

# Karbon nanotüp katkılı camlı-epoksi kompozitlerin termal ve eğilme özelliklerinin araştırılması

Gülşah ÖNER\*<sup>1</sup>, Hasan Yavuz ÜNAL<sup>2</sup>, Yeliz PEKBEY<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Atatürk Üniversitesi, Erzurum Meslek Yüksekokulu, Erzurum

<sup>2</sup> Ege Üniversitesi, Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir

Makale Gönderme Tarihi: 17.02.2017

Makale Kabul Tarihi: 12.04.2017

## Öz

*Bu çalışmada, dokuma cam kumaş ve epoksiden oluşan kompozite karbon nanotüp ilave edilerek kompozit üretilmiş, ayrıca, çeki, eğilme ve termomekanik yüklenme etkisi altındaki davranışları incelenmiştir. Karbon nanotüpün etkisini görebilmek için hem ağırlıkça değişik oranlarda katkılı hem de karbon nanotüp katkısız numuneler üretilmiştir. Ayrıca bu çalışmada, çekme, eğme ve dinamik mekanik analizlerde (DMA) en iyi sonucu hangi karbon nanotüp ağırlık oranında olduğunu tespit etmek amaçlanmıştır. İlk olarak, ağırlıkça değişik oranlarda (% 0,5 % 0,75; % 1 ve % 1,25 ) karbon nanotüpler, epoksi reçine içerisine karıştırılmış ve ultrasonik ses dalgaları gönderilerek, karbon nanotüpün topaklanmadan epoksi reçine içerisine homojen karışımı sağlanmıştır. Daha sonra bu karışım, dokuma cam kumaşlara el yatırma yöntemi ile sürülerek 15 tabakalı kompozit malzeme üretilmiştir.*

*ASTM standartlarına uygun olarak, üretilen numunelere, çekme ve üç nokta eğme testleri uygulanmıştır. Ayrıca, bu numunelerin deformasyon altında depolayabildiği ve harcadığı mekanik enerjiyi belirlemek için Dinamik Mekanik Analizleri (DMA) gerçekleştirilmiştir.*

*Yapılan deneyler sonucunda, karbon nanotüp ilavesi, malzemenin çekme, eğilme dayanımları ve termomekanik özelliklerini değiştirmiştir. Karbon nanotüp katkılı numunelerin çekme ve eğilme dayanımı, karbon nanotüp oranı %0,75'e kadar arttıkça iyileştiği görülmüştür. Ancak katkılı numunelerin bazı oranlarında, karbon nanotüpün epoksi reçine içerisine homojen dağılmaması yani topaklanmasından dolayı, çekme ve eğilme dayanımları katkısız numunelere kıyasla azalmıştır. Ağırlıkça % 0,5 ve 0,75 karbon nanotüp içeren numuneler, sırasıyla, çekme ve eğilme testleri (dayanım ve modül) açısından en iyi sonuçları vermiştir. Ayrıca, dinamik mekanik analizlerde, sıcaklık artışıyla birlikte depolanan modül miktarı tüm numunelerde düşmüştür. Yine, camı geçiş sıcaklığında en fazla artış, ağırlıkça % 0,5 karbon nanotüp içeren numunelerde elde edilmiştir.*

**Anahtar Kelimeler:** Karbon nanotüp; GFRP; Çekme dayanımı; Eğilme Dayanımı; Dinamik Mekanik Analiz;

## Giriş

Teknolojik gelişmeye paralel olarak, son zamanlarda, nanokompozitler üstün özellikleri nedeniyle her alanda kullanılmaya başlanmıştır. Dünyada bu konularda bilimsel çalışmalar çok fazla olmasına rağmen hala nanokompozit malzemeler ile ilgili çalışmalar yapılmaya devam etmektedir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, nanokil, nanokalsit, nanokarbon gibi nano parçacıkların katılmasıyla oluşturulan kompozit malzemelerin çekme, eğilme, darbe ve yorulma davranışları araştırılmıştır (Xu vd., 2008, Manjunatha vd., 2010, Reis vd., 2013, Taraghi vd., 2014, Koricho vd., 2015, Pekbey vd., 2016, Öner vd., 2016, Ünal ve Pekbey 2016a, Ünal ve Pekbey 2016b). Ayrıca, savunma sanayinde kullanmak üzere, balistik amaçlı nanotakviyeli kompozit malzemelerde çalışmalar devam etmektedir (Grujicic vd., 2007, Hossein vd., 2012, Pol vd., 2013, Pekbey 2016.). Nanotakviyeli kompozit malzemelerde, kullanım alanına uygun olarak malzemenin hafiflemesi hedeflenirken, mekanik değerlerinin düşmemesi de bir diğer önemli husustur.

Araştırmalarda çeşitli katkı maddelerinin ilave edilmesiyle, kompozit malzemenin katkısız kompozit malzemelere kıyasla fiziksel ve mekanik özelliklerinde iyileşmeler sağlandığı görülmüştür. Ancak, nanotakviyeli kompozitlerde en önemli nokta nanotakviyesinin organik fazda iyi bir şekilde dağılmış olması yani topaklanma olmadan dağılmasıdır. Ayrıca, reçine içerisine ilave edilecek nano parçacıkların kütlece yüzde miktarları önem taşımaktadır.

Örneğin, Raghul ve arkadaşları (2016) yaptıkları çalışmada, cam fiber takviyeli epoksi matrisli kompozitlerde nanokil ilavesinin mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada mekanik özelliklerin belirli bir miktar nanokil eklenmesiyle arttığı görülmüştür. Genel olarak çalışmalarda %1-7 arasında nanokil eklendiğini fakat en iyi sonuçların %1, 3, 5 oranlarında alındığını tespit etmişlerdir.

