



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**BİYOMÜHENDİSLİK VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**KARBON FİBER-EPOKSİ KOMPOZİTLERDE GRAFEN OKSİT  
VE HALLOYSİT NANOTÜP KATKISININ ARAYÜZEY  
PERFORMANSINA ETKİSİNİN FİBER DEMETİ TESTLERİ İLE  
BELİRLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Melek ÖZBİLEN**

**Tez Danışmanı**

**Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK**

**ÇANAKKALE – 2022**





T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİYOMÜHENDİSLİK VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KARBON FİBER-EPOKSİ KOMPOZİTLERDE GRAFEN OKSİT VE  
HALLOYSİT NANOTÜP KATKISININ ARAYÜZEY PERFORMANSINA  
ETKİSİNİN FİBER DEMETİ TESTLERİ İLE BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melek ÖZBİLEN

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK

ÇANAKKALE – 2022



T.C.  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Melek ÖZBİLEN tarafından Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK danışmanlığında hazırlanan ve 27/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Karbon Fiber-Epoksi Kompozitlerde Grafen Oksit Ve Halloysit Nanotüp Katkısının Arayüzey Performansına Etkisinin Fiber Demeti Testleri İle Belirlenmesi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**İmza**

Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK  
(Danışman)

Dr. Öğr. Üyesi Emin YAKAR

Dr. Öğr. Üyesi Emine Feyza ŞÜKÜR

.....

.....

.....

Tez No : .....

Tez Savunma Tarihi : 27/01/2022

.....  
Doç. Dr. Yener PAZARCIK  
Enstitü Müdürü

.././20..

## ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

(İmza)

Melek ÖZBİLEN

(Tarih) .././20..

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını planlayan, çalışmalarımın her aşamasında emeği olan ve çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, sağladığı destekler ile tezimin gerçekleşmesini sağlayan danışman hocam Sayın Doç. Dr. Volkan ESKİYEZBEK'e,

Yine tez çalışmalarımda bana destek olan, bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan, gece-gündüz demeden sorularıma cevap veren Sayın Arş. Gör. Dr. Elif KABAKCI'ya,

İş hayatımda Yüksek Lisans eğitimime başlamam için beni teşvik eden ve desteleyen Kaleseramik ARGE Merkezi Direktörü Sayın Dr. Kağan KAYACI'ya ve Kaleseramik ARGE Merkezi Laboratuvar Müdürü Sayın Yıldız YILDIRIM'a,

Gösterdiği anlayış, sabır ve desteğinden dolayı en büyük destekçim olan eşim Halil Ersin ÖZBİLEN'e,

Yoğun tempodaki en büyük enerji kaynağım olan canım oğlum Atakan ÖZBİLEN'e,

Hayatımın her aşamasında, her anımda yanımda olan, başarılarımda da başarısızlıklarımda da her zaman benimle gurur duyan canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Melek ÖZBİLEN  
Çanakkale, Ocak 2022

## ÖZET

# KARBON FİBER-EPOKSİ KOMPOZİTLERDE GRAFEN OKSİT VE HALLOYSİT NANOTÜP KATKISININ ARAYÜZEY PERFORMANSINA ETKİSİNİN FİBER DEMETİ TESTLERİ İLE BELİRLENMESİ

Melek ÖZBİLEN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK

27/01/2022, 51

Fiber takviyeli polimer kompozitlerin mekanik performansını iyileştirmek amacıyla nano boyutlu takviyeler son yılların önemli malzeme teknolojilerinden biri olarak kullanılmaktadır. Fiber takviyeli kompozitlerde fiber-matriks ara yüzey yapışmasının geliştirilmesi ile matriks tarafından yönetilen kalınlık doğrultusundaki mekanik özellikler iyileştirilebilir. Bu amaçla bu tez çalışmasında, hallosite nanotüp (HNT) ve grafen oksit (GO) nano takviyelerinin epoksi matrikse ilaveleri yapılmıştır. Nano parçacıkların epoksi reçine içerisinde dağılımını kolaylaştırmak için GO ve HNT yüzey uyumlaştırıcılar ile fonksiyonelleştirilmiştir. Reçineye ilave edilmeden önce GO ve HNT tozlarının moleküler bağ yapıları, faz analizleri ve morfolojik analizleri gerçekleştirilmiştir. FTIR sonucuna göre nano parçacıklar başarıyla modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş veya saf haldeki GO ve HNT tozları tek başına veya bunların karışımları olarak epoksi reçineye ilave edilmişlerdir. Hazırlanan epoksi nanokompozitleri ortasına karbon fiber demeti yerleştirilmiş silikon kalıplara dökülerek mekanik test numuneleri hazırlanmıştır. Nanoparçacık takviyesinin fiber-matriks ara yüzey mekanik performansa etkisinin belirlenmesi için enine fiber demeti testleri gerçekleştirilmiştir. Enine fiber çekme testi fiber-matriks ara yüzeyinin dayanımına ve ara yüzeyin dayanımını arttırmak için bu ara yüzeyde yapılacak değişik modifikasyonlara karşı çok hassas olduğu için özellikle tercih edilmiştir. Ardından kırılma yüzeyleri elektron mikroskopisi ile incelenerek nanoparçacık takviyesinin kırılma etkisi değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Karbon Fiber, Epoksi, Halloysit Nanotüp, Grafen Oksit, Fiber-Matriks Arayüzey

**ABSTRACT**  
**DETERMINATION OF THE EFFECT OF GRAPHENE OXIDE AND HALLOYSITE NANOTUBE FILLERS ON THE INTERFACE PERFORMANCE WITH FIBER BUNDLE TESTS OF CARBON FIBER-EPOXY COMPOSITES**

Melek ÖZBİLEN

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Bioengineering and Materials Engineering Department

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Volkan ESKİZEYBEK

27/01/2022, 51

In order to improve the mechanical performance of fiber-reinforced polymer matrix composites, nano-sized reinforcements have been used as one of the important material technologies in recent years. Matrix governed mechanical properties at the thickness direction can be improved by improving fiber-matrix interfacial adhesion in fiber-reinforced composites,. For this purpose, in this thesis, hallosite nanotube (HNT) and graphene oxide (GO) nano reinforcements were added to the epoxy matrix. GO and HNT are functionalized to facilitate the dispersion of nanoparticles in the epoxy resin. Molecular bond structures, phase analyzes and morphological analyzes of GO and HNT powders were performed before they were added to the resin. According to the FTIR result, the nanoparticles were successfully modified. Modified or pure GO and HNT powders were added to the epoxy resin alone or as a mixture of them. Mechanical test specimens were prepared by pouring the prepared epoxy nanocomposites into silicon molds with a carbon fiber bundle in the middle. Fiber bundle tests were carried out to determine the effect of nanoparticle reinforcement on interlayer mechanical performance. The transverse fiber tensile test is especially preferred because it is very sensitive to the strength of the fiber/matrix interface and to different modifications to be made at this interface in order to increase the strength of the interface. Then, samples after failure were examined by electron microscopy to and the fracture effect of the nanoparticle reinforcement was evaluated.

**Keywords:** Carbon Fiber, Epoxy, Halloysite Nanotube, Graphene Oxide, Fiber-Matrix Interface



# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi

## BİRİNCİ BÖLÜM

1

### GİRİŞ

1.1. Kompozit Malzemeler.....	2
1.1.1. Polimer Matriks Kompozit.....	3
1.1.2. Epoksi Reçineler.....	3
1.1.3. Fiber Takviyeli Polimer Kompozitler.....	4
Sürekli Fiber Takviyeli Kompozitler.....	5
Karbon Fiber Takviyeli Kompozitler.....	5
1.1.4. Fiber Takviyeli Kompozitlerin Uygulama Alanları ve Zayıf Yönleri.....	6
1.1.5. Fiber Nano Etkisi.....	7

Halloysit Nanotüp.....	8
Halloysit Modifikasyonu.....	8
Grafen Oksit.....	9
Grafen Oksit Modifikasyonu.....	9

## İKİNCİ BÖLÜM

### KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Fiber Matriks Ara Yüzey Etkisinin İncelenmesi.....	11
2.1.1. Fiber Ara Yüzey Etkisinin Mikro Düzeyde İncelenmesi.....	11
2.1.2. Fiber Ara Yüzey Etkisinin Makro Düzeyde İncelenmesi.....	12
2.2. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri .....	13

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL YÖNTEM

3.1. Malzemeler .....	14
3.1.1. Halloysit Ve Halloysitin Modifikasyonu.....	15
3.1.2. Grafen Oksit ve Grafen Oksitin Modifikasyonu.....	16
3.2. Fiber Takviyeli Kompozit Malzeme Üretimi.....	17
3.2.1. Numune Hazırlama Yöntemi.....	18
3.2.2. Halloysit Takviyeli Kompozit Üretimi.....	19
3.2.3. Grafen Oksit Takviyeli Kompozit Üretimi.....	20
3.2.4. Halloysit ve Grafen Oksit Takviyeli Kompozit Üretimi.....	21
3.3. Karakterizasyon Testleri.....	22

3.3.1. Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) Ölçümleri.....	22
3.3.2. Işık Mikroskobu.....	23
3.3.3. Raman Spektroskopisi.....	23
3.3.4. Termalgravimetrik Analiz (TGA).....	24
3.3.5. X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD).....	24
3.3.6. SEM-EDX / Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntü Analizleri..	24
3.3.7. Enine Fiber Çekme Testleri.....	25
<b>DÖRDÜNCÜ BÖLÜM</b>	
<b>ARAŞTIRMA BULGULARI</b>	
4.1. Nanoparçacıkların Karakterizasyonu.....	26
4.1.1. Halloysit Nanotüp.....	26
3-Aminopropiltrietoksisilan (APTS) ile Halloysitin Modifikasyonu ve Karakterizasyonu.....	27
HNT Modifikasyonunun Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) Analizleri.....	28
4.1.2. Grafen Oksit.....	29
3-Aminopropiltrietoksisilan (APTS) ile Grafen Oksitin Modifikasyonu ve Karakterizasyonu.....	30
GO Modifikasyonunun Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) Analizleri.....	31
4.2. Epoksi Nanokompozit Karakterizasyonu .....	32
4.2.1. Işık Mikroskopu.....	32
4.2.2. HR-Raman Spektroskopisi Analizi.....	33
4.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) .....	34

4.2.4. Enine Fiber Çekme Testleri.....	36
4.2.5. Kırılma Yüzeylerinin Morfolojik Analizi.....	41
BEŞİNCİ BÖLÜM	42
SONUÇ ve ÖNERİLER	
KAYNAKÇA .....	44
ÖZGEÇMİŞ .....	I



## SİMGELER VE KISALTMALAR

GO	Grafen oksit
HNT	Halloysit Nanotüp
SiO <sub>2</sub>	Silisyum dioksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
mm	Milimetre
cm	Santimetre
mg	Miligram
mL	Mililitre
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
GPa	Gigapascal
MPa	Mega paskal
dk	Dakika
°C	Santigrat derece
%	Yüzde oranı

## TABLÖLAR DİZİNİ

<b>Tablo No</b>	<b>Tablo Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 1</b>	Band yorumları	30
<b>Tablo 2</b>	Band yorumları	32



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Epoksi grubunu temsil eden şematik gösterim	3
Şekil 2	Diglisericid eter bisfenol-A (DGEBA)'nın kimyasal yapısı	4
Şekil 3	Epoksi reçinelerin genel yapısı	4
Şekil 4	Kompozitte: a) Sürekli fiber takviye, b) Süreksiz fiber takviye	6
Şekil 5	Fiber demet testleri a) TFBT, b) 45FBT, c) Fiber demeti çekme testi (fiber bundle pull out)	13
Şekil 6	Farklı ara yüzey bağı karakterizasyon testleri: a) fiber fragmentasyon, b) fiber-çekme, c) fiber-itme	14
Şekil 7	Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar	15
Şekil 8	APTS'in kimyasal yapısı	16
Şekil 9	HNT ile APTS'in modifikasyon reaksiyonu	17
Şekil 10	a) HNT tozu b) HNT ile APTS'in modifikasyon çözeltisi	17
Şekil 11	Grafen oksitin APTS ile modifikasyonu işlemlerinin şematik gösterimi	18
Şekil 12	Numune üretimi ve test için kullanılan yaklaşımlar	19
Şekil 13	Enine fiber demeti çekme deney numunesinin şematik gösterimi	20
Şekil 14	Tez çalışmasında halloysit ve grafen oksitin epoksi reçine içerisinde dağıtılmasında kullanılan uçlu sonikatör	20
Şekil 15	Hazırlanan enine fiber demeti çekme ve tek eksenli çekme numuneleri	23
Şekil 16	a) Halloysit nanotüp (HNT) tozuna ait a) SEM görüntüsü b) X-ışını kırınım deseni	27
Şekil 17	HNT'nin APTS ile yüzey modifikasyon mekanizması	28
Şekil 18	Halloysit ve Modifiye Halloysitin FTIR Spektrumları a) HNT b) HNT+APTS	29
Şekil 19	a) Grafen oksit (GO) tozuna ait a) SEM görüntüsü b) X-ışını kırınım deseni	31

<b>Şekil 20</b>	GO ve APTES arasında gerçekleşen reaksiyonunun şematik gösterimi	31
<b>Şekil 21</b>	Grafen Oksit ve Modifiye Grafen Oksitin FTIR Spektrumları a) Grafen oksit b) Grafen oksit + APTS	32
<b>Şekil 22</b>	Karbon fiber/epoksi kompozite ait ışık mikroskobu görüntüsü	34
<b>Şekil 23</b>	Kullanılan epoksi ve APTS'e ait Raman spektrumları	35
<b>Şekil 24</b>	TGA eğrileri; saf epoksi ve nanoparçacık karşılıklarının a) HNT b) HNT+GO ilavesi	36
<b>Şekil 25</b>	Grafen oksit ve halloysit nanotüp ilave edilmiş epoksi matriks ile karbon fiber demeti arasındaki fiber-matriks ara yüzey dayanımı a) nanoparçacıklara yüzey işlemi uygulanmadan önce, b) nanoparçacık yüzeyleri kimyasal olarak APTES ile modifiye edildiğinde	37
<b>Şekil 26</b>	Enine fiber çekme testi sonrası kırılma yüzeylerine ait taramalı elektron mikroskopisi fotoğrafları, a) saf epoksi, b) ağırlıkça %0,1 grafen oksit ilaveli epoksi, c) ağırlıkça %1 halloysit nanotüp ilaveli epoksi, d) ağırlıkça %0,1 grafen oksit ve ağırlıkça %1 halloysit nanotüp ilaveli hibrit epoksi matiksin kırılma yüzeyi	41
<b>Şekil 27</b>	Epoksi matriks içinde ağırlıkça %1 halloysit dağılımının elektron saçılım spektroskopisi ile elde edilen renkli haritaları a) APTES ile fonksiyonelleştirmeden önce, b) APTES ile fonksiyonelleştirmeden sonra	42



# BİRİNCİ BÖLÜM

## GİRİŞ

Fiber takviyeli kompozit malzemeler, özellikle karbon fiberler hafif, yüksek dayanım ağırlık oranına sahip, liflerin dizilim yönleri değiştirilerek mekanik isteklere göre mukavemeti ayarlanabilen, çelik ve alaşımlarının kullanılamayacağı bazı yerlerde kullanılabilen yüksek rijitlik/ağırlık oranına sahip malzemelerdir. Bu yeni malzemeler karbon fiber takviyeli polimerler (CFRP) şeklinde tabakalı olarak üretimi ile birlikte istenen mekanik ve delaminasyon özelliklerinin sağlanmasıyla havacılık, otomotiv, deniz, yol taşıtları ve inşaat uygulamalarında yaygın şekilde yer almaktadır. Bu uygulamalarda kendisine geniş yer bulan tabakalı kompozit malzemelerde üretim sırasında veya sonrasında tabakalar arası hata oluşumları malzemenin tokluğunun ve dayanımının önemli miktarda azalmasının nedenidir.

Nanopartiküllerin polimer matriks içerisine ilave edilmesi süreçlerinde nanoparçacıkların büyük yüzey alanları, en/boy oranları, küçük boyutları nedeniyle aglomerasyon eğilimi göstermekte ve nanoparçacıkların dağılımlarının iyileştirilmesi için ilave süreçler gerekmektedir. Nanopartikül takviyeli kompozitlerin üretimindeki asıl sorun, aglomerasyonlarını önlemek için matriksteki nanoparçacıkların doğru yöntemler kullanılarak dağılımıdır. Çünkü, parçacık takviyeli kompozitlerde karışım içinde aglomerasyonlar oluşursa nano ölçekli parçacıkların sahip olduğu üstün özellikler polimer matrikse aktarılmaz. Polimerlere nanoparçacıkların dispersiyonu için en popüler yöntemler arasında ultrasonikasyon, yüksek kaymalı karıştırma ve üç silindriği öğütme bulunmaktadır. Ultrasonikasyon ve yüksek kayma karışımı, yüksek en-boy oranlara sahip nanopartiküllerde etkili bir şekilde kullanılamaz, çünkü artan yüzey alanı nedeniyle Van der Waals etkileşimlerini yenmek güçleşir ve işlem parçacıkları daha küçük parçacıklara böler.

Tabakalı kompozitlerin, grafen oksit ve halloysit nanotüp gibi nanoyapılar ile karıştırılması tabakalar arası bölgelerin güçlendirilmesi için nano ölçekli bir strateji olarak ortaya çıkmaktadır. Benzer yaklaşımla burada üretilecek kompozit malzemelerin tabaka ayrılması direncinin artırılması ile daha yüksek hasar direnci ve geliştirilmiş mekanik performans ve kullanım ömrüne neden olacaktır. Bu çalışmanın amacı deneysel yöntemler kullanılarak laboratuvar şartlarında grafen oksit ve halloysit nanotüp ile takviye edilmiş karbon fiber/epoksi ileri polimer kompozitlerin yüksek ara yüzey yapışkanlığı gösterir şekilde üretimi ve mekanik performanslarının enine fiber çekme testleriyle belirlenmesidir.

Bu sayede tabakalar arası bölgede nano ölçekli mekanik tokluk arttırıcı mekanizmaların sinerjik katkısı araştırılmıştır.

Bu amaca ulaşmak için aşağıda belirtilen hedefler gerçekleştirilmiştir:

- Halloysit nanotüplerin yüzeylerin epoksi reçine içerisinde dağılımına yardımcı olacak şekilde yüzey uyumlaştırıcıları ile fonksiyonelleştirilmesi
- Grafen oksit kabukların, halloysit nanotüplerin epoksi reçinede homojen bir şekilde dağıtılması için fiziksel ve kimyasal proseslerin uygulanması ve bu dağılımların homojenliğinin belirlenmesi
- Silikon kalıplara yerleştirilen karbon fiber demeti arasına nanoparçacık takviyeli epoksi ilavesi
- Enine fiber çekme deneylerinin gerçekleştirilmesi ve sonuçların literatürle kıyaslanması
- Kırılma yüzeylerinin elektron mikroskopisi ile incelenmesi

### **1.1. Kompozit Malzemeler**

Kompozit, kimyasal olarak birbirinden farklı iki veya daha fazla malzemenin ve birbiri içinde çözünmeyen fazların bir araya gelerek orijinal malzemelerde elde edilemeyen yeni bir özelliğin ortaya konulduğu malzemelere denir. Mühendislik uygulamalarındaki yaygın kullanımlarının en büyük nedeni diğer malzemelere göre daha üstün bükülmezlik, korozyon direnci, mukavemet, ağırlık, yüksek sıcaklık performansı, sertlik ve iletkenlik gibi özellikler sergilemeleridir (Chung,1994)

Kompozit malzemeler genel olarak matriks ile bu bileşen içine ilave edilmiş takviye elemanlarından meydana gelmektedir (Hahn, 1980). Takviye ve matriks bileşenleri aralarında fark edilebilir bir ara yüzey bulunur. Bu fazlar, atomsal boyutta birleşmez, genelde birbirleri içinde çözünmeyerek inert davranış sergilerler (Jones, 1999).

