özellikleri nedeniyle fiber matris ara yüzeyinde meydana gelen eğilme veya kayma gerilmeleri ile ortaya çıkan mikro çatlakların ilerleyişini önleyerek veya yönlerini değiştirerek kırılma tokluğunu artırıcı yönde katkı sağlamaktadır (Zhang ve ark., 2012).

Elektro eğirme yöntemi, farklı nanoyapıların fiber içerisine ilavesine izin verirken, nanometreden mikrometreye kadar değişen fiber çapına sahip nanofiber tabakaların imalatına imkan sağlar (Yeo ve ark., 2006). Elektro eğirme yöntemi ile üretilen fiberler, yüksek özgül mukavemet, esneklik, direnç ve en,boy oranı ile birlikte önemli bir enerji emilimi potansiyeline sahiptir.

Daelemans (2016) mod II çatlak ilerlemesi esnasında kırılma tokluğunu iyileştiren mekanizmalarını belirlemek için yönlendirilmiş nanofiber yapıları tabaka kompozitlerde tabakalar arası bölgeye yerleştirerek mekanik performansını incelemiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda farklı mikro mekanik tokluk artırıcı mekanizmaların, nanofiber oryantasyonuna bağlı olarak kırılma tokluğuna katkıda bulunduğu ortaya koyulmuştur. Saghafi ve arkadaşları (2014), elektrospin yöntemi ile ürettikleri Naylon 6,6 ve polikaprolakton (PCL) nanofiber tabakaları tek yönlü cam fiber/epoksi kompozitlerde

tabakalar arası bölgeye ilave ederek mod I ve II enerji boşalma hızlarını (G_I ve G_{II}) % 21 ve % 56 olarak iyileştirdiklerini rapor etmişlerdir.

Kim ve Lee (2016) tabakalı karbon/polipropilen termoplastik prepregler içerisinde elektro eğirme yöntemi ile üretilmiş nanofiberler kullanmış ve tabakalar arası kayma dayanımında % 11 oranında artış belirlemişlerdir. Hamer ve ark. (2011) karbon / epoksi kompozit laminatlarda tabaklar arası takviye olarak Naylon 66 nanofiber tabakaları kullanmıştır. Ölçülen mod I kırılma tokluğunun değerleri, nanofiberler ile takviye edilmemiş referans numuneleri ile kıyaslandığında % 255-322 gibi yüksek bir seviyede arttığını ortaya koymuştur. Bununla birlikte, Palazzetti ve ark. (2012) benzer bir çalışma yapmış ve ilginç bir şekilde, karbon/epoksi kompozit laminatlarda ara boşluk olarak Naylon 66 nanofiber matın ilavesi, kırılma tokluğu G_{IC} ' yi yaklaşık % 5 arttırdığını belirtmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, polimer esaslı nanofiber tabakaların tabakalar arası kırılma enerjisinin ve mekanik performanslarının artırılmasına olan katkısının daha fazla araştırılması gerektiğini göstermektedir. Dahası, son çalışmalar elektro eğirme yöntemi ile üretilen nanofiberlerin dayanımını ve enerji emme kabiliyetini arttırmak için modifiye edilmiş nanofiber yapıların kullanımını incelemektedir (Yar A., 2017).

Grafen türevi nano yapıların fiber takviyeli kompozitlerde kullanılması ile elde edilebilecek mekanik performansların araştırılmasına yönelik bazı çalışmalar yürütülmektedir. Literatürde karbon fiber tabakalı kompozitlerin grafen türevleri ile takviye edilmesine yönelik yalnızca birkaç çalışma mevcuttur. GO film halinde kullanılması ile ilgili yakın çalışmalar olsa da sürekli film olarak PAN nanofiber üzerinde entegrasyonu ile ilgili çalışmamız literatürde ilki temsil etmektedir.

Bu çalışmada, GO film kaplanmış poliakrilonitril (PAN) nanofiberlerin karbon/epoksi kompozitlerde tabakalar arası bölgede takviye olarak kullanılması ile eğilme, kesme, mod II kırılma tokluğu ve dinamik mekanik özelliklere etki eden farklı boyutlu mekanik mekanizmalarının ortaya çıkarılması hedeflenmiştir. Buna ek olarak, elektro eğirme ve vakum destekli reçine transfer metodu (VARTM) gibi düşük maliyetli ve ölçeklenebilir proseslerin, seçici olarak güçlendirilmiş melez kompozitlerin hazırlanması için uygulanabilirliği belirlenmiştir.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

En az iki farklı malzemenin makro boyutlarda birleşerek oluşturduğu yeni malzemeye kompozit malzeme denir. Kompozit malzeme üretiminin amacı, tek başına uygun olmayan ve birbiri içerisinde çözelti oluşturmayan malzemeleri kullanım amaçlarına uygun özellikleri verebilecek performansa getirmek için dayanım, hafiflik, esneklik vb. yeni özellikler katmaktır. Kompozit malzemeler reçine ve takviye bileşenlerinden oluşmaktadır. Kompozitler temel olarak birleştirici görevi gören reçine içine gömülmüş sürekli veya kırılmış elyaflardan oluşur. Bu yapılar birbirleri içinde çözülmezler veya karışmazlar. Kompozit malzemelerde elyaf sertlik, sağlamlık gibi yapısal özellikleri, plastik reçine malzemesi ise elyafın yapısal bütünlüğünün oluşturulması için birbirine bağlanması, yükün elyaf arasında dağılmasını ve elyafın kimyasal etkilerden ve atmosfer şartlarından korunmasını sağlamaktadır.

Fiber takviyeli kompozitlerde statik, darbe ve yorulma yüklerinin etkisiyle tabaka ayrılması, burkulma, tabakalar arası gerilme konsantrasyonu ve buna benzer hasar oluşumları meydana gelmektedir. Bu hasarlar servis sırasında fiber takviyeli kompozitlerin mekanik performanslarını önemli bir şekilde etkilemekte ve yapısal dayanımını azaltmaktadır. Tabakalar arası matrisçe zengin bölgenin tokluğunun artırılması için önerilen geleneksel çözümlerin başında kauçuk/termoplastik ilavelerin kullanımı ve kalınlık yönünde dikme (stiching) gelmektedir. Bu yöntemler zaten kendi sınırlarına ulaşmış, yüksek maliyet veya uyarlanmış üretim süreçlerine olan ihtiyaç gibi önemli dezavantajlara sahiptir. Son zamanlarda ise tabakalı kompozitlerde tabakalar arası bölgeye yüksek mekanik özelliklere sahip nanoparçacıkların ilave edilmesi ile tokluk iyileştirilmeye çalışılmıştır. Nanoparçacıkların kullanımı ile tokluk artışı elde edilse de nanoparçacıkların artan takviye oranı ile birlikte kümelenmeye karşı gösterdiği eğilim ve reçinenin viskozitesini artırması gibi dezavantajlar ortaya çıkmıştır. Fiber takviyeli kompozitlerin nano yapılardan oluşan sürekli filmler ile takviye edilmesi, tabakalar arası bölgenin mikro ölçekte güçlendirilmesi için umut verici bir strateji haline gelmektedir. Karbon tabanlı filmler kompozit yapıyı oluşturan tabakalar arasına kolayca yerleştirilebilir veya doğrudan fiber veya prepreg yüzeylerinde üretilebilir. Karbon nanotüp ve grafenin nano boyutta olması, yüksek yüzey alanına sahip olmalarına ve tabakalar arası bölgede oldukça ince bir takviye meydana getirmelerine imkan vermekte ve fiber takviyeli kompozitlere uygulanabilirliğin önemli derecede artmasını sağlamaktadır. Kompozitlerin ara-yüzeyinde

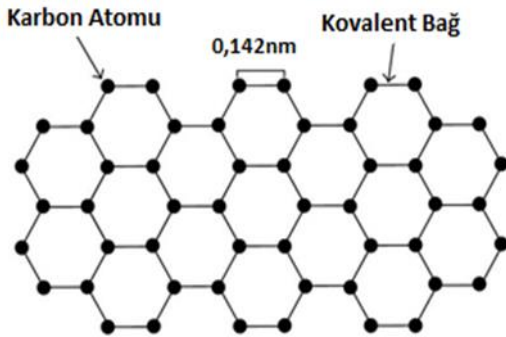
kullanılan karbon nanotüp ve grafen filmler, nano boyutlu diğer takviyelerden farklı olarak reçinenin viskozitesini etkilememektedir. Ayrıca sürekli takviye oldukları için dağılım problemleri bulunmamaktadır. Karbon tabanlı kompozit yapılarda kullanımı hasar toleransını, delaminasyon direncini, Mod I ve Mod II tabakalar arası kırılma tokluğunu ve yorulma direncini artırmaktadır. İlâveten, kompozit yapılar arasına yerleştirilen karbon tabanlı filmler kompozit yapıların kalınlık yönünde iletkenliklerini artırarak yıldırım düşmesi veya elektromanyetik dalga absorpsiyonu gibi ilave fonksiyonel özellikler kazandırmaktadır.

Karbon nanoyapılar (karbon nanotüp, grafen, grafen oksit) ile kaplanmış fiberler kullanılarak üretilen polimer kompozitlerin özellikle fiber/matriks ara yüzeyinin mekanik performansını iyileştirdiği yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuştur (Eskizeybek ve ark., 2017). Bunlara ilâveten, yüksek fiziksel özellikler sergileyen (elektriksel ve ısıl iletkenlik gibi) nanoyapıların fiber yüzeylerindeki varlığı polimer kompozitlerin ısıl ve elektriksel iletkenliklerini iyileştirmekle birlikte kompozitlere fonksiyonellik de kazandırmaktadır.

2.1. Grafen

2010 yılında grafen hakkındaki dünyada ses getiren çalışmaları dolayısıyla nobel fizik ödülünün Hollandalı Geim ve Rus Novoselov'a verilmesiyle mucize malzeme olarak anılan grafen bilim dünyasının ilgisini bir anda üzerine çekmeyi başardı.

Grafen, tabakalı halde grafit yapısını oluşturan tek karbon atom inceliğinden dolayı iki boyutlu kabul edilen, birbirine kovalent bağ ile ilişkili karbon atomlarının bal peteği örgüsü ile mükemmel şekilde dizilmesiyle oluşan ve üstün özelliklere sahip nano malzeme olarak bilinmektedir (Esmaeili ve Entezari, 2014). Şekil 2.1. de şematik olarak grafen yapısı görülmektedir.

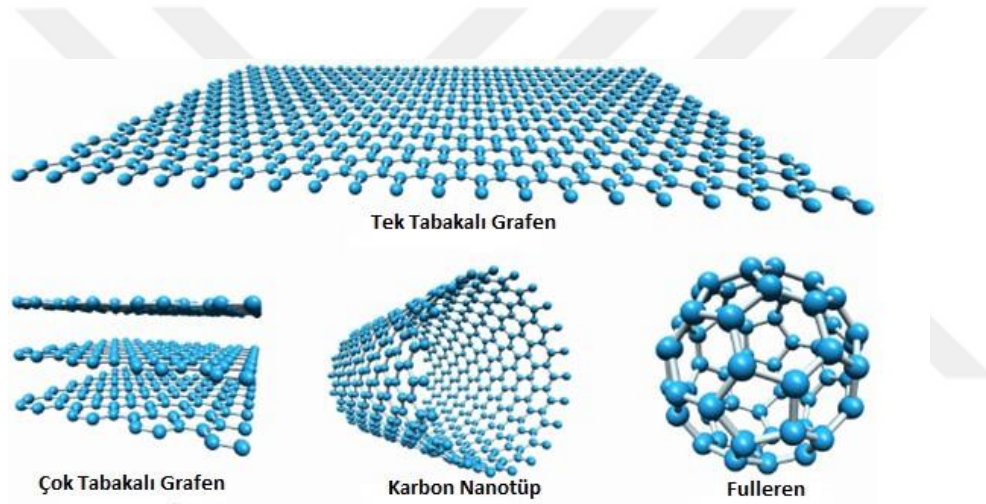


Şekil 2.1. Şematik olarak grafen yapısı (Johannsen ve ark., 2015)

Mekanik özellikler bakımından Grafenin yaklaşık olarak 1100 GPa elastisite modülüne, 130 GPa çekme dayanımına sahip olduğu tespit edilmiştir (Li ve ark., 2017).

Tek tabakalı grafenin tabakalar olarak üst üste gelmesi ile 3 boyutlu (3D) grafit halini, silindir şeklinde sarılması tek boyutlu (1D) KNT yi, top şeklinde sarılması ile sıfır boyutlu (0D) fullereni oluşturmaktadır (Şekil 2.2.).

Karbon atomları arasında 0.142 nm mesafe olan, aralarında π - π bağı bulunan yapısı bal peteği görünümünde olan grafen, üstün niteliklere sahip bir malzemedir. Bu özelliklerin başlıcaları mükemmel mekanik dayanım, termal ve kimyasal kararlılık ile birlikte yüksek iletkenlik olarak sıralanabilir. Grafenin üstün özellikleri sayesinde ilgi görmeye başladığı günden bu yana potansiyel uygulama olarak birçok alanda kullanılmaya başlamıştır (N.I. Zaabaa ve ark., 2017).



Şekil 2.2. Grafen ve türevleri (Lloyd-Hughes ve Jeon, 2012)

Grafitte karbon atomları, üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde, iki boyutlu düzlemde birbirine bağlıdır. Karbon atomlarının meydana getirdikleri düzlem içerisinde bağlar zayıftır. Geniş yüzey alanlarına sahip grafit tozlarının yükseltgenler ve oksidantlar ile ekzotermik reaksiyona girmesi, beklenmedik yüksek ısıların ortaya çıkması, zararlı gazların oluşması gibi tehlikeli işlemler içeren Hummers metodu modifiye olarak yapılan bazı işlemler ile güvenilir bir grafen oksit (GO) sentezi yöntemine dönüştürülebilmektedir (Hanifah M.F.R ve ark. 2015).

Grafen oksitin (GO) çeşitli çözücü sıvılarda kolaylıkla dağılım göstermesi, şeffaf olması, dielektrik özelliği, elektronik özelliklerinin ayarlanabilir olması ve mekanik özelliklerinin iyi olması sebebi ile kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Bunun

yanında hidrofilik özelliği olan GO'de sp^2 bağlarının bozulması sebebi ile elektriksel iletkenlik açısından yalıtkan hale gelmektedir (Marcano D.C. ve ark. 2010).

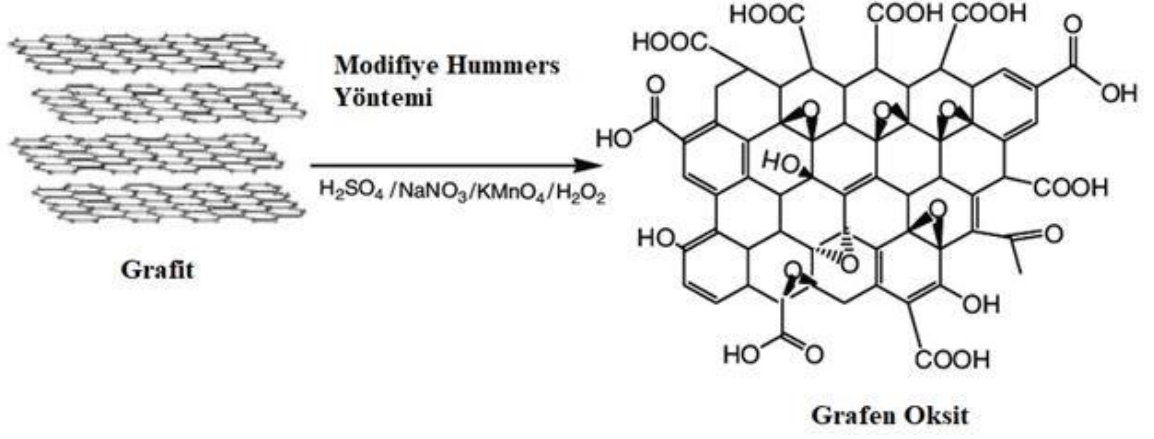
Grafenden grafen oksit eldesinde oksidasyon prosesi boyunca sp^3 bağları sert şekilde kesilir ve GO in elektriksel iletkenliği grafit ile karşılaştırıldığında ciddi oranda azalır. Elektriksel iletkenliğe benzer şekilde, GO in ısıl iletkenliği, fonksiyonel grup ve yapısal kusurlar nedeni ile grafenden daha düşüktür. Buradan fonksiyonel grubun, GO in elektriksel ve termal iletkenliğini etkileyebildiği sonucuna varılabilir. GO in yüzey alanı artışı ve oksijen fonksiyonel gruplar varlığı sebebi ile GO e özgü yüksek yüzey alanına ve belli düzeyde elektriksel iletkenliğe neden olur.

2.1.1. Grafen ve Grafen Oksit Üretim Yöntemleri

Nano boyutlarda grafen üretmek için birçok farklı yöntem bulunmaktadır (Shin ve ark., 2009). Bu yöntemlerden yaygın kullanılanları çok katmanlı grafit tabakalarının tek katmanlı hale getirilmesi olan eksfoliasyon metodu (Novoselov ve ark., 2004), kimyasal buhar depolama metodu (Reina ve ark., 2009), epitaksiyel yükseltme (Kosynkin ve ark., 2009) ve Modifiye Edilmiş Hummers Metodu ile grafen oksiti (GO) indirgeme (Park ve Ruoff, 2009) olarak sıralanabilir.

2.1.1.1. Modifiye Edilmiş Hummers Yöntemi

Grafenin aksine yapısında çeşitli oranlarda karbon, hidrojen ve oksijen içeren grafen oksit 19.yy ilk zamanlarından bu yana Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers yöntemleri ile üretilmektedir. Bu metodlar temel olarak asit ve okside edicilerle grafitin oksidasyonuna dayanır. Oksidasyon derecesi, grafit özelliği, reaksiyon koşulları ve kullanılan yöntemlere göre değişmektedir (Kim H. ve ark. 2010). Grafen oksit elde edilme yöntemlerinde zehirli kimyasallar kullanılmakta ve üretim sırasında insan sağlığına zararlı gazlar açığa çıkmaktadır. Hummers metodunda temel olarak grafit, potasyum permanganat ($KMnO_4$) gibi oksidasyonlaştırıcılar ile derişimi yüksek sülfirik asit (H_2SO_4) reaksiyona girmektedir (Marcano D.C. ve ark. 2010). Hummers yöntemi ile okside olmasından sonra oksijen ve su içeren aktif grup, fiziksel işlem ile tabakalar arasına sokularak etkileşim oluşturulur. Böylece tabakaların açılarak ayrılıp uzaklaşması sağlanır. Bunun sonucunda su sevmeyen özellik gösteren grafit, suya yatkın ve çeşitli sıvılarda dağılım özelliği gösteren grafen oksit'e dönüşmüş olur. Şekil 2.3. de Hummers yöntemi şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.3. Hummers yöntemi şematik gösterimi (Marcano D.C. ve ark. 2010)

2.2. Elektropsun Termoplastik Nanaofiber Üretilmesi

Son yıllarda çok sayıda endüstriyel ve araştırma uygulamalarında nanofiberler tanıtılmış ve geliştirilmiştir (Zucchelli ve ark., 2011). Elektro eğirme yani elektropsun (ES) yöntemi, fiber çapları mikrometreden milimetrelere değişen nanofibril ağlarının oluşturulmasına imkan sağlanmaktadır (Yeo ve ark., 2006). Polimer nanofiberlerin kullanıldığı yerlerin başında tabakalı kompozit malzemelerde delaminasyona karşı tabakalar arası takviye olarak kullanılması gelmektedir.

Kompozit malzemelerde delaminasyon, malzemenin servis ömrünü azaltan en önemli problem haline gelmiştir. Yüzeyin altında gelişir ve kompozitin kuvvet dayanımı ve rijitliği değişmemiş gibi görünmesine rağmen % 60 a varan oranlarda kayıp gerçekleşebilir (Minak G. ve ark., 2010).

Yıllar içinde kompozitlerin delaminasyon problemini çözme ve azaltmayı hedeflemede tabakalar arası bölgelerde polimerik nanofiberlerin nanometrelerce küçük çapları, nanometrelerce küçük porları ve yüksek hacimsel gözeneklilikleri sayesinde kullanılmasının en etkili teknik olduğu kanıtlanmıştır (Wong ve ark., 2008).

Polimer nanofiberlerin kompozitlerde takviye elemanı olarak kullanılmasının avantajları ise şunlardır;

İncelik ve hafiflik: Nanofiber matlar birkaç mikron inceliğinde ve metrekaşe başına birkaç gram hafifliğinde olabilir. Bu yüzden nihai ürünün ağırlığı ve kalınlığı ihmal edilebilir.

Porozite: Nanofiber matların yüksek gözenekliliği onların iki tabaka arasında hala sağlam bir bağ bulunuyorken reçinenin akışını oldukça kolaylaştırmasını sağlamaktadır.

Düşük hacim: Nanomatların porları tabakalar arasında reçine ile dolduğu zaman asıl nanofiber hacmi küçüktür.

Mekanik Özellikler: Nanofiberlerin mekanik performansları aynı hacimdeki birçok malzemeden daha yüksektir.

Son yıllarda özellikle nanofiber tabakalar 2 şekilde üretilmektedir. Nanofiberlerin ham kompozit üzerine direk elektropsunlanması ve nanofiberlerin öncelikle ham başka bir malzeme üzerine biriktirilmesi ve ardından kompozit malzemeye taşınması.

Her tekniğin kendine göre artı ve eksileri bulunmaktadır ve nihai üründe birçok şekilde önemli rol oynar. Nanofiberlerin ham kompozit üzerine doğrudan biriktirilmesi endüstriyel uygulama açısından avantajlar sunarak üreticilere elektro eğirme işlemini üretim hatlarına uygulamak, zaman kazandırmak ve maliyetleri düşürmek yönünden katkılar yapar. Diğer yandan nanofiberlerin ham bir malzeme üzerine örneğin metalik

olana biriktirmek kollektörün metalik doğası sebebi ile mühendislere nanofiberleri daha düşük elektrik alanı uygulayarak daha geniş çapta özelliklere sahip nanofiberleri elde etme olasılığı vermektedir. Alınacak nihai ürün performansı ile ilgili açık bir avantaj farkı ortaya koymamaktadır (Palezetti ve ark., 2017).

Elektro eğirme metodunun en önemli katkılarından birisi grafen ve türevleri vb. partiküllerin nanofiberin içerisine veya üzerine ilave edilerek farklı içeriklerle nano kompozit malzeme ile hibrit malzemeler üretilmesini sağlamaktır.



2.3. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri

Dünyada genel olarak malzeme teknolojileri havacılık ve uzay sektörlerine yönelik geliştirilen uygulamalar tarafından domine edilmektedir ve havacılık/uzay uygulamaları gelişmiş ülkelerde en fazla yatırımın yapıldığı alanların başında gelmektedir. Fiber takviyeli tabakalı kompozitler (FTTK) havacılık ve uzay uygulamalarında artan bir yoğunlukla kullanılmaktadır.

