

GRAFEN VE BOR NİTRÜR TAKVİYELİ EPOKSİ REÇİNE İLE HİBRİT NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Mahide Betül ÖZTÜRKMEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARALIK 2022

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- 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 çalışmasında 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.

Mahide Betül ÖZTÜRKMEN 27/12/2022

GRAFEN VE BOR NİTRÜR TAKVİYELİ EPOKSİ REÇİNE İLE HİBRİT NANOKOMPOZİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Mahide Betül ÖZTÜRKMEN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2022

ÖZET

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, akademi dünyasında son zamanlarda araştırmalara konu olan 2 boyutlu malzeme sınıfından grafen (GNP) ve grafen benzeri özelliklere sahip nano malzeme olan hegzagonal bor nitrür (h-BN) kullanılarak elde edilen hibrit karışımın epoksi recine icerisine katkılandırılarak epoksi recinenin termal ve elektriksel olarak iletken hale getirilmesi amaçlanmıştır. Üretimde kullanılacak olan nanomalzemeler kristal yapılarının incelenebilmesi için XRD analizine tabii tutulmuştur. Buna ek olarak, deneysel çalışmalara başlamadan önce bir deney tasarım yöntemi kullanılarak deneyler planlanmıştır. Bu çalışma kapsamında kütlece %0,1, %0,25, %0,5 ve %1 katkılama oranlarında nanomalzemeler epoksi reçine içerisine üç merdaneli değirmen kullanılarak karıştırılarak, kürlendirilmiştir. Üretilen GNP/epoksi, h-BN/epoksi ve GNP/h-BN/epoksi nanokompozitlerinin SEM, FTIR, TGA, DSC, Termal iletkenlik, Elektriksel İletkenlik ve Üç nokta eğme testleri yapılmıştır. Analizler sonucunda, termal iletkenliğin kütlece %1 GNP ve %1 h-BN takviye edilmiş hibrit nanokompozitte %9,3 arttığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, elektriksel özellikler incelendiğinde düşük katkılama oranlarında (%0,1 ve %0,25) eşik değerine ulaşılmıştır. GNP takviyesinin artmasıyla elektriksel iletkenlik değerlerinde kayda değer artış olduğu gözlemlenmiştir, yaklaşık 10³ S/m olarak bu değer belirlenmiştir. Bununla birlikte, katkılama oranının yüzdesine eğilme mukavemeti üzerindeki etkisi de oldukça büyük öneme sahip olup, saf epoksiye kıyasla %0,1 h-BN/epoksi nanokompozitinde %58 artış gözlemlenmiştir. Bu çalışma kapsamında üretilen hem saf hem hibrit nanokompozitlerin iyileştirilmiş özellikleri ile zorlu ortamlarda ve elektrostatik yayılım, elektrostatik boyama, elektromanyetik kalkanlama, yalıtım malzemeleri, yapısal parçalar vb. çeşitli havacılık uygulamaları için kullanılabilir olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Bilim Kodu	:	91213
Anahtar Kelimeler	:	Grafen, h-bor nitrür, termoset reçine, hibrit nanokompozit, termal iletkenlik, elektriksel iletkenlik, mekanik test
Sayfa Adedi	:	83
Danışman	:	Prof.Dr.Nursel DİLSİZ
2. Danışman	:	Dr. Öğr. Üyesi Yahya ÖZ

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF HYBRID NANOCOMPOSITE WITH GRAPHENE AND BORON NITRIDE REINFORCED EPOXY RESIN

(M. Sc. Thesis)

Mahide Betül ÖZTÜRKMEN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2022

ABSTRACT

In this master's thesis, it is aimed to make the epoxy resin thermally and electrically conductive by reinforcement the hybrid mixture obtained by using graphene and hexagonal boron nitride, a nanomaterial with graphene-like properties, which has been the subject of research in the academic world recently. Nanomaterials to be used in production were subjected to XRD analysis in order to examine their crystal structures. In addition, experiments were planned using an experimental design method before starting the experimental studies. Within the scope of this study, nanomaterials at reinforcement ratios of 0.1%, 0.25%, 0.5% and 1% by weight were mixed into epoxy resin using a three-roll mill and then they were cured. SEM, FTIR, TGA, DSC, thermal conductivity, electrical conductivity and three point bending tests of the produced GNP/epoxy, h-BN/epoxy and GNP/h-BN/epoxy nanocomposites were performed. As a result of the analysis, it was observed that the thermal conductivity increased by 9.3% in the hybrid nanocomposite reinforced with 1% GNP and 1% h-BN by weight. At the same time, when the electrical properties were examined, the percolation threshold was reached at low reinforcement ratios (0.1% and 0.25%). It was observed that there was a significant increase in electrical conductivity values with the increase of GNP addition, this value was determined as approximately 10^3 S/m. However, the effect of percentage of reinforcement on flexural strength is also of great importance, with a 58% increase in 0.1% h-BN/epoxy nanocomposite compared to pure epoxy. It has been concluded that both pure and hybrid nanocomposites produced within the scope of this study can be used in harsh environments and for various aerospace applications such as electrostatic dissipation, electrostatic painting, electromagnetic shielding, insulation materials, structural parts, etc., with their improved properties.

Science Code	:	91213
Key Words	:	Graphene, h-Boron Nitride, thermoset resin, hybrid nanocomposite, thermal conductivity, electrical conductivity, mechanical test
Page Number	:	83
Supervisor	:	Prof.Dr.Nursel DİLSİZ
Co Supervisor	:	Asst. Prof. Dr. Yahya ÖZ

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca gösterdiği rehberlik, değerli bilgi ve teşviklerinden dolayı, birlikte çalışmaktan onur ve mutluluk duyduğum Sayın Prof. Dr. Nursel Dilsiz'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Eş danışman hocam, sayın Dr.Öğr.Üyesi Yahya Öz'e tez çalışmam kapsamında her türlü desteği sunduğu ve yönlendirmeleriyle çalışmama yön verdiği için teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar kapsamında altyapısı ile yardımcı olan Nanografi Nano Teknoloji firmasına ve başta Özlem Ağaç olmak üzere tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Karakterizasyon çalışmaları için verdikleri destek için Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM)'ne teşekkür ederim.

Bu çalışmayı finansal olarak destekleyen TÜBİTAK- 1004 (Proje No: 20AG001), TÜBİTAK-1515 (Proje No: 5189901), tüm imkanlarını sunan Türk Havacılık ve Uzay Sanayii'ne ve tez çalışmasını TUSAŞ BAP ile destekledikleri için teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarımızı başından beri birlikte yürüttüğümüz hem iş arkadaşım hem de okul arkadaşım Merve Özdemir'e bu yolda hep yanımda olduğu için çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca engin bilgileriyle beni yönlendiren iş arkadaşlarım Dr. Merve Özkutlu Demirel, Merve Çobanoğlu'na ve sayın Dr. Remzi Ecmel Ece'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere beni taşıyan, her zaman her koşulda her kararımda arkamda olan, sonsuz sevgi, güven ve destekleri için sevgili annem ve babam Seher ve Önder Bayram Konca'ya teşekkür ederim. Canımın parçası kardeşlerim, Selim Berk ve Semih Baha'ya da varlıklarıyla ve destekleri için çok teşekkür ederim. Siz benim en büyük şansımsınız..

Ve tabii ki sevgili eşim Hakan Öztürkmen, bana bu hayatta her şeyi yapabileceğimi ve güçlü olduğumu hatırlattığın için, her koşulda başaracağıma inandırdığın için teşekkür ederim. Varlığın, bana ihtiyacım olan duygusal gücü her koşulda sağlıyor.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	
İÇİNDEKİLER	
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	
SİMGELER VE KISALTMALAR	
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Nanoteknoloji ve Nanopartiküller	3
2.1.1. Karbon bazlı NP'ler	4
2.1.2. Seramik NP'ler	5
2.1.3. Metal NP'ler	5
2.2. Nanokompozit Malzemeler	5
2.2.1. Metal matrisli nanokompozitler	6
2.2.2. Seramik matrisli nanokompozitler	6
2.2.3. Polimer matrisli nanokompozitler	7
2.3. Epoksi Reçine	8
2.4. Grafen	9
2.4.2. Grafenin keşfi	11
2.4.3. Grafen üretim yöntemleri	13
2.4.4. Grafenin kullanım alanları	15
2.5. Hegzagonal Bor Nitrür (h-BN)	16

Sayfa

2.5.1. Bor nitrürün keşfi	17
2.5.2. h-BN üretim yöntemleri	18
2.5.3. h-BN'nin kullanım alanları	19
2.6. Havacılıkta Kompozit Malzemelerin Uygulamaları	19
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	23
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	27
4.1. Malzemeler ve Cihazlar	27
4.1.1.Malzemeler	27
4.1.2. Cihazlar	28
4.2. Deney Tasarımı Çalışması (DOE)	28
4.3. Nanokompozit Hazırlama	29
4.4. Karakterizasyon Çalışmaları	31
4.4.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi	31
4.4.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	32
4.4.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi	32
4.4.4. Termogravimetrik analiz	33
4.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri	33
4.4.6.Termal iletkenlik analizi	34
4.4.7. Elektriksel iletkenlik analizi	34
4.4.8. Mekanik test analizi (eğilme dayanımı)	35
5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR	37
5.1. Nanomalzemelerin Karakterizasyonu (XRD)	37
5.2. Termal Analizler	39
5.2. Morfolojik Analizler	45

viii

Sayfa

ix

5.2.1. SEM analizi	45
5.2.2. FTIR	47
5.3. Elektriksel İletkenlik	50
5.4. Üç Nokta Eğme Testi	51
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR	59
EKLER	67
EK-1. Scherrer Analizi	68
EK-2. Termogravimetrik Analiz Sonuçlarından Örnekler	69
EK-2. (devam) Termogravimetrik Analiz Sonuçlarından Örnekler	70
EK-2. (devam) Termogravimetrik Analiz Sonuçları	71
EK-2. (devam) Termogravimetrik Analiz Sonuçları	72
EK-3. IPDT Analizi Hesabı	73
EK-3. (devam) IPDT Analizi Hesabı	73
EK-4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	76
EK-5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Sonuçlarından Örnekler	77
EK-5. (devam) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Sonuçlarından Örnekler	78
EK-5. (devam) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Sonuçlarından Örnekler	79
EK-5. (devam) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Sonuçlarından Örnekler	80
EK-6. Polinomiyal fonksiyon hesaplaması (GNP)	81
EK-7. Polinomiyal fonksiyon hesaplaması (h-BN)	82
ÖZGEÇMİŞ	83

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge Sa	yfa
Çizelge 4.1. Deneysel malzeme listesi	27
Çizelge 4.2. Deney cihazları	28
Çizelge 4.3. Deney kombinasyonları ve numunelerin isimlendirilmesi	29
Çizelge 5.1. TGA ile elde edilen tüm nanokompozitlerin %5 ağırlık kaybı (Td,%5) sıcaklıkları, maksimum ağırlık kaybı (Td,max) sıcaklıkları ve kül verimi43 özetlenmiştir. Ayrıca DSC analizinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) ve IPDT sıcaklıkları verilmiştir.	43
Çizelge 5.2. Epoksi ve epoksi içerisine GNP, h-BN eklenmiş nanokompozitlerin termal iletkenliği (λ), özgül 151 kapasitesi C _p , sabit hacim özgül 15151 C _V 'de ve termal yayılım (κ).	44
Çizelge 5.3. Eğilme mukavemeti için polinom fonksiyonunun sonuçları	53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	bayfa
Şekil 2.1. Karbon bazlı NP'ler: a)fullerenler, b)grafen ve c)karbon nanotüpler	5
Şekil 2.2. Epoksi reçinenin kimyasal yapısı	9
Şekil 2.3. Reçine sertleştiricisi kimysal yapısı	9
Şekil 2.4. Karbon alltoropları: fulleren; karbon nanotüp; grafit	10
Şekil 2.5. Balpeteği örgüsünden meydana gelmiş grafen plaka	11
Şekil 2.6. Selobant tekniği ile grafen üretimi	12
Şekil 2.7. Grafenin 2 boyutlu kimyasal yapısı	12
Şekil 2.8. Mikromekaniksel olarak grafitin ayrışma prosesi	13
Şekil 2.9. CVD yöntemi ile grafen tabakalarının üretimi	14
Şekil 2.10. Grafen ve Grafen Oksit'in yapısal görünümleri	15
Şekil 2.11. BN organik yapısı	17
Şekil 2.12. h-BN nanotozu	18
Şekil 2.13. Hava araçlarında kompozit malzemelerden yapılan bölgeler	20
Şekil 2.13. A350 XWB uçağının yapımında kullanılan malzemerin oranı	21
Şekil 4.1. Üçlü merdane sistemi	30
Şekil 4.2. Üretim şeması	31
Şekil 4.3. X-ışını kırınımı çalışma prensibi	32
Şekil 5.1. h-BN'e ait XRD analizi	37
Şekil 5.2. GNP'ye ait XRD analizi	38
Şekil 5.3. Literatürden elde edilen GNP'nin XRD analizi	38
Şekil 5.4. GNP/epoksi nanokompozit numunelerine ait TGA analizinden elde edilen kütle kaybına karşı sıcaklık grafiği	40
Şekil 5.5.8 h-BN/epoksi nanokompozit numunelerine ait TGA analizinden elde edilen kütle kaybına karşı sıcaklık grafiği	40

Şekil

xii

Şekil 5.6. GNP/h-BN/epoksi hibrit nanokompozit numunelerine ait TGA analizinden elde edilen kütle kaybına karşı sıcaklık grafiği	41
Şekil 5.7. İntegral Prosedür Bozunma Sıcaklığı (IPDT) hesaplama grafiği	42
 Şekil 5.8. (a) saf epoksi, (b) kütlece %0,1 GNP/epoksi nanokompozit, (c) kütlece %0,5 GNP ve kütlece %0,5 h-BN hibrit nanokompozit, (d) kütlece %1 h-BN/epoksi nanokompozit (e) kütlece %0,1 GNP ve kütlece %0,1 h-BN hibrit nanokompozit, (f) %1 GNP ve kütlece %1 h-BN hibrit nanokompozit SEM sonuçları 	46
Şekil 5.9. Mikro çatlak optik mikroskop görüntüsü	47
Şekil 5.10. GNP/ epoksi nanokompozit numunelerine ait FTIR analizinden elde edilen dalgaboyu grafiği	48
Şekil 5.11. h-BN/ epoksi nanokompozit numunelerine ait FTIR analizinden elde edilen dalgaboyu grafiği	49
Şekil 5.12. GNP/ h-BN/ epoksi hibrit nanokompozit numunelerine ait FTIR analizinden elde edilen dalgaboyu grafiği	49
Şekil 5.13. Elektriksel iletkenliğin logaritmik analizi	51
Şekil 5.14. Eğilme mukavemeti analizi	52
Şekil 5.15. Eğilme mukavemetine nanomalzeme konsantrasyonunun etkisi	54
Şekil 5.16. Hibrit nanokompozitlerin eğilme mukavemeti 3 boyutlu analizi	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
Cp	Özgül 1sı
Cv	Sabit hacimde özgül 181
nm	Nanometre
θ	Kırınım açısı
К	Termal iletkenlik katsayısı
σ	Eğilme mukavemeti
τ	Kristaller alanların ortalama boyutu
α	Termal difüzyon
Kısaltmalar	Açıklamalar
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi
GNP	Grafen nanolevha (Grafen nanoplaka)
h-BN	Hegzagonal bor nitrür
IPDT	İntegral prosedür bozunma sıcaklığı
KNT	Karbon nanotüp
NNI	Ulusal Nanoteknoloji Girişimi
NP	Nanopartikül
XRD	X-ışını kırınımı
SEM	Taramalı elektron mikroskopu

Termal iletkenlik

TC

1. GİRİŞ

Kompozit malzemeleri en genel halde, iki veya daha fazla malzemenin makroskobik yapıda bir araya getirilmesiyle yeni bir malzemenin yapılması olarak tanımlayabiliriz. Burada amaç, kullanılan malzemelerin birbirlerinin zayıf kalan yönlerini iyileştirmek ve istenilen yönde daha üstün özellik sağlayan bir malzeme elde etmektir. Bunlar birbiri içerisinde çözünmez veya birbirine karışmazlar.

Hibrit kompozitler ise, iki ya da daha fazla farklı fiberin veya partikülün bir matris ile bir araya getirilerek, daha iyi özelliklere sahip bir kompozitin elde edilmesi amacıyla yapılır. Böylece yeni fiziksel özelliklere sahip ve farklı yapıda kompozitler elde edilebilmektedir. Hibrit kompozitler yüksek mukavemet, düşük ağırlık, iyi hasar toleransı ve iyi bir darbe direnci, iyi bir yorulma ömrü ve iyi bir korozyon direnci sağlamalarından dolayı özellikle havacılık, otomotiv ve savunma sanayinde yaygın bir kullanıma sahiptir [1-3].

Nanomalzemeler, en az bir boyutu 1 ila 100 nanometre (nm) arasında değişen geniş bir malzeme sınıfır. Nanomalzemeler morfolojilerine, boyutlarına ve kimyasal özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılmaktadırlar. Nanokompozitler ise yapıda en az 1 veya daha fazla nano yapıda olan malzeme içeren kompozit malzemelerdir. Kompozit malzemelere kıyasla, matris ve takviye fazlarda nanoyapıların bulunması malzemelerin istenilen fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır. Böylece kullanabilirlik ve çeşitlilik açısından oldukça optimum malzemeler elde edilmektedir. Bu nedenle havacılık, otomotiv,elektronik ve biyoteknoloji gibi sektörler başta olmak üzere diğer birçok uygulamaların çeşitliliği ile nanokompozitlerin kullanımı artmıştır. Çalışmalara bakıldığında farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iyi bilinen nanomalzemeler ise;

- grafen,
- karbon nanotüp,
- bor nitrür,
- MXene,
- Hidrojeller

şeklinde sıralanabilir.