Bu veriler ışığında, nanotakviyeli kompozit malzemelerde, katkı maddesinin ağırlıkça miktarı ve nanotakviyenin topaklanma olmadan dağılmış olması, kompozit malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileşmesinde son derece önemlidir.

Ünal (2016), dokuma cam kumaş ve epoksi kompozit malzemede, epoksi reçine içerisine ağırlıkça değişik oranlarda (% 0,5-% 0,75-% 1,25 ve % 2) nanokil ilavesinin mekanik ve yorulma dayanımına olan etkisini incelemiştir. Bunun için, çekme deneyi, üç nokta eğme deneyi, düşük hız darbe deneyi ve çeki-çeki yorulma deneyleri gerçekleştirmiştir. % 0,5 nanokil içeren numunelerde çekme dayanımı yalın yani nanokil katkısız numunelere kıyasla yaklaşık % 34 artırdığı, benzer şekilde, % 0,75-% 1,25 ve % 2 nanokil içeren numunelerde çekme dayanımları sırasıyla, yaklaşık % 34; % 46 ve % 37 oranında arttığını elde etmiştir. Ayrıca, düşük hız darbe testlerinde enerji-zaman grafiklerinden ağırlıkça %0,5 nanokil içeren numunelerin daha fazla darbe enerjisini sönmülediği görülmüştür. Ünal, ağırlıkça % 0,5 nanokil içeren numunelerin elastisite modülünün, % 1,25 nanokil içeren numunelerin çekme dayanımı ve eğilme modülünün maksimum olduğu, düşük hız darbe ve yorulma davranışında ise % 0,5 nanokil içeren numunelerde en iyi sonucu bulmuştur. Yine, Ünal ve arkadaşları (2016), ağırlıkça değişik oranlarda karbon nanotüp içeren cam fiber takviyeli epoksi matrisli kompozitlerin karbon nanotüp ilavesiyle çekme ve eğilme davranışlarının değiştiğini gözlemlemişlerdir.

Bu çalışmada, dokuma cam kumaş ve epoksiden oluşan kompozite karbon nanotüp ilave edilerek üretilen kompozitin çekme, eğilme ve termomekanik yüklemeye etkisi altında davranışı incelenmiştir. İlk olarak, ağırlıkça değişik oranlarda (% 0,5 % 0,75; % 1 ve % 1,25) karbon nanotüpler epoksi reçine içerisine ultrasonik karıştırma yöntemi ile karışımı sağlanmış daha sonra bu karışım dokuma cam kumaşlara el yatırma yöntemi ile sürülerek 15 tabakalı kompozit malzemenin üretimi sağlanmıştır. Karbon nanotüpün malzemenin

çekme, eğilme ve termomekanik yüklemeye etkisi altında etkisini incelemek için, hem karbon nanotüp katkılı hem de karbon nanotüp katkısız numuneler üretilmiştir. ASTM standartlarına uygun olarak üretilen numunelere, çekme ve üç nokta eğme testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bu numunelerin dinamik mekanik analizleri (DMA) yapılmıştır.

## **Materyal ve Yöntem**

### **Karbon Nanotüp Katkılı Kompozitlerin Üretimi**

Bu çalışmada, ilk olarak karbon nanotüp katkılı ve katkısız kompozit malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiş ve daha sonra çekme, eğilme testleri ve dinamik mekanik analizleri (DMA) yapılmıştır. E-cam fiber takviyeli epoksi matrisli kompozit malzeme üretilmiştir. Cam fiberler, Cam Elyaf Sanayii A.Ş.' den temin edilmiştir. Kullanılan E-cam fiberler örgü tipinde olup, formu düz dokumadır. Cam elyaf kumaş, ağırlığı 200 gr/m<sup>2</sup> olan 600 tex (E-cam) olup, kumaşın mekanik özellikleri; elastisite modülü 81500 MPa ve çekme dayanımı 2306 MPa olarak belirtilmiştir. Reçine ise epoksi malzeme ve sertleştiricisinden oluşmaktadır. Prepreg yani reçine emdirilmiş kumaş kullanılarak kompozit malzemenin üretimi yapılmıştır. Kompozitlerde epoksi reçine, hızlandırıcı ve prepreg için gerekli aktivatör olarak, FİBERMAK Epoksi ve Aktivatör Sistemleri kullanılmıştır. Epoksi reçinenin; elastisite modülü 3300 MPa ve çekme dayanımı 80 MPa'dır.

FİBERMAK A.Ş. tarafından Tablo 1'de özelliklere sahip olan Karbon nanotüpler temin edilmiştir. Satın alınan ürün -OH bağlantılı olduğu için herhangi bir fonksiyonelleştirme işlemi uygulanmamıştır.

Yapısı itibarıyla karbon nanotüp, bir arada bulunma eğilimi içerisindedir. Bu nedenle epoksi reçine içerisine ilave edilen karbon nanotüpler, Şekil 1' de görülen ultrasonik karıştırıcı yardımıyla epoksi reçine içerisinde homojen dağılması sağlanmıştır. Ultrasonik karıştırma işleminde, ses dalgaları yardımıyla

topaklanan karbon nanotüpler, epoksi reçine içerisinde, birbirinden ayrılarak epoksi reçine içerisinde dağılmışlardır. Ayrıca yapılan karışımlarda karbon nanotüp partiküllerin ısıyı tuttıkları gözlemlenmiştir. Bu da epoksi reçine-karbon nanotüp karışımının ısınmasına sebep olup partiküllerin homojen dağılmasına engel olmuştur. Bu nedenle, soğutmalı su sirkülatörü temin edilerek, karışımın ısınması önlenmiş ve karbon nanotüp partikülleri tam homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır.

