



**GRAFEN, KARBON NANOŞERİT VE KARBON NANOFİBER
TAKVİYELİ NANOKOMPOZİTLERİN MEKANİK VE TERMAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Merve ÖZDEMİR

**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 çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

.....
Merve ÖZDEMİR
09/12/2022

GRAFEN, KARBON NANOŞERİT VE KARBON NANOFİBER TAKVİYELİ
NANOKOMPOZİTLERİN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Merve ÖZDEMİR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2022

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, grafen nanoplaka (GNP), karbon nanoşerit (CNR) ve karbon nanofiber (CNF) nanomalzemelerini üçlü merdane sistemi kullanarak havacılık sınıfı epoksi reçine içerisine homojen olarak dağıtmak ve elde edilen nanokompozit malzemenin termal ve mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Öncelikle, GNP, CNR ve CNF ayrı ayrı epoksi reçineye ilave edilmiştir. Daha sonra sertleştirici ilave edilerek metal kalıplara dökülen karışımların gaz giderimi yapılmış ve 120°C’ de 4 saat kürlendirilmiştir. Nanokompozitlerin mekanik özellikleri üç nokta eğme deneyi ile incelenmiştir. Deney sonucunda en yüksek artış %0,5 GNP ve %0,2 CNF numunelerinde görülmüş ve eğme mukavemeti değerinde katkısız reçineye göre yaklaşık %30 artış sağlanmıştır. Bu sonucu tamamlayıcı olarak üç nokta eğme deneyi sonrası kırılma bölgelerinden yapılan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi sonucunda CNR katkılı numunelerde aglomerasyonların olduğu görülmüştür. Bu nedenle reçine ile yeterince homojen karışmamıştır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analiz sonuçları, nanomalzeme katkısının reçinenin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğünü ortaya koymuştur. Termogravimetrik Analiz (TGA) sonuçları incelendiğinde, bozunma sıcaklığındaki en yüksek artış (%19,6) GNP katkılı numunelerde görülmüştür.

Bilim Kodu : 91213
Anahtar Kelimeler : Grafen, karbon nanoşerit, karbon nanofiber, epoksi nanaokompozit, üçlü merdane sistemi, termal ve mekanik özellikler
Sayfa Adedi : 68
Danışman : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

INVESTIGATION OF MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF
GRAPHENE, CARBON NANORIBBON AND CARBON NANOFIBER REINFORCED
NANOCOMPOSITES

(M. Sc. Thesis)

Merve ÖZDEMİR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2022

ABSTRACT

Aim of this study is to distribute graphene nanoplate (GNP), carbon nanoribbon (CNR) and carbon nanofiber (CNF) nanomaterials homogeneously into an aerospace graded epoxy resin using a three roll mill device and thus, to improve thermal and mechanical properties of the obtained nanocomposite material. First of all, GNP, CNR and CNF were added to the epoxy resin separately. Then, by adding the hardener, mixtures poured into metal molds were degassed and cured at 120 °C for 4 h. Mechanical properties of the nanocomposites were investigated by three-point bending. As a result of the experiment, the highest increase was observed in 0.5 wt% GNP and 0.2 wt% CNF samples, and an increase of approximately 30 wt% was achieved in the flexural strength compared to the neat resin. Complementary to this outcome and as a result of scanning electron microscopy (SEM) performed on the fracture regions after the three-point bending test, it was observed that agglomerations were formed in the CNR added samples. Thus, they did not mix sufficiently with the resin. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis results revealed that the nanomaterial additive reduced the glass transition temperature of the resin. When the results of the thermogravimetric analysis (TGA) are examined, the highest increase (19,6%) in the decomposition temperature was observed for GNP added samples.

Science Code : 91213
Key Words : Graphene, carbon nanoribbon, carbon nanofiber, epoxy nanocomposites, three-roll milling, thermal and mechanical properties
Page Number : 68
Supervisor : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca bilgi, tecrübe ve sevgisiyle desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmalarımda yol gösteren, kıymetli hocam Prof. Dr. Nursel DİLSİZ'e saygılarımı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yürütmüş olduğum deneysel çalışmalar boyunca çok değerli katkılarda ve yardımlarda bulunan, kıymetli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım TUSAŞ'tan Dr. Öğr. Üyesi Yahya ÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda emeği geçen, her konuda yardımlarını esirgemeyen kıymetli arkadaşım, Mahide Betül ÖZTÜRKMEN' e en içten sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve analizler için TÜBİTAK 1004 programı (20AG001 projesi) kapsamında sağlanan maddi destekten yararlanılmıştır. Bu kapsamda, Nanografi firmasına ve Bilkent Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Enstitüsü'ne gerekli malzeme ve altyapıyı sağladıkları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, tezin karakterizasyon çalışmalarının yapıldığı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar çalışanlarına da teşekkür ederim.

Desteğiyle bir an beni yalnız bırakmayan, her zaman sevgisini hissettiğim, sevgili eşim Muhittin ÖZDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Ve tüm yaşamım ve okul hayatım boyunca maddi manevi her konuda beni sonuna kadar destekleyen, hiç yalnız bırakmayan, beni hep cesaretlendiren canım annem ve babama sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Nanoteknoloji.....	5
2.2. Nanomalzemeler	5
2.2.1. Karbon temelli nanomalzemeler	5
2.3. Grafen.....	6
2.4. Karbon Nanotüp	9
2.5. Karbon Nanofiber.....	10
2.6. Karbon Nanoşerit	12
2.7. Epoksi Reçineler	13
2.8. Kompozit Malzemeler.....	13
2.9. Nanokompozitler	14
2.9.1. Metal matrisli nanokompozitler	14
2.9.2. Seramik matrisli nanokompozitler	15
2.9.3. Polimer matrisli nanokompozitler.....	15
2.10. Polimer Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri.....	15

	Sayfa
2.10.1. Çözelti polimerizasyonu	15
2.10.2. Eriyikten harmanlama	16
2.10.3. In-situ polimerizasyon	16
2.11. Nanomalzemeleri Polimer Matris İçerisine Dağıtmak İçin Mekanik Yöntemler	16
2.11.1. Ultrasonikasyon	17
2.11.2. Üçlü merdane sistemi.....	18
2.11.3. Bilyalı öğütme.....	18
2.11.4. Karıştırma	18
2.11.5. Ekstrüzyon	18
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	21
3.1. GNP/CNT Takviyeli Epoksi Nanokompozit Çalışmaları	21
3.2. CNF Takviyeli Epoksi Nanokompozit Çalışmaları	24
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
4.1. Malzemeler ve Cihazlar	27
4.1.1. Malzemeler.....	27
4.1.2. Cihazlar	29
4.2. Hesaplamalar.....	30
4.2.1. Reçine hesabı	30
4.2.2. Nanomalzeme hesabı	30
4.3. Deneylerin Yapılışı	31
4.3.1. Reçine ve nanomalzemelerin karıştırılması	31
4.3.2. Nanokompozit üretimi	32
4.4. Karakterizasyon Çalışmaları	34
4.4.1. Üç nokta eğme testi.....	34
4.4.2. SEM analizi.....	35

	Sayfa
4.4.3. FTIR analizi	36
4.4.4. DSC analizi	36
4.4.5. TGA analizi	37
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
5.1. FTIR Analizi Sonuçları	39
5.2. Üç Nokta Eğme Testi Sonuçları.....	40
5.3. SEM Analizi Sonuçları	42
5.4. Termal Analiz Sonuçları	44
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
EKLER.....	55
EK-1. GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozitlere ait DSC analiz sonuçları	56
EK-2. GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozitlere ait TGA analiz sonuçları.....	62
ÖZGEÇMİŞ	67

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Araldite LY5052 Epoksi Reçine Özellikleri.....	27
Çizelge 4.2. Nanomalzemelerin teknik özellikleri.....	28
Çizelge 4.3. Kullanılan cihazlar ve markaları.....	30
Çizelge 4.4. İlave edilen nanomalzeme miktarları ve kodlamaları.....	31
Çizelge 5.1. Üç nokta eğme testinden elde edilen sonuçlar.....	40
Çizelge 5.2. Eğme mukavemetine nanoparçacık etkisi	41
Çizelge 5.3. Numunelerin Tg değerleri.....	44
Çizelge 5.4. TGA analiz sonuçları.....	45

