



KNT ilaveli PET/Cam elyaf takviyeli termoplastik kompozitlerin eğilme özelliklerinin araştırılması

Investigation of the effect of CNTs on the flexural properties of PET/Glass fiber integrated thermoplastic composites

Özgür Demircan^{1,*}, Sarah Sufyan², Ahmed Mohamed Basem³

¹ Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 55139, Samsun, Türkiye

^{1,2,3} Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Nanobilim ve Nanoteknoloji Bölümü, 55139, Samsun, Türkiye

Öz

Bu çalışma kapsamında, kıvrımsız kumaş (NCF) ile takviyeli hibrit kompozitler üretmek ve saf kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT'ler) (ağırlıkça yüzdeleri %0 ve %0.9) ve modifiye edilmiş ÇDKNT'ler (ÇDKNT-karboksilik asit (COOH)) (ağırlıkça yüzdeleri %0 ve %0.9) polietilen tereftalat (PET) termoplastik polimerine ve cam elyaf (GF) takviye elyaflarına ilave edilmiştir. NCF yapısına sahip takviye kumaşlarda 0° ve 90° yönlerinde yönelmiş elyaflar bulunmaktadır. Üretilen kompozit numunelerinin mekanik özelliklerini belirlemek için 0° ve -45° yönlerinde hazırlanmış test numunelerine üç nokta eğme testleri yapılmıştır. Kompozitlerin mikro yapısı ve morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve optik mikroskop (OM) kullanılarak incelenmiştir. ÇDKNT-COOH içeren numuneler, 0° yönünde ÇDKNT-COOH içermeyen numunelerle karşılaştırıldığında %58.6 eğilme modülü ve %14.4 eğilme mukavemeti artışıyla en yüksek eğilme özellikleri değerini sergilemiştir.

Anahtar kelimeler: Karbon nanotüpler (KNT'ler), Kıvrımsız kumaş (NCF), Polietilen tereftalat (PET), Termoplastik kompozitler, Eğilme özellikleri, SEM ve OM

1 Giriş

Nanoteknoloji, bileşenleri nano ölçekte bulunan malzemelerin kullanılmasını ifade eder [1]. Mekanik açıdan nanokompozitler, takviye fazının olağanüstü yüksek yüzey hacim oranına ve/veya alışılmadık derecede yüksek en-boy oranına göre geleneksel kompozit malzemelerden farklılık gösterir. Takviye malzemesi parçacıklardan, tabakalardan veya liflerden yapılabilir [2]. En yeni teknolojilerin çoğu, geleneksel metal alaşımları, seramikler ve polimerik malzemelerle ortaya çıkamayan alışılmadık özellik kombinasyonlarına sahip malzemelerin elde edilmesini gerektirir [3, 4]. Karbon nanotüpler (KNT'ler), olağanüstü hafiflikleri, yüksek mukavemetleri, yüksek termal iletkenlikleri, yenilikçi elektronik özellikleri ve tamamlayıcı çok işlevli özellikleri gibi olağanüstü özelliklerinden dolayı araştırmacıların dikkatini çekti. Karbon nanotüpler genellikle nanometre aralığında çaplara sahip tek duvarlı

Abstract

Within this study, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) (weight percentages were 0 and 0.9 wt %) and modified MWCNTs (MWCNTs-Carboxylic acid (COOH)) (weight percentages were 0 and 0.9 wt %) were incorporated into the thermoplastic polymer of polyethylene terephthalate (PET) and reinforcement fibers of the glass fiber (GF) to fabricate hybrid composites with non-crimp fabrics (NCFs) with higher mechanical properties compared to the pristine. NCF reinforcements had fibers which were laid in 0° and 90° directions. The three-point bending tests were performed to understand the mechanical properties of the fabricated composite samples in 0° and -45° directions. The micro-structure and morphology of the composites were studied by using a scanning electron microscope (SEM) and optical microscopy (OM). The specimens with MWCNTs-COOH exhibited highest value of flexural properties with an improvement of 58.6% flexural modulus and 14.4% flexural strength compared to the specimens without MWCNTs-COOH in 0° direction.

Keywords: Carbon nanotubes (CNTs), Non-crimp fabric (NCF), Polyethylene terephthalate (PET), Thermoplastic composites, Flexural properties, SEM and OM

karbon nanotüpleri (TDKNT'ler) ifade eder. Bunlar Iijima ve Ichihashi tarafından ayrı ayrı keşfedilmiştir [5]. Bazen karbon nanotüpler, tek duvarlı karbon nanotüplerin üst üste binmesinden oluşan çok duvarlı karbon nanotüpleri (ÇDKNT'ler) ifade eder [6]. ÇDKNT'ler birden fazla sayıdaki silindir şekline getirilmiş grafen katmanlarından oluşur. Önceki çalışmalar, ÇDKNT'lerin kimyasallara karşı TDKNT'lere göre daha yüksek dirence sahip olduğunu kanıtlanmıştır [7, 8]. Karbon nanotüplerin çekme mukavemeti aynı çaptaki çeliğinkinden yaklaşık 100 kat daha fazladır. Bu yüksek çekme kuvveti karbon ve karbon arasındaki kovalent bağların sağladığı kuvvetten ortaya çıkmaktadır [9]. Bu özelliklerinden dolayı KNT'ler farklı araştırmalarda kullanılmıştır [10]. Ek olarak, KNT'lerin modifikasyonu, KNT ile matris arasındaki dağılım ve etkileşimi iyileştirmiştir [11]. Bu nedenle bu çalışmada

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: ozgur.demircan@omu.edu.tr (Ö. Demircan)

Geliş / Received: 26.02.2024 Kabul / Accepted: 13.05.2024 Yayımlanma / Published: 15.07.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1443069

kompozitlerin üç noktalı eğilme özelliklerini geliştirmek için modifiye edilmiş KNT'ler (ÇDKNT-COOH) kullanılmıştır.

Termoplastikler ısıtıldığında eriyen, eritildiğinde veya viskoz aşamada şekil verilebilen organik malzemelerdir [12]. Termoplastikler, kimyalarına bağlı olarak kauçuğa çok benzeyen veya alüminyum kadar güçlü olabilen çok çeşitli özelliklere sahiptir. Genel olarak hafiflik, yüksek mukavemet ve düşük maliyetlerin birleşimi, termoplastikleri otomotiv, havacılık ve spor malzemeleri gibi birçok uygulama için tamamen uygun hale getirmektedir [13-15].

Polietilen tereftalat (PET), dünyada en yaygın kullanılan termoplastik polimerlerden biridir. Aynı zamanda en yaygın şekilde geri dönüştürülen plastiktir [16-18]. PET yarı kristal yapıda bir plastik olup birçok alanda kullanılır. PET polimeri karbon nanotüpler veya cam elyaf gibi diğer malzemelerle birleştirildiğinde mühendislik plastiği olarak kullanılır. Çok iyi mekanik özelliklere, termal stabiliteye, kimyasal dirence ve erime viskozitesine sahiptir [19, 20].

Tekstil takviyeli kompozitler yüksek spesifik mukavemet ve sertlik özelliklerinden dolayı geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılmışlardır [21-26]. Termoplastikler tekstil takviye elyafları ile karıştırılarak (commingled yarn) (diğer adı karışık iplikler) bir kumaş yapısı oluşturacak şekilde örülebilmektedir [27]. Birçok araştırmacı, kompozitlerin performansı ve özellikleri üzerinde etkili olabilecek, karışık ipliklerin çeşitli parametrelerini araştırmıştır. Demircan vd. [28] farklı örgü tekniklerinin etkisini iki farklı takviye açılı atkı örgülü termoplastik kompozitlerin mekanik özelliklerini irdeleyerek araştırmışlardır. Karışık elyafly termoplastik kompozitlerin üç noktalı eğilme, çekme ve eğilme darbe özelliklerinin, örgü tekniğinin değiştirilmesiyle iyileştirilebileceğini bulmuşlardır. Svensson vd. [29] ve Friedrich [30] sürekli elyaf takviyeli termoplastik kompozitlerin özelliklerini karışık ipliklerle araştırmışlardır. Termoplastiklerin yüksek erime viskozitesi sorunlarını, teknik bileşenlerin imalatı için gerekli prosedür olan konsolidasyon ve emprenye yoluyla çözmeye çalışmışlardır.