**Tablo 1.** Çift Duvarlı Karbon Nanotüp Özellikleri

|                                      |                 |
|--------------------------------------|-----------------|
| <b>Saflık</b>                        | %98             |
| <b>-OH İçeriği</b>                   | Ağırlıkça %1,76 |
| <b>Dış Çap (nm)</b>                  | 10-20           |
| <b>İç Çap (nm)</b>                   | 5-10            |
| <b>Uzunluk (µm)</b>                  | 0,5-2,0         |
| <b>Yüzey Alanı (m<sup>2</sup>/g)</b> | >200            |
| <b>Renk</b>                          | Siyah           |
| <b>Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</b>   | 0,22            |
| <b>Elektrik İletkenliği (S/cm)</b>   | >100            |

Kompozit plakaların üretimi FİBERMAK A.Ş. bünyesinde bulunan laboratuvarında yapılmıştır.

El yatırma yöntemi kullanılarak Prepreg haline getirilmiş olan yani reçine emdirilmiş cam elyaf kumaşlar istenilen ölçülerde kesilmişlerdir. Kesilen kumaşlar silikonlu kağıttan ayrılarak üst üste eklenmiş ve istenilen kalınlık elde edilmiştir. Ebatlanan cam elyaf kumaşlar, tekrar yanmaz silikonlu kumaşlar ile kaplanarak prese hazır hale getirilmiştir. Presleme sırasında ısıtıcının sıcaklığının oda sıcaklığından 120°C' ye yükselmesi ayarlanmış ve plaka hidrolik prese yerleştirilmiştir. Kompozit plakaların üretilmesinde 60 tonluk bir hidrolik pres kullanılmıştır. Kompozit üretiminde iyi bir yapışmanın sağlanması için sıcaklığın kalıp içinde homojen olarak dağılması gerekmektedir. Kompozit plaka hidrolik preste 6 bar basınç altında bir saat boyunca kürlenmiş ve sertleşmiştir.

Bir saat sonunda presin ısıtma sistemi kapatılarak bir saat presin soğuması beklenmiş-

tir. Buradaki amaç kompozit plakanın ani sıcaklık değişimine maruz kalmasını ve sıcak halde olan plakanın yüzeyel doğruluğunun bozulmasını önlemektir. Yapılan tüm işlemler sonucu 40x40 cm boyutlarında, 2 mm kalınlığında toplam 15 tabakadan oluşan ve farklı nanotakviye oranlarında kompozit plakalar üretilmiştir.

Kompozit plakalar, çekme, eğme ve DMA analizleri için, ASTM standartlarına uygun olarak su jetinde kesilerek istenilen ölçülere getirilmiştir.

Kompozit plakalarda delaminasyon olayının meydana gelmemesi için tüm numuneler su jeti ile gerekli hassasiyet gösterilerek kesilmiştir.



Şekil 1. Karbon Nanotüpün Reçine ile Karışımı

### Çekme ve Eğilme Testleri

Üretilen karbon nanotüp katkısız ve karbon nanotüp katkılı kompozit plakaların çekme ve 3 nokta eğme deneyleri sırasıyla, ASTM 3039 ve ASTM 7264 standartlarına göre yapılmıştır. Çekme ve 3 nokta eğme deneyleri, Ege Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan, 100 kN kapasiteli Shimadzu AG-IS universal test cihazı ile çekme testleri ASTM 3039 (ASTM, 2014) standardında belirtildiği şekilde 2 mm/dakika hızda gerçekleştirilmiştir.

Üretilen plakalardan, standarda uygun 250 mm boy, 25 mm genişlik ve 2 mm kalınlığındaki numuneler kesilmiş ve numunelerin iki ucuna,

dört adet cam fiber takviyeli kompozit malzemeden 50 mm uzunluğunda, 2 mm kalınlığında, çene basıncını engelleyecek tab yapıştırılmıştır.

Gerinim değerinin doğru tespiti için numunelerin alt ve üst kısmı işaretlenmiş ve kamera ile uzama takibi yapılmıştır.

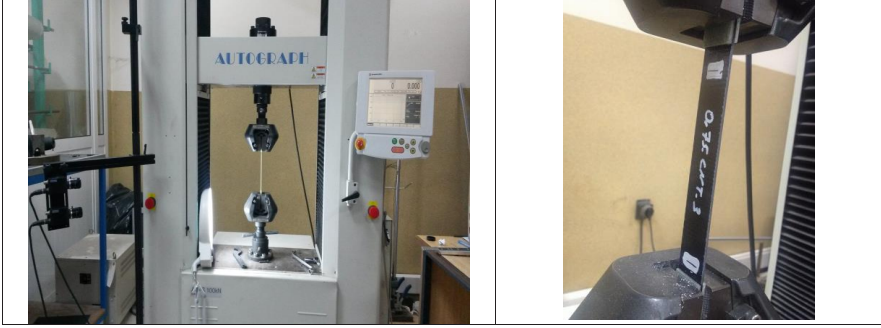
DeneySEL çalışmada her parametre için 3 adet numune üretilerek kullanılmıştır. Çekme testi sırasında numunelerde kırılma, fiberlerin teker teker koparılarak kırılması şeklinde olmuştur. Numunelere yapıştırılan tab malzemeleri çene basıncının numuneye gelmesini engellemiş olup

erken kırılma yani hatalı kırılmaların önüne geçmiştir.

3 nokta eğme testinde, ASTM 7264 (ASTM, 2015) standardına göre yapılan testlerde numuneler 76,8 mm uzunluğunda ve 14 mm genişliğinde kesilmiştir. 2 mm kalınlığı bulunan numunenin, 32 katı destek noktaları arası mesafe olarak alınmıştır. Her bir takviye

değişkeni için testler en az 3 tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. İki destek üzerine yerleştirilen numunelere kuvvet sabit 1 mm/dakika hızda, orta noktasından uygulanmıştır.