Akademik çalışmalarda son zamanlarda oldukça fazla yer alan ve üstün fiziksel özellikleri sayesinde birçok alan için kullanım olanağı sağlayan, karbon allotropu hem elektriksel iletken olarak hem de mekanik performansı arttırdığı için tercih edilen bir malzeme olmaktadır. Buna ek olarak, yine literatürde beyaz grafen olarak adlandırılan atomik yapısı ve fiziksel özellikleri ile grafen ve grafit ile benzerlik taşıyan, termal iletken elektriksel yalıtkan olan bor nitrür de iki boyutlu malzemeler sınıfında yer almaktadır. Literatür çalışmalarında grafenin elektriksel iletkenliği ve bor nitrürün termal iletkenliği ile ilgili çalışmalar yapılmış [4-10] ancak bu nanomalzemeler ile hibrit nanokompozitler üretilmesi ile ilgili çalışmalara çok değinilmediği görülmüştür.

Bu bilgiler doğrultusunda, bu tez çalışması kapsamında grafen ve bor nitrür nanomalzemeleri kullanılarak havacılık standartlarına uygun bir termoset reçine içerisine katkılandırılarak elektriksel ve termal iletken hibrit nanokompozitler elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, grafen nanolevha (GNP) ve altıgen (hegzagonal) bor nitrürün (h-BN) kullanılması deneysel çalışmalarda elde edilecek sonuçların istenilen amaca uygun olacağı düşünülerek tercih edilmiştir. Literatürden elde edilen bilgiler göz önünde bulundurularak nanomalzemelerin, homojen dağılım sağlamak ve aglomerasyonları minimuma indirmek amacıyla, hacimce katkılama oranları sırasıyla %0, 0,1, 0,25, 0,5 ve 1 olarak belirlenmiştir. Homojen karışım nanokompozit yapılarda elde edilmesi ön görülen ve işlevselliği geliştirilen polimerik yapılar için oldukça önemlidir. Literatürde mekanik olarak birçok karıştırma yöntemi (ultrasonikasyon, bilyalı öğütme vb.) bulunmasına karşın, viskoz malzemelerin karıştırılmasına en uygun olan üç merdaneli değirmen (three roll mill) sistemi tercih edilmiştir.

2. GENEL BILGILER

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında elektriksel ve termal iletken hibrit nanokompozitlerin üretilmesi hedeflenmiş, bu amaç doğrultusunda yapılan literatür araştırmalarında grafen nanoplakalar ve hekzagonal bor nitrür nanomalzemelerinin havacılık sınıfı termoset reçine içerisinde üçlü merdane sistemi kullanılarak homojen nanokompozitlerin üretimi konusunda çalışmalara yer verilmiştir.

2.1. Nanoteknoloji ve Nanopartiküller

Nanoteknoloji ve Nanobilim 21. yüzyılın en umut verici teknolojilerinden biridir. Nanoteknoloji, maddenin endüstriyel amaçlar için atomik, moleküler ve supramoleküler ölçekte kullanılmasıdır. Kimya, biyoloji, fizik, malzeme bilimi ve mühendislik gibi tüm bilim alanlarında kullanılmaktadır.

Amerikalı fizikçi ve Nobel Ödülü sahibi Richard Feynman'ın 1959'da nanoteknoloji kavramını tanıtmıştır. Daha sonra, Japon bilim adamı olan Norio Taniguchi, 1974'te nanoteknoloji terimini ilk kullanan ve tanımlayan kişi oldu. Taniguchi, "Nanoteknoloji esas olarak malzemelerin bir atom veya bir molekül tarafından ayrılması, birleştirilmesi ve deformasyonunun işlenmesinden oluşur." şeklinde tanımlamıştır [11].

Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Ulusal Nanoteknoloji Girişimi (NNI), nanoteknolojiyi kimya, fizik, biyoloji, tıp, mühendislik ve elektronik gibi çok çeşitli alanlarda yeni uygulamalara olanak sağladığı nano ölçekte (1 ila 100 nm) yürütülen bir bilim, mühendislik ve teknoloji olarak tanımlamaktadır.

Nanopartiküller (NP'ler), bir boyutu en az 100 nm'den küçük olan partikül maddeleri içeren geniş bir malzeme sınıfıdır [12]. Genel şekle bağlı olarak bu malzemeler 0D, 1D, 2D veya 3D olabilir [13]. Araştırmacılar, boyutun bir maddenin fizyokimyasal özelliklerini etkileyebileceğini keşfettiğinde, bu malzemelerin önemi fark edilmiştir.

Nanopartiküller ve nanolevhalar gibi nano ölçekli yapılar, çok yüksek yüzey-hacim ve en boy oranlarına sahiptir ve bu da onları çeşitli malzemelerde kullanım için ideal hale getirir.

Nanomalzemeleri üretmek için hidrotermal sentez, inert gaz yoğunlaşması, iyon püskürtme saçılması, mikroemülsiyon, mikrodalga, darbeli lazer ablasyonu, sol-jel, sonokimyasal, kıvılcım deşarjı ve biyolojik sentez dahil olmak üzere çeşitli yöntemler vardır [14].

NP'ler genel olarak morfolojilerine, boyutlarına ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak çeşitli kategorilere ayrılır [15]. Fiziksel ve kimyasal özelliklere dayanarak, iyi bilinen NP sınıflarından bazıları aşağıda verilmiştir.

- Karbon bazlı NP'ler
- Seramik NP'ler
- Metal NP'ler
- Yarı iletken NP'ler
- Polimer NP'ler
- Lipit bazlı NP'ler

Günümüzün bilim insanları ve mühendisleri, daha büyük ölçekli muadillerine göre daha yüksek mukavemet, daha hafif ağırlık, artan ışık spektrumu kontrolü ve daha fazla kimyasal reaktivite gibi gelişmiş özelliklerinden yararlanmak için çalışmalara devam etmektedirler.

2.1.1. Karbon bazlı NP'ler

Karbon bazlı nanopartiküller tamamen karbondan oluşurlar. Fullerenler, grafen, karbon nano tüpler (KNT), karbon nanofiberler nano boyutta aktif karbon olarak sınıflandırılabilirler [16]. Karbon bazlı nanopartiküllere ait Şekil 2.1 aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.1. Karbon bazlı NP'ler: a)fullerenler, b)grafen ve c)karbon nanotüpler [17]

Eşsiz fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinden dolayı, bu malzemeler sadece saf halde değil, aynı zamanda dolgu maddeleri [18], çevresel iyileştirme için etkili gaz adsorbanları [19] ve farklı inorganik ve organik katalizörler için destek ortamı [20] gibi birçok ticari uygulama için nanokompozitlerde de kullanılır.

2.1.2. Seramik NP'ler

Seramik NP'ler, yüksek sıcaklıkta ısıtma ve ardından hızlı soğutma ile sentezlenen oksitler, karbürler, karbonatlar ve fosfatlardan oluşan inorganik metaloid katılardır [21]. Amorf, polikristal, yoğun, gözenekli veya içi boş formlarda bulunabilirler [22].

2.1.3. Metal NP'ler

Metal NP'ler tamamen metal öncülerinden yapılır. Hemen hemen tüm metaller nanoparçacıklarına sentezlenebilir [23]. Nanoparçacık sentezi için yaygın olarak kullanılan metaller alüminyum (Al), kadmiyum (Cd), kobalt (Co), bakır (Cu), altın (Au), demir (Fe), kurşun (Pb), gümüş (Ag) ve çinkodur (Zn).

2.2. Nanokompozit Malzemeler

Günümüzde farklı mühendislik malzemelerinin sınırlamalarının üstesinden gelmek, faydalı alternatifler sağlamak için nanokompozitler ortaya çıkmıştır. Hızla genişleyen bu alanın yardımıyla, günümüzde yenilikçi sentetik yaklaşımlar yoluyla yeni özelliklere sahip birçok nanoteknolojik malzeme üretmek mümkün olmuştur.

Nanokompozitler, içerdiği fazlardan en az birinin veya daha çoğunun nano boyutta olduğu, farklı kombinasyonlar ve yapılar içeren iki yada daha fazla fazın birleşmesi ile oluşan yapılardır. En geniş anlamda bu tanım, gözenekli ortamları, kolloidleri, jelleri ve kopolimerleri içerebilir, ancak daha çok yapı ve kimyadaki farklılıklar nedeniyle özellikleri farklı olan bir yığın matris ve nano boyutlu faz(lar)ın katı kombinasyonu anlamına gelir [14]. Nanokompozitler mikroyapıdaki bu farklılıkları nedeniyle kompozit malzemelere göre daha üstün olduğu özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz [24]:

- 6
- Mekanik özellikleri (dayanıklılık, toplu modüller, dayanma sınırı vb.)
- Termal kararlılık
- Alevi engeller ve duman oluşumunu azaltır
- Gazların, suyun ve solventlerin geçirgenliği azaltılır
- Daha fazla yüzey görünümü
- İyileştirilmiş elektrik iletkenliği
- Artan kimyasal direnç

Nanokompozitler, matris ve takviye faz malzemelerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Matris malzemeye göre;

- Metal matrisli nanokompozitler
- Seramik matrisli nanokompozitler
- Polimer matrisli nanokompozitler

olarak sınıflandırılmıştır.

2.2.1. Metal matrisli nanokompozitler

Metal matrisli nanokompozitler (MMNK), bazı nano boyutlu takviye malzemelerinin implante edildiği sünek metal veya alaşım matrisinden oluşan malzemeleri ifade eder. Bu malzemeler metal ve seramik özelliklerini, yani süneklik ve tokluğu yüksek mukavemet ile birleştirir [14]. Titanyum, alüminyum ve magnezyum, özellikle uçak uygulamaları için kullanışlı olan popüler matris metallerdir.

2.2.2. Seramik matrisli nanokompozitler

Seramik bazlı nanokompozitler (SMNK), fazlardan en az birinin nanoölçek aralığında (<50– 100 nm) boyutlara sahip olduğu, birden fazla katı faza sahip seramik kompozitler olarak tanımlanır. Bu tür kompozitlerde, her iki faz da manyetik, kimyasal, optik ve mekanik özellikleri bir araya getirir [14-16]. Seramik nanokompozitlerin bazı avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Daha iyi tokluk
- Artan süneklik
- Artan güç ve sertlik

2.2.3. Polimer matrisli nanokompozitler

Polimer nanokompozitler (PMNK), dolgu fazının en az bir boyutu 100 nm'den küçük olan hibrit organik-inorganik malzemelerdir [28]. Polimer nanokompozitler, benzersiz özelliklere sahip bir malzeme sınıfı olarak önerilmiştir, ancak, PMNK'lerin en zorlu özelliği, polimernanoparçacık etkileşimlerinin önemini vurgulayan küçük ölçekli geniş spesifik alan yaratıldığından, polimer matrisleri arasındaki karmaşık arayüzey alanlarıdır [24]. Bu nedenle mekanik, termal, optik ve elektrik gibi özellikleri elde etmek için nanopartiküller ve polimer bazlar arasındaki interkalasyon (bir molekül grubunun iki molekül grubunun arasına tersinir şekilde girmesi) sürecini analiz etmemiz gerekir .

Polimer nanokompozitler, çeşitli yöntemlerle üretilebilmektedir. Literatürde temelde;

- Çözelti harmanlama,
- Yerinde (in-situ) polimerizasyon
- Eriyik harmanlama

yöntemleri ile sentezlenmektedir.

Polimerik ürünler üretimlerinin kolay olması, hafifliği ve genellikle yumuşak olmalarından dolayı endüstride çok kullanılan malzemelerdir. Ancak, metaller ve seramiklerle kıyaslandığında kuvvet ve modüllerinin daha düşük olması gibi dezavantajları da vardır. Bu olumsuzluklar polimer matrislere fiberler, levhalar veya partiküller gibi takviye malzemeler ilave edilerek giderilebilir. Bu amaçlarla kullanılan nano boyutlarda takviye malzemelerin verimi, mikro skalalı takviye malzemelere göre çok daha yüksektir.

PMNK'lerde, matris yükü takviyelere aktarır ve kompozitin termal stabilite, kimyasallara direnç, nem ve oksitlenme gibi kritik özelliklerini belirler ve kompozitin mukavemetini, tokluğunu, hasar toleransını, aşınma direncini ve yüzey özelliklerini önemli ölçüde etkiler [29]. Matris malzemesi olarak kullanılan polimerler temel olarak termosplastikler (TP) ve

termosetler (TS) olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, termoset polimer olan epoksi reçine kullanılmıştır.

2.3. Epoksi Reçine

Epoksi reçine, monomer başına iki veya daha fazla epoksi grubu içeren kimyasal bir bileşiktir ve bu molekül, sıkı bir -c-c halka yapısı içerir. Kürlendikten sonra, üç boyutlu çapraz bağlı epoksi polimerlerin üstün yapışkan ve mekanik özellikleri, onları havacılık, kaplamalar, deniz araçları, uzay araçları, yapıştırıcılar, elektronik, otomotiv ve biyoteknoloji gibi çok sayıda endüstriyel uygulama için uygun malzemeler haline getirir [30-32].

Epoksiler, sertleştiriciler veya sertleştirici maddeler ile bağlantılı olarak diğer bileşenlerle reaksiyona girebilir. Sertleştiriciler tipik olarak aminler ve anhidritler dahil aktif hidrojenlere sahiptir. Elde edilen kompozitler, düşük sürünme, yüksek sıcaklık performansı, yüksek modül ve kırılma mukavemeti gibi bir dizi olağanüstü performans sergiler [33]. Bu olağanüstü özellikler, kompozitler, kaplamalar ve yapıştırıcılar gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Ayrıca çapraz bağlama prosedürü, tersinmez kovalent bağlar içerir ve çapraz bağlı polimerler yeniden eritilemez veya yeniden şekillendirilemez [34].

Aralditler, epoksilerin en önemli sınıflarından biridir. LY 5052/HY 5052, son derece önemli mekanik özelliklere sahip olması Araldit epoksi reçineleri endüstride en çok tercih edilen çok epoksi sistemidir [33]. Epoksi sistemi, özellikle havacılıkta yüksek güvenilirlik gerektiren uygulamalar için uygundur. Sıradan epoksi reçinelerinden farklı olarak, Araldite LY 5052/Aradur HY 5052 çapraz bağlı reçine epoksi, epoksinin farklı termal ve mekanik özelliklere sahip çeşitli epoksi reçine sistemleri sunmasını sağlayan dört bileşenden oluşur [33]. Araldite LY 5052/Aradur HY 5052 çapraz bağlı reçine gibi reçine epoksisinin havacılık, endüstriyel kompozitler, uçak tamiri ve alet yapımı gibi çeşitli uygulamalarda potansiyel kullanım için uygundur. Araldit epoksi reçinelerinin başlıca avantajları;

- düşük viskozite,
- kolay emprenye etme,
- takviye malzemeleri,

- büyük nesnelerin üretimi için yeterli işlem süresi,
- yüksek sıcaklıklarda kürleşme sonrası olağanüstü dinamik ve mekanik özelliklerdir.



Şekil 2.2. Epoksi reçinenin kimyasal yapısı [35]



Şekil 2.3. Reçine sertleştiricisi kimysal yapısı [35]

2.4. Grafen

Bir elementin atomlarının uzayda farklı dizilimleri ile oluşan yapılara allotrop denir. Karbon periyodik tablonun altıncı elementi ve 14. grubun birinci elementidir. Karbon atomunu farklı kılan çok sayıda allotropa sahip olmasıdır. Elmas (3 boyutlu) ve grafit (2 boyutlu), sertlik ve yumuşaklıklarından dolayı birçok uygulamanın uzun geçmişine sahip olan karbonun en ünlü allotroplarıdır. Bunların yanı sıra, karbon nanotüp (1 boyutlu) ve fullerenlerin (0 boyutlu) mekanik ve elektriksel özellikleri oldukça iyidir [36].



Şekil 2.4. Karbon alltoropları: fulleren; karbon nanotüp; grafit [37]

Grafitten elde edilen, en güçlü malzemenin başlığına sahip olan grafen, düzlemsel bir bal peteğinin kusursuzca dizilmesiyle oluşturduğu ile iki boyutlu (tek atom kalınlığında) ve üstün özelliklere sahip bir nano materyal olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.5). Karbon nanotüplerin ve büyük fullerenlerin temel yapı taşı olarak kabul edilir. Karbon nanotüplerin özellikleri, grafen tabakalarından kaynaklanmaktadır. Grafen;

- Bilinen en sağlam, en ince ve en yumuşak malzemedir.
- Çelikten 200 kat daha sağlamdır.
- Plastik kadar esnek bir malzemedir.
- Bakırın 10 katı ısı iletkenliğine ve elektrik iletkenliğine sahiptir.
- Silikonun 100 katı elektron hareketliliğine sahiptir.
- Suya ve gaza dayanıklıdır. Gaz geçirmez özelliği ile gazların ayrıştırılmasında gibi alanlarda kullanılır.