Fiber takviyeli tabakalı kompozitler, (FTTK) yüksek dayanım/ağırlık oranları ve rijitlikleri sayesinde birincil ve ikincil havacılık yapılarında giderek artan miktarlarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte bu malzemelerin, yabancı nesnelere çarpışmadan ve/veya gerilme konsantrasyonlarının neden olduğu hasarlara karşı yüksek hassasiyete sahiptir. FTTK'de statik, darbe ve yorulma yüklerinin etkisiyle tabaka ayrılması, burkulma, tabakalar arası gerilme konsantrasyonu ve buna benzer hasar oluşumları meydana gelmektedir. Bu hasarlar servis sırasında FTTK'in mekanik performanslarını önemli bir şekilde etkilemekte ve yapısal dayanımını azaltmaktadır.

Özellikle darbe yüküne maruz kalan FTTK'de delaminasyon hasarı kritik ve ana hasar oluşumu olarak ortaya çıkmaktadır. Darbe hasarına maruz kalmış FTTK'in yük taşıma kabiliyetlerinin ve dolayısıyla hasar toleranslarının azalması başlıca endişe kaynağı haline gelmektedir. Hatta hasar toleransındaki bu azalmalar, kompozit parça üzerinde meydana getirdiği hasarı dışarıdan fark edilmeyen parçanın üzerine alet düşmesi, fırlayan taşlar veya lastik parçaları gibi nispeten düşük darbe etkilerinde dahi ortaya çıkabilmektedir. Dolayısıyla, FTTK'in darbe dirençlerinin iyileştirilmesi hasar toleranslarını, performanslarını ve servis ömürlerini arttıracaktır.

Tabakalar arası matrisçe zengin bölgenin tokluğunun artırılması için önerilen geleneksel çözümlerin başında kauçuk/termoplastik ilavelerin kullanımı ve kalınlık yönünde dikme gelmektedir. Bu yöntemler zaten kendi sınırlarına ulaşmış olmak, yüksek maliyet veya uyarlanmış üretim süreçlerine olan ihtiyaç gibi önemli dezavantajlara sahiptir. Son zamanlarda ise tabakalar arası bölgeye yüksek mekanik özelliklere sahip nanoparçacıkların ilave edilmesi ile tokluk iyileştirilmeye çalışılmıştır. Nanoparçacıkların kullanımı ile tokluk artışı elde edilse de nanoparçacıkların artan takviye oranı ile birlikte kümelenmeye karşı gösterdiği eğilim ve reçinenin viskozitesini arttırması gibi dezavantajlar ortaya çıkmıştır.

FTTK'in elektro eğirme yöntemiyle üretilen termoplastik nano fiber keçeler ile takviye edilmesi, tabakalar arası bölgenin mikro ölçekte güçlendirilmesi için umut verici bir strateji haline gelmektedir. Nano fiber keçeler tabakalar arasına kolayca yerleştirilebilir

veya doğrudan fiber veya prepreg yüzeylerinde üretilebilir. Nanofiber çaplarının nano boyutta olması, yüksek yüzey alanına sahip olmalarına ve tabaklar arası bölgede oldukça ince bir takviye meydana getirmelerine imkan vermekte ve FTTK'e uygulanabilirliğin önemli derecede artmasını sağlamaktadır. Kompozitlerin ara yüzeyinde kullanılan nanofiberler, nano boyutlu diğer takviyelerden farklı olarak reçinenin viskozitesini etkilememektedir. Ayrıca sürekli takviye oldukları için dağılım problemleri bulunmamaktadır.

Bu tez çalışmasında bu motivasyonlardan yola çıkılarak üretilen saf PAN tabaka yüzeyine, GO tabakası film şeklinde ilave edilerek literatürde ilki temsil eden bir yol izlenmiştir. Bunun için, elektro eğirme ile üretilmiş ve yüzeyine grafen oksit film ilave edilmiş PAN tabaka ileri kompozit malzeme üretiminde karbon fiber kumaş tabakaları arasına reçinece zengin bölgeye takviye olarak yerleştirilmiştir.

GO ve PAN fiber tabakası üzerinde ilave edilen GO film kalınlığının hasar başlangıcına ve kompozit mekanik performansına etkisini görebilmek ve hedeflenen farklı kalınlıklara ulaşabilmek için, çözelti toplam miktarı sabit ve GO derişimleri farklı üç GO/saf su karışımı hazırlanmış ve bu karışımlar hazırlanan karbon fiber kumaş üzerine yayılan PAN fiber tabaka üzerindeki aynı alana, aynı şekilde ilave edilerek PAN fiber ve GO film içeren, karbon fiber epoksi ileri kompoziti imalatında tabakalar arası takviye olarak kullanılacak hibrit bir film tabakası elde edilmiştir.

FTTK'de tabakalı arasına yerleştirilecek termoplastik nanofiber ve çağın ilgi çekici malzemesi GO in film olarak ilave edilmesi sayesinde tabakalar arası mekanik ve dinamik mekanik özelliklerin belirlenmesi ve ortaya çıkan hasarların kompozit yapının performansına etkisinin belirlenmesi tabakalı kompozitlerin tasarımında kullanılacak anahtar tasarım parametrelerine doğrudan adres olacaktır.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez içeriğinde, fiber takviyeli tabakalı kompozit malzemelerin mekanik performansını iyileştirmek adına son yıllarda gelişen malzeme teknolojilerinden de yararlanılarak nanoboyutlu takviyeler kullanılmıştır. Kompozit malzemelerde kullanılan nanotakviyeler sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlı olarak kompozit malzemelerin farklı yükleme koşullarında mekanik özelliklerini iyileştirebilir. Özellikle fiber takviyeli kompozitlerde matriks tarafından domine edilen kalınlık yönündeki mekanik özelliklerden tabakalar arası dayanımının ve/veya tokluğun iyileştirilmesi öngörülmektedir. Ayrıca nano takviyeler, sahip oldukları özellikler sayesinde kompozit malzemenin mekanik özellikleri yanında diğer fiziksel ve kimyasal özelliklerine katkı sağlayabilirler. Grafen oksit nanotakviyeler ise farklı morfolojilerde PAN nanofiberlerle birlikte karbon fiber epoksi kompozitinin takviye edilmesinde kullanılmıştır. PAN nanofiberin sürekli GO film tabakası ile modifikasyonu literatürde bir ilki temsil etmiştir.

Nano takviyeler ilave edilmiş hibrit kompozit malzemenin, tasarlanan mekanik özelliklere ve mikro yapıya sahip olabilmesi için seçilmiş konvansiyonel üretim tekniği olan vakum infüzyon yönteminin başarısı kritik durumdadır. Şekil 3.1.'de bu çalışma için kullanılan yaklaşım verilmiştir. Tez için kullanılan yöntemler 3 temel bölümde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Tabakalı ileri kompozit malzeme üretimi ve mekanik performansının tespiti için uygulanan temel yaklaşımlar

İlk aşamada grafit kullanılarak Modifiye Hummers Metodu ile grafen oksit üretimi gerçekleştirilmiştir. PAN nanofiberlerin elektro eğirme yöntemi ile elde edilmesi sonrasında farklı kalınlıklarda GO filminin PAN nanofiber üzerinde biriktirilmesi ile grafen oksit ve PAN nanofiberden oluşan tabaka halinde üretilmesi ve nihai üretim olarak tabakalı ileri kompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

İkinci kısımda üretimin farklı aşamalarında ve sonucunda üretilen ileri kompozitlerin morfolojik, mekanik ve termomekanik karakterizasyonları ile özellikleri belirlenmiştir.

Üçüncü ve son kısımda farklı kalınlıklarda GO sürekli filmi içeren hibrit mat takviye ile üretilen tabakalı ileri kompozitlerin morfolojik, mekanik ve termomekanik özelliklerine etkilerinin sayısal olarak inceleme ve karşılaştırması yapılmıştır.

Çalışmada kullanılacak nano katkılardan toz haldeki grafit 5-10 nm ortalama kalınlığa ve \leq % 99 saflığa sahiptir. Nanografi firmasından Türkiye'den satın alınmıştır.

Elektro eğirme yönteminde kullanılacak olan PAN ise Sigma-Aldrich firmasından Almanya'dan satın alınan, moleküler ağırlığı 150.000 g/mol olan poliakrilonitrildir. Yaygın olarak fiber formda kullanılan PAN formülü C_3H_3N 'dir. PAN polimeri çözülmesinde kullanılan solvent DMF % 98 saflıkta aynı şekilde Sigma-Aldrich firmasından Almanya'dan satın alınmıştır.

Kompozit malzeme üretiminde kullanılacak karbon fiber kumaş Metyx Telateks firma tedarikinde olup birim alana düşen yoğunlukları 540 g/m^2 'dir.

Bu çalışmada kullanılan epoksi reçine Dost Kimya firması tarafından Türkiye'den temin edilen ve ticari olarak kullanılan MGS LR285 laminasyon reçinesidir. Kürleştiricisi yine Dost Kimya firması tarafından Türkiye'den temin edilen MGS LH285 dir.

3.1. Modifiye Hummers Yöntemi ile Grafen Oksit Üretim Prosesi

Modifiye Hummers yöntemiyle üretilen GO'nun kimyasal indirgeme işlemleri ile hızlı ve büyük ölçeklerde grafen imal edilebilmektedir. Ayrıca bu yöntemin maliyeti daha düşüktür. Grafenin istenen performansı ortaya koyması için GO üretimi önemli bir aşamadır.

Tez çalışmamız için kullanılan grafit tozu, 5-10 nm ortalama kalınlığa sahiptir. (Nanografi). $K_2S_2O_8$ > % 99 saflıkta Acros Organics firmasından Belçika'dan, P_2O_5 > % 98 saflıkta Acros Organics firmasından Belçika'dan, H_2O_2 % 35 saflıkta Acros Organics firmasından Belçika'dan, H_2SO_4 % 25 saflıkta EMD firmasından Almanya'dan, $KMnO_4$ >% 98 saflıkta Kimetsan firmasından Türkiye'den temin edilmiştir.

Bu çalışmada temel olarak 0.6 gr grafit, 5 gram $K_2S_2O_8$ ve 5 gram P_2O_5 karıştırılarak GO üretim prosesi başlatıldı. Bu karışıma 30 ml H_2SO_4 eklendi. Karışım yağ ortamına alındı ve 4.5 saat manyetik karıştırıcıda düşük hızda (500 rpm) maksimum 80 °C de olacak şekilde karıştırıldı. Yağ ortamında karışan karışıma yavaş yavaş 1 litre deiyonize su eklendi. Karışım 1 süre boyunca karıştırıldı. Karışım sabitlenmiş düz bir zemine alınarak 2 gün boyunca dinlenmeye bırakıldı.

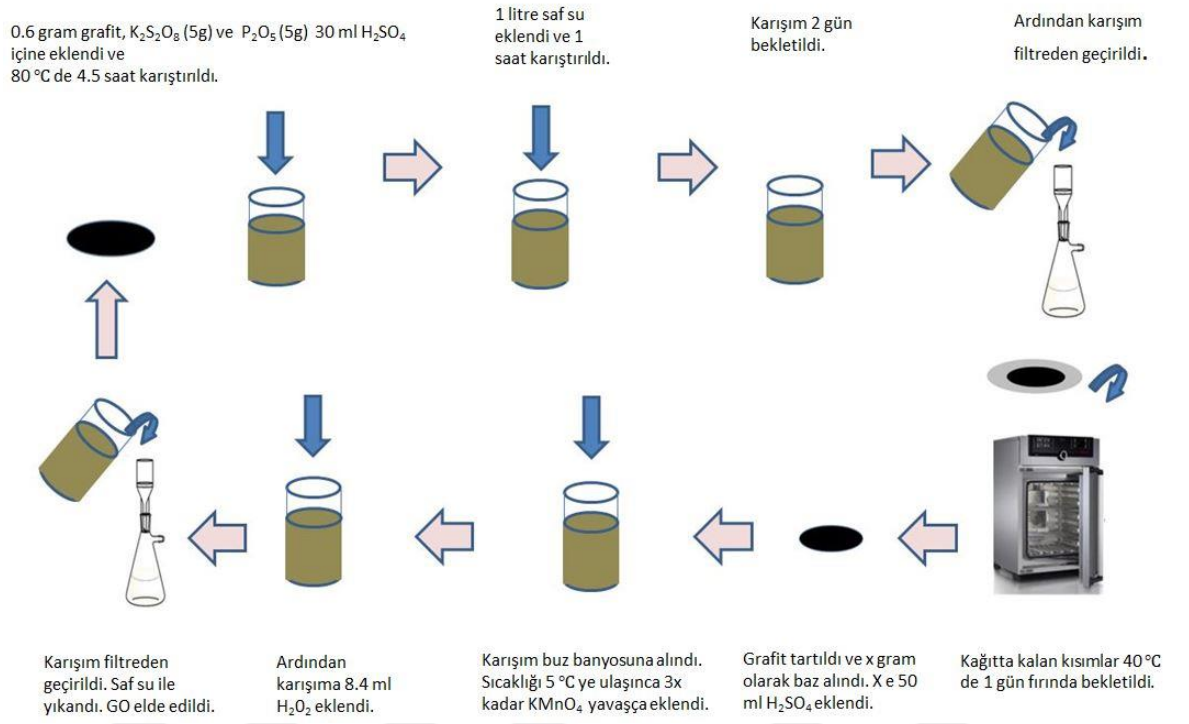
İki gün dinlenmeye bırakılmış olan karışımdaki grafitler dibe çökmüş durumdaydı. Üstte kalan kısım mikro pipet yardımı ile karışımdan alındı. Altta kalan grafenli kısım filtreden geçirildi. Filtre kağıdında kalan kısım deiyonize su ile yıkandı. Filtre kağıdı yaklaşık yarım saat kadar oda sıcaklığında bekletildi. Kağıtta bulunan grafenler cam petriye alınıp etüv fırınına kondu. Fırın 40 °C sıcaklığa ayarlandı. Grafenler 1 gün boyunca fırında bekletildi.

24 saat etüv fırınında 40 °C de bekleyen grafenler ağırlıkça tartıldı (x kadar). Miktar bir sonraki aşamada bu miktarın ağırlıkça 3 katı kadar (3x) $KMnO_4$ katılması gerekeceği için not edildi. Tartılan miktar 50 ml H_2SO_4 ile karıştırıldı. Karışım ultrasonik banyoya kondu. Banyoda 3 saat bekletildi.

Karışım buz banyosuna alındı ve karışım sıcaklığı 5 °C ye gelinceye kadar bekletildi. Sıcaklık 5 °C ye gelince önceki aşamada tartım ile belirlenen miktarın ağırlıkça 3 katı (3x) miktar $KMnO_4$ karışıma çok yavaş şekilde eklendi. Karışım sıcaklığının bu işlem sırasında 10 °C yi geçmemesine dikkat edildi. Ekleme işlemi sona erdiğinde, karışım 2 saat manyetik karıştırıcıda düşük devir sayısında (500 dev/dk) karıştırıldı. Ardından çözeltiliye 500 ml deionize edilmiş su eklendi. Karışım bir saat daha karıştırıldı.

Çözeltiliye 8.4 ml H_2O_2 eklendi ve yüksek rpm de (1100 dev/dk) 1 saat karıştırıldı. Mevcut çözelti hacmi kadar 1:10 luk HCl deionize su çözeltisi hazırlandı ve çözeltiye

eklendi. Çözelti manyetik karıştırıcıda düşük hızda (500 dev/dk) 15 dakika karıştırıldı. Karışım filtreden geçirildi. Filtre kağıdı 1:10 luk HCl, ve deionize su ile yıkandı (J. Chen ve ark., 2013). Şekil 3.2. de prosesin aşamaları görülmektedir.



Şekil 3.2. Hummers yöntemi ile GO üretim prosesi

3.2 PAN Nanofiber Üretimi

Polimer solüsyonu konsantrasyon oranı, çözeltinin eğrilebilmesi için en önemli faktördür. Çözelti konsantrasyonu, üretilen fiberlerin yapısal ve fiziksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Polimer çözeltisinin yoğunluğu fazla ise istenmeyen büyük çaplı fiberler oluşabilir. Polimer çözelti konsantrasyonu düşük ise elektro eğirme prosesi polimer tabakalar arası kohezif kuvvet eksikliğinden verimsiz olmakta veya hiç gerçekleşmemektedir. Bununla birlikte düşük yoğunluklu polimer çözeltisi az polimer zincirlerine sahip olduğu için kendi başına olan zincirler arası etkileşim az olmaktadır. Fiberlerin çapları da yine düşük olmaktadır (Aruna ve ark., 2017). Solüsyonun yoğunluk ve viskozitesi elektro eğirme prosesinde kullanılmak için en uygun halde optimize edilmelidir. Bu bilgiler, deneme ve literatür taraması sonucu istediğimiz 150-300 nm arası fiber çaplı PAN fiberler elde için en uygun oran olduğuna karar verilen % 10 luk PAN polimeri çözeltisi aşağıdaki miktarlarda hazırlanmıştır.

PAN polimer çözeltisini hazırlamak için Sigma-Aldrich markalı PAN tozlarından hassas terazide 10 g tartılarak 100 ml kap içine alındı. Daha sonra 90 g Dimetilformamid (DMF) tartılarak 10 g PAN içeren kaba eklendi. Kap içindeki karışım manyetik karıştırıcı yardımıyla 70 °C de 24 saat karıştırıldı. Polimer çözeltisi kararlı şekilde elektrospunlanması için karışım oda sıcaklığına gelene kadar beklendi ve manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından DMF içerisinde homojen olarak çözünen PAN çözeltisi nanofiber üretimi için kullanıldı.

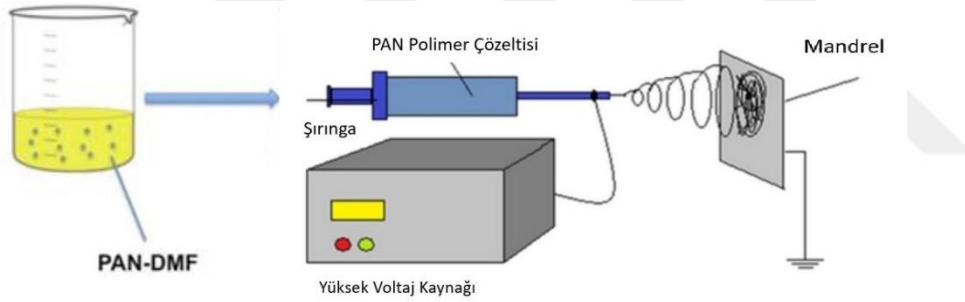
PAN nanofiberlerin üretiminde elektro eğirme yöntemi kullanılmıştır. Önceden hazırlanan PAN polimer çözeltisi 10 ml temiz şırınga içine hava aldırılmadan çekildi. Temiz durumdaki şırıngaya alınan çözelti otomatik şırınga pompasına kondu. İçerisinde PAN çözeltisi bulunan şırınganın 19 gauge (yaklaşık 1 mm) metal iğne uçlu ve şırınganın kollektör mesafesi de 15 cm olarak ayarlandı. Metal iğne ucu ve kollektör arası mesafe polimer çözeltisini etkileyen elektriksel ilişkiyi oldukça fazla etkilemektedir. Metal iğne ucu ve kollektör arası mesafe 5-25 cm arası değiştiğinde nanofiber çaplarındaki ölçüm farkının 210-310 nm arasında olduğu gözlenmiştir (Hekmati ve ark. 2013). Bu literatür ve deneyimlerimize dayanarak, elde etmek istediğimiz nanofiberler için metalik uç ve kollektör arası en uygun aralık 15 cm olarak belirlenmiştir (Eskizeybek ve ark., 2018b). Şekil 3.3. de elektro eğirme yöntemi ile PAN nanofiber üretim prosesi şematik gösterimi görülmektedir

Elektro eğirme ile üretimde, kollektörde biriken nanofiberlerin durumunu belirleyen diğer özellik polimer çözeltisi akış hızıdır. Düşük polimer akışı küçük çaplı nanofiberlerin

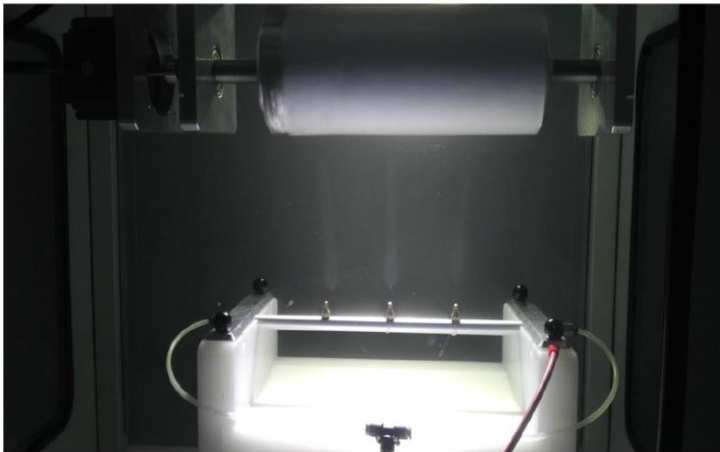
üretmesini sağlar. Hızlı akış hızında ise büyük çaplı nanofiberler üretilmektedir. Bu çalışma için PAN polimer çözeltisinin akış durumu 0.35 ml/sa olarak kullanılmıştır.

Elektro eğirme ile üretimde diğer parametre PAN polimer solüsyonuna uygulanan voltaj değeridir (Elektrik alanı). Nanofiberlerin çapı, uygulanan voltaj değerinin artışı ile birlikte azalmaktadır. PAN polimeri için 20 kV elektrik alan uygulanmıştır. Kollektör tipi nanofiberlerin eş şekilde oluşmasına katkı sağlama amacı ile silindirik şekilli mandrel olarak seçilmiştir. Bu silindirik mandrel üretim sırasında sağ ve sol tarafa da periyodik olarak hareket ederek homojenliğe katkı sağlamaktadır. Silindirik mandrel PAN nanofiberlerin birikmesi için alüminyum folyo sarılarak nanofiberlerin folyo üzerinde homojen şekilde oluşması sağlanmıştır. Şekil 3.4. de elektro eğirme ile PAN nanofiber üretimi görülmektedir.

Elektro eğirme prosesinin parametreleri PAN nanofiber tabakaların üretimi sırasında değiştirilmemiştir. Hazırlanan karışım ile deneme ve nihai üretim numuneleri dahil yeterli miktarda PAN nanofiber tabakası üretilmiştir.



Şekil 3.3. Elektro eğirme ile PAN nanofiber üretim süreci şematik gösterimi



Şekil 3.4. Elektro eğirme ile PAN nanofiber üretimi

3.3. PAN Nanofibere Grafen Oksitin Entegre Edilmesi

Alüminyum folyo üzerine sarılı olarak elde edilen PAN nanofiber tabaka bütün halinde soyulabilir ve folyodan ayrılabilir durumdadır. Daha önce Hummers Metodu ile üretilmiş olan GO, saf su içerisinde sonik banyo ve manyetik karıştırıcı ile 15 er dakikalık 3 tekrarlı olacak şekilde karıştırılarak homojen bir grafen oksit karışımı elde edilmiştir. Folyo üzerinden soyulan PAN nanofiber mat tabaka 25×25 cm karbon fiber kumaş üzerine dikkatlice yerleştirilmiştir. Metal kalıp üzerinde gerçekleştirilen bu işlemde karbon fiber kumaş ve PAN nanomatın etrafı sızdırmaz bant ile çevrilmiştir.

