



**KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN TERMOSET POLİMER MATRİSLİ
KOMPOZİTLER GELİŞTİRİLMESİ**

Nour JOBRAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2024

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına 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 beyan ederim.

Nour JOBRAN

25/06/2024

KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN TERMOSET POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİTLER GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Nour JOBRAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2024

ÖZET

Savunma ve havacılık sanayiinin gelişimi ile uçakların yeni özellikler kazanmasına yönelik çalışmalar önem kazanmaktadır. Hava araçlarında darbe kaynaklı veya kullanıma bağlı olarak gözle görünmeyen yapısal düzeyde mikro çatlaklar oluşmaktadır. Bu çatlaklar büyüyerek malzemenin performansını düşürmekte ve hizmet süresini azaltmaktadır. Uçak gövdelerinde kullanılan karbon kumaşla takviyeli polimer kompozitlerin darbe hasarı aldığı anda oluşan çatlakların boyutunun ve derinliğinin büyümesini engellemek ve hizmet süresini uzatmak amacıyla, malzemelere kendi kendini onarma özelliği eklenmesi amaçlanmıştır. Düşük maliyet ve yüksek verimle hızlı biçimde kendi kendini onarmasını sağlayacak polimerleşme reaksiyonunu hızlandıracak katalizörün geliştirilmesi ve iyileşme veriminin artırılması hedeflenmiştir. Bir çatlak oluştuğunda dışarıdan herhangi bir müdahaleye gerek duymadan çatlaklar hemen kendi kendini iyileştirecektir. Kendi kendini onaran sistemlerden, dışsal sistem kapsamında mikrokapsülleme yöntemi olan kapsül/dağılmış katalizör sistemi, diğer sistemlere göre oldukça avantajlı ve uzun ömürlü bir sistem olduğundan seçilmiştir. Co, Pd, Ni ve Ru bazlı 4 farklı kompleks katalizör, farklı oranlarda sentezlenmiş ve toplamda 9 adet organometalik katalizör elde edilmiştir. Bu katalizörlerin XRD karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Mikrokapsülleri sentezlemek için iyileştirici ajan olarak 5-Etiliden-2-Norbornen (ENB) seçilmiş ve hidrojel yöntemiyle sentezlenmiştir. TGA ve SEM analizleri yapılmıştır. Basit harmanlama yöntemiyle son polimerizasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiş, bütün sentezlenen katalizörler başarıyla polimerleşmiş ancak polimerleşme süreleri farklılık göstermiştir. Nikel bazlı katalizörler en hızlı şekilde 2-6 saat içerisinde polimerleşmeyi başarıyla gerçekleştirmiştir. Son olarak, sentezlenen mikrokapsüller ve katalizörler ile karbon takviyeli kompozit plakalar elle yatırma yöntemiyle 120 °C’de üretilmiş, plakalara zarar verilerek içlerindeki onarma olup olmadığı CT bilgisayarlı tomografi analiziyle incelenmiştir. Elde edilen plakalar, 16-20 saat içinde kendi kendini onarma yeteneğine sahip olduklarını göstermiştir.

Bilim Kodu : 91209

Anahtar Kelimeler : Dışsal kendi kendini onarma, Hidrojel mikrokapsülleme, Difosfinoaminli katalizörler, ROMP.

Sayfa Adedi : 93

Danışman : Prof. Dr. Fatma Çiğdem GÜLDÜR

DEVELOPMENT OF SELF-HEALING THERMOSET POLYMER MATRIX
COMPOSITES
(M. Sc. Thesis)

Nour JOBRAN

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2024

ABSTRACT

With the development of the defense and aerospace industry, studies on aircrafts developing new features are gaining importance. Invisible structural microcracks occur in aircrafts due to impact or use, resulting in the reduction of performance and service life. It is aimed to add self-healing properties to the materials in order to prevent the increasing in size and depth of the cracks that occur when the carbon fabric reinforced polymer composites used in aircraft fuselages receive impact damage and thus extend their service life. It is also aimed to develop a catalyst that will accelerate the polymerization reaction, which will enable rapid self-healing with low cost and high efficiency, and to increase the healing efficiency. When a crack occurs, the crack will immediately heal itself without the need for any external intervention. Among the self-healing systems, the capsule/dispersed catalyst system, which is a microencapsulation method within the scope of the external system, was chosen because it is a very advantageous and long-lasting system compared to other systems. Four different complex catalysts based on Co, Pd, Ni and Ru were synthesized in different ratios and a total of nine organometallic catalysts were obtained. XRD characterization studies of these catalysts were carried out. To synthesize microcapsules, 5-Ethylidene-2-Norbornene (ENB) was selected as the healing agent and synthesized by the hydrogel method. Since ENB is a thermoset monomer, it closes the cracks formed as a result of the polymerization reaction with the synthesized catalyst. TGA and SEM analyzes were performed. Final polymerization reactions were carried out with the simple blending method, all synthesized catalysts polymerized successfully, but polymerization times varied. Nickel-based catalysts successfully achieved polymerization in the fastest way possible, within 2-6 hours. Finally, carbon-reinforced composite plates with synthesized microcapsules and catalysts were produced by hand lay-up method at 120 °C, then the plates were damaged, and the internal healing were examined by computed tomography (CT). The resulting plates showed that they were capable of self-healing within 16-20 hours.

Science Code : 91209

Key Words : Extrinsic self-healing, Hydrogel microencapsulation,
Diphosphinoamine catalysts, ROMP.

Page Number : 93

Supervisor : Prof. Dr. Fatma Çiğdem GÜLDÜR

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışması, tamamlanması için çeşitli şekillerde destek veren birçok kişiye minnettarlığımı ifade etmek isterim.

İlk olarak, tez çalışmamın başarıyla tamamlanması için her adımda yanımda olan ve yönlendirmesinde büyük katkı sağlayan danışmanım Sayın Prof. Dr. Fatma Çiğdem GÜLDÜR'e derin teşekkürlerimi sunarım. Sabrı, bilgeliği ve destekleri olmadan bu çalışmayı tamamlamak mümkün olmazdı. Kendisine olan minnettarlığımı ifade etmek için kelimeler yetersiz kalır.

Ayrıca, her konuda yardımcı olan ve değerli öneri ve deneyimlerini esirgemeyen değerli hocalarım Öğr. Gör. Dr. Silver GÜNEŞ'e, Dr. Öğr. Üyesi CEREN OKTAR'a ve bu çalışmada yardım eden herkese derin teşekkürlerimi sunarım.

Sadece yüksek lisans çalışmalarımda değil, her daim yanımda olan, ne koşulda olursa olsun destiğini hiç esirgemeyen ve her zaman en iyisini benim için yapan sevgili eşim Dt.Abdulrezzak HEKİMOĞLU'ya sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez sürecimde beni motive eden, cesaretlendiren ve her zaman bana inanan kıymetli babam Dr.Hatem Gibran'a, gösterdiği sonsuz sevgisi, desteği ve fedakarlığı hiç esirgemediği sevgili annem Lina ALKAWAS'a ve beni destekleyen ve başarıya ulaşmamı sağlayan canım abim ve kardeşlerim Odai, Amr ve Teyim'e Teşekkürlerimi borç bilirim. Ayrıca, her zaman yanımda olan bütün arkadaşlarıma içimden teşekkür ederim.

Tez çalışmaları TUSAŞ-BAP projesi kapsamında 2021-BAP-22 kodlu proje olarak yürütüldüğü ve desteklendiği için Türk Havacılık ve Uzay Sanayii şirketine teşekkür ederim.

Tez çalışmaları ADEP (Araştırma Üniversiteleri Destek Programı) projesi kapsamında FGA-2024-9135 kodlu proje olarak desteklendiği için Gazi üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERLER MATRİSLİ KOMPOZİTLER.....	5
2.1. Polimerler	5
2.2. Polimer Matrisli Kompozitler.....	7
2.3. Havacılık Alanında Polimer Matrisli Kompozitlerin Kullanımı	10
3. KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİT SİSTEMLERİ.....	13
3.1. İçsel Kendi Kendini Onarma Sistemi.....	14
3.2. Dışsal Kendi Kendini Onarma Sistemi	16
3.2.1. Mikrovasküler ağlar	17
3.2.2. Mikrokapsüller	18
3.3. Kapsül/Dağılmış Katalizör Sistemine Uygun Mikrokapsül Bileşenleri	22
3.3.1. Mikrokapsüllerin morfolojileri.....	24
3.3.2. Mikrokapsülleme teknikleri	25
3.3.3. Mikrokapsüllerin boyutu ve dağılımı.....	28

	Sayfa
3.4. Kapsül/Dağılmış Katalizör Sistemine Uygun Katalizör Bileşenleri	28
3.4.1. Grubbs katalizörü.....	29
3.4.2. Norbornen için uygun metal bazlı katalizörler.....	30
3.4.3. Bis(fosfino)amin bazlı katalizörler	32
3.5. Polimerleşme Reaksiyonu.....	33
3.5.1. Halka açılım metatez polimerizasyonu.....	33
3.5.2. Vinil polimerizasyonu.....	34
3.5.3. Olefinlerle kopolimerizasyonu	34
3.6. Polimer Matrisli Kompozit Plaka Elle Yatırma yöntemiyle Üretimi.....	36
4. LİTERATÜR TARAMASI.....	39
4.1. Kendi Kendini Onarma Sistemine Yönelik Çalışmalar	39
4.1.1. Genel kendi kendini onaran sistemler.....	39
4.1.2. Mikrokapsül/Katalizör yöntemiyle onaran sistemler	41
4.2. Mikrokapsül Üretimine Yönelik Çalışmalar	43
4.3. Polimerleşme Reaksiyonları Katalizörlerine Yönelik Çalışmalar.....	45
5. DENEY METODU	47
5.1. Mikrokapsül Sentez Çalışmaları	47
5.1.1. Termal analizi.....	49
5.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)	49
5.2. Katalizör Sentez Çalışmaları	50
5.2.1. X-Işını difraktometresi analizi	55
5.3. Kompozit plaka hazırlama çalışmaları	56
5.3.1. CT bilgisayarlı tomografi	59
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	61

Sayfa

7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	81
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ	93



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1. TGA analizin sonuçları	67
Çizelge 6.1. Katalizörlerin iyileştirici ajan ile polimerizasyon sonuçları	74



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Mikrovasküler ağlar ve Mikrokapsüller matris içinde dağılımını	2
Şekil 2.1. Elyaf Aynı yönlü ve Çök yönlü matrisle birlikte dizilişi.....	9
Şekil 2.2. Dokuma kompozit örneği	10
Şekil 2.3. Uçağın malzeme karışımı	11
Şekil 3.1. Karbon takviyeli polimer malzemesinin darbe hasarı	13
Şekil 3.2. Fiziksel çapraz bağlanmada zincir yeniden düzenlenmesi	15
Şekil 3.3. Kimyasal çapraz bağlanmada kovalent ve kovalent olmayan etkileşimler	15
Şekil 3.4. Mikrovasküler ağları matris içinde yerleşmesi.....	18
Şekil 3.5. Mikrokapsüllerin matris içinde yerleşmesi.....	19
Şekil 3.6. Tek kapsül sistemi açıklayıcı şema.....	20
Şekil 3.7. Faz ayırmalı damlacık/kapsül sistemi açıklayıcı şema.....	20
Şekil 3.8. Çift kapsül sistemi açıklayıcı şema.....	21
Şekil 3.9. Hepsi bir arada mikrokapsül sistemi açıklayıcı şema.....	21
Şekil 3.10. Kapsül/ Dağılmış katalizör sistemi açıklayıcı şema	22
Şekil 3.11. Kapsülün kabuğu ve çekirdeği.....	24
Şekil 3.12. Mikrokapsüllerin morfolojileri	24
Şekil 3.13. yerinde polimerizasyon ile mikrokapsül oluşumu	25
Şekil 3.14. Koaservasyon metodun aşamaları	27
Şekil 3.15. Exo ve endo-DCPD grubbs katalizör ile halka açılım metatez polimerizasyon reaksiyonu	30
Şekil 3.16. Üç farklı norbornen polimerizasyonu ve kullanılan katalizörlerin bazıları ...	35
Şekil 3.17. El yatırma yönetimin prosesi	37
Şekil 3.18. Kalıbın parçaları	37

Şekil	Sayfa
Şekil 6.1. Ru bazlı katalizörleri ve destek ününü XRD analizin sonucu	62
Şekil 6.2. (1:1,5 Ni:difosfinoamin ürünü) XRD sonucu.....	62
Şekil 6.3. (1:2 Co:difosfinoamin ürünü) XRD sonucu	63
Şekil 6.4. (1:1 Pd:difosfinoamin ürünü) XRD sonucu.....	64
Şekil 6.5. A: (11:6:6-Etöv) B: (6:4:6),C: (10:6:3) ve U: (11:6:6-Saf su) hacim oranlarında (MF:Üre:ENB) elde edilen numuneleri.	66



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Süzülen Mikrokapsüller.....	48
Resim 5.2. Karışım geri soğutucu’da oda sıcaklığında.....	51
Resim 5.3. Sırayla 1,2 ve 3. Yıkama ve süzme esnasında	51
Resim 5.4. İndirgenmiş basınç buharlaştırmak için döner buharlaştırıcı cihazı	52
Resim 5.5. Pd bazlı katalizörleri elde etmek üzere karışımlar manyetik karıştırıcıda....	53
Resim 5.6. İndirgenmiş basınç altında buharlaştıktan sonra elde edilen 1:1 oranında Pd numunesi	53
Resim 5.7. Paladyum ile difosfinoamini sırayla soldan 1:1 ve 2:1 molar orandaki kurumuş halindeki numuneler	54
Resim 5.8. Co bazlı katalizörleri elde etmek üzere karışımlar manyetik karıştırıcıda ...	54
Resim 5.9. Kobalt ile difosfinoamini sırayla soldan 1:3 ve 1:2 molar orandaki kurumuş halindeki numuneler.....	55
Resim 5.10. Soldan katalizörün reçineye eklenip karıştırılması ve homojen karışıma mikrokapsül eklenmesi.	57
Resim 5.11. Kalıbın içinde tabakaların dizilmesi.	57
Resim 5.12. Kalıbın parçaları ve etüve yerleştirilmesi.	58
Resim 5.13. Kalıbın içindeki plaka etüvden çıktıktan sonraki hali.	59
Resim 5.14. Soldan Co, Pd ve Ni bazlı katalizörleri içeren polimer matrisli kompozit plakalar.....	59
Resim 6.1. Soldan sırayla (10:6:3), (6:4:6) ve (11:6:6) hacim oranlarında MF:Üre:ENB numuneleri	65
Resim 6.2. Mikrokapsülün soldan dışı ve içi gösteren SEM görüntüsü	68
Resim 6.3. Numune MK-11:6:6-Etöv için cidar kalınlığı	68
Resim 6.4. mikrokapsülün dış kabuğunu gösteren SEM görüntüsü	69
Resim 6.5. mikrokapsülün dış kabuğunu gösteren SEM görüntüsü	69
Resim 6.6. Mikrokapsülün içindeki gözeneklerin ölçülerini gösteren görüntü	70

Resim	Sayfa
Resim 6.7. Mikrokapsülün kabuğunun dışını gösteren SEM görüntüsü	71
Resim 6.8. Mikrokapsülün iç yüzeyini görüntüsü	71
Resim 6.9. Cidar kalınlığının ölçülerini gösteren SEM görüntüsü	72
Resim 6.10. Mikrokapsülün dış cidarı	73
Resim 6.11. kapsülün kalınlığının ölçüleri	73
Resim 6.12. Ru bazlı plaka içindeki mikrokapsüllerin yerleştirilmesini gösteren hem ön hem de yan tarafından CT bilgisayarlı tomografi görüntüleri	76
Resim 6.13. Pd bazlı plaka içindeki katalizörün yerleştirilmesini gösteren CT bilgisayarlı tomografi görüntüleri.....	77
Resim 6.14. Kobalt bazlı katazörlerle yapılan kendi kendini onarabilen kompozit plaka (a) herhangi bir hasar yokken, (b) hasar gördükten sonra, (c) 16 saat sonra CT tomografi görüntüleri	77
Resim 6.15. Nikel bazlı katazörlerle yapılan kendi kendini onarabilen kompozit plaka (a) herhangi bir hasar yokken, (b) hasar gördükten sonra, (c) 18 saat sonra CT tomografi görüntüleri	78
Resim 6.16. Paladyum bazlı katazörlerle yapılan kendi kendini onarabilen kompozit plaka (a) herhangi bir hasar yokken, (b) hasar gördükten sonra, (c) 17 saat sonra CT tomografi görüntüleri	78
Resim 6.17. Rutenyum bazlı katazörlerle yapılan kendi kendini onarabilen kompozit plaka (a) herhangi bir hasar yokken, (b) hasar gördükten sonra, (c) 20 saat sonra CT tomografi görüntüleri	79

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
$(C_6H_5)_2NH$	Difenilamin
$^{\circ}C$	Santigrat Derece
$AlEt_3$	Trietil Alüminyum
CH_2Cl_2	Diklorometan
CH_3OH	Metanol
Co	Kobalt Elementi Simgesi
$CoCl_2.6H_2O$	Kobalt (II) Klorür Heksahidrat
Cr	Krom Elementi Simgesi
Et_3N	Trietilamin
$H_2N_2O_7Pd$	Paladyum (II) Nitrat Hidrat
HCL	Hidroklorik Asit
Ir	İridyum Elementi Simgesi
Mo	Molibden Elementi Simgesi
NaOH	Sodyum Hidroksit
Ni	Nikel Elementi Simgesi
$NiCl_2.6H_2O$	Nikel (II) Klorür
Os	Osmiyum Elementi Simgesi
Pd	Paladyum Elementi Simgesi
$PdCl_2$	Paladyum Diklorür
Ph_2PCl	Klorodifenilfosfin
$PPhCl_2$	Diklorofenilfosfin
Re	Renyum Elementi Simgesi
Rh	Rodyum Elementi Simgesi
Ru	Rutenyum Elementi Simgesi
$Ru(NO)(NO_3)_3$	Rutenyum (III) Nitrosil Nitrat
Ta	Tantal Elementi Simgesi
T_g	Cam Geçiş Sıcaklığı

Simgeler**Açıklamalar**

Ti	Titanyum Elementi Simgesi
TiCl₄	Titanyum Tetraklorür
W	Tungsten Elementi Simgesi
Zr	Zirkonyum Elementi Simgesi

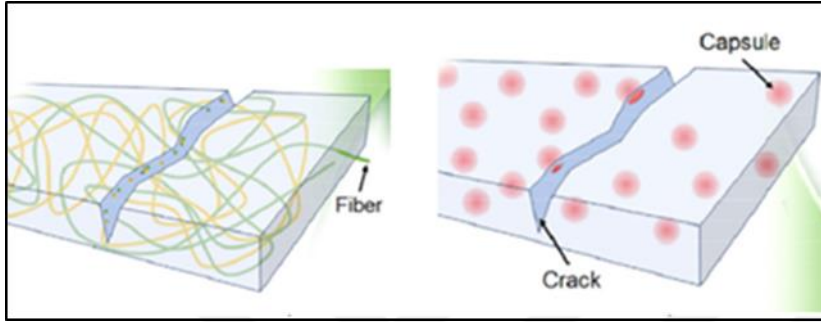
Kısaltmalar**Açıklamalar**

CB	Karbon Siyahı
CFRP	Karbon Fiber Takviyeli Polimer
CNT	Karbon Nano Tüpleri
DCPD	Disiklopentadien
DGEBA	Diglisidil Eter Bisfenol A Epoksi Monomeri
DTHP	Diglisidil Tetrahidro-O-Ftalat
EMA	Etilen Maleik Anhidrit
ENB	5-Etiliden-2-Norbornen
G1	Birinci Nesil Grubbs Katalizörü
G2	İkinci Nesil Grubbs Katalizörü
GO	Grafin Oksit
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
HG2	Hoveyda- Grubbs İkinci Nesil Katalizörü
LDPE	Düşük Yoğunluklu Polietilen
MAO	Metilalüminoksan
MF	Melamin-Formaldehit Prepolimeri
MUF	Melamin-Üre-Formaldehit
PAN	Poliakrilonitril
PETMP	Pentaeritritol Tetrakis(3-Merkaptopropynat)
PU/UF	Poliüreten/Poli(Üre-Formaldehit)
PVA	Polivinil Alkol
ROMP	Halka Açılım Metatez Polimerizasyonu
SLS	Sodyum Lauril Sülfat
TUSAŞ	Türk Havacılık ve Uzay Sanayii Şirketi
UF	Üre-Formaldehit

1. GİRİŞ

Havacılık endüstrisinde kullanılan malzemelerin dayanıklılığı ve güvenliği, uçuş güvenliği açısından önemlidir. Uçak gövdelerinin malzeme bileşimi ve işlevselliği, sürekli olarak iyileştirilmekte ve geliştirilmektedir. Aynı zamanda güvenlik standartlarının yükseltilmesi ve maliyetlerin azaltılması gibi rekabetçi zorluklarla da karşı karşıyadır. Uçakların gövdelerinde kullanılan malzemelerin dayanıklılığı ve hasar durumunda onarılabilirliği, havacılık endüstrisindeki en önemli mühendislik sorunlarından biridir. Geleneksel metal alaşımları, hafif olmalarına rağmen, genellikle korozyona veya yorulma kırılmasına eğilimlidir. Bu nedenle, son yıllarda havacılık endüstrisi, karbon takviyeli kompozit malzemeler gibi daha yenilikçi malzemelere yönelmiş, özellikle hafifliği ve yüksek mukavemeti nedeniyle havacılık sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1]. Ancak, bu tür malzemelerde oluşabilecek çatlaklar veya hasarlar, uçak güvenliğini tehlikeye atabilir ve bakım maliyetlerini artırabilir. Karbon takviyeli termoset matrisli kompozitler, havacılık endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu tür malzemelerde kendi kendini onarma özelliklerinin geliştirilmesi, havacılık endüstrisinin öncelikli araştırma alanlarından biridir [2]. Hava araçlarında darbe kaynaklı ya da kullanıma bağlı olarak yapısal düzeyde gözle görünmeyen mikro çatlaklar oluşabilir. Bu çatlaklar zamanla büyüyerek malzemenin termal ve mekanik performansını zayıflatır, hizmet süresini kısaltır ve derinleşerek malzemenin tamamen değiştirilmesine yol açabilir. Uçak gövdelerinde kullanılan malzemeler, darbe hasarı aldıklarında dışarıdan sağlam görünebilir, ancak içlerinde çatlaklar barındırabilirler. Bu çatlakların büyümesini engellemek ve hizmet süresini uzatmak için kendi kendini iyileştirme özelliği bulunan kompozit malzemelerin kullanılması yeni ve etkili bir yaklaşımdır. Bu malzemeler, bulundukları ortamın koşullarına uyum sağlayarak "akıllı malzemeler" olarak adlandırılır ve bakım onarım maliyetlerinde önemli avantajlar sağlamaktadır [3]. Bu yenilikçi malzemelerin, mikro çatlakların yanı sıra kompozitlerde sıkça rastlanan delaminasyon sorununu da çözebilmektedir. Kendi kendini iyileştiren kompozit malzemelerin kullanıldığı sistemler, içsel ve dışsal kendi kendini iyileştirme sistemleri olarak ikiye ayrılmaktadır. İçsel sistemlerde çatlak oluşuktan sonra dışarıdan bir müdahale gerekebilirken, dışsal sistemler herhangi bir dış uyarıcıya ihtiyaç duymadan, çatlağı tespit etmeye gerek kalmadan iyileşme sürecini başlatır. Dışsal sistemde, iyileştirici ajan çatlak oluşan bölgeyi doldurur ve yapının yüzey bütünlüğünü geri kazandırır. İçsel sistemlerin kullanımı, çatlağın tespit edilmesi ve dış uyarıcıya ihtiyaç duyulması nedeniyle

masraflı ve uzun süreçler gerektirir. Buna karşılık, dışsal sistemler, çatlağı tespit etmeye gerek kalmadan ve dış uyarıcıya ihtiyaç duymadan hızlı iyileşme sağladıkları için tercih edilmektedir. Hem iyileştirici ajan hem de matris termoset malzemedir ve termoset polimerler yapışkan özellikleri sayesinde bir çatlak oluştuğunda iyileştirici ajan, katalizörle polimerleşerek matrise yapışıp katılır [4]. Dışsal kendi kendini iyileştiren sistemler temel olarak Mikrovasküler ağlar ve mikrokapsüller olarak sıralanabilir [5].



Şekil 1.1. Mikrovasküler ağlar ve Mikrokapsüller matris içinde dağılımını [5]

Mikrovasküler ağlarda, kompozit malzeme yapılandırılırken iyileştirici ajanlar için boş kanallar ağ şeklinde yapı oluşturulur. Herhangi bir hasar durumunda ağların içindeki iyileştirici ajan kanallardan dışarıya çıkar ve çatlak ya da yarık düzlemini doldurarak deformasyonu önler. Bu durumda oluşturulmuş kanallar boş kalacağı için bu boşluklar malzemenin performansını ve dayanıklılığını azaltır. Mikrokapsüllerde, malzeme içinde iyileştirici ajan ve uygun katalizör kapsül şeklinde bulunur. Hasar oluştuğunda, bu mikrokapsüller yırtılarak iyileşme sürecini tetikler ve böylece hızlı ve verimli bir iyileşme sağlanır. Şekil 1.1'de mikrovasküler ağlar ile mikrokapsüller arasındaki fark görülmektedir. İyileştirici ajanın düşük sıcaklıklarda ve dış müdahale olmadan hızlı bir şekilde çalışabilmesi için, ajana uygun katalizörün geliştirilmesi büyük önem taşır [5].

Bu çalışmanın amacı, havacılık endüstrisinde kullanılan kompozit malzemelerin kendi kendini onarma özelliklerini artırarak, bakım maliyetlerini düşürmek ve atıkları azaltmaktır. Malzemeye kazandırılacak olan bu özellik, zaman ve maliyet tasarrufu sağlayacak ve kaynak kullanımını optimize edecektir. Geliştirilecek olan katalizörlerin, yüksek sıcaklıklarda kararlılığını koruyacak ve düşük sıcaklıklarda hızlı iyileşme sağlayacak şekilde tasarlanması, çalışmanın yenilikçi yönlerinden biridir. Bu çalışmada, uçağın gövdesindeki karbon takviyeli termoset matrisli kompozitlerin düşük maliyet ve yüksek verimle 24 saatten

az süre içerisinde kendi kendini onarmasını sağlayacak, polimerleşme reaksiyonunu hızlandıracak katalizörün geliştirilmesi ve katalizör ile iyileşme veriminin artırılması hedeflenmektedir. İyileştirme verimini incelemek amacıyla, kendi kendini onaran sistemlerden dışsal sistem kapsamında mikrokapsülleme yöntemi olan kapsül/ katalizör sistemi diğer sistemlere göre oldukça avantajlı ve uzun ömürlü bir sistem olduğundan seçilmiştir [5]. Mikrokapsüllerle ilgili mevcut olan çalışmalara bakıldığında iyileşmenin oda sıcaklığında en az 24 saat içerisinde gerçekleştiği görülmektedir ancak 24 saat gibi bir süre üretimde ya da kullanımda onarım için uzun bir süre olarak görülmektedir. Kapsül/dağıtılmış katalizör sistemi ile ilgili önceki yapılan çalışmaları ve sonuçları (4.1.2. Mikrokapsül/Katalizör Yöntemiyle Onaran Sistemler) bölümünde açıklanmıştır. Yenilikçi malzeme teknolojileri üzerine yapılan araştırmalara yeni bir boyut kazandıracak ve uluslararası akademik literatüre önemli bir katkı sağlayacaktır. Ayrıca, geliştirilen katalizörlerin ticarileştirilme potansiyeli yüksektir ve havacılık endüstrisindeki malzeme teknolojisi alanında büyük bir ilerleme vaat etmektedir.

Kendi kendini onarma özelliğine sahip malzemeler içeren kompozitlerde bir çatlak oluşup iyileştikten sonra mekanik özelliklerini tamamen geri yüklenebilmektedir. Serbest bırakılan iyileştirici ajanlar monomer olduğu için polimerizasyon reaksiyonundan polimer olarak çıkmakta, matris polimerine kıyasla daha güçlü polimerler oluşturarak %100'e varan iyileştirici verimliliği elde edilebilmektedir [6]. Çalışmanın somut çıktısı termoset malzemenin yüzeyinde oluşan herhangi bir çatlağın 24 saatten daha kısa sürede normal şartlarda oda sıcaklığında (15-30 °C) herhangi bir müdahale olmadan ve çatlağı tespit etmeye gerek kalmadan çatlağın kapanmasıdır. En az %80 iyileşme oranı hedeflenmektedir.

2. POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİTLER

2.1. Polimerler

Polimerler, günlük hayatımızın çeşitli yönlerinde hayati bir malzeme sınıfını oluşturur [7]. Giyim endüstrisine sundukları katkılarla ahşap, kil ve deri gibi temel doğal malzemelerin yerini alarak toplumun yapı taşlarından biri haline gelmiştir [8]. Ayrıca, polimerlerin elyaf, plastik, kaplama, yapıştırıcı ve seramik gibi farklı formlarda geniş bir uygulama alanı bulunmaktadır. Polimerler tıp, beslenme, mühendislik, biyoloji, fizik, matematik, bilgisayar, çevre, uzay, ekoloji ve sağlık alanlarında çok önemli bir rol oynamaktadır [9].

Polimerler, uzun molekül zincirleri halinde tekrarlayan monomer birimlerinden oluşan büyük moleküllerdir. Monomerler, bir polimer oluşturmak için kovalent bağlarla birbirine bağlanır. "Poli" Latince "çok" ve "mer" ise "bölüm" anlamına gelir. Polimerler, doğal ve sentetik olarak mevcuttur. Polimerlerin moleküler yapısı, monomer birimlerinin tekrarlayan yapılarına ve bağlanma şekillerine bağlıdır. Polimerler, polimerizasyon veya kondensasyon gibi sentez yöntemleriyle üretilir. Polimerizasyon, monomerlerin kovalent bağlarla birleştirilmesini içerirken, kondensasyon reaksiyonlarında su veya başka bir küçük molekül açığa çıkar. Polimerlerin özellikleri, sentez yöntemlerinden, monomerlerin kimyasal yapılarından ve moleküler yapılarından etkilenir [10]. Polimerizasyon sonucu farklı tiplerde polimerler üretilir:

- a) Düz Bağlı Polimerler: Düz bağlı polimerler, polimerizasyon sürecinde tek bir zincir oluşturan monomerlerin ardışık olarak birbirlerine bağlanmasıyla oluşur. Örneğin, polietilen ve polipropilen gibi termoplastik polimerler düz bağlı yapıya sahiptir.
- b) Dallanmış Bağlı Polimerler: Dallanmış bağlı polimerler, polimer zincirlerinde yan zincirlerin çıkmasıyla oluşur. Bu yan zincirler, ana zincire eklenmiş ek gruplar veya dallanma noktalarıdır. Bu tür polimerlerin daha karmaşık moleküler yapıları vardır ve genellikle daha esnek özelliklere sahiptirler. Örneğin, LDPE (Düşük Yoğunluklu Polietilen) ve HDPE (Yüksek Yoğunluklu Polietilen) gibi polimerlerdir.
- c) Çapraz Bağlı Polimerler: Çapraz bağlı polimerler, polimer zincirlerinin yan zincirler aracılığıyla birbirine bağlanmasıyla oluşur. Bu yan zincirler, polimer zincirleri arasında kimyasal bağlar oluşturarak moleküllerin daha sıkı bir yapı oluşturmalarını sağlar. Bu tür

polimerler genellikle daha sert ve daha dayanıklıdır. Örneğin, epoksi reçineler gibi termoset polimerler çapraz bağlı yapıya sahiptir [10].

Polimerlerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması, polimerin ana zincirini oluşturan atomların türüne dayanır ve polimerler organik ve inorganik olarak iki ana gruba ayrılır.

a. Organik Polimerler

Organik polimerlerin yapılarında genellikle karbon ve hidrojen atomları bulunur. Günlük hayatta sıkça kullanılan polimerlerin çoğunun ana zincirinin temel bileşeni karbon atomudur. Bu polimerlerin büyük bir kısmı sentetik ve doğal organik polimerlerdir. Polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen, doğal kauçuk, proteinler, selüloz gibi polimerler organik polimerlere örnek olarak verilebilir.

b. İnorganik Polimerler

İnorganik polimerlerin ana zincirinin temel bileşeni genellikle karbon atomu değil, silisyum, fosfor, sülfür gibi başka atomlardır. Bu tür polimerlerde karbon atomu bulunmayabilir, ancak bazılarında organik gruplar içerebilirler. Barofan ve silikon gibi polimerler inorganik polimerlere örnek olarak verilebilir [11].

Polimerlerin sınıflandırılmasında en yaygın olarak kullanılan yöntem, temel işleme yöntemlerine dayalıdır ve polimerler genellikle termoplastikler ve termosetler olmak üzere iki ana gruba ayrılır.

1. Termoplastikler

Termoplastikler, düz veya dallanmış zincir tipi plastiklere atıfta bulunur. Bu malzemeler, ısıtıldığında yumuşar ve tekrar şekillendirilebilir. Bu farklı davranış, birincil kimyasal bağlardan çok, ikincil fiziksel bağlarla ilişkilidir. Örneğin, polietilenin paralel zincirleri arasındaki zayıf Van der Waals bağları, çekme sırasında yüksek oranda uzamayı sağlar.