Kompozit malzemeler matriks tipine göre organik matriks kompozitleri (OMC'ler), metal matriks kompozitleri (MMC'ler) ve seramik matriks kompozitleri (CMC'ler) olarak sınıflandırılırlar. Takviye elemanının geometrisine göre elyaf (fiber) takviyeli kompozitler, partikül takviyeli kompozitler, tabakalı kompozitler ve dolgu kompozitler olmak üzere gruplandırılır (Hull, 1996).

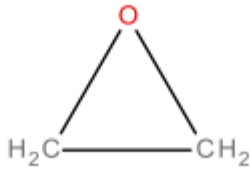
### 1.1.1. Polimer Matriks Kompozit

Polimer matriks kompozitleri, organik matriks kompozitleri sınıfına girer. Polimer bir matriks ile takviye elemanı olan fiberlerden meydana gelir. Fiber takviyesinin görevi uygulanan yükü karşılamak ve malzemenin rijitliğini sağlamaktır. Matriksin görevi ise yükü fiberlere iletirken malzemeyi darbe gibi çevresel etmenlerden korumak ve tokluğu sağlamaktır.

Polimer matriks termoplastik veya termoset malzeme olabilir. Epoksi reçineler, polyester reçineler ve fenolik reçineler termosete örnektir. Termoplastik matriks çeşiti olarak ise polietilen, polistiren ve polimetilmetakrilattır (PMMA) verilebilir. (Kenneth,1996; Chung, 1994). Takviye elemanı olarak kullanılan fiberlerin en önemlileri cam fiber, karbon fiber, boron fiber ve aramid (kevlar) fiberlerdir (Smallman ve Bishop, 1999)

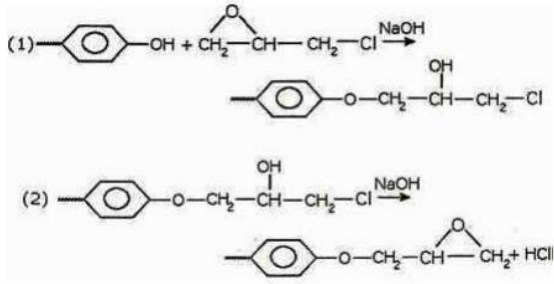
### 1.1.2. Epoksi Reçineler

Uzun molekül zincirlerine sahip katı veya yüksek viskozite gösteren maddeler reçine olarak adlandırılır (Durmuş, 2006). Reçineler naturel ya da yapay kaynaklı olabilir. Epoksi reçine yapısında, oluşturan her bir molekülünde tek veya daha fazla epoksi grubu bulunur. Epoksi reçineler eteri andıran oksijen bağlarına sahiptirler (Şekil 1).



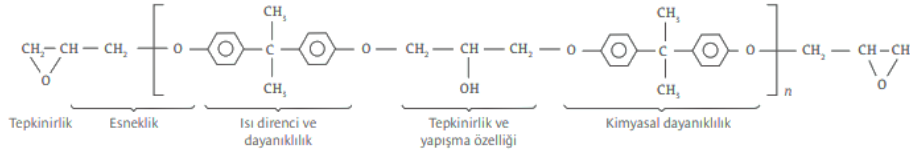
Şekil 1. Epoksi grubunu temsil eden şematik gösterim

Epoksi gruplarının, homopolimerizasyon reaksiyonunun kendi aralarında veya amin, novalak vb. maddelerle gerçekleşmesi sonucunda epoksi malzemesi elde edilir. Günümüzde, en çok kullanılan epoksi çeşidi epiklorhidrinin bisfenol-A ile reaksiyon vermesiyle elde edilmektedir.



Şekil 2. DGEBA'nın şematik gösterimi (Lee ve Neville, 1967)

Epoksi reçinelerin en sık tercih edilen polimer matriks olmasının başlıca nedeni, mekanik performanslarının yüksek oluşu, aşınmaya direnci, ısıl kararlılığı ve yüksek kimyasal direncidir (Kaw, 1997) (Şekil 3) (Lee ve Neville, 1967)



Şekil 3. Epoksi reçinelerin genel yapısı

Fiber takviyeli polimerler (Fiber Reinforced Polimer, FRP) imalinde ilk ya da son teknolojik ürünler dahil en çok kullanılan matriks malzemeleri reçinelerdir. Yaygın olarak ise epoksi reçineler tercih edilmektedir (Kenneth, 1996).

### 1.1.3. Fiber Takviyeli Polimer Kompozitler

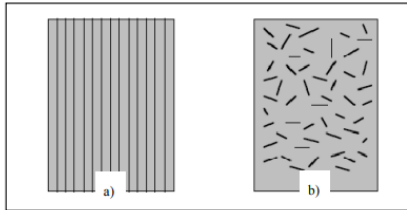
Polimer matriksli kompozit denilince fiber takviyeli polimerler (FRP), ilk akla gelen ve en yaygın kullanılan malzemelerdir. Çünkü, FRP'ler düşük ağırlıkla birlikte yüksek dayanım ve/veya yüksek elastiklik modülü sergileyerek mühendislik uygulamalarında önemli avantajlar sağlamaktadır (Callister ve Rethwisch, 2011). Fiberlerin elastisite modülü ve dayanım gibi değerleri ham hallerinin üstünde olmaktadır. Örneğin, karbon fiberin çekme dayanımı grafitte nazaran 50 kat, elastisite modülü ise 3 kat daha fazladır. Günümüzde FRP'ler geliştirilmiş özellikleri sayesinde bir çok sektörde sıkça kullanılmaktadır (Yılmaz, 2002)

Takviye elemanı fiberler, lifler veya elyaflar şeklinde de isimlendirilebilir. Polimerik matriks içerisinde özel mukavemet sağlanması istenen yönlerde kuvvetlendirici takviye elemanı olarak fiberler kullanılır. Takviye elemanının uzunluğuna göre sürekli fiber

takviyeli kompozitler ve süreksiz (kesikli) fiber takviyeli kompozitler; yapıya bağlı olarak ise tek katlı kompozitler ve çok katlı kompozitler olarak sınıflandırılırlar.

### **Sürekli Fiber Takviyeli Kompozitler**

Sürekli fiber takviyeli kompozitler uzun fiber takviyesine, süreksiz fiber takviyeli kompozitler ise kısa fiber takviyesine sahiptir. Kullanılan fiberlerin boy/çap oranı 100'den küçük ise kısa fiber takviyeli, büyük ise uzun fiber takviyeli kompozitler olarak adlandırılır. Fiber takviyeli polimerin mekanik özellikleri fiberin uzunluğu, yönelmesi, şekli ve kompozisyona bağlı olup yönelim aralarındaki en önemli faktördür. Sürekli fiberler buldukları matrisi boydan boya katederken kısa fiberler matris içinde değişik yönlerde dizilebilmektedirler. Bu nedenle sürekli fiberler yönlendirilebildiklerinden diğerleriyle kıyaslandığında çok daha üstün yetenekler sergileyebilirler. Unutulmamalıdır ki yükü fiberler taşımaktadır ve kompozit malzemenin dayanımı fiber eksenini doğrultusunda en büyük değerdedir. Tek yönde çekme dayanımına maruz kalan bölgelerde yönlendirilmiş uzun fiberler nedeniyle fiber doğrultusunda maksimum performans gösterirler. Ancak fiber eksenine dik doğrultuda düşük özellikler elde edilir çünkü bu durumda matris dayanımı esas olmaktadır. Bu durum sürekli fiber takviyeli kompozitlerin en önemli dezavantajıdır (Şekil 4) (Dokur, 2009).



Şekil 4. Kompozitte: a) Sürekli fiber takviye, b) Süreksiz fiber takviye

### **Karbon Fiber Takviyeli Kompozit**

Yüksek özgül dayanım ve özgül elastisite modüle sahip FRP'lerin üretiminde karbon fiber takviye elemanı olarak tercih edilmektedir. En yüksek özgül rijitlik, genellikle karbon ve boron elementlerin bir arada getirilmesiyle elde edilmektedir. Karbon elementi aynı zamanda yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Karbon bir kompozit malzemede kullanılabilir

ancak çok gevrek ve reaktif olduklarından tek başına kullanılamazlar (Askeland, 2002). Karbon fiber poliakrilonitril (PAN) fiberin piroliz ve çekme sonucu hemen hemen saf ve yönlendirilmiş karbon haline gelmiş şeklidir. Ortalama 7-10 mikrometre çapında, % 1-2 uzaması olabilen, 3000 °C ye kadar dayanabilen, çekme mukavemeti çelikten fazla ve hafif (1.8 g/cm<sup>3</sup>) bir malzemedir (Temel, 2003).

Termoset polimerler, (epoksi reçineler en yaygınlarıdır) geçmişten günümüze karbon fiber esaslı polimer kompozitler için polimer matriks bileşeni olarak kullanılmaktadır. Kürleşme esnasında reçine, çapraz bağlar oluşturarak polimerizasyonunu tamamlar ve katılaştır (Chung, 1994). Takviye elemanı olan karbon fiberin süreksiz ya da sürekli olmasına bağlı olarak da sınıflandırmak mümkündür. Sürekli karbon fiberlerle takviye edilen epoksi reçinenin matriks olarak kullanıldığı kompozitler birçok uygulamada kendine yer bulmuş ve en önemli uygulaması da havacılık sektörüdür.

#### **1.1.4. Fiber Takviyeli Kompozitlerin Uygulama Alanları ve Zayıf Yönleri**

Karbon fiber takviyeli kompozitler, hafif, yüksek dayanım ağırlık oranına sahip, liflerin dizilim yönleri değiştirilerek mekanik isterlere göre mukavemeti ayarlanabilen, çelik ve alaşımlarının kullanılamayacağı bazı yerlerde kullanılabilen, ince, uygulaması hızlı ve pratik, korozyona dayanıklı, uzun ömürlü yeni nesil malzemelerdir. Bu yeni malzemeler karbon fiber takviyeli polimerler (CFRP) adıyla tabakalı halde üretilebilmekte ve böylece istenilen mekanik ve delaminasyon özelliklerinin sağlanmasıyla havacılık, askeri, otomotiv, deniz, yol taşıtları ve inşaat uygulamalarında yaygın şekilde yer almaktadır.

Fiber takviyeli tabakalı kompozitlerin tabakalar arası bölgeleri polimer matriks bakımından zengin bölgelerdir (May vd., 2020). Ancak, matriksçe zengin, kalınlık yönündeki bu yüzeylerin darbe yüklerine karşı takviye içermeyişleri en büyük dezavantajıdır. Yani, fiber yönünde yüksek dayanım değerleri elde edilse de kompozit fiber yönüne dik yönlerde kuvvetlere maruz kaldığında kolaylıkla tabakalar arası ayrılmalara yani delaminasyon hasarına neden olabilir (Compston, 1998; May., 2020). Fiber eksenine dik yöndeki darbelere dayanıklı hale getirmek için fiberler açılı yerleştirilmekte ya da çapraz katlı kompozitler şeklinde tasarımlar yapılarak, kumaş gibi dokunabilmektedirler (Temel, 2003). Tasarım çalışmalarının yanısıra son yıllarda tabakalar arası hasarın önüne geçmek için tabakalar arası kırılma tokluğunun (ILFT) mekanik performansının geliştirilmesi yönünde fiber-matriks ara yüzey çalışmaları önem kazanmıştır. Fiber-matriks ara yüzeyi,

yığın matriksi yığın fiberlere bağlayan geçiş fazıdır. Kompozite uygulanan kuvvet fiber ve matriks arasındaki ara yüzeyden aktarıldığı için fiber-matriks ara yüzey kayma dayanımı kompozitin tokluk ve dayanımını etkileyen önemli bir faktördür (Dirand, 1996)

Kompozit malzemenin bileşenlerinden ara yüzey, diğer bileşenler olan fiberler ve matriksi bağlayan bir ara faz bölgesi olup kompozit malzemenin mekanik özelliklerinde kritik rol oynar. Bu bölgenin gösterdiği mekanik özellikler aktarılacak kuvvetin büyüklüğünü tamamen belirlediği için, ara yüzey fiber takviyeli kompozit malzemelerde kritik bir tasarım parametresidir (Zhandarov ve Mader, 2005). Ara yüzey özelliklerini kontrol etmek için kimyasal bileşimi ve mikro yapısı önemli olmakla birlikte fiber ile matriks arasındaki yapışma derecesinin yük aktarımını belirleyen diğer bir kritik unsur olduğu birçok çalışmada ortaya konmuştur (Eskizeybek, 2012).

Genel olarak fiber-matriks arasındaki adhezyon mertebesini artırmak için karbon fiberlerin yüzeyleri kimyasal işlemlerden geçirilirken, cam fiberlerin yüzeylerine organik çapraz bağlayıcılar ilave edilir. Eğer zayıf bir yapışma varsa, düşük enine gerilmelerde geride temiz fiberler bırakarak hasarla sonuçlanan ayrışmalar olabilir. (Fidan, 2001). Fiber-matriks arasındaki zayıf yüzeyin iyileştirilmesi için matriks modifikasyonu ve fiber yüzeylerinin modifikasyonu yaklaşımları kullanılmaktadır.

### **1.1.5. Fiber Nano Etkisi**

Son yıllarda ise ara yüzey odaklı çalışmaların nanoparçacık takviyesi konusuna eğildiği görülmektedir (Dikshit, 2017). Karbon fiberler matrikse nispeten zayıf yapışma gösterdiklerinden yapışmayı iyileştirmek için yüzey işlemlerine gereksinim duyulur. Fiberlerin yapışacakları yüzey alanlarını arttırmak amacıyla büyük yüzey alanı/hacim oranında olan nano parçacıkların fiber-matriks ara yüzeyine ilave edilmesi ve böylece fiberlerin matriks ile daha iyi teması yoluyla fiber-matriks yapışmasını geliştirmek önemli bir teknik haline gelmiştir. Kompozit malzemelerde bu amaçla kullanılan bazı nano yapılar karbon nanofiberler (CNF'ler), karbon nanotüpler (CNT'ler), grafen, grafen oksit (GO), karbon siyahı ve diğer nanofiberler olarak sayılabilir. İlâveten, nanoparçacıklar ile kompozit malzemeyi oluşturan fiber ve matriks bileşenleri arasındaki kimyasal bağlanma ve reçinenin kürlenmesi, bu tür tabakalı kompozitlerin ara yüzey dayanımını artıracaktır (Taylor, 2010).

Nanoparçacığın kompozit malzemeye ilavesinde farklı yöntemler kullanılabilir.

Bunlar, polimer reçine içerisinde (tabakalar arası bölgede) ve fiber yüzeyine ilavesi şeklinde olabilir (Dikshit ve ark., 2017). Bu çalışmada, epoksi reçine içerisine nanoparçacık olarak grafen oksit (GO) ve halloysit nanotüp (HNT) ilave edilmiştir.

### **Halloysit Nanotüp**

Halloysit nanotüpleri (HNT'ler), kimyasal bileşimi  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$  olan kaolinit grubuna ait doğal, kokusuz, biyo uyumlu, ekonomik kil mineralleridir. Alüminosilikatlardan oluşan, çok sayıda uygulama için uygun çok tabakalı bir yapı gösteren, içi boş boru şekilli, yüksek en boy oranı ve düşük hidroksil grup yoğunluğuna sahip bir nano malzemedir. HNT'lerin iç yüzeyleri (Al-OH) grupları ile kaplı olup dış yüzeyleri esas olarak siloksan (Si-O-Si) gruplarından oluşur.

### **Halloysit Modifikasyonu**

Nanoparçacıkların polimerik matrikste etkili bir dispersiyonunun elde edilmesi, büyük ölçüde matriks tipine ve polimer-nanoparçacık etkileşmesine bağlıdır. Epoksi reçine söz konusu olduğunda, bilim adamları HNT'ler ve epoksi molekülleri arasındaki zayıf ara yüzey arası etkileşim ve yük transferi nedeniyle bazı zorluklarla karşı karşıya kalmıştır. HNT aglomerasyonunun oluşumu, polimer kompozitin çatlak büyümesine karşı dirençli hale getirilmesi ve kırılma tokluğunun artırılması için yararlıdır, fakat mekanik ve termal özelliklere zarar verici bulunmuştur. Sonuç olarak, HNT nanoparçacıklarının reaktif moleküller ile yüzey modifikasyonu gerekli görünmektedir. Vahedi ve ark., HNT'lerin yüzey fonksiyonelleştirilmesinin, gelişmiş dispersiyonun bir sonucu olarak modifiye edilmemiş nanotüpler içeren sisteme göre epoksinin darbe dayanımını % 240 arttırdığını bildirmiştir. Benzer şekilde, Sanchez ve ark., epoksi / HNT kaplamaların özelliklerinin iyileştirilmesine katkılarını araştırmak için farklı dağılım yollarını ve yüzey değiştiricileri incelemişlerdir. Nanoparçacık kümelerini parçalamak için bir çözücünün kullanılması, ardından mekanik karıştırma ve çözücünün buharlaştırılması ile epoksi reçinesinin eklenmesi, sertleştirme kısımları ve nanoparçacıklar arasındaki ara yüzey yapışmasını önemli ölçüde geliştirdiği bulunmuştur. Epoksi ile uyumlu bir modifiye edicinin uygun şekilde seçilmesinin ve bunun optimize edilmiş bir konsantrasyonda sisteme dahil edilmesinin mekanik özellikleri ve kırılma tokluğunu arttırdığı kanıtlanmıştır.



Polimer-kil arasındaki uyumlaştırıcı etkinin arttırılması için, organosilasyon olarak adlandırılan inorganik malzemenin organik gruplar ile fonksiyonelleştirilmesi işleminde; 3-aminopropiltrioksilan (APTS), 3-merkaptopropiltrimetoksilan (MPTMS), viniltrimetoksilan (VTMS) ve feniltrioksilan (PhTS) gibi organosilan malzemeler kullanılmaktadır.

### **Grafen Oksit**

Grafen oksit (GO), oksijen grupları sunarak ana grafen omurgasından türetilen iki boyutlu (2D) bir malzemedir. Oksijen atomları, karbon atomlarına kovalent olarak bağlanır ve onları ana grafendeki  $sp^2$ -hibritlenmiş durumdan  $sp^3$ -hibritlenmiş duruma dönüştürür. Tipik bir GO'da oksijene bağlı karbon atomlarının sayısı, bozulmamış  $sp^2$ -hibritlenmiş karbon atomlarının sayısını aşar. Bu, GO'yu ana grafenden ayıran bir özelliktir. Bir yandan, bu oksijen grupları, ideal olan grafen düzlemine eklenen kusurlar olarak düşünülebilir. Bu kusurlar, elektriksel olarak iletken grafeni bir yalıtıkana dönüştürür. Öte yandan, oksijen grupları, GO'ya ana grafenin sahip olmadığı birçok benzersiz özellik sağlar. Bu özelliklerden biri hidrofilitiktir, yani suda ve bazı düşük moleküler ağırlıklı alkollerde çözülme ve stabil kolloid çözeltiler oluşturma yeteneğidir. Diğer bir avantaj, benzersiz optik ve elektronik özelliklerden sorumlu olan ayarlanabilir bir bant aralığı açmaktır.