Ardından karışım tüm miktarına göre, % 0.5, % 1 ve % 2 değerlerinde GO içeren derişimi farklı çözeltiler olarak hazırlanmıştır. Bu çözeltilerde miktar olarak, hedeflenen 7, 13 ve 27 μm kalınlığında GO tabakası için 125 mililitre grafen oksit saf su karışımı temel alınmıştır. İstenen 7 μm kalınlık tabakasına göre çözelti derişimi % 0.5 için 0.625 gram grafen oksit ile, istenen 13 μm kalınlık için % 1 lik 1.25 gram grafen oksit ile ve istenen 27 μm kalınlık için % 2 lik 2.5 gram grafen oksit ile hazırlanmıştır.



Şekil 3.5. PAN nanofibere GO ilavesi a-) PAN0.5GO b-) PAN1GO c-) PAN2GO

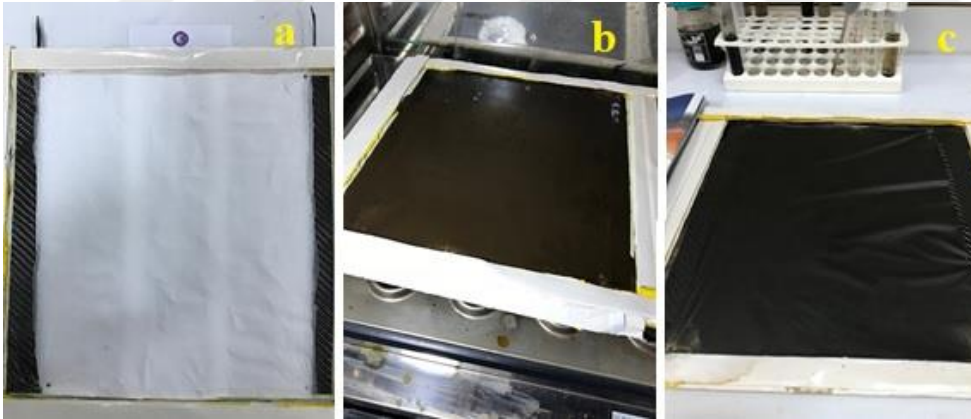
Tez çalışmasında % 0.5 GO çözeltisi ile hazırlanan ve 7 μm lik GO film tabakası hedeflenen numuneye PAN0.5GO, % 1.0 GO çözeltisi ile hazırlanan ve 13 μm lik film tabakası hedeflenen numuneye PAN1GO, % 2.0 GO çözeltisi ile hazırlanan ve 27 μm lik

film tabakası hedeflenen numuneye PAN2GO adı verilmiştir. Şekil 3.5. de PAN nanofibere GO ilavesi şematik olarak görülmektedir.

GO film kalınlığı hedefi için hacim yardımı ile film kalınlığı hesaplanmıştır. Bu hesaplar Denklem (3.1) e göre şu şekilde gerçekleştirilmiştir.

$$d = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

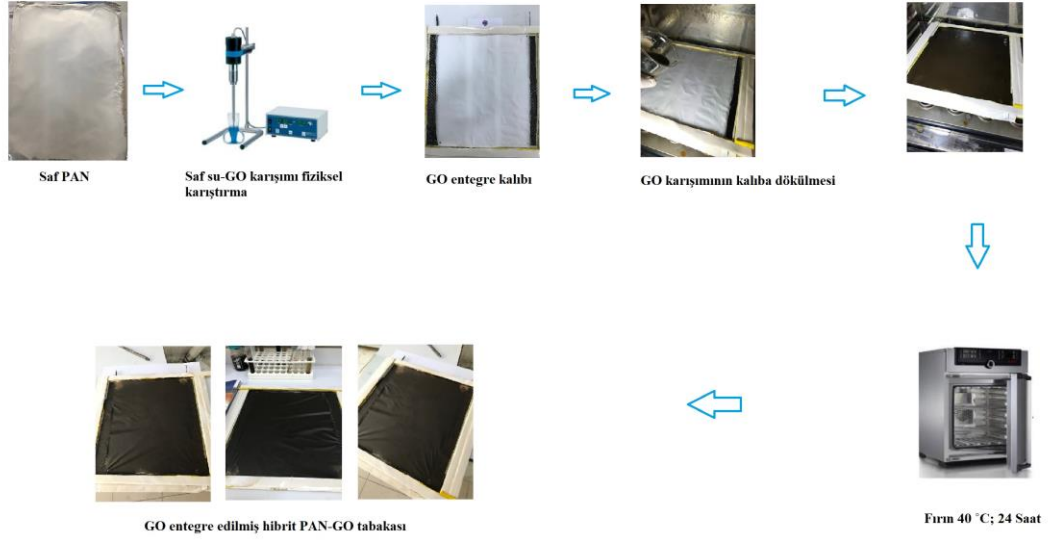
Denklem (3.1) e göre d özkütle değerini gr/cm^3 olarak, m kütle değerini g olarak ve v hacim değerini cm^3 olarak ifade etmektedir. Öz kütlesi 1.5 g/cm^3 olan GO in çözeltiliye katılan miktarı PAN2GO için 2.5 gramdır. Çözeltinin saf suyu buharlaştırılıp sadece GO film tabakası belirlenen alanda PAN üzerinde kaldığına göre, Denklem (3.1) kullanılarak PAN2GO numunesi için V değeri 1.66 cm^3 olarak hesaplanmıştır. $25 \times 25 \text{ cm}$ lik bir alanda GO filmi oluşturulduğu için PAN2GO numunesi için teorik olarak beklenen film kalınlığını 0.00266 cm olarak yani yaklaşık $26.6 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. Aynı hesaplamalar PAN1GO ve PAN0.5GO için yapılmış ve beklenen kalınlıklar $13.3 \mu\text{m}$ ve $6.6 \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.6. a-) Karbon fiber ve PAN tabakası b-) PAN tabakaya GO ilavesi c-) Üretilmiş tabaka görüntüsü

Üretilcek çözelti içeriğine göre karbon fiber kumaş ile PAN tabakası üzerine aynı alanda, homojen şekilde ve her içerik için aynı yöntemle döküldü. Etrafı sızdırmaz bant ile çevrilmiş durumdaki karbon fiber kumaş ve PAN tabakası üzerinde grafen oksitlerin çökmesi için kalıp ile birlikte $40 \text{ }^\circ\text{C}$ de etüve kondu, ardından 2 gün bekletildi. Saf su buharlaştı ve grafen oksitlerin PAN nanofiber üzerinde film halde çökmesi sağlandı. Böylece saf PAN tabakası üzerine entegre edilmiş sürekli durumda GO tabakası elde

edilmiştir. Şekil 3.6. da a-) Karbon fiber ve PAN tabakası b-) PAN tabakaya GO ilavesi c-) Üretilmiş tabaka görüntüsü ve Şekil 3.7 de saf PAN tabakaya GO entegre edilmesi prosesinin adımları görülmektedir.



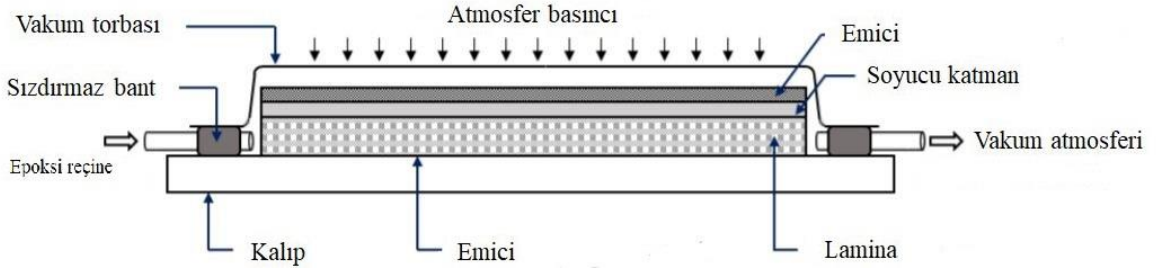
Şekil 3.7. Saf PAN nanofibere GO ilave edilmesi prosesi

3.4. Karbon/Epoksi İleri Kompozit Üretimi

Grafitten Modifiye Edilmiş Hummers Yöntemi ile grafen oksit eldesi, PAN polimer çözeltilisinin hazırlanması ve elektro eğirme ile nanofiber tabakası olarak üretilmesi, grafen oksitin PAN nanofiberler üzerine entegre edilmesi işlemlerinin ardından hibrit kompozitin üretilmesi için en önemli aşama vakum yardımcı reçine transfer yöntemi ile kompozit malzemenin üretilmesidir.

El yatırması yöntemi, miktar olarak düşük hacimlerde üretim için yaygın olarak kullanılan bir kalıplama ve üretim yöntemidir. El yatırması yönteminin rulolama işlemi, VARTM öncesi kullanıcıya üretilecek parçanın fonksiyonelleştirilen tabakasının optimizasyonuna ve ıslanabilirlik performansının artışına izin verebilir. Ürettiğimiz GO ilave edilmiş PAN nanofiber tabakasının ıslanabilirlik performansını arttırmak amacı ile reçine transfer metodunda kullanılan aynı reçine sistemi tarafından rulolama yapılarak epoksi reçine ile ıslanabilirliği sağlanmıştır.

Vakum destekli reçine transfer metodu (VARTM) kompozit üretim proseslerinde düşük maliyetli ve çevresel olarak zararsız olduğu için en yaygın kullanılan yöntemlerden birisidir. Üretim sırasında tabakalar arasında oluşabilecek hataları minimize etmesi sebebi ile nihai üründe hataları en aza indirebilmektedir (Khattab, 2005). Şekil 3.8. de proses şematik olarak görülmektedir.



Şekil 3.8. Vakum destekli reçine transfer prosesi (VARTM) şematik (Khattab, 2005)

Vakum yardımcı reçine transfer üretim prosesi vakumlama malzemeleri, paslanmaz çelik saç ve vakum pompasından meydana gelmiştir.

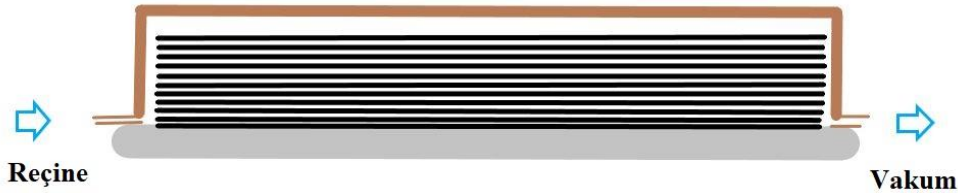
Bu tez çalışmasında karbon/epoksi ileri kompozitlerinin üretimi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada karbon kumaşlar VARTM yöntemi ile epoksi reçine infüze edilerek ıslatılmıştır. Bu aşamada üzerinde PAN/GO filmi içeren karbon kumaş yığın içine ilave edilmemiştir. Bu hibrit kumaş, infüzyon ile aynı reçine sistemi tarafından el yatırma yöntemi ile rulo yardımıyla epoksi reçine ile ıslatılmıştır. Epoksi infüzyon

işlemi tamamlandıktan sonra vakum torbası açılarak, hibrit karbon kumaş tabakası 6. tabaka olacak şekilde karbon kumaşlar arasına yerleştirilmiştir. Vakum torbası tekrar kapatılarak, reçine infüzyonu yeniden gerçekleştirilmiştir. Bu iki aşamalı üretim yöntemi ile karbon fiber kumaş yüzeyindeki nanofiber ve GO filmlerinden dolayı düşen geçirgenlik ve oluşabilecek kuru bölgelerin önüne geçilmiştir.

Üretim için öncelikle silindirik karbon fiber kumaşlardan 25×25 cm ölçülerde nihai ürün ise 12 katlı olacak şekilde kesildi. Ardından vakumlama malzemeleri olan dağıtıcı file ve soyma kumaşı yine aynı ölçülerde kesildi. Reçine vakumlama için spiral ve hortum yeter boyutlarda hazırlandı. Vakumlamada kullanılması için vakum poşeti, kesilen kumaşları ve prosesi tamamen kapatacak şekilde kesildi.

Üretim için paslanmaz çelik kalıp etanol ile temizlendi. Kalıp ayırıcı kalıp üzerine yeter miktarda sürüldü. Epoksi reçine, kürleştiricisi firma tarafından belirtilen oranlarda katılarak el ile 2 dakika karıştırıldı. Kalıp üzerine 11 adet karbon kumaş yığını serildi. 5. kat üzerine işaretleyici teflon bant konuldu. Üzerine 6 kat karbon fiber kumaş topluluğu serildi. Bu toplu malzeme üzerine, soyma kumaşı ile birlikte dağıtıcı file koyuldu. Meydana gelen infüzyon sistemi etrafına sızdırmaz bant çekildi. Reçine infüzyonu için giriş ve çıkış spiralleri ile vakum torbası oluşturularak karbon fiber kumaş yığını reçine infüzyonuna hazır hale getirildi.

Reçine, karbon elyaf tabakalarına göndererek infüzyon işlemine başlamadan önce vakum torbası 1 atm vakum altında 2-3 dakika boyunca çekildi. Ardından reçine, elyaf yığına gönderildi. Epoksi reçinenin karbon fiber kumaş yığınlarına tamamen ıslatması için 20 dakika beklendi. Şekil 3.9. da 11 adet karbon fiber kumaş infüzyonunun şematik görüntüsü görülmektedir.



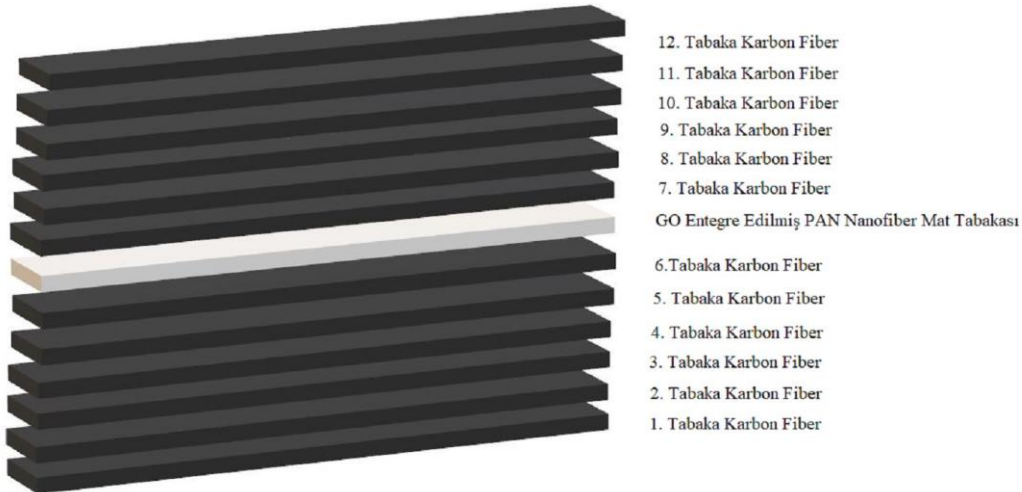
Şekil 3.9. 11 adet karbon fiber kumaş infüzyonu şematik

Aynı anda 6. kata konacak karbon fiber üzerindeki PAN nanofiber ve grafen oksit içeren takviye nanomat tabakası, rulolama yapılarak epoksi reçine ile ıslanabilirliği sağlandı. Şekil 3.10. da rulolama işlemi şematik olarak görülmektedir.

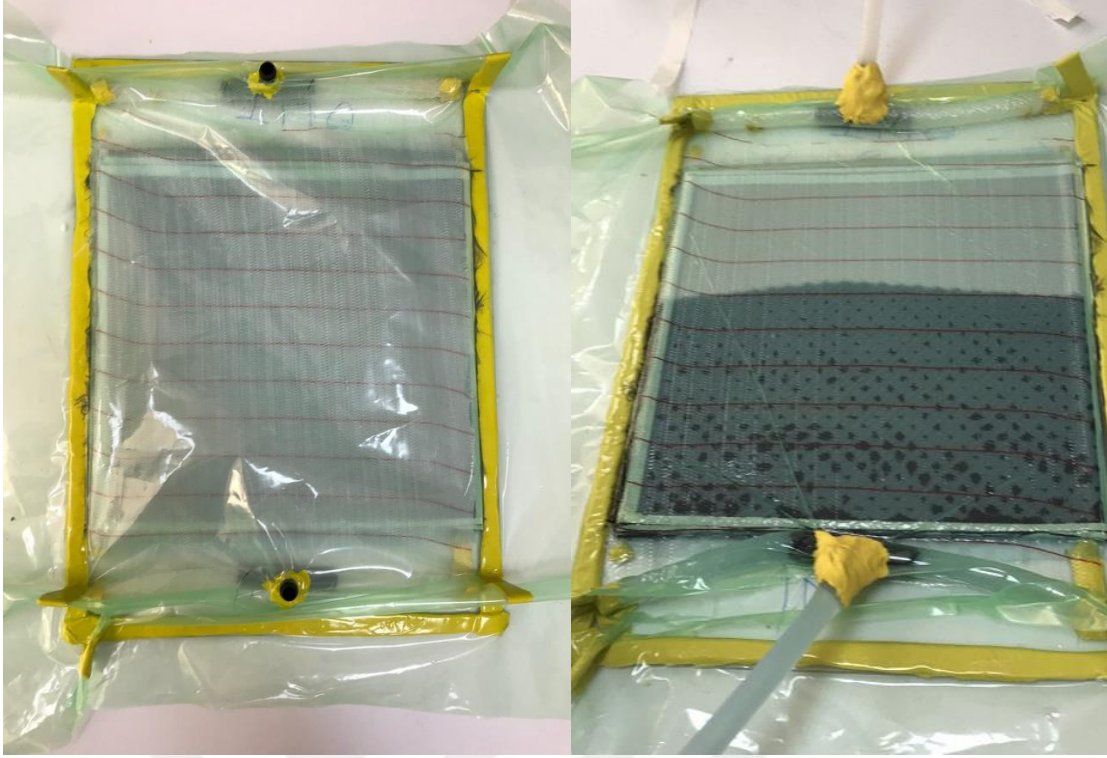


Şekil 3.10. Rulolama işlemi şematik görüntüsü

Vakum torbası dikkatlice 5 ve 7. katlar arasında takviye nanomat tabakası konabilecek şekilde kesilerek açıldı. Teflon bant konulan kat elyaf yığınları dikkatlice kaldırılarak açıldı. Bu kata karbon fiber üzerindeki PAN nanofiber ve grafen oksit içeren takviye nanomat tabakası rulolama yapılarak reçine ile ıslanabilirliği sağlanmış şekilde 5 adet kumaş yığınının üzerine bırakıldı. Bu tabaka üzerine mod II testlerinde kullanılması için gereken beş adet numunenin ölçüsü kadar politetrafloraetilen film kesilerek başlangıç çatlağı oluşturabilmek için yerleştirilmiştir. Bunun üzerine de infüze edilmiş 6 adet karbon fiber kumaş yığını dikkatlice bırakıldı. Vakum torbası ile sistemin sızdırmazlığı tekrar oluşturuldu. Ardından yeniden reçine infüzyonu başlatıldı. Yaklaşık 15-20 dakika boyunca reçine infüzyonu gerçekleştirildi. İki defa infüzyon gerçekleştirilerek nanomat tabakasının akışı filtrelemesi engellendi. Bu, nanofiber ile takviye edilmiş ileri kompozit katlar oluşturma işlemi, Şekil 3.11. de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Nanofiber takviyeli tabakalama işlemi şematik



Şekil 3.12. Vakum destekli reçine infüzyon prosesi düzeneği ve infüzyon sırasında alınan görüntüsü

Ardından kompozit malzemenin kürlleme işlemi gerçekleştirildi. Kürlleme işlemi için epoksi ve sertleştirici üreticisinin önerdiği şartlar olan 23°C de 24 saat ve hemen ardından 80 °C de 15 saat kürlendi. İleri kompozit malzeme nihai şekilde üretilmiş oldu. Şekil 3.12. de proses düzeneği ve infüzyon sırasında alınan görüntüsü görülmektedir.

Aynı üretim işlemleri takviyesiz 12 tabakalı referans numunesi, % 0.5 GO, % 1 GO ve % 2 GO içerikli GO çözeltisi buharlaştırılarak hazırlanmış karbon fiber kumaş, PAN nanofiber tabakaları içeren ileri kompozitler için tekrarlanmıştır.

Tez çalışmasında % 0.5 GO çözeltisi ile hazırlanan ve 7 µm lik GO film tabakası hedeflenen numuneye PAN0.5GO, % 1.0 GO çözeltisi ile hazırlanan ve 13 µm lik film tabakası hedeflenen numuneye PAN1GO, % 2.0 GO çözeltisi ile hazırlanan ve 27 µm lik film tabakası hedeflenen numuneye PAN2GO adı verilmiştir.

3.5. Malzeme Karakterizasyonu

3.5.1. Mikroskopik Karakterizasyon

3.5.1.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik boyutlara kadar inceltirilmiş özelliklerde bir iğne ucu yardımıyla, yüzey ile etkileşmesi sayesinde üç boyutlu görüntüler alınması şeklinde kullanılır. GO tabakalarının tabaka boyutlarının belirlenmesinde WITEC ALPHA 3100R cihazı kullanılmıştır.

3.5.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Malzeme karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu kullanılmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Tungsten vb. katot kısmından alan veya alan emisyonlu (FEG) tabancadan ortaya çıkan elektronların, incelenecek malzemeye hızlandırılarak gönderilmesi sonucunda oluşan etkileşmeler kullanılarak anlamlı verilere dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır. Bir taramalı elektron mikroskobunda istenen görüntü elde edilebilmesi için elektronların numune ile yaptığı etkileşimler sonucunda numunede gerçekleşen elastik ve inelastik saçılmalar kullanılmaktadır. Saçılma ile alınan elektronlar sinyallere dönüştürülür.

Elektro eğirme ile üretilen PAN fiberler, üretilen PAN/GO film tabakası, ileri kompozit kesit yüzeyleri morfolojik incelemeleri SEM cihazı ile JEOL SEM 7100 EDX görüntüleri alınarak kullanılmıştır. Numune yüzeyindeki görüntü kalitesinin artırılması için numuneler 5-8 nm kalınlığında Au-Pt karışımı ile kaplanmıştır.

3.5.2. Isıl Karakterizasyon-Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bu analiz yöntemi TGA, malzemelerde sıcaklığa ve zamana bağlı olarak gerçekleşen kütle kaybını hassas şekilde ölçerek malzemenin sıcaklığa bağlı kayıplarının bilgisini vermektedir. Miligram seviyelerinde çok hassas ve inert gaz ortamı ile çevreden arındırılmış ortamda numunenin sıcaklığa karşı kazandığı veya kaybettiği miktarlar ölçülmektedir. Bu analiz ile saf PAN nanofiber ve GO ilave edilmiş PAN2GO numunesinin PAN nanofiberlere GO ilavesinin PAN fiber termal özelliklerini nasıl etkilediğini incelemek amaçlanmıştır. Saf PAN numunesi ve GO entegre edilmiş PAN2GO numunesi Perkin Elmer TGA 8000 cihazında oda sıcaklığından 800 °C ye kadar dakikada minimum 10 °C hızla ve N₂ (Azot gazı) atmosferinde ısıtılmış, % ağırlık kaybı grafiği çizilmiştir.