2. Termosetler

Termosetler, çapraz bağlı ve dallanmış türlerdir ve sıcaklık etkisiyle yumuşayarak reaksiyona girip erir. Sıcaklık belirli bir noktayı aştığında, plastik sert ve kırılkan hale gelir. Bu malzemeler tekrar ısıtıldığında yumuşamazlar ve sert ve kırılkan kalırlar. Genellikle,

termoset malzemeler esnek değildir. Ancak, formülasyonlarında yapılan değişikliklerle bazıları esneklik özellikleri kazanabilir [10,11].

2.2. Polimer Matrisli Kompozitler

Kompozit malzemeler, geliştirilmiş mekanik veya kimyasal özelliklere sahip yeni bir malzeme oluşturmak üzere bir araya getirilen iki veya daha fazla farklı bileşenden yapılan malzemelerdir [12]. Bu bileşenler, genellikle matris ve takviye olarak adlandırılır. Matris ve takviye bileşenleri, bir araya gelerek daha yüksek mukavemet, dayanıklılık veya diğer istenilen özelliklere sahip bir malzeme oluşturmaktadır [13].

Kompozit malzeme türleri üç ana gruba ayrılabilir:

1. Polimer Matris Kompozitleri

Bu kompozitler, matris malzemesi olarak bir polimer reçinesi kullanır ve genellikle karbon elyafı, cam elyafı veya aramid elyafı gibi güçlendirme malzemeleriyle takviye edilir. Polimer matris kompozitleri, düşük yoğunluklu, mukavemetli ve dayanıklı olmaları nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir. Özellikle havacılık, otomotiv ve spor ekipmanları gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

2. Metal Matris Kompozitleri

Bu kompozitler, metal bir matrisin içine seramik veya karbon gibi başka bir malzemenin parçacıkları, lifleri veya kılçıkları ile güçlendirilmesini içermektedir. Bu kompozitler, yüksek sıcaklık dayanımı, termal iletkenlik ve mekanik mukavemet gibi özellikleri nedeniyle genellikle yüksek performanslı uygulamalarda kullanılmaktadır.

3. Seramik Matris Kompozitleri

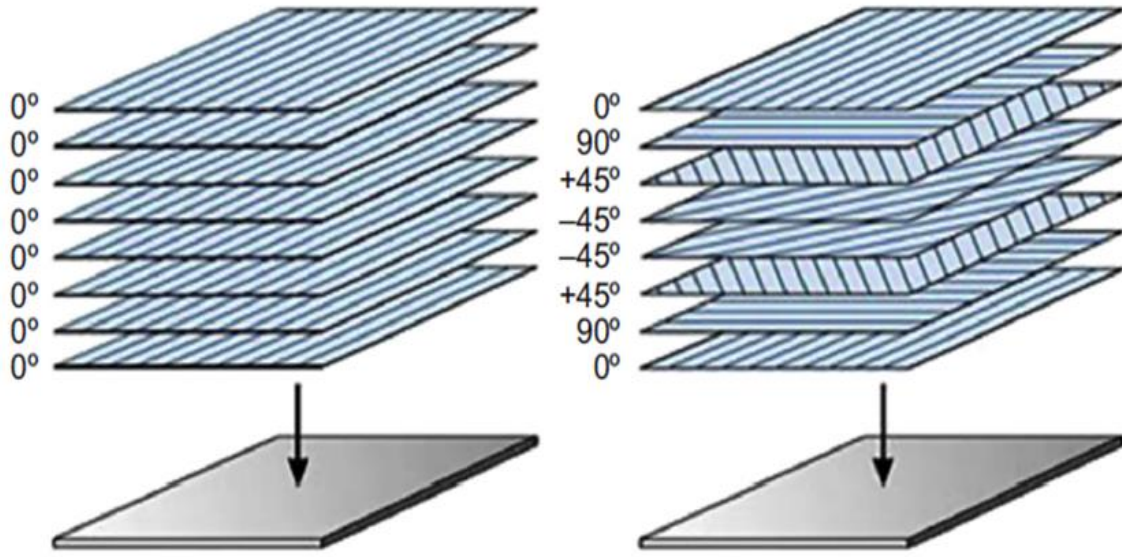
Seramik matris kompozitleri, seramik matrisin seramik fiberler veya parçacıklarla birleştirilmesiyle yapılır ve sonuçta yüksek sıcaklık direnci ve mukavemeti ile bilinen bir malzeme elde edilir. Bu kompozitler, yüksek sıcaklık direnci, aşınma direnci ve korozyon direnci gibi özelliklere sahip olduğu için yüksek sıcaklıkta çalışan motor parçaları, termal bariyer kaplamaları ve uzay araçları ve yüksek performanslı makine parçaları gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [12,14,15].

Farklı kompozit malzeme türlerini ve bu malzemelerin spesifik özelliklerini anlamak, belirli bir uygulama için en uygun malzemenin seçilmesi açısından önemlidir. Mühendisler ve üreticiler, dayanıklılık, ağırlık, termal özellikler ve maliyet gibi faktörleri dikkatle değerlendirerek yenilikçi ve yüksek performanslı ürünler yaratmak için kompozit malzemelerin avantajlarından yararlanabilmektedir [16]. Kompozit malzemelerin avantajları olduğu gibi dezavantajları da bulunmaktadır; Bunlar arasında yüksek maliyet, geri dönüşümün zorluğu ve delaminasyon gibi tabakaların ayrılması sorunu sayılabilir.

Polimer matrisli kompozitler, fiberler, parçacıklar veya diğer dolgu maddeleri ile güçlendirilmiş bir polimer matristen oluşan bir malzeme sınıfıdır. Polimer matrisli kompozitlerin özellikleri arasında yüksek mukavemet-ağırlık oranı, iyi korozyon direnci, mükemmel yorulma direnci ve termal stabilite bulunur. Bu kompozitler hafif olma avantajına sahiptir ve bu da onları havacılık ve otomotiv endüstrileri gibi ağırlığın azaltılmasının önemli olduğu uygulamalar için idealdir [17]. Ancak polimer matrisli kompozitlerin bazı dezavantajları da vardır. Bazı dezavantajlar arasında yüksek hammadde maliyeti, karmaşık üretim süreci ve sınırlı geri dönüştürülebilirlik sayılabilir. Kullanım alanları açısından, polimer matrisli kompozitler havacılık, otomotiv, inşaat, spor malzemeleri ve mobilya ve elektronik gibi tüketim malları dahil olmak üzere çeşitli endüstrilerde uygulama alanı bulmaktadır [18]. Polimer kompozitlerde matris fazı, epoksi, polyester, vinil ester gibi termoset reçinelerden veya polietilen ve polipropilen gibi termoplastik reçinelerden oluşabilir. Polimer kompozitlerde takviye fazı cam, karbon, aramid gibi lifler olabilir veya kâğıt ve ahşap gibi diğer malzemelerden de oluşabilmektedir [19].

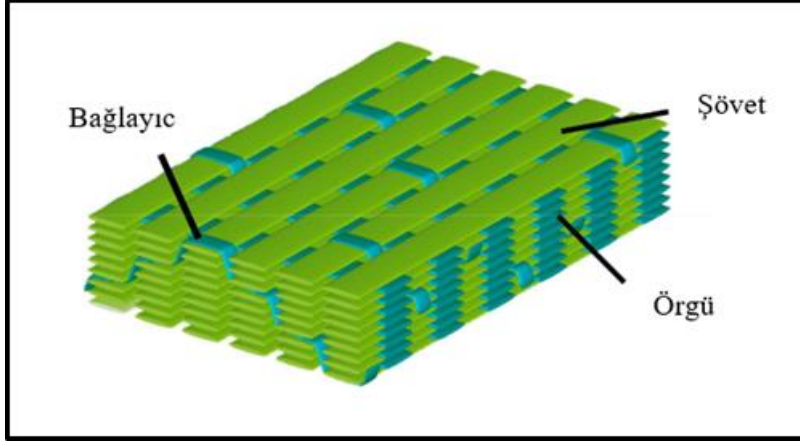
Polimer matrisli kompozitlerin özellikleri, matris malzemesi ile takviye malzemesinin dizilişine göre değişir. Kompozit malzemenin şekli ve özellikleri, bu iki bileşenin birlikte nasıl düzenlendiğine bağlıdır. Polimer matrisli kompozitler, fiber takviye malzemesinin dizilişine göre şu şekilde sınıflandırılır:

- a. Lamine Kompozitler: Elyaf tabakalar eksenine göre çeşitli yönlerde düzenlenebilir, katmanlar halinde dizerek matris malzemesi ile birleştirilir. Bu düzenleme, mukavemet sağlar ve çok yönlü sertlik sunar (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Elyaf Aynı yönlü ve Çok yönlü matrisle birlikte dizilişi.

- b. Kısa lif takviyeli kompozitler: Lifler, matris malzemesi içinde düzenli bir şekilde dağılmış veya rastgele yönlendirilmiştir. Bu düzenleme, enerji emilimini artırarak fiber takviyeli kompozitlerin, dayanıklılığın önemli olduğu uygulamalar için ideal hale gelmesine yardımcı olur [20,21].
- c. Uzun lif takviyeli kompozitler: Takviye malzemesi uzun ve sürekli lifler şeklinde polimer matrisin içinde belirli bir yönde düzenlenmiştir. Bu düzenleme, kompozitin liflerin yönünde yüksek mukavemet ve sertlik göstermesini sağlar. Liflerin yönüne bağlı olarak kompozit özellikleri önemli ölçüde değişir.
- d. Dokuma kompozitler: Dokuma kompozitlerde lifler belirli bir desende, genellikle çapraz veya birbirine kenetlenen bir konfigürasyonda düzenlenir. Bu düzenleme, çoklu yönlerde gelişmiş mukavemet ve sertlik sağlayarak, dokuma kompozitleri yüksek çekme mukavemeti ve dayanıklılık gerektiren uygulamalar için uygundur (Şekil 2.2) [22].



Şekil 2.2. Dokuma kompozit örneği [22].

Bir polimer matris kompozit içindeki plakaların veya fiberlerin düzeni, mekanik özelliklerini ve farklı uygulamalara uygunluğunu önemli ölçüde etkilemektedir. Her bir türün özelliklerini anlamak, belirli mühendislik ihtiyaçları için doğru malzemeyi seçmek açısından çok önemlidir. Ayrıca, ileri üretim tekniklerinin geliştirilmesi, özel düzenlemelerle özel polimer matrisli kompozitlerin üretilmesini mümkün kılarak bu malzemelerin potansiyel uygulamalarını daha da genişletmiştir [20-22].

2.3. Havacılık Alanında Polimer Matrisli Kompozitlerin Kullanımı

Uçak yapımında kullanılan malzemeler, teknolojinin gelişimine paralel olarak son yıllarda metalik malzemelerin yerine cam, karbon veya diğer takviyeli polimerik kompozit malzemeler kullanılmaya başlanmıştır [23]. Polimer kompozitlerin F-14 ve F-15 gibi askeri hava araçlarındaki kullanımı 1970'lerde ağırlıkça 2-4% civarındadır. 1990'larda bu değer AV-8 ve F-18'lerde 15-30% civarlarına artmışken bugünkü savaş uçaklarında (Euro-fighter) 70% civarında olduğu bilinmektedir. Karbon takviyeli polimerik kompozit malzemeler, Şekil 1' de gösterildiği gibi büyük uçak bölümlerinde değerlerini kanıtlamıştır, yalnız kuyruk düzlemi ve kanat yapısı değil, aynı zamanda tüm gövde yapısı da bir CFRP (karbon takviyeli polimer) tasarımı olarak geliştirilmiştir [24]. Havacılık alanında kompozit malzeme kullanma sebebi yüksek elastik modül ve yüksek özgül mukavemet gibi özelliklere sahip olduğundandır [25].



Şekil 2.3. Uçağın malzeme karışımı [24].

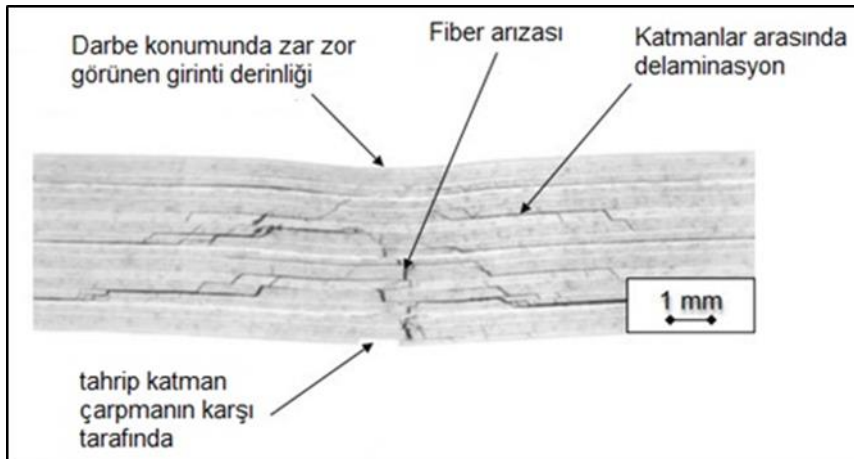
Uçakların ve uzay araçların sabit kısımlar için matris olarak kullanılan polimerik malzemelerden termoset polimerik malzemeleri tercih edilmektedir. Termoset malzemeler yüksek sertlik ve güçlü yapışma özelliğine sahip olup, üç boyutlu birbirine bağlı rijit bir yapıya sahiptir. Bu güçlü bağlanma sırasında tek yönlü kimyasal bir reaksiyon sonucunda şekil alarak sertleştikten sonra tekrar yumuşamaz ve şekil değiştiremez. Karbon takviyeli polimer matrisli kompozit malzemeler, kullanma alanına bağlı olarak belirli sayıda karbon kumaşlardan üst üste matris içine koyarak üretilmektedir, üretim sırasında ya da zamanla kullanım sebebiyle hasar oluşup malzeme içinde depolanmaktadır, tabaka çatlağı, fiber arızası ve delaminasyon gibi hasarlardan bahsedilmektedir [24]. Uçaklarda kullanılan karbon takviyeli polimerik kompozitler imalatı ve montajı sırasında bile darbe ve hasar olayı yaşanabilmektedir [25].

Havacılık alanında gelişmiş mekanik özellikler, sağlam ve yüksek termal kararlılığa sahip, çok yüksek basınç altında ya da darbeye maruz kaldığında yakıt tanklarında ya da uçağın gövdesinde gözle görünmeyen yapısal düzeyde mikro çatlaklar oluşmaktadır. Bu çatlaklar zamanla büyüyüp malzemenin performansını, termal kararlılığını ve mekanik özelliklerini zayıflatıp hizmet süresini azaltmakta veya derin çatlaklara dönüşerek malzemenin tümünden değiştirilmesine neden olmaktadır [25].



3. KENDİ KENDİNİ ONARABİLEN POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİT SİSTEMLERİ

Canlı organizmalar, beklenmedik yaralanmalarla karşılaştıklarında kendi biyolojik dokularını iyileştirme yeteneği sayesinde kendilerini toparlar ve ömürlerini uzatırlar. Bu özellikten ilham alarak, polimerlerin kendi kendini onarma sistemleri geliştirilmeye başlanmıştır. Bu konu, özellikle 2001 yılından itibaren büyük ilgi görmüştür [26]. Sentetik polimerik malzemelerin kullanımı sonucunda hasarlar meydana gelebilir ve bu, malzemelerin ve malzemelerden üretilen ürünlerin kullanım ömrünü kısaltabilir. Özellikle güvenlik açısından kritik öneme sahip bölgelerde kullanılan kaplamalar gibi malzemelerin düzenli olarak değiştirilmesi gerekebilir. Bu değişiklikler maliyetli ve zaman alıcı olabilmektedir [5]. Havacılık alanında, yakıt tankları veya uçak gövdelerinde kullanılan malzemeler, yüksek mekanik dayanıklılığa, sağlamlığa ve termal kararlılığa sahip olmalıdır. Ancak, bu malzemeler yüksek basınç altında veya darbeye maruz kaldıklarında mikro çatlaklar oluşabilir. Zamanla, bu çatlaklar büyüyerek malzemenin performansını, termal kararlılığını ve mekanik özelliklerini zayıflatabilir [27]. Uçak gövdelerinde kullanılan malzemeler, darbe aldığı anda dışarıdan bakıldığında sağlam ve kusursuz görünebilir, ancak malzeme içinde çeşitli çatlaklar (matris arızası, delaminasyon, elyaf arızası vb.) oluşmuş olabilmektedir (Şekil 3.1) [28].



Şekil 3.1. Karbon takviyeli polimer malzemesinin darbe hasarı [28].

Çatlakların boyutunun ve derinliğinin büyümesini engellemek amacıyla, kendi kendini iyileştirme özelliğine sahip kompozit malzemelerin kullanılması yeni bir yaklaşımdır. Bu

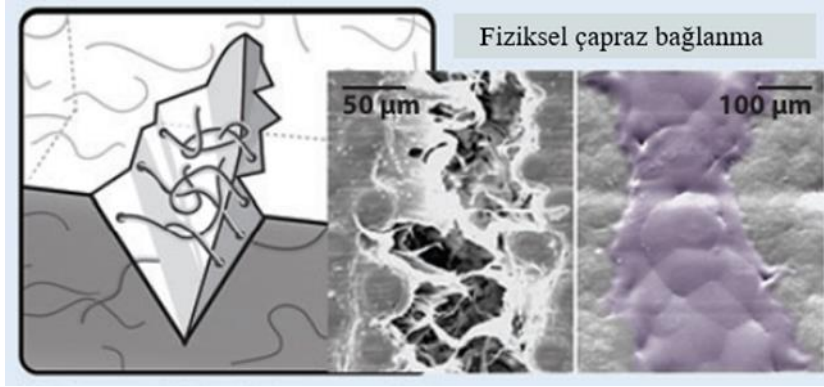
malzemeler, bulundukları ortamın koşullarına uyum sağlayabilme ve bu koşullara uygun tepki verebilme yeteneğine de sahiptirler ve bu nedenle akıllı malzemeler olarak adlandırılmaktadırlar. Kendi kendini iyileştiren kompozit malzemelerin kullanıldığı sistemler, genellikle iç ve dış kendi kendini iyileştirme sistemleri olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır [29].

3.1. İçsel Kendi Kendini Onarma Sistemi

Kompozit malzemelerdeki iç kendi kendini onarma sistemi, malzemenin küçük hasarları veya çatlakları otomatik olarak onarmasını sağlayan bir mekanizmadır. Matris polimerin bağlanmasının doğal olarak tersine çevrilebilirliği sayesinde onarımı gerçekleştirir. Yapısal düzeyde dışardan bir uyarıcı yardımıyla iyileşmesini sağlar, iyileştirme uyarıcısı yüzey gerilimi, ışık, ısı, soğutma veya çözücü olabilmektedir, bu işlemlerin molekül difüzyona ve polimerin zincir uçlarına yeniden katılmaya yol açmaktadır [30]. İçsel kendi kendini iyileştiren sistemlerin iyileştirici ajan ve polimerleşmeyi başlatmaya gerek duymamaktadır. İçsel sistemler esas olarak tersinir reaksiyonlara dayanmaktadır, özellikle camsı geçiş sıcaklığını (T_g) düşük olan malzemelerdir. Bu alanda birçok termoplastik ürün çeşitleri araştırılmıştır, geri dönüşümlü bağlara sahip olduğundan bir çatlak oluştuğu zaman sıcaklıkla polimerlerin zincirlerini tekrar birleştirmektedir. Buna örnek olarak arabaların kaplama malzemelerinde çatlak oluşursa güneşin sıcaklığında iyileşebilmektedir [31], ama burada sadece küçük çizikler geçerlidir, ondan dolayı bu mekanizma genellikle az hasarlı küçük bölgelere sınırlıdır.

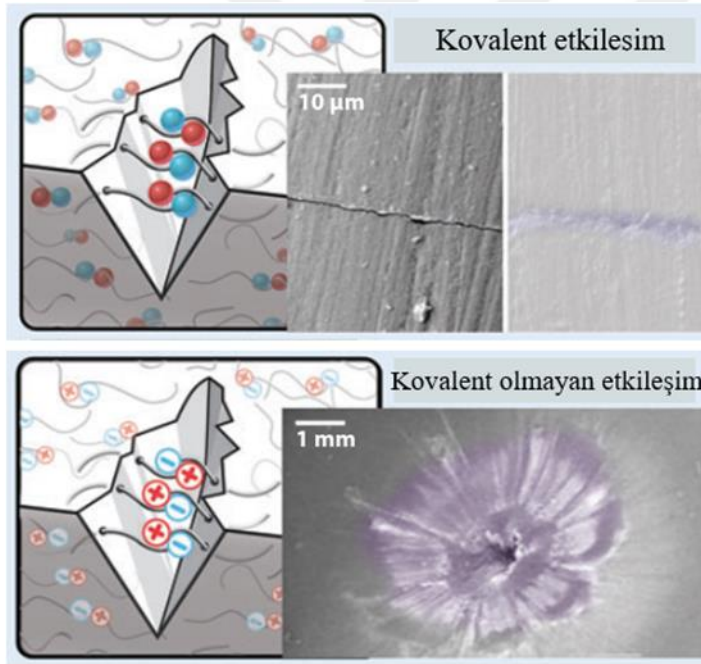
İçsel sistemin düzeneği fiziksel çapraz bağlanma veya kimyasal çapraz bağlanma olmak üzere ikiye ayrılmaktadır:

1. Fiziksel çapraz bağlanma moleküler difüzyona dayanan etkileşimdir, zincirin yeniden düzenlenmesi yoluyla hasarı onarmaktadır [32], (Şekil 3.2)'de görüntülemektedir.



Şekil 3.2. Fiziksel çapraz bağlanmada zincir yeniden düzenlenmesi [33].

3. Kimyasal çapraz bağlanma bu da tersinir sistemlere dayanmakta ya Diels-Alder reaksiyonlar gibi kovalent etkileşimlere ya da hidrojen bağı, istiflenme veya iyonik etkileşimler gibi kovalent olmayan etkileşimlere dayanmaktadır (Şekil 3.3) [30,32,33].



Şekil 3.3. Kimyasal çapraz bağlanmada kovalent ve kovalent olmayan etkileşimler [33].

İçsel kendi kendini onarma sistemin avantajları:

- 1- Onarım ve Değişim İhtiyacını Azaltma: özellikle malzemenin yüksek gerilim veya aşınmaya maruz kaldığı durumlarda sık sık onarım veya değişim ihtiyacını azaltır.
- 2- Bakım Maliyetlerinin Azaltılması: Malzemenin kendini onarma yeteneği, bakım maliyetlerini azaltır, çünkü sadece uyarıcıya ihtiyacı vardır.

- 3- Arıza Sürelerinin Azaltılması: malzemenin sürekli olarak kendini iyileştirmesini sağlayarak arıza sürelerini azaltır.
- 4- Genel Dayanıklılığın ve Güvenilirliğin Artırılması.

İçsel kendi kendini onarma sistemin dezavantajları:

- 1- Küçük Hasarlar için Etkin Olmama: Bazı durumlarda küçük hasarları etkili bir şekilde onaramaz ve bu durum, onarım işleminin yapıya daha fazla zarar vermesiyle sonuçlanabilir.
- 2- Büyük Hasarları Onaramama: Büyük hasarları onarma konusunda yetersiz olabilir ve daha kapsamlı onarım yöntemlerine ihtiyaç duyulabilir.
- 3- Hasarların Tespit Edilmesi: Hasarı onarmak için ilk adım genellikle hasarın tespit edilmesidir. Hasarın tespit edilmesinde zorluklar yaşanabilir. Bazı durumlarda, hasarın tam olarak tespit edilmesi ve uygun uyarıcının uygulanması zaman alabilir. Bu durum, onarım sürecini geciktirebilir ve potansiyel olarak hasarın büyümesine veya yayılmasına yol açabilir [34].

3.2. Dışsal Kendi Kendini Onarma Sistemi

Kendi kendini onaran malzemeler, hasarı onarma ve yüzeylerin ömrünü uzatma yeteneklerinden dolayı son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Kendi kendini onaran sistemlerin dışsal yaklaşımı, mekanik özellikleri onarmak ve eski haline getirmek için hasar üzerine salınan iyileştirici ajanların malzeme matrisine dahil edilmesi prensibine dayanmaktadır. Dışsal sistemde herhangi bir dış uyarıcı olmadan ve çatlağı tespit etmeye gerek kalmadan çatlağın oluşuktan hemen sonra iyileşme sürecine başlar. Bu sistemde iyileştirici ajan, çatlak oluşan bölgeyi doldurur ve yapının yüzey bütünlüğünü geri kazandırmaktadır.

Sıvı iyileştirici ajanlar seçmek için kritik özellikler vardır. Bunlar, uzun süreli stabilite kalabilmesi, kılcal etki göstermesi, hızlı tepkiye girebilmesi, ortaya çıkan polimer, çatlak düzlemlerini yapıştırmak için iyi yapışma özelliklerine sahip olması ve matrise zarar vermemesi gerekmektedir [35].

Dışsal kendi kendini onarma sistemin avantajları:

1. Hızlı ve Etkili İyileşme: Çoğu durumlarda, hasarlı bölgelerin 24 saat içerisinde iyileşmesini ve mekanik özelliklerini geri kazanmasını sağlar.
2. Hasar Tespiti Olmadan Onarım: Dışsal sistemde, hasar tespiti gerek duymadan bir çatlak oluştuğu zaman otomatik olarak onarmaya başlar.
3. Çatlak Büyümesini Önleme: Çatlak oluşuktan hemen sonra onarmaya başladığı için çatlakların büyümeden kapatılmasına yardımcı olabilir.
4. %100'ün Üzerinde İyileştirme Verimliliği: Salınan iyileştirici ajanlar, matris polimerine kıyasla daha güçlü polimerler oluşturabilir, bu da iyileştirme verimliliğini artırabilir. Ayrıca, bazı durumlarda, %100'ün üzerinde iyileştirme verimliliği elde edilebilir.
5. Çoklu İyileşme Potansiyeli: damar bazlı sistemler, döngüler oluşturarak sürekli hasarın onarılmasını sağlar.

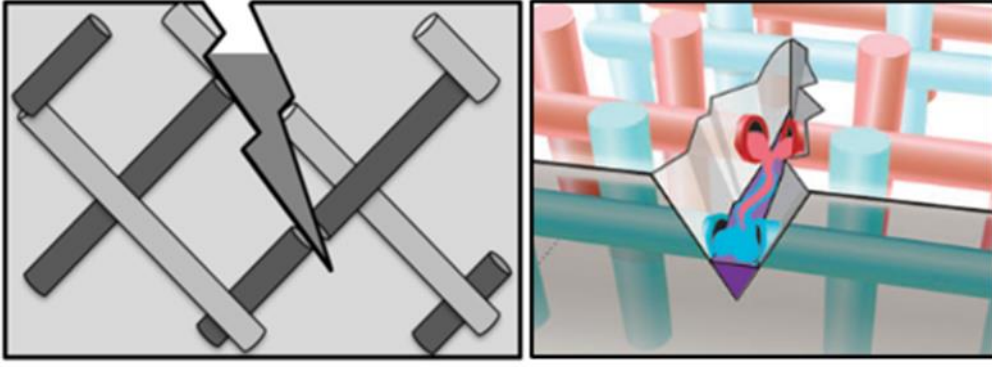
Dışsal kendi kendini onarma sistemin dezavantajları:

1. Sınırlı Stabilité: İyileştirici ajanla dolu olan mikrokapsüllerinin stabilitesi sınırlı olabilir, bu da etkinliği zamanla etkileyebilir.
2. Hasarın Boyutu ve Hacmindeki Sınırlamalar: Etkili bir şekilde uygulanabilecek hasarın boyutu önemlidir ve ince çizikler ve küçük çaplı hasarlarla sınırlıdır [36].

Dışsal kendi kendini iyileştiren sistemler temel olarak mikrovasküler ağlar ve mikrokapsüller olarak sıralanabilir:

3.2.1. Mikrovasküler ağlar

Mikrovasküler ağlarda, kompozit malzeme yapılandırılırken iyileştirici ajanlar için boş kanallar ağ şeklinde yapı oluşturulur. Malzeme hasar gördüğünde, lifler yırtılır ve çatlaklara akan iyileştirici maddeyi serbest bırakıp sertleşerek onarımı kolaylaştırır. Ancak, bu durumda oluşturulmuş kanallar boş kalacağı için bu boşluklar malzemenin performansını ve dayanıklılığını azaltabilir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Mikrovasküler ağları matris içinde yerleşmesi [30,33].

Avantajları:

- Basit imalat ve yüksek homojenlik / yoğunluk gibi özelliklere sahiptir.
- Mekanik özellikler üzerinde olumlu etkiler sağlar.

Dezavantajları:

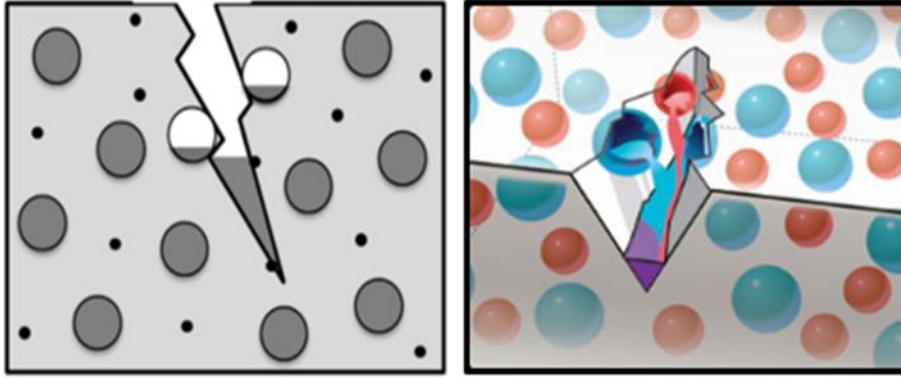
- Sınırlı sayıda mevcut malzeme seçeneği bulunmaktadır.
- İyileşme süreci genellikle yavaştır.

3.2.2. Mikrokapsüller

Kapsül bazlı dışsal kendi kendini iyileştirme sistemleri, malzeme matrisi içine iyileştirici bir ajanla doldurulmuş mikrokapsüllerin yerleştirilmesine dayanır. Malzeme hasar gördüğünde, kapsüller yırtılır ve iyileştirici maddeyi serbest bırakır, bu madde daha sonra polimerleşip çatlakları doldurur ve malzemenin mekanik ve termal özelliklerini geri kazandırır (Şekil 3.5).

Avantajları:

- Çeşitli iyileştirme kimyasalları ve kapsülleme teknikleri, iyileşme mekanizmasını ayarlanabilir hale getirir ve bu nedenle farklı matrisler için uygundur.
- İyileşme süreci hızlı gerçekleşir.



Şekil 3.5. Mikrokapsüllerin matris içinde yerleşmesi [30,33].

Dezavantajları:

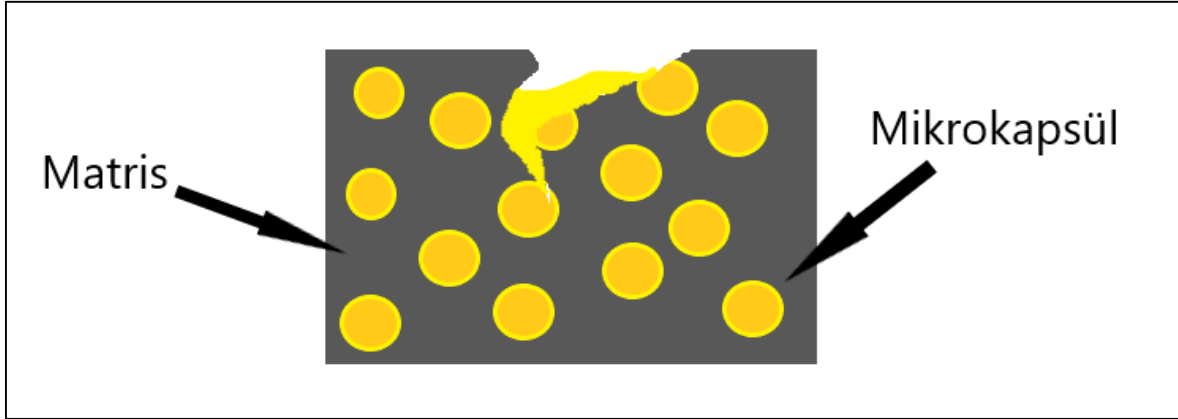
- Eğer yapı üzerindeki çatlak oluşumu aynı noktada tekrarlanırsa, iyileştirici ajanın hacmi sınırlı olduğu için iyileşme gerçekleşmeyebilir.
- İmalat süreci karmaşıktır.
- Homojenlik düşüktür [37,38].

Mikrokapsül sistemleri, malzemeyi onarmak için kullanılan birden fazla yaklaşıma sahiptir. Bu sistemleri, malzemenin ömrünü uzatan ve hasarı onaran birden fazla uygulamada kullanılabilir. Her türün avantajları ve dezavantajları vardır ve seçim, uygulamanın özelliklerine ve malzemenin özelliklerine göre yapılmalıdır.