Grafen oksitteki oksijen grupları, karbon ızgarasını her iki tarafında bulunur. Bu açıdan bakıldığında, her bir GO tabakası, karbon tabakasının iki oksijen atomu tabakası arasında sıkıştırıldığı, triatomik tabakalı 2D malzemesi olarak düşünülebilir. C/O atomik oranı bir dereceye kadar değişir ve yeterince oksitlenmiş GO numuneleri için yaklaşık 2:1'dir. Bu nedenle, her GO tabakasının, belirli konumlarda düzlemden dışarı uzanan oksijen işlevlerine sahip bir atomik tabaka kalınlığında olduğunu söylemek daha doğru olacaktır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), grafit alanlardan oksitlenmiş alanları çözemez ve yalnızca bir GO pulu için ortalama kalınlık sağlar.

### **Grafen Oksit Modifikasyonu**

Nanomalzemelerin genelinde olduğu gibi GO'nun dahil edilmesiyle ilgili temel zorluklar, kompozit matriks içinde homojen bir dağılım ve arayüzeysel bağ elde etmektir. GO'nun iyi dağılımı, arayüzeyde istenen fiziksel ve kimyasal özellikleri elde etmek

açısından oldukça önemlidir. İçsel Vander Waals kuvvetleri ve GO parçacıklarının kısmen hidrofobikliği, GO parçacıklarının hızlı bir şekilde aglomerasyonuna neden olur ve bu da düzgün dağılım ve karıştırmayı engeller.

Farklı organik veya inorganik grupların kimyasal reaksiyonla grafen okside bağlanması ile GO modifiye edilebilir. Böylece modifikasyonla işlevselleştirilmiş GO nanoparçacıklarının kompozit matrislerde dağılımı artırılır. Suda çözünür fonksiyonel gruplar, GO'nun hidrofobikliğini azaltabilir ve dağılımı kolaylaştırabilir. Dispersiyonu iyileştirmeye yönelik başka bir yöntem, GO nano partiküllerinin aglomerasyonunu durdurma yeteneğine sahip olduğu yüzey aktif madde kaplanmasıdır (Nandhini, 2016)



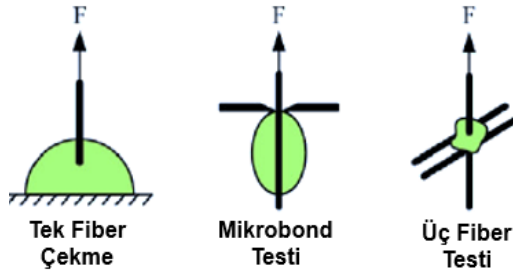
## İKİNCİ BÖLÜM

### KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Fiber Matriks Ara Yüzey Etkisinin İncelenmesi

##### 2.1.1. Fiber Ara Yüzey Etkisinin Makro Düzeyde İncelenmesi

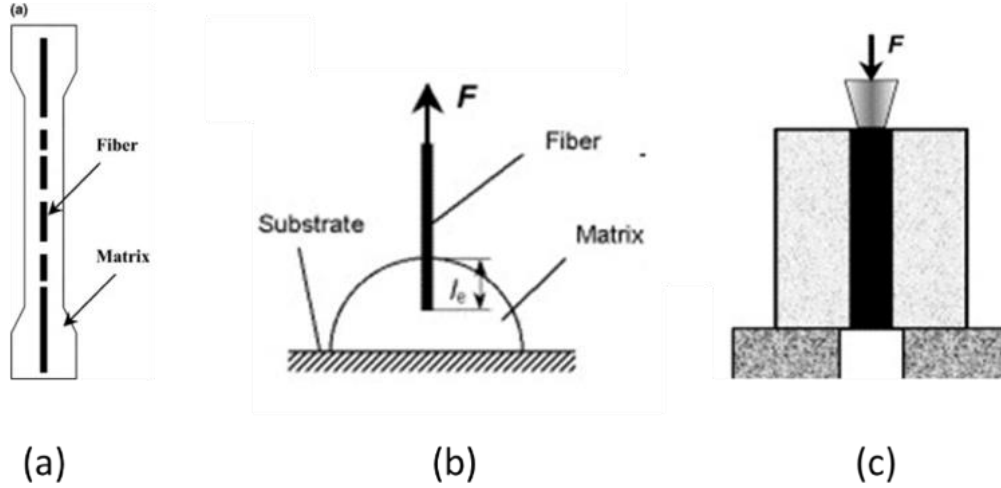
Takviye elemanı fiber ve polimer matriks arasındaki yapışmayı temsil eden fiber-matriks ara yüzey dayanımı, kompozit malzemelerin mekanik tasarımı açısından kritik öneme sahiptir (Koyanagi vd., 2014). Fiber takviyeli kompozit bir tabakanın makro boyutta yük altındaki davranışını ve performansını anlayabilmek için mikro ve mezo boyutta ara yüzey bağlantılarının güvenilir bir metodoloji yaklaşımıyla karakterize edilmesi gereklidir. Literatürde fiber-matriks ara yüzey dayanımını ölçmek için mikro boyutta; tek fiber çekme testi, mikrobond testi ve üç fiber testi olarak Şekil 5 'te gösterilen mikromekanik testler yapılır. Koyanagi ve ark. cam fiber ve epoksi arayüzey bağlantısını incelemek amacıyla tek fiber çekme testi ve farklı açılarda konumlandırılmış fiber demeti testleriyle elde edilen arayüzey mukavemetlerini kıyaslamıştır. İki testten elde edilen arayüz mukavemetlerinin birbirlerini makul ölçüde doğruladıklarını bildirmişlerdir (Koyanagi vd., 2012). Drescher ve ark. yaptığı başka bir çalışmada da karbon fiber ve epoksi arasında bir önceki çalışmaya benzer bir korelasyon kurmuşlardır (Drescher vd., 2013). Görünüşte fiber demeti testleri ve tek fiber için uygulanan testler ara yüzeyde meydana gelen gerilmeleri değerlendirmeye yönelik olsa da bu test tiplerinin kendi aralarında kıyaslanması, değerlendirme yöntemlerinin makul olduğunu göstermede etkili bir kanıt olabilmektedir (Koyanagi vd., 2014).



Şekil 5. Tek bir fiber için uygulanan arayüzey testleri

### 2.1.2. Fiber Ara Yüzey Etkisinin Mikro Düzeyde İncelenmesi

Fiber matriks ara yüzey özelliklerinin mikro boyutta belirlenmesi için kullanılan yöntemlerin numune hazırlama süreçlerinin zahmetli olması ve mikro düzeydeki yüksek hata oranları sebebiyle fazla sayıda numune ihtiyaçları gibi dezavantajlarından dolayı makro boyuttaki fiber / matriks ara yüzey mekanik özellikleri temsil etmek için mezo boyutta ara yüzey performansı ölçecek tasarım fikirlerini ortaya çıkarmaktadır. Bu problemlere çözüm olarak, fiber-matriks ara yüzey performansının mezo boyutta kolay ve etkili bir şekilde ölçülmesine izin veren fiber demeti testleri karşımıza çıkmaktadır. Arayüzeydeki normal gerilmeleri ölçmek için ilk olarak enine yerleştirilmiş fiber demeti çekme testi (TFBT-EFDC) uygulanarak başarıyla gerçekleştirilmiştir (Okoroafor ve Hill, 1995). Bu yöntem ayrıca modifiye edilmiş fiber-matriks mekanik performansının incelemesi çalışmalarında da başarıyla kullanılmıştır (Jiang vd., 2008); (Drescher vd., 2013). Ayrıca EFDC 'nin devamı niteliğinde uygulanan diğer bir test ise fiber demetinin 45° olarak matriks içerisine yerleştirildiği EFDC testine dayalı arayüzey kayma testleridir (Şekil 6) (Qi vd., 2016). Binlerce liften oluşan fiber demeti testleri, makro boyuttaki tabakalı kompozitlerin mekanik performansları hakkında önemli sonuçlar sunsa da gerçek manadaki ara yüzey davranışın etkili cevabı makro boyutta gerçekleştirilecek testlerdir (Xu vd., 2008). Mikro ve mezo boyuttaki ara yüzey yapışmasının etkinliği tabakalar arası kayma gerilmesi testleri ile doğrulanabilir. Makro boyutta ise, fiber takviyeli kompozitlerin tabakalar arası kayma gerilmeleri standart bir test metodu olan kısa kiriş kayma testleri ile bulunur (Sha vd., 2013). Liu ve ark., karbon fiber takviyeli epoksi matriksli kompozitlerde kısa kiriş kayma testi sonuçlarının mikro boyuttaki tek fiber fregmanrasyon testi ile belirlenen ara yüzey özelliklerinden etkilendiğini belirlemişlerdir (Liu vd., 2013). Diğer taraftan, Tan ve ark. karbon fiber epoksi matriks kompozitlerde fiber-matriks ara yüzey yapışmasının makroskopik ölçekte kısa kiriş kayma testi ve mezo ölçekte fiber sıyırma testleri ile muhtemel bir ilişkinin olduğunu öngörmüş fakat daha detaylı çalışmaların yapılmasının da gerekliliğini ifade etmişlerdir (Tan vd., 2018).



Şekil 6. Farklı ara yüzey bağı karakterizasyon testleri: a) fiber fragmantasyon, b) fiber-çekme, c) fiber-itme

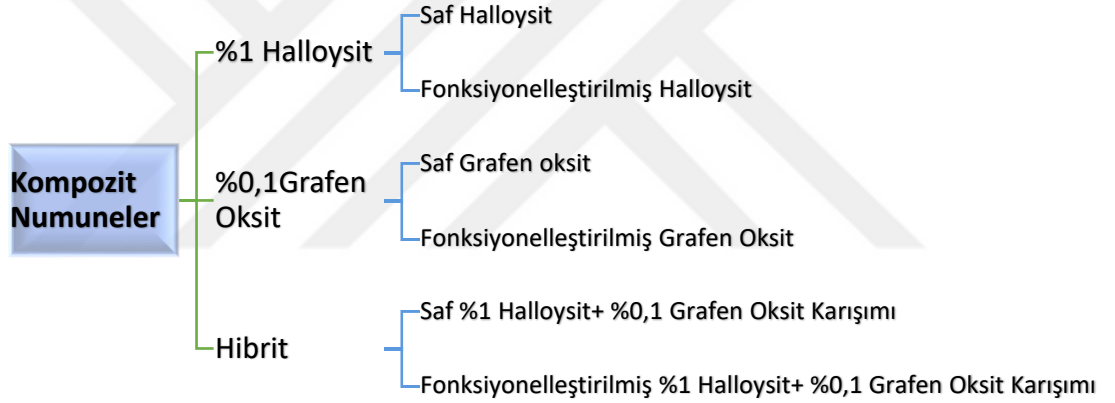
## 2.2. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri

Bu tez çalışmasının amacı, karbon-epoksi kompozitlerde tabakalar arası bölgenin 2 boyutlu nano boyutlu malzemeler ile takviye edilmesiyle fiber-matriks ara yüzey yapışmasının geliştirilmesi ve böylece tabakaların ara yüzey mekanik performansının iyileştirilmesidir. Farklı yükleme koşullarında mikro mekanik test yaklaşımları yüksek sapmalar gösterebildiğinden ara yüzey mekanik performansı ölçümünde daha basit ve küçük numunelerin kullanıldığı mekanik testlerin uygulanması ihtiyacı doğmuştur. Bu nedenle, fiber takviyeli kompozitlerde fiber-matriks ara yüzey mekanik performansını değerlendirmek için mikromekanik testlere alternatif olarak fiber demeti testleri de kullanılmaktadır. Bu çalışma ile literatürde ilk kez, grafen ve/veya haloysit ilave edilmiş epoksi reçine kullanılarak üretilen numuneler üzerinden nanoparçacık takviyesinin tabakaları arası mekanik performansa etkisi fiber demeti testleri uygulanarak belirlenmiştir.

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, karbon-epoksi kompozitlerin tabakalar arası bölgesinin takviye edilmesi amacıyla grafen oksit (GO) ve halloysit nanotüp (HNT) ilaveleri ile numuneler üretilmiş ve fiber-matriks arayüzey yapışması, enine fiber demeti çekme testleri yaklaşımı ile ölçülmüştür. Bu amaçla toplamda altı deney seti hazırlanmıştır. Buna göre, epoksi reçineye; saf GO, yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş GO, saf HNT, yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş HNT malzemelerinin ayrı ayrı katkılandırıldığı dört deney seti ile saf HNT-GO ve yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş HNT-GO çiftlerinin katkılandırıldığı iki deney seti oluşturulmuştur (Şekil 7).



Şekil 7. Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar

### 3.1. Malzemeler

Bu çalışmada, epoksi reçine ve sertleştirici (kürleştirici) olarak sırasıyla MGS-LR160 ve MGS-LH160 (Momentive-Hexion) kullanılmıştır. MGS-LR160 reçine düşük viskoziteli ve iki fazlı olup (%80-90 diglisidil eter bisfenol A ve % 10-20 alifatik diglisidil eter karışımı) kürleştiricisi MGS LH 160 ise %70-90 sikloalifatik amin ve %10-30 polioksil alkil amin karışımıdır. Epoksi ile kürleştiricinin karışma oranı firmanın belirlediği şekilde ağırlıkça 100:25 olarak uygulanmıştır. Bu reçine infüzyon yöntemi ile fiber takviyeli kompozitlerin üretiminde tercih edilen reçine grubundadır. İlave olarak, halloysit ve grafen oksitlerin epoksi reçineler içerisindeki homojen dağıtılabirliğinin kolay olması sebebiyle de tercih edilmiştir.

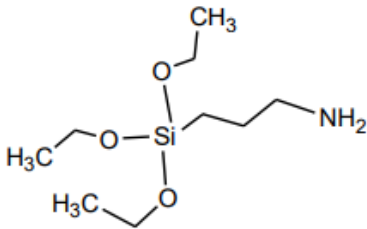
Aynı zamanda bu reçineler oda sıcaklığında da kürlenebilir. Çalışmada, kürlleme işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve 80°C'de 4 saat ikincil kürlleme yapılmıştır.

Çalışmada Kalemaden Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş. firmasından temin edilen halloysite nanotüp ve Nanografi firmasından alınan grafen oksit (5-10 mikron çap ve kalınlık) nanoparçacıklar kullanılmıştır. Halloysit ve grafen oksitlerin yüzey alanlarının artırılması için kullanılan 3-(Aminopropil) trietoksilan (APTS) Sigma aldrich firmasından alınmıştır. Tez çalışmasında kullanılan diğer kimyasallar; etil alkol (Merck firmasından %98'lik saflıkta), metanol (Merck) ve toluen (Sigma Aldrich) olup hepsi analitiktir ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

Fiber demeti olarak Kordsa 4K (Japonya) firmasının (Young modülü 235 GPa, çekme dayanımı 4120 MPa) karbon fiber demetleri kullanılmıştır. Fiber yüzeyleri standart olarak epoksi uyumlu yüzey uyumlaştırıcılar ile kaplanmıştır. Ayrıca modifikasyon işlemleri esnasında su banyosu (Memmert- Evo 04), santrifüj cihazı (Universal 16A) ve kurutmada Heraus marka Etüv kullanılmıştır.

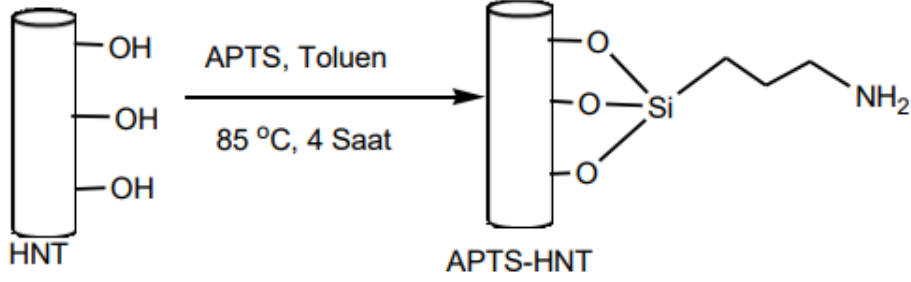
### 3.1.1. Halloysit Ve Halloysitin Modifikasyonu

Halloysit mineralinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi adına yapılan yüzey modifikasyon işlemi organosilan bileşiği ve halloysit arasında güçlü bir etkileşim olmasına imkân sağlar. Bu tez çalışmasında modifiye kil yapısını oluşturmak için 3-aminopropiltrietoksilan (APTS) ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. APTS'nin kapalı formülü  $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$  ve molekül ağırlığı 221.37 g/mol'dür. (Şekil 8) Modifiye edici ajan olarak APTS'nin seçilmesinin en önemli nedeni; hidrolize edilmiş APTS kendisi ve HNT yüzeyi ile yoğunlaşarak, hidrojen bağları ile bağlanmanın yanı sıra oligomerizasyon oluşumuna da elverişlidir (Yuan ve ark.2008) (Liu ve ark., 2014).

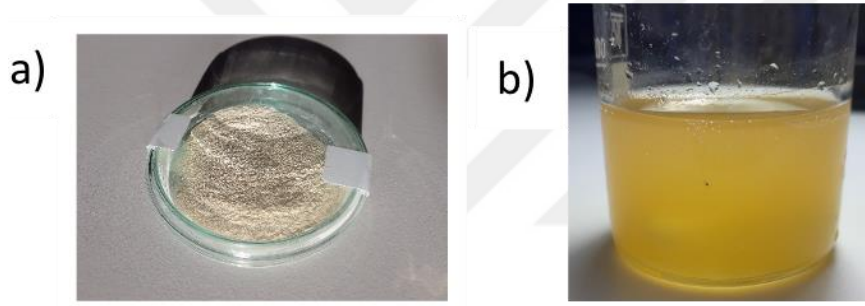


Şekil 8. APTS'in kimyasal yapısı

Modifiye kil yapısını oluşturmak için; 85°C’de 250 mL toluende 12,5 g halloysit ve 23,675 g (25 mL) APTS manyetik karıştırıcı ile 4 saat boyunca karıştırma yapılarak reaksiyona sokulmuştur (Şekil 10). Hazırlanan modifiye kil çözeltisi santrifüjlenerek ve toluenle tekrar yıkama yapılarak etüvde 30-40°C’de kurutulmuştur.



Şekil 9. HNT ile APTS’ın modifikasyon reaksiyonu



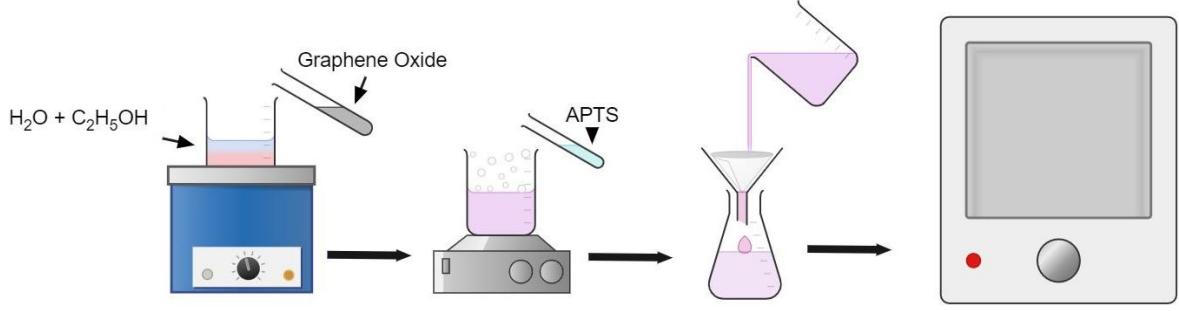
Şekil 10. a) HNT tozu b) HNT ile APTS’in modifikasyon çözeltisi

### 3.1.2. Grafen Oksit ve Grafen Oksitin Modifikasyonu

Grafen oksitin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi için bir organosilan bileşiği olan 3-aminopropiltrietoksisilan (APTS) ile yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Modifikasyon işlemi su/etanol karışımı içinde gerçekleştirilmiştir.