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Karbon allotropları.....	6
Şekil 2.2. Grafenin yapısı.....	6
Şekil 2.3. Grafen esaslı nanomalzemeler	7
Şekil 2.4. Grafen ailesi nanomalzemeler	8
Şekil 2.5. Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi ve grafitin eksfoliasyonu ile grafen eldesi.....	9
Şekil 2.6. Grafenin yuvarlanıp CNT eldesinin şematik görüntüsü	9
Şekil 2.7. a) Tek duvarlı (SWCNT), b) çok duvarlı (MWCNT) CNT yapıları	10
Şekil 2.8. CNF ve GKF arasındaki farkın şematik gösterimi	11
Şekil 2.9. Yığılmış CNF yapısının (a) – (c) oluşumunu ve (d) plakalı CNF yapısının oluşumunu gösteren şematik gösterim	12
Şekil 2.10. (A) zikzak, (B) koltuk ve (C) hibrit karbon nanoşeritler	13
Şekil 2.11. Nanomalzemelerin polimerlere dağıtılması için kullanılan mekanik yöntemler: (a) ultrasonikasyon, (b) üçlü merdane sistemi (c) bilyalı öğütme, (d) yüksek hızlı kesme mikseri ve (e) ekstrüder.....	17
Şekil 5.1. Nanokompozit numunelerin FTIR sonuçları (a) GNP katkılı epoksi, (b) CNR katkılı epoksi, (c) CNF katkılı epoksi.	39
Şekil 5.2. Numunelerin eğme mukavemeti grafiği	41
Şekil 5.3. TGA eğrileri (a) GNP/epoksi, (b) CNR/epoksi, (c) CNF/epoksi.	46

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 4.1. GNP TEM görüntüleri	28
Resim 4.2. CNR SEM görüntüsü	29
Resim 4.3. CNF SEM görüntüsü	29
Resim 4.4. Üçlü merdane sistemi	32
Resim 4.5. GNP katkılı numuneler	33
Resim 4.6. CNR katkılı numuneler	34
Resim 4.7. CNF katkılı numuneler	34
Resim 4.8. SEM Cihazı	35
Resim 4.9. FTIR cihazı	36
Resim 4.10. DSC cihazı	36
Resim 4.11. TGA cihazı	37
Resim 5.1. CNR0.5 numunesine ait SEM görüntüsü	43
Resim 5.2. GNP0.1 numunesine ait SEM görüntüsü	43
Resim 5.3. CNF0.1 numunesine ait SEM görüntüsü	44

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

μm	Uzunluk (mikrometre)
g	Ağırlık (gram)
nm	Uzunluk (nanometre)
$^{\circ}\text{C}$	Sıcaklık (Santigrat derece)
cm^{-1}	Dalga sayısı
N	Kuvvet (Newton)
K	Sıcaklık (Kelvin)
S	Elektrik iletkenliği (Siemens)
GPa	Basınç (Gigapaskal)
TPa	Basınç (Terapaskal)
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
R^2	Determinasyon katsayısı

Kısaltmalar

Açıklamalar

CNF	Carbon nanofiber
CNR	Carbon nanoribbon
CNT	Carbon nanotube
DSC	Differential scanning calorimetry
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopy
GNP	Graphene nanoplatelet
ILSS	Interlaminar shear strength
IFSS	Interfacial shear strength
MWCNT	Multi-walled carbon nanotube
SEM	Scanning electron microscopy
SWCNT	Single-walled carbon nanotube
TGA	Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

Termoset kompozitler, iyi sürtünme dirençleri, kolay işlenme özellikleri ve yüksek işleme sıcaklıklarına sahip olmaları gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda birçok mühendislik uygulamalarında oldukça fazla kullanılmaktadır [1]. Termoset matris olarak genellikle epoksi, fenolik, poliester ve poliimid reçineler kullanılmaktadır. Bu reçineler birbirinden farklı özelliklere sahip olmakla birlikte; en yaygın kullanılan epoksi reçinedir. Yüksek mukavemet, işlem sırasında fiberlerin iyi ıslanmasını sağlayan ve sapmasını önlemeye yarayan düşük viskozite ve düşük akış hızları, kuruma sırasında düşük uçuculuk gibi özellikler, epoksinin yaygın kullanılma nedenlerinden bazılarıdır [2]. Ayrıca, epoksi reçinelerin en önemli yapısal uygulamalardan biri havacılıkta kullanılan kompozitlerde takviye edici yapıştırıcı olarak kullanılmasıdır. Ancak, düşük nem emme, yüksek modül ve yüksek sıcaklık performansları özelliklerine sahip olan epoksi reçineler yoğun çapraz bağları nedeniyle istenmeyen bir kırılganlık özelliği sergilemektedir [3]. Bu durum epoksi reçinenin yapısal malzemeler gibi birçok uygulamada kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle, polimerlerin mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilebilmesi amacıyla nanoparçacıkların epoksiye dâhil edilmesine yönelik pek çok çalışma mevcuttur.

Nanokompozit malzemeler bir matris malzeme içerisine nanometre büyüklüğündeki parçacıkların dağıtılması ile elde edilen yapılardır. Polimer nanokompozitler hem ticari hem de akademik alanlarda yeni bir nanokompozit ürünü olarak birçok avantajlı özelliğinden dolayı ilgi çekmektedir. Takviye malzemesi olarak kullanılan nanomalzemelerin yüzey alanları ve en-boy oranlarının çok yüksek olması sebebiyle polimerlerin mekanik dayanımları, ısı ve yanmazlık özelliklerinde büyük oranda iyileşme görülmektedir [4]. Nanokompozit malzemelerin üretiminde nanotanicikler, nanotüpler, nanoşeritler ve nanofiberler kullanılan başlıca takviye elemanlarıdır.

Polimer nanokompozit üretiminde takviye elemanı olarak kullanılan karbon nanotüpler (CNT) geniş yüzey alanı, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, yüksek dayanım, düşük yoğunluk gibi özellikleriyle öne çıkan nanomalzemelerdir. Grafen nanoplakalar (GNP'ler) ise yüksek elektriksel, termal ve mekanik özellikleri, düşük yoğunlukları ($1.8\text{--}2.0\text{ g/cm}^3$), (modül: 1 TPa) ve çok yüksek en boy oranı nedeniyle epoksiler için bir takviye elemanı olarak oldukça ilgi çekmektedir [5].

Karbon nanofiberler de polimer nanokompozitlerde takviye elemanı olarak kullanılmaktadır. Zhou ve arkadaşları [6] karbon nanofiber takviye elemanı kullanarak epoksi reçinenin mekanik özelliklerini iyileştirmeyi amaçlamışlardır. Kütlece %1, %2 ve %3 oranlarında karbon nanofiberi epoksiye ilave etmişlerdir. Üretilen nanokompozit malzemenin karbon nanofiber takviyesi sayesinde çekme dayanımında %11, eğilme dayanımında %22 ve yorulma dayanımında da önemli ölçüde artış sağlandığını belirtmişlerdir.

Karbon nanotüplerden daha esnek ayarlanabilir elektriksel özelliklere sahip olan bir diğer karbon temelli nanomalzeme karbon (grafen) nanoşeritlerdir. Karbon nanoşeritlerin (CNR) üretiminde birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en yaygını karbon nanoşeritlerin çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) uzunlamasına açılması ile elde edilmesidir [7].

Takviye malzemesi olarak nanomalzemelerin kullanımında etkili sonuçların alınabilmesi ve nanokompozitin her yönünde aynı özelliklerin görülebilmesi için nanomalzemelerin matris içerisinde homojen olarak dağıtılması oldukça önemlidir. Homojen dağılımı sağlamak amacıyla ultrasonikasyon, üçlü merdane sistemi, bilyalı değirmen, ekstrüzyon gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasından üçlü merdane sistemi, çözücü içermemesi, ölçeklenebilir olması, malzemenin tüm hacmini eşit olarak kesmesi ve yüksek nanotüp yüklemelerini kolayca kaldırabilmesi nedeniyle en iyi yöntemlerden biridir. Üçlü merdane sisteminde ayarlanabilir dönme hızı ve merdaneler arası boşluk sayesinde oluşan yüksek kesme gerilimi ile homojen sonuçların elde edilmesi mümkündür [8].