Bu sistemler, çeşitli şekillerde tasarlanmış ve beş farklı türe ayrılmıştır:

Tek kapsül sistemi:

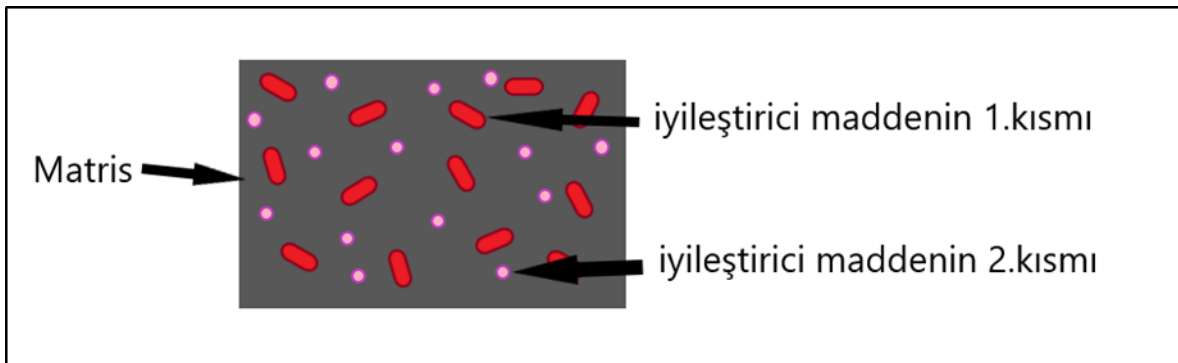
Bu sistem tek tip sınırlı iyileştirici madde içerir. Kapsül çatladığında veya kırıldığında, içindeki iyileştirici ajan serbest kalır. Serbest kalan ajan, hava veya başka bir bileşenle reaksiyona girerek polimerleşir ve çatlakı doldurur. İyileştirici ajan reaktif bir kimyasal, süspansiyon, çözücü veya düşük erime noktalı bir metal olabilir. Bu sistemin avantajı basit tasarımı ve kolay üretimidir; ancak yalnızca tek bir çatlakın onarımı mümkündür (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Tek kapsül sistemi açıklayıcı şema.

Faz ayrımlı damlacık / kapsül sistemi:

Bu sistemde iyileştirici maddenin bir kısmı faz ayrımına tabi tutulurken, geri kalan kısmı kapsülленir. Çatlak oluştuğunda, faz ayrımına uğrayan ve kapsülленmiş maddeler birbirleriyle etkileşime girerek kimyasal reaksiyon başlatır. Bu reaksiyon sonucunda yeni bir polimer oluşur ve çatlak doldurulur. Bu sistem, daha etkin onarım ve farklı iyileştirici ajanların kombinasyonu gibi avantajlar sunar; ancak üretim süreci daha karmaşıktır (Şekil 3.7).

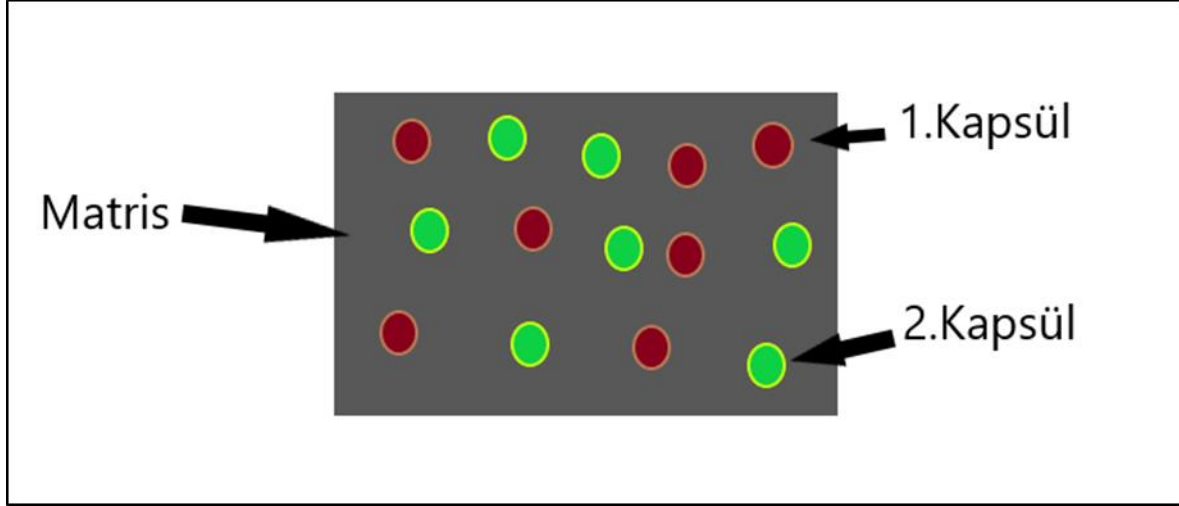


Şekil 3.7. Faz ayrımlı damlacık/kapsül sistemi açıklayıcı şema.

Çift kapsül sistemi:

Bu sistemde ikili mikrokapşüller kullanır. Bu mikrokapşüller, kendi kendini onaran bir polimerin içine yerleştirilmiş bir monomer ve bir polimerizatör veya sertleştirici içerir. Çatlak oluştuğunda, bu kapsüller kırılır ve içerikleri birbirine karışır. Monomer ve polimerizatör/sertleştirici arasındaki reaksiyon sonucu polimerleşme meydana gelir ve

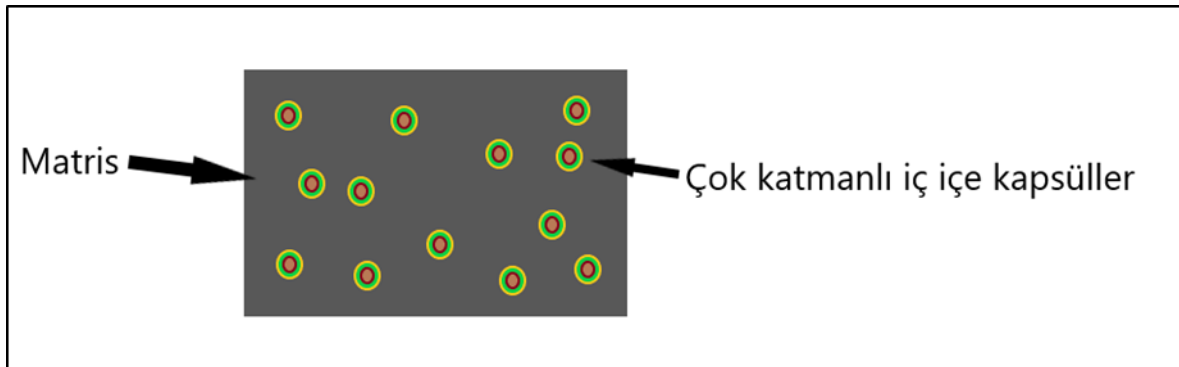
çatlak doldurulur. Bu sistem, yüksek etkinlik ve daha geniş çatlakların onarımı gibi avantajlar sunar; ancak üretim maliyeti daha yüksek olabilir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Çift kapsül sistemi açıklayıcı şema.

Hepsi bir arada mikrokapsül sistemi:

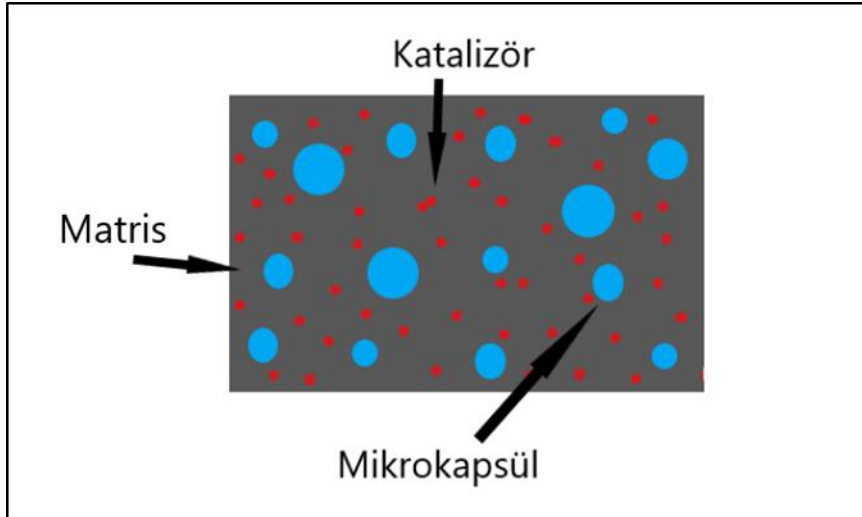
Bu sistemde hem iyileştirici ajan (monomer) hem de gerekli bir katalizör (başlatıcı) aynı kapsülün çekirdeği ve kabuğu içine dahil edilir. Bu, iyileştirici maddeyi ve katalizörü ayrı kürelerde de içerebilen çok katmanlı bir mikrokapsül oluşturur; bunların hepsi daha sonra büyük bir kürede depolanır. Çatlak oluştuğunda kapsül açılır ve içeriklerini reaksiyona girerek onarım yapması sağlanır. Bu sistem, basit uygulama ve tek bir kapsülle çoklu bileşen sağlama avantajına sahiptir; ancak kapsül tasarımı karmaşık olabilir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Hepsi bir arada mikrokapsül sistemi açıklayıcı şema.

Kapsül / dağılmış katalizör sistemi:

Matrisin içindeki kapsüller ve katalizörlere dayanır. Çatlak oluşuktan sonra kapsüller açılır ve içindeki sıvı iyileştirici ajan, katalizörle temas ettiğinde polimerleşip katılaşır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Kapsül/ Dağılmış katalizör sistemi açıklayıcı şema.

Bu sistemlerden kapsül/dağılmış katalizör sistemi, daha geniş çatlakların ve çeşitli çatlak türlerinin onarımı için uygun olması, basitliği, uzun ömürlü performans sağlaması ve çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilmesi nedeniyle bu sistemi tercih edilmektedir.

3.3. Kapsül/Dağılmış Katalizör Sistemine Uygun Mikrokapsül Bileşenleri

Kapsül / dağılmış katalizör sistemde malzemenin içinde iyileştirici ajanın kapsül şeklinde ve ajana uygun katalizör bulunması, hasarın kendisi iyileşme sürecini tetikleyerek nispeten hızlı ve verimli bir iyileşme gerçekleşmektedir. Şekil 3.4 ve şekil 3.5'te sırasıyla mikrovasküler ağlar ile mikrokapsüller arasındaki farkı görülmektedir. İyileştirici ajan, mikrokapsüllerin içinde en az bir bileşeni sıvı olarak depolanır, bir hasar meydana geldiğinde matris içindeki gömülen mikrokapsülün kabuğu açılır ve içindeki iyileştirici ajanı kılcal etki yoluyla çatlak düzlemine salar ve matrise eklenen katalizör ile polimerizasyon reaksiyonu yaparak çatlağı kapatmaktadır. Seçilecek iyileştirme ajanı ve katalizörler

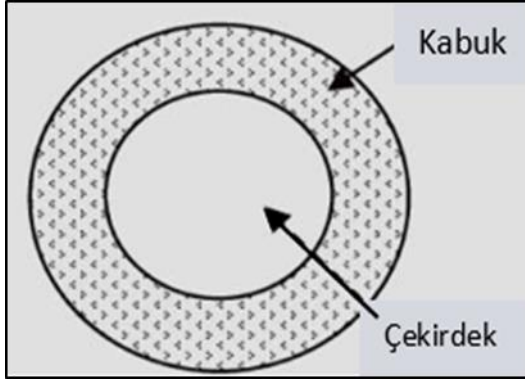
hedeflenen matris malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerine uygun olmalıdır. Malzemenin özellikleri, matrisin işlenebilirliği ve çatlak tepkisi dikkate alınarak iyileştirici madde yüklü kapsülleri üretmek için uygun bir mikrokapsülleme yöntemi ve duvar maddesi seçimi çatlak anında hızlı polimerizasyon için katalizör seçimi yanında önemli bir etkidir [5,31-39]. Mikrokapsülleme, malzeme veya maddelerin mikrokapsül adı verilen çok küçük parçacıklar içerisine kapsüllenmesine dayanan bir tekniktir [39]. Kapsüller genelde iki ana kısma ayrılmaktadır ve aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

1- Kabuk

Kabuk, mikrokapsülün dışını oluşturan ve çekirdek malzemesini çevresel etkilerden izole eden koruyucu bir tabakadır genelde bu tabaka inert malzemedir oluşmaktadır. Bu tabaka, mikrokapsülün yapısal bütünlüğünü sağlayarak dayanıklılığını artırır ve çekirdek malzemesinin istenmeyen sızıntılarını engeller. Ayrıca, kabuk sadece çekirdek malzemenin kaçmasını veya nem, oksijen veya ışık gibi dış faktörlere karşı değil, aynı zamanda kimyasal ve fiziksel etkilere karşı da koruyucudur. Bu şekilde, mikrokapsülün genel stabilitesini ve dayanıklılığını artırır. Aktif bileşenlere karşı etkisiz olmalıdır. Kaplama esnek, kırılğan, sert, ince vb. olup bol ve ucuza temin edilebilmelidir.

2- Çekirdek

Mikrokapsülün iç kısmını oluşturan esas maddedir. Genellikle katı, sıvı veya gaz formunda olabilir. Çekirdek malzemesi, mikrokapsülleme uygulamasının amaçlarına ve kullanımına bağlı olarak değişiklik gösterebilir, özellikle kendi kendini onaran malzemelerde, mikrokapsülleme tekniği, iyileştirici ajanları veya katalizörleri malzeme matrisine dahil etmek için kullanılır. Bu, hasar oluştuğunda malzemenin aktif olarak kendini onarmasına başlamaktaadır. Çekirdek malzemesi, mikrokapsülün genel özelliklerini belirleyen önemli bir bileşen sayılmaktadır [40]. Şekil 3.11 kapsülün çekirdeği ve kabuğu göstermektedir.



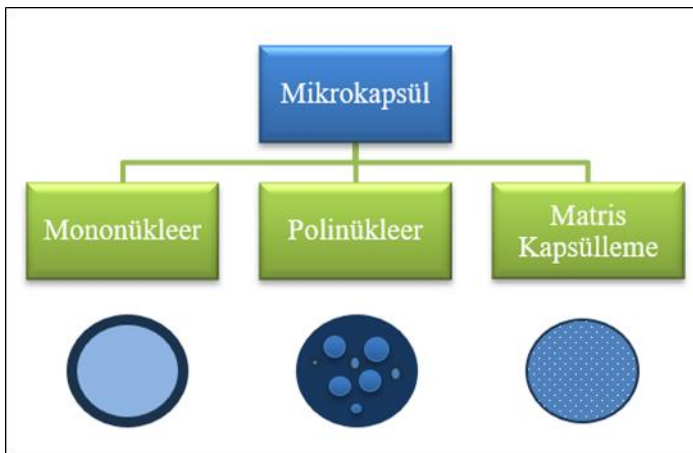
Şekil 3.11. Kapsülün kabuğu ve çekirdeği [41].

3.3.1. Mikrokapsüllerin morfolojileri

Mikrokapsüller morfolojilerine göre aşağıdaki gibi üç temel kategoride sınıflandırılabilir:

- 1- Mononükleer (çekirdek-kabuk): mikrokapsüller çekirdeğin etrafındaki kabuğu içerir. Yani, tek bir çekirdek malzemesi kabuk tarafından kaplanmıştır.
- 2- Polinükleer kapsüller, kabuk içinde çok sayıda çekirdeğe sahiptir.
- 3- Matris kapsülleme: Matris kapsüllemeye çekirdek malzemesi kabuk malzemesine homojen olarak dağıtılır (Şekil 3.12).

Mikrokapsüller bu üç temel morfolojiye ek olarak birden fazla kabuklu mononükleer olabilir veya mikrokapsül kümeleri oluşturabilir.



Şekil 3.12. Mikrokapsüllerin morfolojileri [42].

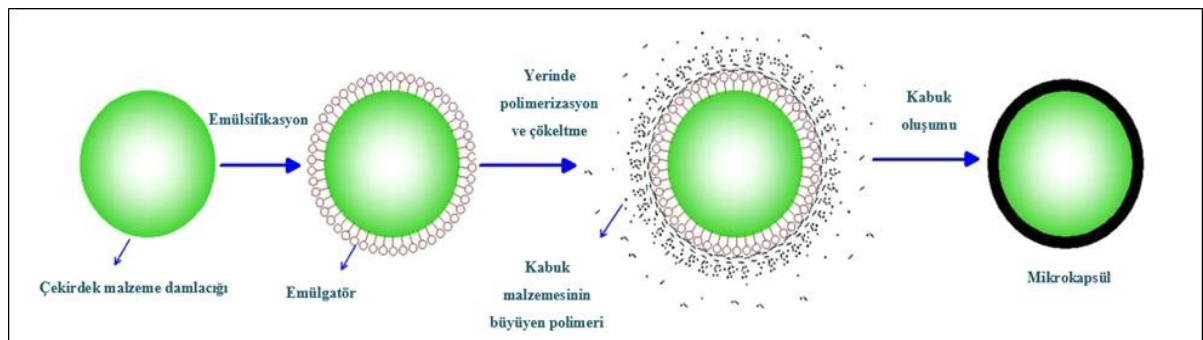
3.3.2. Mikrokapsülleme teknikleri

Mikrokapsülleme için kullanılan, her biri kendine özgü işlemlere sahip ve farklı tipte çekirdek ve kabuk malzemeleri için uygun olan çeşitli teknikler vardır. Yaygın olarak kullanılan teknikler şunları içerir:

Yerinde polimerizasyonu

Polimerin çekirdek malzeme etrafında oluşturulduğu ve yüksek kapsülleme verimliliğine ve kontrollü salım özelliklerine yol açan bir yöntemdir. Yerinde polimerizasyonunda sırasında çekirdek malzemesi olarak sıvı veya gaz halinde bir faz kullanılır ve bunlar arasında reaksiyona girer. İlk aşamada iki farklı sıvının kuvvetli bir şekilde karıştırılması veya ultrasonik enerji altında işlenmesiyle su içinde yağ emülsiyonları veya yağ içinde su emülsiyonları üretilir. Buradaki iki sıvıya dağılmış faz veya emülsiyon fazı denilebilir.

Monomerlerden sentezlenen polimer emülsiyonda çözünmediği için polimerizasyon genellikle çekirdek malzeme damlacıklarının yüzeyinde meydana gelir veya ortaya çıkan polimer damlacıkların yüzeyinde birikir. Bu işlem sonucunda istenilen çekirdek malzemeyi içeren mikrokapsüller oluşturulur. Yani çekirdek malzemesiyle dolu küçük kapsüller elde ediliyor. (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. yerinde polimerizasyon ile mikrokapsül oluşumu [35].

Kendi kendini onaran polimerlerde yerinde polimerizasyonun farklı iyileştirici ajanlarla uyumluluğu, iyileşme sürecinin verimliliği ve etkinliği açısından hayati öneme sahiptir. İyileştirici maddeler, polimer matrisinin özelliklerini geri kazandırmak için hasar görmüş alan içinde reaksiyona girme ve polimerize olma yeteneklerine göre seçilmelidir [35-44].

Arayüzey Polimerizasyonu

Monomerler birbiriyle karışmayan iki fazda çözünür ve ara yüzeyde reaksiyona girerek çekirdek malzemenin etrafında bir polimer kabuk oluşturur. Bu teknik genellikle poliüretan veya poliamid kapsüller oluşturmak için kullanılır [35-44].

Sprey kurutma

Çekirdek malzemesinin ve polimer çözeltisinin sıvı dispersiyonunun sıcak hava akımına atomize edilmesini ve bunun sonucunda mikrokapsüllerin oluşmasını içeren yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu teknik, gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Maliyet etkinliği ve polifenoller ve diğer aktif maddeleri kapsülleme yeteneği nedeniyle endüstrilerde kullanılır. Çekirdek malzemesi, stabil bir emülsiyon oluşturmak üzere bir duvar malzemesi çözeltisi içinde karıştırılır veya homojenleştirilir. Bu emülsiyon bir sprej kurutucuya eklenip sıcak havayla kurutulmuş bir parçacık haline getirilmektedir. Duvar malzemeleri çeşitli polimerler arasından seçilebilmektedir [35-44].

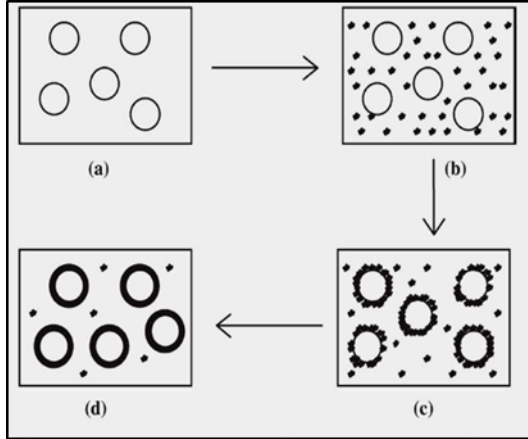
Akışkan yataklı kaplama

Parçacıklar yukarıya doğru bir gaz akışında süspanse edilir ve sürekli olarak çalkalanır, böylece çekirdek malzeme, polimer bir duvarla eşit şekilde kaplanır. Katı parçacıkları kaplamak için yaygın olarak kullanılan bu teknik, Mikrokapsüllerin oluşum mekanizması, çekirdek oluşumu, dönüşüm ve büyüme aşamalarından oluşur. Mikrokapsülleme işlemi başlangıcında, parçacıklar kaplama haznesinde asılı kalır. Daha sonra, polimer çözeltisinin damlacıkları püskürtülerek parçacık-damlacık çarpışması ve parçacık yüzeyine yayılma olasılığı artar. Bu aşamanın sonunda, damlacıklar buharlaştırılarak mikrokapsüller oluşmaktadır [35-44].

Koaservasyon

Polimerlerin faz ayrılmasını ve çekirdek materyalin etrafında bir koaservat fazının oluşumunu içeren bir yöntemdir. Bu teknik, hidrofilik ve hidrofobik maddelerin kapsüllemesi açısından çok yönlülük sunar. Koaservatlar, çeşitli organik moleküllerin bir

arada tutulduğu küçük küresel damlacıklardır. Bu moleküllerin bir araya gelmesini sağlayan hidrofobik kuvvetler, çevreleyen bir sıvıdan gelir. Koaservatlar genellikle 1 ile 100 mikrometre çapındadır, ozmotik özelliklere sahiptir ve belirli seyreltik organik maddelerden kendiliğinden oluşmaktadır (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Koaservasyon metodun aşamaları [41].

Adlarını, bir araya gelmek veya kümelenmek anlamına gelen Latince "Coacervare" kelimesinden almışlardır. Bir zamanlar hücrelerin ve dolayısıyla yaşamın evriminde önemli bir rol oynadıkları öne sürülmüştür [35-44].

Hidrojel mikrokapsülleme metodu

Aljinat gibi jel tipi polimerler sulu ortamda hazırlanabildiğinden, hidrojel kapsülleme yöntemiyle mikrokapsüller üretilmektedir. Bu teknikte, çekirdek malzemesini içeren polimerin sulu bir çözeltisi, bir organik çözücü (yağ fazı) içinde küçük damlacıklar halinde dağıtılarak bir emülsiyon ortamı oluşturulur. Karışım enjeksiyon yoluyla çapraz bağlama ortamına yavaş yavaş damlatılır. Damlacıklar daha sonra kovalent çapraz bağlanma yoluyla sertleştirilir ve doğrudan mikrokapsüllere dönüştürülür. Çapraz bağlama maddesinin (formaldehit, glutaraldehit, kalsiyum klorür vb.) kullanılmasıyla elde edilir. Mikrokapsüllerin parçacık boyutu kontrol edilebilmekte farklı boyutlarda yapılabilmektedir [35-44].

Mikrokapsülleme teknikleri, malzeme bilimi ve mühendisliği alanında, özellikle de kendi kendini onaran malzemelerin geliştirilmesinde önemli ilerleme kaydetmiştir. Daha fazla mikrokapsülleme teknikleri vardır ama bu tezde sadece en kullanılan metotlardan bahsedilmiştir. Bu yöntemler farklı güç ve özellikler sunarak onları çeşitli uygulamalara uygun hale getirir.

3.3.3. Mikrokapsüllerin boyutu ve dağılımı

İyileşmenin Etkinliği: Mikrokapsüllerin boyutu, salınan iyileştirici ajanın miktarını ve dolayısıyla iyileşmenin etkinliğini etkiler. Daha küçük kapsüller iyileştirici maddeyi daha hızlı serbest bırakabilir ancak daha büyük hasarları iyileştirmeye yetecek kadar madde içermeyebilir, Mikrokapsüllerin boyutu bir mikrondan birkaç yüz mikrona kadar değişebilir [40].

Çatlaklarla Karşılaşma Olasılığı: Mikrokapsüllerin dağılımı, kapsüllerin bir çatlak nedeniyle yırtılma olasılığını etkilediği için çok önemlidir; bu, etkili bir şekilde kendi kendini iyileştirmede önemli bir faktördür, Mikrokapsüllerin termoset matris içindeki dağılımı, kapsülleme yöntemi, mikrokapsüllerin konsantrasyonu ve karıştırma işlemi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [30].

Termoset matristeki mikrokapsüllerin boyutu ve dağılımı, kompozit malzemenin genel özellikleri ve performansı üzerinde etkiye sahip olabilir. Örneğin, mikrokapsüllerin daha düzgün bir dağılımı, gelişmiş mekanik özelliklere ve gelişmiş salım özelliklerine yol açabilir. Daha yüksek bir kapsül konsantrasyonu, polimerin mekanik özelliklerini azaltabilir; dolayısıyla boyut ve dağılım, iyileştirme verimliliği ile malzeme özelliklerinin korunması arasında denge kurmalıdır. Mikrokapsüllerin termoset matris içindeki dağılımı, kapsülleme yöntemi, mikrokapsüllerin konsantrasyonu ve karıştırma işlemi gibi faktörlere bağlı olarak, kapsül dağılımı tekbiçim olabilir veya olmayabilir [30,35,42-44].

3.4. Kapsül/Dağılmış Katalizör Sistemine Uygun Katalizör Bileşenleri

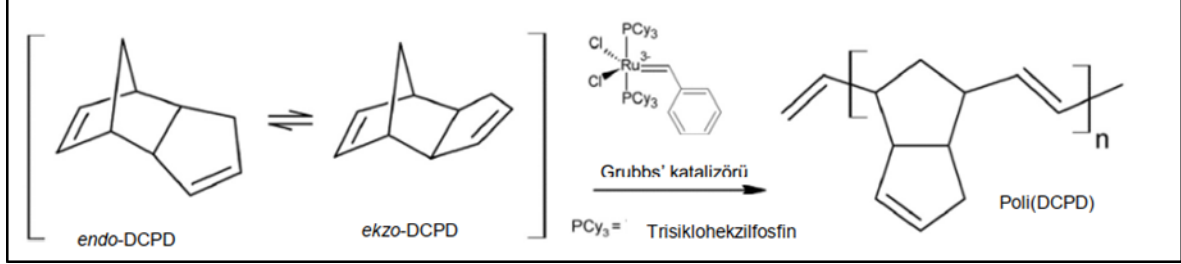
İyileştirme ajanının düşük sıcaklıklarda ve dış müdahaleye gerek kalmadan hızlı bir şekilde gerçekleşmesi için kullanılacak ajana göre katalizör geliştirilmesi oldukça önemlidir.

Dağılmış kapsül sisteminde, ilk kullanılan iyileştirici ajan disiklopentadiendir. Disiklopentadien bir sikloolefindir, yani bir veya daha fazla olefin (alken) çift bağ içeren siklik bir bileşiktir. Olefin, Alken olarak da bilinmekte, en az bir karbon-karbon çift bağı ($C=C$) içeren doymamış bir hidrokarbondur. Olefinler, doymamış hidrokarbonların bir türü olup, kimya endüstrisinde polimerlerin üretimi için monomerler olarak ve diğer çeşitli kimyasal sentez işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Olefin metatezi reaksiyonu, iki alken molekülünün karbon-karbon çift bağlarının yer değiştirmesiyle yeni olefinlerin oluştuğu bir kimyasal reaksiyon türüdür. Bu reaksiyon, çift bağ ortaklarının yeniden düzenlenmesiyle gerçekleşir. Olefin metatezi, polimerler de dahil olmak üzere çeşitli ürünlerin sentezinde kullanılabilir ve organik kimya ile endüstriyel uygulamalardaki karmaşık moleküllerin oluşturulmasında önemlidir. Olefin metatezi genellikle geçiş metali karben kompleksleri tarafından hızlandırılır. Bu katalizörler, karbon atomlarındaki değiştirilebilir grupların yer değiştirmesine izin vererek yeni alkenlerin sentezini sağlamaktadır. Grubbs ve arkadaşları metal karben varlığını doğruladıktan sonra Tungsten ve Molibdene dayalı iyi tanımlanmış karben katalizörleri ortaya çıkmıştır [45-47]. Karben, dış kabuğunda yalnızca altı elektron bulunan iki değerlikli bir karbon atomu içeren ve onu oldukça reaktif kılan bir moleküldür. İyi tanımlanmış karben katalizörleri ise hem moleküler yapıları hem de katalitik davranışları açısından dikkatle karakterize edilen karben türleridir. Bu katalizörler, olefin metatezi de dahil olmak üzere çeşitli organik reaksiyonlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [48,49].

3.4.1. Grubbs' katalizörü

Onarma sırasındaki başarı doğru iyileştirme ajanı ve onun polimerizasyon reaksiyonunun hızlı olmasında yatmaktadır. Mikrokapsülleme yöntemi ilk çalışan White vd. (2001) epoksi matrisi üzerinde uygulamıştır ve bu sistemde matris içinde iyileştirici olarak disiklopentadien (DCPD) mikrokapsüller ve bis (trisikloheksilfosfen)-benzilidin rutenyum diklorür katalizörü (Grubbs' katalizörü) eklenmiştir, 48 saat ve oda sıcaklığında %75 iyileşme verimliliği elde edilmiştir. Daha sonra bu yöntem farklı katalizör ve matrisler kullanılarak geliştirilmeye çalışmıştır, İyileştirici ajan 5-Etiliden-2-Norbornen (ENB), Kapsül Malzemesi ise çoğunlukla poliüretanlar, poliüreler veya poli (üre-formaldehit) bazlıdır ve katalizör için Grubbs katalizörleri çalışmalarda kullanılmıştır. Katalizör ile iyileştirici ajan arasındaki polimerizasyon reaksiyonunu Halka Açılımı Metatez Polimerizasyonudur (ROMP). Onu ilk kullanılan White vd. 2001 iyileştirici ajanı DCPD

disiklopentadien mikrokapsül şeklinde yapıp katalizörle beraber polimerizasyon reaksiyonu test edilmiştir ve şekil 3.15’da reaksiyonu başlamadan önce DCPD monomerleri sol tarafında ve reaksiyonun sonunda üst halka açılımını ve zincir polimere dönüştüğünü açıklamıştır [4,50-53].



Şekil 3.15. Exo ve endo-DCPD grubbs katalizör ile halka açılım metatez polimerizasyon reaksiyonu [35].

Polimerik ürünlerin sentezinde kullanılan karbon-karbon ikili bağların olduğu etkin sentetik bir metot ve Olefin metatez türlerinden biridir. ROMP polimerizasyonu, zincir ekleme tipi mekanizma ile ekzotermik olarak meydana gelir, Katalizör seçimi polimerizasyon reaksiyonun hızını doğru bir şekilde etkilemektedir. Halka Açılımı metatez polimerizasyonun standardı 80°C de en fazla 2 saat içerisinde gerçekleşir ancak oda sıcaklığında gerçekleşirse 24 saat ya da daha fazla zaman alabilir [52]. Halka açılım metatez polimerizasyonunun önemi, polidisiklopentadien, polisiklookten ve polinorbornen gibi endüstriyel açıdan önemli polimerlerin üretiminde kullanılmasıyla artmıştır [48,51]. Üre-formaldehit (UF) kabuğu ile kapsüllenmiş ilk nesil iyileştirici ajan endo-DCPD le başlayarak, son zamanlarda, hızlı polimerizasyonu nedeniyle 5-etiliden-2-norbornen (ENB) araştırılmaktadır. ENB, DCPD'ye göre düşük sıcaklıklarda bile daha yüksek verimli bir halka açılım metatez polimerizasyonu (ROMP) sergilemektedir [54].

3.4.2. Norbornen için uygun metal bazlı katalizörler

Norbornen için ROMP reaksiyonlarının yanı sıra vinil tipi reaksiyonları da vardır, klasik olefin polimerizasyona benzeyen bir polimerizasyon tipidir, halka açılmadan sıklık olefinlerin kolay polimerizasyona izin vermektedir. Metal karbenler, özellikle iyi tanımlanmış karben katalizörleri, Olefin Metatez sentezi alanında güçlü araçlar olarak ortaya çıkmıştır. Bu katalizörler, karbon-karbon çift bağlarını seçici ve verimli bir şekilde kırma ve

yeniden düzenleme yeteneğine sahip olup, yüksek seviyelerde karmaşık moleküllerin sentezi mümkün olmaktadır.

Erken geçiş metalleriyle vinil polimerizasyonu, titanyum ve zirkonyum gibi metallere dayanan katalizörlerin kullanımını içermektedir. Norbornen'in ilk vinil polimerleri 1960'larda Titanyum bazlı $TiCl_4$ belirli oranda Alüminyum AlE_3 (triethylalüminyum) ekleyerek katalizörleri ile elde edildi. Katalizör sisteminde alüminyumun titanyuma oranının ayarlanması sonucu etkileyebilir ve metatez polimeri ile vinil polimer karışımına veya halka açık polimerlerin oluşumuna yol açabilir. Zirkonyumun (ve hafniyumun) metalosen katalizörleri, monomerlerin halka açılmasına neden olmadan spesifik polimer yapıları oluşturmak için vinil polimerizasyonunda kullanılır. Metalosen, periyodik tablonun 4. grubundan bir metalin (bu durumda zirkonyum veya hafniyum) iki siklopentadienil ligandı arasına yerleştirilmesinden oluşan bir katalizör sistemini oluşturmakta genellikle metalosen diklorür ön katalizörlerinden türetilen katalizörleri ifade etmektedir.