Şekil 2 ve Şekil 3'de, çekme testi ve üç nokta eğme testi düzeneği görülmektedir.



*Şekil 2. Çekme test düzeneği*



*Şekil 3. 3 nokta eğme test düzeneği*

Bu çalışmada, eğilme gerilmesi (flexure stress) ve eğilme modülü (flexural modulus) ASTM 7264 standartında verildiği üzere, aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\sigma = \frac{3 * P * L}{2 * b * t^2} \quad (1)$$

$$E_{\text{eğilme}} = \frac{L^3 * \Delta P}{4 * \Delta u * b * t^3} \quad (2)$$

Bu bağıntılarda,  $L$ , destekler arası mesafesi (mm);  $\Delta P$ , lineer bölgedeki kuvvetteki değişim (N);  $b$ , numune genişliğini (mm);  $\Delta u$ , lineer bölgedeki yer değiştirme (mm) ve  $t$ , numune kalınlığını (mm) ifade etmektedir.

### **Dinamik Mekanik Analiz (DMA)**

Malzemenin deformasyon altında depolayabildiği ve harcadığı mekanik enerji Dinamik Mekanik Analiz (DMA) yöntemi ile ölçülmektedir.

Farklı oranlarda karbon nanotüp içeren cam fiber takviyeli kompozit malzemelerin Dinamik Mekanik Analiz (DMA) testleri DMA Q800 cihazında (Üretici: TA Instruments) gerçekleştirilmiştir. Test numuneleri, kompozit plakadan su jeti kullanılarak kesilmiştir. Testler, ASTM D4065 standardına göre yapılmıştır. Test

numuneleri 10 mm genişliğe, 65 mm uzunluğa ve 2 mm kalınlığa sahiptir. Çift konsol kiriş modunda, 1 Hz frekansta, 15 µm genlikte kuvvet uygulanırken sıcaklık, 35 °C' den 150 °C' ye dakikada 2 °C arttırılarak ulaşılır. Her takviye oranı için iki adet numune teste tabi tutulmuştur. Testten alınan veriler yardımıyla sonuçlar, depolanan modül-sıcaklık, kayıp modül-sıcaklık ve tan δ-sıcaklık grafikleri çizilerek yorumlanmıştır. tan δ-sıcaklık grafiklerinde çizilen eğrinin tepe noktası, kompozit malzemenin kullanılabilceği maksimum sınır sıcaklığı yani cam-sı geçiş sıcaklığını (T<sub>g</sub>) tanımlamaktadır. Bu çalışmada, DMA yöntemi ile kıyaslama yapılabilmesi için hem katkılı hem de katkısız kompozit numunelerin cam-sı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) elde edilmiştir.

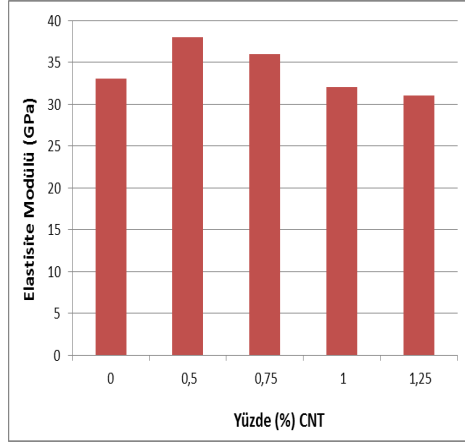
## Sonuçlar

Dokuma cam kumaş ve epoksiden oluşan kompozit malzemeye, farklı oranlarda karbon nanotüp ilave edilerek üretilen kompozit malzemelerin çekme, eğilme dayanımları ve cam-sı geçiş sıcaklıklarının katkısız kompozit malzemeye kıyasla değiştiği görülmüştür.

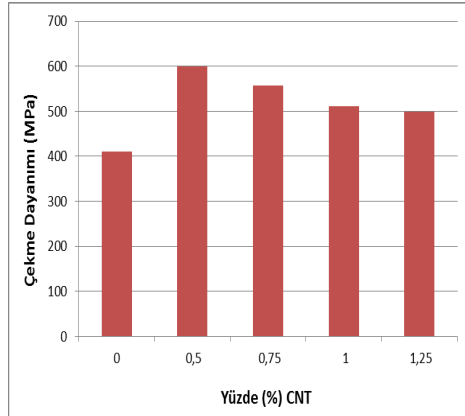
### Çekme ve Eğilme Test Sonuçları

Farklı oranlarda (yalın; % 0,5; % 0,75; % 1; % 1,25) karbon nanotüp içeren kompozit malzemelerin, elastisite modülleri ve çekme dayanımlarının karşılaştırılması sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5'de verilmektedir. Şekil 6 ve Şekil 7'de ise eğilme modülleri ve eğilme dayanımlarının karşılaştırılması verilmektedir.

Çekme testi sonuçlarından, dokuma cam kumaş ve epoksiden oluşan kompozit malzemeye, karbon nanotüp ilave edilmesi, malzemenin elastisite modülünü ve çekme dayanımını iyileştirmiştir. En fazla artış, ağırlıkça % 0,5 oranında karbon nanotüp ilave edilmesiyle oluşturulan kompozit malzemede görülmüştür. Katkısız numunelerde elastisite modülü 33 GPa iken, ağırlıkça % 0,5 oranında karbon nanotüp ilave edilmesiyle oluşturulan kompozit malzemede 38 GPa bulunmuştur.