Bu amaçla; 300 mL etanol-su karışımına 300 mg grafen oksit ilave edilerek 30 dk su banyosunda karıştırılmıştır. Hazırlanmış olan bu karışıma 450 mg APTS ilave edilerek 65°C’de manyetik karıştırıcıda 12 saat süresince karıştırılmıştır. Daha sonra 10 mm gözenek boyutuna sahip filtrelerden süzülerek birkaç kez metanol + saf su karışımı ile yıkanmıştır. 60°C’lik etüvde 12 saat kurutulmuştur (Şekil 11).



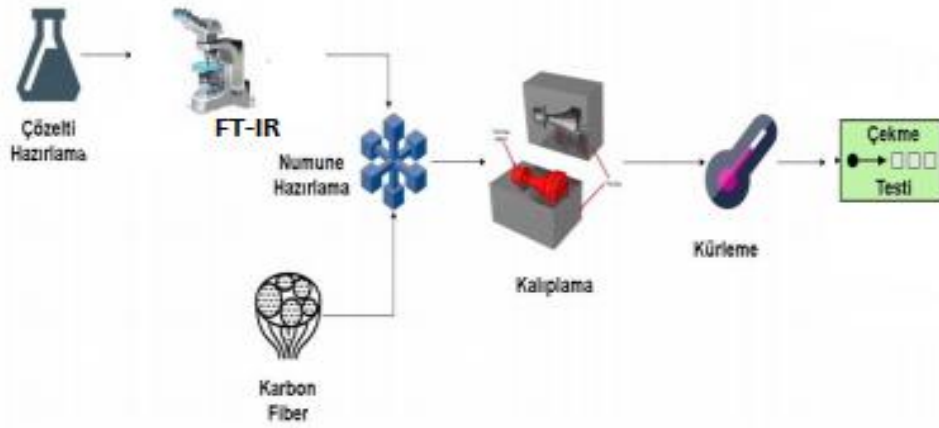


Şekil 11. Grafen oksitin APTS ile modifikasyonu işlemlerinin şematik gösterimi

### 3.2. Fiber Takviyeli Kompozit Malzeme Üretimi

Fiber takviyeli kompozitlerin fiber-matriks ara yüzey mekanik performansını değerlendirmek için mikromekanik testlere alternatif olarak fiber demeti testleri de kullanılmaktadır. Bu çalışmada, grafen oksit ve halloysit ilave edilmiş epoksi reçineler kullanılarak üretilen tabakalı kompozitlerde nanoparçacık takviyesinin tabakaları arası mekanik performansa etkisinin belirlenmesi için fiber demeti testleri kullanılmıştır. Bunun için, halloysit ve grafen nanoparçacıklar yüzey fonksiyonelleştirme işlemleri gerçekleştirilerek epoksi reçine içerisine ilave edilmiştir. Sonrasında nanoparçacık takviyeli epoksi reçine silikon kalıplarda karbon fiber demetleri arasına dökülerek enine fiber çekme numuneleri üretilmiştir. Karşılaştırma yapılabilmesi için fonksiyonelleştirilmemiş nanoparçacıkların ilave edildiği eş numuneler de hazırlanmıştır.

Çalışmanın gerçekleştirilmesi için izlenen adımlar özetle Şekil 12'de verildiği gibidir. Gösterildiği üzere önce numunelerin hazırlanması için modifikasyon çözeltisini hazırlama ve nano tozların modifikasyonunun başarıyla gerçekleştirildiğinin kontrolünden sonra epoksi reçineye ilavesi ile ardından numunelerin üretimi ve sonrasında bu numunelerin morfolojik ve mekanik testlerinin yapılmasını kapsamaktadır.



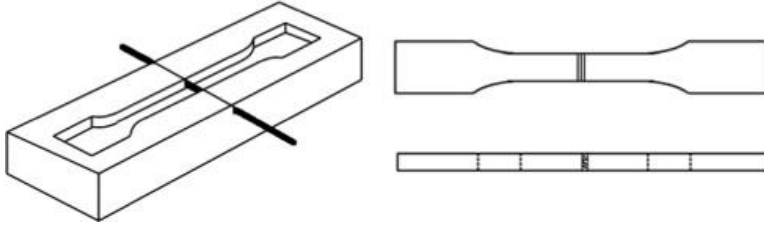
Şekil 12. Numune üretimi ve test için kullanılan yaklaşımlar

### 3.2.1. Numune Hazırlama Yöntemi

Okoroafor ve Hill adlı araştırmacılar ilk kez enine fiber demet çekme testi için numune üretimi geliştirdikten sonra bu konuda ilgi artmıştır (Okoroafor ve Hill, 1995). Enine fiber demet çekme testi ile uygulanan gerilme ara yüzlerin dayanımının ölçülmesinde oldukça hassastır ve tek fiber çekme testi (single fiber pull-out) veya fiber fragmentasyonu testi ile iyi tutarlılık göstermektedir (Drescher, 2013).

Tez çalışmasında, karbon fiber demetleri 10 mm uzunluğunda kesilerek sabit boylarda hazırlanmıştır. Kesim esnasında fiber demeti içerisinde fiber yönelimlerinin bozulmaması için ilk olarak fiber demetlerinin her iki yüzeyine kâğıt bant yapıştırılmış ve sonrasında kesilmişlerdir. Karbon fiber demetlerinin standarda göre hazırlanmış silikon numune kalıbına yerleştirilmesi için kalıp gage uzunluğunun ortasına neşter ile numune derinliğinde bir yarık açılmıştır. Fiber demetleri, silikon kalıbın ortasında açılmış bu yarığa cımbız yardımıyla düz bir şekilde yerleştirilmiştir. Epoksi reçineye nanoparçacıklar katkılanması sonrası, kürleştirici ilave edilmiş ve el ile 5 dk boyunca karıştırılmıştır. Ardından içerisindeki hava kabarcıklarının giderilmesi için bir vakum odasında 15 dk atmosferik vakum etkisinde gaz giderme işlemi yapılmıştır. Bu işlemin ardından epoksi reçine sistemi, yarıklara yerleştirilmiş fiber demetlerinin üzerinden başlayarak kalıbı doldurana kadar yavaşça dökülmüştür. Kütleme işlemi, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve 80°C’de 4 saat ikincil kütleme yapılmıştır. Kürlenme sonrası ise numunelerin yüzeylerinde olabilecek olası pürüzlülük ve hataların giderilmesi için numune köşeleri, yüzeyleri bir yüzey taşlama makinesiyle düzeltilmiştir.

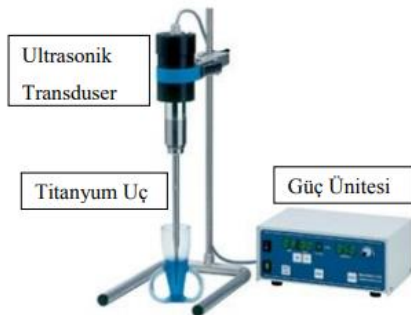
Şekil 13'te ASTM D638 standardına göre tip 1 numune boyutlarına uygun olarak hazırlanan silikon kalıbın ve enine fiber demet çekme testi numunesinin kürleşmesi sonrası kalıptan çıkmış halinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 13. Enine fiber demeti çekme deney numunesinin şematik gösterimi

### 3.2.2. Halloysit Takviyeli Kompozit Üretimi

Bu çalışmada, halloysit nanoparçacıkların epoksi içinde homojen bir şekilde dağıtılabilmesi için uçlu sonikasyon yöntemi tercih edilmiştir. Epoksi reçine miktarı, üretimi planlanan nanokompozit tabakanın hacimsel oranının istenilen değerde olması esasına dayanılarak hesaplanmıştır. Çalışmada, halloysit/epoksi karışım oranı ağırlıkça %1'dir. Buna göre, öncelikle epoksi bir cam beherde uygun miktarda tartılmış ardından halloysit dört basamaklı hassas terazide tartılarak üzerine ilave edilmiştir. Daha sonra, halloysit/epoksi karışımı 60 dk boyunca uçlu sonikasyon ile karıştırılmıştır. Bu şekilde, silanla fonksiyonelleştirilmiş HNT katkısı (%1) kullanılarak ve saf (fonksiyonelleştirilmemiş) HNT katkısı (%1) kullanılarak iki ayrı karışım hazırlanmıştır.



Şekil 14. Tez çalışmasında halloysit ve grafen oksitin epoksi reçine içerisinde dağıtılmasında kullanılan uçlu sonikatör

Sonikasyon sırasında, sonikasyon süresi ve sonikatör ucun epoksi reçine içersine ne kadar daldırıldığına bağlı olarak karbon nanotüplerin boyları kısalmakta ve karışımın sıcaklığı artmaktadır. Uçlu sonikasyonda, eğer sonikasyon süresi uzun ise ( 5 dk dan fazla), ucun karışım yüzeyinin hemen altına konumlandırılması karışım sıcaklığının kontrolü açısından önemlidir. Ancak karışımın sıcaklığının artması, epoksinin viskozitesini düşüreceği ve karışım içersine hapsolabilecek hava kabarcıklarını engellediği için kontrol edilebildiğinde istenilen bir durumdur. Bu çalışmada, sonikasyon işlemi buz banyosunda yapılarak hem karbon nanotüplerin epoksi içersinde etkin bir şekilde dağıtılması için yeterli süre verilmiş hem de sıcaklık artışı kontrol altında tutularak epoksi reçinenin viskozitesinin azalmasına imkân sağlanmıştır. Sonikasyon tamamlandığında karışım sıcaklığı yaklaşık 50°C civarına ulaşmaktadır. Epoksi reçinenin sertleştiricisi katılmadan önce karışım sıcaklığı, beherin su banyosuna daldırılması ile oda sıcaklığına düşürülmüştür. Soğutma işlemi takribi 4 dk sürmektedir.

Kürleştirici, karışma oranı firmanın belirlediği şekilde ağırlıkça 100:25 (epoksi:kürleştirici) olarak nanoparçacık takviyeli epoksiye eklenmiş ve tahta çubuk yardımıyla yaklaşık 5 dakika karıştırılmıştır. Ardından gaz giderme işlemi , 15 dk atmosferik vakum altında içinde oluşan hava kabarcıklarının yok edilmesi yoluyla vakum odasında gerçekleştirilmiştir. Akabinde, fiber demetleri üzerine yerleştirilmiş silikon numune kalıplarına dikkatlice dökülmüştür.

### **3.2.3. Grafen Oksit Takviyeli Kompozit Üretimi**

Çalışmada, grafen oksit/epoksi karışım oranı ağırlıkça %0,1'dir. Halloysit ile yapılan çalışmadaki şartlar ile aynı tutularak grafen oksit takviyesi gerçekleştirilmiştir. Epoksi reçine miktarı üretimi planlanan nanokompozit tabakanın hacimsel oranının istenilen değerde olması esasına dayanılarak hesaplanmıştır. Epoksi reçine içersine grafen oksit katıldıktan sonra, grafen oksit/epoksi karışımı 60 dk boyunca uçlu sonikasyon ile karıştırılmıştır. Sonikasyon işlemi buz banyosunda yapılarak hem karbon nanotüplerin epoksi içersinde etkin bir şekilde dağıtılması için yeterli süre verilmiş hem de sıcaklık artışı kontrol altında tutularak epoksi reçinenin viskozitesinin azalmasına imkân sağlanmıştır. Sonikasyon tamamlandığında karışım sıcaklığı yaklaşık 50°C civarına ulaşmaktadır. Epoksi reçinenin sertleştiricisi katılmadan önce karışım sıcaklığı, beherin su banyosuna daldırılması

ile oda sıcaklığına düşürülmüştür. Soğutma işlemi takribi 4 dk sürmektedir.

Aynı işlemler sırasıyla silanlanmış grafen oksit için tekrarlanarak, sonuçta silanla fonksiyonelleştirilmiş GO katkılı (%0,1) ve saf (fonksiyonelleştirilmemiş) GO katkılı (%0,1) iki ayrı karışım hazırlanmıştır.

Kürleştirici, karışma oranı firmanın belirlediği şekilde ağırlıkça 100:25 (epoksi:kürleştirici) olarak nanoparçacık takviyeli epoksiye eklenmiş ve tahta çubuk yardımıyla 5 dk boyunca karıştırılmıştır. Ardından içerisindeki hava kabarcıklarının giderilmesi için bir vakum odasında 15 dk atmosferik vakum etkisinde gaz giderme işlemi yapılmıştır. Akabinde, fiber demetleri üzerine yerleştirilmiş silikon numune kalıplarına dikkatlice dökülmüştür.

#### **3.2.4. Halloysit ve Grafen Oksit Takviyeli Kompozit Üretimi**

Saf HNT (%1) + saf GO (%0,1) ile silanla fonksiyonelleştirilmiş HNT (%1) + silanla fonksiyonelleştirilmiş GO (%0,1) kompozit numunelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla aşağıdaki işlemler takip edilmiştir.

Halloysit + grafen oksit/epoksi karışımı için ağırlıkça %1 halloysit, % 0,1 grafen oksit hassas tartıda tartılmış ve orana uygun miktarda tartılan epoksi reçine içerisine ilave edilmiştir. Epoksi reçine miktarı üretimi planlanan nanokompozit tabakanın hacimsel oranının istenilen değerde olması esasına dayanılarak hesaplanmıştır. Daha sonra, halloysit + grafen oksit/epoksi karışımı 60 dk boyunca uçlu sonikasyon ile karıştırılmıştır. Sonikasyon işlemi buz banyosunda yapılarak hem karbon nanotüplerin epoksi içerisinde etkin bir şekilde dağıtılması için yeterli süre verilmiş hem de sıcaklık artışı kontrol altında tutularak epoksi reçinenin viskozitesinin azalmasına imkân sağlanmıştır. Sonikasyon tamamlandığında karışım sıcaklığı yaklaşık 50°C civarına ulaşmaktadır. Epoksi reçinenin sertleştiricisi katılmadan önce karışım sıcaklığı, beherin su banyosuna daldırılması ile oda sıcaklığına düşürülmüştür. Soğutma işlemi takribi 4 dk sürmektedir. Aynı işlemler takip edilerek, silanlanmış halloysit (%1) + silanlanmış grafen oksit (%0,1) katkısı ile de epoksi karışımı üretilmiştir.

Kürleştirici, karışma oranı firmanın belirlediği şekilde ağırlıkça 100:25 (epoksi:kürleştirici) olarak nanoparçacık takviyeli epoksiye eklenmiş ve tahta çubuk yardımıyla 5 dk boyunca karıştırılmıştır. Ardından içerisindeki hava kabarcıklarının giderilmesi için bir vakum odasında 15 dk atmosferik vakum etkisinde gaz giderme işlemi

yapılmıştır. Akabinde, fiber demetleri üzerine yerleştirilmiş silikon numune kalıplarına dikkatlice dökülmüştür.

Üretilen mekanik test numunelerinin bazıları Şekil 15'te paylaşılmıştır.



Şekil 15. Hazırlanan enine fiber demeti çekme ve tek eksenli çekme numuneleri a) Saf GO, b) Silanlanmış GO, c) Saf Hibrit numunesi, d) Silanlanmış Hibrit numunesi

### 3.3. Karakterizasyon Testleri

#### 3.3.1. Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) Ölçümleri

Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi incelenmek istenen örnek makromolekülleri fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. Bu çalışmada, saf HNT ve modifikasyon sonrası HNT ile saf GO ve modifikasyon sonrası GO'nun yüzeylerindeki fonksiyonel grupların ve uygulanan kimyasal fonksiyonelleştirme işlemlerinden sonra tabakalarda oluşan kimyasal değişimlerin belirlenmesi amacıyla  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte,  $550\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında ATR ünitesi ile birlikte Perkin-Elmer 1725 FT-IR spektrometre kullanılarak FT-IR analizi yapılmıştır.

### 3.3.2. Işık Mikroskobu

Işık mikroskopları görülebilir dalga boyunun (4000-7000 Å) kullanıldığı, cam mercek sistemleri ile küçük nesnelere ait görüntüleri 2000 kata kadar büyütebilen araçlardır. Işık mikroskobunun uzaysal çözünürlüğü ışığın dalga yüksek olduğundan dolayı sınırlıdır. Optik mikroskopta wolfram halojen lambadan gelen görünür ışık numuneyi aydınlatma için kullanılır.

Mikroskopta ayrı ayrı görülebilen iki nokta arasındaki en kısa mesafe (çözünürlük) aşağıdaki denklemle gösterilir.

$$x = \frac{\lambda}{2(N.A.)}$$

N.A.= Numerical aperture birimsiz rakam olup optikte sistemin (örn.objektif lens) ışık aldığı veya verdiği açı ile ilişkilidir.

$$N.A = n \sin \theta$$

Burada n= ortamın refraktif indeksi (hava için 1),  $\theta$  ise lense giren veya çıkan ışık koniğinin tepe açısının yarısıdır. Dalga boyu arttıkça çözünürlük azalmaktadır. Dalga boyunun azaltılmak suretiyle ayırma gücü artırılabilir. Ancak, dalga boyu azaldıkça, ışık mikroskobu için gereken lensleri üretmek zorlaşır.

Bu tez çalışmasında, karbon fiberlerin epoksi reçine içerisindeki yerleşimlerini incelemek için Olympus SZ-PT stereo mikroskop kullanılmıştır.

### 3.3.3. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, molekül içindeki bağların üzerine düşürülen ışığı esnek olmayan şekilde saçması prensibiyle çalışmaktadır. Raman spektroskopik ölçümler, WITEC ALPHA 300RA model ve 532 nm dalga boyunda He-Ne lazer sistemine sahip spektrometre ile yapılmıştır. Hazırlanan numuneler lamel üzerine yerleştirildikten sonra lazerin üzerlerine düşürülmesi ile 0-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında spektrumlar alınmıştır.

### **3.3.4. Termalgravimetrik Analiz (TGA)**

Termalgravimetrik analizde malzemelerin yükselen sıcaklıkla birlikte veya belirli bir sıcaklıkta zamana bağlı olarak kütesindeki kaybın belirlenmesinde kullanılır. Sıcaklık aralığı oda sıcaklığı ile 1200 C’de numuneye göre belirlenen sıcaklık artış hızında azot gazı ile analiz yapılmaktadır. Çalışmada nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığını ve tan delta değerlerini belirlemek için TGA analizi yapılmış olup bu amaçla Perkin ELMER TGA 8000 model analiz cihazı kullanılmıştır.

### **3.3.5. X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD)**

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Malzemelerin kristallografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların tayinini sağlayan tahribatsız bir analiz yöntemidir. XRD metodunda çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film) analizi yapılabilir. Çalışmada HNT’ye ait kristallografik ölçümler, PANalytical Empyrean model XRD cihazı ile yapılmıştır.