Bu bilgiler doğrultusunda, tez çalışması ile GNP, CNR ve CNF nanomalzemelerinin epoksi reçine içerisine literatürde de oldukça yeni bir yöntem olan üçlü merdane sistemi kullanılarak dağıtılması ve elde edilen nanokompozit malzemenin termal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamında ilk olarak GNP, CNR ve CNF nanomalzemeleri epoksi reçine içerisine ilave edilmiştir. Elde edilen reçine ve nanomalzeme karışımı üçlü merdane sistemi kullanılarak karıştırılmıştır. Karışıma sertleştirici ilave edilerek ilk önce gaz giderimi yapıp daha sonrasında 120°C'de 4 saat kürlendirilerek nanokompozit malzeme elde edilmiştir. Kütlece %0,05, %0,1, %0,2 ve %0,5'lik derişimlerde üretilen nanokompozit malzemelerin termal ve mekanik analizleri yapılmıştır.

Elde edilen veriler dâhilinde nanomalzemelerin nanokompozit malzeme üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, 1-100 nm arasında değişen boyutlarda yapılan bilim, mühendislik ve teknoloji çalışmalarının bütünüdür. Tüm teknik disiplinlerin araştırma ve geliştirme faaliyetlerini içeren nanoteknoloji, biyomalzemeler, polimer esaslı nanokompozitler, nanolif üretimi gibi birçok araştırma alanlarını içermektedir [9-11].

2.2. Nanomalzemeler

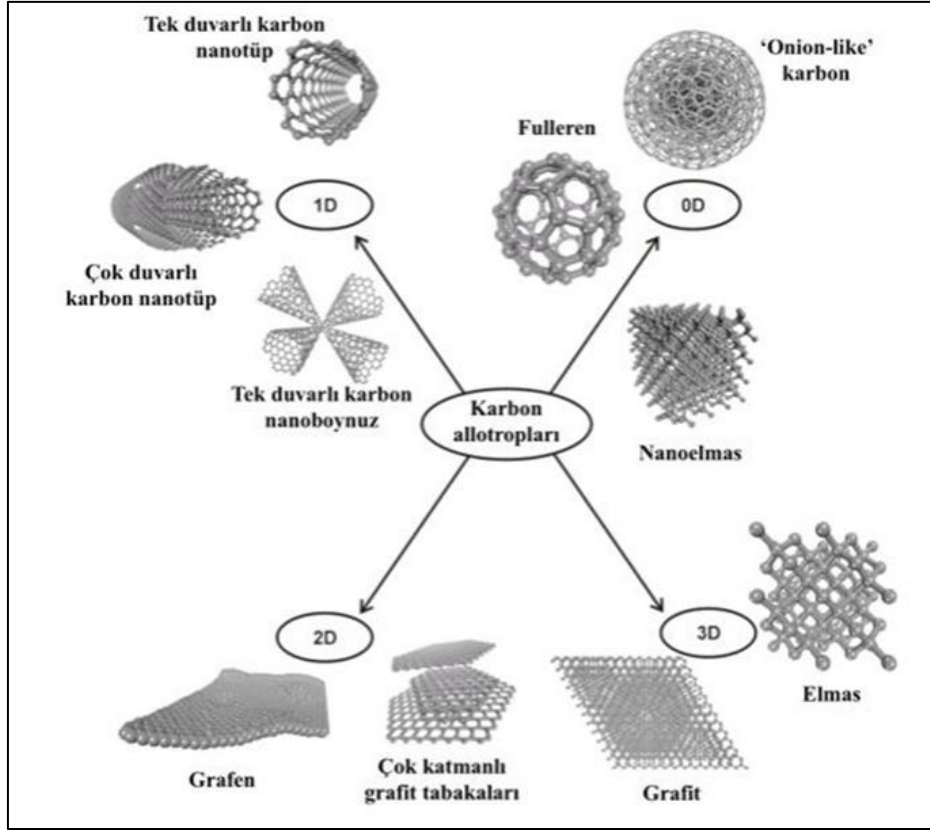
Nanomalzemeler, genel olarak 100 nanometre veya daha az iç ve dış yapıya sahip olan nano ölçekteki malzemelerdir. Parçacık, çubuk/şerit, tüp, lif, tanecik veya kompozit şeklinde olan nanomalzemeler boyutlarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılır [9]:

- Boyutsuz (0D): nanopartiküller
- Tek Boyutlu (1D): nanofiberler, nanoteller, fiber veya filaman nanoçubuk, nanotüp
- İki Boyutlu (2D): nlanokaplama, nanoplakalar, ince filmler
- Üç Boyutlu (3D): nanokompozitler

2.2.1. Karbon temelli nanomalzemeler

Karbon, dört değerlik elektronunu paylaşarak çok çeşitli bileşikler oluşturma yeteneği nedeniyle en dikkat çeken elementlerden biridir. Organik kimya alanı tamamen bu elementin kendisiyle ve diğer metalik olmayan elementlerle bağlanması üzerine kuruludur. Karbon atomlarının sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşme yeteneği karbonun çok çeşitli allotroplarının oluşmasını sağlar (Şekil 2.1) [12].

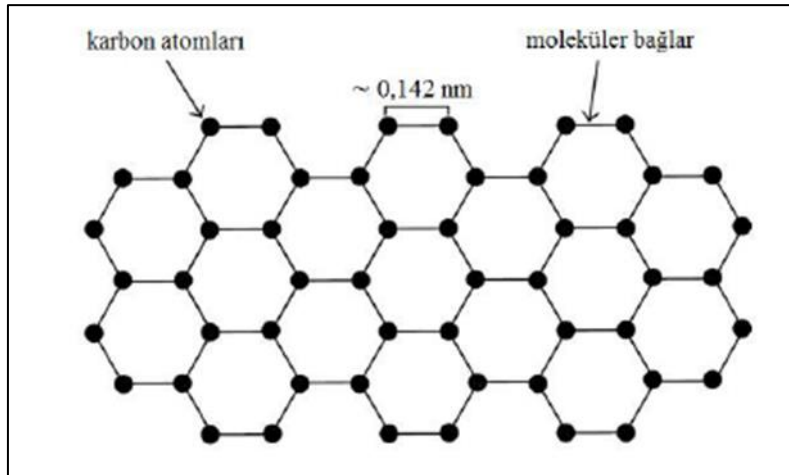
Karbonun en eski allotropları arasında amorf karbon, grafit ve elmas bulunmaktadır. Son yıllarda, grafen, karbon nanotüp, fulleren gibi birçok allotrop keşfedilmiştir. Bu allotropların keşfedilmesi nanobilim ve nanoteknoloji alanına devrim niteliğinde gelişmeler getirmiştir [12].



Şekil 2.1. Karbon allotropları [13]

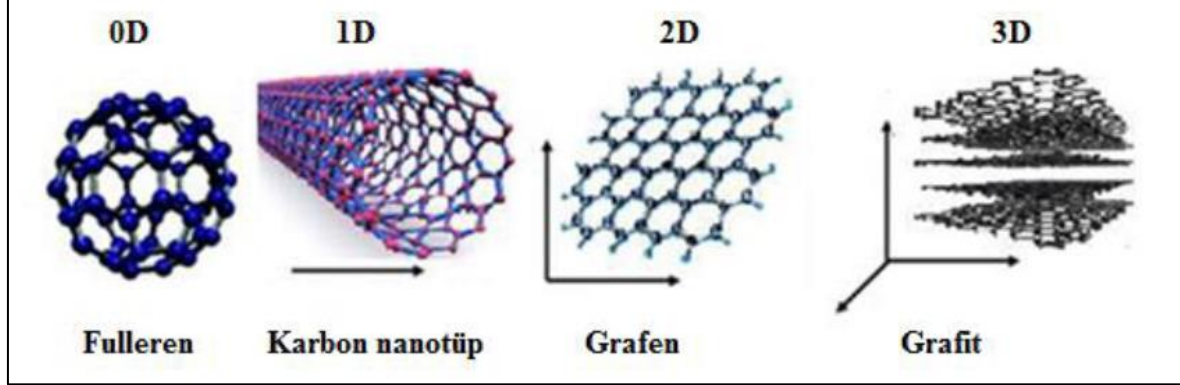
2.3. Grafen

Grafen, karbonun allotropu ve bir bal peteği altıgen kafes içinde düzenlenmiş iki boyutlu (2D) sp^2 bağlı karbon atomları tabakası olarak tanımlanabilir [14]. Grafenin atomik yapısı Şekil 2.2’de yer almaktadır.