Şekil 4. Karbon nanotüp katkılı ve katkısız numunelerin Elastisite Modüllerinin karşılaştırılması

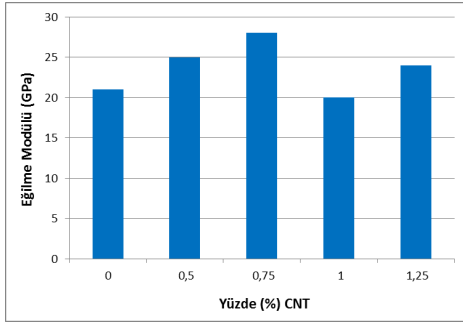


Şekil 5. Karbon nanotüp katkılı ve katkısız numunelerin Çekme Dayanımlarının karşılaştırılması

Benzer şekilde, katkısız ve % 0,5 katkılı numunelerde çekme dayanımları sırasıyla 410 MPa ve 600 MPa olarak elde edilmiştir. Eklenen karbon nanotüp, reçine-fiber ara yüzey özelliklerini artırarak kompozite gelen kuvvetlerin fiberlere daha homojen aktarılmasını sağlamış ve kuvvetlerin büyük bir kısmı fiberler tarafından taşınmasından dolayı da malzemenin dayanımını artırmıştır. Ayrıca,

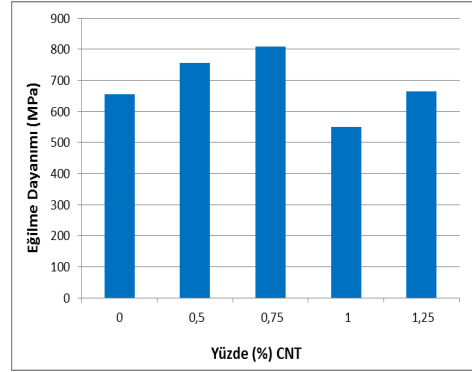
karbon nanotüp ilave edilen numunelerde kopma uzaması da artmıştır.

Ağırlıkça karbon nanotüp miktarının artırılması, kompozit malzemenin çekme özelliklerini katkısız olana göre değiştirmiştir. En fazla artış, ağırlıkça % 0,5 oranında karbon nanotüp ilave edilerek oluşturulan kompozit malzemede görülmüştür. Ancak, % 1 ve %1,25 karbon nanotüp içeren numunelerde, homojen bir karışım sağlanamaması ve topaklanma meydana gelmesinden dolayı elastisite modülleri sırasıyla, yaklaşık % 3 ve % 6 oranında azalmıştır.



*Şekil 6. Karbon nanotüp katkılı ve katkısız numunelerin Eğilme Modüllerinin karşılaştırılması*

Katkılı ve katkısız numunelerin eğilme modülleri ve eğilme dayanımları incelendiğinde, en fazla artış ağırlıkça % 0,75 oranında karbon nanotüp içeren numunelerde görülmüştür. Ağırlıkça % 0,75 oranında karbon nanotüp ilave edilmesiyle oluşturulan kompozit malzeme ve katkısız olan numunelerde eğilme modülü sırasıyla 28 GPa ve 21 GPa bulunmuştur. Eğilme dayanımları katkısız numunelerde 656 MPa, % 0,75 CNT katkılı numunelerde ise 808 MPa elde edilmiştir. Ancak, % 1 karbon nanotüp içeren numunelerde eğilme modülü, katkısız numunelere kıyasla sırasıyla yaklaşık % 4 azalmıştır. Bu azalmanın nedeni karbon nanotüpün epoksi reçine içerisinde homojen bir şekilde karışmaması yani topaklanma göstermesi olarak düşünülmektedir.



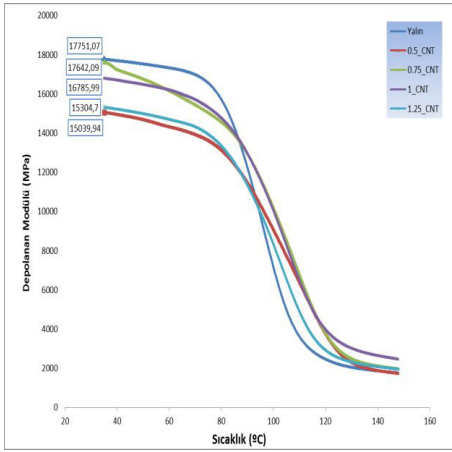
*Şekil 7. Karbon nanotüp katkılı ve katkısız numunelerin Eğilme Dayanımlarının karşılaştırılması*

Ayrıca, 3 nokta eğme testi sonuçlarından, % 1 katkılı numunelerde, katkısız numunelere kıyasla, eğilme modülü ve eğilme dayanımı azalmıştır. Bunun nedeni, artan karbon nanotüp ile topaklanmaların başladığı ve kuvvetin homojen dağıtılmayarak gevrek kırılmanın gerçekleşmesi şeklinde açıklanabilir.

#### **Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Sonuçları**

Farklı oranlarda (yalın; % 0,5; % 0,75; % 1; % 1,25) karbon nanotüp içeren kompozit malzemelerin depolanın modül-sıcaklık grafiği Şekil 8'de gösterilmektedir. Eğri incelendiğinde, başlangıçta yalın numunenin depoladığı modül miktarı en fazladır. En az modül % 0,5 karbon nanotüp (CNT) içeren numunede depolanmaktadır. Yalın numunenin depoladığı modül miktarı, % 0,5 CNT içeren numuneye göre % 18 fazladır. Sıcaklık artırılırken depolanın modül miktarı tüm numunelerde düşmektedir. Düşüş hızı, camsı bölge olarak tabir edilen ve T<sub>g</sub>' den düşük sıcaklıklarda, geçiş bölgesi ve kauçuk bölgeye kıyasla daha azdır. Geçiş bölgesine gelindiğinde yalın numunede keskin bir düşüş gözlenmektedir. % 0,75 CNT içeren numune de yalın numuneye benzer davranış göstermiştir. Camsı geçiş noktasından sonra numunenin depoladığı modül değeri sabit bir düzlüğe oturmaktadır. Bu bölgeye kauçuk plato bölgesi denmektedir. En düşük depolanın modül % 0,5

CNT içeren numunede görülmektedir. Fakat numunelerin, depolanan modül miktarındaki düşüş değerleri karşılaştırıldığında en az düşüşün % 0,5 CNT içeren numunede olduğu görülmektedir. Düşüş miktarındaki azalma polimerdeki çapraz bağ yoğunluğu ile açıklanabilmektedir (Saba vd., 2016). Düşüş miktarı, artan çapraz bağ yoğunluğu ile birlikte azalmaktadır. Grafik incelendiğinde, en fazla yoğunluğun % 0,5 ve %1,25 CNT içeren numunelerde olduğu görülmektedir. Tam tersi durum yalın numunede görülmektedir.