ÇDKNT'lerin termoplastik kompozitlerle birleştirilmesinin, daha önce de belirtildiği gibi, özellikle mukavemet ve sertlik durumunda, termoplastik kompozitlerin mekanik özelliklerinde olumlu gelişmelerin ortaya çıkması beklenmiştir [31-33]. Long vd. [34] cam elyaf/polipropilen karışık elyaflar içeren termoplastik kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Cam elyaf/polipropilen filamanların iyi karışımının ve cam elyaf fitillerinin uygun hacimli olmasının, kompozitlerin eğilme mukavemetini ve eğilme modülünü artırabildiğini bildirmişlerdir. Shen vd. [35] KNT'nin poliamid-6'ya (PA6) dahil edilmesinin etkisi üzerine bir araştırma üzerinde çalışmışlardır ve dokunmuş cam elyaf takviyeli KNT-PA6 nanokompozit laminatların termal, mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Numuneler eğilme ve çekme testleri ile karakterize edilmişlerdir. KNT/PA6/GF laminatlara ağırlıkça %0.5'e kadar KNT eklenmesi, laminatların eğilme gerilimini yaklaşık %36'ya kadar arttırmıştır. Demircan vd. [36] cam elyaflar (GF'ler)/düşük erime noktalı polietilen tereftalat elyaflar (LPET) ile KNT içeren termoplastik kompozitlerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Zülfi

vd. [37] cam/fiber ve ÇDKNT kullanarak epoksi laminatları araştırmışlardır. Cam elyafı ve ÇDKNT'nin hibridizasyonunun, epoksi kompozitler için daha iyi mekanik özellikler sunduğu ve ağırlıkça %1 ÇDKNT'lerin eklenmesi kompozitlerin mukavemetini ve eğilme modülünü arttırdığını bulmuşlardır.

Polipropilen/cam kompozitlerin karışık elyaf üretimi işlemleri Mader vd. tarafından rapor edilmiştir [38]. İplik yüzeyindeki kaplamada az miktarda KNT bulunması ile arayüzey morfolojisi, cam elyafların gerilme mukavemeti ve kırılma mekanizmaları gibi özelliklerinin iyileştiğini göstermişlerdir. Kompozitlerdeki arayüz iyileştirmesi için aramid fiberlerin grafen oksit ile yüzey modifikasyonu, Soutis vd. tarafından rapor edilmiştir [39]. Fiber yüzey modifikasyonunun arayüzey kayma mukavemetini %210 oranında arttırdığını ve fiber çekme mukavemetinin GO-PDA kaplaması ile korunduğunu bulmuşlardır. Ahmad vd. [40] ÇDKNT'ler ile güçlendirilmiş termoplastik doğal kauçuk (TPNR) nanokompozitinin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Buna göre, ağırlıkça %1-7 ÇDNT'lerde eğilme mukavemeti ve Young modülü, ağırlıkça %3 ÇDNT'lerde sırasıyla neredeyse %39 ve %30 artmıştır. Nano malzemelerin termoplastik ve termoset kompozitlerin mekanik özelliklerini arttırdığı başka araştırmalarda da görülmüştür [41-47].

Yukarıdaki literatür araştırmasında belirttiğimiz gibi KNT'nin kompozitlere eklenmesiyle termoplastik kompozitlerin arayüzey ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu araştırmanın yeniliği, bu araştırmada yeni geliştirilmiş PET/Cam elyaf karışım elyafa sahip bir kumaşın takviye malzemesi olarak kompozitte kullanılmasıdır. Ayrıca, PET/Cam elyaf karışım elyaf ile KNT ilave edilmiş termoplastik kompozitlerin eğilme özellikleri hakkında herhangi bir literatür bulunmamıştır. Bu çalışmanın amacı, ÇDKNT içeren PET/Cam elyaf karışık elyaflarla takviye edilmiş termoplastik kompozitlerin eğilme özelliklerinin karakterize edilmesidir. Bu araştırma kapsamında, ağırlıkça %0,9 ÇDKNT ve ÇDKNT-COOH içeren PET/Cam elyaf karışımly ipliklerle takviye edilmiş termoplastik kompozitlerin 0° ve -45° gibi iki yönde eğilme özellikleri araştırılmıştır. Numuneleri karakterize etmek için OM ve SEM kullanılmıştır.

2 Materyal ve metot

2.1 Kullanılan malzemeler

Takviye olarak kıvrımsız fiberli kumaşlar (NCF'ler) kullanılmıştır. NCF'ler 0°/90° takviye açıları PET/Cam elyaf içeren karışım elyaflardan oluşur. NCF'ler Metyx Composites firması, İstanbul-Türkiye'den temin edilmiştir. NCF'lerde kumaş iki katmandan oluşur; biri karışık liflerin 0° yöneliminde bulunması, diğeri ise aynı liflerin 90° yöneliminde bulunmasıdır. NCF'lerin tüm katmanları Şekil 1'de gösterildiği gibi polyesterden (76 dtex) yapılmış bağlantı elyafları kullanılarak birbirine bağlanmıştır. NCF kumaşlarda inç başına bağlantı ipliği sayısı 5'tir (bağlantı ipliğinin yoğunluğu) ve bağlantı liflerinin uzunluğu 3 mm'dir. Karışım liflerin yapısı ve diğer özellikleri Tablo 1'de

Tablo 1. NCF kumaştaki karışım liflerin yapısı

	0° yönündeki iplik	90° yönündeki iplik	Bağlantı iplikleri
Ağırlıkça bileşenler	60% cam fiber 40% PET fiber	60% cam fiber 40% PET fiber	100% polyester
Renk	Doğal beyaz	Doğal beyaz	Doğal beyaz
Kumaş gramajı (g/m ²)	380	380	5.0
İplik numarası (TEX)	525	525	7.6

görülebilir. ÇDKNT ve ÇDKNTs-COOH'ın özellikleri **Tablo 2** ve **Tablo 3**'te gösterilmiştir. ÇDKNT ve ÇDKNTs-COOH'lar Ege Nanotek Kimya Sanayi, İzmir/Türkiye'den temin edilmiştir.

Tablo 2. ÇDKNT'ün özellikleri

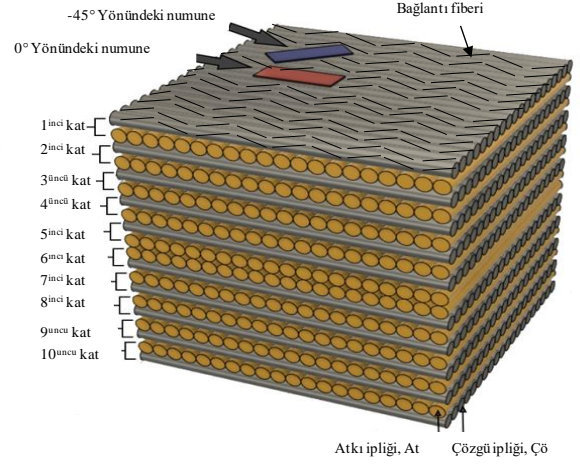
Parametre	Değer
Dış çap (nm)	10–20
İç çap (nm)	5–10
Uzunluk (mm)	10–30
Yüzey alanı (m ² /g)	>200
Renk	Siyah
Kül	Kütle<%1.5
Elektrik iletkenliği (S/cm)	>100
Yoğunluk (tap) (g/cm ³)	0.22
Yoğunluk (gerçek) (g/cm ³)	2.1

Tablo 3. ÇDKNT-COOH'un özellikleri

Parametre	Değer
COOH içeriği (ağ %)	2
Dış çap (nm)	10–20
İç çap (nm)	5–10
Uzunluk (mm)	10–30
Yüzey alanı (m ² /g)	>200
Renk	Siyah
Kül	Kütle<%1.5
Elektrik iletkenliği (S/cm)	>100
Yoğunluk (tap) (g/cm ³)	0.22
Yoğunluk (gerçek) (g/cm ³)	2.1

2.2 Üretim yöntemi

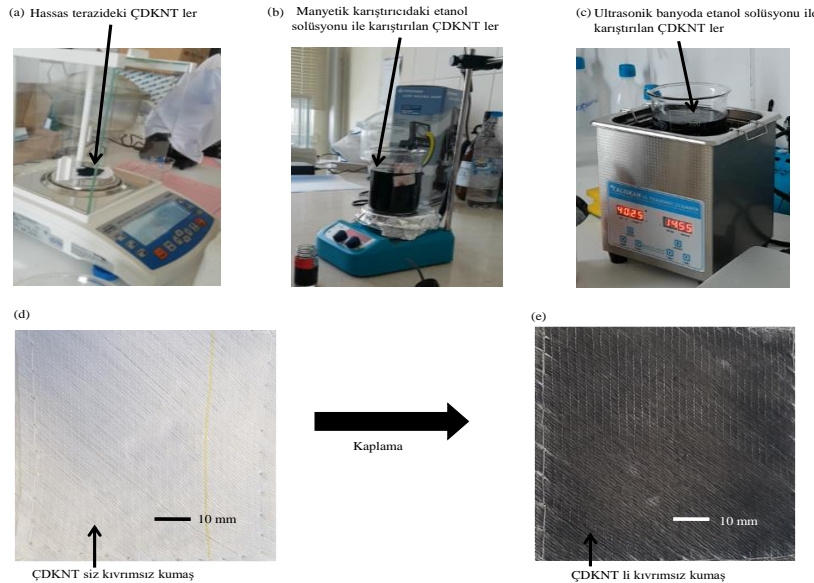
NCF'ler on katman halinde hazırlanmıştır (**Şekil 1**). İlk olarak, NCF'lerin on katmanının her iki yüzü hazırlanan etanol ve ÇDKNT çözeltisi ile kaplanmıştır (**Şekil 2**).