3.5.3. Mekanik Karakterizasyon

3.5.3.1. Temas Açısı İslanabilirlik Analizi

Bu analiz yöntemi ile cihaz, damla görüntüleri her an kayıt altına alarak zaman değişkeni ile damla şeklini otomatik şekilde analiz eder. Analiz bize temas açısı yüzey uyumu hakkında detaylı bilgi sağlar ve malzeme ile kullanılan sıvı arasında ıslanma uyumu, temas ettikten sonraki kararlılık vb. gibi malzeme özelliklerinin verilerini sağlar. Bu çalışmada Attension marka temas açısı cihazı kullanılmıştır. Çalışma oda sıcaklığında hibrit kompozitin matris malzemesi olan epoksi sıvısının saf karbon fiber kumaş, saf PAN, PAN üzerine GO entegre edilmiş yüzeylere bir damla damlatılması ile damlanın temas açısı ilişkileri sürekli kaydedilerek sonuçlar analiz edilmiştir.

3.5.3.2. PAN Nanofiberlerin Çekme Dayanımı

Elektro eğirme işlemi ile üretilen PAN nanofiberlerin mekanik özellikleri mikro çekme testi ile belirlenmiştir. Bir malzemeye uygulanan yük parçanın kesit alanına eş olacak şekilde uygulanıyorsa malzemenin gerilmeye karşı mekanik yaklaşımını gösteren gerilme-birim şekil değişimi (σ - ϵ) ilişkisi rahatça çizilebilir. PAN nanofiberlere test sırasında uygulanan yük ile kopma gerçekleşinceye kadar uzama miktarları belirlenmiştir. PAN nanofiberlerin çekme deneyi Shimadzu mekanik çekme deney düzeneğinde 0.05 mm/dk çekme hareket büyüklüğü kullanılarak yapılmıştır. Numunelere uygulanan yük miktarları 10 N yük uygulama potansiyeline sahip birim tarafından ölçülmüştür. Çekme numuneleri 20 mm uzunluğunda dikdörtgen açıklığa sahip kağıda sağlam şekilde monte edilmiştir. PAN numunesi 40 × 5 mm uzunluğunda kesilmiş ve 40 × 40 mm lik kağıt çerçeveye yapıştırılmıştır. En az beş adet ölçüm gerçekleştirilmiş ve ortalama değer alınmıştır. Çekme yükü gram kuvvet olarak hesaplanmıştır. Gerilim (g/Tex) aşağıdaki Denklem (3.2) yardımı ile bulunmuştur.

$$\text{Gerilim } \left(\frac{\text{g}}{\text{Tex}}\right) = \frac{\text{Kuvvet (P)}}{\frac{\text{Numune genişliği (m)}}{\text{Alan yoğunluğu } \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2}\right)}} \quad (3.2)$$

Gerilimin MPa birimine dönüştürülmesi için ise Denklem (3.3) deki formül kullanılmıştır.

$$\text{Gerilim (MPa)} = 9.8 \times \text{Gerilim } \left(\frac{\text{g}}{\text{Tex}}\right) \times \text{Malzeme Yoğunluğu } \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) \quad (3.3)$$

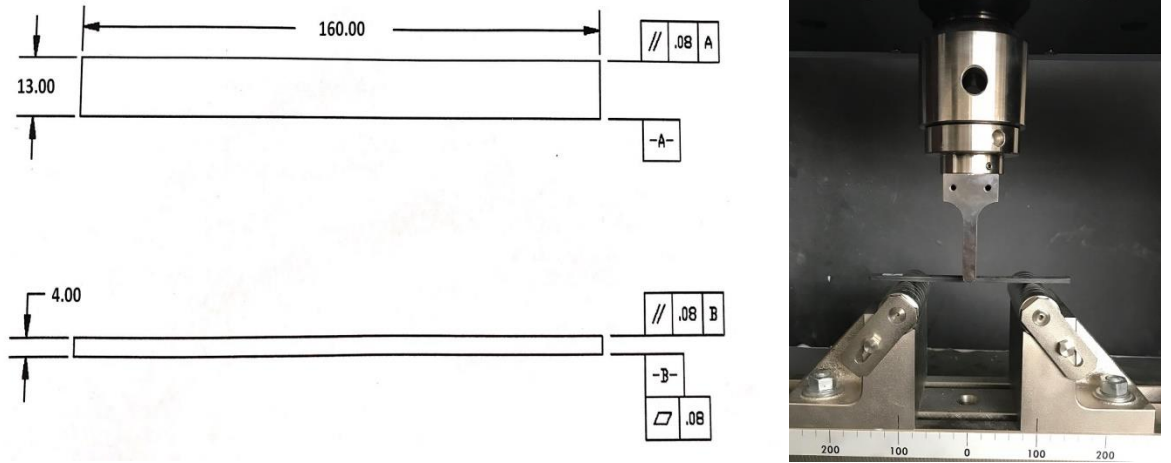
Yukarıdaki denklemler kullanılarak veriler grafik haline getirilmiştir.

3.5.3.3. Eğilme Testi

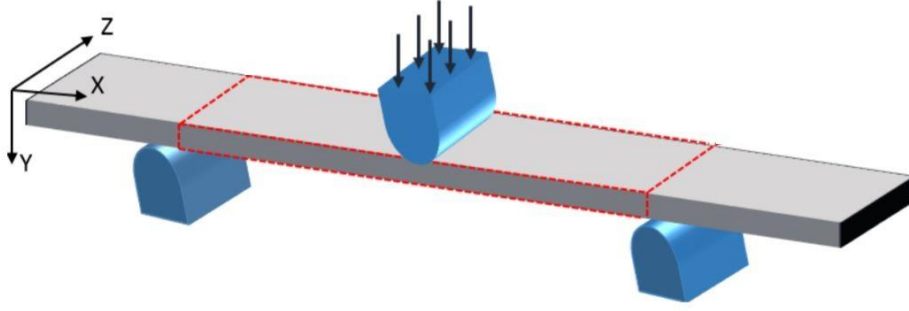
Tez çalışması için üretilmiş olan nanofiber takviyeli ileri kompozit malzemelerin eğme dayanımlarının belirlenmesi için ASTM D 7264/D 7264M-07 standartına göre üç nokta eğme testleri gerçekleştirilmiştir. Eğilme testi için Schimadzu marka AGS-X model 10 kN hassasiyetli test cihazı kullanılmıştır.

Numune et kalınlığı, eğme testinin gerçekleştirildiği ortam koşulları, numunelerin yer durumu, test hızı gibi parametreler kompozit malzemelerin eğilme test sonuçlarını etkilemektedir. Bu parametrelerin test sonuçlarını etkilemesinin önüne geçmek için bu parametreler mümkün olduğunca aynı tutulmuştur (Eskizeybek ve ark., 2018).

Testler için uygulanan ASTM D7264/D/7264M-07 standartına göre numune ebatlarında genişlik olarak 13 mm dir. Şekil 3.13. de ilgili standarta göre eğilme numunesi boyutları ve eğilme testi sırasında alınan görüntü görülmektedir. Test sırasında numune boyu destek boyundan % 25 daha uzun olacak şekilde eğilme test cihazına konmuştur.



Şekil 3.13. ASTM D7264/D/7264M-07 standartına göre şematik eğilme numune boyutları ve nanofiber takviyeli kompozitin eğilme testine tabi tutulması görüntüsü



Şekil 3.14. Eğilme test düzeneği şematik görüntüsü

Eğilme testi saf karbon fiber/epoksi, PAN0.5GO, PAN1GO, PAN2GO şeklinde adlandırılan nanomat tabakalı takviyeli olanlar dahil her içerikten 5 adet numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.14. eğilme test düzeneği şematik görüntüsüdür.

P ve δ değerleri kaydedilip üretilen ileri kompozit malzemenin eğilme dayanımı Denklem (3.4) yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\sigma_{max} = \frac{3P_{max}L}{2bh^2} \quad (3.4)$$

Denklemden σ numune ortası yüzeyde meydana gelen gerilme değerini (MPa), P uygulanan yükü (N), b ve h numune ebatlarına göre genişlik ve kalınlığını (mm), L destekler arası mesafeyi (mm) göstermektedir. Eğilme testi uygulanan numunelerin şekil değişimi Denklem (3.5) ile hesaplanmıştır.

$$\varepsilon = \frac{6\delta h}{L^2} \quad (3.5)$$

Denklemden ε şekil değiştirme miktarı (mm/mm), h numune kalınlığı (mm), L destekler arası açıklığı (mm), ve δ malzemenin orta kısmındaki değişimi (deplasmanı) ifade etmektedir.

Nanofiber takviye edilerek üretilen kompozit malzemenin eğilme elastisite modülü özelliği ise Denklem (3.6) ile hesaplanmıştır.

$$E_f = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (3.6)$$

Kısa kesme dayanımı testi, takviyesiz referans kompozit numunesi, PAN0.5GO, PAN1GO, PAN2GO şeklinde adlandırılan nanomat tabakalı takviyeli olanlar dahil her içerikten 5 adet numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

P (uygulanan kuvvet) ve δ (orta noktadaki deplasman) değerleri kaydedilip üretilen ileri kompozit malzemenin kesme dayanımı Denklem (3.7) deki denklem yardımı ile hesaplanmıştır.

$$F^{sbs} = 0.75 \times \frac{P_m}{b \times h} \quad (3.7)$$

Denklem (3.7) de F^{sbs} kesme kuvvetini (MPa), P_m test sırasında gözlenen maksimum yükleme kuvvetini (N), b numune genişliğini (mm), h numune kalınlığını (mm) göstermektedir.

3.5.3.5. Mod II Testi

Bu yöntem kompozit malzemelerde mod II kırılma testi ile mod II tabakalar arası hasar oluşumu hakkında bilgi vermektedir. Delaminasyon etkisinin 3 modu bulunmaktadır. Mod I için açılma modu, mod II için kayma modu ve mod III için kesme modu şeklinde adlandırılabilir.

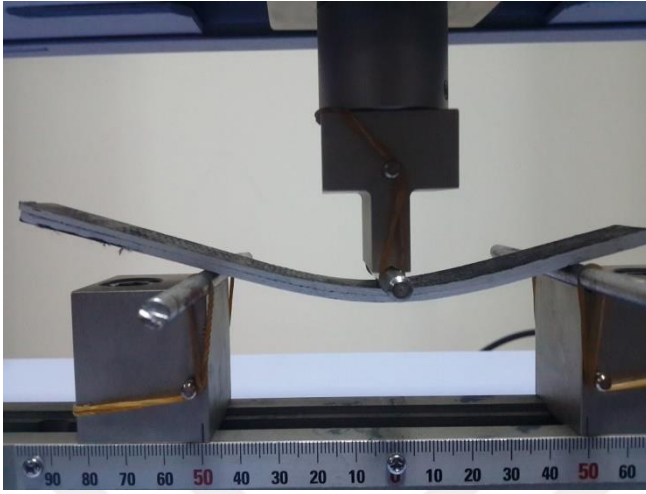
Bu çalışmada kullanılan kırılma test numuneleri ASTM D 7905 standartına göre tabakalar arası kırılma tokluğunun belirlenmesi için hazır hale getirildi. Bu numuneler kullanılarak mod-II tabakalar arası kırılma tokluk büyüklüğü değerleri hesaplandı.

Tabakalar arası kırılma tokluğu G_{II} olarak ifade edilmektedir. Nanofiber takviyeli ileri kompozitlerin mod II testleri 10 kN hassasiyetli Shimadzu marka cihazda, oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. P, δ ve a değerleri, yük, yer değişimi ve anlık çatlak uzunluğu anlamına gelmektedir.

Mod II testlerinde yer değiştirme hızı, 0.5 mm/dk uygulanarak gerçekleştirildi. Başlangıç çatlağı oluşturmak için konulan ayırıcı başlangıç çatlak uzunluğu kaydedilmiş, 1 mm çatlak oluşur oluşmaz sistem boşa alınmış ve sistem tekrar yüklenerek başlangıç çatlağından itibaren yükleme durdurulmadan aralıksız olacak şekilde kayıt edilmiştir.

Numuneler hazırlanırken daha üretim aşamasında başlangıç çatlağı oluşturmak için 50 mm lik yapışmaz politetrafloroetilen film karbon fiberlerin orta tabakasına yerleştirilmiştir. Mod II testi numune boyutları $170 \times 21 \times 4$ mm dir.

Nanofiber takviyeli ileri kompozitin mod II testi sırasında alınan görüntüsü Şekil 3.16. da bulunmaktadır.



Şekil 3.16. Hibrit kompozit mod II testi sırasında alınan görüntüsü

Mod II hesaplamaları için kompiyans kalibrasyon metodu kullanılmıştır. Numunenin kompiyansı yük yer değiştirme eğrisinde 30 N ve 150 N arasındaki lineer bölgedeki yükün doğrusal kısmının gradyanının tersi kullanılarak hesaplanmıştır. Denklem (3.8) formülü bu uyum için kullanılmıştır.

$$C(8bh^3) = A + Ba_0^3 \quad (3.8)$$

a_0 başlangıç çatlak uzunluğunu, b numune genişliğini, h kalınlığın yarısını, A ve B parametreleri ise $C(8bh^3)$ ve a_0^3 grafiğindeki düz çizgiyi kesen yerden deneysel olarak belirlenmiştir. B doğrunun eğim değeridir.

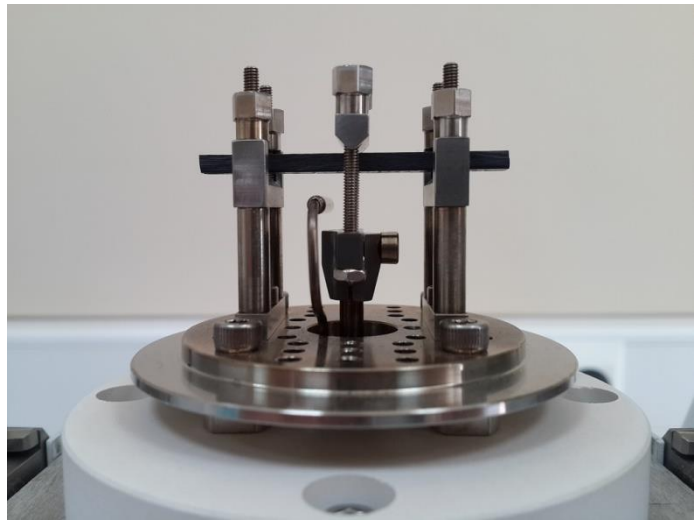
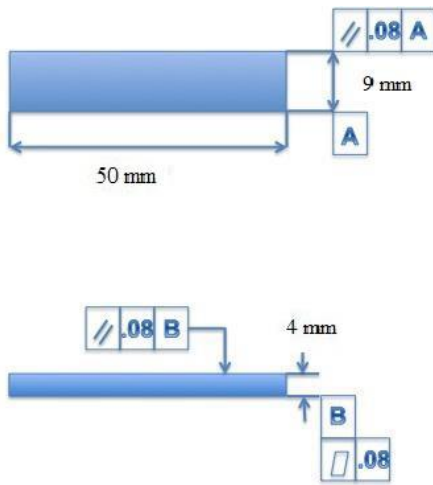
Mod II tabakalar arası kırılma tokluğu değerleri kompiyans kalibrasyon metodu verileri kullanılarak Denklem (3.9) den hesaplanmıştır.

$$G_{IIC} = \frac{3P^2c}{2b} \frac{B}{8bh^3} a_0^2 \quad (3.9)$$

Denklemden P_C malzemenin hasarlandığı kritik maksimum yük değeridir. Sayısal veriler grafiğe dönüştürülerek tartışılmıştır.

3.5.3.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Testi

Üretilmiş olan nanofiber takviyeli ileri kompozit malzemelerin dinamik mekanik özelliklerinin belirlenmesi ve karşılaştırması amacı ile ASTM D 5023-15 standartına göre üç noktadan eğme modunda testleri gerçekleştirilmiştir. Kompozit malzemelerin dinamik mekanik analizi Perkin Elmer DMA 8000 markalı cihazla gerçekleştirilmiştir. Numune boyutları Şekil 3.16. da verildiği gibi $50 \times 9 \times 4$ mm dir. Şekil 3.16. da DMA test düzeneği görüntüsü de bulunmaktadır. Analiz türü sıcaklık taraması olacak şekilde, oda şartları ortamından 180 °C ye kadar $5^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı ile 1 Hz frekansta analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlerin tümü aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.17. Dinamik Mekanik Analiz numune ebatları ve DMA test düzeneği görüntüsü

Dinamik mekanik analiz tekniğine göre malzeme, depolama modülü ve kayıp modülü adı altında iki modül bilgisi verir. Depolama modülü elastik özelliğin, kayıp modülü ise viskoz özelliğin bir ölçüsüdür. Kayıp modülünün depolama modülüne oranı ise tan delta değerini malzemenin enerji harcama ölçüsü olarak verir. Polimer kompozit malzemelerde genellikle tan delta değerinin derin pik yaptığı bölgede camsı geçiş sıcaklığı bilgisi verilir. Molekül zincirlerinin elastik özelliğini yitirmeye başladığı aralık olarak adlandırılabilen camsı geçiş sıcaklığı bilgisi dinamik mekanik analiz ile kesin ve doğru aralıklarda görülmektedir.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

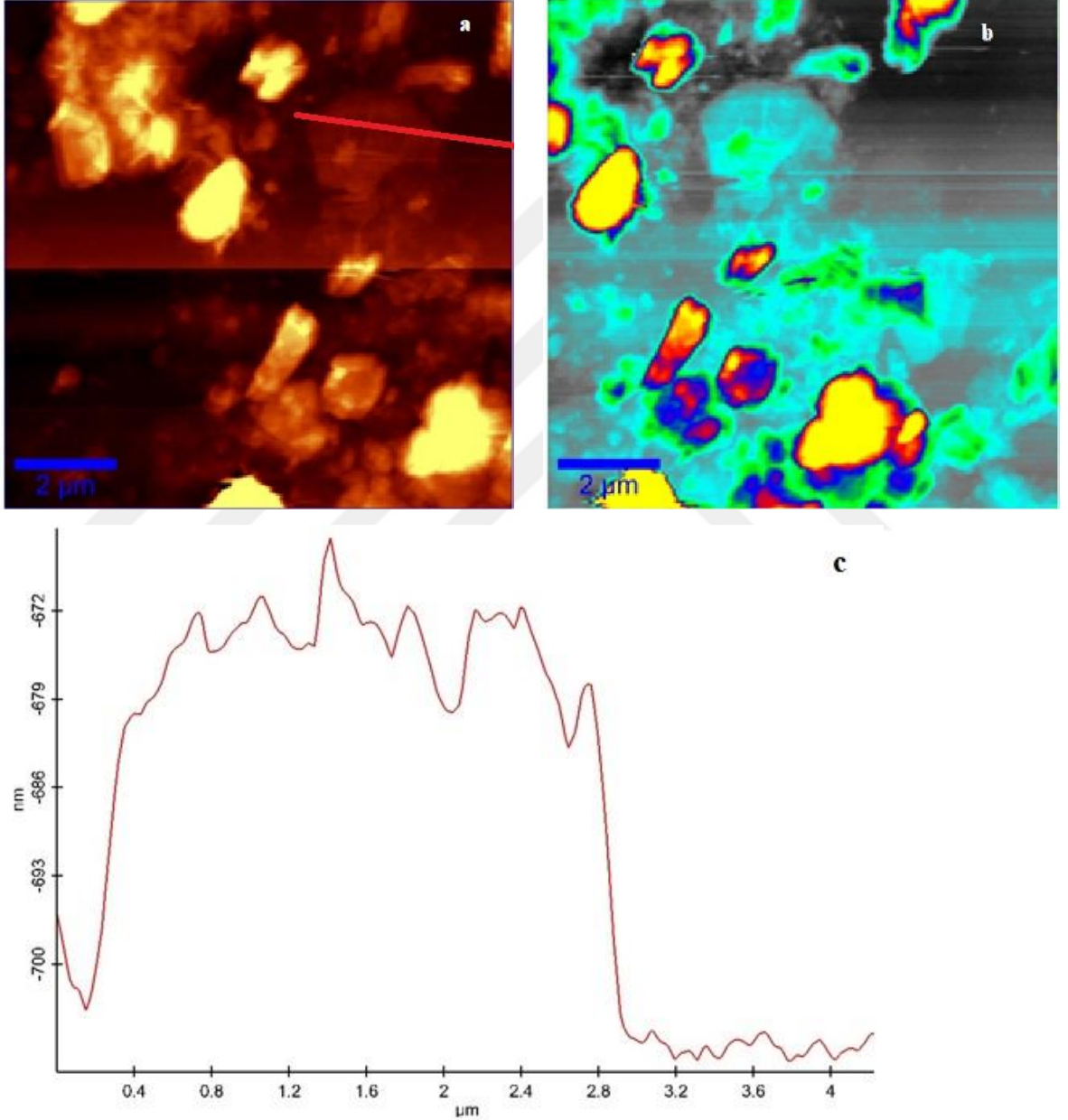
Bu bölüm için öncelikli olarak üretilen grafen oksit tabakalarının morfolojik karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ardından saf PAN nanofiberlerin morfolojik, termal ve mekanik karakterizasyonu ile birlikte üretilen hibrit kompozit malzemenin SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

SEM analizleri ile nanofiberlerin çap durumları, dağılımları ve GO ilave edilmiş PAN nanofiberlerin yüzey morfolojisinin değişimleri hakkında bilgi verilmiştir. Üretilen hibrit kompozitlerden numuneler alınarak kompozitlerin kesitleri morfolojik incelemeler için kullanılmıştır. Saf PAN ve GO ilave edilmiş PAN yüzeyi ıslanabilirlik testi ile kompozit malzemenin epoksi ile ıslanabilirliği de kontrol edilmiş ve yorumlanmıştır.

GO ilave edilmiş PAN nanofiber ile kuvvetlendirilen hibrit kompozit malzemelerin mekanik testleri ve dinamik mekanik analizlerinin yapılmasından sonra elde edilen sayısal sonuçlar verilmiş ve SEM morfolojik analizleri ile bağlantı kurulup tartışılarak yorumlanmıştır.