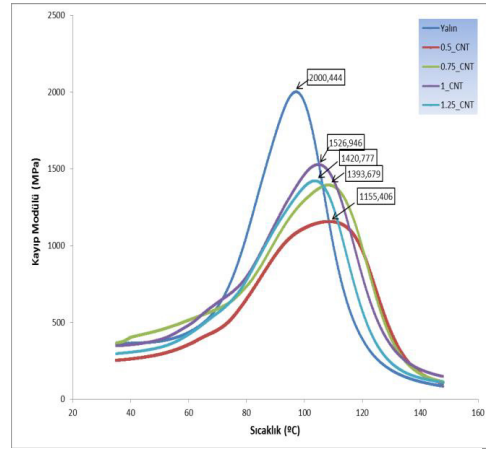
Şekil 8. Farklı oranlarda CNT içeren kompozit numunelerin depolanan modül-sıcaklık grafiği

Depolanan modül değerindeki azalma en fazla yalın numunede görülmektedir. % 0,5 CNT içeren numunede geçiş bölgesine bakıldığında sıcaklık bölgesinin daha geniş olduğu görülmektedir.

Farklı oranlarda karbon nanotüp içeren kompozit malzemelerin kayıp modül-sıcaklık grafiği Şekil 9'da görülmektedir. Yalın numunede maksimum kayıp modül değeri yaklaşık 2000 MPa olarak gerçekleşmiştir. Eklenen CNT ile birlikte kayıp modülün maksimum değeri kayda değer düşüş göstermiştir. En fazla düşüş % 0,5 CNT içeren numunede ve modülün maksimum değeri yaklaşık 1155 MPa ile görülmektedir. CNT ilavesi tepe noktasını sağ tarafa yani daha

yüksek sıcaklıklara doğru kaydırmıştır. Buradan camsı geçiş sıcaklığı değerinin yükseldiği ve camsı bölge miktarının arttığı sonucu çıkarılabilmektedir.

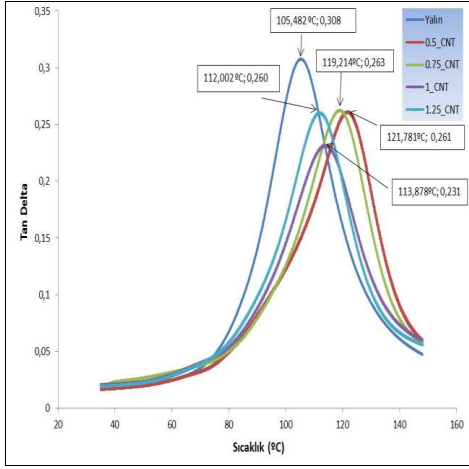
Camsı geçiş sıcaklığını tespit ettiğimiz değer tan  $\delta$ 'nın maksimum olduğu sıcaklık değeridir. Şekil 10'da tan  $\delta$  - sıcaklık grafiği yalın ve farklı oranlarda CNT içeren kompozit malzemeler için çizilmiştir. Tan  $\delta$  değeri kayıp modülün depolanan modüle olan oranıdır.



Şekil 9 Farklı oranlarda CNT içeren kompozit numunelerin kayıp modül-sıcaklık grafiği

Şekil 10 incelendiğinde, eklenen CNT, camsı geçiş sıcaklığı değerini tüm numuneler için arttırmıştır. Yalın numune için ortalama 105 °C olan Tg değeri, % 0,5 CNT içeren numunede ortalama 121 °C'ye çıkmıştır. CNT içerik miktarı arttıkça Tg değeri doğrusal şekilde düşüş göstermiştir. % 1,25 CNT içeren numunenin Tg değeri ortalama 112 °C'dir. Tan  $\delta$  değerinin maksimum olduğu değer, malzemedeki fiber/matris ara yüzey özellikleri hakkında bilgi içermektedir. Yalın numunenin tan  $\delta$  değeri, CNT takviyesi içeren numunelere göre fazladır. Bir başka deyişle CNT ilavesi kompozit malzemelerin tan  $\delta$  değerini düşürmektedir. Düşük tan  $\delta$  değeri yüzey özelliklerinin arttığını, moleküler hareketin sınırlandırıldığı ve fiber/matris etkileşiminin iyileştirdiğini göstermektedir (Saba et al., 2016).





Şekil 10. Farklı oranlarda CNT içeren kompozit numunelerin tan  $\delta$ -sıcaklık grafiği

Testlerde elde edilen ortalama depolanan modül, kayıp modül ve camısı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) değerleri, Tablo 2' de gösterilmektedir.