Şekil 1. Takviye kumaşının (NCF) on kat olarak serimi ve numunelerin gösterimi

ÇDKNT'lerin etanol içinde dağılmasının ilk aşaması manyetik karıştırıcı cihazıyla başlar. ÇDKNT'lerin etanol içerisinde dağılmasının ikinci aşaması, ultrasonik banyo kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte ÇDKNT'ler etanol içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır [48, 49].

ÇDKNT'lerin ağırlıkça yüzdeleri %0 (saf) ve %0.9'dır. Karbon nanotüpler 300 ml'lik bir etanol çözeltisi içerisinde manyetik karıştırıcı 15 dakikalık bir süre içerisinde karıştırılıp dağıtılmıştır. Daha sonra 15 dakikalık bir süre boyunca ultrasonik karıştırma işlemi yapılmıştır. Buradaki sıcaklık 35 °C'dir. Ortalama güç/frekans 35 kHz'dir.



Şekil 2. (a), (b), (c), (d) ve (e) ÇDKNT ile kaplanmış NCF kumaşının hazırlanma adımları

Daha sonra, ÇDKNT'lerle kaplanmış kumaşlar on katlı olarak, Şekil 1'de görülebileceği gibi simetrik bir istifleme dizisinde [0/90/0/90/0/90/0/90/0/90]s bir kalıba yerleştirilmiştir. Hibrit termoplastik kompozitler sıcak pres kalıplama yöntemiyle (MSE Technologies, Kocaeli, Türkiye) üretilmiştir. Kalıplama sıcaklığı ve basıncı 205°C ve 22 bardır. Üretilen kompozit panellerde, KNT'lerin ağırlık yüzdeleri ağırlıkça %0.9'dur. Tablo 4'te termoplastik kompozitlerin ağırlık ve hacim oranları ile kalınlıkları gösterilmektedir.

2.3 Karakterizasyon

Optik mikroskop (OM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, JSM-7001 F analitik alan emisyonlu SEM (Japonya) ve Leica DM 4500 OM cihazında (Almanya) elde edilmiştir.

Numuneler üzerinde mekanik karakterizasyon testleri olarak üç nokta eğilme testleri yapılmıştır. Ondokuz Mayıs

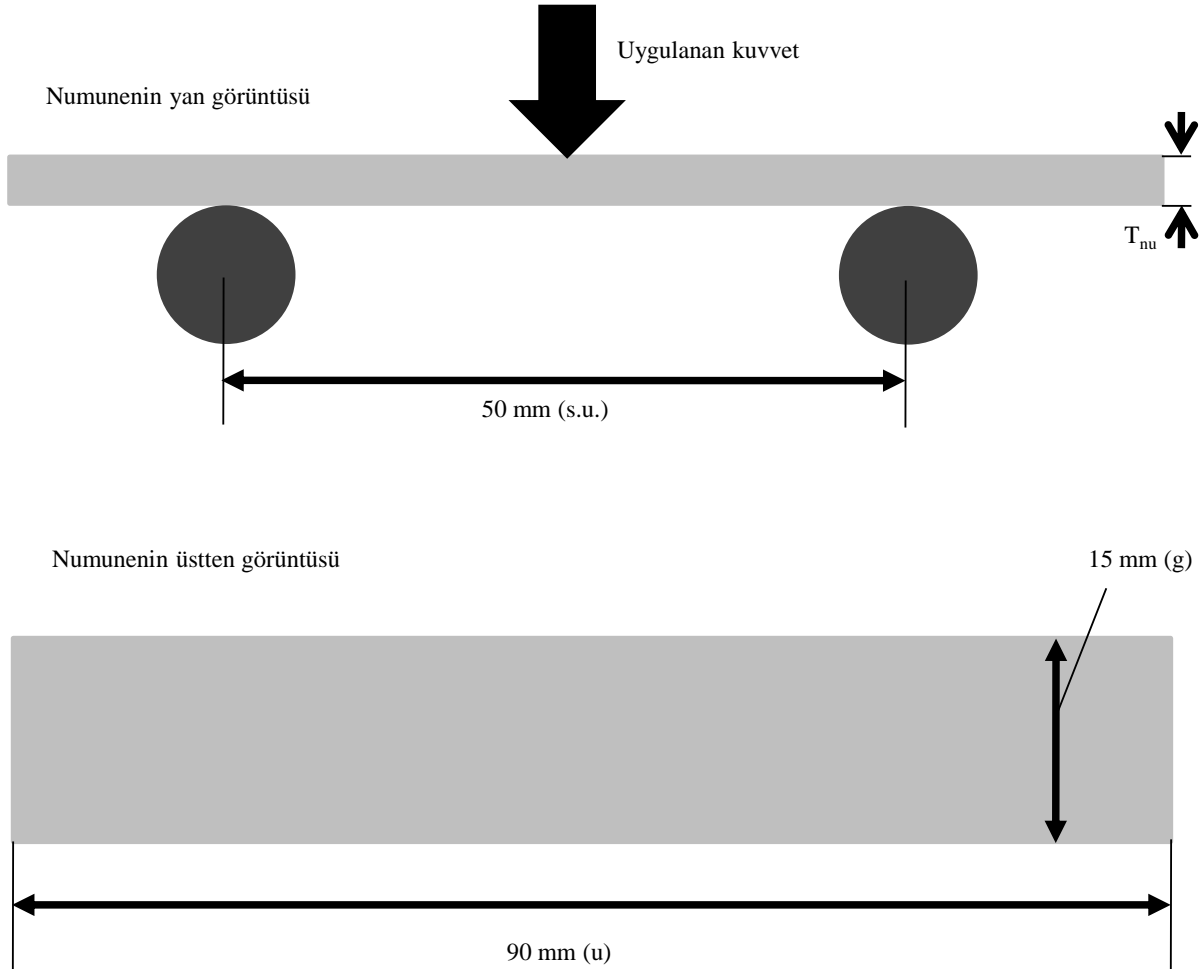
Üniversitesi (OMÜ) Merkez Laboratuvarı'nda (KITAM) üç nokta eğilme testlerinin gerçekleştirilmesinde eğilme test aparatlı INSTRON 5982 100KN (ABD) kullanılmıştır. Eğilme testlerinde doğrusal yer değiştirme hızı 1 mm/dak'dır. Şekil 3'te üç nokta eğilme testlerinde kullanılan numunelerin üst ve yan görünüşleri gösterilmektedir.

Numunelerin hazırlanmasında ASTM-D790-03 standartları kullanılmıştır. Hazırlanan numunelerin boyutları 90 mm uzunluk (u), 15 mm genişlik (g) ve 3 mm kalınlıktadır (T_{nu}). Numunelerin span uzunlukları (s.u.) yaklaşık 50 mm olarak ayarlanmıştır.

Üç nokta eğilme testlerinde tüm kompozit panel tipleri için 0° ve -45° yönlerinde test numuneleri elde edilmiştir. Her çeşit plakadan üçer adet numuneye eğilme testi uygulanmıştır. KNT'lerin ağırlık yüzdeleri ağırlıkça %0,9 seçilmesinin nedeni önceki araştırmalardan [36] %0,9 oranının diğer oranlara göre termoplastik kompozit malzemelerde ideal katkı oranı olduğu içindir.