Norbornen'in geç geçiş metali katalizörleri kullanılarak vinil polimerizasyonu, daha sonra vinil grupları aracılığıyla uzun zincirlere bağlanan norbornen monomerlerinde bulunan karbon-karbon çift bağının açılmasıyla polimerlerin oluşumunu ifade eder. Paladyum ve nikel gibi geç geçiş metallerinden yapılan katalizörler bu tür polimerizasyon için çok etkilidir. Yüksek moleküler ağırlığa sahip polimer zincirleri oluşturmaya yardımcı olur ve elde edilen polimerde spesifik özellikler elde edecek şekilde uyarlanabilmektedir.

Norbornene'nin vinil polimerizasyonu için nikel kompleksleri 1990'larda ortaya çıkmıştır. 1993 yılında Deming ve Novak, Nikel katalizör sistemleri yapmaya denemişti, Norbornene'nin polimerizasyon reaksiyonu ile ilgili olarak iki tane çok aktif katalizör kırmızı süspansiyon şeklinde elde etmiştir ve kokatalizöre ihtiyaç olmadan reaksiyonu tamamlamıştır. Buna ek olarak, difosfinoamin ile yapılan metal bazlı katalizörler hızlı ve yüksek verimli olduğunu görülmüştür [55].

Norbornen ve norbornen türevlerini paladyum katalizörleri ile ilk vinil polimerizasyonu 1966 yılında $PdCl_2$ ile ve 1970 yılın sonlarında $Pd(C_6H_5CN)_2Cl_2$ ve $Pd(Ph_3P)_2Cl_2$ ile kullanılmıştır. Daha sonra, katyonik paladyum (II) katalizör sistemi $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$, norbornen polimerizasyonu için en sık bahsedilen sistem haline gelmiştir [47,56].

Norbornen'in vinil polimerizasyonu için krom ve kobalt gibi merkezi geçiş metalleri diğer metal katalizörlere kıyasla daha az kullanılmaktadır. Krom ve kobalt katalizörleri norbornenin vinil polimerizasyonunu kolaylaştırabilir. Literatürde bu metallerin proses için katalizör görevi görebilecek çeşitli koordinasyon kompleksleri açıklanmaktadır. Özellikle kobalt, norbornen polimerizasyonu için ilginç bir durumdur çünkü yönettiği polimerizasyon türü, kokatalizör oranına veya kullanılan spesifik kokatalizör tipine bağlı olarak değişebilir. Bu, ortaya çıkan polimerin yapısı üzerinde bir düzeyde kontrol sağlamaktadır. 1995 yılında Goodall ve çalışma arkadaşları, basit kobalt komplekslerini sentezleyerek hem halka açılmalı metatez polimerizasyonuna (ROMP) hem de norbornen'in vinil polimerizasyonuna izin vermiştir [57].

Merkezi geçiş metali bazlı katalizörler, titanyum ve zirkonyum gibi erken geçiş metallerinden veya paladyum ve nikel gibi geç geçiş metallerinden daha az kullanılırken, belirli özelliklere ve uygulamalara sahip polimerlerin üretilmesi için vinil polimerizasyon katalizinin çeşitliliğinde başka bir araştırma alanını temsil eder [47,56].

3.4.3. Bis(fosfino)amin bazlı katalizörler

Bis(fosfino)aminler, çeşitli kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak büyük ilgi gören bir ligand sınıfıdır. Bu ligandlar, bir amin yapısına bağlı olarak iki fosfino grubunu içermektedir [55]. Yapıları tipik olarak iki fosfino grubuna bağlı merkezi bir amin grubundan oluşur. Bu ligandlar kendilerini etkili katalizörler yapan benzersiz özelliklere sahiptir. Geçiş metal iyonlarına güçlü bir şekilde bağlanma eğilimindedir ve genellikle stabil kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler daha sonra çok çeşitli organik dönüşümlerde katalizör görevi görebilmektedir. Bis(fosfino)amin katalizörlerinin bu reaksiyonları teşvik etmekte oldukça etkili olduğu bulunmuştur. Genellikle yüksek seçicilik ve verim ile bis(fosfino)aminler, katalitik özelliklerine ek olarak iyi termal ve hava stabilitesi de sergilmek, bu da onları çeşitli reaksiyon koşullarında kullanıma uygun hale getirmektedir. Ayrıca, bis(fosfino)aminler ayarlanabilir elektronik ve yapısal özelliklere sahiptir katalitik aktivitelerinin kişiselleştirilmesine mümkün kılmaktadır. Bu özellik, katalizde potansiyel kullanımları olan Pd, Pt, Mo, Cu, Cr, Ni ve Ru gibi geçiş metallerini içeren çok çeşitli dört üyeli halka sistemlerinin sentezine olanak sağlamaktadır [56,58].

Bis(fosfino)amin katalizörünün önemli bir örneği, norbornenin vinil homopolimerizasyonudur. Norbornen'in vinil homopolimerizasyonu, norbornen monomerlerinin (bir tür siklik olefin) bir polimer, özellikle bir polinorbornen oluşturmak üzere birbirine bağlandığı bir kimyasal reaksiyonu ifade eder. Bu polimerizasyon işlemi çeşitli katalitik yöntemlerle gerçekleştirilebilir.

Bis(fosfino)amin katalizörleri bu reaksiyon için özellikle önemlidir çünkü bir amine bağlı iki fosfino grubuna sahip ligandlardan oluşur, bu yapı, geçiş metalleri ile stabil kompleksler oluşturmalarına yol açar ve bu metal-ligand kompleksleri, norbornenin polimerizasyonu için etkili katalizörler olarak görev yapabilmektedir.

3.5. Polimerleşme Reaksiyonu

Bisiklohept-2-en olarak bilinen norbornen, türevleriyle birlikte, farklı yapı ve özelliklere sahip, farklı tipte polimerler oluşturmak için üç farklı yoldan polimerizasyona uğrayabilir, bu polimerizasyon yöntemlerinin her biri, kendine has karakteristik yapısı ve özellikleri olan benzersiz bir polimer tipi sağlar, genellikle norbornen'in polimerizasyon yöntemleri bu şekilde yazılabilir:

3.5.1. Halka açılım metatez polimerizasyonu

Bu yöntem, çift bağı açmak ve bir polimer zinciri oluşturmak için bir katalizör kullanır; böylece zincir boyunca çift bağlar içeren ve daha fazla değiştirilebilen bir polimer elde edilebilmektedir. Norborneni polimerize etmek için en iyi bilinen yöntemdir. Halka açılım metatez polimerizasyonundan elde edilen polimer, zincirinde çift bağlar içeren bir polialkenamerdir. Bu çift bağlar, polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasına ve sertleşmesine izin vererek onu tamponlar gibi elastomerik uygulamalar için uygun hale getirir. Ayrıca, esnek bağlantı parçaları gibi elastomerik uygulamalar için de uygun hale gelmektedir. Ek olarak, gözenekli polinorbornen, petrol sızıntılarında petrolü emme kabiliyeti nedeniyle ıslatma malzemesi olarak kullanılabilir [56-60].

3.5.2. Vinil polimerizasyonu

Vinil polimerizasyonu, polimer zincirinin büyümesinin, bir etenil fonksiyonel grubunun ($\text{CH}=\text{CH}_2$) varlığı ile karakterize edilen bir vinil grubu içeren monomerlerin art arda eklenmesi yoluyla meydana geldiği bir tür ekleme polimerizasyonudur. Bu işlem, bir vinil monomerdeki çift bağın açılmasını ve bunun, uzun bir polimer zinciri oluşturmak üzere diğer monomerlerle bağlanmasına izin vermektedir. Bu tür bir polimerizasyon, çift bağ içermeyen bir ürün elde edilir, çünkü polimerizasyon, bisiklik yapıyı sağlam bırakarak yalnızca norbornenin çift bağının açılmasıyla gerçekleşir.

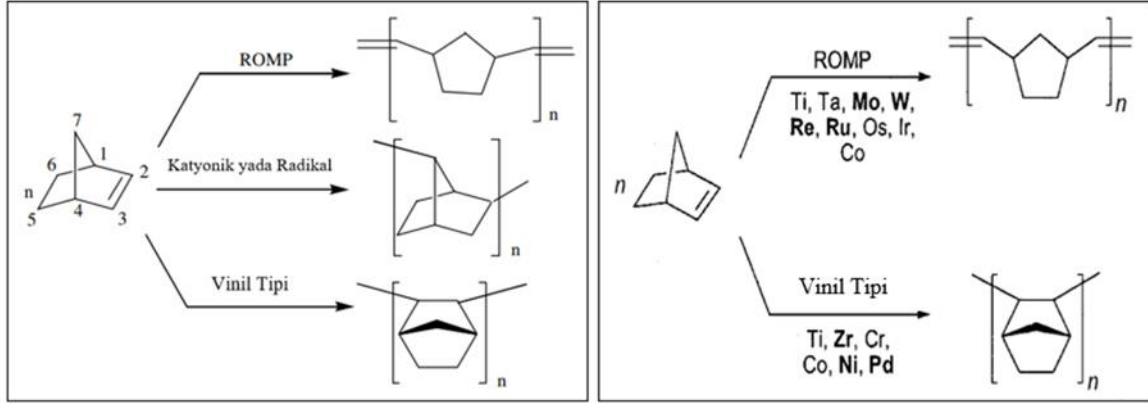
Vinil polimerizasyonu, yalnızca bir tür vinil monomerin kullanıldığı bir homopolimerizasyon olarak veya iki veya daha fazla farklı monomerin birleştirildiği bir kopolimerizasyon olarak meydana gelebilmektedir. Vinil polimerizasyonu yoluyla üretilen polimerler, mikroelektronik gibi belirli mekanik ve dielektrik özellikler gerektirenler de dahil olmak üzere farklı uygulamalar için uygun çeşitli özelliklere sahip olabilmektedir [56-60].

3.5.3. Olefinlerle kopolimerizasyonu

Olefinlerle kopolimerizasyon, norbornen veya benzer bir siklik olefinin, bir veya daha fazla farklı tipte olefinlerle (alkenler) birlikte bir polimerizasyon prosesini ifade etmektedir. Bu süreçte norbornen ve olefinler bir kopolimer (iki veya daha fazla farklı monomerden oluşan bir polimer) oluşturmak üzere birleştirilmektedir. Bu polimerizasyon, farklı katalizörler ve reaksiyon koşulları kullanılarak, belirli uygulamalara göre uyarlanabilen ve değişen özelliklere sahip kopolimerlerin üretilmesini sağlamaktadır [56-60].

Bu üç yöntemden başka katyonik polimerizasyonu ve radikal polimerizasyonu da vardır ama çok fazla yaygın değildir. Katyonik polimerizasyonu, pozitif yüklü bir iyon olan bir katyon tarafından başlatılan bir tür zincir büyümesi polimerizasyonudur. Katyonik başlatıcı, monomer üzerinde aktif bir bölge oluşturur. Sonraki monomer birimleri bir dizi yayılma aşaması yoluyla bu aktif bölgeye eklenip polimer zinciri büyümektedir. Radikal polimerizasyonu ise, polimerizasyon sürecini başlatmak için serbest radikallerin (eşlenmemiş elektronlara sahip moleküller veya iyonlar) kullanımını içermektedir. Bu

radikaller monomerlerle reaksiyona girerek yeni radikaller oluşturur ve zincir yayılmasına yol açmaktadır [61].



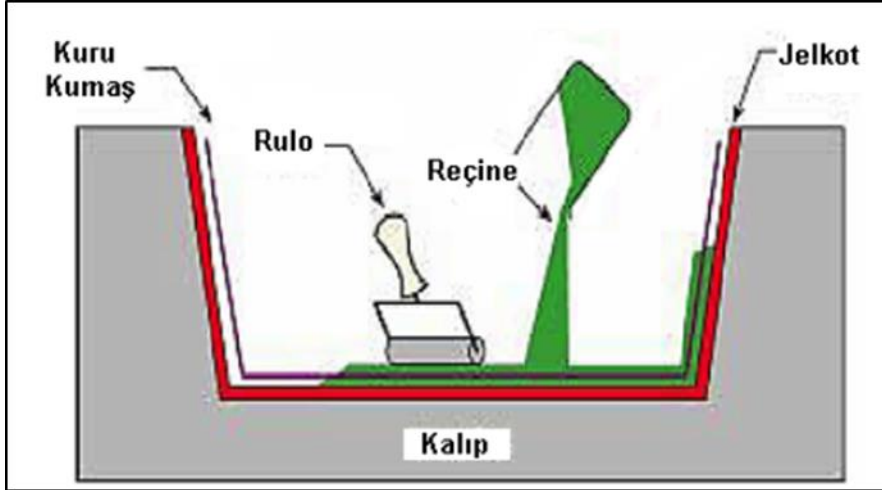
Şekil 3.16. Üç farklı norbornen polimerizasyonu ve kullanılan katalizörlerin Bazıları [54-59].

Şekil 3.16'de norbornen için üç farklı reaksiyon tipi uygun olduğunu göstermekte, norbornen için uygun metal bazlı katalizörleri sunmuştur, ROMP için kullanılabilen metaller Ti, Ta, Mo, W, Re, Ru, Os, Ir ve Co, Vinyl tipi için kullanılabilen metaller ise Ti, Zr, Cr, Co, Ni, Pd'dur, bütün tiplerde, polimerizasyon reaksiyonu sonucunda katalizöre ve mekanizmaya bağlı olarak yapısal açılarından farklı polimer elde edilebilmektedir [54-59].

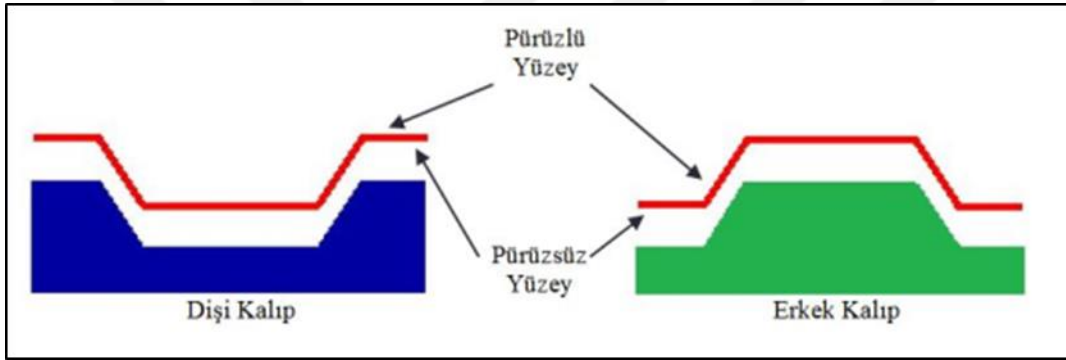
3.6. Polimer Matrisli Kompozit Plaka Elle Yatırma yöntemiyle Üretimi

El yatırması yöntemi, polimer matrisli kompozit malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Cam fiber veya karbon fiber gibi takviye fiber katmanlarının bir kalıp veya alet yüzeyine manuel olarak yerleştirilmesini içerir. Daha sonra elyafları emprenye etmek için epoksi reçine veya polyester reçine gibi bir sıvı matris malzemesi uygulanır [30]. Fiber ve reçine katmanları, istenen kalınlık ve mukavemeti elde etmek için gerektiğinde ek katmanlar eklenerek katman katman oluşturulur [62]. Bu yöntem, elyaf oryantasyonu ve reçine dağıtımını yerleştirme sırasında manuel olarak ayarlanabildiğinden yapım sürecinde esneklik göstermektedir. Elle yerleştirme yöntemi genellikle daha küçük üretim miktarları için veya otomatik üretim süreçleriyle kolayca uyum sağlanamayan karmaşık geometrilere sahip parçalar için kullanılır. Elle yatırma yöntemi, polimer matrisli kompozit malzemelerin üretilmesi için geleneksel ve emek yoğun bir işlemdir [63].

Polimer matrisli kompozit (PMC) üretim süreci, belirli adımları takip eder. İlk olarak, kullanılacak malzemeler hazırlanır. Polimer matris olarak genellikle epoksi, polyester veya vinil ester reçineler gibi sıvı reçine olması önemlidir. Üretilcek parçanın şekline uygun bir kalıp hazırlanır. Bir sonraki adımda, polimer matris (reçine), üretici talimatlarına uygun olarak sertleştirici ile karıştırılır. Bu hazırlanan reçine, fırça veya rulo kullanılarak kalıba yerleştirilen ilk kat takviye malzemesinin üzerine uygulanır. Reçinenin takviye malzemesine iyice nüfuz etmesi için el aletleriyle birleştirme işlemi yapılır ve hava kabarcıkları çıkarılır. İstenilen kalınlık elde edilene kadar, takviye malzemesi ve reçine katmanları sırayla uygulanır. Her katmanın iyice ıslanması ve hava kabarcıklarının çıkarılması sağlanır (Şekil 3.17). Üretilcek plakanın yüzeyi düz ve her tarafından aynı kalınlıkta olması için kalıbın üst parçası uygulanabilir (Şekil 3.18). Reçinenin sertleşmesi için uygulama tamamlandıktan sonra kürleme işlemi yapılır. Bu işlem, oda sıcaklığında veya kontrollü bir sıcaklıkta gerçekleştirilir ve kürleme süresi kullanılan reçine sistemine ve çevresel şartlara bağlı olarak değişir. Sertleşen kompozit parça, dikkatlice kalıptan çıkarılır.



Şekil 3.17. El yatırma yöntemin prosesi [63].



Şekil 3.18. Kalıbın parçaları [63].

Polimer matrisli kompozit (PMC) üretiminde kullanılan elle yatırma yöntemi, birçok avantaja sahip olup, küçük ve orta ölçekli üretimler için oldukça uygun bir yöntemdir. Bu yöntemin avantajları şu şekilde özetlenebilir: Elle yatırma yöntemi, karmaşık ekipman gerektirmediği için kolaylıkla öğrenilebilir ve uygulanabilir. Özellikle oda sıcaklığında pişen reçinelerin kullanımıyla maliyetler düşük tutulabilir. Ayrıca, kullanılan araç, gereç ve teçhizat maliyeti de oldukça düşüktür. Yönteme uygun malzemelerin temini genellikle kolay ve ekonomiktir. Belirli bölgelerin daha mukavim yapılabilmesi, özel eklemlerin ve bağlantıların oluşturulabilmesi mümkündür. Elle yatırma yöntemi, düşük maliyetli ve esnek üretim çözümleri sunarak, çeşitli uygulama alanlarında tercih edilmektedir.

Bu yönteminin birçok avantajı olmasına rağmen, bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Bu yöntem, laminasyonu yapan kişinin el becerisine çok bağımlıdır ve yüksek fiber hacimsel yoğunluğa ulaşmak oldukça zordur. Reçine oranı düşük tutulmak istendiğinde, yüksek oranda hava boşlukları ve ıslanmayan bölgeler meydana gelebilir. Ayrıca, bu yöntemde

kullanılan reçinelerin yoğunluğu ve viskozitesi düşük olduğundan, bu tür reçineler insan sağlığı açısından ağır moleküllü reçinelere oranla daha zararlıdır. Elde edilen parçaların yüzey kalitesi genellikle iyi değildir ve elyaf dağılımı düzensiz olduğunda elde edilen parça kalitesi düşük olur. Ayrıca, parçaların kalınlıklarında değişimler olabilir. Son olarak, bu yöntem işgücü ağırlıklı bir üretim süreci gerektirdiği için zaman açısından dezavantajlı olabilir [62,63].



4. LİTERATÜR TARAMASI

4.1. Kendi Kendini Onarma Sistemine Yönelik Çalışmalar

4.1.1. Genel kendi kendini onaran sistemler

Çeşitli çalışmalarda kendi kendini onaran sistemlerin geliştirilmesi, malzeme biliminde önemli bir araştırma alanı olmuştur. Bu sistemler, malzemelerin hasar görmesi durumunda iyileştirilmesini sağlayarak dayanıklılıklarını artırmayı amaçlamaktadır.

Caruso ve arkadaşları 2007’de, Epoksiye çözücü katarak tek kapsül mikrokapsül yöntemi ile kendi kendini onaran sistem kurmaya çalışmıştır. Çeşitli çözücülerin kırık epoksi test numunelerinin iyileştirme yeteneklerini değerlendirmek ve bu iyileştirme sürecinin mekanizmasını anlamaya çalışmıştır. Özellikle, çözücülerin polaritesi, hidrojen bağı kabul yetenekleri ve kapsüllenme özellikleri, iyileşme verimliliği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Polar olmayan çözücülerin hidrojen bağı verebilen çözücülere göre daha etkili olduğu görülmüştür. Hidrojen bağları kabul eden çözücülerin, epoksi matrisindeki serbest hidroksil grupları ile etkileşime girerek iyileşmeye katkıda bulunduğu belirlenmiştir. Ancak, yüksek polarite dereceleri nedeniyle bu çözücülerin kapsüllenmesi zor olmuştur. Klorobenzen, stabil bir otomatik iyileşme sağlayarak başlangıç aşaması için uygun bir seçenek olarak belirtilmiştir. Bu çalışma, epoksi matrisindeki kırıkların otomatik olarak iyileştirilmesi için önemli bir adım olarak görülmektedir [64].

Yuan ve arkadaşları 2008’de çift kapsül kendi kendini onaran sistemi denemiştir. Matris içine epoksi reçineyi ve onun sertleştiricisi olarak iki mikrokapsül şeklinde eklemiştir. Bu mikrokapsüllerin içindeki epoksi/sertleştirici sistemi, diglisidil tetrahidro-o-ftalat (DTHP) ve pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropiyonat) (PETMP) bileşenlerini içermiş ve %100’ün biraz üzerinde bir iyileştirme verimliliği sergilemiştir. Bu epoksi/sertleştirici sisteminin yüksek iyileştirme verimliliğinin ve hızlı iyileşmesinin belirli faktörlere bağlı olduğunu göstermiştir. Bu faktörler arasında sertleştirici maddenin yüksek aktivitesi ve kapsüllenmiş polimerin düşük viskozitesi ve stokiometrik oranın doğru bir şekilde korunmasını önemli olduğunu bulmuştur. Bu sistem yüksek ve hızlı iyileştirme verimine sahip olduğunu bulmuştur [65].

Trask ve arkadaşları 2014'te kendi kendini iyileştirme sistemi araştırırken gelişmiş kompozit malzemeler içinde mikrovasküler ağlar sistemi kullanmıştır. Bu ağ, düşük hızlı darbelerle tetiklenebilecek kat delaminasyonu ve matris mikro çatlaması gibi yapısal hasarları algılamak için tasarlanmıştır. Fiber takviyeli polimer kompozit laminatın içine bir düşük basınç sensörü dahil edilmiş ve kat delaminasyonu tespit edildiğinde, iyileştirici maddenin hasar bölgesine dağıtımı tetiklemiştir. Çalışmada gösterilen sonuçlar, test edilen tüm numunelerde sıvı epoksi iyileştirme maddesinin hasar bölgesine basınç destekli iletiminin 49 saniye içinde gerçekleştiğini göstermiştir. Malzemeler, darbe sonrasındaki sıkıştırma mukavemetlerini önemli ölçüde geri kazanmış ve %91-94 iyileşme verimi elde etmeye başarmıştır [66].

Chen ve arkadaşları 2019'da hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla grafen oksidi aşırı dallanmış bir polimerle birleştiren, içsel sistem kullanarak kendi kendini onaran bir supramoleküler polimer kompozit malzemeyi tasarlamıştır. Bu sistemde hasarı tespit edip sıcaklığa maruz kalması gerekmektedir. Bu yenilikçi kompozit, mekanik özelliklerde ve kendi kendini iyileştirme verimliliğinde önemli bir gelişme göstermiştir, örneğin, sadece az miktarda GO ile, 60°C'de bir saat süreyle iyileştikten sonra polimer, kendi kendini iyileştirme verimliliğini orijinal gerilme mukavemetinin %100'üne geri kazanmıştır [67].

Ünçe 2019'da mikrovasküler ağlar sistemi de kullanmış, karbon kumaş üzerine mikrovaskül ağların dizmiş, ağların çekirdek kısmı disiklopentadien (DCPD) iyileştirici olarak, kabuk kısmı ise poliakrilonitril (PAN)'den üretilmiştir. Benzoksazin matrisine Grubbs katalizörü ekleyerek meydana bir hasar oluştuğu zaman DCPD ile Grubbs' katalizörü arasında polimerleşip çatlağı kapatmıştır. Sonuçlarda benzoksazin matrisli kompozit malzemelerin kendi kendini onarmak verimini iyi olduğunu ve DCPD/Grubbs sistemi uyum sağladığını bulmuştur ve malzeme termal ve mekanik özelliklerini geri kazanmıştır [32].

Bu alandaki araştırmalar esas olarak kendi kendini onaran sistemlerin geliştirilmesine odaklanmıştır. Bu sistemlerin malzeme içindeki veya dışındaki hasarları tespit etme ve onarma yeteneğini geliştirmek için çeşitli yaklaşımlar ve yöntemler araştırılmıştır. Dışsal iyileşme sistemleri genel olarak hasar algılama mekanizmasına dayanmaktadır. İçsel sistemler genel olarak dışarıdan uygulanan uyaranlara dayanmaktadır. Bu alanda yapılan birçok önemli çalışma, çeşitli malzeme sistemlerinin kendi kendini iyileştirme potansiyelini

araştırmış ve bu alanda önemli ilerlemeler kaydetmiştir. Bu derlemede bu alanda yapılan beş önemli çalışmanın özetine yer verilmiştir.

4.1.2. Mikrokapsül/Katalizör yöntemiyle onaran sistemler

Mikrokapsül kullanımı, malzeme biliminde önemli bir gelişme alanıdır. Özellikle kendi kendini onaran malzemelerin tasarımında, mikrokapsül sistemleri hasar algılama ve iyileştirme için önemli bir rol oynamaktadır.

White ve arkadaşları 2001’de bu alanda ilk deneyi yapmıştır. İyileştirici ajan olarak DCPD ve katalizör olarak Grubbs katalizörü kullanmıştır. Çatlak oluştuğu zamanda iyileştirici akıp katalizörle temas halinde olduğu zaman ROMP polimerleşmeyi 48 saat ve oda sıcaklığında gerçekleştirmiştir. DCPD ile mikrokapsül yapmak için kabuk malzemesi olarak Üre formaldehit kullanmış, sonuçta %75 iyileşme verimine sahip olup malzemenin mekanik özellikleri geri kazanabilmeyi başarmıştır [68].

Daha sonra, bu sistem termal sıcaklığa dayanıklılığı pek iyi olmadığını görülmüştür ve onu geliştirmek adına Caruso ve arkadaşları 2010’da yeni bir çalışma yapmışlar, o da çift duvarlı mikrokapsül üretmiştir. İyileştirici ajan ve katalizör malzemeleri aynı olmak üzere sadece çift duvarlı poliüretan/poli(üre-formaldehit) mikrokapsülleri (PU/UF) üretmek için değiştirilmiş bir kapsülleme işlemi geliştirmiş, tek duvarlı UF mikrokapsülüne kıyasla daha iyi termal stabilite ve mekanik özellikler göstermiştir. Yeni PU/UF mikrokapsülü, kendi kendini onaran materyalleri incelemek için kullanılmıştır [69].

Wilson ve arkadaşları 2008’de ROMP açılımı kullanarak Tungsten (VI) klorür katalizör ile DCPD (disiklopentadin) iyileştirici ajan olarak kullanarak %107 iyileşme verimi elde etmişti [70]. Başka çalışmada Ünal (2017), Tungsten ariloksit kompleksi yapmış ve norbornen ile 85 °C ‘de polimerleşme reaksiyonu sonucunda çıkan ürün yaklaşık olarak 400°C’ye kadar dayanabilmesini bulmuştur [71]. Aynı alanda Molibden bazlı olefin metatez katalizörü geliştirilmiş ancak komplekslerin fonksiyonel gruplara karşı toleransının, havaya ve neme karşı kararlılığının düşük olması bu sistemler için dezavantaj olmuştur [72].

Coope ve arkadaşları 2011’de, kendi kendini onaran malzemeler kavramını, özellikle de hasara maruz kaldıktan sonra kendini otomatik olarak onarabilen bir epoksi reçine sistemini

araştırmıştır. İyileştirici bir ajanı epoksi matrisiyle eşleştirmeye yönelik başarılı girişimlerden biridir. Araştırma, Skandiyum triflat katalizör olarak kullanılmasını içermekte mikrokapsüller iyileştirici ajan olarak (DGEBA) diglisidil eter bisfenol A epoksi monomeri ve etil fenil asetat çözücüsü içerir, kabuk malzemesi ise poliüre-formaldehitten oluşmuştur. Bu mikrokapsüller, çatlağın ilerlemesi üzerine kırılacak ve DGEBA'yı çatlağın içine salacak şekilde tasarlanmıştır, burada daha sonra katalizör olan skandiyum triflatın varlığında polimerleşerek malzemeyi kendi kendine onarabilir. Çalışma, iyileşme verimliliğinin yüzde olarak gösterildiği çeşitli veri kümeleri sunmaktadır. Farklı sıcaklıklar (45°C ve 80°C) gibi çeşitli koşullar altında ve belirli bir iyileşme süresinden (48 saat) sonra iyileşme etkinliği gösterir. Örneğin, 80°C'de 48 saat boyunca iyileştirilen numuneler %86'ya kadar iyileştirme verimliliği gösterirken diğerleri daha düşük verimlilik göstermiştir [73].

Raimondo ve arkadaşları 2013 deneyler yapmışlardır, daha hızlı bir iyileştirme elde etmek için yeni bir iyileştirici ajan kullanmıştır. 5-etiliden-2-norbornen (ENB) iyileştirme maddesi ve mikrokapsülün kabuğu için UF ile üretmiş ve Hoveyda-Grubbs'un birinci nesil katalizörü ile sistemi kurmuştur. Kendi kendini onaran epoksi matrisinde mükemmel sonuç göstermiştir. Bu katalizör, 170°C'ye kadar yüksek termal stabilite göstermiş. Ayrıca, ENB, DCPD ile kıyasla daha hızlı bir ROMP ile düşük sıcaklıklarda bile daha yüksek verim göstermiştir. %90'ın üzerinde bir iyileştirme verimliliğe sahiptir [74].

Guadagno ve arkadaşları 2014'te havacılık ve havacılık yapı sistemlerindeki çeşitli stresler nedeniyle oluşabilecek hasarları iyileştirmek için kendi kendini onaran sistemi gerçek iş hayatında uygulamasını tartışılmıştır. Dış kabuğu poli(üre-formaldehit) ve iç kabuğu etilen maleik anhidrit (EMA) kopolimerinden oluşan, 5-etiliden-2-norbornen (ENB) içeren mikrokapsüller yerinde polimerizasyon yöntemiyle yapmıştır. Epoksi matrisin içine birinci (G1) ve ikinci nesil (G2) Grubbs katalizörü ve Hoveyda-Grubbs'un ikinci nesil (HG2) katalizörü gibi farklı rutenyum katalizörlerinin değerlendirilmesi yapıp termal stabilitesini incelemiştir. Yüksek sıcaklıklarda (125°C) iyileştirilen numuneler, oda sıcaklığında iyileştirilenlere kıyasla önemli ölçüde daha iyi iyileşme performansı göstermiştir [29].

Bolimowski ve arkadaşları 2016'da Coope'nin çalışmasına benzer bir çalışma yapıştır ancak bu sistemin verimliliğini CFRP (Karbon fiber takviyeli polimer) üzerinden araştırmıştır. Mikrokapsülleri DGEBA ve skandiyum (III) Triflat katalizör parçacıklarıyla doldurup bunları tek yönlü FRP laminatların ara katman bölgesine yerleştirmiş ve Ağırlıkça %11

epoksi mikrokapsül ve ağırlıkça %10 katı faz katalizörü içeren numuneler için %44 geri kazanım gözlemlenmiştir [75].

Kosarlı ve arkadaşları 2020 yılında mikrokapsül iyileştirici ajanın nano modifikasyonunun iyileşme verimliliği üzerindeki etkisi ile ilgili bir çalışma yapmıştır. Hem karbon nanotüpleri (CNT) hem de toksik olmayan bir solvent ile seyreltilmiş karbon siyahı (CB) içeren nano-modifiye epoksi reçine, UF kapsülleri içine kapsüllenmiştir. Katalizör olarak Alüminyum (III) triflatın katalizörü kullanarak bu modifikasyon, geleneksel yöntemlere göre %10'luk bir artışla mekanik özellikleri geri kazandırmıştır [76].

Mikrokapsüllü/dağılmış katalizör sistemlerine yönelik araştırmalar hızla artmaktadır. Bu alanda yapılan ilk çalışmalardan bu yana kendi kendini onaran materyallerin geliştirilmesine yönelik pek çok önemli çalışma yapılmış ve burada kayda değer bütün çalışmaları sunmaya çalışılmıştır. Bu alanda artan araştırmalar, yeni sistemlerin keşfedilmesine ve mevcut sistemlerin iyileştirilmesine yönelik çabaların sürdüğünü göstermektedir.