### **3.3.6. SEM-EDX / Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntü Analizleri**

Malzemelerden yüksek çözünürlükte görüntü alabilmek için elektronlardan faydalanılır. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM), yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronlar numune üzerine odaklanır. Bu elektronların numune yüzeyini taraması esnasında elektron ve numune atomları arasında çeşitli girişimler meydana gelir. Bu girişimler sonucunda oluşan etkilerin uygun algılayıcılar vasıtasıyla toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla görüntü elde edilir. Yüksek teknoloji sistemler ile bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere dönüştürülerek bilgisayar monitörüne aktarılır (Eskizeybek, 2012).

Bu tez çalışmasında, SEM analizi hem nanoparçacıkların morfolojisini görüntülemeye hem de çekme testlerinin akabinde mikroskobik hasar mekanizmalarını araştırmak için kullanılmıştır. CamScan JEOL 6010 model SEM cihazı kullanılarak kompozit numunelerinin tipik kırılma yüzeyleri incelenmiştir. Numune yüzeyinden alınan görüntünün kalitesinin artırılması için numune yüzeyleri Au-Pt karışımı ile kaplanarak



iletkenlik kazandırılmıştır.

### 3.3.7. Enine Fiber Çekme Testleri

Bu tez çalışmasında üretilen nanokompozitlerin fiber-matriks ara yüzey yapışma özelliklerinin belirlenmesinde enine fiber çekme deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla, epoksi nanokompozit kalıplarının ortasına karbon fiber demetleri yerleştirilerek numuneler hazırlanmıştır (Deng, 2009). Plastiklerin çekme gerilme özelliklerini belirlemede kullanılan ASTM D638-02 standardı baz alınarak numunelerin enine fiber çekme testi gerçekleştirilmiştir. Instron 5565 elektro-mekanik çekme test cihazı kullanılarak 1 mm/dk çekme hızında ve oda sıcaklığında deneyler yapılmıştır. Bir ekstensometre yardımıyla hazırlanan numunelerin uzamaları hassas şekilde ölçülmüştür. Gerilme değerleri belli bir seviyede (% 80 oranında) azaldığında test durdurulmuş ve numunenin hasarlandığı varsayılmıştır. Her deney setinden en doğru sonucu almak için beş tekrar gerçekleştirilerek gerilme mukavemeti verileri kaydedilmiştir. Deney sonunda çekme gerilmesi-şekil değiştirme grafikleri Denklem 3.1 ve Denklem 3.2 kullanılarak çizilmiştir.

$$\sigma = F/A \quad (3.1)$$

$$\varepsilon = \Delta L/L_0 \quad (3.2)$$

Burada,  $\sigma$  enine çekme gerilmesini (MPa), F uygulanan kuvveti (N), A uygulanan kuvvete dik yüzey alanını ( $\text{mm}^2$ ),  $\varepsilon$  şekil değiştirme miktarını,  $\Delta L$  uzama miktarını (mm) ve  $L_0$  ise numunenin başlangıç gage uzunluğunu (mm) göstermektedir.

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

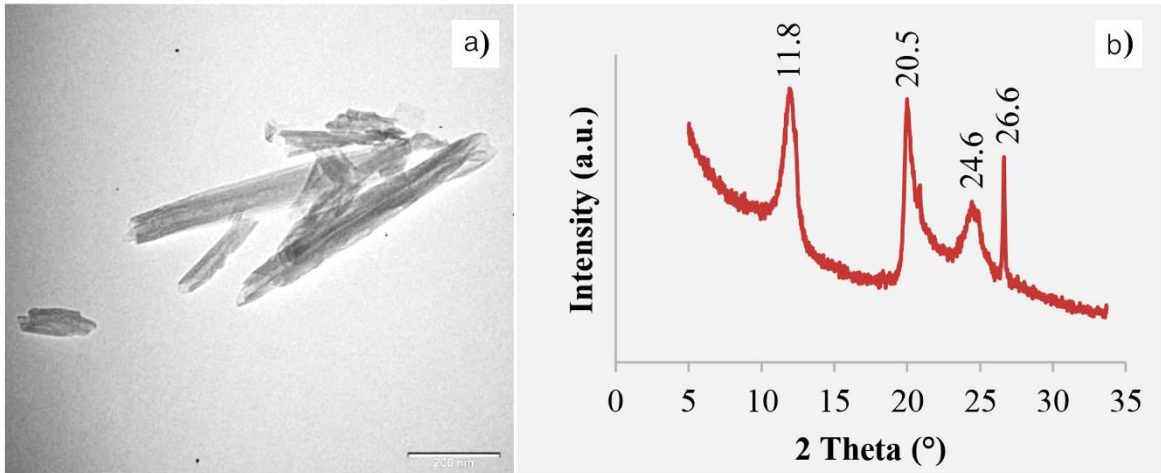
### ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde öncelikle nanoparçacıklara ait karakterizasyon çalışmalarının sonuçları verilmiş sonrasında bu nanoparçacık ilaveli epoksi nanokompozitlerden elde edilen sonuçlar paylaşılmıştır.

#### 4.1. Nanoparçacıkların Karakterizasyonu

##### 4.1.1. Halloysit Nanotüp

Şekil 16a'da HNT nanoparçacığının SEM analizi ile alınmış morfolojisini gösteren görüntüsünde tipik boru (tüp) şekilli yapısı görülmektedir. Tüp şeklindeki halloysit, yaklaşık 200-600 nanometre arası uzunlukta ve 40-70 nanometre arası çapa sahiptir. Literatürde, HNT genellikle X-ışını kırınım deseni analizi ile karakterize edilmektedir. Şekil 16b'deki XRD kırınım deseninde görüldüğü üzere, halloysit nanotüpe ait karakteristik pikler tespit edilmiştir. HNT düzlemlerine ait üç ana kırınım pikleri,  $2\theta=11,8^\circ$  (001),  $20,05^\circ$  (110) ve  $24,6^\circ$  (002) açılarında görülmüştür. Bunlardan halloysitin tüp formuna ait karakteristik piki ise,  $2\theta=20,5^\circ$  olarak değerlendirilmektedir (Ning, 2007).

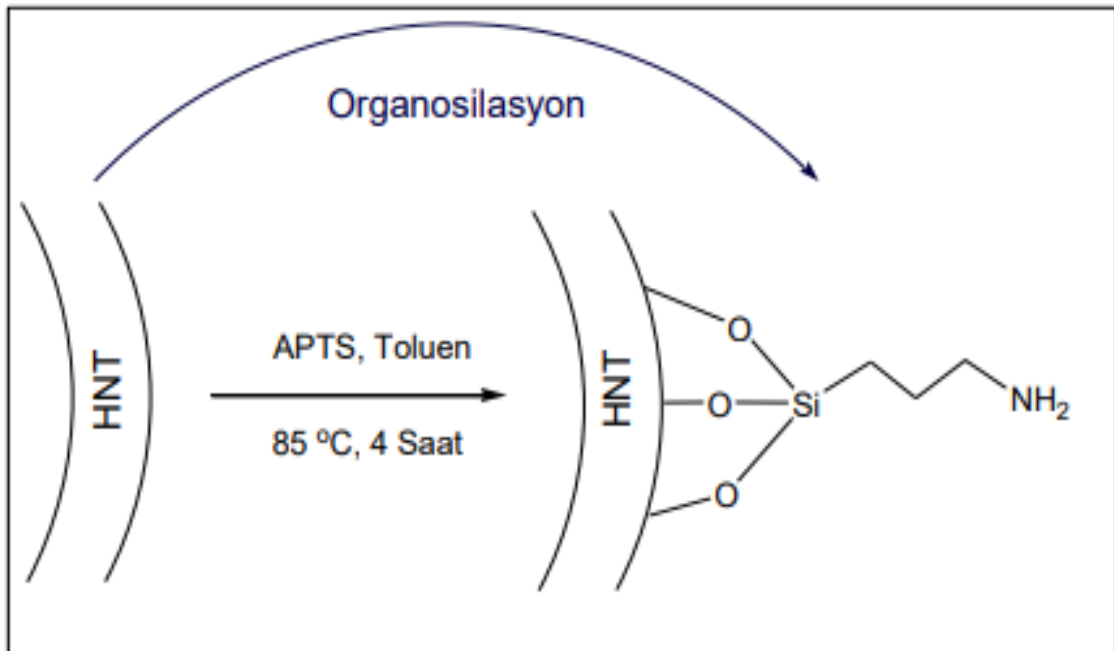


Şekil 16. a) Halloysit nanotüp (HNT) tozuna ait a) SEM görüntüsü b) X-ışını kırınım deseni

### 3-Aminopropiltrioksisilan (APTS) ile Halloysitin Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

Halloysit nanotüplerin dış duvar ve köşelerinde Al-OH grupları, dış yüzeyinde ise Si-OH grupları mevcuttur. HNT malzemesi sahip olduğu alümina iç ve silika dış yüzeyleri sayesinde kimyasal modifikasyona uygundur. Bu sayede, halloysit bazlı malzemeler absorbanlar (Peng, 2015), ilaç taşıyım sistemleri (Geszke, 2016), nano dolgu malzemeleri (Alamri, 2012), ilaç salım ajanları (Tan, 2013) ve korozyon önleyici (Abdullayev ve Lvov, 2010) olarak kullanılmasına olanak sağlar.

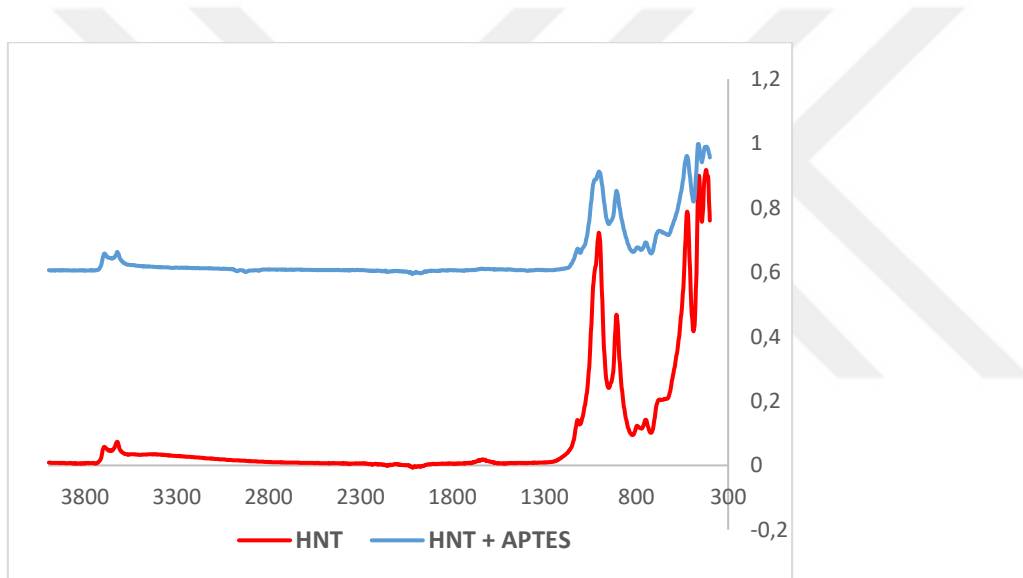
Modifikasyon işlemi (organosilasyon), yüzey değişikliği yapmak amacıyla tercih edilen bir yöntemdir. Organosilasyonda, fonksiyonel organosilan yapıları (özellikle amin), yüzeyin organik fonksiyonelleşmesi sağlanmaktadır. Organosilan yapısındaki organik fonksiyonel gruplar kil yüzeyindeki hidroksil grupları ile yüzey kimyasını değiştirmektedir. 3-Aminopropiltrioksisilan (APTS) aminopropil grupları ile polimer arasında oluşan güçlü etkileşim, kopolimer kil uyumunu da kolaylaştırıcı yönde etkiye sahiptir (Peixoto, 2016). Yüzey modifikasyonun gerçekleşme mekanizması Şekil 17’de görülmektedir.



Şekil 17. HNT'nin APTS ile yüzey modifikasyon mekanizması

## HNT Modifikasyonunun Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) Analizleri

Moleküllerdeki gerilme, titreşim hareketlerinin gözlemlendiği dalga boylarını veren FTIR spektrumları ile yapılar ve etkileşim dinamiği açıklanabilir. Halloysit ve APTS ile modifiye edilmiş (fonksiyonelleştirilmiş) halloysitlere ait FTIR spektrumları Şekil 18’de ve band yorumları ise Tablo 1’de verilmektedir. Halloysit dış yüzeyindeki Al-OH bağından kaynaklanan hidroksil (-OH) gruplarının gerilmesi; 3688, 3612  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenmektedir (Krishnaiahve, 2016; Yuan, 2012). Bu pikler APTS ile modifiye edilmiş halloysitte 3678, 3606  $\text{cm}^{-1}$ ’de saf halloysite oranla daha az şiddetli olarak görülmüştür.



Şekil 18. Halloysit ve Modifiye Halloysitin FTIR Spektrumları a) HNT b) HNT+APTS

Saf halloysitte, 3529  $\text{cm}^{-1}$  ve modifiye halloysitte, 3517  $\text{cm}^{-1}$ ’lerde gözlenen pikler; halloysitin nem çekici özelliğinden kaynaklı, tabakalar arası ve yüzeydeki su moleküllerindeki hidroksil grubunun gerilmesi olarak açıklanmaktadır (Joussein, 2005; Krishnaiah, 2016; Biddeci, 2016). Silika tabakalarından kaynaklı düzlem içi Si-O-Si gerilimi, halloysitte 903 ve 1107  $\text{cm}^{-1}$ ’de modifiye edilen de ise 897 ve 1101  $\text{cm}^{-1}$ ’de gözlenmektedir (Pasbakhsh, 2009; Weigel ve Kellner, 1989). Ayrıca Al-O-Si deformasyon bandı her iki örnek için de 518  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülmektedir (Hemmatpour, 2015).

HNT yüzey modifikasyonu sonucu elde edilen ATR-FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 18.b), APTS’a ait -CH<sub>2</sub> grubunun düzlem içi eğilmesi, 2847  $\text{cm}^{-1}$ ’de ve gerilmesi,

2968 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir (Peixoto, 2016). APTS'e ait 1542 cm<sup>-1</sup>'de düzlem içi -NH<sub>2</sub> eğilmesi, ~3190 cm<sup>-1</sup>'de asimetrik -NH<sub>2</sub> gerilme bantları gözlenmektedir. Bu sonuçlar ile modifikasyonun başarılı şekilde yapıldığı anlaşılmıştır (Vahedi, 2008.).

Tablo 1

Band yorumları

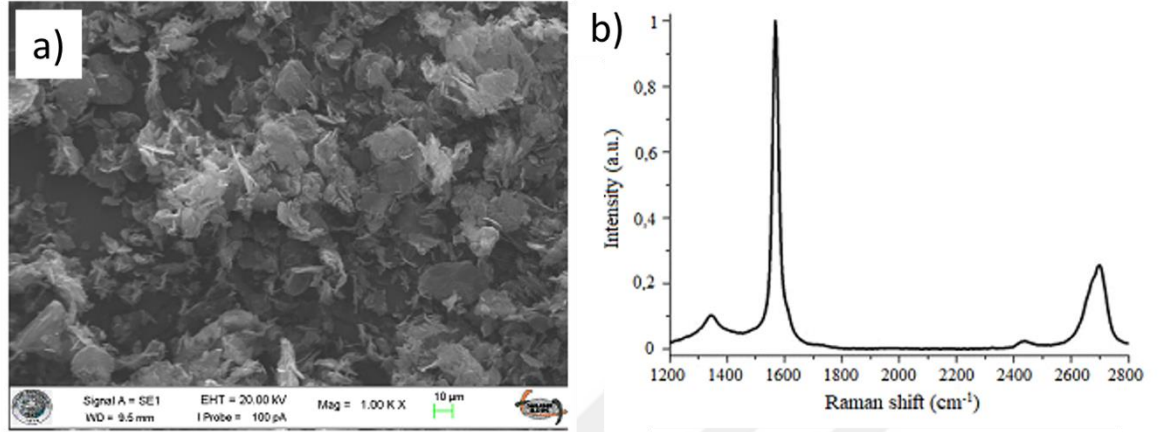
	HNT	HNT+APTS
<b>Dış yüzey -OH gerilmesi</b>	3688	3678
<b>Dış -OH gerilmesi</b>	3612	3606
<b>OH su germe</b>	3529	3517
<b>Harici -OH gerilmesi</b>	3331	3284
<b>NH<sub>2</sub> asimetrik gerilme</b>	-	3190
<b>Simetrik CH gerilme</b>	-	2847-2968
<b>Suyun OH deformasyonu</b>	1621	1621
<b>NH<sub>2</sub> deformasyonu (makaslama)</b>	-	1542
<b>CH<sub>2</sub> bükülme titreşimi</b>	-	1385
<b>Siloksanların asimetrik gerilmesi</b>	903-1107	897- 1101
<b>Al-O-Si deformasyonu</b>	518	518
<b>Si-O-Si deformasyonu</b>	432	437

#### 4.1.2. Grafen Oksit

Şekil 19a'da verilen SEM analizi görüntüsünden GO tozunun ultra ince ve homojen grafen filmler sağlayan tabakalı bir yapıya sahip olduğu görülebilmektedir. Yer yer katlanmış, bükülmüş veya kırışmış görünüme sahip sürekli alanların yanı sıra tek tek tabakaların kenarlarının ayırt edilebildiği GO tabakaları göze çarpmaktadır. Literatürde, GO genellikle Raman spektroskopisi analizi ile karakterize edilmektedir (Ferrari, (2000)). Grafit karbon bazlı malzemelerin Raman spektrumlarında sırasıyla yaklaşık 1350 cm<sup>-1</sup> ve 1580 cm<sup>-1</sup>'de sp<sup>2</sup> karbonun titreşimlerinden kaynaklanan karakteristik pikler bulunur. 1350 cm<sup>-1</sup> pik yoğunluğu genellikle düzensizliğin derecesi için bir ölçü olarak kullanılır. 2680 cm<sup>-1</sup> civarındaki pik ise grafen tabakalarının sayısı (N) ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca, kusurların varlığında 1350 cm<sup>-1</sup> Raman piki çok daha aktiftir (Ferrari, (2000; Graf, 2007)).

Şekil 19b'deki GO Raman spektrumundan, literatürde verilen GO'nun karakteristik piklerine sahip olduğu tespit edilmiştir. ~ 1345 cm<sup>-1</sup>'deki karakteristik pik geniş bant genişliğine sahip olsa da şiddeti çok daha azdır. Bu da ciddi bir düzensizliğin ya da yapısal

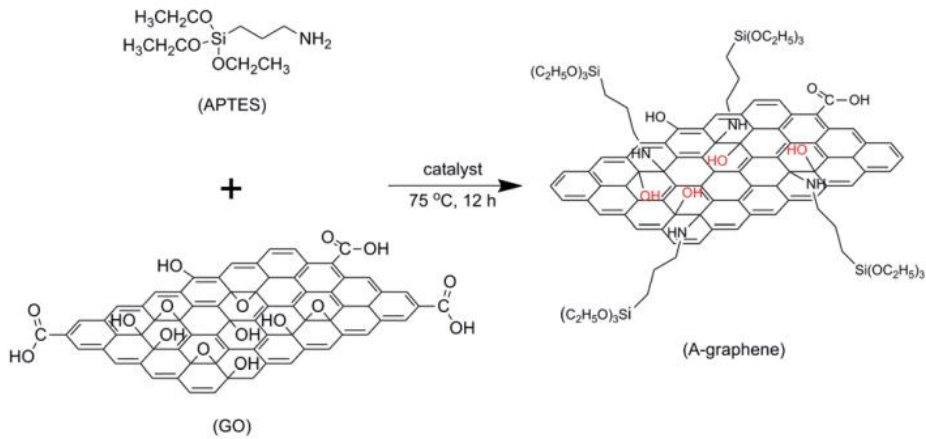
bozukluğun olmadığı anlamına gelmektedir. Yine,  $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddeti yoğun bir pike sahiptir. İlâveten,  $2690 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikin belirgin ve nispeten dar olması yapıda bozukluğun olmadığı bir başka göstergesidir (Shahriary, 2014).