Tablo 4. Kompozitlerin ağırlık ve hacim oranları

ÇDKNT'lerin ağırlık oranı (ÇDKNT %ağ)	Cam fiberlerin ağırlık oranı (GF %ağ)	Cam fiberlerin hacim oranı (GF %hac)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kalınlık (mm)
0.0	63.38	44.47	1.824	3.42
0.9	59.86	42.00	1.824	3.64
0.9-COOH	63.85	45.64	1.858	3.42



Şekil 3. Üç nokta eğilme testleri için numunenin geometrisi

3 Bulgular ve tartışma

3.1 KNT ilaveli elyafların yüzey özellikleri

KNT'lerin kumaş yüzeyine kaplanmasından sonra PET-Cam elyafların yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri Şekil 4a'dan 4c'ye kadar gösterilmektedir. Şekil 4a, KNT kaplanmasından sonra bir GF'nin SEM görüntüsünü göstermiştir. GF yüzeyinin homojen KNT tabakası ile kaplandığı görülmüştür. KNT kaplı GF'nin yüksek büyütme SEM görüntüsü, Şekil 4b'de gösterilmektedir. GF üzerindeki KNT çoğunlukla homojen bir şekilde dağılmıştır (Şekil 4b ve 4c). Ek olarak, yüzeyde bazı yerlerde KNT'lerin bir araya geldiği ve topaklanmaları Şekil 4c'de gösterilmiştir. Şekil 4a-c'de gösterildiği gibi homojen bir şekilde dağıtılmış

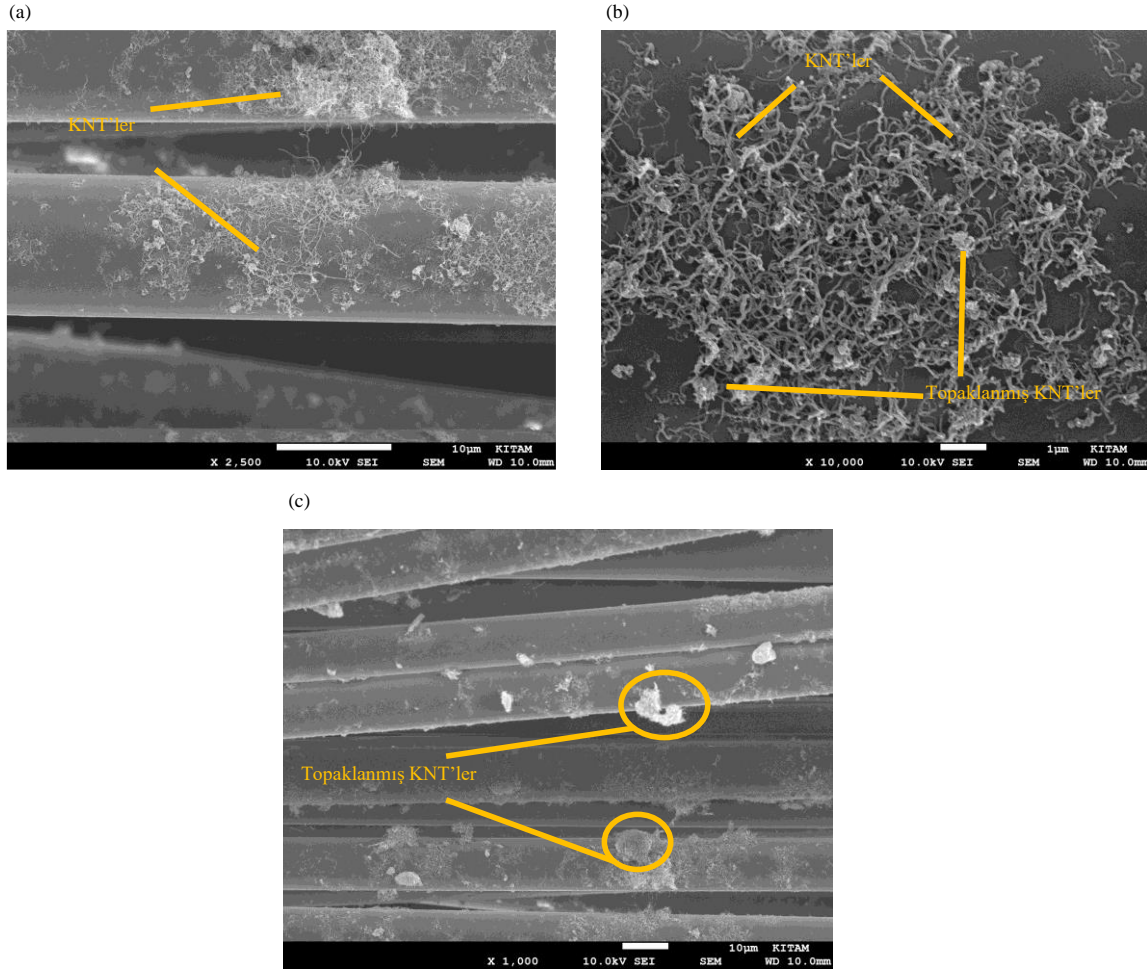
KNT'ler, fiber-matris arasında iyi bir arayüzey bağı ile KNT köprülemesi ve çekilmesi dahil olmak üzere ek toklaşma mekanizmaları meydana gelmesinde önemli bir rol oynamıştır [50].

3.2 Üç nokta eğilme testi sonuçları

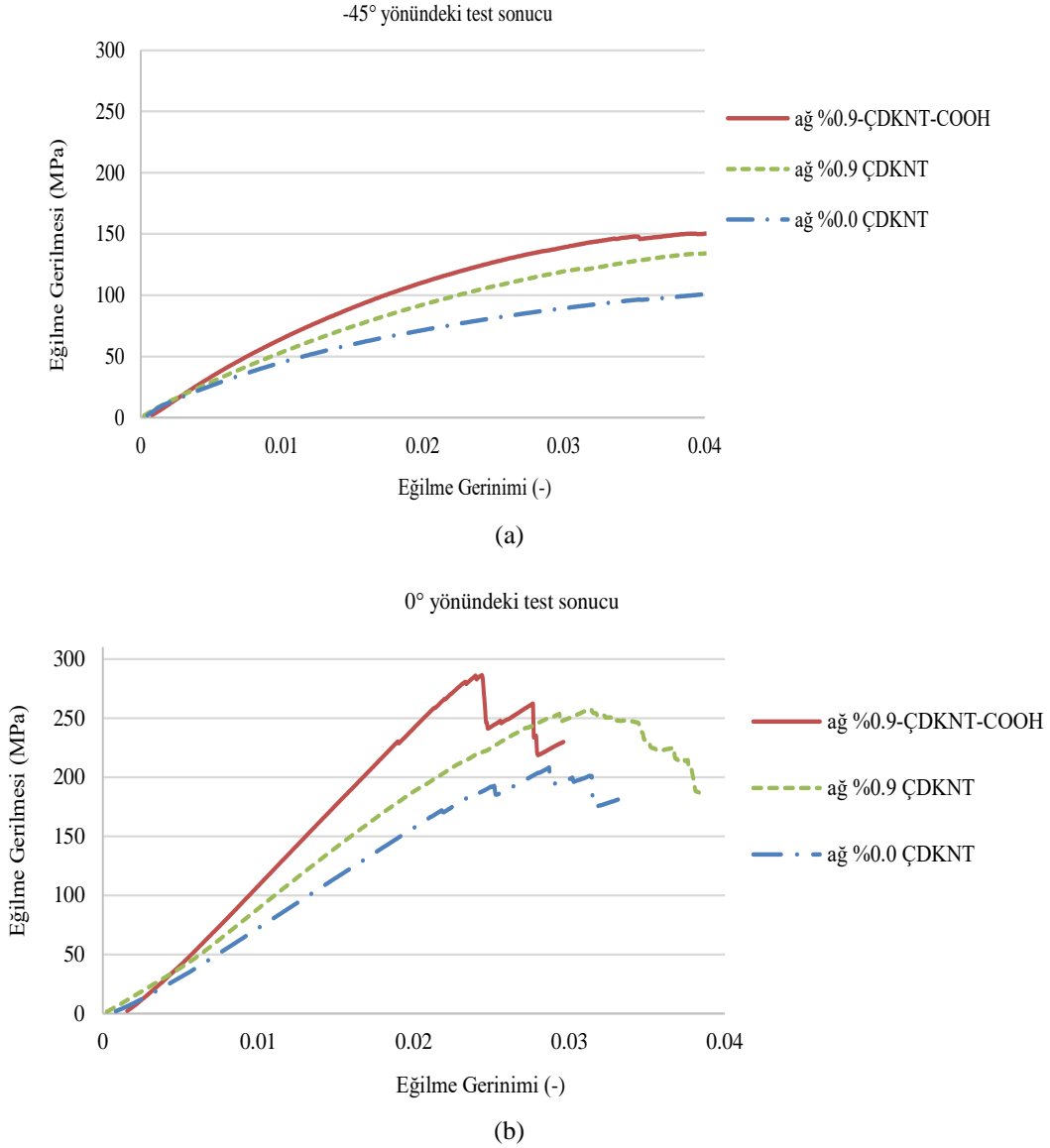
Kompozitlerin eğilme gerilimi, eğilme kuvveti altında deformasyona direnme yeteneği olarak tanımlanabilir. Şekil 5a ve b, üç noktalı eğilme testinden elde edilen gerilim-