4.2. Mikrokapsül Üretimine Yönelik Çalışmalar

Mikrokapsüller, önceden bahsedildiği gibi farklı endüstrilerde çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu alanda çok çeşitli mikrokapsülleme yöntemleri geliştirilmiş olup, üretilen mikrokapsüllerin uygulama alanları oldukça çeşitli olup, kullanılan yöntemlerin de çeşitliliğine yol açmaktadır. Kendi kendini onaran sistemlerde en çok yerinde polimerizasyon yöntemi kullanarak mikrokapsülleri elde edilebilmektedir.

Brown ve arkadaşları 2003'te yerinde polimerizasyonun su içinde yağ emülsiyonu yöntemi kullanarak mikrokapsülleri sentezlemiştir. İyileştirici ajan olarak DCPD ve kabuk malzemesi ise Üre-formadehit kullanmıştır. Sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) yardımıyla ortamın PH'ı 2,60-3,50 arasında ayarlamıştır. Yüzey kabarcıklarını ortadan kaldırmak için bir damla 1-oktanol eklemiş, bütün malzemeleri ekledikten sonra 4 saat 55°C'de karıştırılmıştır. Elde edilen mikrokapsülleri 10-1000 µm çapında, 200-2000 rpm aralığında uygun karıştırma hızı seçilerek üretilmiştir [77].

Lee ve arkadaşları 2004'te hem ENB hem de DCPD içerikli iki farklı mikrokapsül yapmıştır. Aynı şekilde üre-formaldehit kabuklu yerinde polimerizasyon yöntemiyle sentezlemiştir. Bu

çalışmanın ana hedefi, aynı gruptan iki iyileştirici ajan olan disiklopentadien (DCPD) ve 5-etiliden-2-norbornenin (ENB) bir katalizör eşliğinde reaksiyona girerek, kendi kendini onaran bir malzeme içindeki karışımın kürlenme (sertleşme) davranışını araştırmaktır. Çalışmanın sonucunda, dienler arasında ENB, kendi kendini onaran bir madde olarak avantajlara sahip olabilir çünkü DCPD ile aynı koşullar altında işlendiğinde çok daha küçük miktarda katalizör varlığında çok daha hızlı reaksiyona girer, erime noktası yoktur ve daha yüksek bir Tg değerine sahip bir reçine üretebilmiştir [54].

Sheng ve arkadaşları 2007 yılında başka bir çalışma yapmıştır, uygun çapraz bağlama maddelerinin norbornen bazlı monomerlerle eklenmesi, olefin metatez polimerizasyonu ile oluşturulan sonuçtaki polimerlerin termal özellikleri üzerindeki etkileri incelemiştir. Norbornadienin maddesi ilk çapraz bağlayıcı olarak, ikinci ve üçüncü çapraz bağlayıcıları sentezlenmiş iki işlevli norbornil sistemlerden elde edilmiş, daha sonra hem endo-DCPD'ye hem de ENB'ye eklenmiştir. Sonuç olarak, halka açılım metatezi polimerize edilmiş termosetlerin cam geçiş sıcaklığının, etkili çapraz bağlama (ikinci ve üçüncü) maddelerinin eklenmesiyle artmıştır ancak, birinci çapraz bağlama maddesi Tg'yi azaltmış ve bu nedenle bu sistemler için etkisiz olduğu görülmüştür [78].

Liu ve arkadaşları 2009 yılında ENB içerikli mikrokapsül sentezlemek için yerinde polimerizasyon yöntemiyle yapmış ancak kabuk malzemesi olarak melamin-üre-formaldehit (MUF) kullanmıştır. Emülgatör olarak Sodyum lauril sülfat (SLS) ve stabilizatör olarak polivinil alkol (PVA) eklemiştir. Mikrokapsüller, daha önce yaygın olarak kullanılan üre-formaldehit mikrokapsüllere kıyasla daha iyi termal stabilite, dar boyut dağılımları ve daha pürüzsüz yüzeyler gibi üstün özellikler göstermiştir [79].

Kendi kendini onaran sistemler, yapısal hasarı otomatik olarak onararak malzeme dayanıklılığını artırma konusunda büyük potansiyele sahiptir. Bu sistemlerde mikrokapsüller, hasar oluştuğunda içerdikleri iyileştirici ajanlarını serbest bırakarak tamir işlemini gerçekleştirebilmektedir. Tüm bu çalışmalar, mikrokapsülleme sentez yöntemlerinin, farklı uygulamalarda büyük potansiyele sahip, gelişen bir alan olduğunu göstermektedir. Mikrokapsüllerin sentez yöntemleri ve özelliklerine ilişkin çalışmalar, kendi kendini onaran sistemlerin etkinliğinin artırılması ve endüstriyel uygulamalarda kullanımının yaygınlaştırılması açısından önemlidir. Gelecekteki araştırmalar,

mikrokapsüllerin daha da geliştirilmesine ve bu teknolojinin çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmasına olanak tanıyacaktır.

4.3. Polimerleşme Reaksiyonları Katalizörlerine Yönelik Çalışmalar

Katalizörler, polimer kimyasında kritik bir role sahiptir ve aynı zamanda çok önemli bir araştırma alanıdır. Bu çalışmalar, çeşitli sentez yöntemlerinin geliştirilmesi ve katalizörlerin yapısal özelliklerinin incelenmesiyle ilgilidir. Öylece, katalizör sentezi çalışmaları, çevresel sürdürülebilirlik ve endüstriyel verimlilik için büyük önem taşır. Bu alanda Fosfinoamin bazlı katalizörler ele alınacaktır.

Grubbs ve arkadaşları 1997 yılında rutenyum bazlı katalizörü sentezlemiştir, bu katalizörler genellikle trisikloheksilfosfine bağlı rutenyum metali, bir karben ve bir klor ligandı içermiştir daha sonra iki rutenyum içeren bir bimetalik katalizör sentezlemiştir. Bu katalizör ROMP polimerizasyonu gerçekleştirmek amacıyla yapmış. Aynı şekilde osmiyum ve rodyum bazlı katalizörleri sentezlemiştir. Bu katalizörler, niceliksel dönüşümlere daha kısa sürede ve çoğunlukla daha düşük katalizör yüklemelerinde ilerleyebildikleri için gelişmiş metatez aktiviteleri sergilemiştir. Genel olarak araştırma, karmaşık moleküllerin endüstriyel ve akademik sentezi için verimliliği artırabilecek daha etkili bimetalik katalizörler geliştirerek olefin metatezi alanında önemli bir ilerleme sunmuştur. Yeni bimetalik katalizörler, ana monometalik rutenyum katalizörleriyle karşılaştırıldığında önemli ölçüde artan katalitik aktiviteler sergilemiştir [80].

Deming ve Novak arkadaşı 1993 yılında Nikel bazlı katalizör sistemi yapmaya denemiştir. Genelde Nikel bazlı katalizörleri polimerizasyona başlamak için kokatalizöre ihtiyaç duyulur ancak bu çalışmada norboronen'in polimerizasyon reaksiyonu ile ilgili iki tane aktif katalizör geliştirmiştir [55].

Biricik ve arkadaşları 2003 yılında, bir birincil ürünü olarak Polidentat fosfinoaminler 1,3- $\{(Ph_2P)_2N\}_2C_6H_4$ hazırlamış, 1,3-fenilendiamin ile ET_3N trietilamin ve Ph_2PCl klorodifenilfosfin (sırayla 1:4:4 molar oran) CH_2Cl_2 içinde 0 °C'de tek adımla elde etmişti, daha sonra katalizörü oluşturmak ve kompleksleştirmek için sentezlenen fosfinoamin ligandlarının elementel kükürt veya selenyum ile reaksiyonu tetrasülfid veya tetraselenid ligandlarının oluşumuyla sonuçlanmıştır [81].

Ricci ve arkadaşları 2005'te Kobalt bazlı katalizör kompleksi yapmıştır. Bu çalışmanın amacı 1,3-butadienin polimerizasyonunu katalize etmek için trietilfosfin, tri-normal-propilfosfin, di-tert-bütilfosfin veya di-tert-bütilmetilfosfin gibi alkilfosfin ligandları ile kombinasyon halinde kullanılabilecek kobalt fosfin kompleksleri oluşturmaktır. Sonuç olarak çeşitli kobalt fosfin komplekslerini sentezleyerek ve bunları metilalüminoksanla MAO birleştirerek, bütadien polimerizasyonu için oldukça aktif katalizörler üretmeyi başarmışlar [82].

Sun ve arkadaşları 2006'da norbornenin vinil polimerizasyonu için yeni bir katalitik sistemin araştırmıştır. Bu, katalizör olarak metilalüminoksan ile kombinasyon halinde bir nikel difosfinoamin kompleksini içerir. Birincil ürünü N,N-bis(difenilfosfino)-p-metoksiyanilin olmak üzere, p-metoksiyanilin, Et₃N trietilamin ve Ph₂PCl klorodifenilfosfin (sırayla 1: 2,25 :2 molar oran) 15 dakika içinde 0°C'de CH₂Cl₂ içine ilave edilir. 2 saat oda sıcaklığında karıştırılıp süzülüş ve elde edilen ürünü kurutulurmuştur [59].

Chaubey ve çalışma arkadaşları 2014'te Ru ve Pd bazlı siklik bir fosfinit destekli bir kompleks sentezlemiştir. Destek ürün olarak oksazafosfinon hazırlamış, 2(2-hidroksifeniloksazolin) ile ET₃N trietilamin ve PPhCl₂ diklorofenilfosfin (sırayla 1:1,5:1 molar oran) toluen içinde sentezlemiş daha sonra iki farklı katalizör kompleks halinde elde etmek için rutenyum ve paladyum ile kompleks şeklinde sentezlenmiştir. Bu katalizörler ilginç reaktivite modelleri potansiyeline yol açmıştır [83].

Bu çalışmalar, yeni metal bazlı komplekslerin sentezinde ve metatez polimerizasyonunda sergiledikleri etkileyici katalitik aktiviteyi vurgulamaktadır. Bu sonuçlar, yeni katalizörlerin tasarımına ve organometalik kimya alanında metatez polimerizasyonu gibi önemli organik sentez yöntemlerinin ilerlemesine katkıda bulunmaktadır.

5. DENEY METODU

Bu çalışma, havacılık alanında kullanılmak üzere kendi kendini onarabilen termoset matrisli kompozit malzemelerin geliştirilmesi amacıyla yapılmıştır. Bu bölümde, tezin deneysel çalışmaları detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Bütün bileşenler için kullanılan malzemeler ve sentez yöntemleri açıklanmıştır. Bu kapsamda önce yapılan çalışmalara göre, 5-etiliden-2-norbornen ENB monomerleri iyileştirici ajan olarak kullanılmış, ona uygun metal bazlı katalizörleri de hem ROMP polimerizasyonu hem de Vinil-tipi polimerizasyonu denenmiştir.

İlk olarak, mikrokapsüllerin ve katalizörlerin sentez aşamaları ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Daha sonra, elde edilen katalizörün ve iyileştirici ajanın (ENB monomeri) arasındaki polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Son olarak, sentezlenen mikrokapsül ve katalizörlerin karbon kumaşla takviye edilmiş polimer matrisli kompozit plakaların içine yerleştirip işlemleri el yatırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kendi kendini onarabilen polimer matrisli kompozit plakalar, CT (bilgisayarlı tomografi) ile karakterize edilmiş ve plakalarda çatlaklar oluşturularak kendi kendini onarma süreci izlenmiştir. Bu işlemler sırasında, sentezlenen mikrokapsüller için SEM ve TGA-FTIR analizleri, katalizörler için XRD ve NMR analizleri ve plakalar için CT (bilgisayarlı tomografi) analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.1. Mikrokapsül Sentez Çalışmaları

Bu çalışmanın kapsamında mikrokapsülleri sentezlemek için Hidrojel mikrokapsülleme yöntemi kullanılmıştır. 5-Etiliden-2-norbornen (151467-500ML, Aldrich, Almanya) monomeri içeren, melamin (M2659-100G, 99%, Sigma, St. Louis, Missouri, ABD), üre (978.015.1000, analiz için %99,5 kristal gr ASC, İSOLAB, İnterlab Laboratuar Ürünleri San. ve Tic. A.Ş., Türkiye) ve formaldehit (923.012.2500, 2,5L, %37, İSOLAB, İnterlab Laboratuar Ürünleri San. ve Tic. A.Ş., Türkiye) kabuklu mikrokapsüller elde edilmiştir. Melamin-Üre-Formaldehit iyi mekanik özellikleri ve maliyet avantajlarından dolayı seçilmiş, melamin eklenmesi mekanik özellikleri iyileştirmesi ve saf malzemelere kıyasla maliyet tasarrufu sağlayabilme avantajları sebebiyle seçilmiştir.

Bu çalışmada, iki fazlı bir karışım hazırlanarak belirli bir yöntem izlenmiştir. İlk olarak, sıvı fazı oluşturulur. Bu amaçla, birinci kaba belirli miktarda %6,3 PVA (polivinil alkol, PVA/01CP, 17-88 CHEM PURE 1 KG, Zag Kimya, Türkiye) çözeltisi emülgatör olarak ve miktarın iki katısı jel tipi polimer olan %1 sodyum aljinat (A0682-100G, Sigma, St. Louis, Missouri, ABD) çözeltisi eklenir. Ondan sonra aynı kaba yağ fazı eklemesi için belirli bir miktar sıvı parafin eklenir. Bu bileşenler iyice karıştırılarak homojen bir karışım elde edilir.

Ayrı bir kapta, mikrokapsülün dış kabuğunu ve içini oluşturan malzemeler eklenir. Melamin-üre-formaldehit prepolimeri ile ENB (etilen norbornene) eklenir ve bu karışım yaklaşık 10 dakika boyunca sürekli karıştırılır. Bu sürenin sonunda, ikinci kapta hazırlanan karışım, birinci kapta bulunan karışımın üzerine eklenir, 500 rpm hızında 10 dakika daha karıştırılır. Karışım, yağ-su emülsiyonu olarak görünecektir. Son aşamada, 0,2 M Kalsiyum klorür dihidrat çözeltisi hazırlanır. Manyetik karıştırıcı yardımıyla 600 rpm hızında karıştırılan bu çözeltiye, elde edilen karışım mikropipet yardımıyla yavaş yavaş damlatılır. 10 dakika sonra çözelti süzülür (Resim 5.1) ve oluşan ürün birkaç kez saf su ile yıkanır. Yıkama işleminden sonra ürün, 1 saat 100°C 'de etüvde kurutulur.



Resim 5.1. Süzülen Mikrokapsüller.

Bu çalışmada, elde edilen mikrokapsüllerin boyutunu ve duvar kalınlığını belirlemek için 3 farklı oran kullanılmıştır. Ön denemeler sonucunda aşağıdaki oranlar seçilmiştir:

1. Deneyi: MK-11:6:6 hacim oranlarında MF:Üre:ENB
2. Deneyi: MK-6:4:6 hacim oranlarında MF:Üre:ENB
3. Deneyi: MK-10:6:3 hacim oranlarında MF:Üre:ENB

Numuneler 1.Deneyi için ikiye ayrılmıştır. Birinci kısım, etüvde diğer numunelerle birlikte 1 saat kurutulup daha sonra toplanıp muhafaza edilmiştir (Numune MK-11:6:6-Etüv). İkinci kısım ise saf su ile yıkanıp ardından saf suda muhafaza edilmiştir (Numune MK-11:6:6-saf su).

Elde edilen numunelere karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiş ve aşağıda detaylı bir şekilde incelenmiştir:

5.1.1. Termal analizi

Bu çalışmada, mikrokapsüller üzerinde Termogravimetrik Analiz (TGA) analizi gerçekleştirilmiştir, bu analiz, Perkin Elmer Pyris STA 600 Termogravimetrik Analiz ve Spectrum 1 FT-IR Spectrometre (TGFT) Cihazı (ODTÜ Merkez Laboratuvarı) ile yapılmıştır. Termogravimetrik Analiz (TGA), bir numunenin kütledeki değişiklikleri sıcaklık veya zaman fonksiyonu olarak ölçen bir tekniktir. Bu yöntem ile mikrokapsüllerin kütle kaybı, termal stabilitesi ve bozunma davranışları belirlenmiştir.

Bu cihazı kullanılarak yapılan analizlerde, mikrokapsüllerin cam geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, faz değişimleri ve kütle kaybı gibi önemli termal özellikleri tespit edilmiştir. Bu veriler, mikrokapsüllerin termal davranışlarının anlaşılması ve optimize edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır.

5.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM)

Mikrokapsüllerin cidar kalınlığı ölçümü ve cidar yapısının görüntülenmesi için Hitachi High-Tech SU8700 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) kullanılmıştır (Gazi Üniversitesi, Temel ve Mühendislik Bilimleri Merkez Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi). Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), yüksek çözünürlükte yüzey görüntüleme ve inceleme yapabilen bir mikroskop türüdür. Mikrokapsüllerin cidar kalınlığını belirlemek ve cidar yapısını detaylı olarak gözlemlemek için kullanılmıştır. Mikrokapsüllerin morfolojisini göstermiştir.

5.2. Katalizör Sentez Çalışmaları

Çalışmada literatür bilgilerine dayanılarak kendi kendini onaran kompozit malzemeler içinde onarıcı malzemenin polimerleşme reaksiyonunun kısa sürede ve düşük sıcaklıkta onarabilmesi için katalizörün etkisi oldukça büyüktür. Hedeflenen katalizörün başarı ölçütü, literatürde geliştirilen katalizörlerden farklı olarak polimerleşme reaksiyonunun 15°C de ve 24 saatten az sürede polimerleşmeyi sağlayacak katalizör olmasıdır. Çalışmanın temelini oluşturan polimerizasyon reaksiyonunu hızlandırmak amacıyla farklı metal bileşenlerden toplamda 9 katalizör hazırlanmıştır. Bu katalizörler, nikel, kobalt, paladyum ve rutenyum bazlı olup, difosfinoamin bazlı destek ürünü ile farklı molar oranlarda (metal: destek ürünü) sentezlenmiştir.

Destek ürünü, argon ortamında 50 ml, 0 °C'de olan Diklorometan CH_2Cl_2 (10605002500, Gr analiz için Acs,iso,Reag,Ph Eur- Merck, Darmstadt, Almanya) içine difenilamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ (9865-500G,%99 P.A ACS, ROTH, Karlsruhe, Almanya) ve trietilamin ET_3N (2,5 L, Merck, Darmstadt, Almanya) eklenir ve daha sonra damla damla diklorofenilfosfin PhPCl_2 (P,P-Diklorofenilfosfin, ALDRICH 5GR, St. Louis, Missouri, ABD) sırayla 1:2:1 molar oran ile ilave edilir. Eklemeler bittikten sonra, reaksiyon karışımı 2 saat oda sıcaklığında geri soğutucu altında ısıtılır (Resim 5.2), indirgenmiş basınç altında buharlaşıp 3x15 ml saf suyla yıkanır (Resim 5.3) ve çeker ocak içerisinde kuruması için beklenir, krem beyaz katı bir ürün elde edilir.



Resim 5.2. Karışım geri soğutucu'da oda sıcaklığında.



Resim 5.3. Sırayla 1,2 ve 3. Yıkama ve süzme esnasında.

Katı bir ürün oluşur ve bu ürün öğütülerek katı tanecikler haline getirilir. Katkı ürünü ve metalleri ayrı deney setlerine ekleyerek katı tanecikli ürün elde edilir. Öğütme işlemi, Matris içinde katalizörün homojen dağılımını sağlar.

Nikel kompleksi hazırlamak için diklorometan CH_2Cl_2 içine birincil ürünü, Metanol CH_3OH içine Nikel (II) klorür heksahidrat'ı $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6719.1000, D-6100 Merck, Armstadt, F.R. Almanya) eklenir. Daha sonra birinci çözeltiyi ikinciye ilave edip gece boyunca manyetik karıştırıcıda 250 rpm hızında oda sıcaklığında karıştırılır, indirgenmiş basınç altında buharlaştırılır (Resim 5.4). Nikel (II) klorür heksahidrat ile difosfinoamini 1:3 ve 1:1,5 molar oranlarında yapılmıştır.



Resim 5.4. Vakumda buharlaştırma yapan döner buharlaştırıcı cihazı.

Rutenyum kompleksi hazırlamak için diklorometan CH_2Cl_2 içine birincil ürünü, Metanol CH_3OH içine Rutenyum (III) nitrosil nitrat'ı $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ (373567-25 ml, %1,5 Ru, ALDEICH, Almanya) eklenir. 2. Çözelti 1.ye ilave edip manyetik karıştırıcıda argon altında 250 rpm hızında 5 saat beklenir, indirgenmiş basınç altında buharlaştırılır. Rutenyum (III) nitrosil nitrat ile difosfinoamini 1:1, 1:2 ve 2:1 molar oranlarında yapılmıştır.

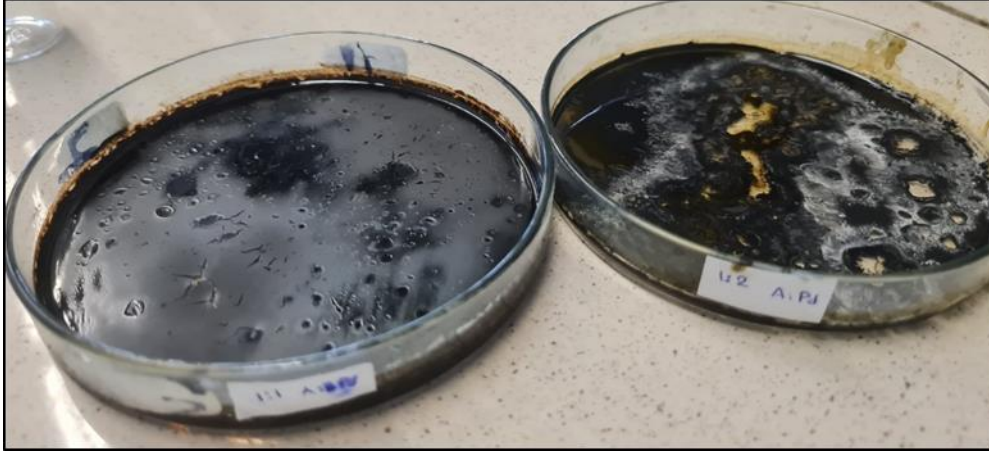
Paladyum kompleksi hazırlamak için iki çözelti hazırlanır, birincisi diklorometan CH_2Cl_2 içine birincil ürünü, ikincisi diklorometan CH_2Cl_2 içine paladyum (II) nitrat hidratı $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{Pd}$ (1002730734, Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, ABD) eklenir. İkinci çözelti birinciye ilave edilir, koyu siyah rengine dönüşür, manyetik karıştırıcıda 4 saat oda sıcaklığında karıştırılır (Resim 5.5), daha sonra indirgenmiş basınç altında buharlaşıp tamamen kuruduktan sonra elde edilir (Resim 5.6). Paladyum (II) nitrat hidrat ile difosfinoamini 1:1 ve 2:1 molar oranlarında yapılmıştır (Resim 5.7).



Resim 5.5. Pd bazlı katalizörleri elde etmek üzere karışımlar manyetik karıştırıcıda.

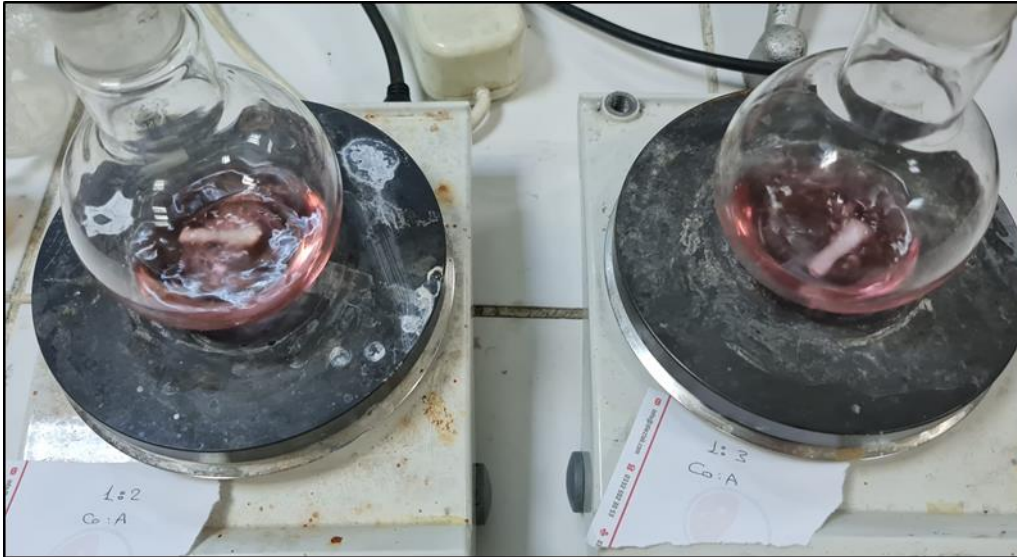


Resim 5.6. İndirgenmiş basınç altında buharlaştıktan sonra elde edilen 1:1 oranında Pd numunesi.

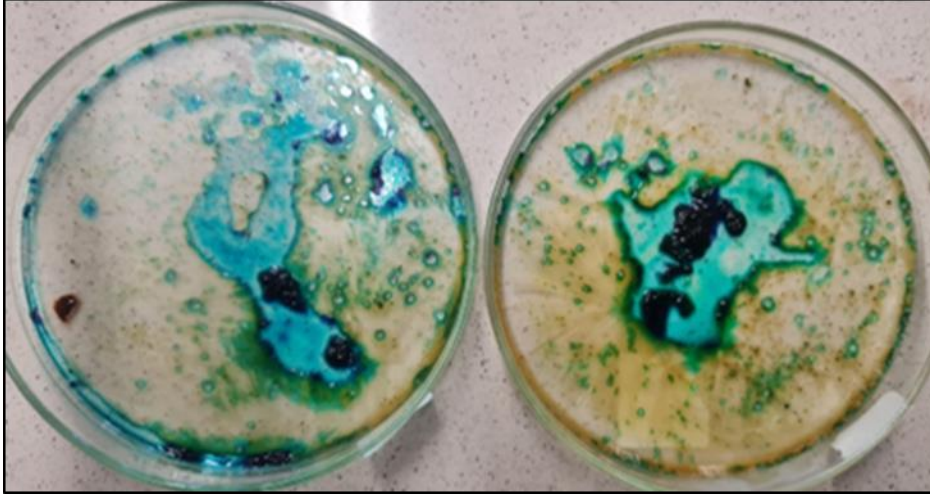


Resim 5.7. Paladyum ile difosfinoamini sırayla soldan 1:1 ve 2:1 molar orandaki kurumuş halindeki numuneler.

Kobalt kompleksi hazırlamak için iki çözelti hazırlanır, birincisi diklorometan CH_2Cl_2 içine birincil ürünü, ikincisi metanol içine Kobalt (II) klorür heksahidrat $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Armstadt, F.R. Almanya) mor renginde, ikinci çözelti birinciye ilave edilir, sırayla mavi, mor ve açık pembe renklerinde dönüşür, manyetik karıştırıcıda 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır (Resim 5.8), daha sonra indirgenmiş basınç altında buharlaştırılıp tamamen kuruduktan sonra elde edilir (Resim 5.9). Kobalt (II) klorür heksahidrat ile difosfinoamini 1:2 ve 1:3 molar oranlarında yapılmıştır.



Resim 5.8. Co bazlı katalizörleri elde etmek üzere karışımlar manyetik karıştırıcıda.



Resim 5.9. Kobalt ile difosfinoamini sırayla soldan 1:3 ve 1:2 molar orandaki kurumuş halindeki numuneler.

Bütün elde edilen kurutulmuş numuneler toplanarak kapalı kaplarda saklanmıştır. Katalizör geliştirme aşamasında elde edilen numune sayısı 9 adettir.

Üretilen katalizörler ile iyileştirici ajan arasındaki polimerleşme reaksiyonunu test etmek amacıyla, katalizörden bir miktar alınıp üzerine bir miktar sıvı iyileştirici ajan eklenir. Basitçe karıştırıldıktan sonra gözlemler yapılır. Kullanılan katalizör/iyileştirici ajan oranları, her metal için 3.71 mg/ml, 17.3 mg/ml ve 10.4 mg/ml olmak üzere üç farklı deneyde test edilmiştir. Bu çalışmada sentezlenen katalizörlerin, aynı iyileştirici ajan ile düşük sıcaklıklarda (15-30°C) en hızlı polimerleşmeyi sağlayan katalizör olup olmadığını belirlemek amaçlanmaktadır.

Elde edilen numunelere karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiş ve aşağıda detaylı bir şekilde incelenmiştir:

5.2.1. X-Işını difraktometresi analizi

Bu çalışmada, katalizörlerin içeriğini incelemek ve metal analizi yapmak için ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda bulunan Rigaku MiniFlex Masaüstü X-Işını Kırınım Cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz, 600 W X-ışını kaynağına sahip olup, 8 konumlu otomatik numune değiştirici ile donatılmıştır. Ayrıca, yüksek hızlı dedektörü (D/teX Ultra, 1D) sayesinde düşük gürültülü verileri kısa sürede alabilmektedir. X-ışını Kırınımı (XRD), kristal yapıya sahip

malzemelerin analizi için kullanılan yaygın bir tekniktir. XRD, malzemelerin kristal yapısını, bileşimini, fazlarını ve atomik düzenini belirlemek için kullanılır. Bu teknik, X-ışınlarının malzeme içindeki atomlar tarafından kırılması prensibine dayanır ve elde edilen kırınım desenleri malzemenin iç yapısı hakkında bilgi verir.

XRD analizi, katalizörlerin bileşenlerini ve içindeki elementlerin nasıl bağlar oluşturduğunu göstermiştir. Bu analiz, katalizörlerin bileşenlerini ve yapılarını anlamak için kullanılmıştır.

5.3. Kompozit plaka hazırlama çalışmaları

Gerçek ortamda en iyi katalizörü denemek amacıyla kendi kendini onaran kompozit malzeme oluşturmak için katalizör ve iyileştirici ajanı matris içine ekleyip harmanlama tekniği kullanılarak maddenin her yerinde aynı şekilde dağılım sağladığı bir karışım elde edilene kadar karıştırılır. Ayrıca, katalizör ve iyileştirici ajan miktarlarının da termoset malzemede homojen şekilde dağılım sağlanmalıdır. El yatırması yöntemi kullanılarak toplamda 5 adet plaka yapılmıştır. Bunlardan biri mikrokapsül ve katalizör eklenmeden hazırlanmıştır. Geri kalan 4 plaka ise her metalden sentezlenen oranlardan biri ile yapılmıştır. Bu oranlar, polimerleşmenin ön deney sonuçlarına dayanarak seçilmiştir.

Bir plaka yapmak için 2 ml reçine ve 0.76 ml sertleştirici (100:38, reçine: sertleştirici oranında) ve 4 katman karbon kumaşa ihtiyaç vardır. Katalizör ve mikrokapsül eklemek için, reçinenin %2,5'i oranında katalizör ve %20'si oranında mikrokapsül eklenir.

Seçilen iyileştirici ajan ve katalizör, ilk önce termoset malzemeye eklenir (reçine için Araldite LY 5052 ve karbon kumaş için 8H Satin Fabric malzemeleri TUSAŞ şirketi tarafından temin edilmiştir) ve harmanlama tekniğiyle homojen dağılımı sağlanır (Resim 5.10). Daha sonra, el yatırma yöntemi ile karbon kumaş yüzeylerine elle uygulanır.

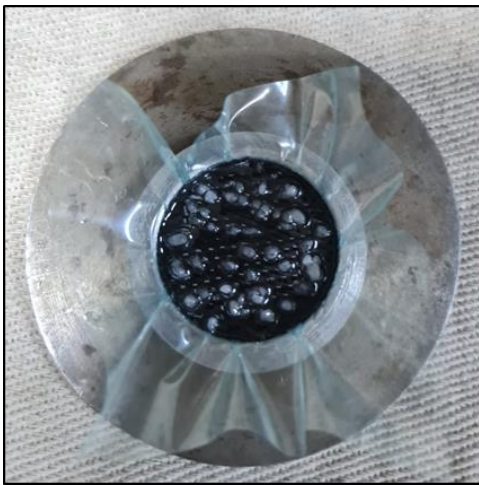
İlk olarak kalıp silindirik şeklinde (30x4 mm) hazırlanır ve kalıbın yüzeyi parlatılır. Ardından, kalıbın içine sıcaklığa dayanıklı naylon ayırıcı malzeme olarak yerleştirilir. Naylonun reçineye yapışmasını engellemek için yüksek sıcaklık kalıp ayırıcı sıvısı sürülür.



Resim 5.10. Soldan katalizörün reçineye eklenip karıştırılması ve homojen karışıma mikrokapsül eklenmesi.

Daha sonra, yüzeye takviye karbon kumaşı (elyaflar) yerleştirilir ve reçine bir fırça veya rulo yardımıyla emprenye edilir. İlk kat serildikten sonra, hava kabarcığı kalmamasına dikkat edilerek istenilen kalınlığa ulaşılan kadar diğer katlar da aynı işlem uygulanarak serilir. Elyafın katmanları 4 katman olup, matrisle birlikte plakanın kalınlığı en fazla 2-4 mm olacak şekilde hazırlanır (Resim 5.11).

Daha sonra, üzerine kalıbın erkek parçası kapatılır ve yük uygulanır. Bu yöntemde, hazırlanıp üst üste yerleştirilen karbon elyaflar ince plaka haline getirilebilir. Ayırma filmi ve reçinenin kolay dağılmasını sağlamak için laminat üzerine bir tabaka yerleştirilir. Plaka, 2 saat boyunca 120 °C’de kürleştikten sonra ince plaka şeklinde olur (Resim 5.12).