**Tablo 2.** Camısı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>), depolanan modül ve kayıp modül değerleri

| CNT (%) | ORTALAMA T <sub>g</sub> (°C) | DEPOLANAN MODÜL (MPA) | KAYIP MODÜL (MPA) |
|---------|------------------------------|-----------------------|-------------------|
| % 0     | 105,672                      | 17808,645             | 1983,485          |
| % 0,5   | 121,344                      | 14914,090             | 1153,849          |
| % 0,75  | 118,534                      | 16013,245             | 1322,710          |
| % 1     | 113,504                      | 16969,975             | 1558,157          |
| % 1,25  | 111,912                      | 15737,450             | 1377,510          |

## Tartışma

Bu çalışmada, dokuma cam kumaş ve epoksi kompozit malzemede, epoksi reçine içerisine ağırlıkça değişik oranlarda (% 0,5-% 0,75-% 1 ve % 1,25) karbon nanotüp ilavesinin çekme, eğilme dayanımına olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca, termomekanik yüklenme etkisi altında

davranışı da incelenmiştir. Bunun için, çekme deneyi, üç nokta eğme deneyi ve dinamik mekanik analiz (DMA) gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu deneylerde, optimum karbon nanotüp değeri elde edilmeye çalışılmıştır. Gerçekleştirilen deneyler ve analizler sonrasında elde edilen sonuçları şu şekilde sıralanabilir:

- Epoksi reçine içerisine karbon nanotüp ilave edilmesi, kompozit malzemenin çekme ve eğilme özelliklerini iyileştirmiştir.

- Çekme deneyinde karbon nanotüp ilavesinin elastisite modülünü artırdığı görülmüştür. % 0,5 ve % 0,75 karbon nanotüp içeren numunelerde elastisite modülü yalın yani karbon nanotüp katkısız numunelere kıyasla sırasıyla yaklaşık % 15 ve % 9 artmıştır. Ancak, % 1 ve %1,25 karbon nanotüp içeren numunelerde, homojen bir karışım sağlanamaması ve topaklanma meydana gelmesinden dolayı elastisite modülleri sırasıyla, yaklaşık % 3 ve % 6 oranında azalmıştır. Maksimum elastisite modülü, % 0,5 karbon nanotüp içeren numunelerde elde edilmiştir.

- Çekme deneyinde karbon nanotüp ilavesi çekme dayanımını artırmıştır. % 0,5 karbon nanotüp içeren numunelerde çekme dayanımı yalın yani karbon nanotüp katkısız numunelere kıyasla yaklaşık % 46 artmıştır. Benzer şekilde, % 0,75-% 1 ve % 1,25 karbon nanotüp içeren numunelerde çekme dayanımları sırasıyla, yaklaşık % 35; % 24 ve % 21 oranında artmıştır. Maksimum çekme dayanımı, % 0,5 karbon nanotüp içeren numunelerde elde edilmiştir.

- Üç nokta eğme deneylerinde ise, % 0,5, % 0,75 ve % 1,25 karbon nanotüplü numunelerde eğilme modülü, katkısız numunelere kıyasla, sırasıyla yaklaşık % 19, % 36 ve % 14 artmıştır. Ancak, % 1 karbon nanotüp içeren numunelerde eğilme modülü, katkısız numunelere kıyasla sırasıyla yaklaşık % 4 azalmıştır. Bu azalmanın nedeni karbon nanotüpün epoksi reçine içerisinde homojen bir şekilde karışmaması yani topaklanma göstermesi olarak düşünülmektedir.

Maksimum eğilme modülü, % 0,75 karbon nanotüp içeren numunelerde elde edilmiştir.

- Üç nokta eğme deneylerinde eğilme dayanımı ise, % 0,5, % 0,75 ve % 1,25 karbon nanotüp katkılı numunelerde, katkısız numunelere kıyasla, sırasıyla yaklaşık % 15, % 23 ve % 2 artmıştır. Ancak, % 1 karbon nanotüp içeren numunelerde eğilme dayanımı, katkısız numunelere kıyasla sırasıyla yaklaşık % 16 azalmıştır.

- Epoksi reçine içerisine karbon nanotüp ilave edilmesi, kompozit malzemenin camı geçiş sıcaklığını düşürmüştür.

- Ortalama Tg değeri en fazla %0,5 karbon nanotüp içeren numunelerde elde edilmiştir.

Sonuç olarak, karbon nanotüp ilavesi kompozit malzemenin çekme ve eğilme davranışını olumlu yönde değiştirmiştir.

## Teşekkür

Bu çalışma, Atatürk Üniversitesi BAP 2015/334 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

## Kaynaklar

Annual Book of ASTM Standard, D7264 / D7264M – 15, Reapproved, 2015, Standard Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composite Materials, Pennsylvania.

Annual Book of ASTM Standard, D3039/D3039M – 14, Reapproved, 2014, Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials, Pennsylvania, 13 p.

Annual Book of ASTM Standards, D 4065-12. Standard Practice for Determining and Reporting Dynamic Mechanical Properties of Plastics.

Grujicic, M., Pandurangan, B., Angstadt D.C., Koudela, K.L., Cheeseman, B.A., (2007). Ballistic-performance optimization of a hybrid carbon-nanotube/E-glass reinforced poly-vinyl-ester-epoxy-matrix composite armor, Journal of Material Science, 42, 5347–5359.

Hossein, P.M., Liaghat, G.H., Hajiarazi, F., (2012). Effect of nanoclay on ballistic behavior of woven fabric composites: Experimental Investigation, Journal of Composite Materials, 47(13), 1563–1573.

Koricho, E.G., Khomenko, A., Haq, M., Drzal, L.T., Belingardi, G., Martorana, B., (2015). Effect of hybrid (micro- and nano-) fillers on impact response of GFRP composite, Composite Structures, 134, 789–798.

Manjunatha, C.M., Taylor, A.C., Kinloch, A.J., Sprenger, S., (2010). The tensile fatigue behaviour of a silica nanoparticle-modified glass fibre reinforced epoxy composite, Composites Science and Technology, 70, 193–199.