Şekil 19. a) Grafen oksit (GO) tozuna ait a) SEM görüntüsü b) X-ışını kırınım deseni

### 3-Aminopropiltrietoksisilan (APTES) ile Grafen Oksitin Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

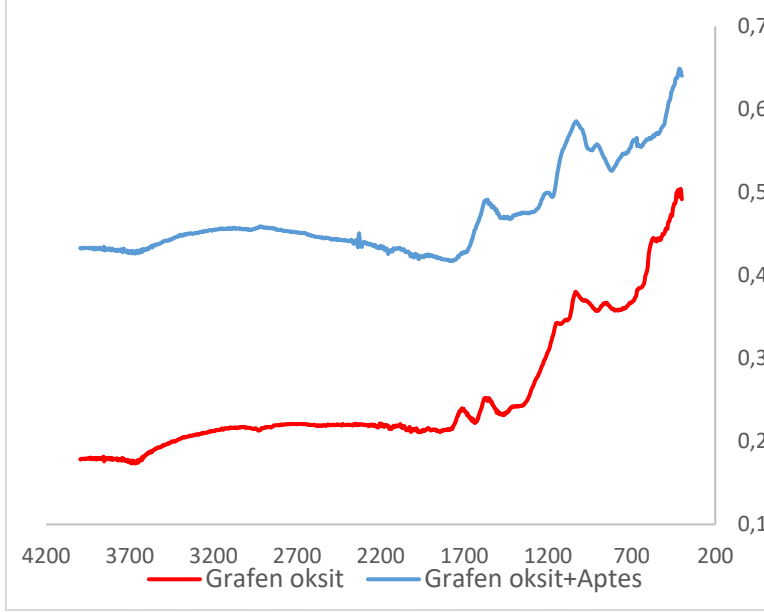
Grafen oksit ve epoksi arasındaki arayüzey bağlantısını arttırmak için grafen oksit kimyasal işlemlerden geçirilerek fonksiyonel gruplar oluşturulur. Fonksiyonel gruplar epoksi ile güçlü bağlantılar kurar. Grafen oksitin fonksiyonelleştirilmesi için en çok tercih edilen yöntem 3-Aminopropiltrietoksisilan ile modifikasyonudur.. Grafen oksitin yüzeyinde bulunan  $\pi$ - $\pi$  grupları ile amino siloksanlar bağlanarak yüzeyin arttırılması sağlanır.



Şekil 20. GO ve APTES arasında gerçekleşen reaksiyonunun şematik gösterimi

## GO Modifikasyonunun Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) Analizleri

Şekil 21, GO ve APTES-GO'nun FTIR spektrumlarını göstermektedir. Band yorumları ise Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 21. Grafen Oksit ve Modifiye Grafen Oksitin FTIR Spektrumları a) Grafen oksit b) Grafen oksit + APTS

Tablo 2

Band yorumları

	GO	GO+APTS
<b>Si-O-C</b>		1100-1156
<b>C-OH</b>		1129
<b>C-O</b>	800-900	
<b>C-O-C</b>	1100-1270	
<b>NH<sub>2</sub></b>		1300
<b>C=C</b>	1500	1480-1530
<b>COOH</b>	1600	
<b>-N=C</b>		2300
<b>-CH<sub>2</sub></b>	2855-2920	2934-2854
<b>-NH<sub>2</sub></b>		2800-3000
<b>OH</b>	3445-3866	

GO'de gözlenen 3445-3866  $\text{cm}^{-1}$ 'deki esneme pikleri -OH'ye aittir. 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'deki keskin tepe noktası, C=O gerilmesine atfedilir. Karboksilik asit grubu (Zain, 2016),  $\text{sp}^2$  ile C=C 1480  $\text{cm}^{-1}$  ve konjuge C=O streç, 1530  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Sırasıyla fenolik ve epoksi gruplarının 800-900  $\text{cm}^{-1}$  ile C-O gerilmesidir.

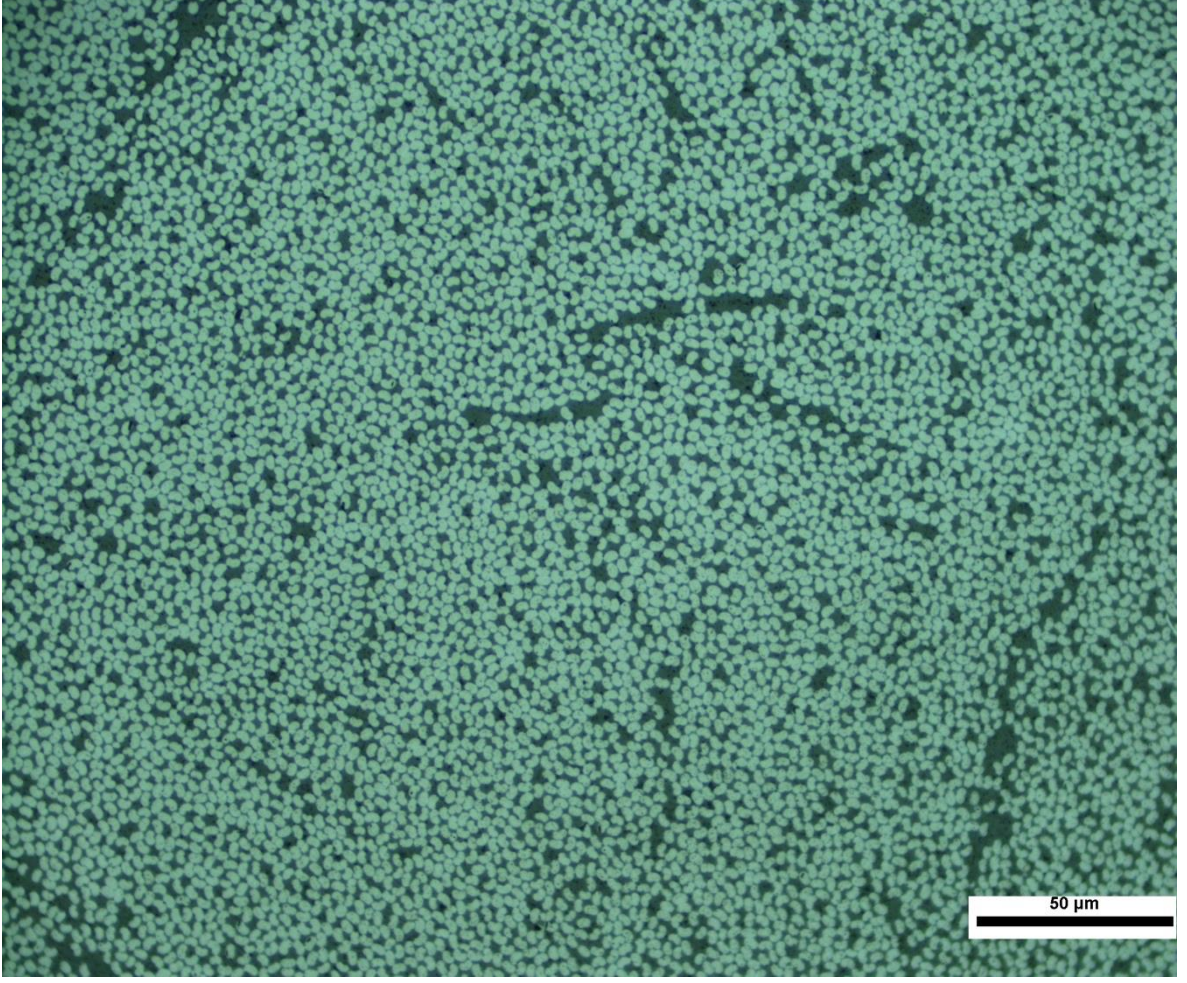
APTES-GO'daki bantlar 2934-2854  $\text{cm}^{-1}$  aralığındadır ve  $\text{CH}_2$ 'nin bükülme titreşimine karşılık gelir. Alkil zincirleri nedeniyle karbon ve hidrojen içeriği de artar. APTES ( Pokhrel, vd., 2018) ile ilişkilidir. 1300  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant NH ve  $\text{NH}_2$ 'ye karşılık gelir. Sırasıyla hidrojen bağlı amin gruplarının deformasyonuna. N-H germe titreşimleri 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde bulunur. Kanıt için kovalent işlevselleştirme, absorpsiyon zirvelerinin görünümü 1100  $\text{cm}^{-1}$  ve 1156'da görülebilir ve sırasıyla Si-O-C ve Si-O-Si'yi gösterir (Li, 2018).

## **4.2. Epoksi Nanokompozit Karakterizasyonu**

### **4.2.1. Işık Mikroskopi**

Şekil 22'de karbon fiber takviyeli epoksi kompozitin optik mikroskop kullanılarak geçirimli ışık yardımıyla görüntüleri alınmıştır. Koyu renkli matriks ve matriks içerisine düzenli yayılmış açık renkli fiberler görülmektedir. Fiber ve matriks ara yüzeyindeki etkileşimi artırmak ve yapışma özelliğini geliştirmek için bu çalışmada matrikse nanoparçacık takviyesi yapılmış ve örnek numuneler üzerinden sonuçlar incelenmiştir.



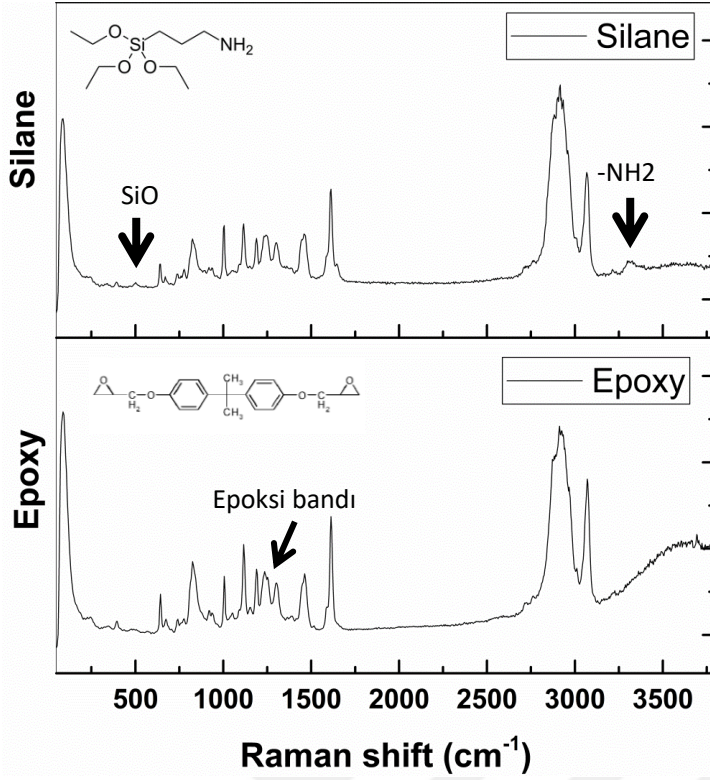


Şekil 22. Karbon fiber/epoksi kompozite ait ışık mikroskobu görüntüsü

#### 4.2.2. HR-Raman Spektroskopisi Analizi

Raman spektroskopisi ile, kullanılan malzemelere ait moleküler düzeyde ayrıntılı bilgiler sağlanmıştır. Modifikasyon ajanı APTS (3-aminopropiltrioksilan) ve epoksi reçinenin Raman spektroskopisi Şekil 23’te verilmiştir. Buna göre, APTS’e ait  $550\text{ cm}^{-1}$  civarında SiO titreşim bandı ve  $3326\text{-}3382\text{ cm}^{-1}$  aralığında  $\text{NH}_2$  titreşim bantları görülmektedir (Krueger, vd., 1967; Siniscalco, vd.).

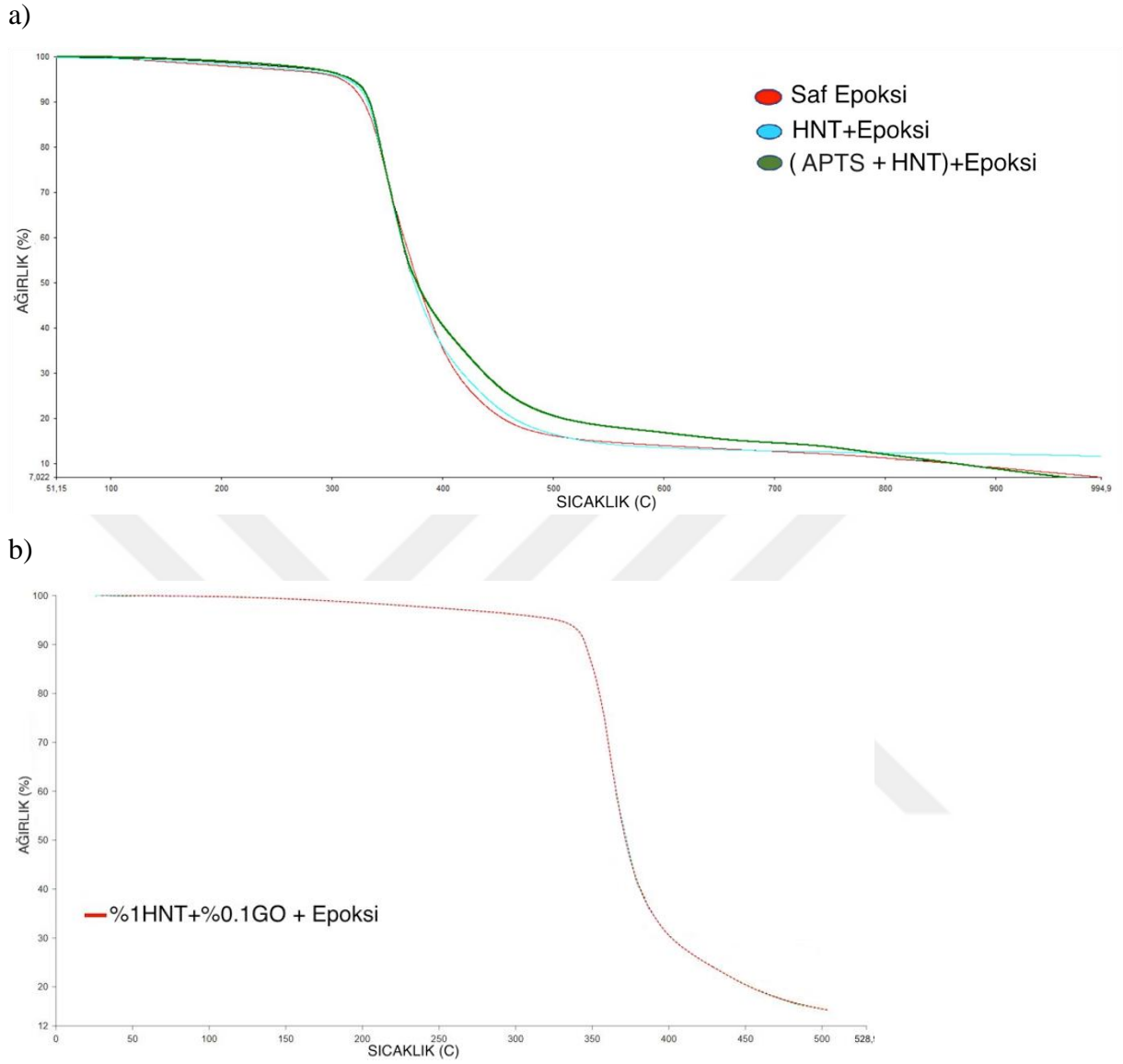
Epoksinin Raman spektrumunda epoksiye ait gerilim piki yaklaşık  $1240\text{ cm}^{-1}$  civarında görülmektedir. Hemen yanında yer alan  $1220\text{ cm}^{-1}$  civarındaki Raman pikinin, temel  $\Phi\text{-O-C}$  fenolik gerilmesine bağlı olduğu düşünülmektedir (Chike, vd., 1993).



Şekil 23. Kullanılan epoksi ve APTS'e ait Raman spektrumları

#### 4.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

HNT(%1) ve HNT(%1)+GO(%0.1) takviyeli epoksi kompozitlerin termal kararlılığını incelemek için termogravimetrik analiz yapılmıştır (Şekil 24a-b). Referans numunesi olarak takviye edilmemiş saf epoksi beraberinde verilmiştir. Genel olarak bozunma sıcaklığı, termoset polimerlerin çapraz bağ yoğunluğunu yansıtır. Grafiklerde genellikle 300 °C'den sonra ilk bozunma görülmüş ve tek basamakta devam etmiştir. Ancak, numunelerin sıcaklıkla birlikte oluşan kütle kaybı miktarları ve bozunmaya başlama sıcaklıklarında farklılıklar vardır. Epoksi matriks içerisine %1 HNT eklenmesiyle ilk bozunma sıcaklığında az da olsa bir artış olmakta, epoksi matrikse %1 fonksiyonelleştirilmiş HNT eklenmesi durumunda ise ilk bozunma sıcaklığını saf HNT'ye kıyasla daha da artırmaktadır (Şekil 24a). 500°C'deki kütle kaybı değerlendirildiğinde, fonksiyonelleştirilmiş HNT içeriği ile birlikte HNT/epoksi nanokompozitin yaklaşık %78'i bozunurken, saf epoksinin yaklaşık %84'ü bozunmuştur. Öte yandan, işlem görmemiş HNT eklenmesi ile kütle kaybı miktarının saf epoksiye göre neredeyse değişmediği görülmektedir. Bu sonuçlardan, APTS ile modifiye HNT kullanımının epoksinin termal kararlılığını arttırdığı açıktır.

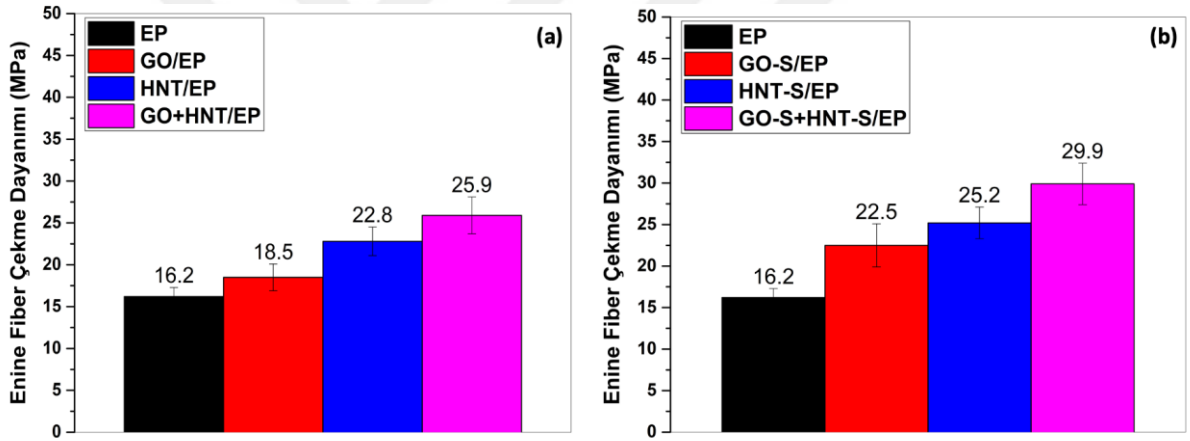


Şekil 24. TGA eğrileri; saf epoksi ve nanoparçacık karışımlarının a) HNT b) HNT+GO ilavesi

Şekil 24b’de ise %1HNT ile birlikte %0.1GO ilavesinin TGA eğrisi verilmiştir. Bir önceki grafik (Şekil 24a) ile kıyaslanırsa nanoparçacık ilavesinin epoksinin 300°C’lerde olan bozunmaya başlama sıcaklığını 340°C’ye arttırdığı görülmektedir. İlâveten, HNT/epoksi nanokompozitin bozunmaya başlama sıcaklığı ile kıyaslandığında HNT-GO/epoksi nanokompozitinki daha yüksektir. Öte yandan, HNT-GO/epoksi nanokompozitin 500°C’deki kütle kaybı miktarı saf epoksininki ile çok benzerdir. GO ilavesi bozunma sıcaklığını yükselterek termal kararlılığı artırmış olup saf HNT’de olduğu gibi kütle kaybına bariz bir etki etmemiştir.