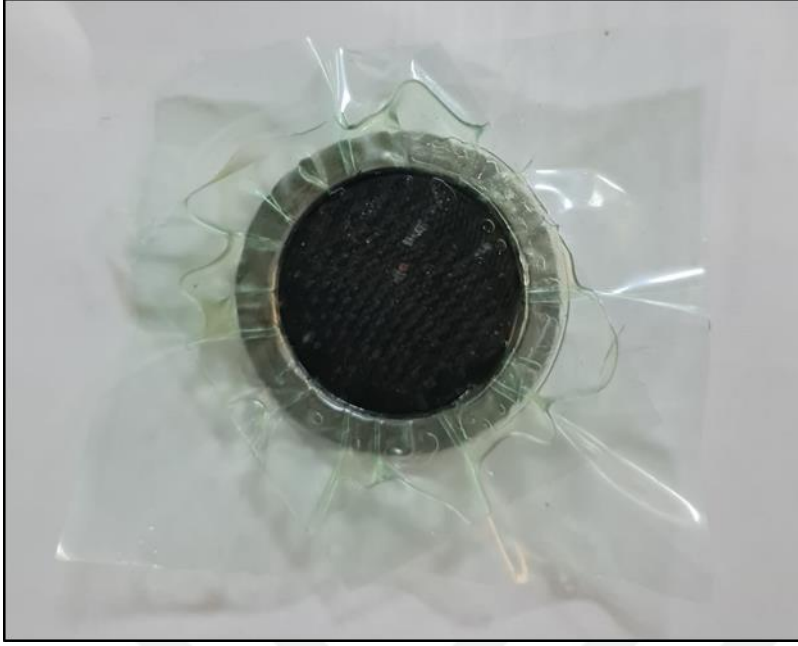
Resim 5.11. Kalıbın içinde tabakaların dizilmesi.



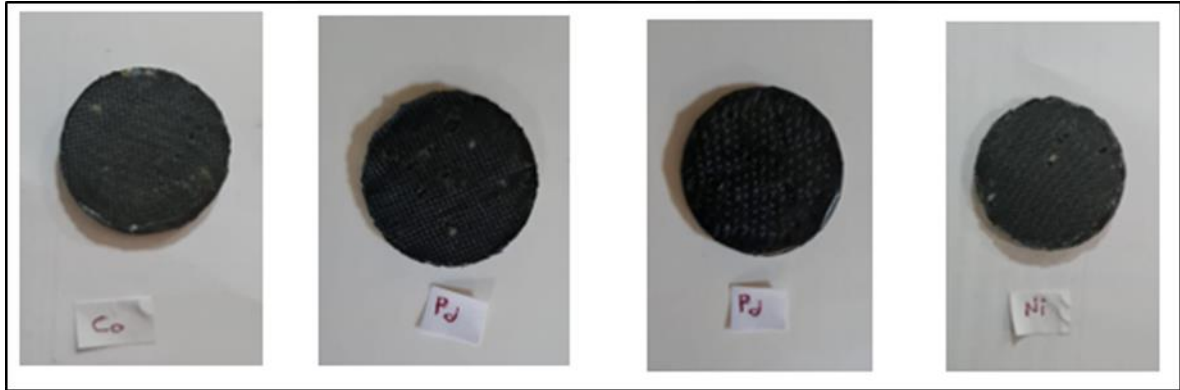
Resim 5.12. Kalıbın parçaları ve etüve yerleştirilmesi.

5 plaka aşağıdaki oranlarına göre hazırlanmıştır:

1. Birinci plaka sadece reçine ve karbon kumaştan oluşturulur. Standart plaka olarak %65 reçine ve %35 karbon kumaş kullanarak yapılmıştır.
2. İkinci plaka reçinenin oranından %2,5 Ni-katalizör (1.5:1- A:Ni oranındaki) ve %20 mikrokapsül.
3. Üçüncü plaka reçinenin oranından %2,5 Co-katalizör (2:1- A:Co oranındaki) ve %20 mikrokapsül.
4. Dördüncü plaka reçinenin oranından %2,5 Pd-katalizör (1:1- A:Pd oranındaki) ve %20 mikrokapsül.
5. Beşinci plaka reçinenin oranından %2,5 Ru-katalizör (2:1- A:Ru oranındaki) ve %20 mikrokapsül.



Resim 5.13. Kalıbın içindeki plaka etüvden çıktıktan sonraki hali.



Resim 5.14. Soldan Co, Pd ve Ni bazlı katalizörleri içeren polimer matrisli kompozit plakalar.

Bu plakaların yüzeyine çizikler yapılmıştır, ondan hemen sonra kendi kendini onarmasını izlenmiştir.

5.3.1. CT bilgisayarlı tomografi

CT (Bilgisayarlı Tomografi), kompozit malzemelerin iç yapısını incelemek için kullanılan ileri bir görüntüleme tekniğidir. Osstim Cone Beam CT T1 Cihazı kullanarak (dt.

Muhammed İBRAHİM diş kliniği- röntgen ve laboratuvar bölümü, Ankara) analizleri gerçekleştirilmiştir.

X-ışınları kullanarak yapılan bu görüntüleme, malzemenin iç yapısının kesitsel görüntülerini oluşturur ve bu sayede malzemenin iç yapısı hakkında detaylı bilgi sağlar. CT, kompozit malzemelerdeki çatlakları, boşlukları, delaminasyonları ve diğer içsel hataları tespit etmek için kullanılır. Bu, malzemenin güvenilirliği ve performansı açısından kritik öneme sahiptir. Ayrıca, kompozit malzemelerdeki liflerin dağılımını ve hacmini incelemek için de kullanılır. Liflerin yönelimi ve dağılımı, malzemenin mekanik özelliklerini etkiler. CT, malzemenin yoğunluk dağılımını ve bileşimini analiz etmek için de kullanılabilir. Farklı bileşenlerin yoğunluk farkları, CT görüntülerinde ayırt edilebilir. CT'nin avantajları arasında yüksek çözünürlük, kesitsel görüntüleme ve temassız inceleme yer alır. CT, malzemenin iç yapısını yüksek çözünürlükle görüntüler, bu sayede küçük kusurlar bile tespit edilebilir. Malzemenin farklı kesitlerinden görüntüler alınarak, 3D modelleme yapılabilir ve kapsamlı analizler gerçekleştirilebilir.

Elde edilen plakaların yüzeyindeki çizikleri 24 saat içerisinde izlenmiştir. Plakların içindeki mikrokapsülleri ve katalizörlerin dağılımı da göstermiştir. Plakanın iki yüzeyi üç boyutlu olarak detaylı bir şekilde incelenmiştir.

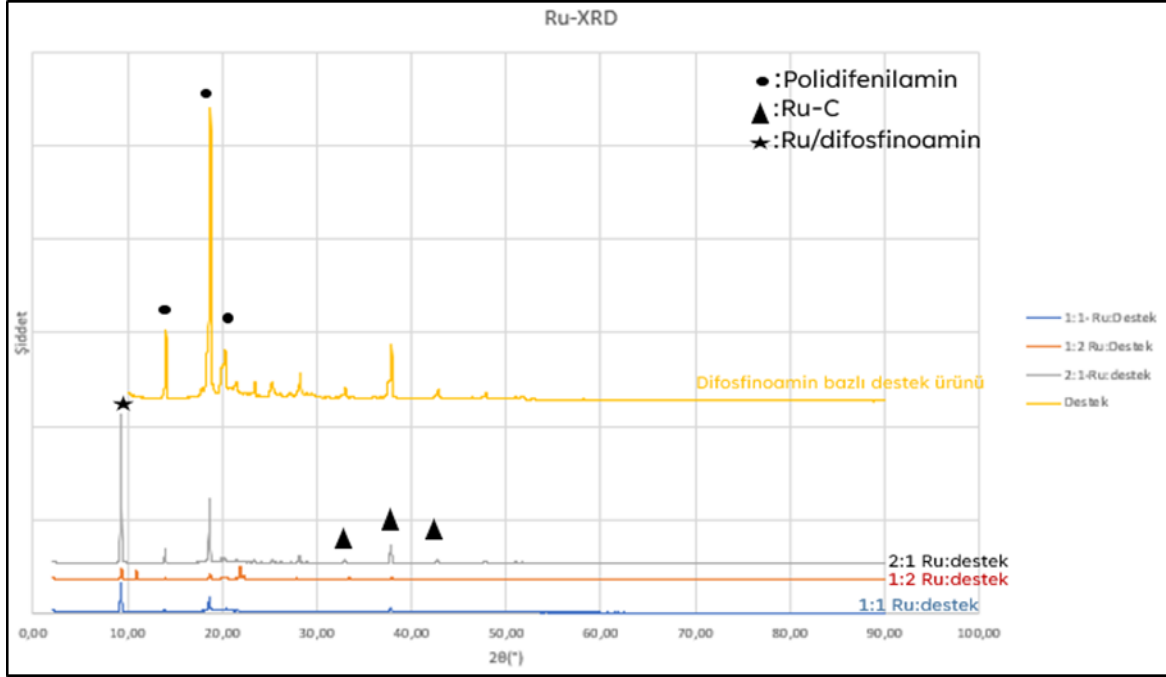
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında, termoset matrisli kompozit malzemelere kendi kendini onarabilme özelliğini kazandırmak amacıyla dışsal kendi kendini onarma sistemlerinden mikrokapsülleme sistemi seçip mikrokapsül/dağılmış katalizör yöntemi uygulanmış ve havacılık endüstrisinde kullanılmak üzere yeni katalizörler geliştirilmiştir. aynı zamanda bu alanda yapılan mikrokapsüllerin sentezleme yöntemlerinden farklı bir yöntemle mikrokapsüller sentezlanmıştır.

6.1. Katalizör Geliştirilmesi

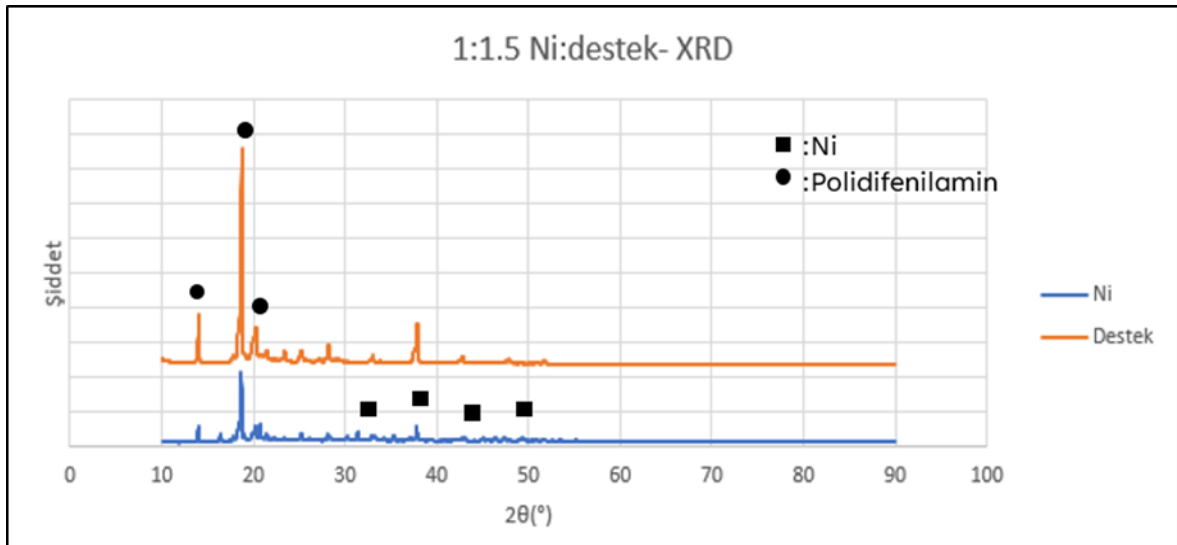
Difosfinoamin bazlı birincil ürün 0°C’de sentezlendikten sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. Ru, Ni, Co ve Pd metalleri eklenerek dört farklı kompleks organometalik katalizör oluşturulmuştur, hepsi oda sıcaklığında sentezlenmiştir. Her bir metalden iki farklı molar, sadece Ru bazlı katalizörden 3 farklı oran kullanılarak toplamda dokuz farklı katalizör sentezlenmiştir.

Nikel (II) klorür heksahidrat ile difosfinoamini molar oran 1:3 ve 1:1,5, Rutenyum (III) nitrosil nitrat ile difosfinoamini molar oran 1:1, 1:2 ve 2:1, paladyum (II) nitrat hidrat ile difosfinoamini molar oran 1:1 ve 2:1 ve Kobalt (II) klorür heksahidrat ile difosfinoamini molar oran 1:2 ve 1:3 olmak üzere toplamda 9 adet katalizör sentezlenmiştir. Katalizörleri öğütürerek toz haline getirilmiştir. Katalizörlerin içeriklerini ve yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla XRD (X-Ray Difraksiyon) analizi yapılmıştır. Bu analizin sonucunda, tüm katalizörler, Kompleks organometalik katalizör oluştuğunu doğrulanmıştır. Rutenyum bazlı katalizörlerin XRD analiz sonucu Şekil 6.1’de verilmektedir.



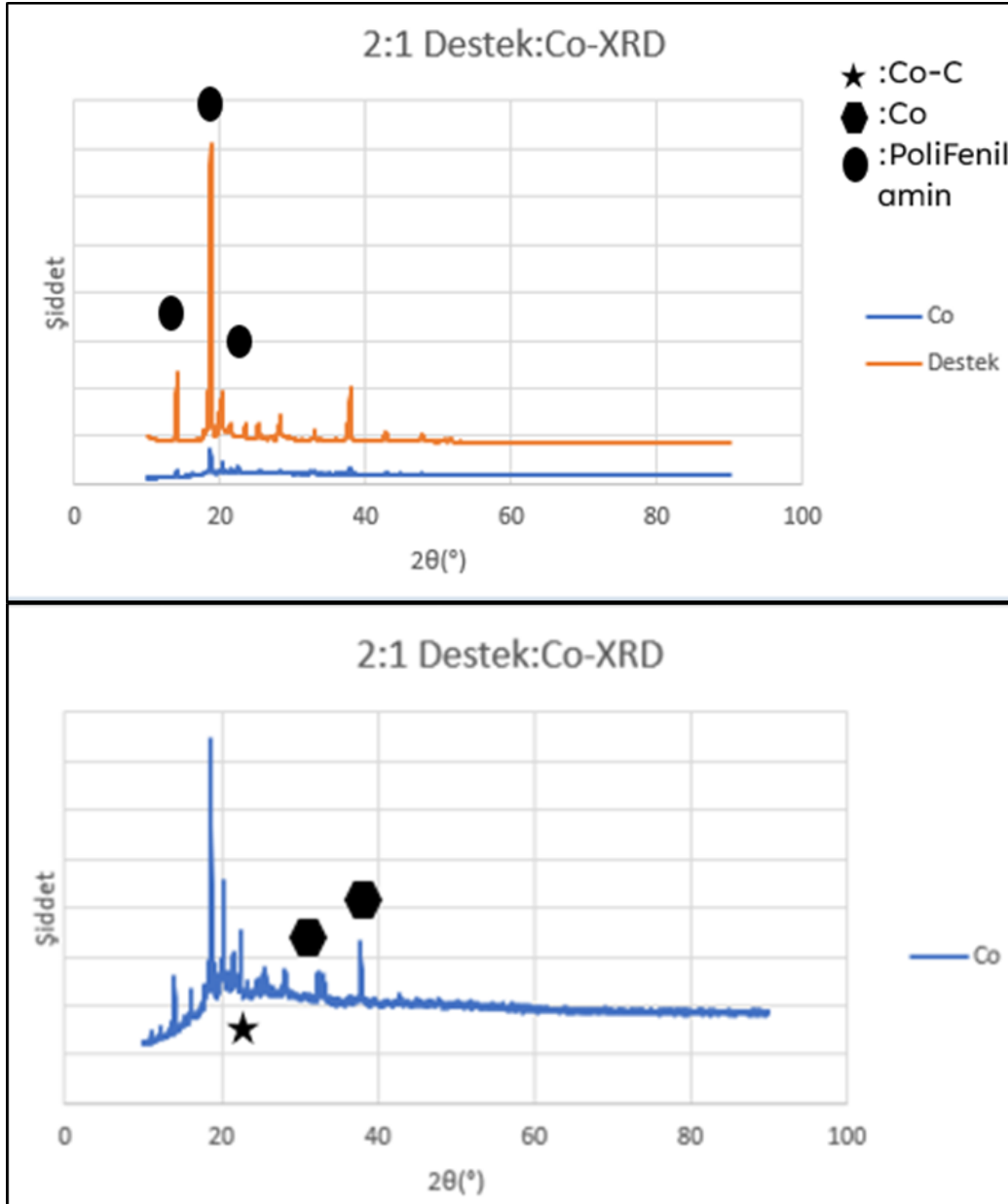
Şekil 6.1. Ru bazlı katalizörleri ve destek ününü XRD analizin sonucu.

Şekle göre 2:1, 1:1 ve 1:2 oranlarında hazırlanmış Ru bazlı katalizörlerde, 30-50° arasındaki pikleri Ru'ya ait olduğunu göstermiştir. 10-25° arasındaki pikleri polidifenilamin ait olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre ve literatüre atıf yaparak [84] Ru/difosfinoamin bağları oluştuğunu ve organometalik komplekslerin meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 6.2. (1:1,5 Ni:difosfinoamin ürünü) XRD sonucu.

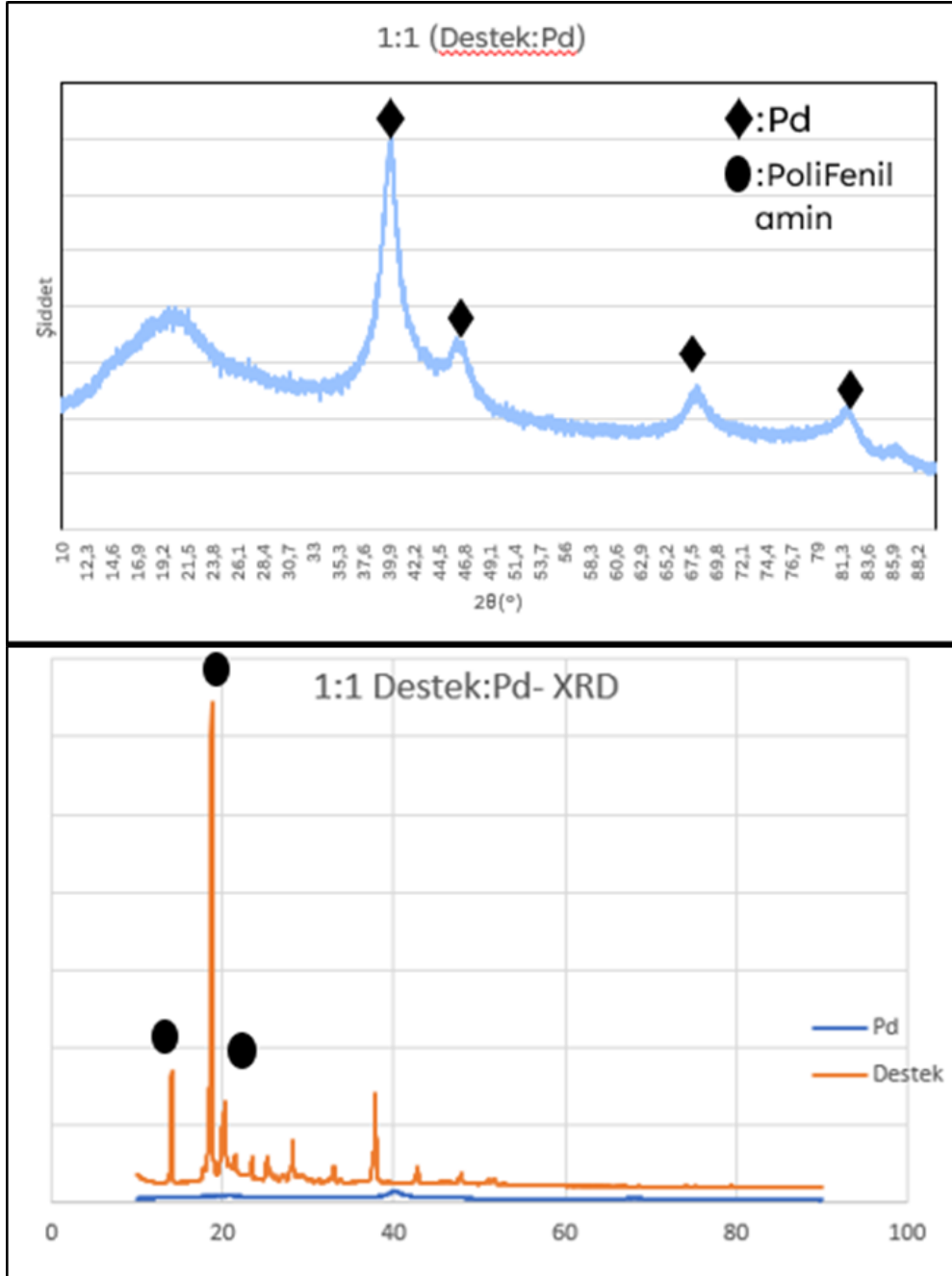
1:1,5 Ni:difosfinoamin destek ürünü oranındaki nikel bazlı katalizör için literatüre atıf yaparak [85] 30-55° arasındaki pikleri Ni'ye ait olduğunu göstermiştir. Nikel için 13° ve 18°'deki pikler, nikel-polidifenilamin bağlarının oluştuğunu, 30-40° arasındaki pikler nikel oksit bağlarının oluştuğunu ve 20-50° arasındaki pikler nikel kompleksinin olduğunu göstermiştir.



Şekil 6.3. (1:2 Co:difosfinoamin ürünü) XRD sonucu.

1:2 Co:difosfinoamin destek ürünü oranındaki kobalt bazlı katalizör için 10-30° deki büyük pikler kompleks olduğunu ve 30-40° arasındaki pikleri kobalt oksit oluştuğunu gösterir. 20°

civarında bir eğim oluştuğunu göstermiş, o da kobalt-karbon bağları oluştuğunu göstermiştir [86].



Şekil 6.4. (1:1 Pd:difosfinoamin ürünü) XRD sonucu.

1:1 Pd:difosfinoamin destek ürünü oranındaki paladyum bazlı katalizör için 40°’deki pik paladyum nanopartiküllerini, 34-42° arasındaki küçük pikler PdO bağlarının oluştuğunu ve 46°’deki pik Pd-C bağlarının oluşumunu gösterir. 10-20° arasındaki eğim polifinilamin varlığını kanıtlamıştır [87].

6.2. Mikrokapsül sentezi

Sistemin ikinci ana bileşeni olan mikrokapsüller, hidrojel yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Aynı zamanda bu alanda yapılan mikrokapsüllerin sentezleme yöntemlerinden farklı bir yöntemle mikrokapsüller sentezlenmiştir. Bu yöntem, kendi kendini onaran sistemlerde yaygın bir metod olmamakla birlikte, bu çalışmada başarılı sonuçlar vermiştir. Jel tipi NaAlg polimeri ile çapraz bağlayıcı olan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak mikrokapsüller oluşturulmuş ve üç farklı (kabuk malzemesi: iyileştirici ajan hacim oranı) ile çeşitli kalınlıklarda mikrokapsüller elde edilmiştir. Oda sıcaklığında (11:6:6, 6:4:6 ve 10:6:3 hacim oranlarında MF:Üre:ENB elde edilmiştir (Resim 6.1).

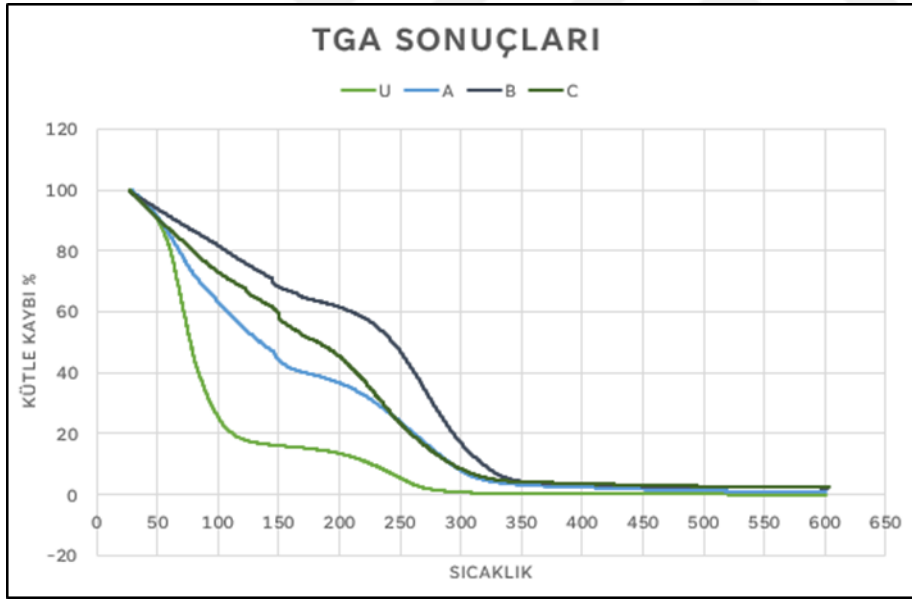


Resim 6.1. Soldan sırayla (10:6:3), (6:4:6) ve (11:6:6) hacim oranlarında MF:Üre:ENB numuneleri.

Mikrokapsüllerin sentezinde kullanılan oranlar, kapsül yapısının dayanıklılığını ve sertliğini büyük ölçüde etkilemiştir. Üç farklı oran kullanılarak sentezlenen mikrokapsüller aşağıdaki gibi değerlendirilmiştir:

1. Deney: MK-11:6:6 hacim oranlarında MF:Üre:ENB, melamin-üre-formaldehit (MF) prepolimer miktarı ile ENB (5-etiliden-2-norbornen) ve PVA (poli (vinil alkol)) miktarı aynı olduğunda, mikrokapsül kabuğunun ince olduğu gözlemlenmiştir.
2. Deney: MK-6:4:6 hacim oranlarında MF:Üre:ENB, bu oranla sentezlenen kapsüller, iyi bir yapıya ve sert bir kabuğa sahip olmuştur.
3. Deney: MK-10:6:3 hacim oranlarında MF:Üre:ENB, Bu oranla üretilen kapsüllerin yapısı orta sertliktedir.

Mikrokapsüllerin termal dayanıklılığını değerlendirmek için TGA-FITR (Termogravimetrik TGFT Cihazı) analizleri yapılmış. Ayrıca, kabuğun kalınlığı ve yüzey morfolojisi FE-SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri ile incelenmiştir. Bu analizler, mikrokapsüllerin istenilen termal dayanıklılığa ve uygun kabuk kalınlığına sahip olduğunu göstermiştir. TGFT sonucu aşağıdaki grafikte sunulmaktadır:



Şekil 6.5. A: (11:6:6-Etöv) B: (6:4:6),C: (10:6:3) ve U: (11:6:6-Saf su) hacim oranlarında (MF:Üre:ENB) elde edilen numuneleri.

Numuneler 1.Deneyi için ikiye ayrılmıştır. Birinci kısım, etövde diğer numunelerle birlikte 1 saat kurutulup daha sonra toplanıp muhafaza edilmiştir (Numune MK-11:6:6-Etöv). İkinci kısım ise saf su ile yıkanıp ardından saf suda muhafaza edilmiştir (Numune MK-11:6:6-saf su).

Daha detaylı sonuçları göstermek için aşağıdaki tablo kullanılmıştır.

Çizelge 6.1. TGA analizinin sonuçları

Sıcaklık °C	Kütle Kaybı (%)			
	MK-11:6:6-Saf su (MF:Üre:ENB)	MK-11:6:6-Etöv (MF:Üre:ENB)	MK-6:4:6 (MF:Üre:ENB)	MK-10:6:3 (MF:Üre:ENB)
50	10	12	7	10
66	30	20	11	15
112	80	42	22	30
120	82	45	24	32
177	85	60	36	50
200	87	64	39	55
243	95	75	50	74
600	100	99,424	97,489	97,605

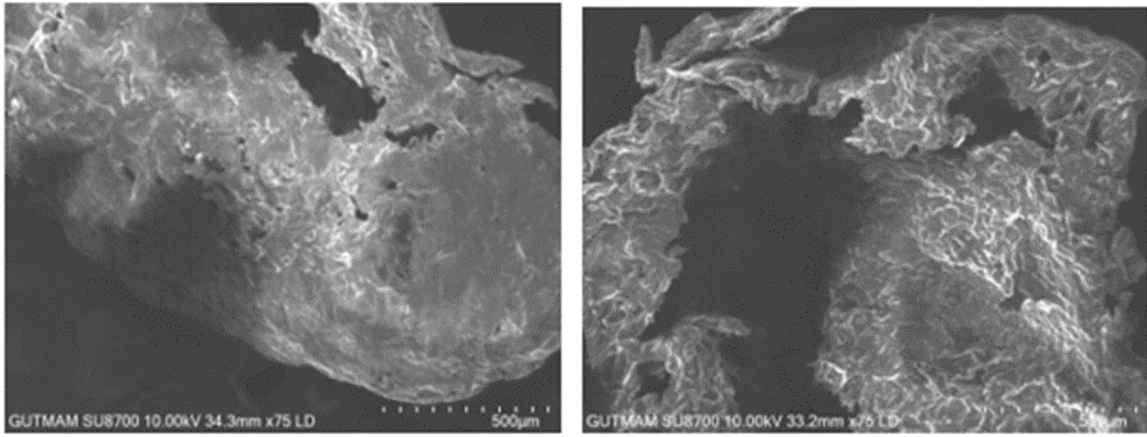
Bu analizler, faz değişimleri ve yapısal bozunmalar hakkında bilgi sunmaktadır. TGA (Termogravimetrik Analiz) grafiklerinde, sıcaklık arttıkça malzeme kaybı yaşandığı gözlemlenmiştir.

Numuneler arasında yapılan değerlendirmede, en zayıf numunenin MK-11:6:6-Saf su ve en iyi performansa sahip numunenin MK-6:4:6 olduğu ispat edilmiştir. MK-11:6:6-Saf su numunesi 100°C’de tüm kütlesini (%100 kütle kaybı) kaybederken, MK-6:4:6 numunesi 200°C’de sadece %39 kütle kaybı yaşamıştır. Analizin sonunda, 600°C’de MK-6:4:6 numunesinin %97,489 kütle kaybı yaşadığı gözlemlenmiştir. MK-11:6:6- Etöv numunesi için bu değer %99,424, MK-10:6:3 numunesi için ise %97,605 olarak tespit edilmiştir.

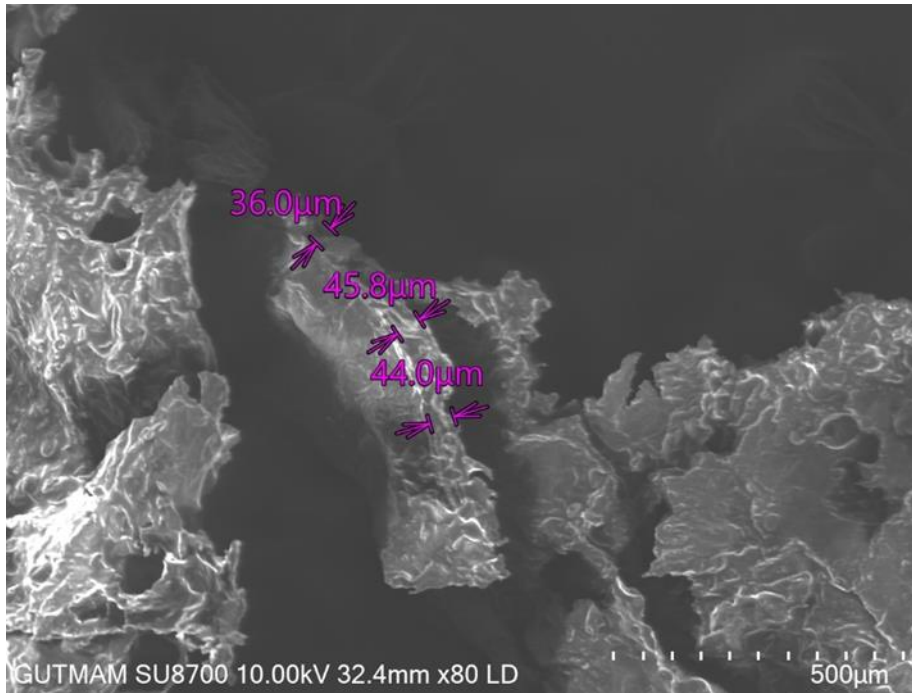
SEM analizleri gerçekleştirmek için mikrokapsülleri yırtıp içindeki sıvıyı boşaltılmıştır. Analizin sonuçları aşağıda gösterilmiştir:

1. Numune MK-11:6:6-etüv hacim oranlarında MF:Üre:ENB

Mikrokapsüllerin iç ve dış cidarlarını gösteren görüntüler, dışardan düz görünmektedir. Cidarı 35-45 μm arasındadır.