Şekil 2.5. Balpeteği örgüsünden meydana gelmiş grafen plaka [38]

Oda sıcaklığında kuantum Hall Etkisi, ultra yüksek elektron hareketliliği ve balistik taşınım, uzun elektron ortalama serbest yollar, üstün termal iletkenlik, mükemmel mekanik dayanım ve dikkat çekici esneklik gözlemleri grafenin çarpıcı özellikleri arasındadır. İlginçtir ki, grafen levhalar helyum kadar küçük moleküller için bile geçirimsizdir.

2.4.2. Grafenin keşfi

1991'de Japon araştırmacı Dr.Sumio Lijima fulleren üretmeye çalışırken, ürettiği malzemenin yeni bir karbon yapısında olduğunu keşfedip, bu malzemeye Karbon Nano Tüp (CNT) adını vermiştir. Karbonun iki yeni allotropu olan fulleren ve CNT'lerin bulunması 'Nanoteknoloji' olarak anılan yeni teknoloji çağının başlangıcını oluşturmuştur. Daha sonra 2004 yılına gelindiğinde Manchester Üniversitesinden iki araştırmacı, Prof. Andre Geim ve Prof. Kostya Novoselov grafitten tek bir tabakayı " selobant" tekniği (Scotch Tape method) kullanarak ile ayırmayı başararak karbon elementinin yeni bir allotropu olan grafeni elde etmişler, bu öncü çalışmaları ile 2010 Nobel Fizik Ödülü ile ödüllendirilmişlerdir. Araştırmacılar, çok saf bir grafit kristalinin üzerine yapışkan bir bant yapıştırdıktan sonra, bandı grafit yüzeyinden hızla çekerek bir tabaka grafeni ayırmayı başarmışlar, daha sonra özelliklerini incelemişlerdir [39].



Şekil 2.6. Selobant tekniği ile grafen üretimi [40]

Uygulanan yöntem, aralarında 0,34 nanometre (nm) boşluk bulunan ve zayıf Van der Waals kuvvetlerinin bir arada tuttuğu grafit tabakalarının karşılıklı yapıştırılan bantlardan sıyırmak ve bu işlemi tek tabaka kalıncaya dek devam ettirerek grafeni basit bir şekilde elde edilmektedir.



Şekil 2.7. Grafenin 2 boyutlu kimyasal yapısı [41]

2.4.3. Grafen üretim yöntemleri

Grafen birçok farklı üretim yöntemiyle elde edilebilmektedir. Bunlar [36-39];

- Mikromekaniksel olarak grafitin tabakalarının ayrılması (Eksfoliasyon)
- Kimyasal buhar biriktirme yöntemi
- Grafen oksitin indirgenmesi
- Epitaksiyel büyütme olarak sıralanabilir.

Eksfoliasyon

Yüksek saflıkta grafit kullanılarak aradaki zayıf bağların kırılmasıyla grafit hammaddesinden grafen elde edilebilmektedir. Bu zayıf bağların kırılması için mekanik veya kimyasal enerjiler kullanılabilir. Bu konuda ki ilk çalışma 2003 yılında Viculis ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Viculis ve arkadaşları grafit ve potasyumu belli bir steometrik oranda karıştırarak inert atmosferde 200 °C sıcaklıkta işleme tabi tutmuş ve potasyum atomlarının grafen tabakalar arasında bulunduğu potasyum grafit (KC₈) malzemesini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu malzeme daha sonra etanol içerisine alındığında potayum ile etanol arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda grafen tabakalarının birbirinden ayrıldığı gözlenmiştir. Kullanılan üretim prosesinin şematik görünümü Şekil 2.8'de verilmiştir. Viculis ve arkadaşları grafen tabakalarını elde ettikten sonra sonikasyon işlemi gerçekleştirerek nanoscrollar üretmişlerdir [44].



Şekil 2.8. Mikromekaniksel olarak grafitin ayrışma prosesi [45]

2004 yılında Novoselev ve arkadaşları yüksek oryantasyon pirolitik grafit ve yapışkan bant kullanarak, grafitin bant arasında bloklara ayrılması, ve ayrılan bu blokların tekrar tekrar aynı işlemden geçirilmesi ile birkaç atom inceliğinde grafen üretmeyi başarmışlardır [3537]. Bu yöntem ile geniş yüzey alanına sahip ve oldukça kaliteli bir kaç atom inceliğinde grafen tabakaları üretmek mümkün olmaktadır fakat yöntem büyük miktarlarda üretim gerçekleştirmeye imkan vermemektedir. Bunun dışında yapısal bozuklukluk oranı diğer yöntemlere göre daha az olmasına rağmen, üretilen tabakanın genişliği ve inceliği kontrol altında kabul edilememektedir [46].

Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)

Grafen üretimi için bir çok yaklaşım bulunmakta olsa da ucuz, verimli, oldukça kaliteli ve tekrarlanabilir bir üretim metodu olarak kimyasal buhar biriktirme metodu (CVD) kabul görmektedir [46]. Grafen oksit üretimi ve indirgenmesi metoduyla elde edilen grafen katmanların kusurlar içerdiği bilinmektedir. Bu yöntem aşağıdan-yukarıya üretim yöntemi olup kusursuz grafen katmanları üretmek için uygundur. Fakat üretim için gerekli cihaz ve ekipmanlar diğer yöntemlere göre maliyetlidir. Grafen tabakaları CVD tekniği ile ilk olarak Nikel üzerine biriktirilmiştir [39-40]. Günümüzde Bu yöntemde biriktirme işlemi Nikel [47], Paladyum [48], İridyum [49] ve bakır gibi geçiş metalleri üzerine gerçekleştirilmektedir. Yöntem temel olarak, Şekil 2.9'da gösterildiği gibi, geçiş metalleri üzerine buhar fazında ki karbon atomlarının biriktirilmesi ve ardından ayırıcı bir ajan ile yüzeyden alınması esasına dayanır [50].



Şekil 2.9. CVD yöntemi ile grafen tabakalarının üretimi [45]

Karbon kaynağı olarak düşük molekül ağırlığa sahip hidrokarbonlar (metan gibi) kullanılabilmektedir. Kullanılacak olan biriktirme yüzeyi epitaksiyel olarak grafene uyumlu olmalıdır. Bu şekilde epitaksiyel büyüme sağlanır.

Grafen Oksitin İndirgenmesi

Grafen oksit, grafit tabakalarının oksitlenerek birbirinden ayrılmış tek katmanlı halidir. Grafen oksit C:O oranı 3'den düşük ve tipik olarak 2'ye yakın olacak şekilde fonksiyonel gruplar içerir. Grafenin yüksek miktarlarda üretimi için ön plana çıkan yöntemlerden biri grafitten kimyasal prosesler ile üretilen grafen oksitin çeşitli metodlar kullanılarak indirgenmesidir [51]. Bu yöntemin iki temel avantajı ön plana çıkmaktadır, bunlar ucuz grafit hammadesi kullanılarak verimli üretimin sağlanması ve üretilen grafitin hidrofilik olması nedeniyle stabil çözeltiler hazırlanabilmesi olarak özetlenebilir [52]. Grafen ve grafen oksite ait temsili görüntüler Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Grafen ve Grafen Oksit'in yapısal görünümleri [45]

1859 yılında İngiliz bilim insanı Brodie'nin grafit tozuna derişik nitrik asit ve potasyum klorat ilave ederek gerçekleştirdiği deney sonucunda grafitin toplam ağırlığının arttığını tespit etmiştir. Bu artışın nedeninin grafitin kimyasal yapısında meydana gelen değişikliklerden dolayı olduğunu belirleyip elde ettiği malzemeyi karakterize ettiğinde başlangıçta %96 karbon içeren grafitin deney sonunda yeni kompozisyonun yaklaşık %38'inin oksijen %2 kadar hidrojen ve kalan %60'ının karbon olduğunu tespit etmiş ve netice olarak grafitin oksitlenebilir olduğu anlaşılmıştır [53].

2.4.4. Grafenin kullanım alanları

Grafen, çok çeşitli bir malzemedir ve çeşitli üstün özelliklere sahip farklı malzemeler üretmek için diğer elementlerle (gazlar ve metaller dahil) birleştirilebilir. Tüm dünyadaki araştırmacılar, çeşitli özelliklerini ve olası uygulamalarını öğrenmek için sürekli grafen araştırmaya ve patent almaya devam ediyor. Grafen;

- FET (Field Effect Transistor) uygulamaları,
- Sensörler,
- Fotodedektörler,
- Güneş panelleri,
- Enerji depolama aygıtları,
- Polimer kompozitleri ve nano kompozitler,
- Hidrojen depolama,
- Yakıt hücreleri,
- Isı transfer malzemesi,
- Kapasitörler,
- Havacılık, otomotiv,
- Enerji ve bataryalar gibi geniş uygulama alanlarında yer alabilmektedir.

2.5. Hegzagonal bor nitrür (h-BN)

Bor nitrür, BN kimyasal formülüne sahip bor ve nitrojenin termal ve kimyasal olarak dirençli bir refrakter bileşiğidir. BN, grafene benzer olarak sp² bağlı fazlara sahiptir ve sp² bağlanma sonucunda hekzagonal yapılar oluşur [54].

Bor nitrürün tabakalar arası bağları zayıf olduğundan, düzensiz tabakalaşma çok kolay olur. Birbirine paralel veya dik yönde gelişi güzel dizilmiş olan bu tabakalar arasında boşluklar oluşur[55]. Oluşan boşluklar ise, kullanım sırasında malzemenin ısıl şok direncini artırır.



Şekil 2.11. BN organik yapısı [56]

Grafen ile benzer şekilde yapılandırılmış h-BN'nin izoelektronik olan çeşitli kristal formları bulunur. En çok tercih edilen BN formları şunlardır;

- Amorf BN (a-BN)
- Altigen BN (h-BN)
- Kübik form BN (c-BN)
- Vürtzit form BN (w-BN)
- Nanotüp form

Altıgen bor nitrür (h-BN), yüksek sıcaklık refrakterliği, mükemmel termal şok direnci, yüksek termal iletkenliği, düşük dielektrik sabiti, iyi kimyasal atıllığı ve kolay işlenebilirliği nedeniyle önemli bir seramik olarak bilinir.

2.5.1. Bor nitrürün keşfi

Bor nitrür ilk olarak 1840'larda İngiliz kimyager W.H.Balmain tarafından erimiş borik asit ve potasyum siyanür kullanılarak hazırlamışlardır, ancak ne yazık ki bu yeni bileşiğin kararsız yapısından dolayı daha kararlı bir bor nitrür elde etmek için birçok deneme gerekmiştir. Farklı üretim tekniklerinin teknik zorlukları ve bu sentetik yöntemlerle elde edilen malzemenin yüksek maliyeti nedeniyle yaklaşık yüz yıl boyunca bor nitrür ile ilgili çalışmalar laboratuvar ölçeğinde kalmış, ancak 1950'li yıllarda Carborundum ve Union Carbide firmaları bor nitrür tozunu hazırlamayı başarmışlardır [57].

Akabinde, h-BN ilk olarak 1940'larda Japonya'da kozmetik sektöründe kullanılmıştır [58]. Ancak, yüksek fiyatı nedeniyle h-BN bu uygulama için kısa sürede terk edilmiştir. 1990'ların sonunda h-BN üretim süreçlerinin optimizasyonu ile kullanımı yeniden başlamış olup ve mevcutta fondöten, göz farı, allık, sürme kalemler, rujlar ve diğer kozmetik ürünleri için kullanılmaktadır.





2.5.2. h-BN üretim yöntemleri

h-BN'nin literatürde en çok [54,59];

- katı hal sentez,
- kimyasal buhar biriktirme ve
- karbotermik gibi farklı üretim

yöntemleri ile üretildiği bilinmektedir.

Ancak bu yöntemlerin en uygun şartlarda olanı O'Connor yöntemidir. Bu yöntemde bor nitrür; bor içeren bir bileşik ve üre karışımının yüksek sıcaklıklarda azot atmosferinde sentezinden oluşmaktadır [59].

Bor nitrür sentetik olarak üretilir. h-BN, bor trioksit (B_2O_3) veya borik asidin (H_3BO_3) amonyak (NH_3) veya üre ($CO(NH_2)_2$) ile nitrojen atmosferinde reaksiyona girmesiyle elde edilir [60]. Bor nitrür üretimi sırasıyla aşağıdaki reaksiyonlar sonucu sentezlenir.

$$B_2O_3 + 2 NH_3 \rightarrow 2 BN + 3 H_2O (T = 900 \ ^\circ C)$$
 (2.1)

$$B(OH)_3 + NH_3 \rightarrow BN + 3 H_2O (T = 900 \ ^{\circ}C)$$
 (2.2)

$$B_2O_3 + CO(NH_2)_2 \rightarrow 2 BN + CO_2 + 2 H_2O (T > 1000 °C)$$
(2.3)

$$B_2O_3 + 3 CaB_6 + 10 N_2 \rightarrow 20 BN + 3 CaO (T > 1500 °C)$$
(2.4)

2.5.3. h-BN'nin kullanım alanları

h-BN görünüm olarak alüminaya benzeyen, zehirsiz, kaygan bir malzemedir [54]. h-BN inert bir malzemedir, asitlerle ve bazik ortamda kimyasal tepkimeye girmez [54]. h-BN'den üretilen parçalar çok kolay işlenebilir ve çok yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Isıl şoklara karşı kararlı oluşunun yanı sıra mükemmel elektrik yalıtkanlığı, bakır kadar iyi ısıl iletkenliği ve UV ışınları yansıtma özelliği bulunmaktadır bunun yanında mükemmel yağlayıcılık özelliğine sahiptir [54-56]. h-BN'nin kullanım alanları [64];

- Boyalarda,
- Diș çimentosunda,
- Hareketli parçaların kayan bölümlerinde,
- Sürekli dönen türbin şaftlarında
- Orta seviye elektrik iletkenlik uygulamalarında
- Ergimiş metallerin temas yüzeylerinde
- Yüksek sıcaklık uygulamalarında

2.6. Havacılıkta kompozit malzemelerin uygulamaları

Havacılık alanında kompozit malzemeler, hem geniş fiziksel, mekanik ve kimyasal karakteristiklerinden hem de yapısal düzenleme ile özelliklerinin değiştirilmesinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Kompozit malzeme kullanımının artışına sebep olan en önemli nokta ise yüksek mukavemet/ağırlık oranıdır. Daha fazla yük, yakıt ve yolcunun taşınabilmesi hava araçlarında ağırlığın azaltılmasıyla sağlanmaktadır [65].

Kompozit malzemeler elyaf ve fiberin oluşturduğu yapıdan dolayı bir metal kadar da mukavim oldukları aşikardır. Bununla birlikte kompozit malzemelerin, kompleks ve aerodinamik profilli şekilleri rahatlıkla alabilmeleri de tercih edilmelerinde önemli bir etkendir. Metallerin yerini kompozit malzemelerin kullanılmasıyla birlikte yapıyı oluşturan parça ve bağlantı elemanı sayısı azalarak konstrüksiyon basitleşir ve bu durumda maliyeti düşer [65].

Elyaf türüne göre havacılık kompozitleri, karbon fiber, seramik elyaf, fiberglas ve diğerleri olarak segmentlere ayrılmaktadır. Reçine türüne göre havacılık kompozitleri, termosetler ve termoplastikler olarak ikiye ayrılmaktadır.

Havacılık sektöründe kompozit malzemelerin kullanımı 1950'lerin sonlarında Boeing 707 ve DC-9 gibi uçaklarla başlamaktadır. Günümüzde ise yeni nesil ticari uçak Boeing 787'nin, stabilizatörler, kanatlar ve gövde dahil olmak üzere yapısal ağırlığının %50'si kompozit malzemelerden imal edilmektedir. Benzer şekilde Airbus'ın çığır açan A350 XWB modeli %53 oranında kompozitten yapılmış ve yakıt tüketiminde %25 tasarruf sağlanmıştır [66].



Şekil 2.13. Hava araçlarında kompozit malzemelerden yapılan bölgeler [66]

Hava araçlarında kompozit malzemelerin kullanılmasıyla;

- Metal parçaların kompozitle değiştirilmesi, ağırlıkta en az %25 azalma sağlamaktadır.
- Parçanın tasarımına bağlı olarak bu değer %35'e kadar çıkabilmektedir.
- Kompozitlerin yerini nano malzeme takviyeli kompozitler ile değiştirmesiyle ise %40-50 hafifleme sağlamaktadır.



Şekil 2.13. A350 XWB uçağının yapımında kullanılan malzemerin oranı [66]

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Mosanenzadeh ve ark. (2016), hibrit kompozitlerin yapı-özellik ilişkilerinin açıklığa kavuşturulması matris olarak biyo-bazlı polimerlerden polilaktik asit (PLA) kullanmışlardır. Bir PLA matrisine altıgen bor nitrür ve grafen nanolevhalar yerleştirilerek ısı transfer ağları geliştirmişlerdir. Hacimce %33,3 oranında h-BN seramik parçacıklarından oluşan hibrit dolgu maddesi ve farklı dolgu hacmi içeriği oranına sahip nano ölçekli GNP içeren PLA bazlı kompozitlerin etkin termal iletkenliği arttırdığını [67], hatta saf PLA'dan yaklaşık 12 kat daha yüksek (2,28'den 2,77 W/mK'ye) olduğunu ispatlamışlardır.