Öner, G., Ünal, H.Y., Pekbey, Y., (2016). Experimental investigation of low-velocity impact response of plain-weave glass /epoxy composites reinforced with carbon nanotubes, 1st International Mediterranean Science and Engineering Congress, Çukurova University, 26-28 October, 2016.

Pekbey, Y., Aslantaş, K., Yumak, N., Ergun, E., (2016). Nano parçacık takviyeli hibrit kompozit malzemelerin balistik davranışlarının araştırılması; ICETAS 2016, Afyon.

Pekbey, Y., (Proje Yürütücüsü) Hibrit Kompozit Malzemenin Zırh Tasarımı ve Balistik Özelliklerinin Araştırılması, 114M762 Tübitak Projesi, 2016.

Pol, M.H., Liaghat, G.H., Hajiarazi, F., (2013). Effect of nanoclay on ballistic behavior of woven fabric composites: Experimental Investigation, Journal of Composite Materials, 13, 1563–1573.

Raghul, K.S., Nandakumar, D., Jeyakumar, R., (2016). Mechanical behaviour of glass fiber/epoxy modified with nano composites: a review, International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 5, 6-12.

Reis, P.N.B., Ferreira, J.A.M., Zhang, Z.Y., Benameu, T., Richardso, M.O.W., (2013). Impact response of Kevlar composites with nanoclay enhanced epoxy matrix, Composites: Part B, 46, 7–14.

Saba, N., Jawaid, M., Allothman, O.Y. and Paridah, M.T., (2016). A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites, Construction and Building Materials, 106, 149–159.

- Taraghi, I., Fereidoon, A., Taheri-Behrooz, F., (2014). Low-velocity impact response of woven Kevlar/epoxy laminated composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes at ambient and low temperatures, *Materials and Design*, 53, 152–158.
- Ünal, H.Y., Pekbey, Y., (2016a). Nanokalsit İçeren E-cam-Epoksi Tabakalı Kompozit Plakanın Düşük Hız Darbe Davranışının İncelenmesi, *International Conference on Material Science and Technology*, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, 6-8 April 2016.
- Ünal, H.Y., Pekbey, Y., (2016b). Effects of Nanoclay Concentration on Nanostructured Laminated Plates behavior under low-velocity impact loadings: Experimental Study", *2nd International Conference on Mechanics of Composites*, Faculty of Engineering, University of Porto, 11-14 July 2016.
- Ünal, H.Y., Öner, G., Pekbey, Y., (2016). Effect of carbon nanotubes (CNTs) on the tensile and flexural properties of plain-weave glass /epoxy composites, *1st International Mediterranean Science and Engineering Congress*, Çukurova University, 26-28 October, 2016.
- Ünal, H.Y., (2016). Nano takviyeli kompozit malzemelerde yorulma karakteristiğinin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina mühendisliği Anabilim dalı, 2016.
- Xu, Y., Hoa, S.V., (2008). Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 68, 854–861.

## Investigations on the thermal and flexural properties of plain weave glass/epoxy-nanocarbon composites

### Extended abstract

In the last two decade, the discovery of Carbon Nanotubes (CNTs) have shown the potential development in properties and performances of fiber reinforced polymer matrix materials. The CNTs reinforced composite materials have been used wide range of applications. The biggest problem in nano particulate reinforced composite is agglomeration. Many methods are being used for dispersing nano particulates homogenously inside epoxy system without agglomeration. Most efficient way to overcome this problem is using ultrasonic mixer. In this method, ultrasonic sound waves distribute the agglomerated nano particle.

In this study, the plain weave glass/epoxy composites was modified with carbon nanotubes, to obtain the effects of particle reinforcement on the response of these materials under tensile, flexural and thermomechanical loading. In this study, firstly the double-walled carbon nanotubes – DWCNTs were added epoxy resin, and then the mixture was sonicated. After mixing the resin with the carbon nanotube, the epoxy resin-carbon nanotube solution was cooled to room temperature and then followed by laminate processing. In the second step, the epoxy resin-carbon nanotube solution was carefully performed by using hand roller to glass fibres. For comparison, control samples of plain weave glass/epoxy without carbon nanotubes were also fabricated.

Four different types of treated epoxies were examined: 0.5 wt%, 0.75 wt%, 1 wt% and 1.25 wt% of epoxy. The limitation on the upper bound of the carbon nanotubes content was set as 1.25 wt% of epoxy since the addition of double-walled carbon nanotubes – DWCNTs increased the viscosity of the epoxy during the fabrication.

Tensile test, 3-point bend flexure and Dynamic Mechanical Analysis (DMA) studies were performed on 15-layered samples. Three samples of each type plain weave glass/epoxy-carbon nanotube composites were tested and determined the average values of flexural strength and modulus.

Bending tests were conducted in displacement control mode with crosshead speed of 1 mm/min.

Load-deflection data for each sample was saved. Flexural strength and flexural modulus were then calculated.

Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of various specimens were performed DMA Q800 (Manufacturer:TA Instruments) according to ASTM D4065.

Results of tensile and flexural tests showed significant improvements in tension, flexural strength and modulus for carbon nanotubes reinforced composites as compared to the control samples.

According to tensile and three-point bending test results, it was observed that double-walled carbon nanotubes – DWCNTs reinforcement could increase the flexural modulus and strength of the materials.

The average increase in modulus of elasticity and tensile strength with the addition of 0.5 wt% double-walled carbon nanotubes–DWCNTs improved by 15% and 46%, respectively. However, with 1.0 % and 1.25 % double-walled carbon nanotubes – DWCNTs, it was reported a 3% and 6% decrease in modulus elasticity respectively.

From DMA results, it was seen that storage modulus and glass transition temperature changed for different weight percentages of double-walled carbon nanotubes – DWCNTs samples.

**Keywords:** Carbon nanotube; GFRP; Tensile strength; Flexural properties; Dynamic Mechanical Analysis