Şekil 2.2. Grafenin yapısı [15]

Grafen, grafit, karbon nanotüpler ve fullerenler dahil olmak üzere diğer karbon allotroplarının ana bileşenidir. Grafen tabakasının bir bölümünün sarılmasıyla boyutsuz (0D) fulleren, grafenin yuvarlanmasıyla bir boyutlu (1D) karbon nanotüp, grafen tabakasının üst üste istiflenmesiyle üç boyutlu (3D) grafit elde edilmektedir (Şekil 2.3) [14].



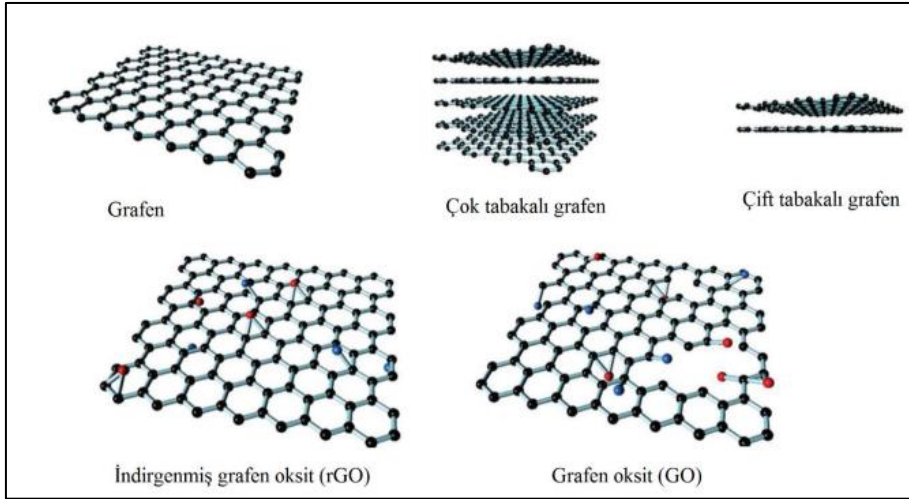
Şekil 2.3. Grafen esaslı nanomalzemeler [16]

Eşsiz özellikleri nedeniyle grafen, son on yılda hem endüstrideki hem de akademideki bilim adamlarının dikkatini çeken bir karbon allotropu olarak bilinmektedir. Dünyanın en güçlü çeliğinden neredeyse 100 kat daha güçlüdür. Grafen sadece bilinen en hafif, en ince ve en güçlü malzeme olmakla kalmayıp, aynı zamanda esneklik ve son derece yüksek termal ve elektrik iletkenliği sağlamaktadır [14].

Sp^2 hibridizasyona sahip 2D izotropik yapısı sayesinde grafen, diğer karbon allotroplarına kıyasla çok yüksek yüzey alanına ek olarak mükemmel mekanik, elektronik, termal ve optik özellikler gösterir. Oda sıcaklığında yüksek elektron hareketliliği (2×10^5 cm²/Vs), yüksek ısı iletkenlik (5000 W/mK), yüksek elektriksel iletkenlik (10⁴ S/m), yüksek geçirgenlik özelliği, mükemmel mekanik dayanım (42 N/m kırılma dayanımı ve 1,0 TPa Young katsayısı), spesifik yüzey alanı ($2,63 \times 10^6$ m²/g) ve esneklik gibi kendine özgü içsel olağanüstü özellikler göstermektedir. Bu benzersiz özellikler grafeni otomotiv, havacılık ve denizcilik gibi hem bilimsel hem de endüstriyel alanlarda en uygun malzemelerden biri haline getirmektedir [17,18].

Grafen bazlı nanomalzemeler

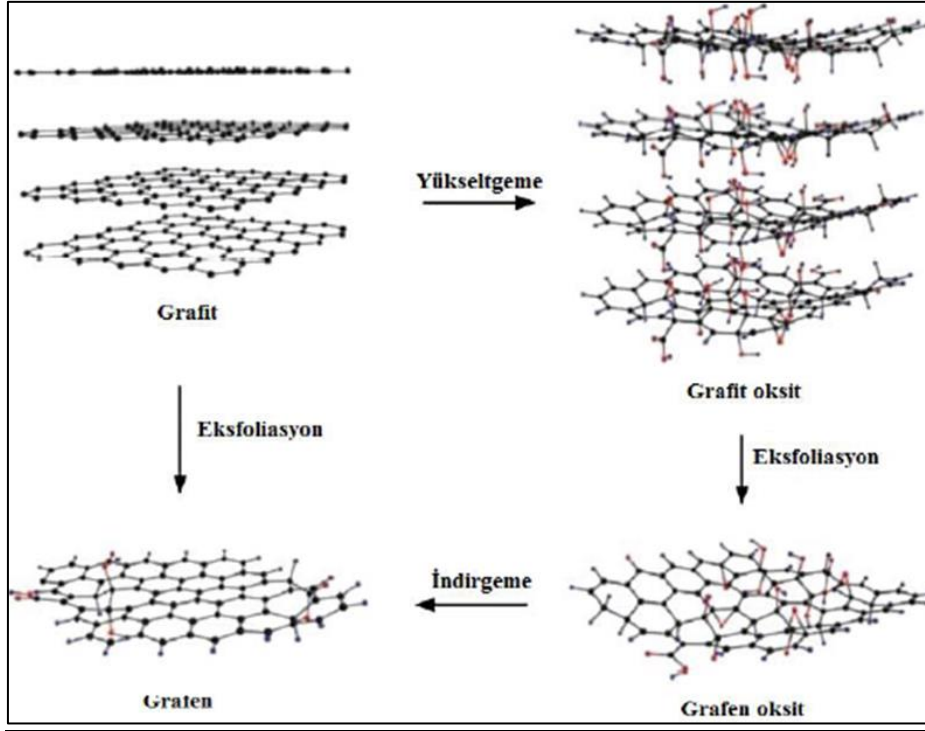
Grafen bazlı nanomalzemeler, benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı nanoteknoloji, malzeme bilimi, analitik bilim ve biyomedikal mühendisliğinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler, yapısındaki tabaka sayısı veya kimyasal modifikasyonlarına göre sınıflandırılmaktadır [19]. Yaygın olarak bilinen grafen bazlı nanomalzemeler; tek tabakalı, çift tabakalı ve çok tabakalı grafen, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO), grafen nanoşeritler (GNRs), grafen nanoplakalar (GNPs) ve grafen kuantum noktalarıdır (GQDs) (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Grafen ailesi nanomalzemeler [20]

Grafen sentezi

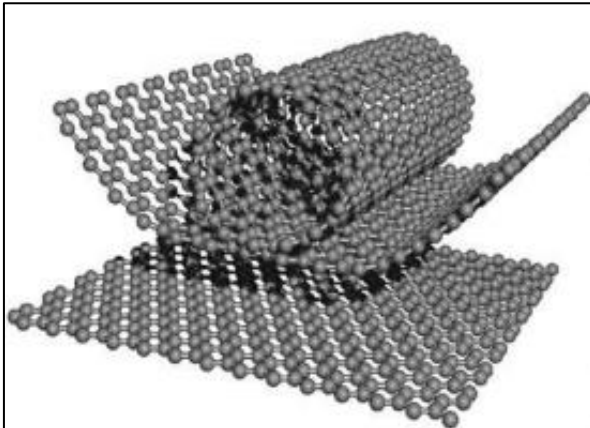
Grafen ve türevleri, genel olarak aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya yaklaşımlar olarak sınıflandırılabilen birçok sentetik yöntemle hazırlanabilir. Aşağıdan yukarıya süreçlerde, grafen malzemeleri, kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi çeşitli yöntemlerle doğrudan karbon kaynaklarından sentezlenir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımlar ise aşağıdan yukarıya yaklaşımlardan farklı olarak, grafit veya grafit türevlerinin ayrılması/eksfoliasyonundan grafen veya modifiye grafenin sentezini içerir [14]. Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi ve grafitin ekfoliasyonu ile grafen üretiminin şematik gösterimi Şekil 2.5'te yer almaktadır.