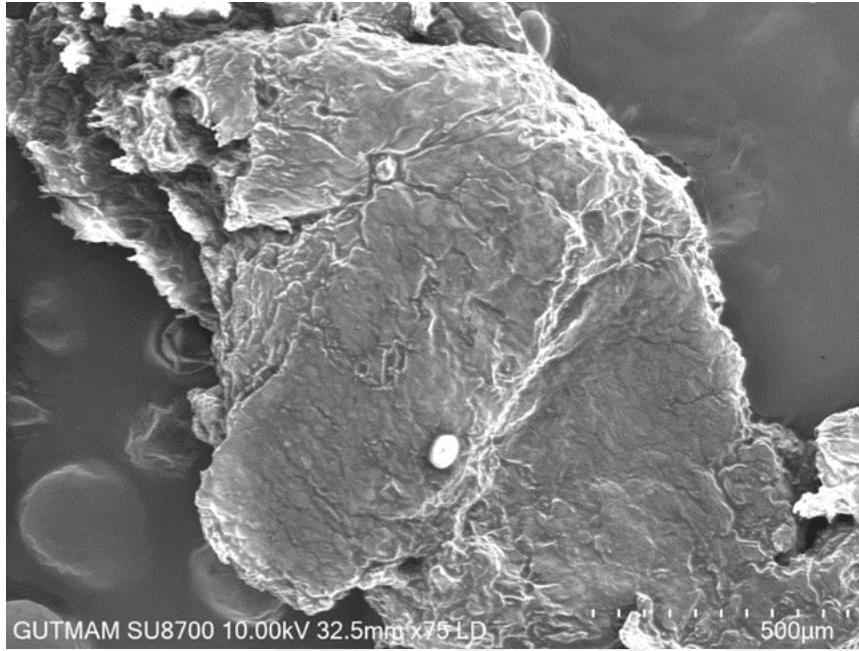


Resim 6.2. Mikrokapsülün soldan dışı ve içi gösteren SEM görüntüsü.

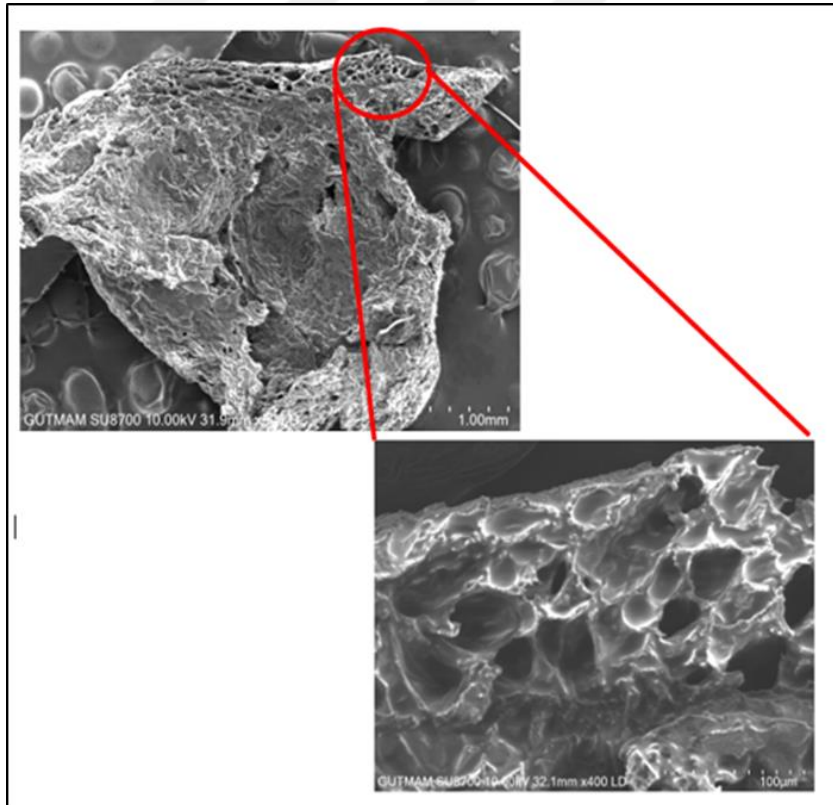


Resim 6.3. Numune MK-11:6:6-Etüv için cidar kalınlığı.

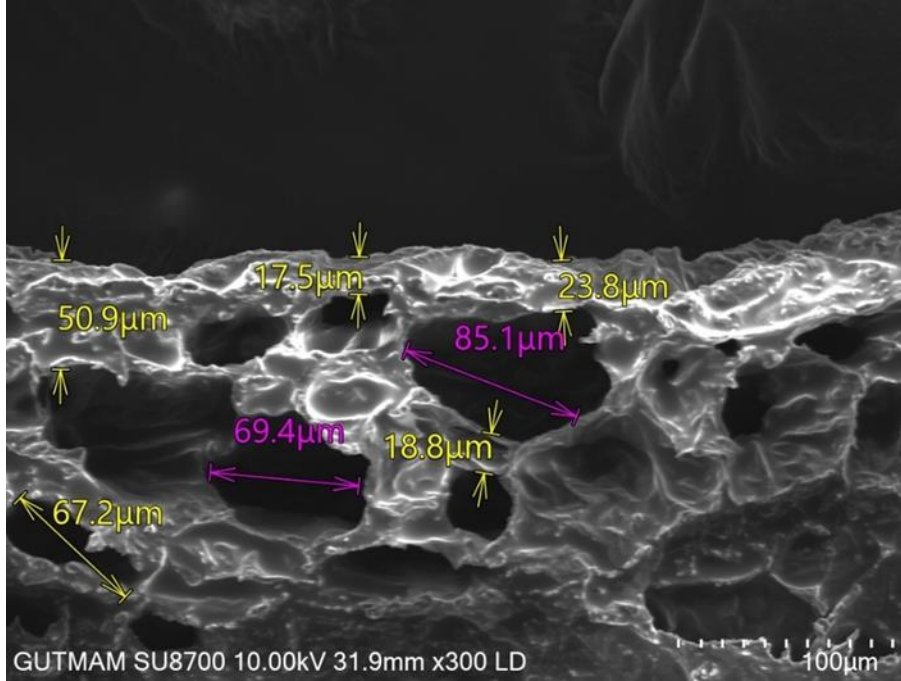
2. Numune MK-6:4:6 hacim oranlarında (MF:Üre:ENB):



Resim 6.4. mikrokapsülün dış kabuğunu gösteren SEM görüntüsü.



Resim 6.5. Mikrokapsülün kabuğunun içini ve kabuktaki gözeneklerin SEM görüntüsü.

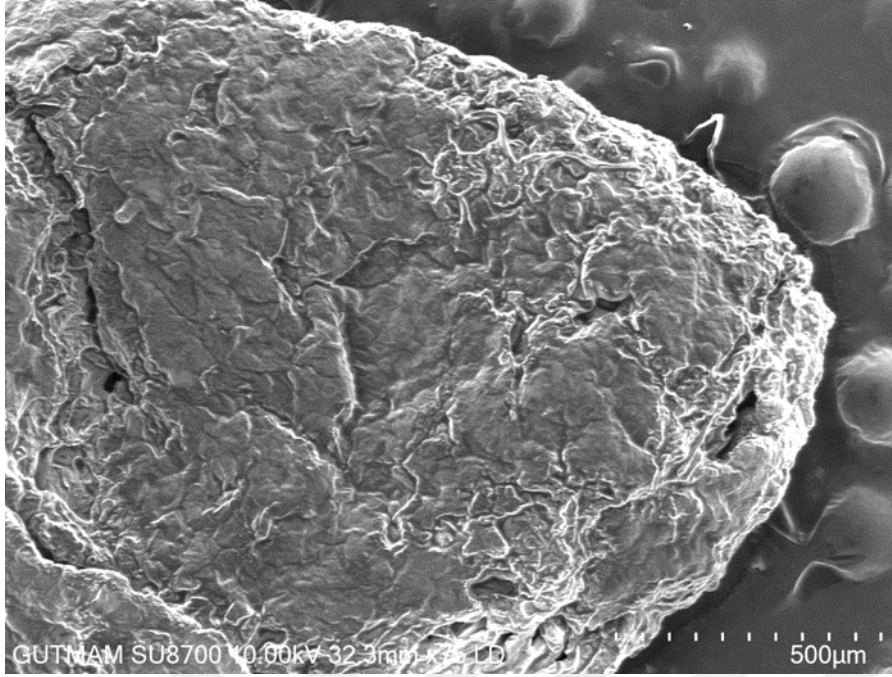


Resim 6.6. Mikrokapsülün içindeki gözeneklerin ölçülerini gösteren görüntü.

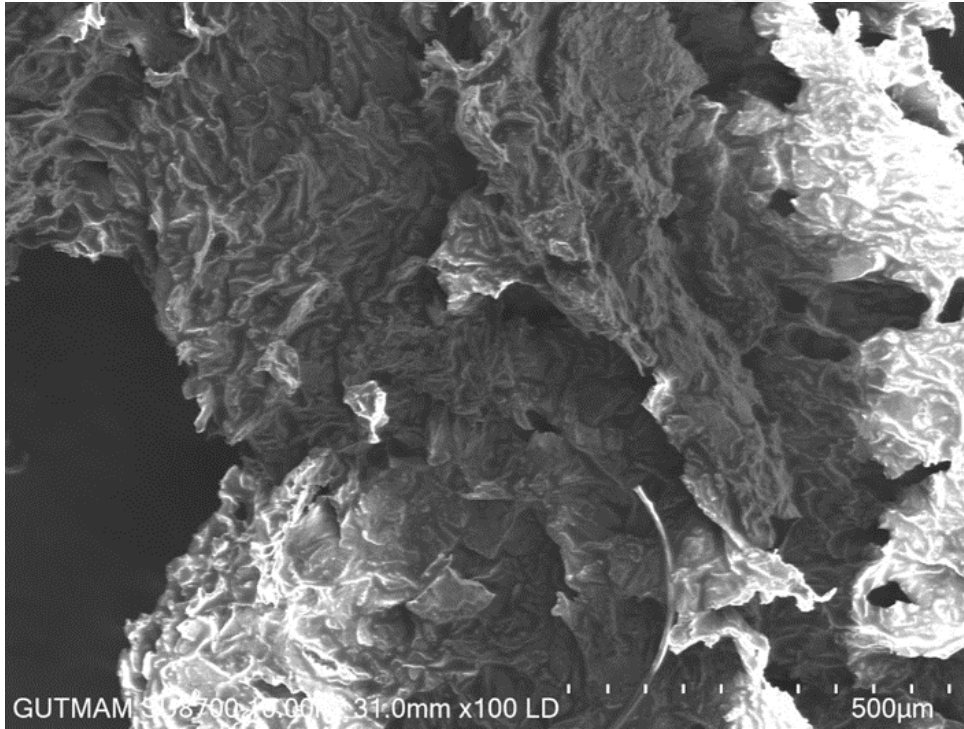
Bu oranda yapılan numunenin diğer numunelere göre daha dayanıklı olduğu ve içinde küçük mikrokapsüller olduğu gözlemlenmiştir. Gözeneklerin farklı boyutlarda olduğu, büyük olanlarının ise 60-90 µm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Mikrokapsüllerin saf su ile yıkandıktan sonra, etüvde 1 saat boyunca 100°C'de bekletildiğinde, mikrokapsül kabuğunda oluşan bağların güçlendiği ve karalı hale geldiğini gözlemlenmiştir.

3. Numune MK-10:6:3 hacim oranlarında (MF:Üre:ENB):

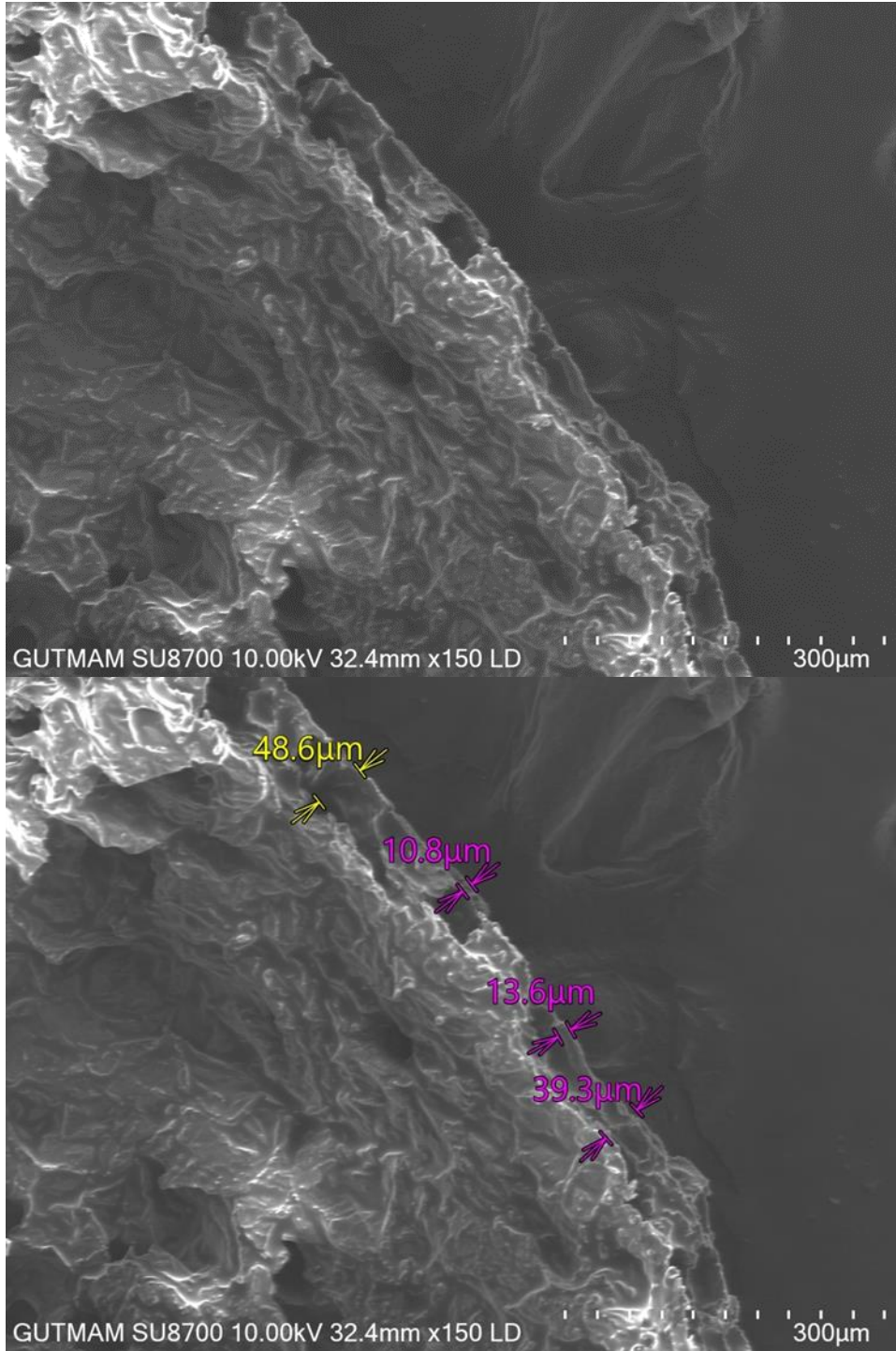
Yapı olarak MK-6:4:6 numunesine benzediğini ancak kabuğun kalınlığını MK-6:4:6 numunesine göre daha ince olduğunu göstermiştir.



Resim 6.7. Mikrokapsülün kabuğunun dışını gösteren SEM görüntüsü.



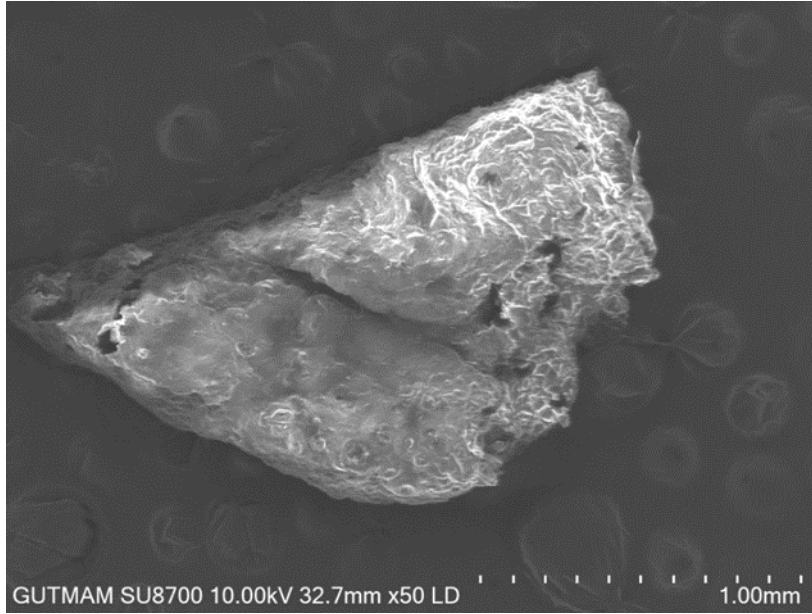
Resim 6.8. Mikrokapsülün iç yüzeyini görüntüsü.



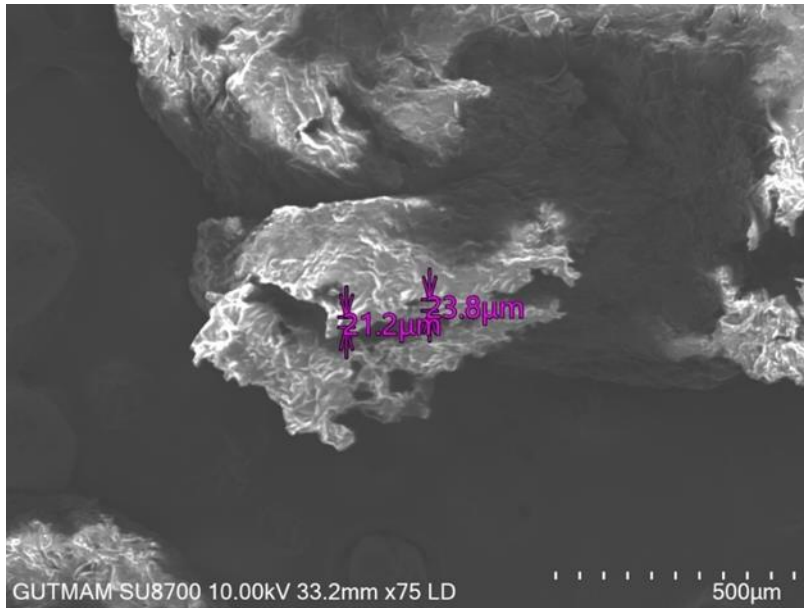
Resim 6.9. Cidar kalınlığının ölçülerini gösteren SEM görüntüsü.

4. Numune MK-11:6:6-Saf su hacim oranlarında (MF:Üre:ENB):

Bu numune, etüvde tutulmadığı ve saf suda muhafaza edildiği için cidarın bağları kararsız hale gelmiş, bu da numunenin yumuşak ve ince olmasına neden olmuştur. Cidarın çok ince olması nedeniyle (20-25 μm) kabuğunun iç cidarını görüntülemek mümkün olmamıştır.



Resim 6.10. Mikrokapsülün dış cidarı.



Resim 6.11. kapsülün kalınlığının ölçüleri.

6.3. Katalizör ve iyileştirici ajan polimerizasyonu

Bu çalışma kapsamında, laboratuvar ortamında sentezlenen farklı metal bazlı katalizörlerin 5-etiliden-2-norbornen (ENB) ile polimerleşme süreçleri incelenmiştir. Katalizörler, iyileştirici ajanla basit harmanlama tekniği kullanılarak oda sıcaklığında (15-30 °C) karıştırılıp polimerleştirilmiştir.

Çizelge 6.2. Katalizörlerin iyileştirici ajan ile polimerizasyon sonuçları:

		Polimerleşme Süresi (Saat)		
Katalizör	Molar Oranı (A: Metal)	3.71 mg/ml	17.3 mg/ml	10.4 mg/ml
Ni-katalizörü	1,5:1	2:30	4:30	6
	3:1	2:30	4:30	6
Co-Katalizörü	2:1	3:30	5:30	8
	3:1	4:30	6:30	9
Pd-Katalizörü	1:2	8:30	12	15
	1:1	7:30	10	12
Ru-Katalizörü	1:2	12	21	30
	2:1	12	21	30
	1:1	12	21	30

Çizelgede açıklandığı gibi, gerçekleştirilen tüm polimerizasyon reaksiyonları başarılı olmuştur, ancak tam sertleşme süreleri farklılık göstermektedir. Kullanılan tüm katalizörlerin, iyileştirici ajanla karıştığı andan itibaren reaksiyona girdiği ve 10-20 dakika

içerisinde daha yoğun bir kıvam aldıkları gözlemlenmiştir. Çizelge 6.2'de, polimerlerin tamamen sert hale gelene kadar geçen süreler belirtilmiştir.

Nikel (Ni) Katalizörü:

- Hem 1,5:1 hem de 3:1 oranlarında aynı polimerizasyon süreleri aynı olduğunu göstermektedir.
- 3.71 mg/ml oranında yapılan polimerleşmeyi en hızlı olduğunu göstermektedir.
- Bu katalizörlerin kısa sürelerde etkili olması ve polimerizasyonu hızla gerçekleştirmesi, onarım sürecindeki etkinliğini ortaya koymaktadır.

Kobalt (Co) Katalizörü:

- 2:1 oranında polimerizasyon ortalama süreleri 3-8 saat arasında olup, 3:1 oranına göre daha iyi sonuçlar vermektedir.
- 3.71 mg/ml oranında yapılan polimerleşmeyi en hızlı olduğunu göstermektedir.
- 2:1 oranının daha etkin olması, uygun oran seçiminin önemini göstermektedir.

Paladyum (Pd) Katalizörü:

- 1:2 oranında polimerizasyon ortalama süreleri 8-15 saat arasında değişmektedir.
- 1:1 oranında gerçekleşen polimerizasyon daha iyi sonuçlar elde edilerek polimerizasyon süresi kısaltılmıştır.
- Orta hızda gerçekleşen bu polimerizasyonlar, nikel ve kobalt katalizörlerine kıyasla daha uzun sürmektedir.

Rutenyum (Ru) Katalizörü:

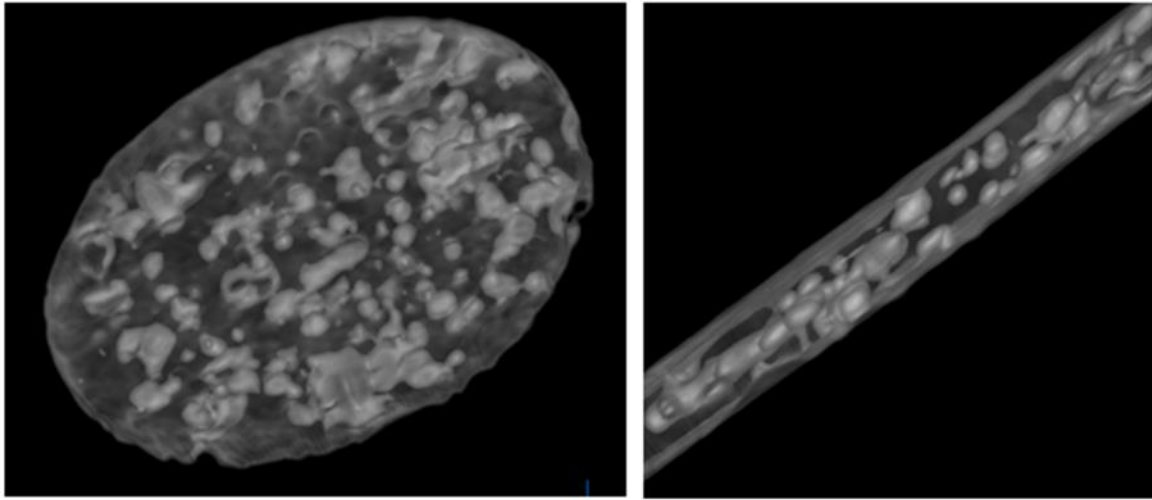
- Tüm oranlar için polimerizasyon ortalama süreleri 12-30 saat arasında değişmektedir.
- Ru bazlı katalizörlerin tüm oranlarında benzer polimerleşme süreleri gözlemlenmiştir.

Bu bulgular, farklı metal bazlı katalizörlerin polimerizasyon hızları ve başarıları açısından değişiklik gösterdiğini ortaya koymaktadır. Nikel katalizörünün diğerlerine göre daha hızlı polimerizasyon sağlaması, havacılık uygulamalarında onarım sürecinin hızlandırılması

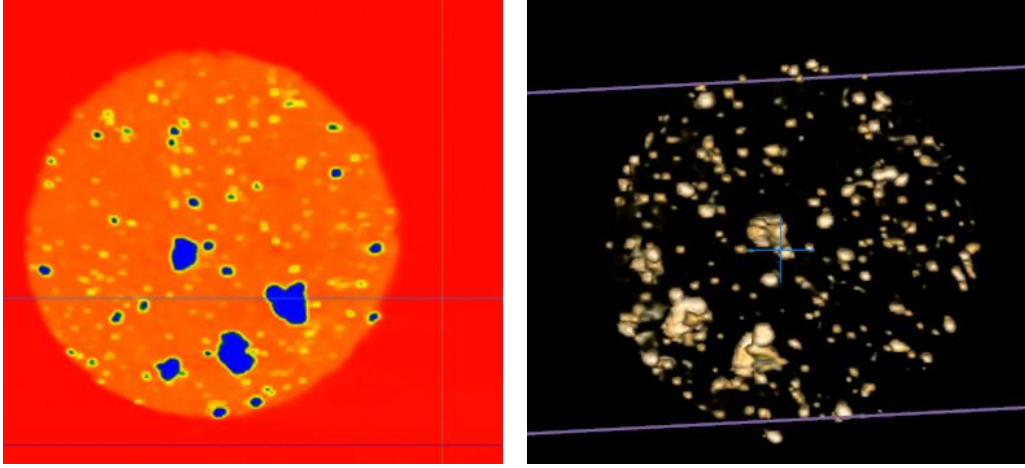
açısından önemli bir avantaj sunmaktadır. Kobalt ve paladyum katalizörlerinin de orta hızda polimerizasyon sağlaması, alternatif seçenekler olarak değerlendirilebilir. Rutenyum katalizörünün uzun süreli polimerizasyon süreçleri ise belirli uygulamalarda kullanılabilir. Bu bulgular, kendi kendini onaran kompozit malzemelerin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi açısından önemli veriler sunmaktadır.

6.4. Kompozit plakaların üretimi ve incelenmesi

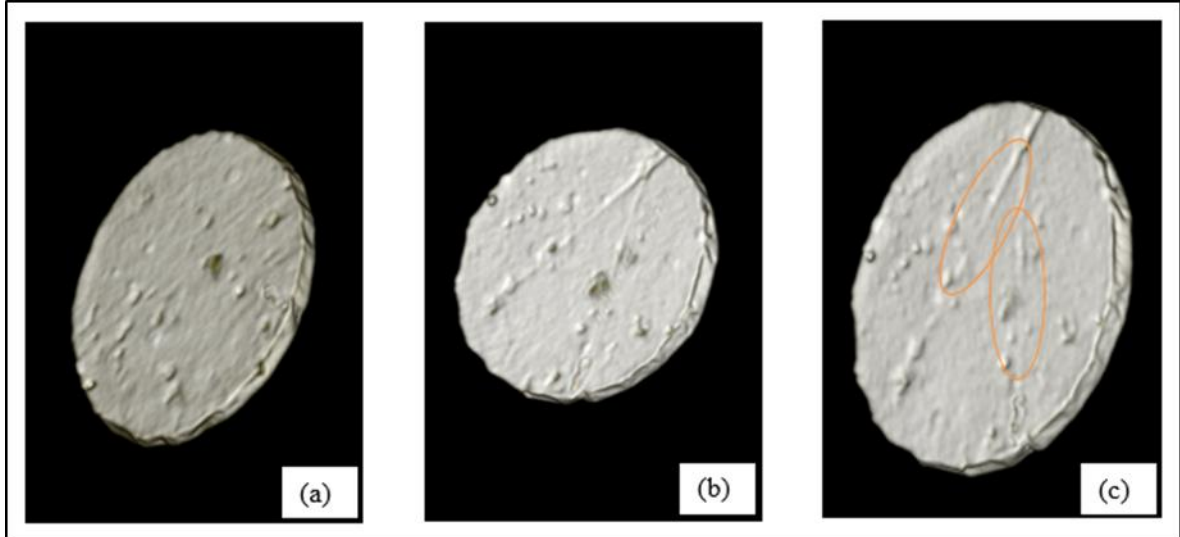
Son aşamada, karbon kumaşıyla takviye edilmiş kompozit plakalar hazırlanmıştır. Her bir plaka farklı kompleks katalizörler eklenerek oluşturulmuştur. Kompozit plakalar üzerinde yapılan testler sonucunda, darbe nedeniyle oluşabilecek çatlakların ve boşlukların mikrokapsüller içindeki iyileştirici ajan salınımı ve katalizörle teması sonucu polimerleşme reaksiyonu ile kendi kendini onardığını gözlemlenmiştir. Polimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiği ve çatlakların doldurulmasını, tomografi incelemelerle doğrulanmıştır.



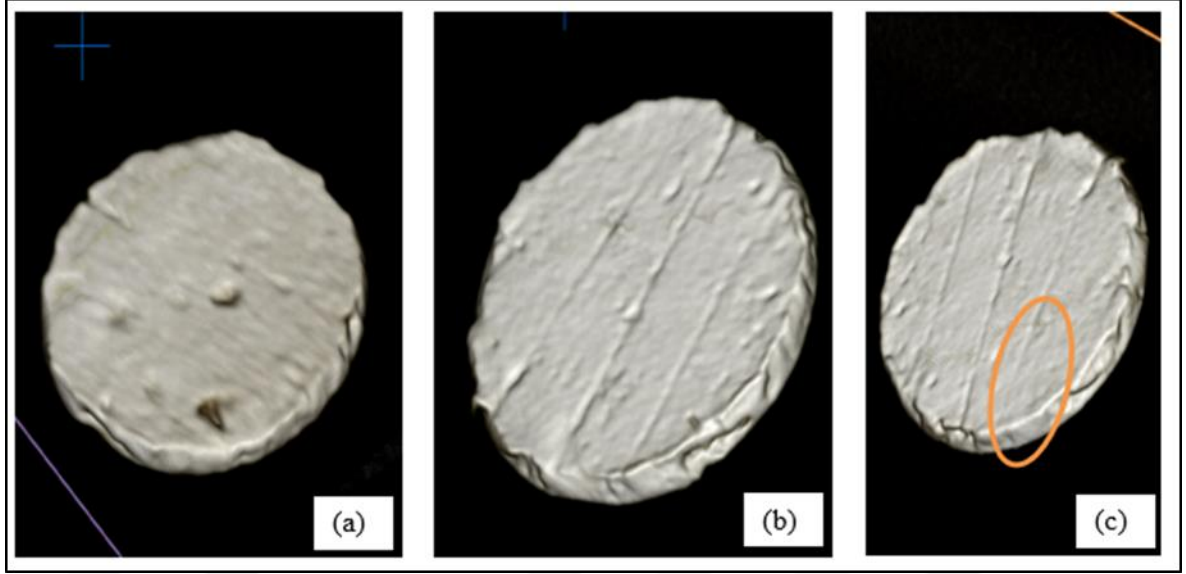
Resim 6.12. Ru bazlı plaka içindeki mikrokapsüllerin yerleştirilmesini gösteren hem ön hem de yan tarafından CT bilgisayarlı tomografi görüntüleri.



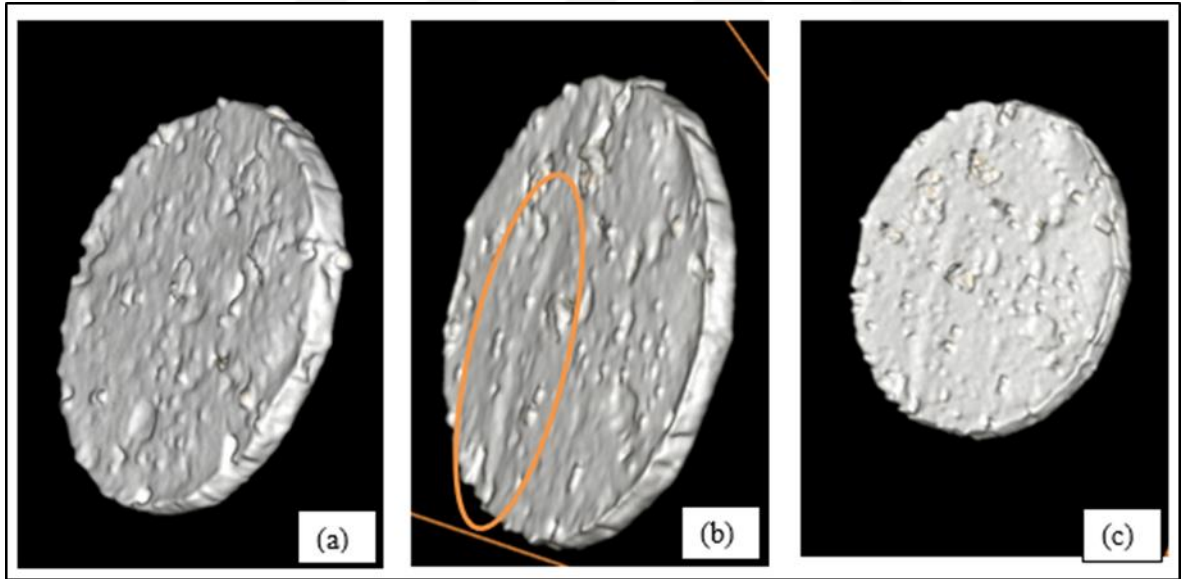
Resim 6.13. Pd bazlı plaka içindeki katalizörün yerleştirilmesini gösteren CT bilgisayarlı tomografi görüntüleri.