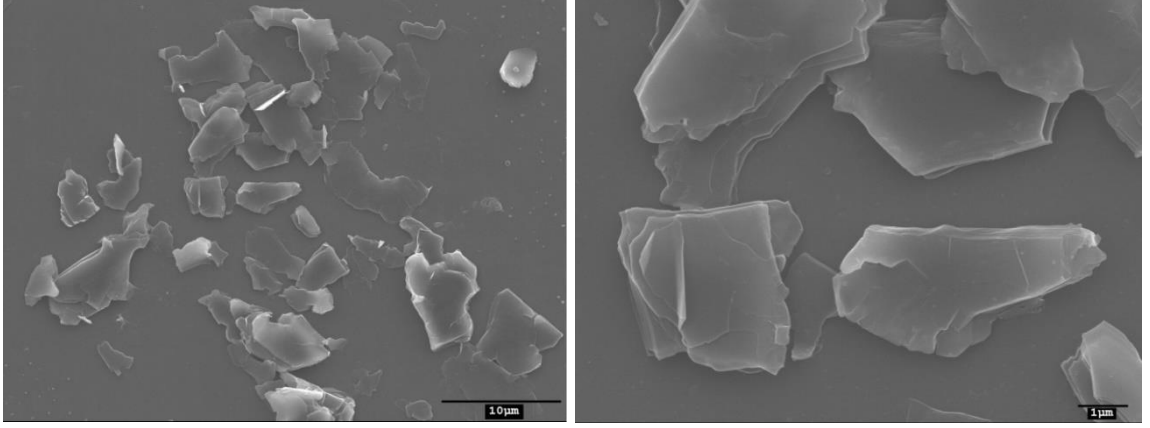
4.1. GO Tabakalarının Morfolojik Karakterizasyonu

Modifiye Hummers metodu ile sentezlenmiş olan GO tabakalarının morfolojik olarak analiz edilmesi için AFM ve SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 4.1. a ve 4.1. b de görüldüğü gibi üretilen GO partiküllerinde 30 nm et kalınlığı ve 10 μm kenar uzunluklarında olduğu anlaşılan GO tabakaları görüntülenmiştir. Şekil 4.1. c de Şekil 4.1. a da işaretlenen çizgi boyunca GO tabakalarının yükseklik profili görülmektedir.



Şekil 4.1. a-) Üretilen GO tabakalarının AFM görüntüsü b-) GO tabakalarının renklendirilmiş görüntüsü c-) GO tabakalarına ait AFM de ölçülen yükseklik profili

Modifiye Hummers metodu ile sentezlenmiş olan GO tabakalarının morfolojik incelenmesi için Şekil 4.2. de görülen SEM görüntülerinden faydalanılmıştır.



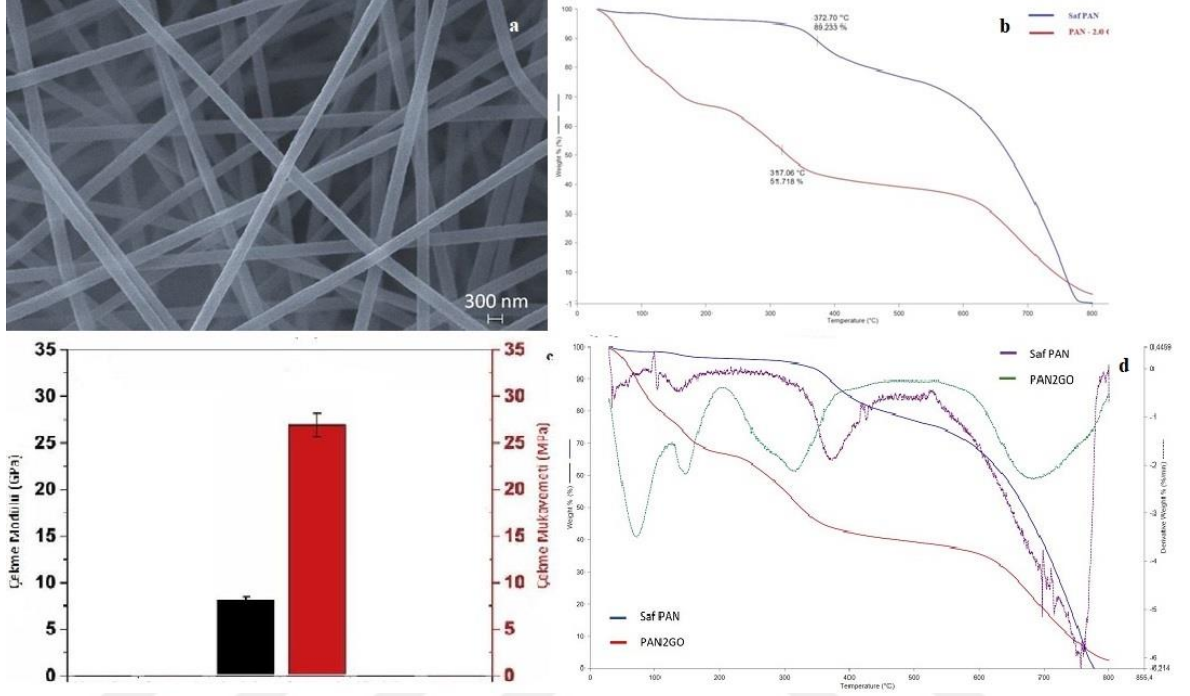
Şekil 4.2. Üretilen GO tabakalarının tarama elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

Modifiye Hummers metodu kullanılarak üretilmiş olan grafen oksit tabakalarının Şekil 4.2. de tarama elektron mikroskobu görüntüleri bulunmaktadır.

SEM fotoğrafları incelendiğinde üretilen GO lerin yaklaşık 10 µm kenar uzunluklarına sahip ve homojen boyutlarda olduğu görülmektedir. Yüksek büyütme oranlarında tabakalı olarak görülebilen GO yapılarının birkaç katman düzenli şekilde ve bazı durumlarda da dağınık halde üst üste binmiş GO yapıları olduğu farkedilmektedir. Bu durum, üretilen GO partüküllerinin homojen parçacık boyutlu ve kalınlıkta tabakalı halde üretildiğini göstermektedir.

4.2. PAN Nanofiber Karakterizasyonu

Elektro eğirme işlemi ile üretilen PAN nanofiberlerin SEM görüntüleri alınmıştır. Elde edilen Şekil 4.3. a görüntüsünde üretilen saf PAN nanofiberlerin çapının yaklaşık 150 ve 300 nm çap arasında homojen, düzenli ve boncuksuz olarak elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.3. a-) Elektro eğirme işlemi ile üretilen PAN nanofiber SEM görüntüsü b-) Saf PAN ve GO entegre edilmiş PAN termogravimetrik analiz sonucu c-) Saf PAN nanofiber çekme modülü ve çekme mukavemeti grafiği d-) Saf PAN ve GO entegre edilmiş PAN DTA grafiği

PAN nanofiberlerin termal karakterizasyonu için termogravimetrik analiz kullanılarak saf PAN numunesi ve GO entegre edilmiş PAN numunesinin % ağırlık kaybı grafiği çizilmiştir. Şekil 4.3. b de bulunan grafiğe göre saf PAN ve PAN entegre edilmiş GO numunesi oda sıcaklığından 100 °C ye kadar PAN numunesi için yaklaşık % 1 nem ve DMF kalıntısı kaybı olarak gerçekleşirken, GO entegre edilmiş numune için yaklaşık değeri % 10 nem ve DMF kalıntısı kaybı olarak gerçekleşmiştir. PAN üzerine GO entegresi, saf su ile karışımı oluşturularak gerçekleştirildiği için numune 40°C de kurutulmuş olsa da numunede bulunması olası nem ve DMF kalıntısı ihtivasını desteklemektedir. Sıcaklık 100 °C den yukarıya doğru tırmanırken saf PAN ve GO içerikli PAN bozunma eğrisi ilişkisi farklıdır. Saf PAN numunesi inert gazlı atmosferde iki farklı belirgin kütle kaybı adımı göstermektedir (Rasoul E.N. ve ark. ,2016). İlki yaklaşık olarak

320 °C de gerçekleşen ve uçucu nitril ürünler üreten kayıptır. Saf PAN numunesi ilk belirgin kütle kaybını 300-350 °C arasında göstermiştir. İkincisi ise 350 ile 550 °C arasında gerçekleşmiştir. GO termogravimetrik analizinde ise yaklaşık dört ana kütle kaybı adımı gerçekleştiği bilinmektedir. 100 °C ye kadar absorbe olan suyun uzaklaşması, 80-180°C aralığında hidroksil gruplarının kopması, 180-380°C aralığında GO yapısındaki diğer fonksiyonel grupların degradasyonu, 380 °C sonrasında ise yapıda düzenli olmayan karbon yapılarının pirolizinin olduğu görülmektedir (M. Yazıcı ve ark., 2016). Şekil 4.3. d de saf PAN ve PAN2GO numunesinin DTA grafiği ile dört belirgin kütle kaybı değişimi pikler yardımıyla görülmektedir.

PAN nanofiberlerin mekanik karakterizasyonu için yapılan çekme testine göre Şekil 4.3. c de saf PAN mat nanofiber tabakasının çekme mukavemeti 26.8 MPa, çekme modülü ise 8 GPa olarak hesaplanmıştır.

4.3. Hibrit Karbon Kumaşların İslanabilirlik Davranışı

Dinamik epoksi temas açısı testleri ile hibrit kompozit üretimi için kullanılan farklı malzemelerin nihai malzeme performansında önemli bir etken olan epoksi ile ıslanabilirlik performansının anlaşılması ve değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için beş farklı numune olarak karbon fiber kumaş yüzeyi, karbon fiber üstüne PAN ilave edilmiş ve GO ilave edilmiş yüzey, elektro eğirme ile üretilmiş PAN nanofiber yüzeyi, grafitten Modifiye Edilmiş Hummers yöntemi ile üretilen GO kabuk yüzeyi ve sadece PAN üstüne GO ilave edilmiş numune yüzeyi olarak 5 farklı numune kullanılmıştır. Temas açısı testinde yüzey pürüzlülüğü, gözeneklilik, ortam vb. bazı şartlar ölçümleri etkilemektedir. Şekil 4.4. de numunelerin epoksi ile gösterdiği temas süresi görüntüleri verilmiştir.

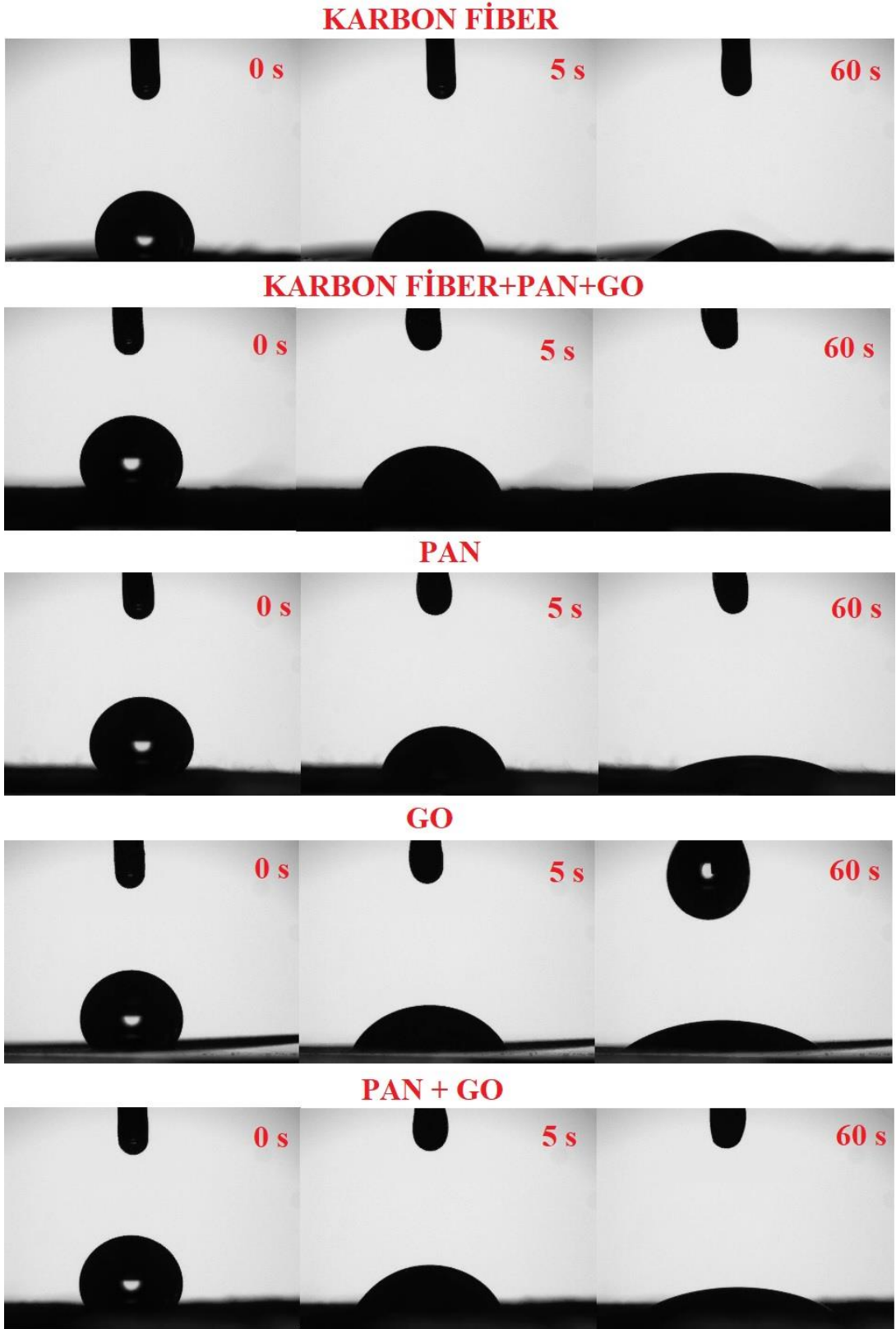
Çizelge 4.1. Farklı yüzeylere epoksi ile uygulanan temas açısı ve ıslanabilirlik testi kontak açısı ölçümü sonuçları

NUMUNE	SÜRE					
	0 sn	5 sn	15 sn	30 sn	45 sn	60 sn
KARBON FİBER	87.31	71.28	53.61	46.07	42.43	35.7
KARBON FİBER + PAN + GO	61.13	43.26	23.8	22.35	19.85	17.45
PAN	86.79	69.69	30.79	26.27	27.8	24.43
GO	63.78	49.73	40.84	34.8	31.61	31.27
PAN + GO	86.67	57.6	41.32	32.1	27.89	24.91

Dinamik epoksi temas açısı testleri ile Çizelge 4.1. de elde edilen sonuçlara göre saf karbon fiber kumaş temas açıları 0. saniye 87.31° ve 60. saniye 35.7° olarak ölçülmüştür. Fiber kaynaklı yüzey, kontak açısı değerinin yüksek olmasını sağlamıştır. Karbon fiber+PAN+GO numunesi kontak açısı değeri 0. saniyede 61.13° olarak 60. saniye de ise 17.45° olarak ölçülmüştür. Diğer numune değerleri ile karşılaştırıldığında epoksi ile ıslanabilirlik eğiliminin en iyi numune olduğu görülmektedir. Bu değere en yakın değer

olarak yine GO numunesi değeri göze çarpmaktadır. Hibrit kompozit üretiminde epoksi ile temas edecek ve takviye olarak kullanılacak PAN+GO numunesi ve karbon fiber+PAN+GO numunelerinin 60 saniye sonraki kontak açıları değerleri epoksi ile ıslanabilirlik performanslarının oldukça iyi olduğunu ve üretim sırasında epoksi ile ıslanabilirlik açısından herhangi bir uyumsuzluk doğurmayacağını göstermektedir.

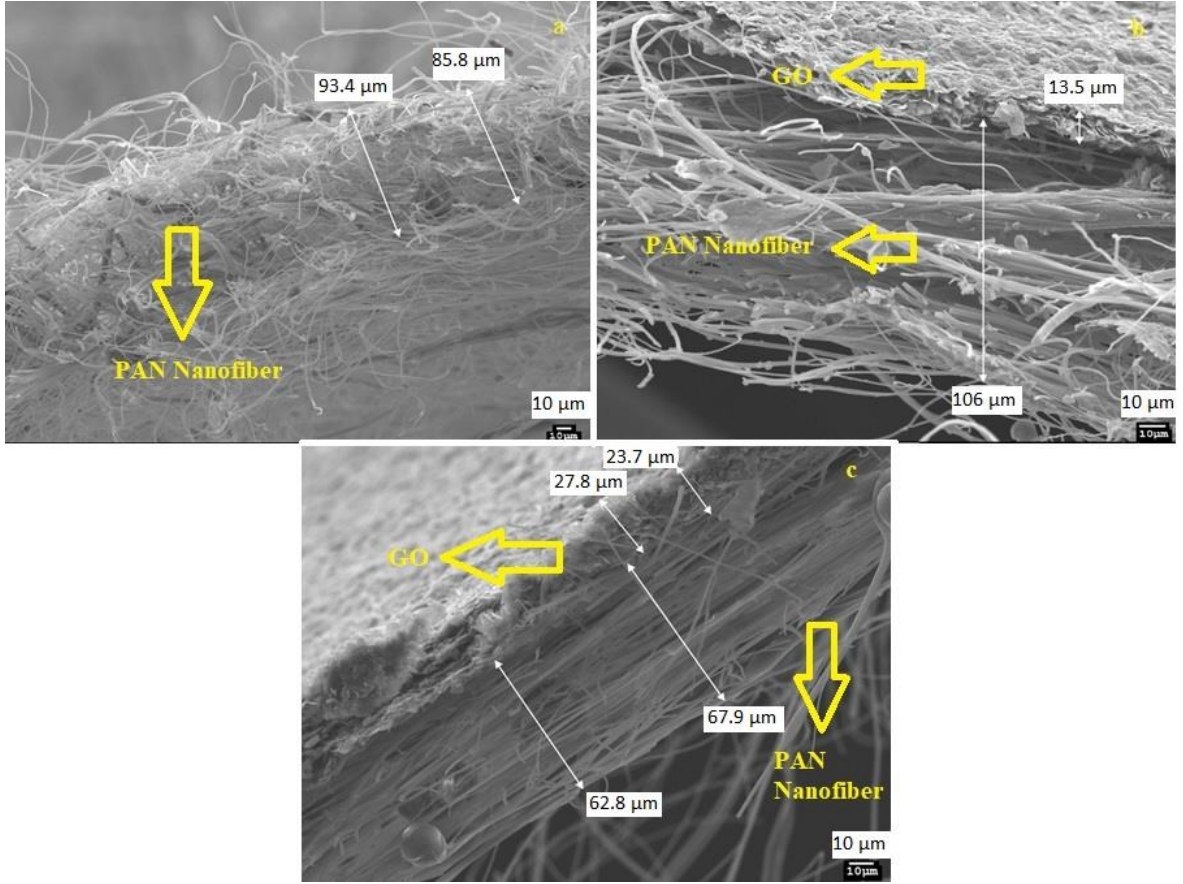




Şekil 4.4. Çeşitli yüzeylerin epoksi ile gösterdiği temas süresi dijital fotoğrafları

4.4. GO Entegre Edilmiş PAN Nanofiber Morfolojik Özellikleri İncelemesi

PAN nanofiberlere GO ilave edilerek hazırlanan hibrit mat tabakanın morfolojik olarak incelenebilmesi amacıyla hibrit kompozit imalatı için üretilen tabakalardan alınan numunelerin kesit incelemesi SEM analizi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5. a-) PAN Nanofiber SEM görüntüsü b-) PAN1GO numunesi PAN tabakası ve ilave edilen GO tabakası SEM görüntüsü c-) PAN2GO numunesi PAN tabakası ve ilave edilen GO tabakası SEM görüntüsü

PAN nanofiberlere GO ilave edilerek hazırlanan hibrit mat tabakanın SEM görüntülerine göre Şekil 4.5. a da görülen saf PAN nanofiber numunenin et kalınlığı yaklaşık 60 μm olarak ölçülmüştür. PAN fiberlerin homojen ve yakın kalınlıklara sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 4.5. b de PAN1GO numunesi SEM görüntüsü incelendiğinde yaklaşık 60 μm civarında saf PAN tabakası ve 13 μm civarında GO tabakası varlığı ölçülmüştür. Yine Şekil 4.5. c de PAN2GO numunesi incelendiğinde yaklaşık 60 μm saf PAN tabakası ve 27 μm civarında sürekli bir GO tabakası varlığı görülmektedir.

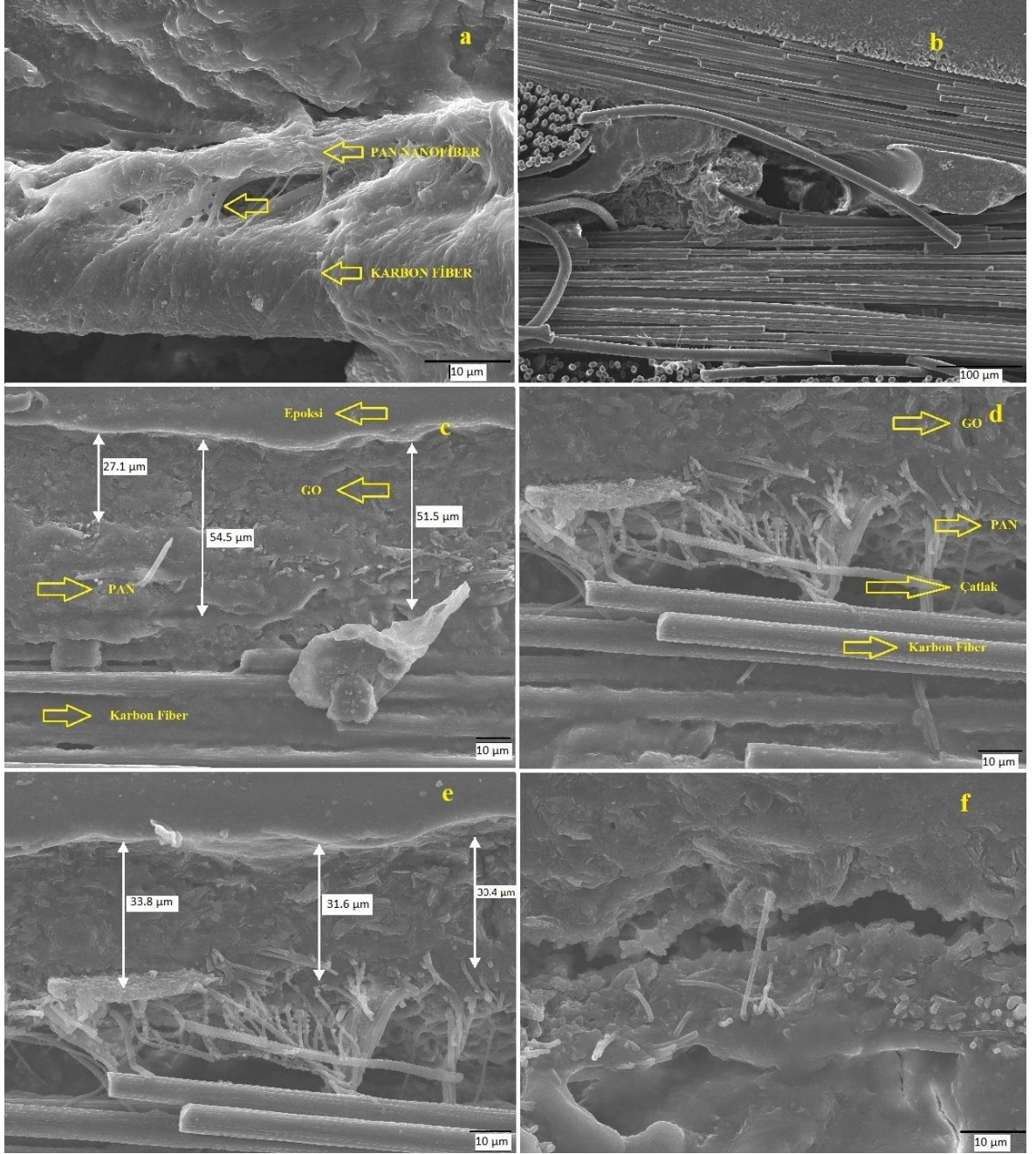
Denklem (3.1) kullanılarak PAN2GO numunesi için V değeri 1.66 cm^3 olarak hesaplanmıştır. $25 \times 25 \text{ cm}$ lik bir alanda GO filmi oluşturulduğu için PAN2GO numunesi için teorik olarak beklenen film kalınlığı 0.00266 cm olarak yani yaklaşık $26.6 \text{ }\mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.5. c görüntüsüne göre PAN2GO numunesi için ölçülen GO tabakası kalınlığı yaklaşık $26 \text{ }\mu\text{m}$ dir. Bu durum PAN2GO üretimi için teorik olarak hesaplanan sürekli GO film kalınlığına ulaşıldığını göstermektedir. Aynı hesaplamalar PAN1GO için yapılmış ve beklenen teorik kalınlık $13.3 \text{ }\mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.5. b görüntüsüne göre GO sürekli film tabakası kalınlığı $13.5 \text{ }\mu\text{m}$ ölçülmüş ve hedef GO film tabaka kalınlığına ulaşıldığı görülmüştür.