Huang ve ark. (2016), yapmış oldukları çalışmada dolgu maddesi olarak grafen oksit kapsüllü bor nitrür (h-BN/GO) hibritleri kullanarak yüksek termal iletkenliğe sahip epoksi bazlı bir kompozit üretmeyi hedeflemişlerdir [68]. Elde edilen kompozitlerin termal iletkenliği, kütlece %40 h-BN/GO hibritlerinin yüklenmesiyle, maksimum 2,23 W/mK'ne yükseldiğini analiz sonuçlarına göre bildirmişlerdir. Bu artışın, h-BN'nin epoksi reçinesi ile uyumluluğunu iyileştiren GO'nun varlığına ve h-BN ve epoksi reçineleri arasındaki arayüzey etkileşimindeki artış olarak yorumlamışlardır.

Owais ve ark.(2017), kimyasal ayrışma (eksfoliasyon), sonikasyon ve mekanik karıştırma yöntemiyle GNP-BN/epoksi nanokompozit numunler elde etmişlerdir. Farklı ağırlık içeriğine sahip BN ve fonksiyonelleştirilmiş GNP'nin epoksiye eklenmesiyle homojen bir karışım elde etmek için yüksek hızlı mekanik karıştırıcı ile karıştırmışlardır [69]. Karışımın daha sonra vakumlu bir fırında gazdan giderimi yapıp kürlendirmişlerdir. Hibrit yüzey modifiyeli GNP-BN/epoksi nanokompozitler, yaklaşık olarak, 0,53 W/mK termal iletkenlik ve yüksek kütlece %3'lük hibrit kompozit için 7,37×1016 Ω cm. elektriksel hacim direnci ölçmüşlerdir.

Fang ve diğerleri (2017), gerçekleştirmiş oldukları çalışmada polidopamin (PDA) kaplama ve 3-aminopropiltrietoksisilan (APTS) aşılama yoluyla modifiye yoğun grafen köpük (MGF) ve modifiye altıgen bor nitrür (M-h-BN) içeren yüksek termal iletkenliğe sahip ve elektriksel olarak yalıtılmış polimer kompozitler üretmişlerdir. Grafen köpüğü (GF), nikel köpüğü üzerinde kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile sentezlemişlerdir. GF ve M-h-BN'yi, PDA ve APTS kullanarak çözelti polimerizasyon yöntemi kullanılarak modifiye etmişlerdir. M-h-BN/MGF/PDMS kompozitlerini üretmek için vakumlu etüvde öncelikle gaz giderimi
yapılmış daha sonra 100 °C'de 4 saat kürlendirme işlemine tabii tutmuşlardır. Elde ettikleri polimer kompozitlerde düzlem içi 23,45W/mK ve düzlem dışı 2,11W/mK değerinde yüksek termal iletkenliğe ve 4,5 kV/mm'lik yalıtım bozulma mukavemetine sahip olduğunu kanıtlamışlardır [70].

Wang ve ark. (2017), bu çalışmada mükemmel mekanik özelliklere ve aynı zamanda termal iletkenliğe sahip yapıştırıcılar geliştirmek için grafen trombosit ve karbon nanotüp seçilmiş ve paketlenmiş epoksi/BN kompozit yapıştırıcılar kullanmışlardır. Epoksi/BN ve epoksi/GNP karışımları için manyetik karıştırıcı kullanmışlar daha sonra bu karışımları da birbirleri ile karıştırarak, vakumlu etüvde gaz giderimi sağlayıp kürlendirerek kompozit malzemelerini üretmişlerdir. Epoksi/BN-GNP kompozitlerinde termal iletkenliği, saf epoksiden %400 daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir [71]. Bu makale ayrıca epoksi/BN-KNT ve epoksi/BN-GNP kompozitlerinin elektriksel iletkenliğini test etmiş ve elektriksel iletkenliğini yaklaşık %12 arttığını ve antistatik bir malzeme olarak kullanılabileceğini bulmuştur.

Damari ve ark. (2019), grafen ve bor nitrürün her ikisinin de çoğu gaz ve sıvı için geçirimsiz olması sebebiyle dolgu maddelerinin matris içinde homojenliğinin bariyer özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu konusunda çalışmışlardır. GNP ve BN katmanlarının maksimum pul pul dökülmesini ve dolgu maddesinin polimer matris içinde homojen dağılımını sağlamak için [72], dolgu maddesini ve epoksiyi, iki zirkonya bilyesi varlığında bir planet mikserde 2000 rpm hızla 30 dakika boyunca karıştırılarak numuneler elde etmişlerdir. Yaptıkları analizler sonucunda, GNP yüklü polimer film, BN yüklü filmden daha yüksek bir bariyer geliştirmesi (geçirgenlikte %80 azalma) sağladığını belirtmişlerdir. Ayrıca, epoksi matrisinin 0,2 W/mK termal iletkenliğe sahipken, GNP eklenmesiyle 2,18 W/mK, BN eklenmesiyle ise 0,57 W/mK termal iletkenlik ölçümü elde etmişlerdir. Bunun nedeni olarak da, GNP'nin yüksek termal iletkenliği ve daha büyük en boy oranına sahip olmasından kaynaklandığını açıklamışlardır.

Owais ve diğerleri (2019), bu çalışmada GNP'lerin ve BN hibrit dolgu maddelerini kısa karbon fiberler (SCF) bazlı epoksi matris içinde dağıtmak için kimyasal eksfoliasyon ve mekanik karıştırma metodlarını kullanarak homojen karışım elde etmişlerdir. Yüzeyi modifiye edilmiş hibrit dolgu maddeleri/epoksi nanokompozitlerin termal iletkenliği

yaklaşık 0,8 W/mK ve kütlece %3 SCF ile kütlece %5 GNP-BN düşük kombinasyonunda yaklaşık elektriksel hacim direncini $6,41 \times 10^{15} \Omega$ cm olarak ölçmüşlerdir [73]. Ayrıca, üçlü hibrit dolgu maddeleri/epoksi nanokompozitler için termal kararlılık, ısı dağılımı ve absorpsiyon özellikleri geliştirilmişlerdir.

Zhang ve ark. (2019), naylon 6 (PA6)/Grafen nanoplateletler (GNP'ler) kompozitini hazırlamak için önce eriyik harmanlama metodu kullanmışlardır. Kompozit yapı, etilen vinil asetat (VAE) reçinesi aracılığıyla altıgen bor nitrür (h-BN) tozu ile kaplanarak sıcak pres kalıplama yöntemi kullanılarak şekillendirmişlerdir [74]. Yüksek ısı iletkenliği ve mükemmel elektrik yalıtımına sahip kompozitler için bir model sistem olarak eriyik harmanlama yöntemi, basit kaplama ve sıcak presleme kombinasyonu ile PA6/GNPs@h-BN kompozitlerini hazırlamışlardır. Kompozit yapıda, dolgu maddelerinin toplam içeriğinde hacimce %18,82, PA6 partiküllerinin içinde hacimce %1,97 GNP'ler ve yüzeyde hacimce % 16,85 h-BN bulunmaktadır, böylece termal iletkenlikte neredeyse on kat iyileşme (0,29'dan 2,69 W/mK) sağladıklarını açıklamışlardır.

Park ve ark. (2020), IR absorplayıcı bir malzeme olarak grafen nanoplaka içeren, ısıyla sertleşen bir epoksi sistemine dayanan 3D baskı teknolojisi için yüksek termal iletkenliğe sahip epoksi kompozitleri in-situ polimerizasyonu yöntemi ile sentezlemişlerdir [75]. 2D/3D baskı teknolojisi ile üretilen yüksek termal iletkenliğe sahip olduğunu belirttikleri kompozitlerin aynı zamanda IR absorplayan bir malzeme olarak da kullanılabilmesini hedeflemişlerdir. Elde edilen kompozitlerin termal ve elektriksel iletkenlikleri, reçine bileşimleri 2,77 W/mK'lik en yüksek termal iletkenlik, GNP ve h-BN içerikleri sırasıyla birimce %15 ve %20 eklenmesiyle oluştuğunu belirtmişlerdir.

Nouri-Borujerdi ve diğerleri (2021), çalışmalarında termal taşıma kabiliyetine sahip polimer bazlı kompozitlerin geliştirilmesi, elektronik ve enerji dönüşüm cihazlarında gerekli olan termal iletkenliği iyileştirmek için GNP ve bor nitrür mikropartiküllerinden (mikro-BN) oluşan yeni bir hibrit dolgu maddesi kullanmışlardır. Nanodolgu maddelerinin topaklaşmasını önlemek için, çözeltinin sürekli ısıtılmasıyla çözeltide kullandıkları çözücünü (aseton) konsantrasyonunu kontrol altında tutatak, çözeltinin viskozitesi yüksek tutmuşlardır [76]. Hibrit GNP ve nano-BN epoksi kompozitlerini hazırlamak için nanomalzemeleri epoksi reçine içerisine ilave edip kesikli karıştırma yapmışlardır. Analizler sonucunda epoksiye kıyasla üretilen kompozitin termal iletkenliği %147 artmıştır. Ayrıca, BN mikropartiküllerinin eklenmesi, GNP epoksi kompozitinin elektrik iletkenliğini beklenmedik bir şekilde arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Literatür araştırmaları göz önüne alındığında, elektriksel iletkenliği yüksek grafen ve termal iletkenlik özelliklere sahip olan h-BN nanomalzemelerinin sahip oldukları benzer kimyasal yapının da etkisiyle birlikte kullanılmasının epoksi sisteminin fiziksel özelliklerini değiştiribileceği öngörülmüştür. Bu nedenle, çalışma kapsamında havacılık standartlarına uygun yalıtkan bir termoset reçine içerisine kütlece farklı katkılama oranlarında GNP ve h-BN nanomalzemeleri hem yalın hem hibrit olarak eklenerek hibrit yapılı nanokompozit malzemeler üretilmiştir. Böylece, literatürden farklı olarak epoksi reçinenin multifonksiyonel özellik kazanması hedeflenmiş ve özgün bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, grafen nanolevha ve hegzagonal bor nitrür nanomalzemeleri kullanılarak epoksi reçine içerisine eklenerek elektriksel ve termal olarak iletken aynı zamanda mekanik dayanımı saf termoset reçineye göre daha yüksek hibrit nanokompozit malzemeler elde edilmiştir. Bu hibrit nanokompozitler, polimer nanokompozit üretim yöntemlerinden farklı olarak literatürde çalışmalara yeni yeni öncü olan dispersiyonlama yöntemi ile üretilmiştir. Nanomalzemelerin termoset reçine içerisinde karıştırılmasında genellikle mekanik karıştırıcılar kullanılırken bu çalışmada üçlü merdane sistemi kullanılması çalışmanın yenilikçi yanını ortaya koymaktadır. Üretilen numunelerin mikroyapı, iletkenlik ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi için numunelere SEM, XRD, FTIR, TGA, DSC, üç nokta eğme testi, elektriksel ve termal iletkenlik testleri yapılmıştır.

4.1. Malzemeler ve Cihazlar

4.1.1. Malzemeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler hakkında genel bilgiler aşağıdaki tabloda detaylı olarak açıklanmıştır.

Malzeme	Malzeme Adı	Tanecik	Saflık	Viskozite	Tedarikçi
Çeşidi		Boyutu	(%)	(MPa.S)	
Nanomalzeme	h-BN	65-75 nm	99,85	-	Nanografi A.Ş
Nanomalzeme	GNP (yüzey	3 nm	99,9	-	Nanografi A.Ş
	alanı; 800 m ² /g)				
Termoset	Araldite	-	-	1000-	Huntsman
Reçine	LY5052			1500	Advanced Materials
Sertleștirici	Aradur HY5052	-	-	40-60	Huntsman
					Advanced
					Materials
Kalıp Ayırıcı	RenLease QZ	-		5	Huntsman
	5111				Advanced
	5111				Materials
Kimyasal	Aseton	-	99,9	0,30	Sigma Aldrich

Cizelge	4.1.	Denevsel	malzeme	listesi
QILCISC.		Denegoer	mailonne	1100000

4.1.2. Cihazlar

Deneysel çalışmalar sırasında reçine ve nanomalzeme karışımını homojen hale getirmek için literatürde pek sık rastlanmayan ancak son zamanlarda kullanımı yaygınlaşan üç silindirli değirmen sistemi kullanılmıştır. Reçine karışımının kürlendirilmesi için vakumlu etüv kullanılmıştır.

Çizelge 4.2. Deney cihazları

Cihaz	Model	Marka
Üç silindirli değirmen	TM65	Torrey Hills
Vakumlu Etüv	-	Alti Dynamics

4.2. Deney Tasarımı Çalışması (DOE)

Deney tasarımı (DOE), deneyleri planlamak ve elde edilen bilgileri analiz etmek için bir tekniktir. Teknik, yeterli bilgi elde etmek için birkaç deneysel parametrenin sistematik ve aynı anda değiştirildiği minimum sayıda deney kullanılmasına izin verir.

Deneysel çalışmanın optimum sonuçları vermesi için deneysel çalışmalara başlamadan önce deney tasarımı yapılmıştır. DOE için Minitab programının Tepki Yüzeyi Tasarımı (Response Surface Design) metoduna göre hesaplama yapılmıştır. Bu metoda göre level ve faktör parametrelerinin belirlenmesi gerekiyordu, bu çalışma için 5 farklı katkılama oranı (%0, 0,1, 0,25, 0,5 ve 1) level parametrelerini oluştururken 2 farklı nanomalzeme (GNP ve h-BN) seçeneği de faktörleri belirlemektedir. Programa göre, 25 farklı deney kombinasyonu çıkarılmış ve deneyler Çizelge 4.3'de belirtilen bu optimizasyon çalışmasına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen çıktılardan, mekanik özellikler için Tepki Yüzeyi Tasarımı kullanılarak sonuçlar doğrulanmıştır. Hibrit nanokompozitler için yapılan bu analiz 5.4 başlığı altında detaylı olarak açıklanmıştır.

28

	GNP	h-BN	
DOE	konsantrasyonu	konsantrasyonu	İsimlendirme
kodu	(küt.%)	(küt.%)	
42	0,5	0,1	G0.5-B0.1
31	0,25	0	G0.25
25	0,1	1	G0.1-B1
24	0,1	0,5	G0.1-B0.5
45	0,5	1	G0.5-B1
52	1	0,1	G1-B0.1
15	0	1	B1
11	0	0	Epoksi
13	0	0,25	B0.25
21	0,1	0	G0.1
12	0	0,1	B0.1
44	0,5	0,5	G0.5-B0.5
51	1	0	G1
23	0,1	0,25	G0.1-B0.25
33	0,25	0,25	G0.25-B0.25
54	1	0,5	G1-B0.5
22	0,1	0,1	G0.1-B0.1
55	1	1	G1-B1
35	0,25	1	G0.25-B1
53	1	0,25	G1-B0.25
34	0,25	0,5	G0.25-B0.5
14	0	0,5	B0.5
32	0,25	0,1	G0.25-B0.1
41	0,5	0	G0.5
43	0.5	0.25	G0.5-B0.25

Çizelge 4.3. Deney kombinasyonları ve numunelerin isimlendirilmesi

4.3. Nanokompozit Hazırlama

Deneysel çalışmalar sonucu üretilen numunelerin hazırlık aşaması maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

- Deneysel çalışmalar, Çizelge 4.3'de belirlenen kombinasyonlara uygun olacak şekilde GNP ve h-BN nanomalzemelerin hazırlanması ile başlanmıştır.
- Epoksi reçine ve sertleştiricisi için karıştırma oranı 100:38 olarak literatürden belirlenmiştir [77]. Deneylerde, Reçine = 200 g ve Sertleştirici = 76 g kullanılmıştır.

3) Farklı katkılama oranlarında kütlece %0, 0,10, 0,25, 0,50 ve 1 GNP ve h-BN nanomalzemeleri DOE kodlarına uygun olacak şekilde havacılık sınıfı Araldite marka LY5052 kodlu 200 g epoksi reçine içerisine sırasıyla eklenmiştir.

Örn : G0.1-B0.25 numunesinin hazırlanması için

Epoksi reçine ve sertleştirici birlikte toplamda 276g kullanılmıştır.

%0,1 kütlece GNP;
$$276 * \frac{0,1}{100} = 0,276 \text{ g GNP}$$
%0,25 kütlece h-BN; $276 * \frac{0,25}{100} = 0,690 \text{ g h-BN}$

- Epoksi reçine içerisine eklenen nanomalzemeler homojen karışım elde edilebilmesi için proseste mekanik karıştırma işlemi üçlü merdane sistemi olarak adlandırılan (three roll mill) ile 3 çevrim karıştırılmıştır.
- 5) Homojen karışım elde edildikten sonra, 76 g reçine sertleştiricisi eklenerek karıştırılmıştır.
- 6) Karışım 200x200x4 mm³ ölçülerine sahip metal kalıp içerisine dökülmüştür.
- 7) Metal kalıp içerisindeki karışım, vakumlu etüv içerisinde 30 dakika boyunca oda sıcaklığında vakuma alınmıştır. Daha sonra 120°C'de 4 saat kürlendirilmiştir.

Üretim şemasına ait akış diyagramı Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Üçlü merdane sistemi



Şekil 4.2. Üretim şeması

4.4. Karakterizasyon Çalışmaları

4.4.1. X-ışını kırınımı (XRD) analizi

X-ışını kırınımı, özellikle kristal malzemeler için X ışınlarının madde tarafından kırınımına dayanan analitik bir tekniktir [78].