Şekil 2.5. Grafen oksitin kimyasal indirgenmesi ve grafitin eksfoliasyonu ile grafen eldesi [21]

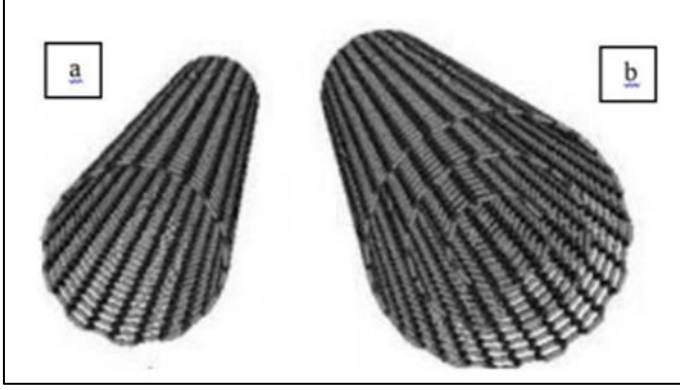
2.4. Karbon Nanotüp

Karbon nanotüp (CNT)'ler, grafen levha veya katmanların sarılmasıyla oluşturulan silindirik yapılardır. Grafenin rulo yapılarak karbon nanotüp eldesinin şematik görüntüsü Şekil 2.6'da verilmiştir. Grafen gibi sp^2 yapısına sahiptir. Bu bağla birlikte, CNT'lerin van der Waals etkileşimi, CNT'lere üstün özellikler verir. Bunlar, hafif olması, yüksek elektrik iletkenliği, çok iyi mukavemet ve termal özelliklere sahip olmasıdır [22].



Şekil 2.6. Grafenin yuvarlanıp CNT eldesinin şematik görüntüsü [23]

CNT'ler, $\text{\AA}$ 1 nm'den küçük olabilen tek duvarlı (SWCNT) veya $\text{\AA}$ 100 nm'yi geçebilen eş merkezli çok duvarlı (MWCNT) olarak sınıflandırılır. Uzunluk ölçeği ise mikrometre ve milimetre arasındadır [22]. SWCNT ve MWCNT yapıları Şekil 2.7'de görülmektedir.



Şekil 2.7. a) Tek duvarlı (SWCNT), b) çok duvarlı (MWCNT) CNT yapıları [24]

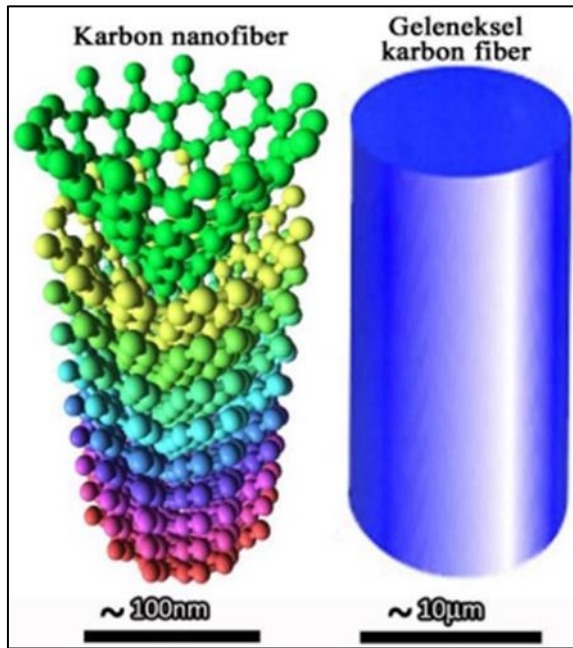
CNT'ler bakır gibi iyi bir elektrik iletken olup metalden 1000 kat daha fazla elektrik akımı yoğunluğu taşıyabilirler. Elmaştan daha iyi termal iletkenliğe, çelikten de daha iyi mukavemete sahiptir. Boru veya silindir şeklinde olması nedeniyle yüzey alanları oldukça geniştir. Ayrıca yüksek düzeyde kimyasal stabiliteye sahiptir. Bu özellikleri sayesinde CNT'ler; sensör teknolojileri, transistörler, piller, kapasitörler, kompozitler gibi birçok alanda kullanıma uygundur [24].

CNT üretiminde genellikle kimyasal buhar biriktirme (CVD), ark deşarj ve lazer ile uzaklaştırma (laser ablation) yöntemleri kullanılmaktadır. En çok kullanılan yöntem CVD yöntemidir. Yöntem, katalist depolanmış bir altlık üzerinde hidrokarbonların katalitik reaksiyonunun gerçekleşmesi prensibine dayanır [24].

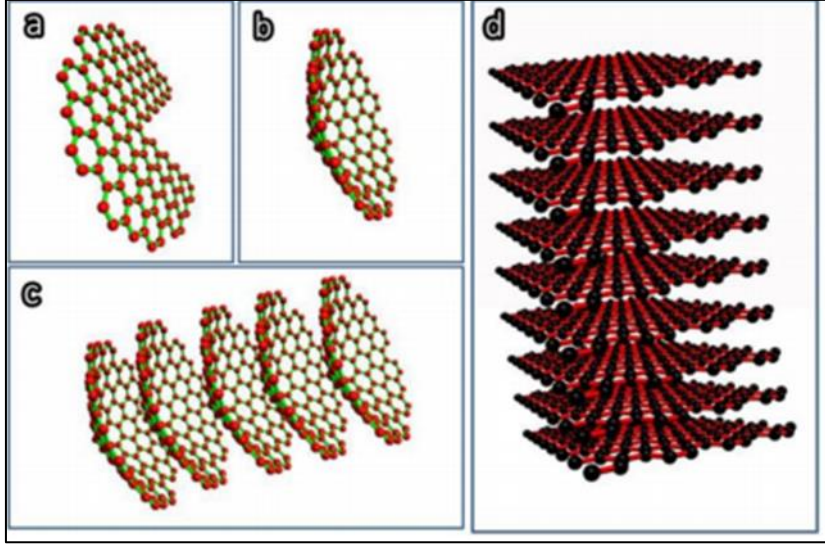
2.5. Karbon Nanofiber

Pamuk ve bambunun karbonlaştırılmasıyla hazırlanan ilk karbon fiber (KF), Thomas Edison tarafından 1879'da bir ampulün filamanı olarak kullanılmasından bu yana hem temel bilimsel araştırmalarda hem de pratik uygulamalarda muazzam bir şekilde geliştirilmiştir [25,26]. KF'lerin en önemli üyelerinden biri olan karbon nanofiberler (CNF), enerji dönüşümü ve depolama, kompozitlerin güçlendirilmesi ve kendini algılayan cihazlar gibi birçok alanda umut verici malzemeler olarak uygulanmıştır [27,28].

Geleneksel karbon fiberler (GKF) ve CNF arasında bazı farklılıklar vardır. İlki, aynı zamanda en belirgin olanı, boyutlarıdır. GKF birkaç mikrometre çapa sahipken, CNF'lerin çapları 50–200 nm'dir. Şekil 2.8' de CNF ve geleneksel KF arasındaki farkın şematik bir resmine yer verilmiştir. Çap dışında; CNF'lerin yapıları, geleneksel karbon fiberlerinden açıkça farklıdır. Tipik GKF'ler, oksidasyon atmosferi, seçilen hammaddeler ve ısı işlem sıcaklıkları dâhil olmak üzere hazırlama koşullarını değiştiren yüksek mukavemetli poli akrilo nitril (PAN) veya mezo-faz ziftinden (MP) hazırlanmıştır. Farklı hazırlama koşulları, hazırlanan geleneksel KF'lerin farklı özellikleriyle sonuçlanacaktır. Bununla birlikte, GKF'den farklı olarak, CNF esas olarak iki yaklaşımla hazırlanabilir: katalitik olarak buhar biriktirme büyümesi ve elektrospinleme [29]. Yığılmış ve tabakalı CNF yapısının oluşumuna ait şematik gösterime Şekil 2.9'da yer verilmiştir.