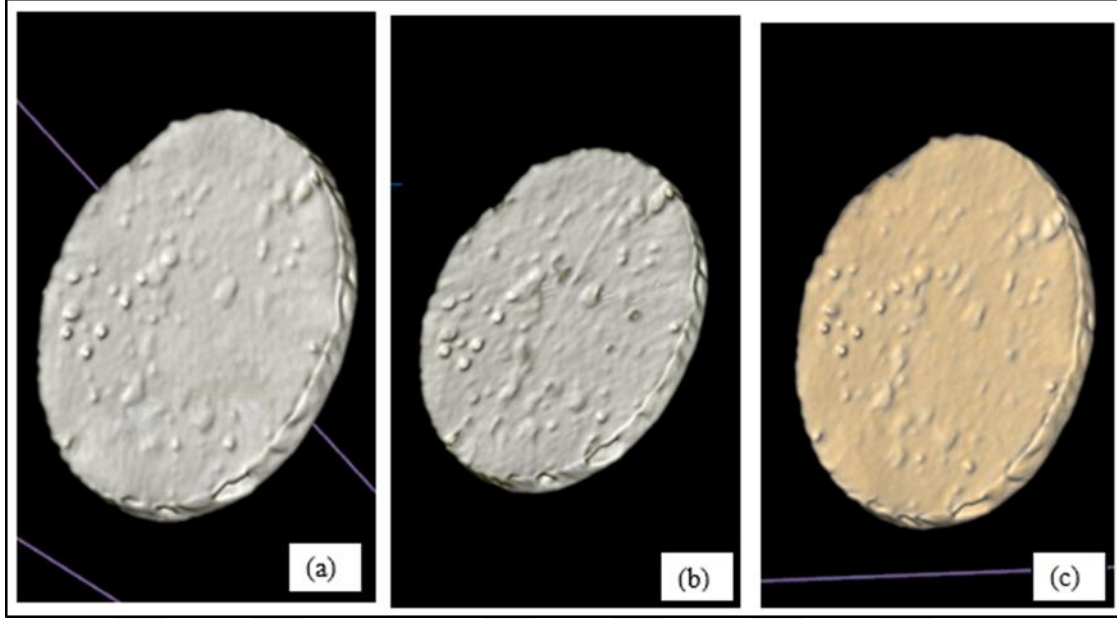
Resim 6.14. Kobalt bazlı katazörlerle yapılan kendi kendini onarabilen kompozit plaka
(a) herhangi bir hasar yokken, (b) hasar gördükten sonra,
(c) 16 saat sonra CT tomografi görüntüleri



Resim 6.15. Nikel bazlı katazörlerle yapılan kendi kendini onarabilen kompozit plaka
 (a) herhangi bir hasar yokken, (b) hasar gördükten sonra,
 (c) 18 saat sonra CT tomografi görüntüleri.



Resim 6.16. Paladyum bazlı katazörlerle yapılan kendi kendini onarabilen kompozit plaka
 (a) herhangi bir hasar yokken, (b) hasar gördükten sonra,
 (c) 17 saat sonra CT tomografi görüntüleri.



Resim 6.17. Rutenyum bazlı katalizörlerle yapılan kendi kendini onarabilen kompozit plaka (a) herhangi bir hasar yokken, (b) hasar gördükten sonra, (c) 20 saat sonra CT tomografi görüntüleri.

CT (Bilgisayarlı Tomografi) analizlerinin sonuçlarına göre, plakalar hasar gördükten sonra kendi kendini iyileştirmeye başlamış ve bu iyileşmenin gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ancak, hasar gören tüm bölgeler aynı oranda kapanmamıştır; bu durum, mikrokapsüllerin yerlerine ve miktarlarına bağlıdır. Kobalt bazlı katalizörle yapılan plaka, hasar aldıktan 16 saat sonra; nikel bazlı katalizörle yapılan plaka 18 saat sonra; paladyum bazlı katalizörle yapılan plaka 17 saat sonra ve rutenyum bazlı katalizörle yapılan plaka ise 20 saat sonra polimerleşme gerçekleşip çatlakları kapatmıştır.

Bu bulgular, kendi kendini onarabilen termoset matrisli kompozit malzemelerin geliştirilmesinde mikrokapsül/dağılmış katalizör yönteminin etkili olduğunu göstermektedir. Geliştirilen yeni katalizörler ve mikrokapsüller, havacılık endüstrisinde malzemelerin dayanıklılığını ve ömrünü artırmak için önemli bir potansiyele sahiptir. Sonuçlar, bu malzemelerin pratik uygulamalarda etkin bir şekilde kullanılabileceğini ve gelecekteki araştırmalara yön verebileceğini göstermektedir.



7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında, havacılık alanında kullanılmak üzere karbon takviyeli termoset matrisli kompozit malzemelere kendi kendini onarma özelliği eklemek ve geliştirmek amaçlanmıştır. Malzeme bir darbeye maruz kaldığında, içinde gözle görülmeyen mikro çatlaklar oluşur ve kısa sürede onarılmadığı takdirde büyüyerek malzemenin termal kararlılığını ve mekanik özelliklerini bozacaktır. Bu durumu tamir etmek zor ve zaman alıcıdır. Bu sorunu çözmek için, karbon takviyeli termoset matrisli kompozit malzemeye dışsal kendi kendini onarma sistemlerinden mikrokapsül/dağılmış katalizör sistemi seçilmiştir. Bu sistem, diğerlerine göre daha uzun ömürlü ve avantajlıdır. Bu sistemi uygulayabilmek için yeni katalizörler ve mikrokapsüller sentezlenmiştir. Bu alanda yapılan çalışmaların en yaygın katalizörü Grubbs katalizörüdür, ancak Ru bazlı olduğu için çok pahalıdır ve sanayi ve üretim alanında ticarileşmesi uygun değildir, özellikle havacılıkta, bir uçak gövdesi üretmek için büyük miktarlarda malzemeye ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu tez çalışmasında, daha uygun maliyetli ve polimerleşme verimliliği yüksek yeni kompleks katalizörler sentezlenmiştir. Difosfinoamin ile diklorofenilfosfin, 0°C'de diklorometan çözücüsü içinde 2 saat geri soğutucuda tabi tutularak birincil ürün (A Ürünü) sentezlenmiş, daha sonra $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{Pd}$ ve $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ile kompleks yapılmıştır. Nikel ile difosfinoamin 1:3 ve 1:1,5 molar oranlarında, kobalt ile difosfinoamin 1:2 ve 1:3 molar oranlarında, paladyum ile difosfinoamin 1:1 ve 2:1 molar oranlarında ve rutenyum ile difosfinoamin ise 1:1, 1:2 ve 2:1 molar oranlarında kompleks katalizörleri sentezlenmiştir. Mikrokapsülleri sentezlemek için hidrojel yöntemi kullanılmıştır. Jel tipi sodyum aljinat polimeri ile uygun çapraz bağlayıcı olan kalsiyum klorür dihidrat çözeltisi yardımıyla kapsüller sentezlenmiştir. Kapsüllerin cidar kalınlığını ölçmek amacıyla 3 farklı oranda sentez yapılmıştır.

İyileştirici ajan olarak 5-Etiliden-2-norbornen (ENB) seçilmiş ve katalizör verimliliğini gözlemlemek için basit harmanlama tekniğiyle katalizör ve iyileştirici ajan karıştırılarak polimerleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın son aşamasında, %20 mikrokapsül ve %2,5 katalizör içeren reçine eklenerek plaka üretilmiş ve plakalara zarar verilip içindeki boşlukların kapatılması gözlemlenmiştir.

Tez çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

Mikrokapsüllerin sonuçları:

- MK-11:6:6- Etüv: cidar kalınlığının 35-45 μm arasında olduğunu ortaya koymuştur. Mikrokapsüller polinükleer tipinde olduğunu göstermiştir.
- Numune MK-6:4:6 için yapılan analizler, kabuğu oluşturan polimerlerin daha güçlü bağlar oluşturarak yapılandığını kanıtlamış ve mikrokapsülün içindeki gözenekler daha net bir şekilde gözlemlenmiştir. Buna göre cidar kalınlığı bir az daha kalın olmasına sebep olmuştur.
- Mikrokapsülün kabuğunun çok ince olması durumunda dayanıklılığı ve sertliği azalır. MK-10:6:3 ve MK-6:4:6 mikrokapsüllerin içini gözenekli olduğu ve gözeneklerin içinde iyileştirici ajanların depolandığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, mikrokapsül bir tarafından yırtıldığında, o taraftaki iyileştirici ajanların serbest bırakılması ve diğer taraftaki sıvının muhafaza edilmesi devam eder. Bu durum, özellikle iyileştirmeyi birden fazla ve daha uzun ömürlü bir malzeme elde etme avantajına sahiptir.
- Diğer bir avantajı ise, gözenekli yapının bir çatlak oluştuğunda ve içindeki sıvı çıktıktan sonra tamamen boşalmamasıdır. Tam tersine, kapsülün içinde oluşan polimer ağlarının kalması malzemenin performansı açısından yararlı olur. Numunelerin ısıya dayanıklılığına göre sıralaması, en dayanıklıdan en zayıfa doğru şu şekildedir: MK-6:4:6 , MK-10:6:3 , MK-11:6:6- Etüv ve en sonunda MK-11:6:6- Saf su.
- Numuneler arasındaki değerlendirme sonucunda, en zayıf numunenin MK-11:6:6- Saf su, en iyi performans gösteren numunenin ise MK-6:4:6 olduğu belirlenmiştir. MK-11:6:6-Saf su numunesi 100°C’de %100 kütle kaybederken, MK-6:4:6 numunesi 200°C’de sadece %39 kütle kaybı yaşamıştır. Analizlerin sonunda, 600°C’de MK-6:4:6 numunesinin %97,489, MK-11:6:6-Etüv numunesinin %99,424 ve MK-10:6:3 numunesinin %97,605 kütle kaybı yaşadığı göstermiştir.
- Mikrokapsülün cidar kalınlığı A, B ve C deneylerinde belirlendiği gibi sertlik ve yumuşaklık açısından farklılık göstermektedir. Özellikle, MK-6:4:6 oranındaki mikrokapsüllerin en dayanıklı yapıya sahip olduğu belirlenmiştir ve bu oranlarla daha fazla mikrokapsül üretilip plakalar içine eklenmiştir.

- Mikrokapsüllerin iç yapının gözenekli olduğu ve bu gözeneklerde iyileştirici ajanların depolandığı görülmüştür.

Katalizörlerin sonuçları:

Bu çalışmada, farklı metal bazlı katalizörlerin polimerizasyon reaksiyonları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Katalizörlerin difosfinoamin destek ürünü ile çeşitli oranlardaki kombinasyonları analiz edilmiştir. Aşağıda her bir metal bazlı katalizör için elde edilen sonuçlar ayrıntılı olarak açıklanmaktadır:

- XRD sonuçlarına göre paladyum bazlı katalizör (1:1 Pd: Destek ürün) : 40°'deki pik paladyum nanopartiküllerinin varlığını, 34-42° arasındaki küçük pikler PdO (paladyum oksit) bağlarının oluşumunu, 46°'deki pik Pd-C (paladyum-karbon) bağlarının oluşumunu, 10-20° arasındaki eğim Polifinilaminin varlığını göstermiştir.
- XRD sonuçlarına göre kobalt bazlı katalizör (1:2 Co:Destek ürün): 10-30°'deki büyük pikler kompleks yapıların varlığını, 30-40° arasındaki pikler kobalt oksit oluşumunu ve 20° civarı eğim kobalt-karbon bağlarının oluşumunu kanıtlar.
- XRD sonuçlarına göre nikel bazlı katalizör (1:1,5 Ni:Destek): 30-55° arasındaki pikler: literatürde belirtilen [85] Ni varlığını, 13° ve 18°'deki pikler nikel-polidifenilamin bağlarının oluşumunu, 30-40° arasındaki pikler: nikel oksit bağlarının oluşumunu ve 20-50° arasındaki pikler nikel komplekslerinin varlığını göstermiştir.
- XRD sonuçlarına göre rutenyum bazlı katalizör (2:1, 1:1 ve 1:2 Ru:Destek ürün): 30-50° arasındaki pikler Ru (rutenyum) varlığını, 10-25° arasındaki pikler polidifenilaminin varlığını ve Ru/difosfinoamin bağlarının ve organometalik komplekslerin oluştuğunu göstermektedir.
- Polimerleşme reaksiyonu gerçekleştirdikten sonra bütün sentezlenen katalizörleri başarıyla polimerleşme reaksiyonu gerçekleştirmiştir:
- Çizelge 6.2'de bilgilere göre, tüm katalizörler farklı tam sertleşme sürelerine sahip olup, reaksiyon başladıktan 10-20 dakika sonra yoğun bir kıvam aldığı ve polimerleşmeye başladığının gözlemlenmiştir.

Plakaların sonuçları:

- CT (Bilgisayarlı Tomografi) analizlerinin sonuçlarına göre, kompozit plakalar hasar gördükten sonra kendi kendini iyileştirme sürecine başlamış ve bu

iyileşmenin başarılı bir şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ancak, hasar gören tüm bölgeler aynı oranda kapanmamıştır; bu durum, mikrokapsüllerin yerlerine ve miktarlarına bağlı olarak değişmiştir. Kobalt bazlı plaka 16 saat, paladyum bazlı plaka 17 saat, nikel bazlı plaka 18 saat ve rutenyum bazlı plaka 20 saat içerisinde çatlakaları kapatmıştır.

- Bu sonuçlar, farklı metal bazlı katalizörlerin kompozit plakaların kendi kendini onarma süreçleri üzerindeki etkilerini ortaya koymaktadır. Her bir katalizör tipi için iyileşme süresi farklılık göstermekte olup, bu durum mikrokapsüllerin dağılımı ve miktarıyla doğrudan ilişkilidir. Bu bulgular, kompozit malzemelerin dayanıklılığını ve ömrünü artırmak için katalizör seçiminin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.

Bu çalışma, havacılık endüstrisinde kullanılan kompozit malzemelerin ömrünü uzatmak ve dayanıklılığını artırmak amacıyla önemli bir adımı temsil etmektedir. Kendi kendini onaran kompozit malzemelerin geliştirilmesi, bakım maliyetlerini azaltarak ve uçak güvenliğini artırarak sektöre önemli katkılar sağlayabilir. Ayrıca, farklı üretim alanlarında kullanılabilen termoset matrisli kompozitleri geliştirmek için bir temel oluşturmakta ve bu alanda daha fazla çalışma yapılmasına imkan tanımaktadır.

Bu çalışmada elde edilen bulgular, gelecekte yapılacak araştırmalar için önemli bir temel oluşturmaktadır. Özellikle, farklı katalizör ve iyileştirici ajan kombinasyonlarının etkinliğinin daha detaylı incelenmesi, farklı sıcaklık ve çevre koşullarında polimerizasyon süreçlerinin araştırılması ve başka metalleri de denemeyi gibi konular gelecekteki çalışmalar için önerilmektedir. Mikrokapsüllerin kabuğunun sertliği, matrisle karıştırıldığı zaman hem dayanıklı hem de homojen dağılımını incelemek için çalışmalar yapılabilir, katalizörler için daha detaylı bir şekilde bağlarını ve aktivitesini incelenmesini önerilmektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışması, kendi kendini onaran termoset matrisli kompozit malzemelerin geliştirilmesi alanında önemli bulgular sunmakta ve gelecekteki araştırmalara yönelik değerli bir yol haritası sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

1. Eryıldız, E., Eker, A. A. (2015). Savunma Sanayinde Kullanılan İleri Kompozit Malzemeler ve Uygulama Alanları. *International Journal of Engineering Research and Development*, 7(4), 8-12.
2. Yılmaz, U., Evci, C. (2015). Havacılık ve savunma sektöründe kompozit malzemelerin geleceği. *Savunma Bilimleri Dergisi*, 14(2), 77-109.
3. De Belie, N., Gruyaert, E., Al-Tabbaa, A., Antonaci, P., Baera, C., Bajare, D. vd. (2018). A review of self-healing concrete for damage management of structures. *Advanced Materials Interfaces*, 5(17), 1800074.
4. Guadagno, L., Raimondo, M., Naddeo, C., Longo, P., Mariconda, A. (2014). Self-healing materials for structural applications, *Polymer Engineering and Science*, 54, 777–784.
5. Hager, M. D., Zechel, S. (2020). *Self-healing polymers: from general basics to mechanistic aspects*. In *Self-Healing Polymer-Based Systems*, Elsevier, p.75-94.
6. Kamphaus, J. M., Rule, J. D., Moore, J. S., Sottos, N. R., White, S. R. (2008). A new self-healing epoxy with tungsten (VI) chloride catalyst. *Journal of the Royal Society Interface*, 5(18), 95-103.
7. Sunny, A. T., ve Thomas, S. (2009). *Recent advances in polymer processing: the state of the art, new challenges and opportunities*. *Advances in polymer processing: from macro-to nano-scales*, CRC, Boca Raton, FL, 1.
8. Pious, C. V., ve Thomas, S. (2016). *Ch. 2, Polymeric Materials - Structure, Properties, and Applications* (J. Izdebska ve S. Thomas, Eds.) William Andrew Publishing.
9. Kulshrestha, A. S., Mahapatro, A. (2008). *Polymers for biomedical applications. Capter 001*.
10. Pascault, J. P., Williams, R. J. J. (2012). *Overview of thermosets: structure, properties and processing for advanced applications*. In *Thermosets*, Woodhead Publishing, p. 3-27.
11. Mustafa, N. S., Omer, M. A. A., Garlnabi, M. E., Ismail, H. A., ve Ch, C. H. (2016). Reviewing of general polymer types, properties and application in medical field. *International Journal of Scientific Research*, 5(8), 212e221.
12. Qin, Q. H. (2015). *Introduction to the composite and its toughening mechanisms*. In *Toughening mechanisms in composite materials*, Woodhead Publishin, p. 1-32.
13. Varvani-Farahani, A. (2010). Composite materials: characterization, fabrication and application-research challenges and directions, *Applied Composite Materials*, 17, 63-67.

14. Trzepieciński, T., Batu, T., Kibrete, F., Lemu, H. G. (2023). Application of Composite Materials for Energy Generation Devices. *Journal of Composites Science*, 7(2), 55.
15. Kumar, N. S., Buddi, T., Lakshmi, A. A., ve Rajesh, K. D. (2021). Synthesis and evaluation of mechanical properties for coconut fiber composites-A review. *Materials Today: Proceedings*, 44, 2482-2487.
16. Sapuan, S. M. (2017). *Materials selection for composites: concurrent engineering perspective*. Composite Materials, 209-271.
17. Lin, J. H., Huang, C. L., Chen, C. K., Liao, J. M., ve Lou, C. W. (2015). Manufacturing and mechanical property evaluations of PLA/carbon fiber/glass fiber composites, *Applied Mechanics and Materials*, 749, 261-264.
18. Saba, N., Jawaid, M. (2017). Epoxy resin based hybrid polymer composites. *Hybrid polymer composite materials*, 57-82.
19. Rajak, D. K., Pagar, D. D., Menezes, P. L., ve Linul, E. (2019). Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications. *Polymers*, 11(10), 1667.
20. Asim, M., Saba, N., Jawaid, M., ve Nasir, M. (2018). *Potential of natural fiber/biomass filler-reinforced polymer composites in aerospace applications*. In *Sustainable composites for aerospace applications*, Woodhead Publishing, (pp. 253-268).
21. Das, M., Sahu, S., ve Parhi, D. R. (2021). Composite materials and their damage detection using AI techniques for aerospace application: A brief review. *Materials Today: Proceedings*, 44, 955-960.
22. Saleh, M. N., Yudhanto, A., Lubineau, G., ve Soutis, C. (2017). The effect of z-binding yarns on the electrical properties of 3D woven composites. *Composite Structures*, 182, 606-616.
23. Linganiso, L.Z., Anandjiwala, R.D., 2016. “*Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering*”, (Birinci baskı) Woodhead Publishing, p.101- 158.
24. Shibata, M., Yosomiya, R., Jiang, Z., Yang, Z., Wang, G., Ma, R., Wu, Z. (1999). Crystallization and melting behavior of poly(p-phenylene sulfide) in blends with poly(ether sulfone), *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 1686-1692.
25. İmak, A., Solmaz, M. Y., ve Topkaya, T. (2016). Karbon ve cam epoksi tabakalı hibrit kompozitlerin yorulma analizlerinin deneysel olarak incelenmesi. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 12.
26. Peng, Y., Gu, S., Wu, Q., Xie, Z., ve Wu, J. (2023). High-Performance Self-Healing Polymers. *Accounts of Materials Research*, 4(4), 323-333.

27. Joshi, M., Chatterjee, U. 2016. *Polymer nanocomposite: “advanced material for aerospace applications”*. In *Advanced composite materials for aerospace engineering*, Woodhead Publishing, (pp. 241-264).
28. Breuer, U. P. (2016) *Commercial aircraft composite technology* (1. Basım) Cham: Springer International Publishing, (pp. 220-234).
29. Guadagno, L., Raimondo, M., Naddeo, C., Longo, P., Mariconda, A., Binder, W. H. (2014). Healing efficiency and dynamic mechanical properties of self-healing epoxy systems, *Smart Materials and Structures*, 23, 045001.
30. Urdl, K., Kandelbauer, A., Kern, W., Müller, U., Thebault, M., ve Zikulnig-Rusch, E. (2017). Self-healing of densely crosslinked thermoset polymers—a critical review. *Progress in Organic Coatings*, 104, 232-249.
31. Zechel, S., Hager, M.D., Schubert U.S. (2018). *Self-healing polymers: from biological systems to highly functional polymers*, in: *Functional Polymers*, Springer International Publishing, Cham, p. 153.
32. Ünçe, S. (2019). *Kendi kendini onarabilen polibenzoksazin esaslı nanokompozit malzemelerin geliştirilmesi*, Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
33. Blaiszik, B. J., Kramer, S. L., Olugebefola, S. C., Moore, J. S., Sottos, N. R., White, S. R. (2010). Self-healing polymers and composites. *Annual Review of Materials Research*, 40, 179-211.
34. Katnam, K. B., Da Silva, L. F. M., Young, T. M. (2013). Bonded repair of composite aircraft structures: A review of scientific challenges and opportunities. *Progress in Aerospace Sciences*, 61, 26-42.
35. Zhu, D. Y., Rong, M. Z., Zhang, M. Q. (2015). Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. *Progress in Polymer Science*, 49, 175-220.
36. Li, P., Liu, G. Z., ve Huang, J. Y. (2018). *Research progress of self-healing intelligent composite materials*. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 292, 1, 012081.
37. Yang, Y., Urban, M. W. (2013). Self-healing polymeric materials. *Chemical Society Reviews*, 42(17), 7446-7467.
38. Thakur, V. K., Kessler, M. R. (2015). Self-healing polymer nanocomposite materials: A review. *Polymer*, 69, 369-383.
39. Ammala, A. (2012). *Biodegradable polymers as encapsulation materials for cosmetics and personal care markets*. Wiley-Blackwell.

40. Yang, D., Tu, S., Chen, J., Zhang, H., Chen, W., Hu, D., Lin, J. (2023). Phase Change Composite Microcapsules with Low-Dimensional Thermally Conductive Nanofillers: Preparation, Performance, and Applications. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*.
41. Jyothi, S. S., Seethadevi, A., Prabha, K. S., Muthuprasanna, P., Pavitra, P. (2012). Microencapsulation: a review. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 3(2), 509-531.
42. Mali, S. D., Khochage, S. R., Nitalikar, M. M., ve Magdum, C. S. (2013). Microencapsulation: A review. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 6(9), 954-961.
43. Peanparkdee, M., Iwamoto, S., ve Yamauchi, R. (2016). Microencapsulation: a review of applications in the food and pharmaceutical industries. *Reviews in Agricultural Science*, 4, 56-65.
44. Dubey, R. (2009). Microencapsulation technology and applications. *Defence Science Journal*, 59(1), 82.
45. Grubbs, R. H. (2006). Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 45(23), 3760-3765.
46. Mol, J. C. (2004). Industrial applications of olefin metathesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213(1), 39-45.
47. Janiak, C., Lassahn, P. G. (2001). "The vinyl homopolymerization of norbornene". *Macromolecular Rapid Communications*, 22(7), 479-493
48. Lázaro, M. J., Ascaso, S., Pérez-Rodríguez, S., Calderón, J. C., Gálvez, M. E., Nieto, M. J., vd (2015). Carbon-based catalysts: Synthesis and applications. *Comptes Rendus Chimie*, 18(11), 1229-1241.
49. Chua, C. K., ve Pumera, M. (2015). Carbocatalysis: the state of "metal-free" catalysis. *Chemistry—A European Journal*, 21(36), 12550-12562.
50. Ünçe ,S., Sottos, N. R., Geubelle, P. H., Moore, J. S., Kessler, M. R., Sriram, S. R., Brown, E. N., Viswanathan, S. (2001). Autonomic healing of polymer composites, *Nature*, 409, 794–797.
51. Toprak, E. (2010). *Tungsten ariloksit kompleksinin modifiye edilmiş PS-DVB mikrokürelerine immobilizasyonu üzerine bir çalışma: Olefin metatez tepkimelerindeki aktivitesi ve uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

52. Arndt, M., Beulich, I. (1998). C1-symmetric metallocenes for olefin polymerisation, 1. Catalytic performance of Me₂C (3-tertBuCp)(Flu). ZrCl₂ in ethene/norbornene copolymerisation, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199(6), 1221-1232.
53. Guadagno, L., Longo, P., Raimondo, M., Naddeo, C., Mariconda, A., Vittoria, V., Russo, S. (2011) Use of Hoveyda–Grubbs’ second generation catalyst in self-healing epoxy mixtures, *Composites Part B: Engineering*, 42(2), 296-301.
54. Lee, J. K., Hong, S. J., Liu, X., Yoon, S. H. (2004). “Characterization of dicyclopentadiene and 5-ethylidene-2-norbornene as self-healing agents for polymer composite and its microcapsules, *Macromolecular Research*, 12(5), 478-483.
55. Deming, T. J., ve Novak, B. M. (1993). Preparation and reactivity studies of highly versatile, nickel-based polymerization catalyst systems”. *Macromolecules*, 26(25), 7089-7091.
56. Janiak, C., Lassahn, P. G. (2001) Metal catalysts for the vinyl polymerization of norbornene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 166(2), 193-209.
57. Goodall, B. L., McIntosh III, L. H., ve Rhodes, L. F. (1995, January). *New catalysts for the polymerization of cyclic olefins. In Macromolecular symposia* Basel: Hüthig ve Wepf Verlag, 89, 1, 421-432.
58. Jalal, M., Hammouti, B., Touzani, R., Aouniti, A., ve Ozdemir, I. (2020). Metal-NHC heterocycle complexes in catalysis and biological applications: Systematic review. *Materials Today: Proceedings*, 31, S122-S129.
59. Sun, Z., Zhu, F., Wu, Q., Lin, S. A. (2006) Vinyl polymerization of norbornene with novel nickel (II) diphosphinoamine/methylaluminoxane catalytic system, *Applied Organometallic Chemistry*, 20(3), 175-180.
60. Shin, B., Jang, M., Yoon, D Y., ve Heitz, W. (2004). Vinyl-type polymerization of norbornene dicarboxylic acid dialkyl esters, 25(6) 728-732.
61. Matyjaszewski, K. (2000). *Comparison and classification of controlled/living radical polymerizations*, ACS Publications, p. 2-26.
62. Pantaloni, D., Bourmaud, A., Baley, C., Clifford, M. J., Ramage, M. H., Shah, D. U. (2020). A review of permeability and flow simulation for liquid composite moulding of plant fibre composites. *Materials*, 13(21), 4811.
63. Durgun, İ. (2014). El Yatırma Yöntemi İle Kompozit Parça Üretimi, 7. *Mühendislik ve Teknoloji Sempozyumu*, Ankara.
64. Caruso, M. M., Delafuente, D. A., Ho, V., Sottos, N. R., Moore, J. S., ve White, S. R. (2007). Solvent-promoted self-healing epoxy materials. *Macromolecules*, 40(25), 8830-8832.

65. Yuan, Y. C., Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Chen, J., Yang, G. C., Li, X. M. (2008). Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the healant. *Macromolecules*, 41(14), 5197-5202.
66. Trask, R. S., Norris, C. J., Bond, I. P. (2014). Stimuli-triggered self-healing functionality in advanced fibre-reinforced composites. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 25(1), 87-97.
67. Chen, Y., Wang, Y., Su, T., Chen, J., Zhang, C., Lai, X., vd.. (2019). Self-healing polymer composites based on hydrogen bond reinforced with graphene oxide. *ES Materials ve Manufacturing*, 4(7), 31-37.
68. White, S. R., Sottos, N. R., Geubelle, P. H., Moore, J. S., Kessler, M. R., Sriram, S. R., vd. (2001). Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 409(6822), 794-797.
69. Caruso, M. M., Blaiszik, B. J., Jin, H., Schelkopf, S. R., Stradley, D. S., Sottos, N. R vd. (2010). Robust, double-walled microcapsules for self-healing polymeric materials. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2(4), 1195-1199.
70. Wilson, G. O., Caruso, M. M., Reimer, N. T., White, S. R., Sottos, N. R., Moore, J. S. (2008) Evaluation of ruthenium catalysts for ring-opening metathesis polymerization-based self-healing applications, *Chemistry of Materials*, 20, 3288–3297.
71. Ünal, A. 2017. “Tungsten Ariloksit Kompleksinin Modifiye Edilmiş Ps-Dvb Mikrokürelerine İmmobilizasyonu ve Olefinlerin Halka Açılım Metatez Polimerizasyonuna Uygulanması”, Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
72. Sariaslan, B. (2018) *Halka açılım metatez polimerizasyonu (ROMP) uygulamaları için aktivitesi kontrol edilebilen rutenyum bazlı katalitik sistemlerin geliştirilmesi*, Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
73. Coope, T. S., Mayer, U. F., Wass, D. F., Trask, R. S., Bond, I. P. (2011). Self-healing of an epoxy resin using scandium (III) triflate as a catalytic curing agent. *Advanced Functional Materials*, 21(24), 4624-4631.
74. Raimondo, M., Guadagno, L. (2013). Healing efficiency of epoxy-based materials for structural applications. *Polymer Composites*, 34(9), 1525-1532.
75. Bolimowski, P. A., Wass, D. F., ve Bond, I. P. (2016). Assessment of microcapsule—catalyst particles healing system in high performance fibre reinforced polymer composite. *Smart Materials and Structures*, 25(8), 084009.
76. Kosarli, M., Tsirka, K., Chalari, S., Palantza, A., e Paipetis, A. S. (2020). Recovery of Fracture Toughness on Self-Healing Epoxies Using Ternary Nanomodified Microcapsules: A Parametric Study. *Key Engineering Materials*, 827, 258-262.

77. Brown, E. N., Kessler, M. R., Sottos, N. R., White, S. R. (2003). In situ poly (urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. *Journal of Microencapsulation*, 20(6), 719-730.
78. Sheng, X., Kessler, M., ve Lee, J. (2007). The influence of cross-linking agents on ring-opening metathesis polymerized thermosets. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89(2), 459-464.
79. Liu, X., Sheng, X., Lee, J. K., Kessler, M. R. (2009). Synthesis and characterization of melamine-urea-formaldehyde microcapsules containing ENB-based self-healing agents. *Macromolecular Materials and Engineering*, 294(6-7), 389-395.
80. Dias, E. L., Grubbs, R. H. (1998). Synthesis and investigation of homo-and heterobimetallic ruthenium olefin metathesis catalysts exhibiting increased activities. *Organometallics*, 17(13), 2758-2767.
81. Biricik, N., Fei, Z., Scopelliti, R., Dyson, P. J. (2003). "The Synthesis, Characterisation, and Reactivity of Some Polydentate Phosphinoamine Ligands with Benzene-1, 3-diyl and Pyridine-2, 6-diyl Backbones". *Helvetica Chimica Acta*, 86(10), 3281-3287.
82. Ricci, G., Forni, A., Boglia, A., Motta, T. (2005). Synthesis, structure, and butadiene polymerization behavior of alkylphosphine cobalt (II) complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226(2), 235-241.
83. Chaubey, B., Mobin, S. M., Balakrishna, M. S. (2014). P-Cl bond-induced lactamization of 2 (2'-hydroxyl) phenyloxazoline to form a cyclic phosphinite, 3-(2-chloroethyl)-2-phenyl-2 H-benzo e. 1, 3, 2. oxaza-phosphinin-4 (3 H)-one: synthesis, structural studies and transition metal complexes. *Dalton Transactions*, 43(2), 584-591.
84. Dong, Y. Z., Choi, H. J. (2019). Electrorheological characteristics of poly (diphenylamine)/magnetite composite-based suspension. *Materials*, 12(18), 2911.
85. Natarajan, V. K., Madaswamy, S. L., Wabaidur, S. M., Islam, M. A., ve Dhanusuraman, R. (2022). Ultrasonication assisted synthesis of nickel decorated poly (diphenylamine) composite based modified electrode for high performance methanol electro oxidation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(33), 25239-25249.
86. Guan, R., Dong, G., Li, Z., Yang, S., Zhao, W. (2021). Enhanced electrochemical performance of Co1-xS/C and 3D network-like Co9S8@ C anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(14), 19136-19144.
87. Celebi, M., Karakas, K., Ertas, I. E., Kaya, M., ve Zahmakiran, M. (2017). Palladium nanoparticles decorated graphene oxide: active and reusable nanocatalyst for the catalytic reduction of hexavalent chromium (VI). *ChemistrySelect*, 2(27), 8312-8319.





Gazili olmak ayrıcalıktır