XRD katı hal kimyasında ve malzeme biliminde kullanılan ve en kesin yapısal bilgileri (örneğin atomlar arası mesafeler, bağ açıları, kristallilik vb.) sağlayabilen en önemli karakterizasyon araçlarından biridir. Atomik yapısal düzenlemelerin analizi için Xışınlarının yaygın kullanımı, X-ışınlarının dalga boyunun, kristal katılardaki atomik aralıkların büyüklüğü ile aynı olan 1 x 10⁻¹⁰ m aralığında olduğu gerçeğine dayanmaktadır. X-ışınları kristal kafes ile etkileşime girdiğinde, kırınım için gerekli koşulları anlamak için Bragg yasası adı verilen basit bir model kullanılabilir. Bragg yasası [79] şu şekilde ifade edilebilir:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{4.1}$$

burada λ X-ışınının dalga boyu, d atomun katmanları arasındaki boşluk, θ gelen X-ışını ışını ile saçılma düzlemi arasındaki açı ve n tam sayıdır.



Şekil 4.3. X-ışını kırınımı çalışma prensibi [80]

Nanotozların XRD analizleri, Bilkent Üniversitesi UNAM alt yapısında bulunan X'Pert Pro Pan Analytical cihazında gerçekleştirilmiştir. GNP ve h-BN nanopartikülleri, 40 kV ve 45 mA'da çalışan bir CuK_{α} radyasyon kaynağına sahip difraktometre ile 10° ila 80° arasında 2°/dakika hızında taranmıştır.

4.4.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron-madde etkileşimleri ilkesini kullanarak bir numunenin yüzeyinin odaklanmış bir elektron demeti ile tarayarak yüksek çözünürlüklü görüntülerini üretebilen bir elektron mikroskobu tekniğidir [19, 21].

SEM analizinde, nanokompozitlerin yüzey morfolojisini analiz etmek ve üç nokta eğme testi sonrası kırılma yüzeylerini inceleyerek nanopartiküllerin epoksi matris içindeki dağılımları hakkında bilgi elde etmek için FEI Quanta 200 FEG alan emisyon taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Analiz öncesinde, kompozitlerin kırılma yüzeyleri, analize iletkenlik sağlamak amacıyla 0,1 mm altın-paladyum (Au/Pd) alaşımı ile kaplanmıştır. Kaplama Precision Etching and Coating System (PECS) cihazı ile yapılmıştır. Numuneler, 10 kV'da 500, 1250, 2500, 5000 ve 10000 büyütmelerde görüntüler alınarak SEM analizleri tamamlanmıştır.

4.4.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

FTIR, nanoparçacıkların yüzey karakterizasyonu için çok yönlü bir araçtır [82]. Spesifik koşullar altında, NP'lerin yüzey kimyasal bileşimi belirlenebilir ve ayrıca yüzey reaktivitesinden sorumlu reaktif yüzey bölgeleri tanımlanabilir [83]. FTIR spektroskopisi,

nanomalzeme ile adsorbe edilmiş biyomoleküller arasındaki konjugasyonu bilmemize izin veren spektral bantlardan karakteristik fonksiyonel grupları tanımlamak için kullanılan bir tekniktir [84].

GNP ve h-BN ile takviye edilmiş hem yalın hem hibrit nanokompozit numunelerin analizi 4000 cm⁻¹ ile 400 cm⁻¹ dalga boyları arasında taranmıştır.

4.4.4. Termogravimetrik analiz

Termogravimetrik analiz (TGA), polimerler dahil malzemelerin termal stabilitesinin ölçümü için güçlü bir tekniktir. Bu yöntemde, bir numunenin ağırlığındaki değişiklikler, sıcaklığı arttırılırken ölçülür [85]. Cihaz, ağırlık değişikliklerini ölçmek için oldukça hassas bir terazi ve numunenin ısısını kontrol etmek için programlanabilir bir fırından oluşur.

GNP ve h-BN nanotozlarının hem yalın hem hibrit kombinasyonlarının epoksi matrisinin içindeki termal stabilitesi, termal bozunma sıcaklığı ve kül verimi üzerindeki etkilerini gözlemlemek, buna ek olarak saf epoksinin termal stabilitesi ile karşılaştırabilmek için bir TA Instrument Q500 cihazı kullanılarak termogravimetrik analiz yapılmıştır. TGA analizinde numuneler, azot atmosferi altında oda sıcaklığından 900°C'ye 10°C/dk'lık bir hızla ısıtılmıştır.

4.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), malzemelerdeki geçişlerle ilgili ısı akışlarını zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçmek için kullanılan bir termal analiz tekniğidir [85]. Bu ölçümler, endotermik veya ekzotermik süreçleri veya ısı kapasitesindeki değişiklikleri içeren fiziksel ve kimyasal değişiklikler hakkında niteliksel ve niceliksel bilgiler sağlar.

TA Instrument Q2000 diferansiyel tarama kalorimetresi kullanılarak GNP ve h-BN katkılı epoksi bazlı hibrit nanokompozitler üzerinde diferansiyel taramalı kalorimetri analizi yapılmıştır. Analiz sırasında, saf epoksinin ve hibrit nanokompozit örneklerin camsı geçiş sıcaklıklarını (Tg) gözlemlemek için örnekler oksijen ve azot atmosferi altında 10°C/dk'lık

bir hızla oda sıcaklığından 300°C'ye ısıtılarak numune eritilmiştir. Daha sonra tekrar oda sıcaklığına soğutulup aynı ısıtma hızında 250°C'ye kadar 2. ısıtma yapılmıştır.

4.4.6. Termal iletkenlik analizi

Termal iletkenlik, bir malzemenin ısıyı iletme (transfer etme) özelliğidir. Isı transferi, düşük termal iletkenliğe sahip malzemeler arasında, yüksek termal iletkenliğe sahip malzemelere göre daha düşük bir oranda gerçekleşir [86]. Isı transferi analizinde, termal difüzyon, termal iletkenliğin sabit basınçta yoğunluğa ve özgül ısı kapasitesine oranıdır. Termal difüzyon formülü;

$$\propto = \frac{k}{\rho \, Cp} \tag{4.2}$$

- *k*, termal iletkenlik katsayısı (W/m.K)
- *Cp*, spesifik 1s1 kapasitesi (J/kg.K)
- ρ , yoğunluk (kg/m³)

Termal iletkenlik, polimerik malzemelerin önemli parametrelerinden biridir [87]. Deneyler sonucu üretilen nanokompozitler için çift yüzeyden termal iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Analiz için, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Teknoloji Transfer Ofisinin alt yapısında bulunan Hot Disk - TPS 2500S cihazdan hizmet alımı yapılmıştır. Numunelerin termal iletkenlik katsayıları oda sıcaklığında ölçülmüştür.

4.4.7. Elektriksel iletkenlik analizi

Elektriksel özdirenç, bir malzemenin elektrik akımının akışına ne kadar güçlü bir şekilde karşı çıktığını ölçen temel bir özelliğidir. İncelenen malzemenin enine kesiti ve fiziksel bileşimi numune boyunca tekdüzedir, elektrik alanı ve akım yoğunluğu her yerde paralel ve sabittir. Elektrik özdirenci ρ (Yunanca: rho) şu şekilde hesaplanabilir:

$$\rho = R \frac{A}{l} \tag{4.3}$$

burada;

- R, malzemenin tek tip bir örneğinin elektrik direncidir
- A, numunenin kesit alanıdır
- *l*, numunenin uzunluğu

Direnç, SI birim ohm metre $(\Omega \cdot m)$ kullanılarak ifade edilebilir.

Elektriksel iletkenlik ölçümleri için 4 nokta ölçüm tekniği kullanılmıştır. Bu tekniğe uygun olarak numuneler 10x10x4 mm³ ölçülerinde kesilmiştir. Ölçüm oda sıcaklığında ve 100 µA akım varlığında gerçekleştirilmiştir. Bilkent Üniversitesi alt yapısında bulunan ezhems Hall Effect Measurement System cihazı ile analiz sonuçları elde edilmiştir.

4.4.8. Mekanik test analizi (eğilme dayanımı)

Eğilme dayanımı deneyi malzemenin mukavemeti hakkında tasarım bilgilerini belirlemek ve malzemenin eğilmeye karşı gösterdiği mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla yapılır. Eğilme dayanımı testi, bir polimer malzeme kirişini bükmek için gereken kuvveti ölçer ve bir malzemenin bükülmeye veya sertliğine karşı direncini belirler [88]. Eğilme dayanımı, malzemeye üç ya da dört noktada yük uygulayan düzenekler kurulur ve malzeme kırılana kadar devam eder. Üç noktalı eğilme eğilme testi, yük uygulama bölümüne simetrik olan iki farklı nokta tarafından desteklenen bir test numunesinde bir yükün uygulanması ile karakterize edilir [89]. Eğilme gerilmesi, şu şekilde hesaplanabilir:

$$\sigma = \frac{3FL}{2bd^2} \tag{4.4}$$

- σ , eğilme gerilmesi (MPa)
- *F*, yük (N)
- *L*, yük uzunluğu (mm)
- *b*, numune genişliği (mm)
- *d*, numune kalınlığı (mm)

ASTM D2344 standartına göre eğilme testi yapmak için çubuk şeklinde ve 80x10x4 mm³ ölçülerinde numuneler hazırlanmıştır. Eğilme gerilmesi tüm numuneler için ODTÜ Kimya

Mühendisliği bölümünde bulunan Shimadzu Autograph AG-IS Universal Testing Machine ile hesaplanmıştır. Analiz, 100 kN'luk yük kullanılarak ve 1mm/dk'lık basma hızında gerçekleştirilmiştir. Standart sapmaları hesaplayabilmek için her numuneden 5'er ölçüm alınmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

5.1. Nanomalzemelerin Karakterizasyonu (XRD)

Deneysel çalışmalara ilk olarak Nanografi firmasından temini sağlanan nanotozların karakterizasyonu yapılarak başlanmıştır. GNP ve h-BN nanotozlarının kristallografik özelliklerinin ve içerdikleri fazların belirlenmesi için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizden elde edilen sonuçlar Şekil 5.1 ve 5.2'de verilmiştir. Şekil 5.3'de ise literatürden elde edilen GNP'ye ait XRD analizine yer verilmiştir.



Şekil 5.1. h-BN'e ait XRD analizi

XRD, malzemelerin kristal boyutunu ve üç boyutlu düzenini karakterize etmek için yararlı bir teknik olarak bilinir. Şekil 5.1, h-BN'ün XRD modellerini göstermektedir. Kırınım zirveleri, sırasıyla 10 ila 80° arasında h-BN'ün altıgen kristalinin (002), (100), (101), (102), (004) ve (110) düzlemlerine karşılık gelmiştir. h-BN'ün yüksek derecede düzenli bir kristal yapısı olduğu ortaya çıkmıştır. GNP'ye ait XRD analizine bakıldığında ise, amorf bir yapıya sahip olmasından dolayı pikler gürültülü çıkmıştır. Literatüre bakıldığında benzer şekilde, Polschikov ve ark. GNP'nin piklerini $2\theta = 26-27^\circ$ aralığında gözlemlediklerini bildirmişlerdir [90]. Bu pikin ortalama sıralı kristal alan boyutu değeri, Scherrer analizi kullanılarak hesaplandı. Detaylı hesaplama EK-1'verilmiştir. h-BN' için yapılan analize göre, h-BN kristalinin ortalama uzuluğu $\tau = 1,20 \pm 0,03 n$ m olarak hesaplanmıştır. Buna ek olarak altıgen kristal sistemin d-aralığı $3,351 \times 10^{-10}$ m olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.2. GNP'ye ait XRD analizi



Şekil 5.3. Literatürden elde edilen GNP'nin XRD analizi [43]

5.2. Termal Analizler

GNP ve h-BN partiküllerinin eklenmesinin epoksi reçinenin termal stabilitesi üzerindeki etkileri, camsı geçiş sıcaklıkları ve termal iletkenlik analizleri, saf reçine/grafen-reçine/h-BN-reçine/hibrit nanotoz-reçine kompozisyonları için TGA, DSC ve termal iletkenlik ölçüm analizleri ile incelenmiştir.

Termogravimetrik analiz sonucu ağırlık kaybı-sıcaklık grafiğinin birinci türevinden elde edilen %5 ağırlık kaybına ait bozunma sıcaklıkları (Td_{%5}), maksimum ağırlık kaybında bozunma sıcaklığı (Td_{max}) tüm nanokompozitlerin 900 °C'deki kül verimi ve camsı geçiş sıcaklıklarına ait Çizelge 4.1 verilmiştir. Bu çizelgeye göre, tüm nanokompozit numuneler için, ilk bozunma kompozit yüzey üzerinde fiziksel olarak adsorbe edilen nemin buharlaşması nedeniyle gerçekleşir ve ana polimer zincir yapısının bozunması nedeniyle ağırlık kaybı 300 °C'den sonra meydana gelmektedir, Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'te detaylı grafikler paylaşılmıştır. Nanomalzemenin yüzey alanı arttıkça, arayüzey etkileşimleri iyileşir, bu da takviye malzeme ve matris arasında daha iyi arayüz özellikleri sağladığı bilinmektedir [81-82], çalışmada kullanılan grafen ve h-BN'ün yaklaşık aynı yüzey alanına sahip olması termal kararlılığı arttırmıştır.

Buna ek olarak, matrise eklenen nanomalzemelerin termal bozunma üzerindeki etkisi incelendiğinde epoksiye kıyasla küçük bir farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir, yani katkılama sırasında yapıda meydana gelebilecek termal olarak kararsız kimyasalların yapıyı bozmadığını açıklamaktadır. Ayrıca, GNP ve h-BN'ün katkılama oranının artması ile genel olarak kül veriminde kayda değer bir artış gözlemlenmiştir. Çizelge 5.1, tüm numunelerin termal bozunma davranışını gösterir. Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'te, tüm numuneler tek aşamalı bir bozunma sergilemiş ve tüm termal bozunma sıcaklığı ölçümü tek adımda gerçekleştirilmiştir. Ancak, diferansiyel termal termogravimetrik (DTG) eğrileri epoksi reçine için, kütle kaybının iki ana aşamada ayrıştığını göstermektedir. Epoksinin ilk tepe noktaları yaklaşık 290–320 °C'de başlamış olup ve ikinci tepe noktaları farklı ısıtma hızlarında ise yaklaşık 385–420 °C'de başlamıştır (Bknz Ek-4.). İlk aşamadaki ilk hafif kütle kaybı, epoksi reçinesinde propil zincirinin ikincil hidroksil grubunun bozunmasına bağlıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybı, bisfenol-A grubu epoksi reçinesinin bozulmasına bağlıdır.



Şekil 5.4. GNP/epoksi nanokompozit numunelerine ait TGA analizinden elde edilen kütle kaybına karşı sıcaklık grafiği



Şekil 5.5. h-BN/epoksi nanokompozit numunelerine ait TGA analizinden elde edilen kütle kaybına karşı sıcaklık grafiği



Şekil 5.6. GNP/h-BN/epoksi hibrit nanokompozit numunelerine ait TGA analizinden elde edilen kütle kaybına karşı sıcaklık grafiği

Benzer şekilde, numunelerin DSC analiziyle elde edilen camsı geçiş sıcaklıklarına ait veriler Çizelge 5.1' de verilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı, polimerin mekanik davranışını etkilediği için büyük öneme sahiptir. Camsı geçiş sıcaklığının altında polimerlerler daha rijit ve kararlıdır. Camsı geçiş sıcaklığının referans bir numuneye kıyasla düşmesi üretim proseslerinde değişiklik sağlamayacağı ve malzemenin kimyasal yapısında değişime neden olmayacağı için tercih sebebidir. Camsı geçiş sıcaklığı (Tg) temelde iki faktöre bağlıdır [94]; polimer zincirleri arası serbest hacim ve polimer zincir bölümlerinin hareketliliği. Çizelge 5.1'e bakıldığında, termoset epoksi matrisine nanopartikül eklenmesi ile genel olarak camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü gözlemlenmiştir ve bu istenilen bir durumdur. Yüksek katkılama oranlarında nanopartikül takviyesi ile polimer zincirleri arası serbest hacim azalacağı için camsı geçiş sıcaklığını nanomalzeme ilavesiyle düşürmektedir. Ancak nanomalzeme miktarının aglomerasyonlara sebep olmaya başladığı katkılama oranlarında (%0,5 ve %1) ise genel olarak camsı geçiş sıcaklığının yükselmeye başladığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, hibrit yapılarda GNP katkılama oranının sabit tutulup, h-BN miktarının artması ile düşük katkılama oranına sahip GNP/h-BN/epoksi hibrit numunelerinde camsı geçiş sıcaklığının düştüğü, ancak %0,5 h-BN katkısı ile arttığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, h-BN'ün düşük GNP konsantrasyonlarında epoksi matrisinde aglomerasyon oluşturmasından kaynaklanabilir.

GNP ve h-BN'nin termoset epoksi reçinesi içindeki dağılımının termal stabilite üzerindeki etkisi İntegral Prosedür Bozunma Sıcaklığı (IPDT) yöntemi kullanılarak incelenmiştir [61–62]. IPDT hesaplaması, Şekil 5.7'de, *S1 - S3* alanlarının sırasıyla kül verimi ile TGA eğrisi arasında, kül veriminin altında ve TGA eğrisinin üstünde olduğu aşağıdaki denklemlerle yapılmıştır.



Şekil 5.7. İntegral Prosedür Bozunma Sıcaklığı (IPDT) hesaplama grafiği [97]

$$IPDT (\circ C) = Ti + A * K * (Tf - Ti), \qquad (5.1)$$

$$A = \frac{(S_1 + S_2)}{(S_1 + S_2 + S_3)},$$
(5.2)

$$K = \frac{(S_1 + S_2)}{S_1}$$
(5.3)

Burada, T*i* başlangıç ve T*f* son sıcaklıktır. Hesaplamalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de sunulmuştur. Genel olarak, GNP/epoksi, h-BN/epoksi ve hibrit nanokompozitler, saf epoksiye kıyasla daha yüksek termal kararlılık sergilerler, bu nedenle elde edilen sonuçlar numunelerin termal stabilitesinin tipik olarak arttığını göstermektedir.