#### 4.2.4. Enine Fiber Çekme Testleri

Enine fiber demeti çekme deneyleri ile nanoparçacık ile takviye edilmiş polimer matriksin fiber-matriks ara yüzey dayanımına etkisi mezo boyutta belirlenmiştir. ASTM D638 standardına göre hazırlanan çekme numunlerinin ortasına yerleştirilen karbon fiber demeti, grafen oksit ve halloysit nanotüp nanoparçacıklar ilave edilmiş epoksi reçine ile ıslatılmıştır. Ayrıca, nanoparçacıklar ile reçine ve fiber demeti arasında kimyasal etkileşimler meydana getirmek ve nanoparçacıkların reçine içerisindeki dağılımlarını iyileştirmek için nanoparçacık yüzeyleri APTES ile kimyasal olarak fonksiyonelleştirilmiştir. Enine fiber çekme deneyleri sonucunda elde edilen mezo boyuttaki enine çekme dayanımları Şekil 25'te verilmiştir.



Şekil 25. Grafen oksit ve halloysit nanotüp ilave edilmiş epoksi matriks ile karbon fiber demeti arasındaki fiber-matriks ara yüzey dayanımı a) nanoparçacıklara yüzey işlemi uygulanmadan önce, b) nanoparçacık yüzeyleri kimyasal olarak APTES ile modifiye edildiğinde

Şekil 25a temin edilen halloysit ve grafen oksit nanoparçacıklar yüzeylerine kimyasal fonksiyonelleştirme işlemi uygulanmadan epoksi reçine içerisine karıştırıldıktan sonra elde edilen epoksi nanokompozitler ile karbon fiber demeti arasındaki enine fiber çekme dayanımı sonuçları gösterilmektedir. Genel olarak tüm numunelerde gerilme-şekil değiştirme arasında kırılmaya kadar dağrusal bir artış meydana gelmiş ve sonrasında maksimum dayanıma ulaşan numunelerde hasar oluşmuştur. İlâveten, enine fiber çekme dayanımı hesaplanan tüm numunelerde kırılmanın hasarı fiber demeti içinden

gerçekleşmiştir. Fiber demeti içinden gerçekleşmeyen numunelerin sonuçları değerlendirmeye alınmamıştır. Artan yük ile birlikte maksimum dayanıma ulaşan numunelerde hasar, kırılma olarak aniden gerçekleşmiştir. Gerilme-şekil değiştirme eğrilerinden anlaşılacağı üzere uygulanan kuvvete fiber-matriks ara yüzeylerinin verdiği tepki nanoparçacık türüne göre değişmektedir. Beklendiği üzere, epoksi içerisine katılan nanoparçacıklar fiber-matriks ara yüzey dayanımını arttırmaktadır. Spesifik olarak, saf epoksi matriks ile karbon fiber arasındaki çekme dayanımı 16.2 MPa olarak hesaplanmıştır. Epoksi matriks içerisinde ağırlıkça % 0,1 grafen oksit ilave edildiğinde çekme dayanımı saf epoksiye göre %14,1 artarak 18,5 MPa olarak hesaplanmıştır. Epoksi içerisine ilave edilen düşük miktarda grafen oksit katkısına rağmen fiber-matriks arayüzey dayanımındaki artış miktarı dikkat çekicidir. Benzer şekilde, epoksi matriks içerisinde ağırlıkça % 1,0 halloysit nanotüp ilave edildiğinde çekme dayanımı saf epoksiye göre % 41,1 artarak 22,8 MPa olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre halloysit nanotüpler grafen oksit nanoparçacıklara göre fiber-matriks ara yüzey dayanımını daha fazla arttırmıştır. Elbette bu kıyaslama da epoksi reçine içerisindeki halloysit miktarının grafen oksit miktarına göre 10 kat daha fazla olduğu belirtilmelidir. Diğer taraftan, ilginç bir şekilde, grafen oksit ve halloysit nanotüpler reçine içinde birlikte ilave edilerek hibrit bir katkı oluşturulduğunda fiber-matriks ara yüzey mukavemeti saf epoksiye göre yaklaşık %60 artarak 25,9 MPa değerine ulaşmıştır.

Polimer matriksin nanoparçacıklar ile modifiye edilmesi ile daha yüksek mekanik performansa sahip fiber takviyeli kompozitler elde edildiği iyi bilinmektedir. Ancak elde edilen sonuçlara göre, epoksi matriksin halloysit ile modifikasyonunun, grafen oksit nanoparçacıklarda fiber-matriks ara yüzey mukavemeti ile sonuçlandığı açıktır. Bu sonuçlara dayanarak, halloysit nanotüpler eklenmiş hibrit eposit matriks için çatlak köprüleme ve nanotüp sıyrılması gibi tokluk arttırıcı mekanizmalara ilaveten, grafen oksit nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş epoksi için çatlak pimleme ve çatlak dallanması mekanizmalarının etkisi bu iki nanoparçacık tipinin farklı morfolojilerinin fiber-matriks ara yüzey dayanımına etkisini açıklayabilir (Üstün, vd., 2016). Bununla birlikte her iki nanoparçacığın takviye mekanizmalarının aynı anda sinerjik olarak katkıda bulunması ve birim hacim başına artan nanoparçacık miktarının artması ile her iki nanoparçacığın birlikte bulunduğu hibrit epoksi-karbon fiber ara yüzey dayanımı en yüksek performansı sergilemiştir.

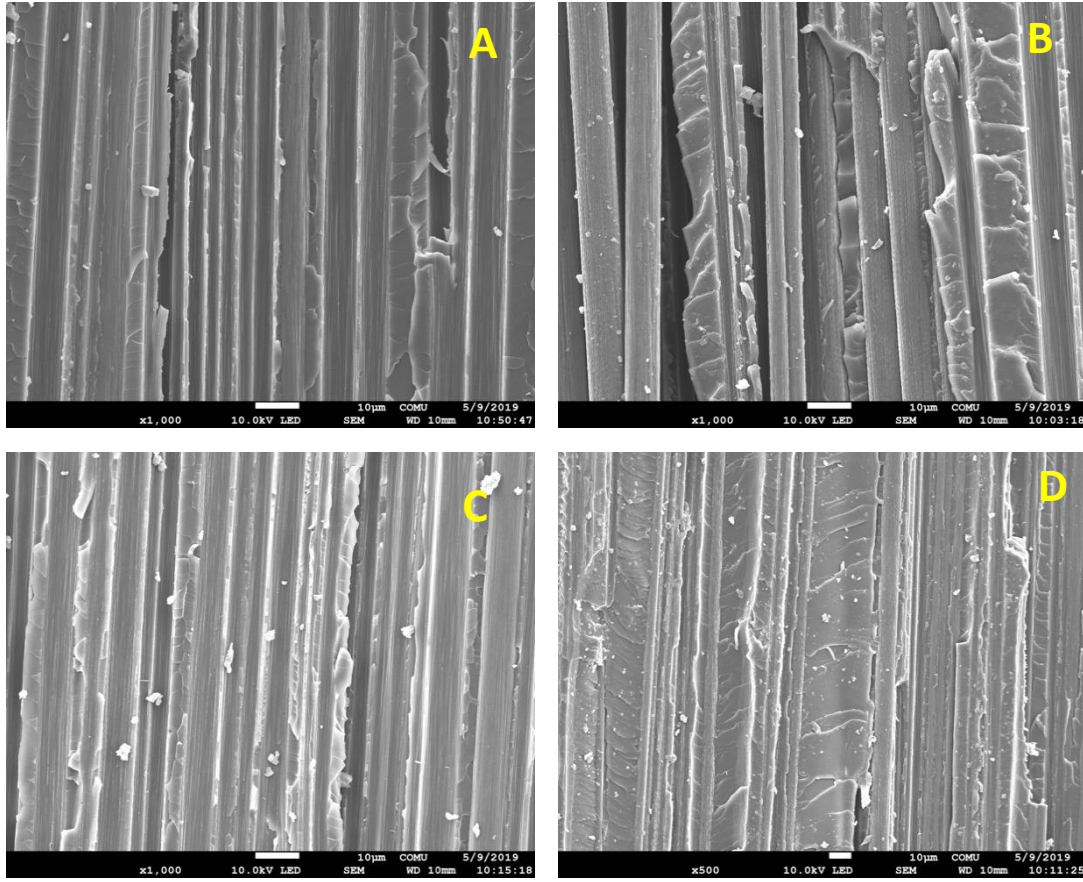
Daha sonra, nanoparçacıkların kimyasal olarak APTES ile modifiye edilmesinin fiber-matriks ara yüzey dayanımına etkisi belirlenmiştir (Şekil 26b). Nanoparçacık yüzeylerinin

kimyasal yöntemler ile APTES gibi çapraz bağlayıcılarla fonksiyonelleştirilmesi nanoparçacıkların reçine içerisinde hem dağılımını kolaylaştırmakta hem de matriks ile kimyasal etkileşim oluşturarak ara yüzey dayanımını iyileştirmektedir. Nitekim, nanoparçacıklara uygulanan kimyasal yüzey fonksiyonelleştirme işleminin fiber-matriks ara yüzey dayanımına etkisi belirgin bir şekilde görülmektedir. Grafen oksit nanoparçacıklar APTES ile fonksiyonelleştirildiğinde ara yüzey dayanımı 22.5 MPa değerine ulaşmıştır ki bu değer yüzeyine APTES uygulanmamış grafen oksit ilavesine göre yaklaşık %24 daha fazladır. Benzer olarak, halloysit nanotüp yüzeyi APTE ile fonksiyonelleştirildiğinde fiber-matriks ara yüzey dayanımı 22.8 den 25.2 MPa değerine ulaşmıştır (yaklaşık%15 artış). Fonksiyonelleştirme işleminin fiber-matriks ara yüzey dayanımına etkisi karşılaştırıldığında, grafen oksit nanoparçacıklara uygulanan fonksiyonelleştirme işleminin ara yüzey dayanımına etkisinin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, grafen oksit nanoparçacıkların yüzey alanlarının halloysit nanotüplere göre daha büyük olması nedeniyle artan fonksiyonelleştirme verimine atfedilmiştir. Diğer taraftan, yüzeyleri fonksiyonelleştirilmiş grafen oksit ve halloysit nanotüpler epoksi matriks içerisine birlikte ilave edildiğinde ara yüzey dayanımı ölçülen en yüksek değere ulaşarak yaklaşık 30 MPa olarak belirlenmiştir. Elde edilen fiber matriks ara yüzey dayanımı saf epoksi ile kıyaslandığında yaklaşık %85 artış göstermiştir ve APTES ile fonksiyonelleştirme sonrası ise yaklaşık %25 artış elde edilmiştir.

Enine fiber demeti çekme testleri, mikro boyutta gerçekleştirilen ve kontrolü oldukça zor olan tek fiber çekme deneylerine alternatif olabilme potansiyeline sahiptir. Ancak, fiber yüzeyinin veya reçine içine katılan nanoparçacıkların fonksiyonelleştirilmesinin etkisinin tek fiber çeme deneyleri ile ölçülmesine yönelik çalışmalarda elde edilen sonuçlar enine fiber demeti çekme testlerine göre birkaç kat daha fazladır (Zeng, vd., 2018). Bu iki deneyden elde edilen sonuçlar arasındaki büyük farklılıkların oluşmasının temel nedeni test numunleri arasındaki boyut farkıdır. Tek fiber çekme deneyleri mikro boyuttaki fiber numuneler ile gerçekleştirildiği için fiber-matriks ara yüzeyinde oluşabilecek üretim kaynaklı hatalar azalırken, diğer taraftan, numune boyutları kçüldüğü için ölçüm hataları artmaktadır. Fiber demeti enine çekme testinde ise mezo boyutlu demetler kullanıldığı için (bu çalışmada 4000 karbon fiberden oluşan demet kullanılmıştır) büyüyen numune boyutu ile ara yüzey hataları artmakta ve sonuçlar makro boyuttaki ara yüzey performansının belirlendiği kısa kiriş kayma test sonuçlarına daha yakın değerlere yaklaşmaktadır. İlâveten, büyüyen numune boyutları ile ölçüm hatalarının azaldığı gerçeği de aşıkardır.

#### 4.2.5. Kırılma Yüzeylerinin Morfolojik Analizi

Şekil 26, enine fiber demeti çekme deneyi sonrası numunelerin kırılma yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu tarafından alınan yüksek büyütme oranına sahip fotoğraflarını göstermektedir. Şekil 26a'da, bazı karbon fiberler matriksten sıyrılmış ve karbon-epoksi kompozit numune için arayüzeyde yapışma performansının düşük olduğunu işaret eden temiz ve pürüzsüz kırılma yüzeyleri görülmektedir. Şekil 26b'de görüldüğü gibi, ağırlıkça % 0,1 grafen oksit ile modifiye edilmiş hibrit kompozit numuneler için, sıyrılmış fiber yarıklarında pürüzlü yüzey morfolojisine sahip kısmi epoksi kopmaları gözlenmiş ve gözlem iyileştirilmiş arayüzey etkileşimlerinin kanıtıdır. Epoksi parçacıkları ile kaplı karbon fiberlerin varlığı dikkate alındığında hasarı oluşturan çatlakın arayüz bölgesi yerine grafen oksit parçacıkları tarafından çevreleyen matriks boyunca ilerlemeye zorlanarak iyileştirilmiş arayüzey dayanımını ortaya çıkarmaktadır. Sonuç olarak, grafen oksit ile modifiye edilen epoksi matriksi fiber-matriks arayüzey etkileşimlerini artırarak arayüzey mukavemetini iyileştirmeyi sağlamaktadır. Benzer yorumlar halloysite takviyeli epoksi (Şekil 26c) için de yapılabilir. Ancak, halloysite modifikasyonunda artan yüzey pürüzlülüğü özellikle köprüleme ve nanotüp sıyrılması gibi bir boyutlu (1D) nanoparçacıkların kırılma performansına etkisinde daha fazla rastlanılan tokluk artırıcı mekanizmaların etkinliğini ortaya koymaktadır. İlaveten gösterilen hibrit kompozit numunelerin fiber yuvalarında da sıyrılmış halloysitler gözlenmiştir (Şekil 26d). Matriksteki çekilen HNT'ler, köprüleme veya çekme yoluyla arayüzey sertliğini iyileştiren ek bir mekanizma olarak atfedilebilir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri açıkça ortaya koymaktadır ki, grafen oksit ve halloysite nanotüp nanoparçacıklar birlikte epoksi matriks içerisine ilave edildiğinde en yüksek pürüzlülük gözlenmektedir ki bu gözlem artan fiber-matriks ara yüzey yapışma performansının en önemli göstergesidir.

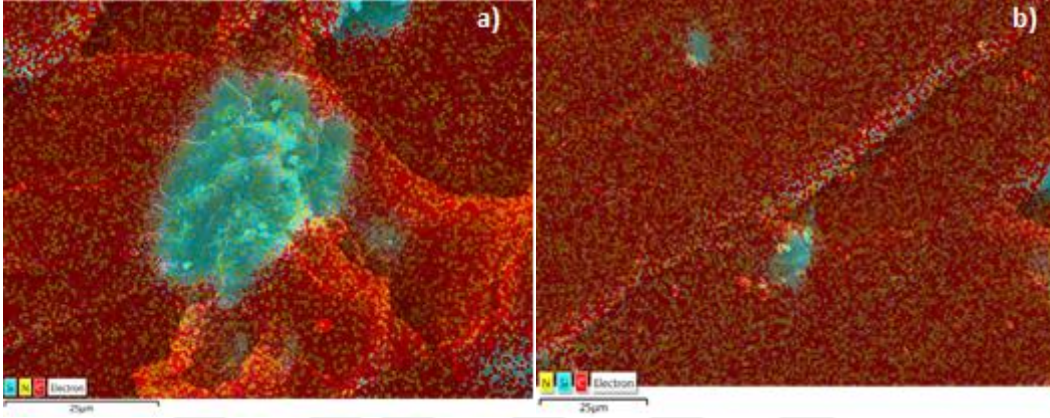


Şekil 26. Enine fiber çekme testi sonrası kırılma yüzeylerine ait taramalı elektron mikroskopisi fotoğrafları, a) saf epoksi, b) ağırlıkça %0,1 grafen oksit ilaveli epoksi, c) ağırlıkça %1 halloysit nanotüp ilaveli epoksi, d) ağırlıkça %0,1 grafen oksit ve ağırlıkça %1 halloysit nanotüp ilaveli hibrit epoksi matiksin kırılma yüzeyi

Grafen oksit ve halloysite nanotüplerin APTES ile fonksiyonelleştirilmesi sonrası benzer yüzey özelliklerine sahip kırılma yüzeyleri elde edilmiştir. Ancak, bu aşamada alınan electron saçılım spektrumu analizleri APTES ile kimyasal yüzey fonksiyonelleştirme sonrası nanoparçacıkların epoksi matiks içerisindeki dağılımlarında azalan aglomerasyon eğilimini ortaya koymaktadır. HNT'lerin epoksi içindeki dağılımını ortaya çıkarmak için, farklı HNT konsantrasyonlarına sahip nanokompozitlerin EDX analizi Şekil 27'de gösterilmiştir. EDX element haritalarında turkuaz renk HNT'de silikon elementini (Si), epoksidede bulunan sırasıyla kırmızı karbon (C) ve yeşil oksijen (O) elementlerini temsil eder. Epoksi matiksindeki silanizasyon sonrası HNT aglomerasyonunun azaldığı açıktır. Ağırlıkça %1 HNT içeren numunelerde, çapı 10  $\mu\text{m}$ 'ye varan aglomerasyonlar gözlemlenirken, APTES ile yüzey fonksiyonelleştirme sonrası aglomerasyon miktarı azalırken aglomerasyon çapları da



3  $\mu\text{m}$ 'ye kadar düşmüştür. Bu gözlem, halloysite nanotüplerin epoksi matrik içerisinde daha etkin bir şekilde dağıtılmasını sağlayarak fiber-matriks ara yüzey mekanik performansının artan yüzey alanı ve ilave tokluk artırıcı mekanizmalar ile iyileştirilmesine yardımcı olmuştur.