Şekil 2.8. CNF ve GKF arasındaki farkın şematik gösterimi [29]



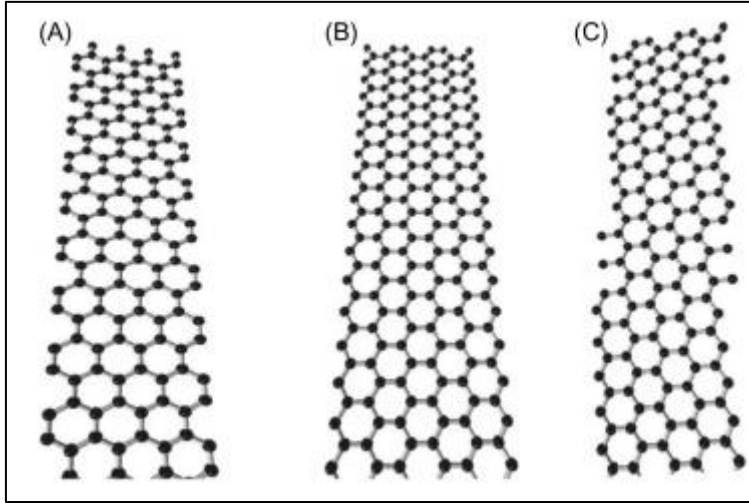
Şekil 2.9. Yığılmış CNF yapısının (a) – (c) oluşumunu ve (d) plakalı CNF yapısının oluşumunu gösteren şematik gösterim [29,30]

2.6. Karbon Nanoşerit

Karbon (grafen) nanoşeritler (CNR); karbon nanotüplerin sp^2 bağlı karbon atomlarının ince, uzun şeritler halinde açılmasıyla üretilmektedir. Karbon nanoşeritlerin yapısında bulunan C–C bağlarının yeniden yapılanması nanomalzemeyi sertleştirir ve malzemeyi daha dayanıklı hale getirir. CNR’ler üstün elektronik ve spin özellikleri sayesinde çeşitli cihaz uygulamalarında kullanılmaktadır. CNR’ler MWCNT’lere göre daha kusurlu yapıya sahiptir. Bu da ara yüzey bağlanmasının daha iyi olmasını sağlar.

CNR üretiminde en çok kullanılan yöntem karbon nanotüplerin boylemsal olarak açılmasıdır. Üretilen CNR’nin özelliklerini üretim tekniği ve üretimde kullanılan parametreler belirlemektedir [7].

CNR’ler, kesilim şekillerine göre zikzak, koltuk ve her ikisinin birleşimi olan hibrit karbon nanoşerit olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.10’da üç tip CNR şekline yer verilmiştir.



Şekil 2.10. (A) zikzak, (B) koltuk ve (C) hibrit karbon nanoşeritler [31]

2.7. Epoksi Reçineler

Epoksi reçineler düşük molekül ağırlıklı, birden fazla epoksit grubu içeren polimerler olarak tanımlanırlar. Kompozit malzemelerde matris elemanı olarak en çok kullanılan reçinelerdir. Mekanik özellikleri ve ortam etkilerine karşı dirençleri diğer termoset reçinelerine oranla daha yüksektir. Birbirleri ile olan etkileşimleri sayesinde yüksek dayanımlı, kimyasal etkilere dirençli ve kuvvetli yapıştırıcılık özelliğine sahip malzemeler oluşturabilen polimerlerdir. Epoksi reçinelerinin çoğu bisfenol A ve epiklorhidrin arasındaki tepkime ile üretilmektedir. Epoksi reçineler, düşük viskoziteli reçineler olup çoğunlukla oda sıcaklığında ve basınçta kalıplanabilir ve yan ürün oluşumu sağlamaz [32].

Epoksi reçineler yüksek mekanik mukavemete, iyi termal stabiliteye, mükemmel korozyon direncine ve düşük nem absorpsiyonuna sahip olmalarına rağmen düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Karbon fiber kompozit yapılarda, karbon fiber katmanlarını bir arada tutan epoksi reçine, kalınlık stresine veya darbe olaylarına maruz kaldığında çatlayabilir. Bu nedenle, çeşitli nanomalzeme takviyeleri ile epoksi reçinenin çatlamaya karşı direncini güçlendirmek mümkündür [33].

2.8. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla farklı malzemenin birbiri içinde çözünmeden veya kimyasal reaksiyona girmeden birleştirilmesiyle oluşturulan; bileşenlerin farklı

özelliklerini bir araya getirmek ve malzemeye yeni özellikler sağlamak amacıyla elde edilen malzemelerdir. Genel olarak kompozitler matris (polimer, metal veya seramik) ve takviye malzemesinden (lifler, parçacıklar ve/veya dolgu maddeleri) oluşur. Takviye malzemesinin (lif) ana rolü, kompozit malzemenin mukavemetini arttırmak ve malzeme üzerinde oluşacak yükü taşımaktadır. Matris malzemesi ise, takviye elemanlarını bir arada tutmak, yükü iletme ve malzemeyi çevresel etkilerden koruma amacına sahiptir. Kompozitler, yekpare malzemelere göre yüksek mukavemet, yüksek sertlik, uzun yorulma ömrü, düşük yoğunluk gibi benzersiz avantajlara sahiptir [34].

Kompozitler genellikle matris ve takviye malzemesi türüne göre sınıflandırılmaktadır. Matris malzemesine göre seramik matrisli kompozitler, metal matrisli kompozitler ve polimer matrisli kompozitler olmak üzere üçe ana sınıfa ayrılır. Takviye malzemesi türüne göre ise elyafı, parçacıklı, tabakalı ve karma kompozitler şeklinde sınıflandırılmaktadır.

2.9. Nanokompozitler

Nanokompozitler, bir veya birkaç bileşeni 100 nanometreden daha küçük boyutlara sahip olan malzemelerdir. [15]. Nanokompozitlere farklı malzemeler, yapılar ve bileşimler dahil edilerek, farklı özelliklerin (mekanik, elektrik, termal, manyetik gibi) iyileştirilmesi mümkün hale gelmektedir. Nanoparçacıklar ve matris arasındaki moleküler düzeydeki etkileşimlerin ve çok yüksek nanoparçacık-matris ara yüzey alanının varlığının, nanokompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini etkilemede önemli bir rol oynadığına inanılmaktadır. Nanokompozitlerin özellikleri, nanomalzemenin boyutuna, şekline, dağılım derecesine, matris ile ikinci faz arasındaki etkileşimine ve matris malzemesine bağlıdır [35].

2.9.1. Metal matrisli nanokompozitler

Son yıllarda, metal matrisli nanokompozitlere olan ilgi özel mekanik ve fiziksel özelliklerinden dolayı endüstrinin çeşitli alanlarında artmıştır. Karbon nanotüp takviyeli metal matrisli kompozitler bu nanokompozitlerin en önemli türlerinden biridir. Bu malzemeler, nanotüplerin yüksek çekme özelliklerinden ve elektriksel iletkenliğinden yararlanılarak geliştirilmekte olan malzemelerdir. Karbon nanotüplere ek olarak, bor nitrür ve karbon nitrürlü metal matrisli kompozitler, metal matrisli nanokompozitler için yeni geliştirilen araştırma alanlarıdır. Metal matrisli nanokompozitler iyi termal dayanıklılık

yüksek özgül mukavemet ve sertliğin yanı sıra yorulma, korozyon ve aşınma direncine sahiptir. Otomotiv, havacılık ve uzay gibi birçok uygulama alanında ve diğer gelişmiş endüstrilerde kullanılan alternatif malzemelerdir [36].