Yapılan SEM analizine göre, GO ilave edilerek üretilen hibrit matın saf PAN ve GO kabuk kalınlıkları belirlenmiş, sürekli ve PAN ilave edilen GO film tabakası için ulaşılmak istenen $7\text{-}30 \text{ }\mu\text{m}$ aralığında GO kalınlığına ulaşıldığı görülmüştür. Saf, PAN1GO ve PAN2GO numuneleri için yaklaşık $60\text{-}80 \text{ }\mu\text{m}$ lik PAN fiber tabaka kalınlığı ölçülmüştür.

4.5. Hibrit Kompozit Morfolojik Özellikleri İncelenmesi

Üretilen hibrit kompozitlerden alınan numune kesitlerinin tarama elektron mikroskobu görüntüleri alınarak fiber tabakaları ve üretilen PAN ve ilave edilen GO tabakaları görülmüştür.



Şekil 4.6. Hibrit kompozit PAN0.5GO numunesi SEM görüntüleri

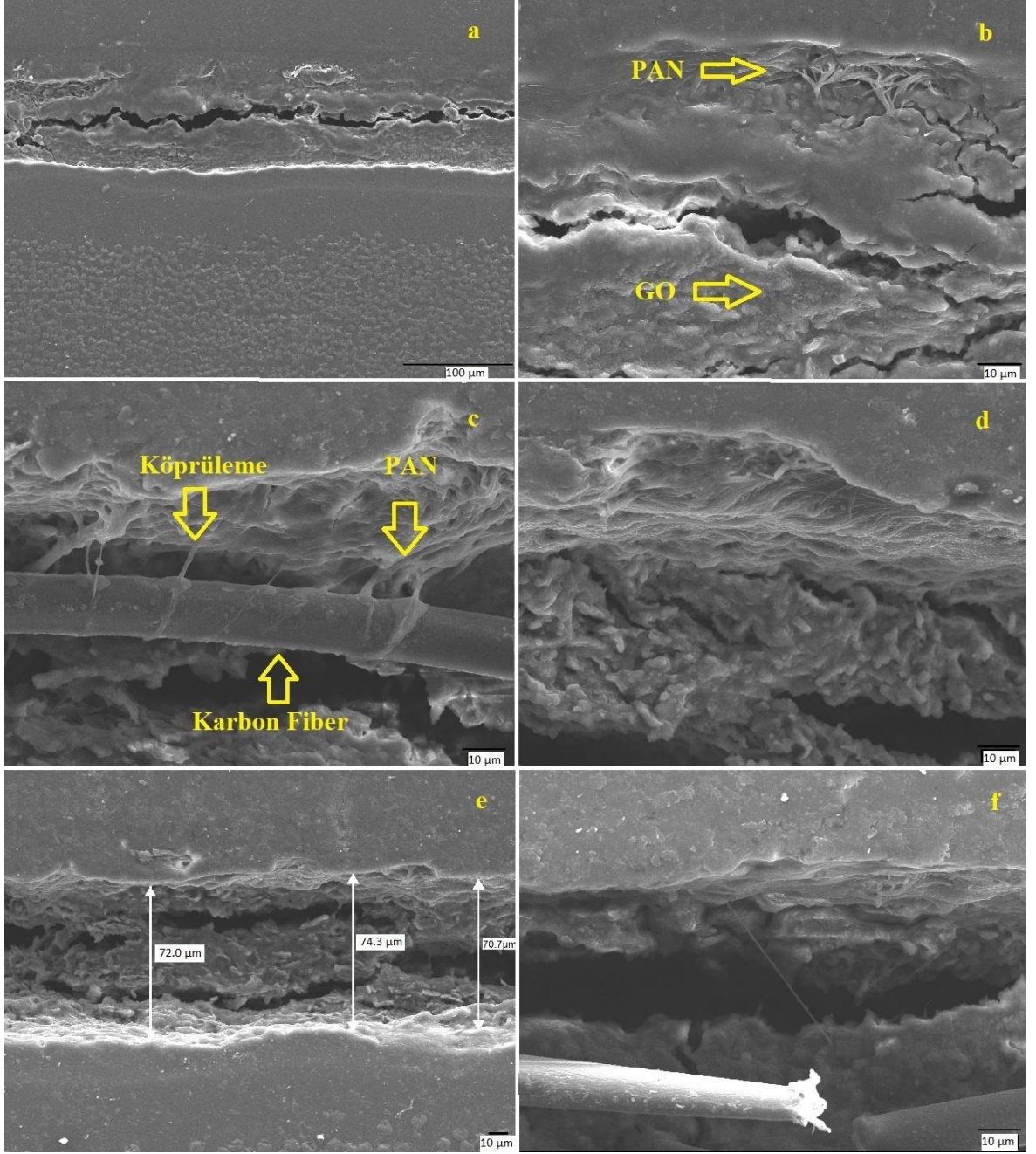
PAN0.5GO numunesi olarak adlandırılan numune SEM fotoğraflarına bakıldığında Şekil 4.6. a fotoğrafında karbon fiber, PAN nanofiber ve epoksi matris malzemesi

görülmektedir. Hibrit kompozitin matris malzemesi olan epoksi içerisinde karbon fiber ve PAN nanofiber arasında köprüleme etkisi yaptığı belirgin olarak farkedilmektedir. PAN0.5GO numunesi Şekil 4.6. b görüntüsünde ise tabakalar arası yapı farkları belirgin olarak görülmektedir. Yapı, karbon fiber kumaş fiberleri, epoksi matris, elektrospun ile üretilmiş olan PAN nanofiberler ve PAN nanofiberlere entegre edilmiş GO tabakası şeklindedir. Şekil 4.6. c görüntüsünde ise üretilmiş durumda PAN0.5GO numunesinin tabakaları görülmektedir. Özellikle nihai durumdaki PAN0.5GO numunesi kompozitinin GO tabakasının kalınlığı Şekil 4.6. c ve 4.6. e görüntülerinde yaklaşık 20 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.6. c görüntüsüne göre PAN0.5GO hibrit kompozit numunesi için PAN tabakası kalınlığı yaklaşık 20 µm olarak ölçülmüştür. Aynı fotoğrafta karbon fiber ile PAN arasındaki boşluk da farkedilmektedir.

Şekil 4.6. d görüntüsünde tabakalar belirgin şekilde görülmektedir. Bununla birlikte yapıda karbon fiberler ile PAN nanofiberler arasında belirgin bir çatlak göze çarpmaktadır. Bu çatlağın yapıda PAN nanofiberlerin dikine ve boyuna doğru iki yönde de ilerlediği farkedilmektedir.

PAN0.5GO numunesinin Şekil 4.6. f görüntüsünde ise PAN nanofiber ile GO tabakası arasındaki fiberin köprüleme etkisi yaptığı görülmektedir. Bu etki iki farklı malzeme arasında fiziksel bağ kurarak malzemelerin mekanik performanslarının iyileştirilmesini sağlayan tabakalar arası etkidir. Bu etki çatlak ilerlemesi sırasında çatlağın ilerlemesini zorlaştırır ve çatlağın yönünü değiştirebilir ve böylece mekanik performansa katkı sağlar.

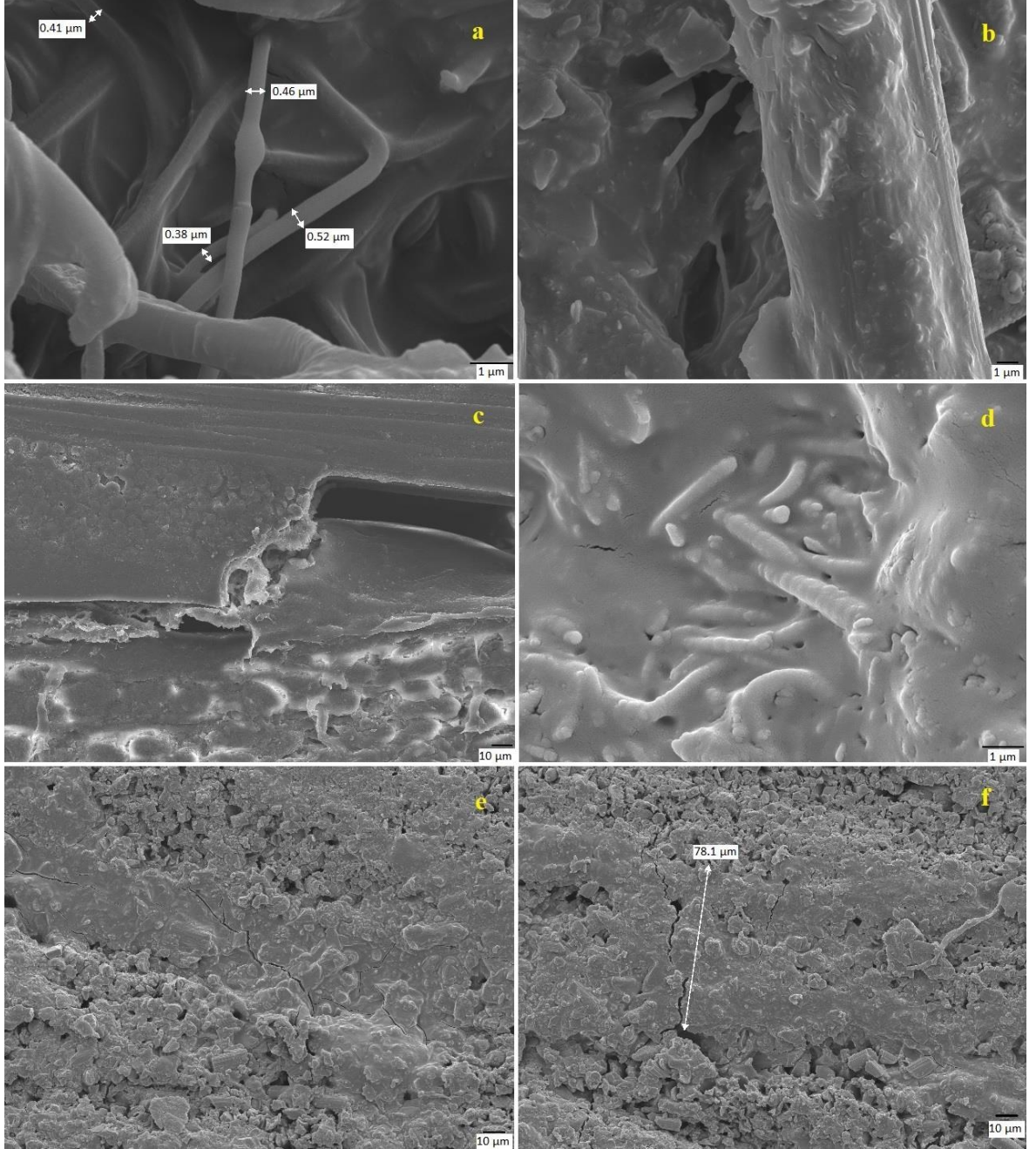
Şekil 4.6. f görüntüsü incelendiğinde PAN nanofiberler ile GO tabakası arasında belirgin olarak hem dikine hem de boyuna doğru ilerleme gösterebilen bir çatlak olduğu farkedilmektedir.



Şekil 4.7. Hibrit kompozit PAN/GO numunesi SEM görüntüleri

Hibrit kompozitin PAN/GO numunesi şekil 4.7. a görüntüsünde karbon fiber, PAN fiber, GO tabakası ve epoksi matris farkedilmektedir. Karbon fiber PAN arası çatlaklar yine yapıda görülmektedir. Şekil 4.7. b görüntüsünde aynı bölgeye daha yüksek ayırma gücü ile bakıldığında PAN tabakası ile GO tabakası arası ve GO tabakası içindeki çatlaklar görülmektedir. Şekil 4.7. c de ise karbon fiber ile PAN tabakası arasındaki köprüleme etkisi görülmektedir. Şekil 4.7. d de GO tabakası arasında çatlaklar görülmektedir. Tabakaların yükseklik miktarları için Şekil 4.7. e görüntüsünde GO tabakası içindeki

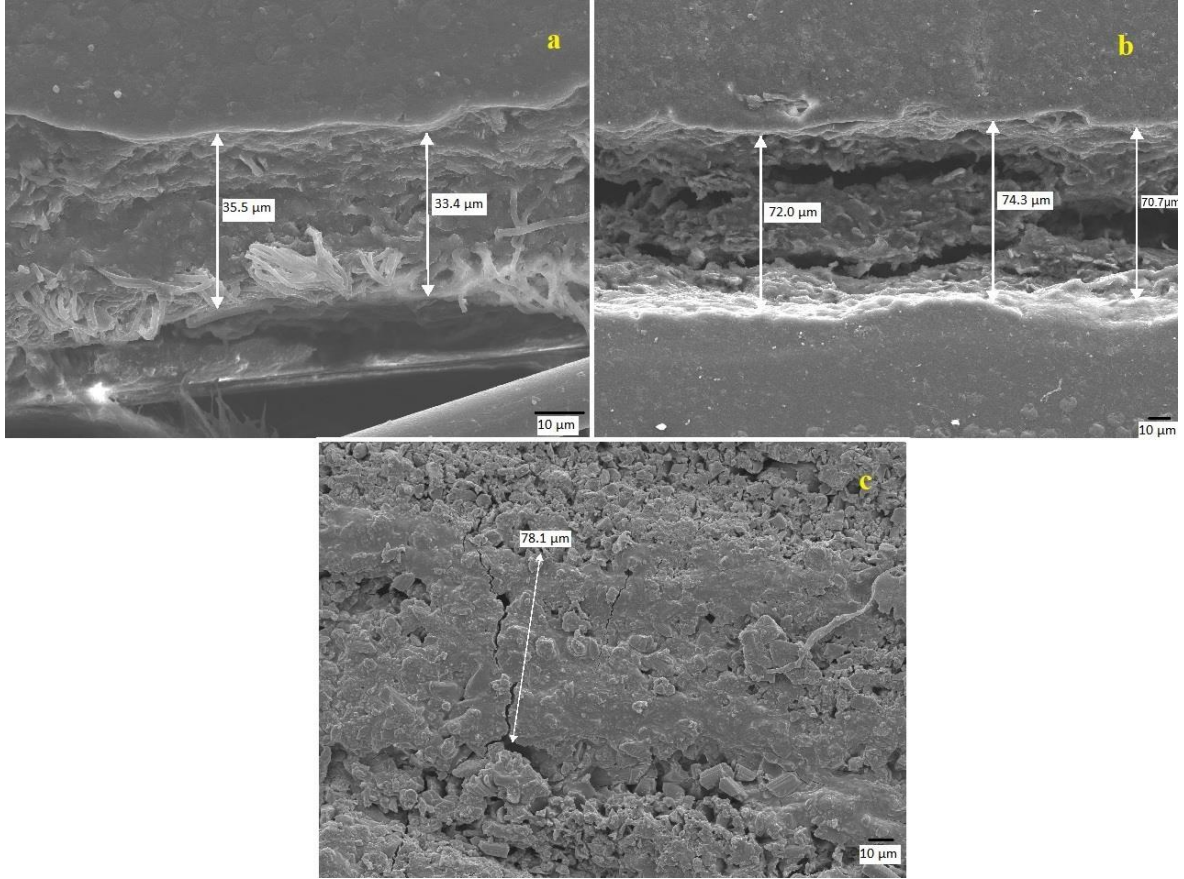
mikro çatlaklar ile yaklaşık 70 μm lik kalınlık ölçülmüştür. GO tabakasının 25-30 μm civarında olduğu görülmektedir. Şekil 4.7. f de köprüleme ve GO tabakası arası çatlak görülüyor.



Şekil 4.8. Hibrit kompozit PAN2GO numunesi SEM görüntüleri

Hibrit kompozitin PAN2GO numunesi Şekil 4.8. a görüntüsünde PAN fiber çapları ölçüm sonucuna göre yaklaşık 0.5 μm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.8. b ve d de epoksi ile çevrili durumdaki fiberler görülmektedir.

Şekil 4.8. c de genel olarak hibrit kompozit yapısı görülürken Şekil 4.8. e ve f de PAN2GO numunesi için tabakalar görülmektedir. GO tabakası kalınlığı ölçüldüğünde yaklaşık 70 µm lik bir et kalınlığı ölçülmüştür.



Şekil 4.9. Hibrit kompozit a-) PAN0.5GO b-) PAN1GO ve c-) PAN2GO numuneleri GO tabakası kalınlık karşılaştırması SEM görüntüleri

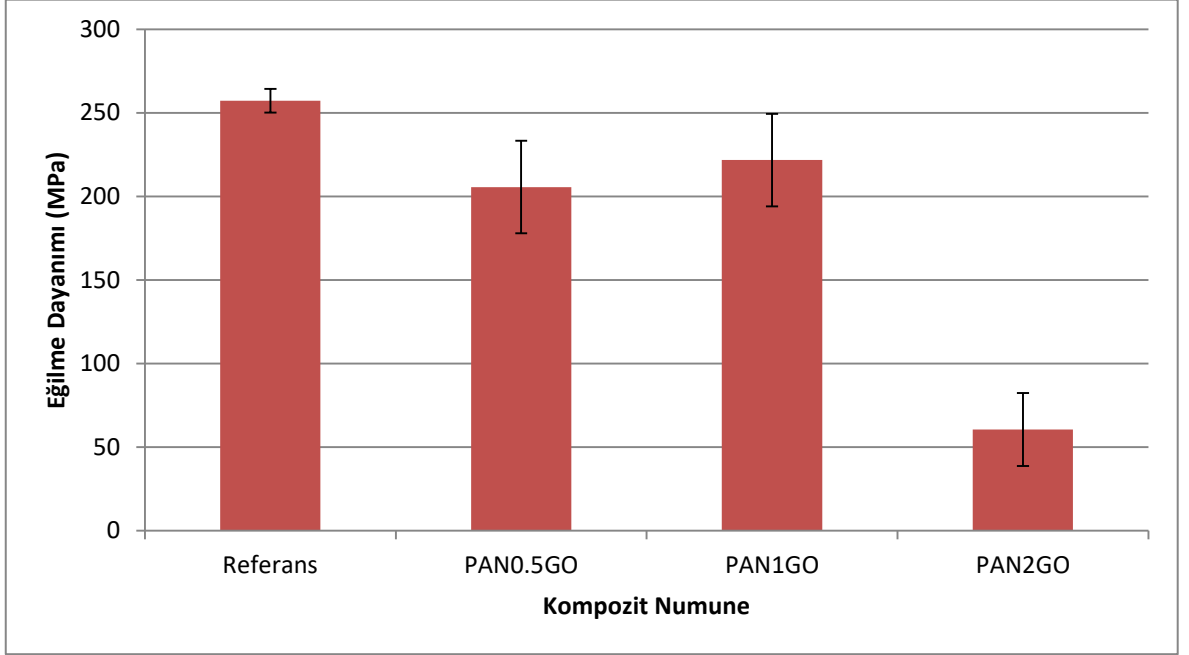
Hibrit kompozitlerin kolloid çözeltisinde saf su ile değişik miktarlarda ve hedeflenen farklı yüksekliklerde GO tabakasının elde edilip edilemediği sorusuna SEM ile analizini yapabildiğimiz tabaka yükseklik ölçümü ile yanıt bulunabilir. Analiz sırasında alınan ölçümler sonucunda Şekil 4.9. da görüldüğü gibi GO tabakası kalınlığı PAN0.5GO numunesi için 20 µm, PAN1GO numunesi için yaklaşık 30 µm ve PAN2GO numunesi için yaklaşık 70 µm olarak ölçülmüştür.

Bu sonuç üretim için hedeflediğimiz 7-30 µm lik kalınlıktan yüksek GO tabakası filmi elde ettiğimizi göstermektedir. Bu duruma, reçine ile ıslattığımız GO lerin el yatırma sırasında veya vakum transferinde üretim hatası ile ulaşılmış olabilir.

4.6. Nanofiber ile Takviye Edilmiş Kompozit Mekanik Özellikleri

4.6.1. Eğilme Testi Sonuçları

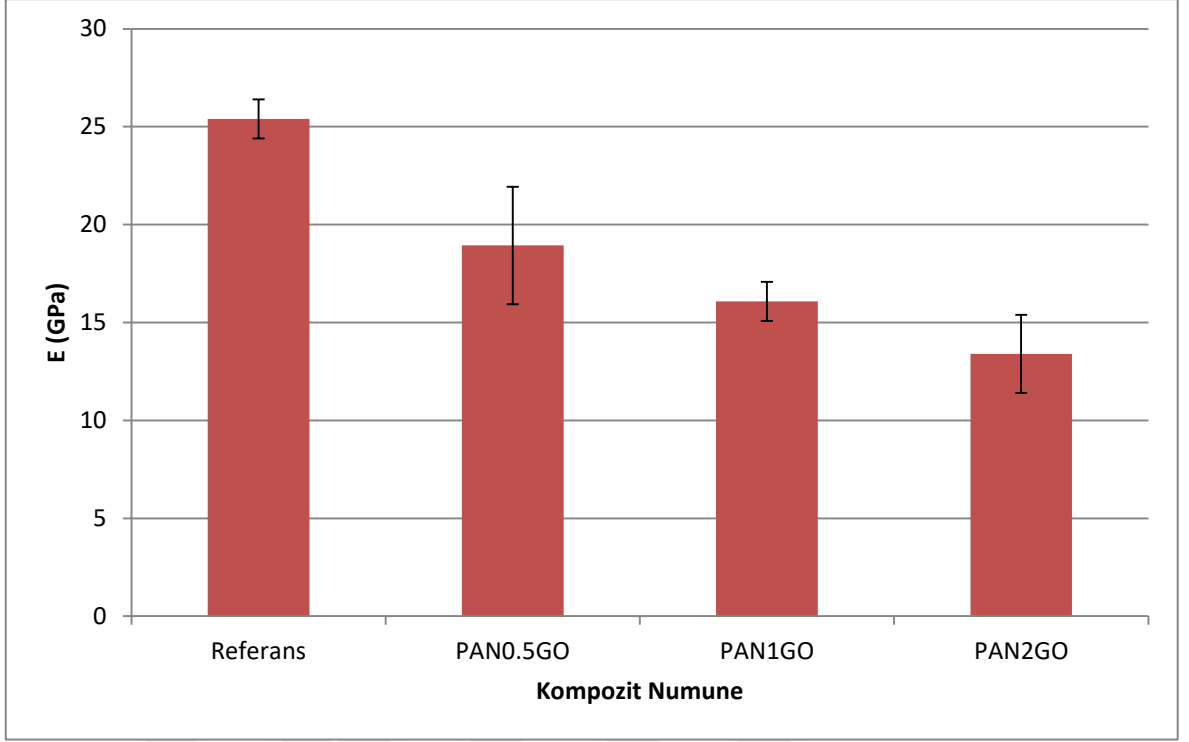
Bu test ile saf karbon fiber/epoksi, PAN0.5GO, PAN1GO ve PAN2GO mat tabakalar ile elde edilmiş hibrit kompozit malzemelerin eğilme testleri ilgili standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiş ve eğme gerilmesi (MPa), şekil değiştirme (mm/mm) grafiğinden elde edilen veriler ile Şekil 4.10. deki eğilme dayanımı grafiği elde edilmiştir.