Numune	Td,%5[°C]	Td, _{max} [∘C]	Kül Verimi [%]	T _g [∘C]	IPDT[∘C]
Epoksi	328	370	12,73	127	573
G0.1	343	370	13,47	113	608
G0.25	328	371	9,18	81	519
G0.5	339	370	13,58	119	606
G1	338	367	11,61	113	566
G0.1-B0.1	350	397	17,03	106	690
G0.1-B0.25	339	368	12,25	113	581
G0.1-B0.5	339	369	13,38	122	606
G0.1-B1	338	369	13	109	594
G0.25-B0.1	339	370	11,46	120	570
G0.25-B0.25	345	371	13,01	123	601
G0.25-B0.5	342	374	12,45	113	590
G0.25-B1	334	368	13,06	109	598
G0.5-B0.1	338	367	12,02	113	576
G0.5-B0.25	339	370	12,48	112	590
G0.5-B0.5	337	368	12,60	111	585
G0.5-B1	338	369	13,44	113	605
G1-B0.1	338	368	11,85	112	573
G1-B0.25	334	367	12,64	122	585
G1-B0.5	340	370	13,46	122	606
G1-B1	340	369	14,34	118	625
B0.1	331	368	10,46	97	539
B0.25	338	370	12,45	113	588
B0.5	341	370	12,25	122	584
B1	335	365	11,85	108	571

Çizelge 5.1. TGA ile elde edilen tüm nanokompozitlerin %5 ağırlık kaybı (Td,%5) sıcaklıkları, maksimum ağırlık kaybı (Td,max) sıcaklıkları ve kül verimi özetlenmiştir. Ayrıca DSC analizinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) ve IPDT sıcaklıkları verilmiştir.

Ayrıca, tüm numunelerin termal iletkenlik analizleride (TC) incelenmiş olup termal iletken olan h-BN takviyesinin artması ile termal iletkenlik sağlanmıştır. %1 GNP ve %1 h-BN ile takviyelendirilmiş hibrit nanokompozitin epoksiye kıyasla %9,3 iletkenlik artışı sağlanmıştır. Takiben, kütlece %1 GNP ve %0,1 h-BN katkısıyla elde edilen hibrit nanokompozitlerde GNP'nin sahip olduğu fiziksel elektriksel iletkenliğe ek olarak yüksek ısıl iletkenliğe bağlı olarak %7,8 TC artışına yol açtığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, hem GNP hem de h-BN'nin yüksek TC'li nanomalzemeler olması nedeniyle doğal olan TC ile paralel olarak termal yayılımın (κ) arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, nanomalzeme ilavesiyle polimer hareketlerinin kısıtlanmasından dolayı tüm numunelerin özgül ısı kapasitesi (C_p) ve sabit hacimde özgül ısı (C_v) değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir [63-64], Çizelge 5.2'de özetlenmiştir.

Numune	$\lambda [W/mK]$	C _p [MJ/kgK]	$C_v [MJ/m^3K]$	$\kappa [mm^2/s]$
Epoksi	0,2086	1788,65	1,9999	0,1043
G0.1	0,2131	1472,25	1,6461	0,1295
G0.25	0,1945	1471,80	1,6456	0,1182
G0.5	0,2139	1311,14	1,4660	0,1459
G1	0,2070	1491,22	1,6673	0,1241
G0.1-B0.1	0,2082	1560,80	1,7451	0,1193
G0.1-B0.25	0,2215	1335,10	1,4928	0,1484
G0.1-B0.5	0,2248	1356,50	1,5167	0,1482
G0.1-B1	0,1762	1619,20	1,8104	0,0973
G0.25-B0.1	0,2074	1485,80	1,6610	0,1182
G0.25-B0.25	0,2197	1393,50	1,5580	0,1410
G0.25-B0.5	0,2135	1433,93	1,6033	0,1332
G0.25-B1	0,2115	1601,05	1,7901	0,1182
G0.5-B0.1	0,2146	1467,32	1,5507	0,1308
G0.5-B0.25	0,2219	1337,54	1,4955	0,1484
G0.5-B0.5	0,2237	1348,83	1,5081	0,1483
G0.5-B1	0,2095	1468,74	1,6422	0,1276
G1-B0.1	0,2250	1360,72	1,5214	0,1479
G1-B0.25	0,2154	1715,78	1,9184	0,1123
G1-B0.5	0,2165	1603,55	1,7929	0,1208
G1-B1	0,2280	1380,35	1,5434	0,1477
B0.1	0,2146	1360,72	1,6406	0,1479
B0.25	0,2184	1398,20	1,5633	0,1397
B0.5	0,2133	1737,40	1,9426	0,1098
B1	0,2115	1601,05	1,5232	0,1182

Çizelge 5.2. Epoksi ve epoksi içerisine GNP, h-BN eklenmiş nanokompozitlerin termal iletkenliği (λ), özgül 1s1 kapasitesi C_p, sabit hacim özgül 1s1s1 C_V'de ve termal yayılım (κ).

5.2. Morfolojik Analizler

5.2.1. SEM analizi

Şekil 5.8'de, çekme testinden sonra hibrit nanokompozitlerin kırılma yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu ile incelenmesi sonucu elde edilen görüntüleri paylaşılmıştır. Nanomalzemelerin epoksi matris içerisinde homojen olarak karışması ve topaklanma oluşturmaması için karıştırma işleminde üç merdaneli değirmen cihazı ile kullanılması ile büyük kazanımlar sağlamaktadır. Şekil 5.8'de görüldüğü gibi, özellikle kırılma yüzeyleri incelendiğinde, Şekil 5.8 (a)'da gösterilen saf epoksiye kıyasla diğer SEM görüntülerinde nanomalzeme ilavesi ile aglomerasyonların oldukça nadir görüldüğü ifade edilebilir. Ayrıca, yine Şekil 5.8 (a)'ya göre, saf epoksinin kırılma yüzeyinin çok kırılgan bir yapıya sahip olduğunu söylenebilir. Şekil 5.8 (b)'de kütlece %0,1 GNP ilavesi ile epoksiye göre daha düzgün yüzeyler elde edildiği görülmektedir. Şekil 5.8 (c)'de hibrit yapılar incelendiğinde, h-BN parçacıkları mikro çatlakların kırılma enerjisini absorbe edebildiği görülmüştür. Ayrıca, %1 h-BN katkılı epoksi nanokompozitin optik mikroskop görüntüsüne bakıldığında, kütlece %0,1 h-BN katkılı epoksi nanokompozit ile karşılaştırıldığında mikro çatlakların arttığı görülmüştür, Şekil 5.9. Benzer şekilde, epoksi matrisinde h-BN nanomalzeme ilavesi artarken Şekil 5.8 (d)'de gösterildiği gibi çatlakların genişlemesini engellediği söylenebilir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, hibrit yapılar, özellikle nanomalzeme miktarlarının ilavesinin az olduğu nanokompozitlerde (%0,1 ve 0,25 oranlarında), sadece h-BN ve GNP ilavesine kıyasla daha pürüzsüz bir yüzeye sahiptir ve bu da Şekil 5.8 (e)'de gösterildiği gibi mikro çatlakların sayısında ve yoğunluğunda azalmaya neden olur. Bununla birlikte, Şekil 5.8 (f)'de görüldüğü gibi, daha fazla dolgu malzemesinin eklenmesinin kayma deformasyonuna neden olabilir [10,69,100]. Mikro çatlakların optik mikroskop görüntüsü de Şekil 5.9'da sunulmuştur.





(f)

Şekil 5.8. (a) saf epoksi, (b) kütlece %0,1 GNP/epoksi nanokompozit, (c) kütlece %0,5 GNP ve kütlece %0,5 h-BN hibrit nanokompozit, (d) kütlece %1 h-BN/epoksi nanokompozit (e) kütlece %0,1 GNP ve kütlece %0,1 h-BN hibrit nanokompozit, (f) %1 GNP ve kütlece %1 h-BN hibrit nanokompozit SEM sonuçları



Şekil 5.9. Mikro çatlak optik mikroskop görüntüsü

5.2.2. FTIR

Epoksi matrise nanopartikül katılımının kimyasal yapısı üzerindeki etkilerini anlamak için FTIR analizleri yapılmıştır. GNP/epoksi, h-BN/epoksi ve hibrit nanokompozitlere ait FTIR spekturumları Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'de verilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen piklere göre, epoksi reçinenin aromatik halkaların ve amin gruplarının absorpsiyon bantları 2916 cm⁻¹ ve 2848 cm⁻¹ 'deki C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. Epoksiye ait, epoksi grubu (-C-O-C-) bantları 1242 cm⁻¹ ve 802 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir. Epoksinin sertleştiricisinden kaynaklanan 2349 cm⁻¹'de O=C=O gerilme titreşimi için bir tepe gözlemlenmiştir. Yapıdaki birincil aminlerin -NH2 2322 cm⁻¹ -CNO titreşimleri 1506 cm⁻ ¹ ve –NNO bağları 1454 cm⁻¹ germe titreşimleri vermiştir. GNP/epoksi numunelerinde, epoksiye ait pik şiddetinin grafen miktarı artması ile azaldığı gözlemlenmiştir, ayrıca epoksinin 1610 cm⁻¹'deki tepe noktasına C=C ait pik grafen miktarı artmasıyla sönümlenmiştir. Karbon-hidrojen yapılı pikler 2915 cm⁻¹ (-CH₃ bağı), karboksil gruplarıyla ilişkili pikler 2848 cm⁻¹ (-OCH₃ bağı) ve 2349 cm⁻¹'da (-CO₂ bağı) germe titreşimleri vermiştir. h-BN/epoksi numunlerine ait IR sonuçlarında, GNP/epoksi numunelerine benzer şekilde 2848 cm⁻¹ ve 2349 cm⁻¹ germe titreşimlerinde karboksil yapıları gözlemlenmiştir. 719 cm⁻¹ ve 1373 cm⁻¹ 'de belirgin olan ve diğer titreşimlerle örtüşebilen oldukça yoğun B-N zirveleri bildirilmiştir. Diğer taraftan, hibrit nanokompozitlerde de epoksiden kaynaklanan

2916 cm⁻¹ (-CH bağı), 2848 cm⁻¹ ve 2349 cm⁻¹ germe titreşimlerinde karboksil grupları, 1463 cm⁻¹ titreşiminde -CH₂ bağı gözlemlenmiştir. Yapıda h-BN'den kaynaklanan 719 cm⁻¹ ve 1375 cm⁻¹ titreşimleri gözlemlenmiş olup, yapıdaki BN miktarının artmasıyla bu titreşimlerin tepe şiddetlerinde bir artış elde edilmiştir. Benzer şekilde GNP artışı ile birlikte h-BN piklerinin de sönümlendiği gözlenmiştir. GNP / epoksi, h-BN / epoksi ve hibrit nanokompozitlerle karşılaştırıldığında, tüm numunelerin üretilmesinden sonra eğrilerin altındaki alan da esas olarak sabit kalırken, yeni kimyasal bağlar ve ortak bağların oluşmadığı, tepe noktalarında önemli bir kayma olmadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre ve kompozit malzeme tanımı dikkate alındığında elde edilen numuneler kompozit yapıdadır.



Şekil 5.10. GNP/ epoksi nanokompozit numunelerine ait FTIR analizinden elde edilen dalgaboyu grafiği



Şekil 5.11. h-BN/ epoksi nanokompozit numunelerine ait FTIR analizinden elde edilen dalgaboyu grafiği



Şekil 5.12. GNP/ h-BN/ epoksi hibrit nanokompozit numunelerine ait FTIR analizinden elde edilen dalgaboyu grafiği

5.3. Elektriksel İletkenlik

Polimer kompozitlerin elektriksel iletkenliği eşik değeri teorisi ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. Yalıtkan bir kompozitten iletken bir yapı oluşturmak için kritik bir dolgu maddesi hacmi (Vc) kullanılmalıdır [101]. Eşik değeri olarak bilinen bu kritik hacimde, kompozitin elektrik iletkenliği birdenbire birkaç kat yükselir. Genel olarak, eşit konsantrasyonlarda, dolgu maddeleri polimer matris içine eklenmesiyle sürekli bir ağ oluşturur ve eşik değerine ulaşıldıktan sonra dolgu maddelerinin hacmindeki artışın kompozitin iletkenliği üzerinde çok az etkisi vardır.

Deneysel çalışmalar sonucunda üretilen tekli ve çoklu nanokompozit sistemleri için elektriksel iletkenlik ölçümleri Hall effect metodu kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 5.13'te GNP konsantrasyonları sabit tutularak matriste değişen h-BN miktarına göre elektriksek iletkinlik ölçümlerinin logaritmik değerleri belirtilmiştir. Epoksi reçinenin yalıtkan olduğu bilinmektedir, bu duruma göre elektrisel iletkenliği yüksek olarak tasvir edilen GNP [102] katkısı ile iletken kompozitler elde edileceği ön görülmüştür. Yapılan analizler sonucunda GNP/epoksi nanokompozitlerde katkılama oranının %0,5 ilavesi ve daha yüksek katkılama oranlarında kompozit malzemede oluşan aglomerasyonlar nedeniyle iletkenliğin düştüğü gözlemlenmiştir. Ek olarak, h-BN aynı zamanda bir yalıtkan veya geniş bant aralıklı yarı iletkendir [102]. Bu nedenle, h-BN için benzer yalıtım etkileri tarif edilebilir. İletkenlik ve direncin ters orantılı olduğu göz önünde bulundurularak GNP/epoksi veya GNP/h-BN/epoksi nanokompozitlerde elektriksel özdirenç sırasıyla 1,37 veya 10,09 mΩm'ye kadar hızla düşmektedir. Diğer yandan, hibrit nanokompozitlerde sızma eşiği kütlece %0,5-1 GNP ve h-BN aralığında olabilmektedir [92-94]. Bu sayede iletken yapılar elde edilebilmektedir.



Şekil 5.13. Elektriksel iletkenliğin logaritmik analizi

5.4. Üç Nokta Eğme Testi

Dikdörtgen şekilli numuneler ASTM D2344 standartına uygun şekilde hazırlanarak üç nokta eğme testi ile eğilme mukavemetleri ölçülmüştür. Saf epoksinin ortalama eğilme mukavemetinin 76,8 MPa olduğu belirlenmiştir. Epoksi reçinesi içerisinde nanomalzeme ilavesinin arttırılması, polimer zincirleri arasındaki bağın kısıtlanmasına neden olurken, aynı zamanda zincirlerin belirli kritik uzunluğun üzerinde uzamasını da azaltır [69-70]. Doğal olarak eğilme mukavemeti azalır. Bu doğrultuda, GNP ve epoksi katkılı numunelere bakıldığında %0,25 katkılı numunenin epoksiye oranla %17,5 eğilme mukavetinde artış gözlemlenirken, %0,5 ve %1 katkılamada eğilme mukavetinin yığılma etkileri nedeniyle azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni yapıda oluşan yığılma (aglomerasyon) etkileriden kaynaklanıyor olabilir.

Benzer şekilde h-BN'nin mekanik dayanım üzerindeki etkisinin de aynı eğilimi gösterdiği görülmektedir. Yani epoksi içerisine eklenen h-BN miktarının artması eğilme mukavemetini %0,1 katkılama ile yaklaşık %58 arttıran bir etkiye sahip olmuştur ve katkılama oranının artması ile eğilme mukavetinde azalış gözlemlenmiştir.

Diğer bir yandan, GNP/epoksi ve h-BN/epoksi nanokompozitlerinin deney sonuçlarına göre beklendiği üzere hibrit nanokompozitlerde 106,3 Mpa en yüksek eğilme mukavemeti değeri

ile %0,5 GNP ve %0,5 h-BN katkılanmış epoksinin oluşturduğu kombinasyonda gözlemlenmiştir. Dolayısla bu tür hibrit nanokompozitler, GNP/epoksi ve h-BN/epoksi kompozitlerde olduğu gibi az katkılama oranlarında daha yüksek eğilme mukavemeti dayanımına sahip oldukları analiz sonuçlarından çıkarılmıştır. Dikkat çekici bir şekilde, geliştirilmiş mekanik özellikler, Şekil 5.8 (e) ve (f)'de sunulan SEM sonuçlarıyla iyi bir uyum içinde olan, çatlak ilerlemesine karşı bir inhibitör olarak matriste hareket eden nanoform malzemelerin varlığına bağlanabilir.



Şekil 5.14. Eğilme mukavemeti analizi

Ayrıca, aşağıdaki denkleme göre, bir kübik dereceli polinomun tipik regresyon fonksiyonu bulunmaktadır. Bu denklem deneysel verilerin doğruluğunun analizi için yapılmış olup, karşılık gelen sonuçlar Çizelge 5.3 'de gösterilmektedir.

$$f(x) = \sum_{m=0}^{3} a_m x^m$$
(5.4)

Denkleme göre *x*, nanomalzemenin kütlece % miktarıdır. İki faktörlü bileşen karışımlarının eğilme mukavemeti özellikleri için tahmin modelleri böyle bir yaklaşımla oluşturulmuştur [107], ancak üç bileşenli sistemler için modelin geçerli olmadığı görülmüştür. Bu nedenle burada GNP/epoksi ve h-BN/epoksi kompozitler için kullanılmıştır. R² belirleme katsayıları, GNP için 0,968 değeri ile doğrulanırken, h-BN için 0,629 değeri tutarsızlıklar oluşturduğunu açıklamaktadır.