2.9.2. Seramik matrisli nanokompozitler

Seramik matrisli nanokompozitler, seramik/metal fiberlerle güçlendirilmiş seramik matristen oluşan malzemelerdir. Yüksek sıcaklık direnci, yüksek mukavemet ve erozyon veya aşınma direnci gibi olağanüstü özelliklerinden dolayı birçok endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Ancak yapılarında bulunan iyonik ve kovalent bağlar nedeniyle kırılma toklukları düşük olan seramiklerin plastik deformasyonu sınırlıdır. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için nano boyutlarda kullanılan takviyeler ile kırılma tokluğunda artış sağlanabilmektedir [37].

2.9.3. Polimer matrisli nanokompozitler

Polimer matris nanokompozitler, bir polimer matrisi içinde dağılmış nanoparçacıklara veya nano dolgu maddelerine sahip bir polimer veya kopolimerden oluşan nanokompozitler olarak tanımlanabilir. Polimer matrisine uygun şekilde nanopartiküllerin eklenmesi, nano ölçekli dolgu maddesinin doğası ve özellikleri gereği yüksek performanslı kompozitler elde etmek için çok etkilidir. Polimer nanokompozitlerin düşük maliyeti, hafifliği, üstün mekanik ve termal özellikleri çeşitli çevresel ve endüstriyel uygulamalardaki potansiyellerine daha fazla katkıda bulunmuştur [38].

2.10. Polimer Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri

Polimer nanokompozitlerin üretiminde eriyikten harmanlama, çözelti polimerizasyonu ve in-situ polimerizasyon gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.10.1. Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu yönteminde polimer önce uçucu bir çözücü içinde çözülür, ardından nanomalzemeler sonikasyon kullanılarak polimer çözeltisine dağıtılır. Daha sonra, çözücü buharlaştırılarak polimer nanokompozitler üretilir. Çözelti karıştırma yöntemi,

karmaşık bir tasarım veya çok sayıda kimyasal gerektirmeyen basit ve ekonomik bir yaklaşımdır. Ayrıca ek enerji gereksinimi yoktur ve kısa sürede yüksek miktarda polimer nanokompozitler üretilir [39].

2.10.2. Eriyikten harmanlama

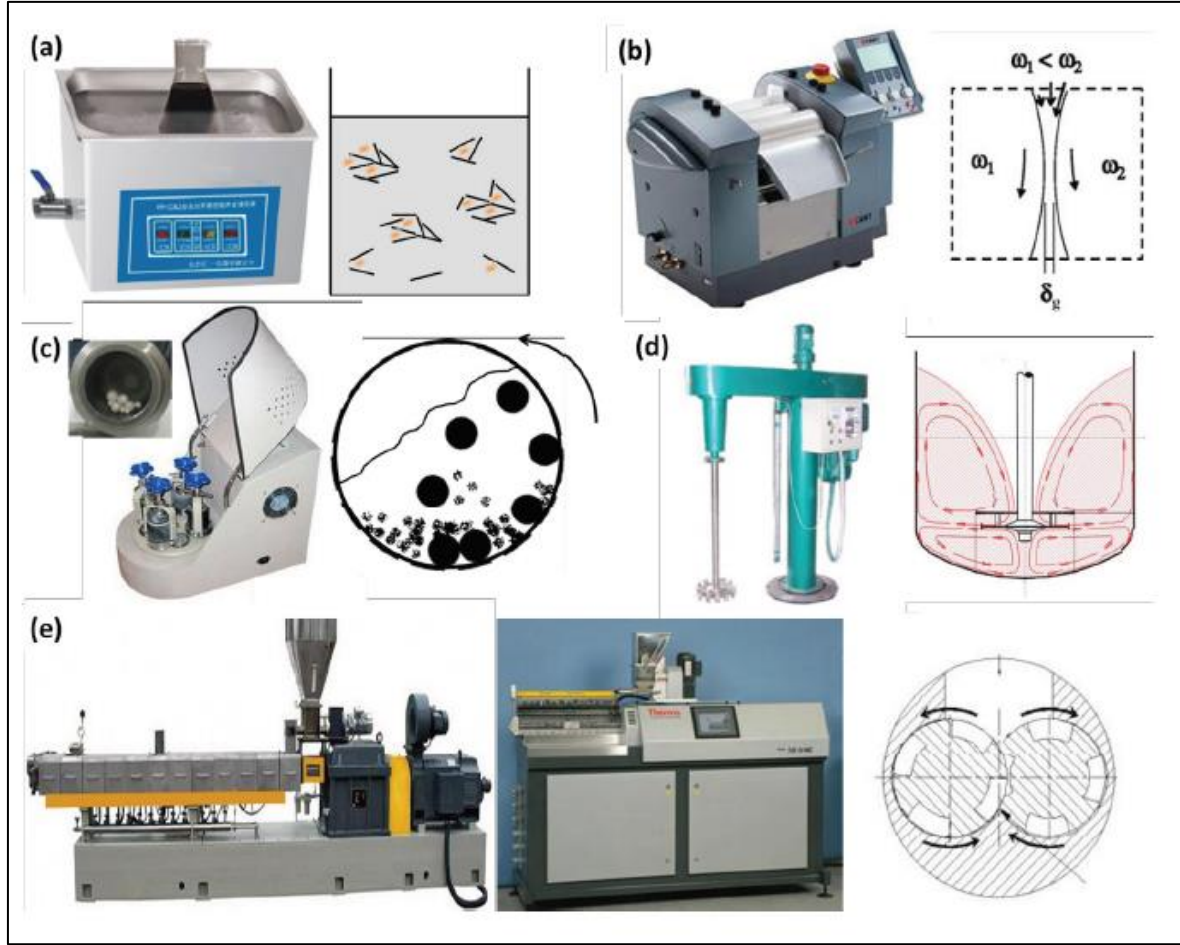
Eriyikten harmanlama yöntemi, polimerin eritilmesini ve ardından nanomalzemelerin damla damla eklenmesini içerir. Eriyikten harmanlama işlemini etkileyen faktörler arasında kullanılan polimerin türü, kullanılan nanoparçacıkların türü, işlemin sıcaklığı ve işlem süresi yer alır. Eriyik harmanlama yoluyla polimer nanokompozitler, karıştırıcılar veya ekstrüderler gibi sıradan birleştirme cihazları kullanılarak elde edilir. Diğer yöntemlere göre eriyikten harmanlamanın avantajı, bir çözücü kullanımını gerektirmemesidir [39].

2.10.3. In-situ polimerizasyon

In-situ polimerizasyon yöntemi üç adımı içerir. İlk adım, polimer varlığında nanomalzemenin sentezidir. İkinci adım, sentezlenen nanomalzeme varlığında monomerlerin polimerizasyonu yoluyla polimer nanokompozitin sentezidir. Üçüncü adım, hem polimerin hem de nanomalzemenin eşzamanlı sentezidir. Bu yöntemin en önemli avantajı, nanomalzemelerin polimer matrisi içinde daha iyi dağılmasını sağlamasıdır. In-situ polimerizasyon yöntemi kullanılarak farklı özelliklere sahip çeşitli polimer nanokompozit türleri üretilir. Üretilen malzemenin özellikleri, kullanılan nanoparçacık ve polimerin özelliklerine bağlıdır [39].

2.11. Nanomalzemeleri Polimer Matris İçerisine Dağıtmak İçin Mekanik Yöntemler

Nanomalzemeleri polimer matris içerisine dağıtmak için Şekil 2.11’de yer alan ultrasonikasyon, üçlü merdane sistemi, bilyalı öğütme, karıştırma, ekstrüzyon gibi yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.11. Nanomalzemelerin polimerlere dağıtılması için kullanılan mekanik yöntemler: (a) ultrasonikasyon, (b) üçlü merdane sistemi (c) bilyalı öğütme, (d) yüksek hızlı kesme mikseri ve (e) ekstrüder [40]

2.11.1. Ultrasonikasyon

Ultrasonikasyon, bir çözelti ve/veya polimer içindeki nano dolgu maddelerini dağıtmak için ultrason enerjisi uygulanmasıdır. Bu tekniğin prensibi, ultrason yayılırken içinden geçtiği ortamın moleküllerinde zayıflatılmış dalgaların indüklenmesine dayanır. Bu tür şok dalgaları, nanoparçacık demetlerinin veya aglomeraların dış kısmında bulunan bireysel nanoparçacıkların yığınlarından ayrılmasını sağlar (Şekil 2.11a). Bu yöntem, grafeni dağıtmak ve pul pul dökmek, su, aseton ve etanol gibi düşük viskoziteli çeşitli çözücülerde stabil süspansiyonlar elde etmek için etkili bir yöntemdir [40].