Şekil 4.10. Kompozit numunelerin eğme dayanımları

Elde edilen sonuçlara göre referans yani nanomat tabakasız karbon fiber epoksi kompozit malzemesinin eğilme dayanımı 257.2 MPa olarak, PAN0.5GO numunesi değeri 205.5 MPa olarak, PAN1GO numunesi değeri 221.7 MPa olarak ve PAN2GO numunesi 60.5 MPa olarak hesaplanmıştır.

Sonuçlara göre nanomat tabakasız kompozite göre PAN0.5GO numunesi değeri % 20, PAN1GO numunesi değeri % 13.8, PAN2GO numunesi değeri ise % 76 azalmıştır. SEM analiz sonuçlarında GO tabakaları ve PAN ile karbon fiber tabakaları arasında görülen çatlakların bu malzeme yüzeyleri arasında eğilme dayanımındaki düşüşün GO tabakası kalınlığı artışının en fazla olduğu numunede gerçekleşmesi sürekli GO film kalınlığı artışının el yatırma ile tabakanın ıslatılmasını ve reçine transferi sırasında tabakaların reçine ile yeterince ıslatılmasını zorlaştırdığı ve bunun sonucunda çatlak başlangıcını kolaylaştırdığı ve eğilme performansını düşürdüğü sonucuna varılabilir.



Şekil 4.11. Kompozit numunelerin eğilme elastisite modülleri

Şekil 4.11. de elde edilen grafiğe göre nanomat takviyesiz referans numunesinin elastisite modülü, 25.4 GPa, PAN0.5GO için 18.9 GPa, PAN1GO için 16 GPa, PAN2GO için 13.4 GPa olarak hesaplanmıştır.

Referans kompozite göre diğer kompozit numuneler PAN0.5GO, PAN1GO ve PAN2GO değerleri düşmüştür. PAN0.5GO için % 25.5 luk, PAN1GO için % 37 lik, PAN2GO için % 47 lik düşüş meydana gelmiştir.

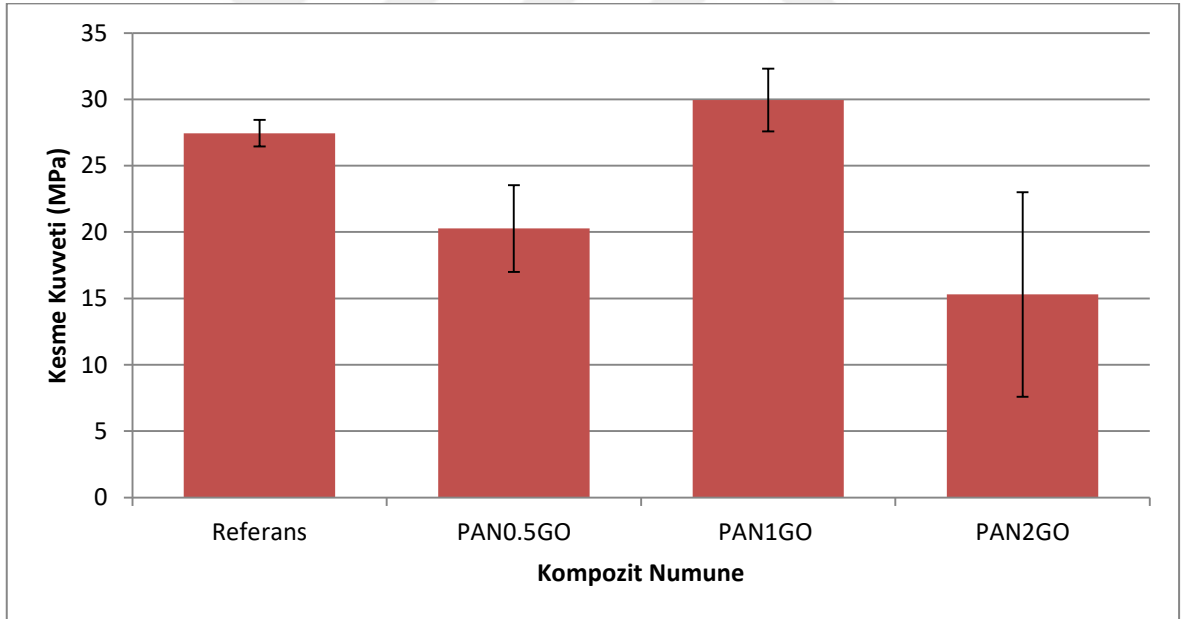
Çalışmamızda kullandığımız sürekli film halindeki GO film tabakasının et kalınlığı artışının yüzeyler arası epoksi ile ıslanmayı azalttığı ve oluşan çatlak başlangıçları etkisi ile birlikte eğilme elastisite modülü performansını düşürdüğü sonucuna varılmıştır.

4.6.2. Kesme Testi Sonuçları

Bu test ile karbon/epoksi referans, % 0.5 lik GO çözültisi ilave edilmiş PAN yani PAN0.5GO numunesi, % 1 lik GO çözültisi ilave edilmiş PAN1GO numunesi ve % 2.0 lik GO çözültisi ilave edilmiş PAN2GO hibrit kompozit malzemelerinin kesme testleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler yardımıyla Şekil 4.12. de bulunan kesme dayanımı grafiği elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre referans yani nanomat tabakasız karbon fiber epoksi kompozit malzemesinin kısa kiriş kesme kuvveti değeri 27.4 MPa olarak, PAN0.5GO numunesi değeri 20.2 MPa olarak, PAN1GO numunesi değeri 29.9 MPa olarak ve PAN2GO numunesi 15.3 MPa olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.12. deki sonuçlar incelendiğinde referans numunesine göre PAN1GO numunesinin sonucunda % 9 oranında artış gerçekleşmiştir. Referans aldığımız nanomat tabakasız R numunesine göre PAN0.5GO numunesi % 26 oranında düşüş ve PAN2GO numunesinde % 44 lik bir performans düşüşü meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4.12. Kompozit numunelerin kesme kuvveti grafikleri

Bu sonuçlar ve SEM sonuçları birlikte düşünülerek analiz edildiğinde GO tabakaları arasında ve PAN ile karbon fiber tabakaları arasında görülen çatlakların yüzeyler arasında uyum problemi oluşturduğu ve çatlak başlangıçları şeklinde etki ederek PAN0.5GO ve PAN2GO için kesme performanslarını düşürdüğü sonucuna varılmıştır. PAN1GO numunesinde kesme dayanımındaki performans artışının el yatırma ve sonrasında

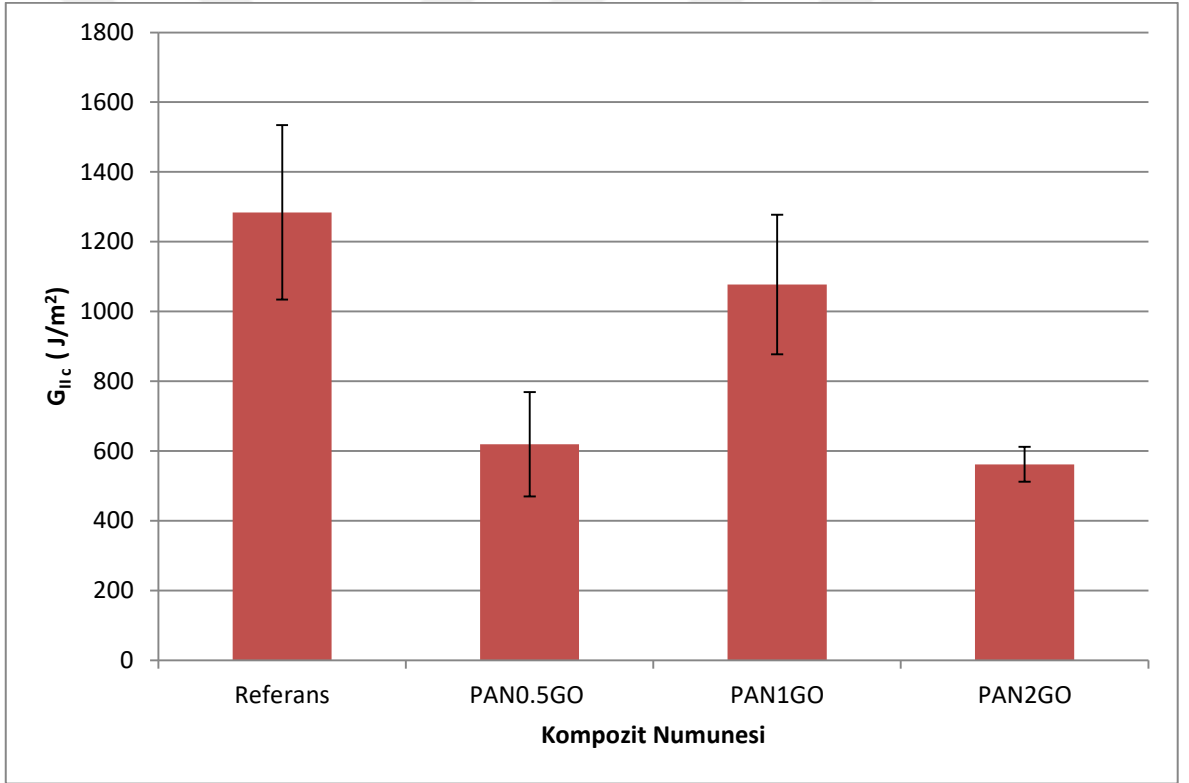
uygulanan reçine transferinde ıslanabilirlik artışının PAN nanofibere GO film ilave edilerek yapılan üretim tarzı ile farklı oranlarda, farklı film yüksekliklerinde veya reçine ıslanabilirliği arttırılacak yeni yöntemler ile mekanik özellikleri olumlu etkileyebileceği ve bu yönde yapılacak çalışmalar için motivasyon oluşturabileceğini göstermektedir.

Diğer numunelerde meydana gelen kesme performansı düşüşü diğer mekanik deney sonuçları ile paralellik göstermektedir. Genel eğilim sürekli GO film kalınlık artışının mekanik performansı düşürdüğü şeklindedir. Özellikle en kalın GO içeriğın olduğu PAN2GO numunesi performansı kesme testi için de diğer mekanik testler gibi en düşük performansı göstermiştir.



4.6.3. Mod II Testi Sonuçları

Bu test ile, referans karbon fiber/epoksi kompoziti, PAN0.5GO, PAN1GO ve PAN2GO mat tabakalar ile elde edilmiş hibrit kompozit malzemelerin tabakalar arası enerji boşalma oranı testleri gerçekleştirilmiş ve mod II kırılma tokluk değerleri kompiyans kalibrasyon metodu verileri kullanılarak kendi aralarında kıyaslanmış ve mod II kırılma tokluğu değeri G_{IIc} Joule/m² cinsinden grafiğe dökülmüştür. Şekil 4.13. incelendiğinde mod II tabakalar arası enerji boşalma oranı değeri, referans yani nanomat tabakasız numune için 1284 J/m² ile en yüksek değeri aldığı görülmektedir. PAN0.5GO numunesi için 619.3 J/m², PAN1GO için 1077.3 J/m², PAN2GO için 561.8 J/m² değerini almıştır. Referansa göre PAN0.5GO numunesi değerinde % 48 düşüş, PAN1GO numunesinde % 16 düşüş, PAN2GO numunesinde % 56 lık düşüş meydana gelmiştir.



Şekil 4.13. Kompozit numunelerin G_{IIc} grafikleri

Ürettiğimiz hibrit numunelerin tabakalar arası kırılma tokluğu değerlerinin karbon/epoksi numuneye göre mod II kırılma tokluğu değeri G_{IIc} 'nin performansını geliştirmediği görülmektedir.

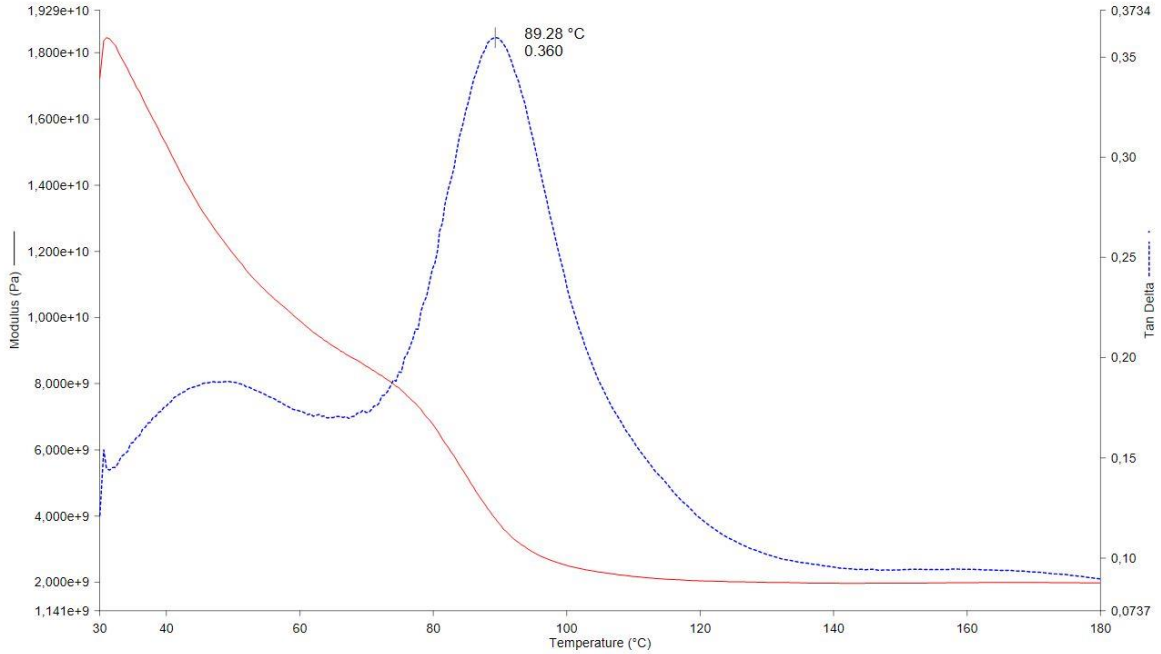
SEM analizi ile birlikte düşünüldüğünde GO tabakaları ve PAN ile karbon fiber tabakaları arasında görülen çatlakların bu malzemelerin yüzeyleri arasında reçine ile

ıslanabilirlik kaynaklı uyum problemi oluşturduğu ve kırılma çatlağının oluşup ilerlemesini kolaylaştırdığı, böylece mod II kırılma tokluğu değerini nanomat takviyesiz karbon/epoksi kompozitine göre düşürdüğu sonucuna varılmıştır. PANIGO numunesinin mod II kırılma tokluğu değerinin nispeten daha az seviyelerde düşüşü aynı üretim yönteminde bu oranlarda yapılacak denemeler için motivasyon oluşturabilir.



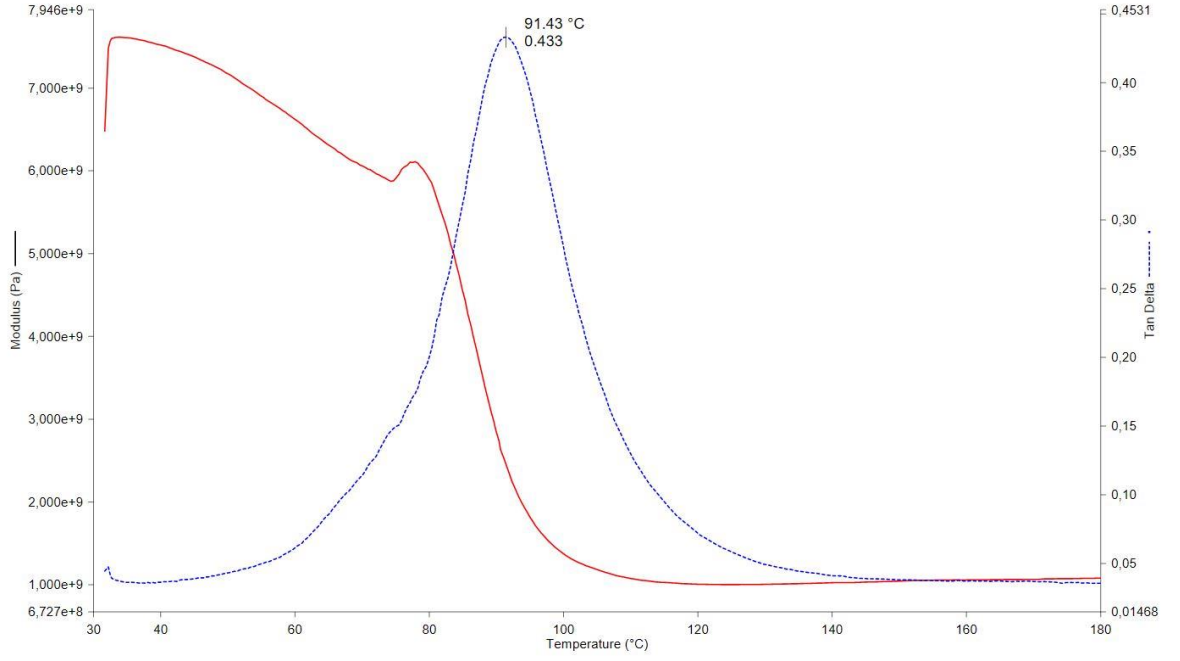
4.6.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Sonuçları

Üretilen hibrit kompozit malzemelerden standarta uygun olarak hazırlanan numuneler ile gerçekleştirilen analiz sonuçlarına göre elde edilen grafikler aşağıda verilmiştir.



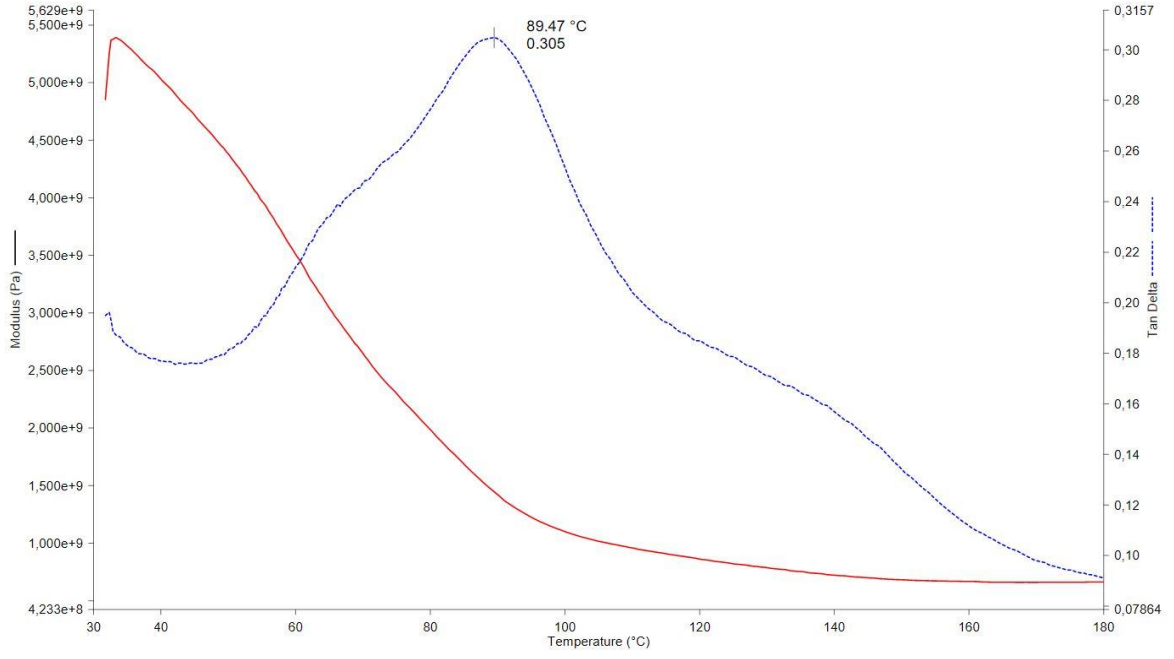
Şekil 4.14. PAN0.5GO DMA Sonucu

Üretilen hibrit kompozit malzemenin Şekil 4.14. deki PAN0.5GO ile adlandırılan numune DMA sonucu incelendiğinde depolama modülü nün (E') oda sıcaklığında 1,8 GPa civarında olduğu ve sıcaklık artışı ile değerinin düştüğü görülmektedir. Kayıp modülünün depolama modülüne oranı ise malzemenin sönüm özelliği olarak bilinen, Tan Delta değeri olarak verilmektedir. ($\text{Tan delta} = E''/E'$). Tan delta değerinin pik yaptığı ve maksimum değeri aldığı nokta camsı geçiş sıcaklığını vermektedir. PAN0.5GO numunesi için bu değer 89.28 °C olarak ölçülmüştür.