Numune	a ₀ (MPa)	a1 (MPa / %ağ.)	$a_2 (\mathrm{MPa}/\%\mathrm{a}\mathrm{g}.)^2$	a ₃ (MPa / %ağ.) ³	\mathbb{R}^2
GNP	75 ± 6	173 ± 77	-741 ± 222	587 ± 153	0,968
h-BN	83 ± 20	310 ±262	-2975 ± 759	681 ± 523	0,629

Çizelge 5.3. Eğilme mukavemeti için polinom fonksiyonunun sonuçları

Buna ek olarak, Minitab programı kullanılarak sonuçların modellemesi yapılmıştır. Bu çalışmaya göre hibrit nanokompozit numunelerde GNP ve h-BN'nün etkisi incelenmiştir. GNP konsantrasyonunun artmasıyla mekanik mukavemetin hibrit yapılarda arttığı gözlemlenmiş olup, h-BN'ün mekanik mukavemete etkisi ise düşük konsantrasyonlarda daha yüksek iken katkılama oranının artmasıyla azalmış ve daha yüksek konsantrasyonlarda tekrar artmıştır. Bu sonuçlar da göz önünde bulundurulduğunde hibrit nanokompozit numunelerinde %0,5 GNP ve %0,5 h-BN nanomalzemelerinin matrise katkısıyla 106,3 MPa eğilme mukavemeti değerine ulaşılmıştır. Saf epoksiye kıyasla yaklaşık %40'lık bir mukavemet artışı elde edilmiştir.

Ayrıca deneysel çalışmalarda kullanılanlardan farklı konsantrasyonlar kullanıldığında mekanik mukavemetin hesaplanabilmesi için de bir denklem (Eş. 5.5) elde edilmiştir.

Eğilme Mukavemeti (MPa) = 133,0 - 365 h-BN (küt. %) – 129 GNP (küt.%) + (5.5) 528 h-BN (küt. %) h-BN (küt. %) + 191 GNP (küt.%) GNP (küt.%) +172 h-BN (küt.%) GNP (küt.%)



Şekil 5.15. Eğilme mukavemetine nanomalzeme konsantrasyonunun etkisi



Şekil 5.16. Hibrit nanokompozitlerin eğilme mukavemeti 3 boyutlu analizi

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde nanokompozitler, zorlu ortamlarda ve elektrostatik yayılım, elektrostatik boyama, elektromanyetik girişim kalkanı vb. gibi çeşitli havacılık uygulamaları için kullanılmaktadır. Ancak termoset kompozitlerin üretiminde kullanılan epoksi reçineler düşük mekanik mukavemetleri, yalıtkan yapıları ve morfolojik özellikleri nedeniyle uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle, günümüzde yapılan çalışmalarda epoksi reçinelerin farklı nanomalzemelerin yapıya takviye edilmesiyle fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi konuları çalışılmaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışması kapmasında da grafen nanolevha (GNP) ve hegzagonal bor nitrür (h-BN) nanoparçacıklarının, havacılık uygulamalarında sıklıklıkla kullanılan bir epoksi reçine içerisine eklenerek termal ve elektriksel iletken, yalın ve hibrit nanokompozitlerin üretilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca bu kapsamda numunelerin mekanik özelliklerinin iyiliştirilmesi de hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, GNP/epoksi nanokompozitleri, h-BN/epoksi nanokompozitleri ve GNP/h-BN/epoksi hibrit nanokompozitleri numunelerinin homojen üretilebilmesi için üçlü merdane sistemi kullanılmıştır. Proses üretim sistemi optimize edildikten sonra numuneler, 25 °C'de 30 dakika vakuma alınıp, 120 °C'de 4 saat kürlendirilerek plaka haline getirilmiştir.

Üretilen nanokompozitler fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için XRD, SEM, FTIR, TGA, DSC, Üç nokta eğme, Elektriksel ve Termal iletkenlik analizleri yapılmıştır.

Deneysel çalışmalar için deney tasarımı yapılmış olup tüm numuneler bu deney tasarıma uygun şekilde gerçekleştirilerek zamandan ve malzemeden kazanılmıştır. Deneylere başlamadan önce h-BN'ün kristal yapısı hakkında bilgi almak için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. h-BN'ün miller indislerinin literatür ile uyumlu olduğu tayin edilmiştir.

%0, 0,1, 0,25, 0,50 ve 1 kütlece katkılama oranları ile GNP ve h-BN, havacılık ve otomotiv sanayinde sıklıkla tercih edilen Araldite marka LY5052 termoset reçine içerisine eklenmiştir.

Nanomalzeme katkılamasının homojen olması ve aglomerasyonları en aza indirmek için üçlü merdane sistemi kullanılmış olup, yüzey ve kesit alanından alınan SEM görüntülerine bakıldığında hedefe ulaşılmıştır.

Kürleme sırasında gerçekleşen tepkimenin ekzotermik olması plakaların yüzeyinde gaz çıkışı baloncukları oluşturmuştur, ancak vakuma alarak ve vakum süresinin optimize edilmesinden sonra plakalar hatasız üretilebilmiştir.

Polimer zincirlerinin zarar görmemesi için plakalar mekanik test standartlarına uygun olacak şekilde 80x10x4 (boy:en:kalınlık) mm³ ölçülerinde su jeti ile kesilmiştir.

Karşılaştırma yapabilmek için numuneler hem yalın hem hibrit kompozit şeklinde üretilmiştir. Buna istinaden yapılan FTIR analizinde GNP'ye ait C=C titreşimleri 1610 cm⁻¹ de gözlenmiş olup, h-BN'e ait B-N titreşimleri ise 1373 cm⁻¹ ve 719 cm⁻¹'de gözlemlenmiştir. Hibrit nanokompozitlerde de bu titreşimler gözlenmiş, yani birbiri ile yeni bağ oluşturan herhengi bir yapılaşma olmamıştır. Böylece kompozit yapının üretildiği ispatlanmıştır.

Yapılan termal analizler sonucunda, nanomalzemelerin eklenmesi tüm kombinasyonlar için termal bozunmayı arttırdığı, camsı geçiş sıcaklığında ise katkılama oranına göre artış-azalışlı eğilim oluşturduğu gözlenmiştir. Saf epoksiye kıyasla nanomalzeme eklenmesinin termal özellikleri iyileştirdiği söylenebilir.

Termal iletkenliğin en yüksek değerinin %1 GNP %1 h-BN katkılanmış hibrit nanokompozitin saf epoksiye kıyasla yaklaşık %10 artış sağladığı analiz edilmiştir.

Elektriksel iletkenlik sonuçlarında ise saf epoksiye kıyasla %0,1 nanomalzeme takviye edilmesiyle sızıntı eşiği değerine ulaşılmıştır.

GNP ve h-BN nanomalzemelerinin iletkenlik özelliklerinin yanısıra mekanik dayanıma etkileri de incelenmiş olup, eğilme mukavemeti sonuçlarına bakılarak %0,5 GNP %0,5 h-BN hibrit nanokompozitinde saf epoksiye kıyasla yaklaşık %40 artış gözlemlenmiştir. Tüm deneysel çalışma ve analiz sonuçları göz önünde bulundurulduğunda elektriksel ve termal iletken aynı zamanda mekanik mukavemeti yüksek hibrit nanokompozit malzemeler olarak havacılık yapısal parçalarında kullanılmak üzere elde edilmiştir.

Gelecek dönemde, bu tez çalışmalarının çıktıları; elle yatırma, vakum infüzyon, reçine transfer kalıplama vb. kompozit üretim yöntemleri kullanılarak GNP ve h-BN ile fonksiyonelleştirilmiş epoksi reçinenin karbon fiber, cam fiber ve aramid gibi kumaşlara takviyelendirilmesi çalışılacaktır.

KAYNAKLAR

- 1. Palanisamy, P., Chavali, M., Kumar, E.M., ve Etika, K.C. (2020). Hybrid nanocomposites and their potential applications in the field of nanosensors/gas and biosensors. *Nanofabrication for Smart Nanosensor Applications*, 253–280.
- 2. Godara, S.S. ve Mahato, P.K. (2019). ScienceDirect Potential Applications of Hybrid Nanocomposites. *Materials Today: Proceedings*, 18, 5327–5331.
- 3. Gerasin, V.A., Antipov, E.M., Karbushev, V. V, Kulichikhin, V.G., Karpacheva, G.P., Talroze, R. V, vd. (2013). New approaches to the development of hybrid nanocomposites : From structural materials to high-tech applications New approaches to the development of hybrid nanocomposites : from structural materials to high-tech applications. *Russian Chemical Reviews*, 82 (4), 303.
- 4. Huang, T., Zeng, X., Yao, Y., Sun, R., Meng, F., Xu, J., vd. (2017). A novel h-BN-RGO hybrids for epoxy resin composites achieving enhanced high thermal conductivity and energy density. *RSC Advances*, 7 (38), 23355–23362.
- 5. Yu, Z.R., Li, S.N., Zang, J., Zhang, M., Gong, L.X., Song, P., vd. (2019). Enhanced mechanical property and flame resistance of graphene oxide nanocomposite paper modified with functionalized silica nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*. 177, 107347.
- 6. Sudeep, P.M., Vinod, S., Ozden, S., Sruthi, R., Kukovecz, A., Konya, Z., vd. (2015). Functionalized boron nitride porous solids. *RSC Advances*, 5 (114), 93964–93968.
- 7. Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W., ve Ruoff, R.S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52 (1), 5–25.
- 8. Thamer, A.A., Yusr, H.A., ve Jubier, N.J. (2019). TGA, DSC, DTG properties of epoxy polymer nanocomposites by adding Hexagonal Boron Nitride Nanoparticles. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 14 (2), 567–574.
- 9. Arribas, C., Prolongo, M.G., Sánchez-Cabezudo, M., Moriche, R., ve Prolongo, S.G. (2019). Hydrothermal ageing of graphene/carbon nanotubes/epoxy hybrid nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 170, 109003.
- 10. Wang, F., Drzal, L.T., Qin, Y., ve Huang, Z. (2015). Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites. *Journal of Materials Science*, 50 (3), 1082–1093.
- 11. Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., ve Rizzolio, F. (2020). The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine. *Molecules*, 25 (1), 1–15.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., vd. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews*, 108 (6), 2064–2110.
- 13. Tiwari, J.N., Tiwari, R.N., ve Kim, K.S. (2012). Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 57 (4), 724–803.
- 14. Rane, A.V., Kanny, K., Abitha, V.K., ve Thomas, S. (2018). Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. *In Synthesis of Inorganic Materials*, 121–139.
- 15. Khan, I., Saeed, K., ve Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (7), 908–931.
- 16. Anu Mary Ealia, S., ve Saravanakumar M.P. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. In *IOP conference series: materials science and engineering*, 263 (3), 032019.
- 17. Oganov, A.R., Hemley, R.J., Hazen, R.M., ve Jones, A.P. (2013). Structure, bonding, and mineralogy of carbon at extreme conditions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*,75 (1), 47–77.
- 18. Saeed, K. ve Khan, I. (2016). Instrumentation Science & Technology Preparation and characterization of single-walled carbon nanotube/nylon 6, 6 nanocomposites. *Instrumentation Science & Technology*, 44 (4), 435–444.
- 19. Ngoy, J.M., Wagner, N., Riboldi, L., ve Bolland, O. (2014). A CO₂ Capture Technology Using Multi-walled Carbon Nanotubes with Polyaspartamide Surfactant. *Energy Procedia*, 63, 2230–2248.
- 20. Mabena, L.F., Sinha, S., Sabelo, R., Mhlanga, D., ve Coville, N.J. (2011). Nitrogendoped carbon nanotubes as a metal catalyst support. *Applied Nanoscience*, *1* (2), 67– 77.
- 21. Bhardwaj, P., Singh, B., ve Behera, S.P. (2021). Green approaches for nanoparticle synthesis: emerging trends. *Nanomaterials*. 167–193.
- 22. Sigmund, W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., vd. (2006). Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2), 395–407.
- Salavati-Niasari, M., Davar, F., ve Mir, N. (2008). Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. *Polyhedron*, 27 (17), 3514– 3518.
- 24. Omanović-Mikličanin, E., Badnjević, A., Kazlagić, A., & Hajlovac, M. (2020). Nanocomposites: A brief review. *Health and Technology*, 10 (1), 51-59.
- 25. Braun, T., Schubert, A., ve Zsindely, S. (1997). Nanoscience and nanotechnology on the balance. *Scientometrics*, 38 (2), 321–325.
- 26. Gleiter, H. (1992). Materials with ultrafine microstructures: Retrospectives and perspectives. *Nanostructured Materials*, 1 (1), 1–19.
- Pandey, J.K., Pratheep Kumar, A., Misra, M., Mohanty, A.K., Drzal, L.T., ve Singh, R.P. (2005). Recent advances in biodegradable nanocomposites, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5 (4), 497–526.
- 28. Ghosh, S. K. (2006). Functional coatings and microencapsulation: a general perspective. Functional Coatings: by polymer microencapsulation, 1-28.
- 29. Wang, R.-M., Zheng, S.-R., ve Zheng, Y.-P. (2011). Introduction to polymer matrix composites. *Polymer Matrix Composites and Technology*, 1–548.

- 30. Qi, B., Zhang, Q.X., Bannister, M., ve Mai, Y.W. (2006). Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives. *Composite Structures*, 75 (1–4), 514–519.
- 31. Shokuhfar, A. ve Arab, B. (2013). The effect of cross linking density on the mechanical properties and structure of the epoxy polymers: Molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Modeling*, 19 (9), 3719–3731.
- 32. Wu, C. ve Xu, W. (2006). Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin. *Polymer*, 47 (16), 6004–6009.
- 33. Jeyranpour, F., Alahyarizadeh, G., ve Minuchehr, A. (2016). The thermo-mechanical properties estimation of fullerene-reinforced resin epoxy composites by molecular dynamics simulation A comparative study. *Polymer*, 88, 9–18.
- 34. Jeyranpour, F., Alahyarizadeh, G., ve Arab, B. (2015). Comparative investigation of thermal and mechanical properties of cross-linked epoxy polymers with different curing agents by molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 62, 157–164.
- 35. Moghari, S., Jafari, S.H., Yazdi, M.K., Jouyandeh, M., Hejna, A., Zarrintaj, P., vd. (2021). In-out surface modification of halloysite nanotubes (Hnts) for excellent cure of epoxy: Chemistry and kinetics modeling. *Nanomaterials*, 11 (11), 3078.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ve Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (5696), 666-669.
- 37. Geim, A.K. ve Novoselov, K.S. (2007) The rise of graphene. *Nature materials*, 6 (3), 183-191.
- 38. Shahriari, S., Sastry, M., ve Panjikar, S. (2021). Graphene and Graphene Oxide as a Support for Biomolecules in the Development of Biosensors. *Nanotechnology, Science and Applications*, 14, 197.
- 39. Sekiguchi, A., Kinjo, R., ve Ichinohe, M. (2004). A stable compound containing a silicon-silicon triple bond. *Science*, 305 (5691), 1755–1757.
- 40. Randviir, E.P., Brownson, D.A.C., ve Banks, C.E. (2014). A decade of graphene research : production , applications and outlook. *Materials Today*, 17 (9), 426-432.
- 41. Series, C. (2019). Environmental-friendly synthesis of reduced graphene oxide (rGO) using gamma irradiation Environmental-friendly synthesis of reduced graphene oxide (rGO) using gamma irradiation. *In Journal of Physics: Conference Series*, 1285 (1), 012034.
- 42. Kumar, C.V. ve Pattammattel, A. (2017). *Introduction To Graphene: Chemical and Biochemical Applications*. Amsterdam: Elsevier Science BV, 1–15.
- 43. Albetran, H.M. (2020). Structural Characterization of Graphite Nanoplatelets Synthesized from Graphite Flakes. *Preprints*, 1–8.
- 44. Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., ve Kang, Y.S. (2010). Synthesis of graphene and its applications: A review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35 (1), 52–71.
- 45. Bedeloğlu, A. ve Taş, M. (2016). Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16, 544–554.