Şekil 27. Epoksi matriks içinde ağırlıkça %1 halloysit dağılımının elektron saçılım spektroskopisi ile elde edilen renkli haritaları a) APTES ile fonksiyonelleştirmeden önce, b) APTES ile fonksiyonelleştirmeden sonra

## BEŞİNCİ BÖLÜM

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, fiber takviyeli polimer kompozitlerde polimer matriksin nanoparçacıklar ile takviye edilmesinin fiber matriks ara yüzey mekanik performansına etki mezo boyutta enine fiber demeti testleri ile incelenmiştir. Fiber-matriks ara yüzey özelliklerini kontrol etmek için farklı morforloji ve fiziksel özelliklere sahip grafen oksit ve halloysit nanotüpler epoksi matriks içersine ilave edilmiştir. İlâveten, nanoparçacıklar ile kompozit bileşenleri olan fiber ve reçine arasında kimyasal etkileşimler oluşturmak için nanoparçacıkların yüzeyleri kimyasal olarak APTES çapraz bağlayıcısı ile fonksiyonelleştirilmiştir.

Nanoparçacıkların yüzeylerine uygulanan kimyasal fonksiyonelleştirme işleminin başarısı ve etkinliği gelişmiş karakterizasyon teknikleri kullanılarak sistematik olarak belirlenmiştir. Özellikle, grafen oksit nanoparçacıkların yüzey alanları halloysit nanotüplere kıyasla daha büyük olduğu için kimyasal fonksiyonelleştirme veriminin daha yüksek olduğu yapısal analizler ile ortaya koyulmuştur. İlâveten, ısıl analizlerden elde edilen sonuçlar epoksi matriksin grafen oksit ve halloysit nanotüp ilavesi ile termal kararlılığı arttırılmıştır. Ayrıca, grafen oksit ve halloysit nanotüpler birlikte ilave edildiğinde epoksi reçinenin termal kararlılığının nanoparçacıkların sinerjetik etkisiyle daha da iyileştiği belirlenmiştir.

Diğer taraftan, enine fiber çekme testleri karbon/epoksi kompozitlerde grafen oksit ve halloysit nanotüp katkısının ara yüzey performansının iyileştirilmesine olan katkısını açıkça ortaya koymuştur. Nitekim, reçine modifikasyonunda kullanılan farklı morfolojilerdeki nanoparçacıklar ara yüzey mekanik performansını iyileştirmede farklı nano-boyutlu tokluk arttırıcı mekanizmaları ortaya çıkarmıştır. Ancak, halloysit nanotüplerin neden olduğu çatlak körüleme etkisinin grafen oksit nanoparçacıkların neden olduğu çatlak pinleme etkisinden daha verimli olduğu elde edilen enine fiber demeti çekme dayanımlarından belirlenmiştir. Kırılma yüzeyleri mikro ve nano boyutta ara yüzey mekanik performansına etki eden mekanizmaları görüntülemek için kullanılmıştır.

Enine fiber demeti çekme testleri fiber takviyeli polimer kompozitlerde mikro boyutta standart olarak gerçekleştirilen tek fiber çekme testleri ve makro boyutta standart olarak gerçekleştirilen kısa giriş kayma testleri arasındaki boyutsal boşluğu doldurma potansiyle sahip kolay uygulanan ve kıyasla doğru sonuçlar veren mekanik testler olduğu

ortaya koyulmuştur. Bu çalışma, özellikle fiber takviyeli polimer kompozitlerde fiber yüzeyine veya reçine içerisine uygulanabilecek nanoparçacık takviyesinin ara yüzey performansının ölçülmesinde benzer çalışmalara örnek olabilecek sistematik karakterizasyon teknikleri ve mekanik performans sonuçları sunmaktadır.



## KAYNAKÇA

- Abdullayev E. ve Lvov Y. (2010). "Clay Nanotubes for Corrosion Inhibitor Encapsulation: Release Control with End Stoppers", *Journal of Materials Chemistry*, 20(32), 6681–6687.
- Alamri H., Low I. M. (2012). "Effect of Water Absorption on The Mechanical Properties of Nano-Filler Reinforced Epoxy Nanocomposites", *Materials and Design*, 42, 214–222.
- Askeland, D. R. (2002). *Malzeme Bilimi ve Mühendislik Malzemeleri*. PWS Publishing, 1994
- Biddeci G., Cavallaro G. ve Di Blasi F. (2016).Lazzara G., Massaro M., Milioto S., "Halloysite Nanotubes Loaded with Peppermint Essential Oil as Filler for Functional Biopolymer Film," *Carbohydrate Polymers*, 152, 548–557.
- Budinski K. G. (1996). "Engineering Materials Properties and Selection" *Prentice Hall*, New Jersey, USA, 119-145.
- Callister, W. D., ve Rethwisch, D. G. (2011). *Materials science and engineering* (Vol. 5, pp. 344-348). New York: John wiley & sons.
- Chike, K. E., Myrick, M. L., Lyon, R. E., & Angel, S. M. (1993). Raman and near-infrared studies of an epoxy resin. *Applied Spectroscopy*, 47(10), 1631-1635.
- Chung, Deborah D. L. (1994). *Carbon Fiber Composites*: Butterworth Heinemann.
- Compston, P., Jar, P-Y.B. ve Davies, P. (1998). "Matrix effect on the static anddynamic interlaminar fracture toughness of glass-fibremarine composites". *Composites Part B*, 29(4), 505–516.
- Hull D. ve Clyne T. (1996). "Introduction to Composites Materials," Second Edition.
- Deng S.Q., Qi B., Hou M., Ye L. ve Magniez, K. (2009). "Assessment of interfacial bonding between polymer threads and epoxy resin by transverse fibre bundle (TFB) tests". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 40: 1698-1707.
- Dikshit V., Bhudolia S.K. ve Joshi S.C. (2017). "A Review of the Interlaminar Fracture

Toughness Improvement”. Multiscale Polymer Composites: Fibers, 5.

Dirand, X., Hilaire, B., Soulieff, J.P. ve Nardin, M. (1996). Interfacial shear strength in glass fiber/vinylester resin composites. *Composite Science and Technology*, 56, 533-539.

Dokur M., M. (2009). “Karbon Fiber Esasli Polimerik Matriksli Kompozitlerin Üretimi Ve Karakterizasyonu”, İTÜ Bitirme Tezi.

Drescher P., Thomas M., Borris J., Riedel U. ve Arlt C., (2013). “Strengthening fibre/matrix interphase by fibre surface modification and nanoparticle incorporation into the matrix”. *Composites Science and Technology*, 74: 60-66.

Durmuş, A., (2006). “Poliolenin Nanokompozitlerin Hazırlanması”, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1-41.

Eskizeybek V. (2012). “Yüzeylerine kimyasal olarak karbon nanotüpler bağlanmış örgü cam fiber/epoksi nanokompozitlerin üretimi ve tabakalar arası kırılma davranışının incelenmesi”, Konya Selçuk Üniversitesi, Doktora Tezi.

Esmaili, A., Entezari, M.H., (2014). "Facile and Fast Synthesis of Graphene Oxide Nanosheets via Bath Ultrasonic Irradiation", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 432, pp. 19-25.

Feng Q.P., Deng Y.H., Xiao H.M., Liu Y., Qu C.B., Zhao Y., Fu S.Y. (2014). “Enhanced cryogenic interfacial normal bond property between carbon fibers and epoxy matrix by carbon nanotubes”, *Composites Science and Technology*, 104: 59-65.

Ferrari A. C., Robertson J. (2000). “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon” *Phys. Rev. B* 61,14095-14107

Fidan S., (2001). “Polimer Matriksli Kompozitlerin Darbe Davranışlarının İncelenmesi Ve Oluşan Hasarların Mikro Tomografi Yöntemiyle İncelenmesi”, Kocaeli, Doktora Tezi.

Geszke-Moritz M., Moritz M., “APTES-Modified Mesoporous Silicas as the Carriers for Poorly Water-soluble Drug. Modeling of Diflunisal Adsorption and Release,” *Applied Surface Science*, 368, 348–359, 2016. Graf D., Molitor F., Ensslin K., Stampfer C., Jungen A., Hierold C., Wirtz L., Spatially Resolved Raman

spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Lett.* 7(2007) 238-242.

Hahn, H. T., Tsai, S. W. (1980). *Introduction to composite materials* (Vol. 1): CRC Press.

Hamer S., Leibovich H., Green A., Avrahami R., Zussman E., Siegmann A., Sherman, D., (2014). “Mode I and Mode II fracture energy of MWCNT reinforced nanofibrilmats interleaved carbon/epoxy laminates (vol 90, pg 48, 2014)”, *Composites Science and Technology*, 93: 114-114.

He Q., Yang D., Deng X., Wu Q., Li R., Zhai Y., Zhang L., “Preparation, Characterization and Application of N-2-Pyridylsuccinamic acid Functionalized Halloysite Nanotubes for Solid-Phase Extraction of Pb(II)”, *Water Research*, 47(12), 3976–3983, 2013.

Hemmatpour H., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H.,(2015). “Synthesis of pH Sensitive Poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)-Grafted Halloysite Nanotubes for Adsorption and Controlled Release of DPH and DS Drugs”, *Polymer*, 65, 143–153.

Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B., (2005). “Halloysite Clay minerals – a Review,” *Clay Minerals*, 40(4), 383–426.

Kaw A., (1997). *Mechanics of Composite Materials*, *CRC Pres Inc.*, USA 4-17.

Koyanagi J., Yoneyama S., Nemoto A., Melo J.D.D., (2010). Time and temperature dependence of carbon/epoxy interface strength. *Composites Science and Technology*, 70: 1395-1400.

Krishnaiah P., Ratnam C. T., Manickam S., (2016). “Development of Silane Grafted Halloysite Nanotube Reinforced Polylactide Nanocomposites for the Enhancement of Mechanical, Thermal and Dynamic-Mechanical Properties”, *Applied Clay Science*, 135, 583–595.

Krishnaiah P., Ratnam C. T., Manickam S., (1967). “Development of Silane Grafted Halloysite Nanotube Reinforced Polylactide Nanocomposites for the Enhancement of Mechanical”. *Handbook of Epoxy Resin*, *McGraw-Hill Inc.*, USA, 7 17, 28- 39.

Krueger P.J., Smith D.W., *J Can. Chem.* 45 (1967) 1611.

Li W., Chen W., Tang L.Q., Jiang Z.Y., Huang P.Y., (2019). “A general strength model for

fiber bundle composites under transverse tension or interlaminar shear". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 121: 45-55.

Li, Wei, Fei Xue, and Qiang Li., (2018). "Modification of bismaleimide resin by using  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane functionalised graphene oxide." *Plastics, Rubber and Composites* 47, no. 5 187-191.

Liu M., Jia Z., Jia D., Zhou C., (2014). "Recent Advance in Research on Halloysite Nanotubes-Polymer Nanocomposite", *Progress in Polymer Science*, 39(8),1498–1525.

Li, X.M., Zhao, T.S., Chen, Q., Li, P.X., Wang, K.L., Zhong, M.L., Wei, J.Q., Wu, D.H., Wei, B.Q., Zhu, H.W., (2013). "Flexible all solid-state supercapacitors based on chemical vapor deposition derived graphene fibers. *Physical Chemistry Chemical Physics*", 15: 17752-17757.

May, M., Arnold-Keifer, S. ve Haase, T., (2020). "Damage resistance of composite structures with unsymmetrical stacking sequence subjected to high velocity bird impact", *Composites Part C: Open Access*, 1, 100002.

Nandhini, S., ve Devasena, M. (2016). *Review on graphene oxide composites. International Journal of Nanomaterials and Nanostructures*, 2(1), 24-30).

Ning N., Yin Q., Luo F., Zhang Q., Du R., Fu Q., (2007). "Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polypropylene/Halloysite Composites," *Polymer*, 48(25), 7374–7384,

Okoroafor E.U., Hill R., (1995). "Determination of Fiber-Resin Interface Strength in Fiber-Reinforced Plastics Using the Acoustic-Emission Technique". *Journal of Physics D-Applied Physics*, 28: 1816-1825.

Pasbakhsh P., Ismail H., Fauzi M. N. A., Bakar A. A., (2009). "Influence of Maleic Anhydride Grafted ethylene Propylene Diene Monomer (MAH-g-EPDM) on the Properties of EPDM Nanocomposites Reinforced by Halloysite Nanotubes," *Polymer Testing*, 28(5), 548–559.

Peixoto A. F., Fernandes A. C., Pereira C., Pires J., Freire C., (2016). "Physicochemical Characterization of Organosilylated Halloysite Clay Nanotubes," *Microporous and*

Mezoporous Materials, 219, 145–154.

Peng Q., Liu M., Zheng J., Zhou C., (2015). “Adsorption of Dyes in Aqueous Solutions by Chitosan-Halloysite Nanotubes Composite Hydrogel Beads,” *Microporous and Mezoporous Materials*, 201, 190–201.

Pokhrel, Jeewan, Nidhika Bhorla, Stavroula Anastasiou, Theodoros Tsoufis, Dimitrios Gournis, George Romanos, and Georgios N. Karanikolos, (2018). "CO<sub>2</sub> adsorption behavior of amine-functionalized ZIF-8, graphene oxide, and ZIF8/graphene oxide composites under dry and wet conditions." *Microporous and Mezoporous Materials* 267 : 53-67.

Qi G.C., Du S.Y., Zhang B.M., Tang Z.W., Yu Y.L., (2014). “Evaluation of carbon fiber/epoxy interfacial strength in transverse fiber bundle composite: Experiment and multiscale failure modeling”. *Composites Science and Technology*, 105: 1-8.

Qi G.C., Du S.Y., Zhang B.M., Yu Y.L., (2016). “A new approach to assessing carbon fiber/epoxy interfacial shear strength by tensile test of 45 degrees fiber bundle composites: Experiment, modeling and applicability”. *Composites Science and Technology*, 129: 214-221.

Qi G.C., Zhang B.M., Du S.Y., Yu Y.L., (2017). “Estimation of aramid fiber/epoxy interfacial properties by fiber bundle tests and multiscale modeling considering the fiber skin/core structure. *Composite Structures*”, 167: 1-10.

Ramirez F.A., Carlsson L.A., Acha B.A., (2009). “A method to measure fracture toughness of the fiber/matrix interface using the single-fiber fragmentation test”. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 40: 679-686.

Robert M. Jones, (1999), *Mechanics of Composite Materials 2nd Edition*, Taylor & Francis

Rosso P., Varadi K., (2006). “FE macro/micro analysis of thermal residual stresses and failure behaviour under transverse tensile load of VE/CF - fibre bundle composites”. *Composites Science and Technology*, 66: 3241-3253.

Shahriary, L., ve Athawale, A. A. (2014). “Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *Int’ J. Renew. Energy Environ. Eng*, 2(01), 58-63

Smallman R. E. and Bishop R. J., (1999). *Modern Physical Metallurgy and Materials*



- Engineering Science, Process, Applications Sixth Edition. Butterworth-Heinemann
- Chung, Deborah D. L., (1994): Carbon Fiber Composites : Butterworth Heinemann
- Siniscalco, D., Dutreilh-Colas, M., Hjezi, Z., Cornette, J., El Felss, N., Champion, E., & Damia, C., (2019). “Functionalization of hydroxyapatite ceramics: Raman mapping investigation of silanization”. *Ceramics*, 2(2), 372-384
- Tan D., Yuan P., Annabi-Bergaya F., Yu H., Liu D., Liu H., He H., (2013). “Natural Halloysite Nanotubes as Mezoporous Carriers for the Loading of Ibuprofen,” *Microporous and Mezoporous Materials*, 179, 89–98.
- Taylor A.C., (2010). “Advances in nanoparticle reinforcement in structural adhesives”. *Advances in Structural Adhesive Bonding*: 151-182.
- Temel E., (2003). “Havacılık Endüstrisinde Kullanılan Kompozit Malzemeler ve Üretim Teknikleri”, YTÜ Bitirme Tezi.
- Tong, X., Wang, H., Wang, G., Wan, L.J., Ren, Z.Y., Bai, J.T., Bai, J.B., (2011). “Controllable synthesis of graphene sheets with different numbers of layers and effect of the number of graphene layers on the specific capacity of anode material in lithium-ion batteries”. *Journal of Solid State Chemistry*, 184: 982-989.
- Üstün, T., Ulus, H., Karabulut, S. E., Eskizeybek, V., Şahin, Ö. S., Avcı, A., & Demir, O., (2016). “Evaluating the effectiveness of nanofillers in filament wound carbon/epoxy multiscale composite pipes”. *Composites Part B: Engineering*, 96, 1-6.
- Vahedi V., Pasbakhsh P., (2014). “Instrumented Impact Properties and Fracture Behaviour of Epoxy/Modified Halloysite Nanocomposites,” *Polymer Testing*, 39, 101–114.
- Wang Y.L., Pillai S.K.R., Che J.F., Chan-Park M.B., (2017). “High Interlaminar Shear Strength Enhancement of Carbon Fiber/Epoxy Composite through Fiber- and Matrix-Anchored Carbon Nanotube Networks”. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 9: 8960-8966.
- Weigel C., Kellner R., (1989). “FTIR-ATR-Spectroscopic Investigation of the Silanization of Germanium Surfaces with 3-Aminopropyltriethoxysilane\*,” *Fresenius Zeitschrift Analytische Chemie*, 335, 663–668.
- Yılmaz, K., Akçıl, M., & Çelik, A. (2002).” Fiber Takviyeli Polimer Uygulamalarında

Yapışma Yüzeyi Kalitesinin Kompozit Performansına Etkisi”. *SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(2).

Yuan P., Southon P. D., Liu Z., Kepert C. J., (2012). “Organosilane Functionalization of Halloysite Nanotubes for Enhanced Loading and Controlled Release,” *Nanotechnology*, 23(37), 375705.

Yuan, P., Southon, P. D., Liu, Z., Green, M. E., Hook, J. M., Antill, S. J., & Kepert, C. J., (2008). “Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with Aminopropyltriethoxysilane,” *Journal of Physical Chemistry C*, 112(40), 15742–15751.

Zain, Norhidayu Muhamad, and Shafi, Aisyah Ahmad, (2016). “Synthesis and characterisations of polydopamine-reduced graphene oxide.” *Journal of Advanced Research in Material Science* 26 : 1-6.

Zhandarov S., Mader E., (2005). “Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters”. *Composites Science and Technology*, 65: 149-160.

Zhang J.N., Deng S.Q., Wang Y.L., Ye L., Zhou L.M., Zhang Z., (2013). “Effect of nanoparticles on interfacial properties of carbon fibre-epoxy composites”. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 55: 35-44.

Zhang Y., Xie Y., Tang A., Zhou Y., Ouyang J., Yang H., (2014). “Precious-Metal Nanoparticles Anchored onto Functionalized Halloysite Nanotubes,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(13), 5507–5514.

Zeng, L., Liu, X., Chen, X., & Soutis, C., (2018). “Surface modification of aramid fibres with graphene oxide for interface improvement in composites”. *Applied Composite Materials*, 25(4), 843-852.

Zhou J., Li Y.G., Li N.Y., Hao X.Z., Liu C.Q., (2016). “Interfacial shear strength of microwave processed carbon fiber/epoxy composites characterized by an improved fiber-bundle pull-out test”. *Composites Science and Technology*, 133: 173-183.

Zhou X.F., Nairn J.A., Wagner H.D., (1999). “Fiber-matrix adhesion from the single-fiber composite test: nucleation of interfacial debonding”. *Composites Part a-Applied*

Science and Manufacturing, 30: 1387-1400.

Zhou X.F., Wagner H.D., Nutt S.R., (2001). "Interfacial properties of polymer composites measured by push-out and fragmentation tests". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 32: 1543-1551.

Zinck P., Wagner H.D., Salmon L., Gerard J.F., (2001). "Are microcomposites realistic models of the fibre/matrix interface? I. Micromechanical modelling". *Polymer*, 42: 5401-5413.