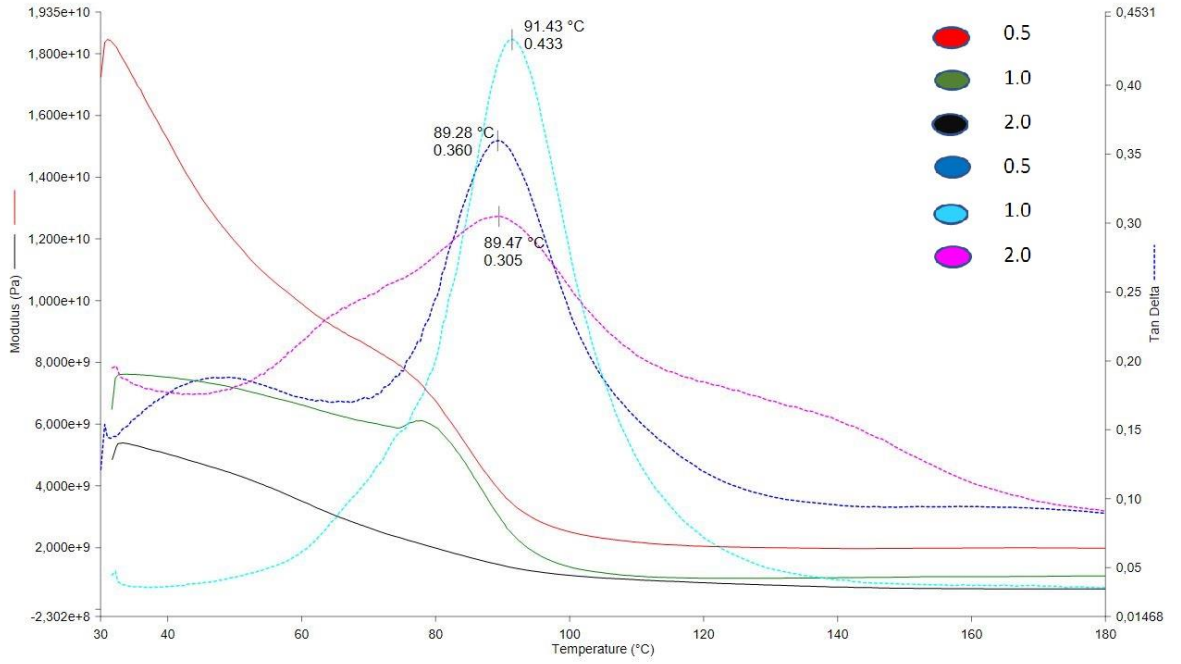
Şekil 4.15. PAN1GO DMA Sonucu

Üretilen hibrit kompozit malzemenin Şekil 4.15. deki DMA sonucu incelendiğinde depolama modülü nün (E') oda sıcaklığında 0.6 GPa civarında olduğu ve sıcaklık artışı ile değerinin düştüğü görülmektedir. PAN1GO numunesi için bu değer 91.43 °C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.16. PAN2GO DMA Sonucu

Üretilen hibrit kompozit malzemenin Şekil 4.16. daki DMA sonucu incelendiğinde depolama modülü nün (E') oda sıcaklığında 0.5 GPa civarında olduğu ve sıcaklık artışı ile değerinin düştüğü görülmektedir. PAN2GO numunesi için bu değer 89.47 °C olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.17. PAN0.5GO, PAN1GO, PAN2GO DMA Sonucu Karşılaştırması

Üretilen hibrit kompozit malzemelerin Şekil 4.17 de bulunan DMA sonuçları karşılaştırılarak incelendiğinde depolama modülü değerinin (E') bütün numunelerde sıcaklık artışı ile düştüğü görülmektedir. Sebebi olarak karbon fiber epoksi kompozitlerinin sıcaklık artışı ile camsı geçiş aralığına yaklaşması olduğu söylenebilir. Sıcaklık artarken polimer zincirlerinin açılabilmesi için çok fazla enerji ihtiyacı olduğundan oda sıcaklığı seviyelerinde depolama modülünün en yüksek seviyeleri aldığı söylenebilir. Bu seviyeler kendi aralarında kıyaslandığında PAN0.5GO numunesinin depolama modülü değerinin oda sıcaklığında PAN1GO ve PAN2GO numunelerinden yaklaşık üç kat yüksek seviyelerde başlangıç yaptığı görülmektedir. Bu durum kompozit imalatında arayüzeyde daha düşük GO içeriğinde film içeren numunenin daha az çatlak başlangıç ihtimali ile birlikte elastik özelliğinin daha iyi seviyelerde olduğunun göstergesidir. GO içerik ve film et kalınlığı artışı ile birlikte numunenin tabakalar arası arayüzey bağlanma performansı azaldığı ve bunun depolama modülünü düşürdüğü söylenebilir. DMA sonuçlarına baktığımızda mekanik testler sonuçlarına göre GO film içeriği daha az olan PAN0.5GO numunesi için en iyi depolama modülü performans değeri ile daha tutarlı sonuçlar elde ettiğimiz söylenebilir. Numunelerin camsı geçiş sıcaklıkları kıyaslandığında belirgin bir fark olmadığı ve 90 °C seviyelerinde olduğu görülmektedir. Numuneler camsı geçiş sıcaklığına ulaştıktan sonra kauçuk benzeri bir özellik gösterir ve plastik olarak deforme olabilir.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Kompozit malzemelerde milenyum ile birlikte artan havacılık ve savunma sanayi mekanik performans beklentileri paralelinde kompozit tabakalar arasının nano takviyeler ile güçlendirilmesi önem kazanmıştır. Bu tez çalışmasında geleneksel karbon fiber takviyeli epoksi kompozitinin tabakaları arasına nano takviye olarak konacak saf PAN nanofiberinin üzerine GO film tabakası entegre edilmiş ve bu hibrit nanomat tabakası takviye olarak kompozitin tabakalar arası bölgesine yerleştirilerek mekanik performans üzerine etkileri incelenmiştir.

Elektro eğirme üretim yöntemi ile kolay ve etkili olarak PAN gibi yaygın polimerlerden kolayca nanofiber matlar oluşturulabilmektedir. Bu proses kompozit malzemelerin tabakaları arasına nano ölçülerde katkı açısından oldukça mühim durumdadır. Nanofiber matlar incelik ve hafiflik, porozite, düşük hacim ve mekanik özellikler açısından reçine matrisli kompozitlerde takviye elemanı olarak tabakalar arasına konacak ideal takviye elemanı haline gelmişlerdir.

Bu motivasyonlardan yola çıkılarak ve grafen yapıtaşlı GO in verimli şekilde üretimi gerçekleştirilmiş, nispeten basit, ucuz ve yaygın PAN polimerinden elektro eğirme işlemi ile elde edilen nanomata basit ve ucuz bir yolla entegresi ile birlikte yeni bir yöntem ile hibrit bir nanomat tabakası başarılı şekilde üretilmiştir. Ardından vakum yardımlı reçine transfer metodu (VARTM) ile kompozit üretiminde bu hibrit nanomat tabakası takviye elemanı olarak tabakalar arasına yerleştirilmiş ve hibrit kompozit üretimi başarı ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen hibrit kompozitler morfolojik ve mekanik olarak karakterize edilmiş mekanik dayanımları belirlenmiştir. Üretilen hibrit kompozitlerin performansları nanomat takviyesiz kompozit ile kıyaslanarak nanomat tabakaya farklı oranlarda entegre edilen GO içeriği ile ilişki kurularak bu yöntemin verimliliği üzerine yorumlarda bulunulmuş ve aşağıdaki ana sonuçlara ulaşılmıştır.

Grafen den Modifiye Edilmiş Hummers yöntemi kullanılarak başarılı şekilde Grafen Oksit (GO) üretimi gerçekleştirilmiştir. Boyut olarak 30 nm et kalınlığı ve 10 µm kenar uzunluklarında oldukları ölçülmüştür. Üretilen GO in saf su gibi en yaygın olan çözücü içerisindeki dağılımı oldukça homojenleşerek, çalışmamızda PAN tabakaya ilave ettiğimiz GO/saf su çözeltisinin kolloid yapı oluşturulmasını kolaylaştırdığı sonucuna varılmıştır.

PAN polimer çözeltisi homojen olarak DMF içerisinde çözümlenerek oluşturulmuş ve düzgün, saf ve istenen boyutlarda PAN nanofiber mat tabakası elektro eğirme tekniği ile

elde edilmiştir. Elde edilen nanofiberlerin morfolojik özelliklerini görmek ve yorumlarda bulunabilmek için SEM çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları üretilen saf PAN nanofiberlerin çapının yaklaşık 150 ve 300 nm çap arasında homojen, düzenli ve boncuksuz olarak elde edildiğini göstermiştir.

Elde edilmiş PAN nanofiber mat tabakasına, belirlenen oranlarda GO içeren çözelti ile sürekli GO film tabakası oluşturacak şekilde ilave edilmiş, kompozit malzemelerde takviye olarak kullanılacak hibrit nano takviyeli bir fiber tabakası elde edilmiştir. SEM ile hibrit mat tabakasının sürekliliği ile et kalınlığı kontrol edilmiş ve ileri kompozitin başarılı şekilde elde edildiği sonucuna varılmıştır.

Hibrit kompozitlere uygulanan tarama elektron mikroskobu (SEM) analizlerine göre karbon fiber tabakaları, PAN tabakası ve PAN tabakasına ilave edilmiş GO tabakaları ile epoksi matris malzemesi görülmüş ve hedeflenen hibrit kompozit malzemelerin başarılı şekilde üretildiği sonucuna varılmıştır.

Hibrit kompozitlere uygulanan tarama elektron mikroskobu (SEM) analizlerine göre hedeflenen farklı yüksekliklerde GO tabakasının hedeflenen seviyelerde başarılı şekilde elde edildiği sonucuna varılmıştır. Bu durumun uygulanan yöntemin PAN nanofibere GO ilavesi için başarılı bir yöntem olduğu ve farklı çalışmalar ile geliştirilebileceğini göstermiştir.

Hibrit kompozitlere uygulanan tarama elektron mikroskobu (SEM) analizlerine göre PAN tabakaları ile karbon fiber arasında ve GO ile PAN tabakası arasında dikine ve boyuna hareket edebilen çatlaklar görülmüştür. Bu çatlakların üretilen hibrit kompozitlerin mekanik performansının düşük seviyelerde olmasının sebebi olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum, PAN tabakası ile karbon fiber arasında ve GO tabakalarının PAN tabakası ile yapışma ve reçine ile ıslanma problemi olduğu ve bunun mekanik performansı düşürdüğü sonucuna varılmıştır.

Nanofiber takviyeli hibrit kompozit malzemelere uygulanan eğme test sonuçları saf PAN nanofibere GO ilave edilerek üretilen hibrit kompozitlerin eğilme dayanımını iyileştirmediği, PAN0.5GO, PAN1GO ve PAN2GO numunelerinin referans değere göre PAN0.5GO numunesi için % 20, PAN1GO için % 13, PAN2GO için %70 azalma gösterdiği hesaplanmıştır. SEM analiz sonuçlarında GO tabakaları ve PAN ile karbon fiber tabakaları arasında görülen çatlakların bu malzeme yüzeyleri arasında uyum problemi oluşturduğu ve GO tabakalarının PAN tabakası ile yapışma ve reçine ile ıslanma problemi olduğu bu yüzden mekanik performanslarını iyileştirmediği sonucuna varılmıştır.

Nanofiber takviyeli hibrit kompozit malzemelere uygulanan kısa kiriş kesme testi sonuçlarına göre saf PAN nanofibere GO ilave edilerek üretilen hibrit kompozitlerin kesme dayanımının referans karbon/epoksi numunesine göre PAN1GO numunesinin sonucunda % 9 oranında artış gerçekleşmiştir. Referans numunesine göre PAN0.5GO numunesi için % 26 oranında düşüş ve PAN2GO numunesinde % 44 lik bir düşüş meydana geldiği görülmektedir PAN1GO numunesinde kesme dayanımındaki performans artışının el yatırma ve sonrasında uygulanan reçine transferinde ıslanabilirlik artışının PAN nanofibere GO film ilave edilerek yapılan üretim tarzı ile farklı oranlarda, farklı film yüksekliklerinde veya reçine ıslanabilirliği arttırılacak yeni yöntemler ile mekanik özellikleri olumlu etkileyebileceği ve bu yönde yapılacak çalışmalar için motivasyon oluşturabileceğini göstermektedir.

Nanofiber takviyeli hibrit kompozit malzemelere uygulanan mod II test sonuçlarına göre mod II kırılma tokluğu değerlerinin referans karbon/epoksi kompozitine göre performansları düşmüştür. SEM analizinde GO tabakaları ile PAN nanomat arasında ve PAN mat tabaka ile karbon fiber arasında görülen dikine ve boyuna çatlakların bu yüzeylerin yapışma problemi oluşturduğu özellikle en kalın GO film içeren PAN2GO numunesinde en fazla meydana gelen performans düşüşünün GO film kalınlığı artışının reçine ile ıslanabilirliği azalttığı ve böylece mekanik performansı ve kırılma tokluğu değerlerini düşürdüğü sonucuna varılmıştır.

Nanofiber takviyeli hibrit kompozit malzemelere uygulanan DMA sonuçlarına göre hibrit kompozit imalatında arayüzeyde daha düşük PAN-GO film içeren numunenin PAN0.5GO numunesi elastik özelliğinin daha iyi seviyelerde olduğunu göstermektedir. GO içerik ve film et kalınlığı artışı ile reçine ile ıslanabilirlik azalarak numunenin tabakalar arası arayüzey bağlanma performansının azaldığı ve bunun depolama modülünü düşürdüğü sonucuna varılabilir. Çalışmamız daha düşük oranlarda GO içeren, et kalınlığı olarak daha düşük seviyelerde veya ıslanabilirlik daha iyi seviyelere çekilebilecek yeni çalışmalar için motivasyon oluşturabilir.

Dinamik epoksi temas açısı testleri sonuçları incelendiğinde hibrit kompozit üretiminde epoksi ile temas edecek ve takviye olarak kullanılacak farklı yüzeylerin epoksi ile ıslanabilirlik performanslarının oldukça iyi olduğu ve üretim sırasında yüzey uyumu açısından herhangi bir uyumsuzluk doğurmayacağını göstermiştir. Bu durum ile üretilen kompozitlerin mekanik performansının düşük seviyelerde olmasının matris malzemesi epoksinin uyumsuzluğu olmadığı sonucuna varılmıştır.

Nanofiber takviyeli hibrit kompozit malzemelere uygulanan bu çalışma, epoksi karbon fiber kompozitlerinin arayüzeylerine konan ve performans arttırıcı fiber çalışmaları için çığır açan grafen den üretilen grafen oksitin PAN ile birlikte başarılı şekilde takviye olarak kullanılabilceği ve yeni çalışmalara motivasyon oluşturabileceğini göstermiştir.



KAYNAKLAR

- Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B., 2010. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*. 110: 132-145.
- Arapov K., Jaakkola K., Ermolov V., Bex G., Rubingh E., Haque S., Sandberg H., Abbel R., De With G., Friedrich H., 2016. Graphene screen-printed radio-frequency identification devices on flexible substrates. *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, 10: 812-818.
- Aruna S. T., Balaji L. S., Kumar S. S. ve Prakash, B. S., 2017. Electrospinning in solid oxide fuel cells. A review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 67, 673-682.
- Bekyarova E., Thostenson E.T., Yu A., Itkis M.E., Chou T.W., 2007. Functionalized single-walled carbon nanotubes for carbon fiber–epoxy composites. *J Phys Chem C*, 111, 17865–17871.
- Bianco A., Cheng H. M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R. H., Koratkar N., Zhang J., 2013. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two dimensional carbon materials. *Carbon*, 65, 1-6. doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.038.
- Changu L., Wei X., Kysar J. Hone, 2008. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science (80)*., vol. 321, pp. 385–388.
- Daelemans L., van der Heijden S., De Baere I, Rahier H, Van Paepegem W, De Clerck K., 2016. Using aligned nanofibres for identifying the toughening micromechanisms in nanofibre interleaved laminates. *Compos Sci Technol*. 124:17-26.
- De Arco L. G., Zhang Y., Kumar A., Zhou C. W., 2009. Synthesis, Transfer, and Devices of Single- and Few-Layer Graphene by Chemical Vapor Deposition. *Ieee Transactions on Nanotechnology*, 8(2), 135-138. doi: 10.1109/Tnano. 2013620.
- Dhaval B., Shah ve ark., 2019. Thermo-Mechanical Characterization of Carbon Fiber Composites with Different Epoxy Resin Systems. *Thermochimica Acta*, 676. April, 39–46 <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.03.041>.
- Dzenis Y. A. ve Reneker D. H., 1999. Delamination Resistant Composites Prepared By Small Diameter Fiber Reinforcement At Ply Interfaces United States Patent. US006265333B1.

- Eskizeybek V., Avci A., Gulce A., 2014. The Mode I interlaminar fracture toughness of chemically carbon nanotube grafted glass fabric/epoxy multi-scale composite structures. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 63: 94-102.
- Eskizeybek V., Avci A., Gulc, A., 2017. Preparation and mechanical properties of carbon nanotube grafted glass fabric/epoxy multi-scale composites. *Advanced Composite Materials*, 26: 169-180.
- Eskizeybek V., Ulus H., Kaybal H.B., Sahin O.S., Avci A., 2018a. Static and dynamic mechanical responses of CaCO₃ nanoparticle modified epoxy/carbon fiber nanocomposites. *Composites Part B-Engineering*, 140: 223-231.
- Eskizeybek V., Yar A., Avci A., 2018b. CNT-PAN Hybrid Nanofibrous Mat Interleaved Carbon/Epoxy Laminates with Improved Mode I Interlaminar Fracture Toughness. *Composites Science and Technology*, 157 30–39.
- Esmaeili A., Entezari M.H., 2014. Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 432: 19-25.
- Hamer S., Leibovich H., Green A., Avrahami R., Zussman E., Siegmann A., 2014. Mode I and Mode II fracture energy of MWCNT reinforced nanofibrilmats interleaved carbon/epoxy laminates. *Compos Sci Technol.*, 93:114-114.
- Hamer S., Leibovich H., Green A., Intrater R., Avrahami R., Zussman E., Siegmann A., ve Sherman D., 2011. Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Nylon 66 Nanofibrilmats Interleaved Carbon/Epoxy Laminates. *Polymer Composites*, 32 (11), 1781-1789.
- Hanifah M.F.R, Jaafar J., Aziz M., Ismail A.F., Rahman M.A., Othman M.H.D., 2015. Synthesis of graphene oxide nanosheets via modified hummers method and its physicochemical properties. *Journal Teknologi*, 74(1): 189-192.
- Hekmati A., H. Rashidi A., Ghazisaeidi R. ve Drean J. Y., 2013. Effect of needle length, electrospinning distance, and solution concentration on morphological properties of polyamide-6 electrospun nanowebs. *Textile Research Journal*, 83 (14), 1452-1466.
- Ji C., Yao C., Li G., Shi A., 2013. Improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide.

- Khattab A., 2005. Exploratory Development of VARIM Process for Manufacturing High Temperature Polymer Matrix Composites. University of Missouri, USA.
- Kim H., Ahn J.H., 2017. Graphene for flexible and wearable device applications. *Carbon*, 120: 244-257.
- Kim JW., Lee JS., 2015. Influence of Interleaved Films on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Fabric/Polypropylene Thermoplastic Composites. *Materials*, 9(5).
- Konios D., Stylianakis M. M., Stratakis E., Kymakis E., 2014. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 430: 108-112.
- Kosynkin D. V., Higginbotham A. L., Sinitskii A., Lomeda J. R., Dimiev A., Price B. K., Tour J. M., 2009. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458: 872-U875.
- Li G., Li P., Zhang C., Yu Y. H., Liu H. Y., Zhang S., Jia X. L., Yang X. P., Xue Z. M. ve Ryu S., 2008. Inhomogeneous toughening of carbon fiber/epoxy composite using electrospun polysulfone nanofibrous membranes by in situ phase separation. *Composites Science and Technology*, 68 (3-4), 987-994.
- Li P., Liu DW., Zhu B., Li B., Jia XL., Wang LL., 2015. Synchronous effects of multiscale reinforced and toughened CFRP composites by MWNTs-EP/PSF hybrid nanofibers with preferred orientation. *Compos Part a-Appl S.* 68:72-80.
- Li Q., Guo X.L., Zhang Y., Zhang W.J., Ge C., Zhao L., Wang X.J., Zhang H.Y., Chen J., Wang Z.M., Sun L.T., 2017. Porous graphene paper for supercapacitor applications. *Journal of Materials Science & Technology*, 33: 793-799.
- Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W. and Tour J.M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *American Chemical Society ACS Nano*, 4(8): 4806-4814.
- Mattevi C., Kim H., & Chhowalla M., 2011. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*. 21(10), 3324-3334. doi: 10.1039/c0jm02126a.

- Minak G., Palazzetti R., Trendafilova I., Zucchelli A., 2010. Localization of a delamination and estimation of its length in a composite laminate beam by the VSHM and pattern recognition methods. *Mech Compos Mater*; 46(4):387–94. -9.
- Mustafa Y.. ve ark, 2016. Modifiye Hummers Yöntemiyle Grafen Oksit (GO) Sentezi ve Karakterizasyonu. 4.2, 41–48 <<https://doi.org/10.1039/c6ra06434e>> *Materials Chemistry*, 22: 24856-24861.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306: 666-669.
- Palazzetti R., Zucchelli A., Gualandi C., Focarete ML., Donati L., Minak G., 2012. Influence of electrospun Nylon 6,6 nanofibrous mats on the interlaminar properties of Gr-epoxy composite laminates. *Compos Struct*. 94(2):571-579.
- Park S., Ruoff R.S., 2009. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4: 217-224.
- Reina A., Jia X.T., Ho J., Nezich D., Son H.B., Bulovic V., Dresselhaus M.S., Kong J., 2009. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 9: 30-35.
- Rasoul E.N., 2016. Encapsulation of Epoxy and Amine Curing Agent in PAN Nanofibers by Coaxial Electrospinning for Self-Healing Purposes. *RSC Advances*, 6.74, 70056–63 <<https://doi.org/10.1039/c6ra06434e>> *Materials Chemistry*, 22: 24856-24861.
- Sekhar C., Bhunia A., Saha and N. R., Jana, 2015. Graphene oxide (GO)/reduced-GO and their composite with conducting polymer nanostructure thin films for non-volatile memory device. *Microelectron. Eng.*, vol. 146, pp. 48–52.
- Yar A. 2017. Elektrosipin Yöntemiyle Üretilmiş Nanomat Katmanın Karbon Kumaş/Epoksi Kompozitlerde Kırılma Davranışına ve Mekanik Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi, Türkiye.
- Yeo L., 2006. Electrospinning carbon nanotube polymer composite nanofibers, *Journal of Experimental Nanoscience*. 1 (2), 177-209.

- Zhu Y., W., Murali S., Stoller M. D., Velamakanni, A., Piner R. D., Ruoff R. S., 2010. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*, 48(7), 2118-2122. doi: 10.1016/j.carbon.2010.02.001
- Zhu F. Y., Wang Q. Q., Zhang X. S., Hu W., Zhao X. ve Zhang H. X., 2014. 3D nanostructure reconstruction based on the SEM imaging principle, and applications. *Nanotechnology*. 25 (18).
- Zucchelli A., Focarete M. L., Gualandi C. ve Ramakrishna S., 2011. Electrospun nanofibers for enhancing structural performance of composite materials. *Polymers for Advanced Technologies*, 22 (3), 339-349.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Mustafa Sevban AKKAYA

Doğum Yeri: Çanakkale / Çan

Doğum Tarihi: 12/08/1987

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- Yayınlar -SCI -Diğer
- Bildiriler -Uluslararası -Ulusal
- Katıldığı Projeler

Akkaya M.S., Eskizeybek V., "Thermomechanical Behavior of Surfactant Assisted Dispersion of Graphene Oxide/Epoxy Nanocomposites", 1st International Symposium on Light Alloys and Composite Materials (ISLAC'18), KARABÜK, TÜRKİYE, 22-24 Mart 2018, pp.1-1

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : İÇDAŞ ÇELİK ENERJİ TERSANE VE ULAŞIM SANAYİ A.Ş., 2013-2017

İLETİŞİM

E-posta Adresi: sevbanak@gmail.com