- 46. Mattevi, C., Kim, H., ve Chhowalla, M. (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21 (10), 3324–3334.
- 47. Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S., vd. (2009). Largescale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457 (7230), 706-710.
- 48. Kwon, S.-Y., Ciobanu, C. V, Petrova, V., Shenoy, V.B., Bareñ, J., Gambin, V., vd. (2009). Growth of Semiconducting Graphene on Palladium. *Nano Letters*, 9 (12), 3985-3990.
- 49. Coraux, J., N'diaye, A.T., Busse, C., ve Michely, T. (2008). Structural Coherency of Graphene. *Nano letters*, 8 (2), 565-570.
- 50. Mukhopadhyay, P., Gupta, R.K. (2012). *Graphite, graphene, and their polymer nanocomposites*. Florida: CRC Press, 315-353.
- 51. Eda, G., Fanchini, G., ve Chhowalla, M. (2008). Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature nanotechnology*, 3 (5), 270-274.
- 52. Pei, S. ve Cheng, H.M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50 (9), 3210–3228.
- 53. Brodie, B.C. (1859). On the Atomic Weight o f Graphite. JBy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149 (5), 249–259.
- 54. Öz, M. (2016). Hegzagonal bor nitrürün açık atmosferde termal davranışları. *Cumhuriyet Science Journal*, 37 (1), 57.
- 55. Aydin, H. (2018). Nanoyapılı hegzagonal bor nitrür üretimi ve karakterizasyonu. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 30 (2), 269–275.
- 56. Bernard, S., ve Miele, P. (2014). Polymer-derived boron nitride: A review on the chemistry, shaping and ceramic conversion of borazine derivatives. *Materials*, 7 (11), 7436-7459.
- 57. Alkoy, S., Toy, C., Gönül, T., ve Tekin, A. (1997). Crystallization behavior and characterization of turbostratic boron nitride. *Journal of the European Ceramic Society*, 17 (12), 1415–1422.
- 58. Alqahtani, M. (2020). Effect of Hexagonal Boron nitride Nanopowder Reinforcement and Mixing Methods on Physical and Mechanical Properties of Self-Cured PMMA for Dental Applications. *Materials*, 13 (10), 2323.
- 59. Oconnor, T.E. (1962). Synthesis of boron nitride. *Journal of the American Chemical Society*, 84 (9), 1753–1754.
- 60. Rudolph, S. (2000). Boron nitride. American Ceramic Society Bulletin, 79, 50.
- 61. Zhang, J., Lei, W., Liu, D., ve Wang, X. (2017). Synergistic influence from the hybridization of boron nitride and graphene oxide nanosheets on the thermal conductivity and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 151, 252–257.
- 62. Kostoglou, N., Polychronopoulou, K., ve Rebholz, C. (2015). Thermal and chemical stability of hexagonal boron nitride (h-BN) nanoplatelets. *Vacuum*, 112, 42–45.

- 63. Li, Y., Li, Z., Zhai, J., Zhao, L., Chen, J., ve Meng, F. (2019). Synthesis, microstructure and thermal stability of graphene nanoplatelets coated by hexagonal boron nitride (h-BN). *Materials Chemistry and Physics*, 221, 477–482.
- 64. Lipp, A., Schwetz, K.A., ve Hunold, K. (1989). Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 5 (1), 3–9.
- 65. İnternet: Uçak Yapımında Kullanılan Malzemeler. (2017) URL: <u>https://www.muhendisbeyinler.net/ucak-yapiminda-kullanilan-malzemeler</u>, Son Erişim Tarihi: 09.10.2017
- 66. Hale, J. (2012). Boeing 787 From Ground Up. Boeing Comercial Aeromagazine, 9.
- 67. Mosanenzadeh, S.G., Khalid, S., Cui, Y., ve Naguib, H.E. (2015). High Thermally Conductive PLA-Based Composites With Tailored Hybrid Network of Hexagonal Boron Nitride and Graphene Nanoplatelets. *Polymer Composites*, 37 (7), 2196-2205.
- 68. Huang, T., Zeng, X., Yao, Y., Sun, R., Meng, F., Xu, J., vd. (2016). Boron nitride graphene oxide hybrids for epoxy composites with enhanced thermal conductivity. *Rsc Advances*, 6 (42), 35847-35854.
- 69. Owais, M., Zhao, J., Imani, A., ve Zhang, Z. (2017). Superior rheological and thermal properties of hybrid graphene and boron nitride epoxy nanocomposites at ultra low filler loading concentration. ICCM International Conferences on Composite Materials, 20–25.
- 70. Fang, H., Zhang, X., Zhao, Y., ve Bai, S.L. (2017). Dense graphene foam and hexagonal boron nitride filled PDMS composites with high thermal conductivity and breakdown strength. *Composites Science and Technology*, 152, 243–253.
- 71. Wang, S., Cao, M., Cong, F., Xue, H., Li, X., Zhao, C., vd. (2021). Mechanical and thermal properties of graphene and carbon nanotube reinforced epoxy/boron nitride adhesives. *Journal of Adhesion Science And Technology*, 2021 (19), 2142–2158.
- 72. Peretz Damari, S., Cullari, L., Laredo, D., Nadiv, R., Ruse, E., Sripada, R., vd. (2019). Graphene and boron nitride nanoplatelets for improving vapor barrier properties in epoxy nanocomposites. *Progress in Organic Coatings*. 136, 105207.
- 73. Owais, M., Zhao, J., Imani, A., Wang, G., Zhang, H., ve Zhang, Z. (2019). Synergetic effect of hybrid fillers of boron nitride, graphene nanoplatelets, and short carbon fibers for enhanced thermal conductivity and electrical resistivity of epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 117, 11–22.
- 74. Zhang, X., Wu, K., Liu, Y., Yu, B., Zhang, Q., Chen, F., vd. (2019). Preparation of highly thermally conductive but electrically insulating composites by constructing a segregated double network in polymer composites. *Composites Science and Technology*, 175, 135–142.
- 75. Park, G.T., Lee, S.J., Kim, B.G., Lee, S.H., Kang, J.W., Lee, B.J., vd. (2020). High thermally conductive epoxy composite inks cured by infrared laser irradiation for two-dimensional/three-dimensional printing technology. *Journal of Composite Materials*, 54 (29), 4635–4643.
- 76. Nouri-Borujerdi, A., ve Kazemi-Ranjbar, S. (2021). Thermal and electrical conductivity of a graphene-based hybrid filler epoxy composite. *Journal of Materials Science*, 56 (27), 15151-15161.

- 77. Thermo Fisher Scientific (2012). Safety Data Sheet. *Material Safety Data Sheet*, 4 (2), 8–10.
- 78. El Bourakadi, K., Bouhfid, R., ve Qaiss, A. el K. (2021). Characterization techniques for hybrid nanocomposites based on cellulose nanocrystals/nanofibrils and nanoparticles. *Cellulose Nanocrystal/Nanoparticles Hybrid Nanocomposites*, 27–64.
- 79. Singh, A.K. (2016). Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles. *Engineered Nanoparticles*, 125–170.
- 80. Mandal, D. (2008). *Ultra-thin Films of a Ferroelectric Copolymer : PVDF-TrFE*. PhD Thesis, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Germany, 39-61.
- 81. Sun, D., Siddiqui, M.O.R., ve Iqbal, K. (2019). Specialty testing techniques for smart textiles. *Smart Textile Coatings and Laminates*, 99–116.
- 82. Torres-Rivero, K., Bastos-Arrieta, J., Fiol, N., ve Florido, A. (2021). Metal and metal oxide nanoparticles: An integrated perspective of the green synthesis methods by natural products and waste valorization: applications and challenges. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 94, 433–469.
- 83. Baraton, M.-I. ve Merhari, L. (2007). Dual contribution of FTIR spectroscopy to nanoparticles characterization: surface chemistry and electrical properties. *Nanomaterials Synthesis, Interfacing, and Integrating in Devices, Circuits, and Systems II.*, 6768, 676806.
- 84. Lin, P.C., Lin, S., Wang, P.C., ve Sridhar, R. (2014). Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. *Biotechnology Advances*, 32 (4), 711–726.
- 85. Ebnesajjad, S. (2006). Surface and Material Characterization Techniques. *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding*, 43–75.
- 86. Huang, Y. (2017). Electrical and thermal properties of activated carbon fibers. In *Activated carbon fiber and textiles*, 181–192.
- 87. Of, F. ve On, G. (2021). Effect of Nucleating Agents on Physical-Mechanical Properties. *Handbook of Nucleating Agents*, 229–242.
- 88. Shrivastava, A. (2018). Plastic Properties and Testing. *Introduction to Plastics Engineering*, 49–110.
- 89. Ramos, T., Braga, D.F.O., Eslami, S., Tavares, P.J., ve Moreira, P.M.G.P. (2015). Comparison Between Finite Element Method Simulation, Digital Image Correlation and Strain Gauges Measurements in a 3-Point Bending Flexural Test. *Proceedia Engineering*, 114, 232–239.
- 90. Polschikov, S. V, Nedorezova, P.M., Klyamkina, A.N., Kovalchuk, A.A., Aladyshev, A.M., Shchegolikhin, A.N., vd. (2012). Composite materials of graphene nanoplatelets and polypropylene, prepared by in situ polymerization composite materials of graphene nanoplatelets and polypropylene, prepared by in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 127 (2), 904–911.
- 91. Mittal, G. ve Rhee, K.Y. (2018). Chemical vapor deposition-based grafting of CNTs onto basalt fabric and their reinforcement in epoxy-based composites. *Composites Science and Technology*, 165, 84–94.
- 92. Ahmadi-Moghadam, B., Sharafimasooleh, M., Shadlou, S., ve Taheri, F. (2015). Effect of functionalization of graphene nanoplatelets on the mechanical response of graphene/epoxy composites. *Materials & Design*, 66, 142–149.

- 93. Sovizi, M. R., Fakhrpour, G., & Madram, A. R. (2017). Comparison of thermal degradation behavior of epoxy/ammonium perchlorate composite propellants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129 (1), 401–410.
- 94. Yadav, A., Kumar, A., Singh, P.K., ve Sharma, K. (2018). Glass transition temperature of functionalized graphene epoxy composites using molecular dynamics simulation. *Integrated Ferroelectrics*, 186 (1), 106–114.
- 95. Doyle, C.D. (1961). Estimating Thermal Stability of Experimental Polymers by Empirical Thermogravimetric Analysis. *Analytical Chemistry*, 33 (1), 77–79.
- 96. Zotti, A., Zuppolini, S., Borriello, A., ve Zarrelli, M. (2020). Thermal and mechanical characterization of an aeronautical graded epoxy resin loaded with hybrid nanoparticles. *Nanomaterials*, 10 (7), 1388.
- 97. Kannan, M., Bhagawan, S.S., Thomas, S., ve Joseph, K. (2013). Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetric studies on nanoclay-filled TPU/PP blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112, 1231–1244.
- 98. Chiguma, J., Johnson, E., Shah, P., Gornopolskaya, N., ve Jr, W.E.J. (2013). Thermal diffusivity and thermal conductivity of epoxy-based nanocomposites by the laser flash and differential scanning calorimetry techniques. *Open Journal of Composite Materials*, 3(3), 51–62.
- 99. Lu, H., ve Nutt, S. (2003). Enthalpy relaxation of layered silicate-epoxy nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204 (15), 1832-1841.
- 100. Gbaguidi, A., Namilae, S., ve Kim, D. (2019). Stochastic percolation model for the effect of nanotube agglomeration on the conductivity and piezoresistivity of hybrid nanocomposites. *Computational Materials Science*, 166, 9–19.
- 101. Loos, M. (2015). Carbon Nanotube Reinforced Composites. Amsterdam: Elsevier, 125-170.
- 102. Wang, J., Ma, F., Liang, W., ve Sun, M. (2017). Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures. *Materials Today Physics*, 2, 6–34.
- 103. Schwarz, M. K., Bauhofer, W., ve Schulte, K. (2002). Alternating electric field induced agglomeration of carbon black filled resins. *Polymer*, 43 (10), 3079-3082.
- 104. Foteinidis, G., Tsirka, K., Tzounis, L., Baltzis, D., & Paipetis, A. S. (2019). The role of synergies of mwcnts and carbon black in the enhancement of the electrical and mechanical response of modified epoxy resins. *Applied Sciences*, 9 (18), 3757.
- Krishnaswamy, J.A., Buroni, F.C., Melnik, R., Rodriguez-tembleque, L., ve Saez, A. (2021). Multiscale design of nanoengineered matrices for lead-free piezocomposites : Improved performance via controlling auxeticity and anisotropy. *Composite Structures*, 255, 112909.
- 106. Bezy, N.A. ve Fathima, A.L. (2015). Effect of TiO₂ nanoparticles on mechanical properties of epoxy-resin system. *International Journal of Engineering Research and General Science*, 3 (5), 143–151.
- 107. Dan-asabe, B. ve Galadi, A.A. (2017). Mathematical modeling of the flexural strength, impact energy and water absorption of a pineapple fibre-hdpe composite using rsm technique. *Journal of Polymer & Composites*, 5 (2), 42–49.

EKLER

EK-1. Scherrer Analizi

h-BN'ün kristal boyutunun hesaplanması için Scherrer Denklemi kullanılmıştır.

$$\tau = \frac{K \,\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Bu denkleme göre;

- $\tau =$ sıralı (kristal) alanların ortalama boyutu, nm 10^{-10}
- *K* = boyutsuz şekil faktörü, h-BN için 1,2 (numuneye göre farklılık göstermektedir)
- $\lambda = X$ -ışını dalga boyu
- β = Maksimum pikin yarısındaki pik genişliği (Full width at half maximum, FWHM)

$$\tau = \frac{(1,2) * 1,5406 \times 10^{-10}}{(0,158) * \cos(13,375 * \frac{\pi}{180})}$$
$$\tau = 1,20 \text{ nm}$$





Şekil 2.1. Saf epoksinin kütle kaybına karşılık sıcaklık grafiği



EK-2. (devam) Termogravimetrik Analiz Sonuçlarından Örnekler

Şekil 2.2. %0,1 GNP ile katkılandırılmış epoksinin kütle kaybına karşılık sıcaklık grafiği





Şekil 2.3. %0,1 h-BN ile katkılandırılmış epoksinin kütle kaybına karşılık sıcaklık grafiği





Şekil 2.4. %0,1 GNP ve %0,1 h-BN ile katkılandırılmış epoksinin kütle kaybına karşılık sıcaklık grafiği



Şekil 3.1. IPDT analizi hesaplamaları

Tüm numunelerin *S1, S2* ve *S3* alanları OriginPro progamında çizdirilerek hesaplanmıştır. Alanlar hesaplandıktan sonra Denklem x'de tüm değişkenler yerlerine eklenerek tüm nanokompozitler için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1. IPDT hesabı

EPX						
wt%	S1	S2	S3	Ti	Tf	IPDT
0	28197,74547	11073,55916	47716,59	26,14444	896,0234	573,0801

GNP						
wt%	S1	S2	S 3	Ti	Tf	IPDT
0,1	29931,79318	11671,755	45046,45	29,4499	895,9499	607,7164
0,25	31285,81578	7985,488853	47716,59	26,14444	896,0234	519,0948
0,5	28970,2688	11674,03125	45320,58	36,15606	895,8049	606,3817
1	30676,07315	9919,774288	44845,79	28,44061	882,857	565,6746

EK-3. (devam) IPDT Analizi Hesabı

h-BN						
wt%	S1	S2	S 3	Ti	Tf	IPDT
0,1	28910,30271	8896,157198	47242,84	45,07296	895,566	539,474
0,25	30095,49134	10715,02178	45253,92	34,71808	895,3624	588,1226
0,5	30841,47558	10661,24152	45527,83	25,42467	895,7301	583,9179
1	30171,82129	10264,51503	46184,04	29,6188	895,8226	571,5474
GNP(0.1)/h-BN						
wt%	S1	S2	S 3	Ti	Tf	IPDT
0,1	29201,56863	14766,1178	42738,82	28,83525	895,9003	690,8399
0,25	30629,90976	10670,69815	45807,13	24,6148	895,6922	581,5019
0,5	30347,89685	11649,70161	45070,43	25,11596	895,7962	606,3089
1	29127,53946	11165,94388	45598,39	36,94644	895,8652	594,345
GNP(0.25)/h-BN						
wt%	S1	S2	S 3	Ti	Tf	IPDT
0,1	30904,72568	9904,01575	45613,73	31,55034	895,7751	570,4172
0,25	30649,41733	11299,17108	44901,3	27,30197	895,8009	601,4349
0,5	30923,21882	10827,8077	45219,32	26,19337	895,8968	589,8954
1	30341,49885	11390,63893	45485,62	23,64024	895,8178	597,6301
GNP(0.5)/h-BN						
wt%	S1	S2	S 3	Ti	Tf	IPDT
0,1	30038,92306	10369,66302	45861,49	33,12535	895,8261	576,7047
0,25	31105,5081	10885,1491	45230,09	23,67224	895,8797	590,5221
0,5	29252,07754	10843,26214	45962,3	35,19074	895,7671	584,7709
1	29409,97875	11580,89654	45176,51	34,13705	895,8109	605,4574
GNP(1)/h-BN						
wt%	S1	S2	S 3	Ti	Tf	IPDT
0,1	29602,15843	10143,76519	45855,47	39,70416	895,7181	573,3607
0,25	28820,45181	10812,59981	45909,67	40,2329	895,6601	585,2552
0,5	29042,94869	11517,65591	45008,9	39,81491	895,51	606,2735
1	29159,89674	12362,28054	44686,19	33,69568	895,7794	624,9499

Çizelge 3.1. (devam)IPDT hesabı

EK-4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Epoksi reçineye ait DTA analizi iki ana aşamada gerçekleşmektedir.



Şekil 4.1. DTA analiz grafiği



EK-5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Sonuçlarından Örnekler

Şekil 5.1. Saf epoksinin DSC analizi, $T_{\rm g}$ değeri



EK-5. (devam) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Sonuçlarından Örnekler

Şekil 5.2. %0,1 GNP ile katkılandırılmış epoksinin DSC analizi, $T_{\rm g}$ değeri



EK-5. (devam) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Sonuçlarından Örnekler

Şekil 5.3. %0,1 h-BN ile katkılandırılmış epoksinin DSC analizi, $T_{\rm g}$ değeri



EK-5. (devam) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Sonuçlarından Örnekler

Şekil 5.4. %0,1 GNP ve %0,1 h-BN ile katkılandırılmış epoksinin DSC analizi, $T_{\rm g}$ değeri



Şekil 6.1. GNP için eğilme mukavemetinin polinomiyal analizi



EK-7. Polinomiyal fonksiyon hesaplaması (h-BN)

Şekil 7.1. h-BN için eğilme mukavemetinin polinomiyal analizi



Gazili olmak ayrıcalıktır