gerinim eğrilerini göstermektedir. Şekil 5a ve b'de, -45° ve 0° yönlerinde modifiye karbon nanotüplere (ağırlıkça %0.9 ÇDKNTs-COOH) sahip numuneler diğer numunelere göre en yüksek eğilme gerilimine sahipken, ağırlıkça %0.0 ÇDKNT'lere sahip numuneler en düşük eğilme gerilimi göstermiştir. Şekil 6'da numunelerin eğilme modülü ve mukavemetinin sonuçlarını göstermektedir. Bu değerler ortalama değerlerdir.

Kompozitlerin eğilme modülü ve mukavemeti ÇDKNT'lerin eklenmesiyle geliştirilmiştir. Numunelerin yönü ne olursa olsun, modifiye ÇDKNT'ler diğer numuneler arasında en yüksek eğilme modülüne ve mukavemete sahip olmuştur. Ağırlıkça %0.9 ÇDKNTs-COOH içeren 0° yönündeki numuneler en yüksek eğilme modülü ve mukavemet değerlerine (sırasıyla 11.2 GPa ve 287.8 MPa) sahiptir. Ağırlıkça %0.9 ÇDKNT-COOH içeren numunelerin eğilme modülü ve mukavemeti, 0° yönünde ağırlıkça %0.0 ÇDKNT'lere (7.06 GPa ve 251.6 MPa) kıyasla %58.6 ve %14.4 daha yüksek eğilme modülü ve mukavemet göstermiştir. Ağırlıkça %0.9 ÇDKNT-COOH içeren numunelerin eğilme modülü ve mukavemeti -45° yönünde (7.1 GPa ve 142.7 MPa), ağırlıkça %0.0 ÇDKNT'lere (5.7 GPa ve 119 MPa) kıyasla %24.6 ve %19.9 daha yüksek eğilme modülü ve mukavemet sergilemiştir.



Şekil 4. (a), (b) ve (c) KNT ile kaplanmış PET-Cam elyafların yüzey morfolojilerinin SEM görüntüleri



Şekil 5. (a) Üç noktalı eğilme testinden elde edilen gerilim-gerinim eğrileri; (a) -45° yönündeki test sonucu, (b) 0° yönündeki test sonucu

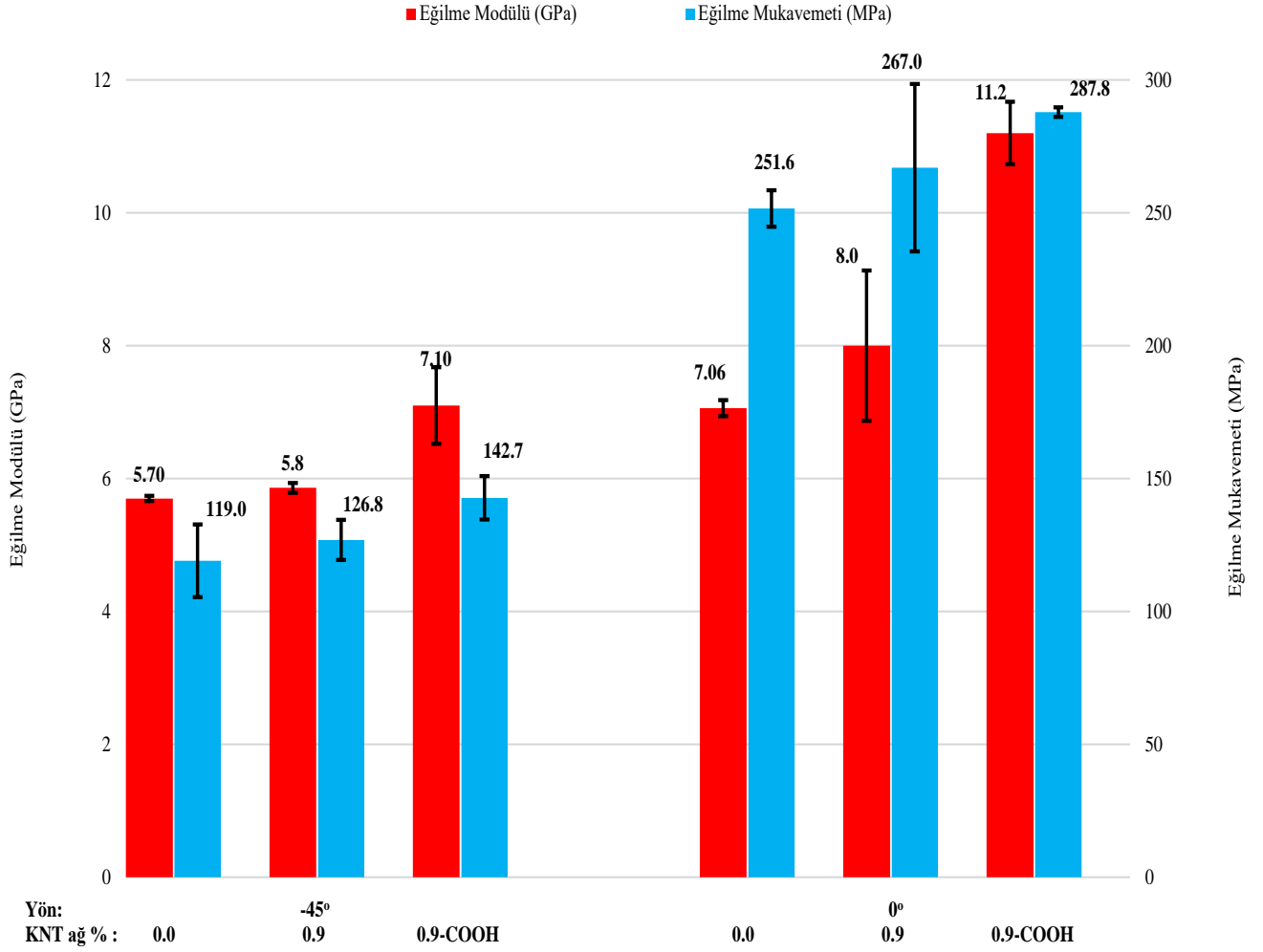
Hem 0° hem de -45° yönlerinde ÇDKNT'ler içeren kompozitlerde, eğilme modülü ve mukavemeti açısından ikinci en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Eğilme testlerinin en düşük sonuçları ise ÇDKNT içermeyen numunelerden (ağırlıkça %0,0 ÇDKNT) elde edilmiştir. ÇDKNT'lere eklenen numuneler için geliştirilmiş eğilme özelliklerinin elde edilmesinin olası nedeni, kompozit malzemede ÇDKNT'lerin yarattığı fiber ve matris arasındaki sinerjiler ve arayüzey bağının iyileşmesidir.

0° yönünde ÇDKNT içermeyen kompozitler, -45° yönündeki (5.7 GPa ve 119 MPa) ile karşılaştırıldığında daha yüksek eğilme modülüne ve mukavemete (7.06 GPa ve 251.6 MPa) sahiptir. ÇDKNT içermeyen numunelerin 0° yönünde eğilme modülü ve mukavemetindeki iyileşme, -45° yönüne kıyasla %23.8 ve %111.4 olmuştur.

Uygulanan yüklere karşı takviye liflerinin bir kısmı dik bir kısmı ise paraleldir (Şekil 1, 0° yönü). Takviye liflerinin

eğilme yüklerine karşı dik yönelimi nedeniyle 0° yönündeki numuneler uygulanan eğilme kuvvetlerine karşı -45°'ye kıyasla daha iyi direnç göstermiştir. Ve numunelerin 0° yönündeki eğilme özelliklerinin -45° yönüne göre daha yüksek olmasıyla sonuçlanmıştır [36].

Çalışmamızdan elde edilen eğilme testi sonuçları literatürle uyum içerisindedir. Örnek vermek gerekirse Demircan vd. yaptığı bir çalışmada ÇDKNT'nin kısa cam fiber takviyeli PA66 matrisli termoplastik kompozitin eğilme mukavemeti ve modülüsünü %1 ve %12 oranlarında iyileştirdiği gözlemlenmiştir [44]. Akil vd. yaptığı başka bir çalışmada KNT'nin cam kumaş yüzeyine kaplanmasıyla üretilen termoset kompozitlerin kopma tokluğunun KNT'sizlere göre %34 oranında arttığı görülmüştür [46]. Zhao vd. yaptığı çalışmada ÇDKNT içeren cam elyaf takviyeli PPS matrisli termoplastik kompozitlerin kopma tokluğu %23 ve %25 oranlarında arttığı görülmüştür [45].



Şekil 6. Numunelerin eğilme modülü ve mukavemetinin sonuçları

3.3 Kompozitlerin kırılma görünümüne ilişkin sonuçlar

Şekil 7a ve 7b 0° yönünde eğilme testi yapılan numunelerden alınan optik mikroskobun kırılma görüntülerini göstermektedir. Kompozit numunelerin hasar modları, numunelerin çekme ve basma taraflarındaki fiber kırılmaları, matris çatlakları, delaminasyonlar ve enine çatlaklardır.

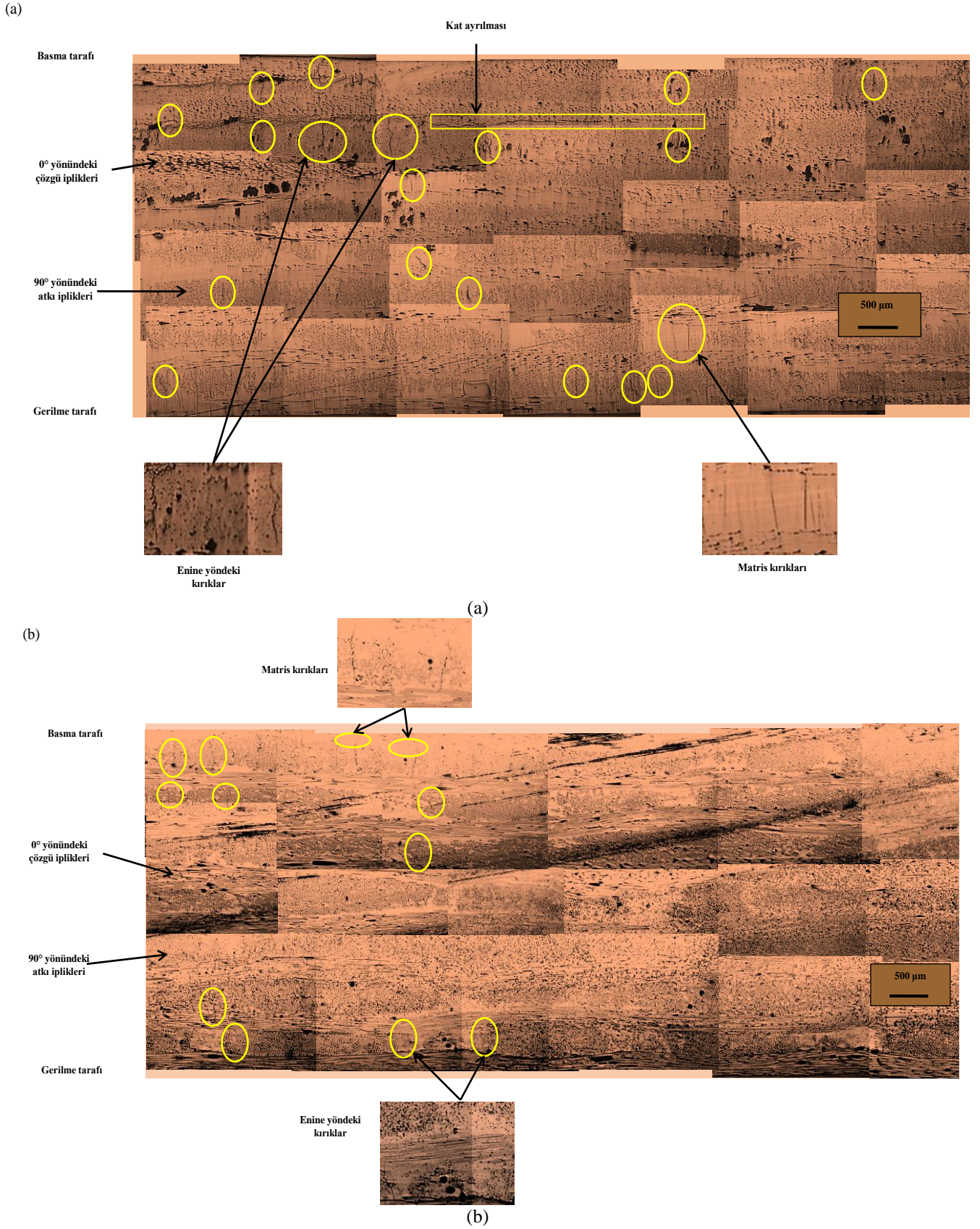
Şekil 7a eğilme kuvveti altında kırılmadan sonra kompozit numunenin (ağırlıkça %0,0 ÇDKNT'ler) kesitini göstermektedir. Şekil 7a'daki kırılma analizinde delaminasyonlar ve çok sayıda enine çatlak gözlenmiştir.

Şekil 7b ağırlıkça %0,9 ÇDKNT içeren kompozit numunenin kesitini göstermektedir. Şekil 7b'deki kırılma analizinde delaminasyonlar gözlenmemiştir. Ağırlıkça %0,9 ÇDKNT örneğinde delaminasyonun olmaması ve daha az sayıda çatlak olması, kumaş yüzeyinin ÇDKNT çözeltisi ile kaplanması nedeniyle PET matrisi ve GF'ler arasında iyi bir arayüzey bağı olduğunu göstermiştir. Kırılmış numunelere ilişkin sonuçlarımız karbon kumaş ve grafen takviyeli yüksek performanslı epoksi matrisli kompozitlerin üretimini

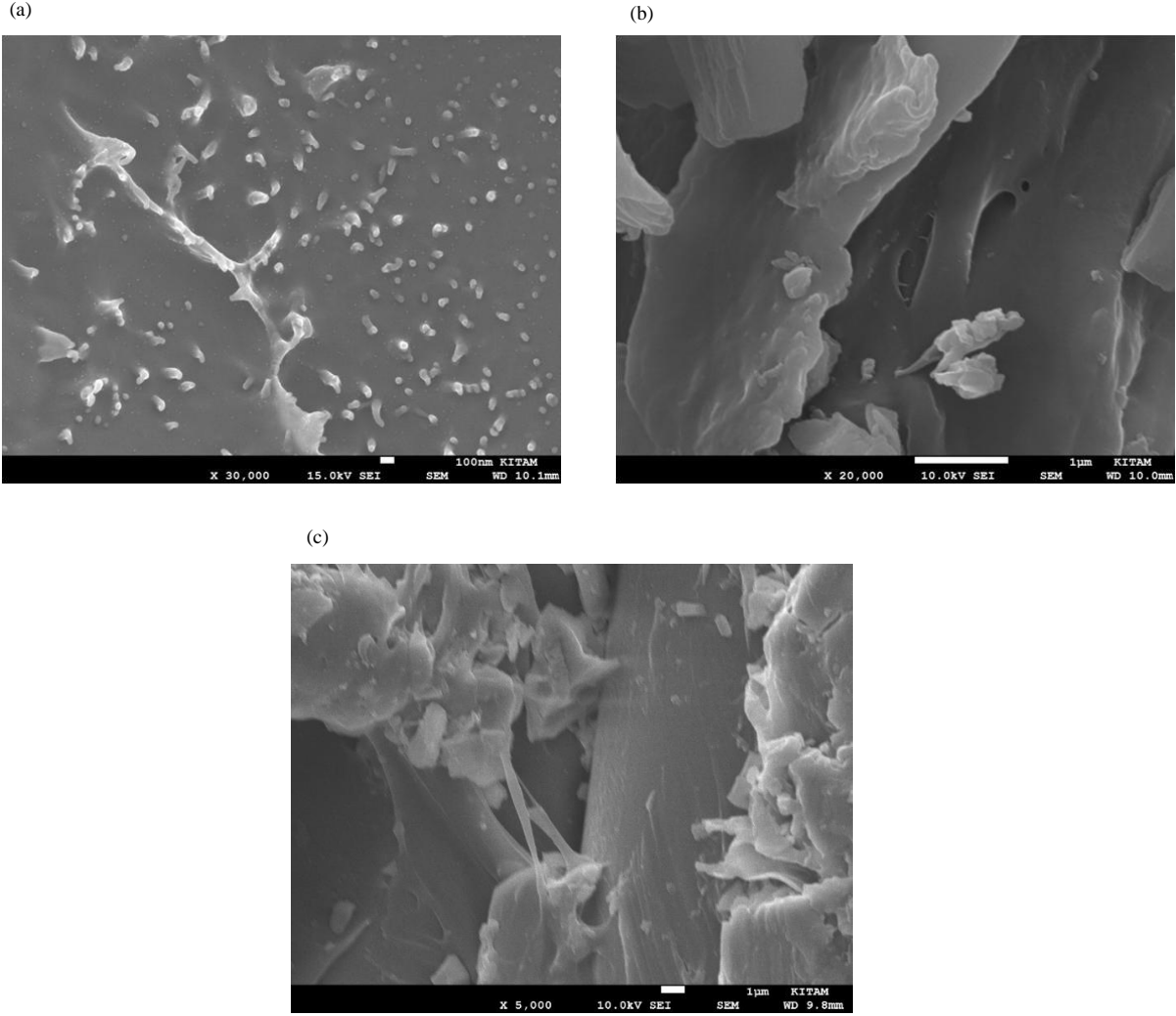
araştıran Zanjani vd. [51] sonuçlarıyla iyi bir uyum içerisindedir. Her iki çalışmada da nano malzemelerle takviye kumaş yüzeyi kaplanmış kompozit malzemelerin mekanik özellikleri saf kompozitlere göre daha yüksek çıkmıştır.

Şekil 8a, b ve c eğilme testinden elde edilen ağırlıkça %0,9 ÇDKNT'lerle test edilen numunelerin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 8a, KNT'lerin kırılmış numune üzerindeki homojen dağılımını göstermektedir. GF fiber ile polimer matris arasındaki KNT'ler Şekil 8b ve 8c'de gösterilmiştir. KNT'lerle modifiye edilmiş lamine kompozitlerde fiber köprüleme, KNT'lerin çekilmesi ve çatlak dallanması gibi çeşitli toklaşma mekanizmalarının aynı anda kırılma mukavemetine katkıda bulunduğu inanılmaktadır [36].

Cam elyafı ile PET matrisi arasındaki arayüzey bağının, ÇDKNT'lerin elyafların yüzeyine kaplanmasıyla geliştirilebileceği görülebilmektedir. Bunun sonucunda KNT'ler eklenmiş termoplastik kompozitlerin, KNT'sizlere kıyasla daha yüksek mekanik özellikler göstermesi sağlanmıştır.



Şekil 7. (a) 0° yönünde eğilme testi yapılan numunelerden alınan optik mikroskobun kırılma görüntüleri; (a) KNT'siz, (b) %0.9 oranında KNT'li



Şekil 8. (a), (b) ve (c) eğilme testinden elde edilen ağırlıkça %0,9 ÇDKNT'lere sahip numunelerin SEM görüntüleri

4 Sonuçlar

Bu çalışmada ÇDKNT'lerle kaplanmış NCF kumaşlar on katlı olarak sıcak pres makinasında termoplastik kompozit elde etmek amacıyla üretilmiştir. 0° ve -45° yönlerinde hazırlanmış test numunelerine üç nokta eğilme testleri yapılmıştır. Çalışmamız, PET/Cam elyaf karışım elyaflara sahip termoplastik kompozitlerin üç noktalı eğilme özelliklerinin, kumaş katmanlarının arayüzüne ÇDKNT'lerin eklenmesiyle artırılabilceğini ortaya çıkarmıştır. ÇDKNT-COOH içeren numuneler, diğer numuneler arasında eğilme modülü ve eğilme mukavemeti yönünden en iyi sonuçları göstermiştir.

Deneysel sonuçlar, ağırlıkça %0.9 ÇDKNT-COOH içeren numunelerin, 0° yönünde ÇDKNT içermeyen numunelerle karşılaştırıldığında yaklaşık %58.6 eğilme modülü ve %14.4 eğilme mukavemeti artışıyla en yüksek eğilme değerleri göstermiştir. Gelecekteki çalışmamız, kıvrımsız kumaşlarla takviye edilmiş termoplastik kompozitlerin tabakalar arası kayma mukavemeti özelliklerinin araştırılması olacaktır.

Teşekkür

Bu araştırma Ondokuz Mayıs Üniversitesi araştırma fonu tarafından desteklenmiştir (PYO.MUH.1901.16.001 ve PYO.MUH.1901.18.008).

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): % 12

Kaynaklar

- [1] S. Hasan, A review on nanoparticles: their synthesis and types. Research Journal of Recent Sciences, 4, 1-3, 2015.
- [2] P. M. Ajayan, L. S. Schadler and P. V. Braun, Nanocomposite science and technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2003, <https://doi.org/10.1002/3527602127>.
- [3] A. Grujić, N. Talijan, D. B. Stojanović, J. S. Trosic, Z. Burzic, L. Balanovic, R. Aleksić, Mechanical and magnetic properties of composite materials with polymer matrix. Journal of Mining and Metallurgy,

- Section B: Metallurgy, 46(1), 25–32, 2010. <https://doi.org/10.2298/JMMB1001025G>.
- [4] A. M. K. Esawi and M. M. Farag, Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges. *Materials & Design*, 28(9), 2394–2401, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.09.022>.
- [5] S. Iijima and T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430), 603–605, 1993. <https://doi.org/10.1038/363603a0>.
- [6] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56–58, 1991. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [7] D. Rosato, *Plastics Engineered Product Design*, 1–568, Elsevier, 2003, <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-416-9.X5000-5>.
- [8] J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu and M. Ye, The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 67, (15–16), 3041–3050, 2007. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2007.04.025>.
- [9] M. M. Shokrieh and R. Rafiee, Investigation of nanotube length effect on the reinforcement efficiency in carbon nanotube based composites. *Composite Structures*, 92(10), 2415–2420, 2010. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSTRUCT.2010.02.018>.
- [10] J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang and J. R. Youn, Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. *Carbon*, 44(10), 1898–1905, 2006. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2006.02.026>.
- [11] S. U. S. Choi, Nanofluids: from vision to reality through research. *Journal of Heat and Mass Transfer* 131(3), 1-9, 2009. <https://doi.org/10.1115/1.3056479>.
- [12] M. Biron, *Thermoplastics and Thermoplastic Composites: Technical Information for Plastics Users*, Elsevier, 1–874, 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-478-7.X5001-6>.
- [13] S. Mazumdar, *Composites Manufacturing : Materials, Product, and Process Engineering*, Composites Manufacturing, CRC Press, Boca Raton, 2001, <https://doi.org/10.1201/9781420041989>.
- [14] S. Rana and R. Figueiro, *Advanced composites in aerospace engineering*, *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*, Woodhead Publishing, 1–15, 2016, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100037-3.00001-8>.
- [15] G. D. Goh, V. Dikshit, A. P. Nagalingam, G. L. Goh, S. Agarwala, S. L. Sing and W. Y. Yeong, Characterization of mechanical properties and fracture mode of additively manufactured carbon fiber and glass fiber reinforced thermoplastics. *Materials & Design*, 137, 79–89, 2018. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2017.10.021>.
- [16] J. Li-Na, Study on preparation process and properties of polyethylene terephthalate (PET). *Applied Mechanics and Materials*, 312, 406–410, 2013. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMM.312.406>.
- [17] N. E. Zander, M. Gillan, and R. H. Lambeth, Recycled polyethylene terephthalate as a new FFF feedstock material. *Additive Manufacturing*, 21, 174–182, 2018. <https://doi.org/10.1016/J.ADDMA.2018.03.007>.
- [18] T. Gómez-del Río, P. Poza, J. Rodríguez, M. C. García-Gutiérrez, J. J. Hernández and T. A. Ezquerro, Influence of single-walled carbon nanotubes on the effective elastic constants of poly(ethylene terephthalate). *Composites Science and Technology*, 70(2) 284–290, 2010. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2009.10.019>.
- [19] D.W. Krevelen, K. Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2009.
- [20] C. Vasile, M. Pascu, and Practical guide to polyethylene, Rapra Technology Limited, 176, 2005.
- [21] O. Demircan, T. Kosui, S. Ashibe and A. Nakai, Effect of stitch and biaxial yarn types on tensile, bending, and impact properties of biaxial weft-knitted composites. *Advanced Composite Materials*, 23(3), 239–260, 2014. <https://doi.org/10.1080/09243046.2013.851062>.
- [22] K. Bilisik, N. S. Karaduman and N. E. Bilisik, Fiber architectures for composite applications, In book: *Fibrous and Textile Materials for Composite Applications*, Springer Science+Business Media Singapore, 75–134, 2016, https://doi.org/10.1007/978-981-10-0234-2_3.
- [23] K. Bilisik, G. Erdogan and E. Sapanci, Flexural behavior of 3D para-aramid/phenolic/nano (MWCNT) composites. *RSC Advances*, 8(13), 7213–7224, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7RA13437A>.
- [24] K. Bilisik, N. Karaduman, G. Erdogan, E. Sapanci and S. Gungor, In-plane shear of nanoprepreg/nanostitched three-dimensional carbon/epoxy multiwalled carbon nanotubes composites. *Journal of Composite Materials*, 53(24), 3413–3431, 2019. <https://doi.org/10.1177/0021998319841671>.
- [25] H. Hamada, K. Sugimoto, A. Nakai, N. Takeda, S. Gotoh and T. Ishida, Mechanical properties of knitted fabric composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 19(5), 364–376, 2000. <http://dx.doi.org/10.1177/073168440001900502>.
- [26] J. B. Khan, A. C. Smith, P. M. Tuohy, M. Gresil, C. Soutis and A. Lambourne, Experimental electrical characterisation of carbon fibre composites for use in future aircraft applications. *IET Science, Measurement & Technology*, 13(8), 1131–1138, 2019. <https://doi.org/10.1049/IET-SMT.2018.5601>.
- [27] N. Wiegand and E. Mäder, Commingled yarn spinning for thermoplastic/glass fiber composites. *Fibers*, 5(3), 26, 2017. <https://doi.org/10.3390/FIB5030026>.
- [28] Ö. Demircan, S. Ashibe, T. Kosui and A. Nakai, Effect of various knitting techniques on mechanical properties of biaxial weft-knitted thermoplastic composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28(6),

- 896–910, 2014.
<https://doi.org/10.1177/0892705713519121>.
- [29] N. Svensson, R. Shishoo and M. Gilchrist, Manufacturing of thermoplastic composites from commingled yarns-A Review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 11(1), 22–56, 1998. <https://doi.org/10.1177/089270579801100102>.
- [30] K. Friedrich, Commingled yarns and their use for composites, *Polymer Science and Technology Series book series (POLS, volume 2)*, 81–89, 1999, https://doi.org/10.1007/978-94-011-4421-6_12.
- [31] S. Fakirov, Nano- and microfibrillar single-polymer composites: A Review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(1), 9–32, 2013. <https://doi.org/10.1002/MAME.201200226>.
- [32] S. H. Jin, Y. Bin Park and K. H. Yoon, Rheological and mechanical properties of surface modified multi-walled carbon nanotube-filled PET composite. *Composites Science and Technology*, 67(15–16), 3434–3441, 2007. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2007.03.013>.
- [33] B. W. Ahn, Y. S. Chi and T. J. Kang, Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube/poly(ethylene terephthalate) nanoweb. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(6), 4055–4063, 2008. <https://doi.org/10.1002/APP.28968>.
- [34] L. Long, W. Shanyuan and Y. Jianyong, *Nisclair-Csir*, 27(3), 287, 2002.
- [35] Z. Shen, S. Bateman, D. Y. Wu, P. McMahan, M. Dell’Olio and J. Gotama, The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 69(2), 239–244, 2009. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2008.10.017>.
- [36] O. Demircan, A. Al-darkazali, Inanç and V. Eskizeybek, Investigation of the effect of CNTs on the mechanical properties of LPET/glass fiber thermoplastic composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 33(12), 1652–1673, 2019. <https://doi.org/10.1177/0892705719833105>.
- [37] N. M. Zulfli, A. A. Bakar and W. S. Chow, Mechanical and water absorption behaviors of carbon nanotube reinforced epoxy/glass fiber laminates. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 32(22), 1715–1721, 2013. <https://doi.org/10.1177/0731684413501926>.
- [38] E. Mäder, J. Rausch and N. Schmidt, Commingled yarns – Processing aspects and tailored surfaces of polypropylene/glass composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(4), 612–623, 2008. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESA.2007.07.011>.
- [39] L. Zeng, X. Liu, X. Chen and C. Soutis, Surface modification of aramid fibres with graphene oxide for interface improvement in composites. *Applied Composite Materials*, 25(4), 843–852, 2018. <https://doi.org/10.1007/S10443-018-9718-9>.
- [40] M. A. Tarawneh, S. Hj. Ahmad, S. Y. Yahya, R. Rasid and S. Y. E. Noum, Mechanical properties of thermoplastic natural rubber reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30(4), 363–368, 2011. <https://doi.org/10.1177/0731684410397407>.
- [41] X. Zhang, P. Wang, H. Neo, G. Lim, A.A. Malcolm, E. H. Yang and J Yang, Design of glass fiber reinforced plastics modified with CNT and pre-stretching fabric for potential sports instruments. *Materials and Design*, 92, 621–631, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.051>.
- [42] A. K. Singh, R. Bedi, Effect of graphene nanoplatelets on fatigue performance of glass fiber reinforced composite materials based on recycled polyethylene terephthalate. *Composites Communications*, 40, 101595, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2023.101595>.
- [43] B. Y. Zhang, L. Xu, Z. X. Guo, J. Yu, S. Nagai, Effects of glass fiber on the properties of polyoxymethylene/thermoplastic polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer Composites*, 1319-1326, 2017. <https://doi.org/10.1002/pc>.
- [44] O. Demircan, F. B. Uzunoglu, N. R. Ansaroudi. Influence of multi-walled carbon nanotubes on tensile and flexural properties of polyamide 66/short glass fiber composites. *Research on Engineering Structures and Materials*, 8(4), 659-674, 2022. <http://dx.doi.org/10.17515/resm2022.443ma0607>.
- [45] T. Zhang, J. Chen, K. Wang, Y. Zhao. Improved interlaminar crack resistance of glass fiber/poly (phenylene sulfide) thermoplastic composites modified with multiwalled carbon nanotubes. *Polymer Composites*, 40, 4186–4195, 2019. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.25279>.
- [46] F. N. A. M. Sabri, M. R. Zakaria, H. M. Akil, M. S. Z. Abidin, A. A. Rahman and M. F. Omar. Interlaminar fracture toughness properties of hybrid glass fiber-reinforced composite interlayered with carbon nanotube using electrospray deposition. *Nanotechnology Reviews*, 10, 1766–1775, 2021. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2021-0103>.
- [47] S. S. Bedi, V. Mallesha, V. M. V. Mahesh and S. A. Ponnusami, Investigation of low-percentage graphene reinforcement on the mechanical behaviour of additively manufactured polyethylene terephthalate glycol composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 37(3), 910–930, 2024. <https://doi.org/10.1177/08927057231188025>.
- [48] L. Vaisman, H. D. Wagner and G. Marom, The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128-130, 37-46, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.007>.
- [49] J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang and F. Lockwood, Dispersion of carbon nanotubes in liquids. *Journal of*

- Dispersion Science and Technology, 24(1),1-41, 2003. [https://doi.org/ 10.1081=DIS-120017941](https://doi.org/10.1081=DIS-120017941).
- [50] A. Godara, L. Mezzo, F. Luizi, A. Warriar, S. V. Lomov, A. W. Van Vuure and I. Verpoest, Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites. *Carbon*, 47(12), 2914–2923, 2009. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2009.06.039>.
- [51] J. S. M. Zanjani, B. S. Okan, Y. Z. Menciloglu and M. Yildiz, Nano-engineered design and manufacturing of high-performance epoxy matrix composites with carbon fiber/selectively integrated graphene as multi-scale reinforcements. *RSC Advances*, 6(12), 9495–9506, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5RA23665G>.