2.11.2. Üçlü merdane sistemi

İki veya üçlü merdane sistemi, viskoz malzemeleri karıştırmak, dağıtmak veya homojenleştirmek için merdaneler tarafından oluşturulan kesme kuvvetini kullanır. Örneğin, üçlü merdane sistemi, üç merdanenin farklı açısal hız oranında döndüğü üç bitişik silindirik merdaneden oluşur ($\omega_1 < \omega_2$, Şekil 2.11b). Birinci ve üçüncü merdaneler aynı yönde dönerken merkez merdane zıt yönde dönmektedir. Merdaneler arasındaki boşluk mesafesinin (δg) ve kıştırma kuvvetinin ayarlanması, nanoparçacık aglomeralarını parçalayabilen ve dolayısıyla yüksek oranda dağılmış polimer dispersiyonu oluşturabilen yüksek kesme gerilimi ile sonuçlanır [40].

2.11.3. Bilyalı öğütme

Bilyalı öğütme, boya ve seramikte kullanılmak üzere malzemeleri son derece ince toz haline getirmek için kullanılan tipik bir öğütme yöntemidir. Öğütme sırasında, polimer matrisinde nanoparçacık kümelerini nano ölçeğe (100 nm'nin altında) kadar küçük öğütebilen bir kap içindeki (Şekil 2.11c) küçük, sert toplar arasındaki çarpışma nedeniyle yerel olarak yüksek bir basınç üretilir. Genel olarak, bilyeli öğütme işlemi, polimer matrisinde iyi grafen dağılımı sağlayabilir, hatta grafen tabakalarını daha da pul pul dökebilir [40].

2.11.4. Karıştırma

Karıştırma, sıvı sistemlerde parçacıkları dağıtmak için yaygın bir tekniktir ve ayrıca bir polimer matrisinde nanomalzemeleri dağıtmak için de kullanılabilir. Pervanenin boyutu ve şekli, karıştırma hızı, dolgu maddelerinin polimer içindeki dağılım durumunu belirlemek için önemlidir (Şekil 2.10d) [40].

2.11.5. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, nanomalzemeleri termoplastik gibi katı polimerlere dağıtmak için sıklıkla kullanılır. Ekstrüder hunisindeki ikiz vidalar, vida hızı, sıcaklık ve zaman gibi çeşitli parametreleri ayarlayarak yüksek kesme akışı oluşturan yüksek hızda döner (Şekil 2.11e). Bu sayede nanomalzemelerin dağılmasını ve polimer matris ile karışmasını sağlar. Ekstrüzyon yöntemi, büyük ölçekli polimer kompozit ve yüksek performanslı polimer

nanokompozitlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu tekniğin bir dezavantajı, güçlü kesme kuvvetleri nedeniyle nanomalzemelerin burkulmasına veya ksalmasına neden olabilmesi ve böylece kompozitlerin düşük bir sızma eşığı ve yüksek iletkenliğı elde etmek için uygun olmayan en boy oranlarını düşürmesidir [40].

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu bölümde GNP, CNT, CNR ve CNF takviyeli epoksi nanokompozit üretimi kapsamında yapılan literatür araştırmasına yer verilmiştir.

3.1. GNP/CNT Takviyeli Epoksi Nanokompozit Çalışmaları

Matris malzemesine CNT ve GNP gibi nanomalzemelerin eklenmesi, matris malzemesinin tokluk, sertlik, mukavemet, termal kararlılık, termal ve elektrik iletkenlik gibi özelliklerinin iyileşmesini sağlamaktadır. Eklenen nanoyapıların türü, geometrisi, yüzey özellikleri, boyutları ve matris malzemesi içindeki dağılıma derecesi gibi parametreler, kompozitin nihai özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir [41].

Yapılan araştırmalar, karbon temelli nanomalzemeler kullanılarak gerçekleştirilen matris modifikasyonu ve elyaf yüzey işlemleri ile kompozit yapıdaki ILSS ve IFSS dayanımları başta olmak üzere diğer mekanik özelliklerinin de iyileştirildiğini ortaya koymuştur [42,43].

Rafiee ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [44], GNP, SWCNT ve MWCNT katkılı epoksi nanokompozitlerin mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. Tüm nanomalzemeler kütlece %0,1 katkılama oranında epoksi reçineye ilave edilmiştir. Sonuçlar, GNP'lerin karbon nanotüp katkı maddelerinden önemli ölçüde daha iyi performans gösterdiğini göstermiştir. Epoksi matrisine GNP'nin eklenmesi ile elde edilen nanokompozitin elastisite modülünde, katkısız epoksiye göre %31 artış gözlemlenmiştir. GNP katkılı nanokompozitin çekme mukavemetinde %40, MWCNT katkılı nanokompozitin ise bu özelliğinde %14 artış görülmüştür. GNP/epoksi nanokompozitin mod I kırılma tokluğu, katkısız epoksiye göre ~%53 artış sergilemiştir. MWCNT/epoksi nanokompozit için ise bu artış ~ %20'de sınırlı kalmıştır.

Shen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [45], çeşitli miktarlarda GNP'ler (kütlece %0, 0,25, 0,5, 1 ve 1,5) epoksi reçinesi içine ultrasonikasyon yöntemi ile dağıtılmış ve GNP/epoksi nanokompozitleri üretilmiştir. Çekme mukavemeti, eğilme mukavemeti ve eğilme modülü dahil olmak üzere nanokompozitin mekanik özellikleri araştırılmıştır. Numunenin kırılma yüzeyi, GNP'lerin kompozitlerdeki dağılımını belirlemek için taramalı

elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, GNP katkısının epoksi nanokompozitlerin nihai gerilme mukavemeti, eğilme mukavemeti ve eğilme modülünü iyileştirdiğini göstermiştir. Kütlece %0.25 eklenmiş GNP'ler ile üretilen nanokompozitin çekme mukavemeti, herhangi bir GNP eklenmemiş nanokompozit ile karşılaştırıldığında en iyi artışı (%20) göstermiştir. GNP eklenmiş nanokompozitin eğilme mukavemeti, GNP içeriği kütlece %0,25 olduğunda, %9 ile en yüksek artışı göstermiştir. GNP'leri içeren kompozitler için, gözeneklerin varlığı GNP'ler ve matris arasında düşük yapışma ve zayıf uyumluluk olduğunu gösterir ve bu da kompozitlerin gücünde hızlı bir düşüşe neden olur. GNP içeriği kütlece %0,5, 1 ve 1,5'e yükseldikçe bir düşüş gözlemlenmiştir çünkü GNP kümeleri aglomerasyonlara neden olmuştur. Ayrıca, deneysel sonuçlara dayanarak mevcut GNP'lerin karbon fiber takviyeli kompozit laminatlara eklenmesinin yorulma ömrünü artıracak ve dikkate değer bir güçlendirme etkisi sağlayacağını ortaya koymuştur.

Zhou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmanın amacı [46], MWCNT'lerin epoksi reçinenin termal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini göstermektir. MWCNT-epoksi nanokompoziti işlemek için bir ultrasonikatör kullanılmıştır. Kütlece %0,1, 0,2, 0,3 ve 0,4 katkılama oranlarında MWCNT kullanılmıştır. Termal ve mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla eğilme, TGA ve DMA testleri yapılmıştır. DMA çalışmaları, karbon nanotüp ilavesinin depolama modülünde %90'lık bir artış ve camsı geçiş sıcaklığında (T_g) 22°C'lik bir artış sağlayabileceğini ortaya koymuştur. Bununla birlikte, nanofazlı sistemlerin daha düşük çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle, TGA testinde kütlece %0,4 CNT/epoksi'de bozunma sıcaklığında 6°C'lik bir düşüş gözlemlenmiştir. Eğilme sonuçları, modülün daha yüksek CNT yükleme yüzdeleriyle arttığını ve kütlece %0,3 CNT katkısının maksimum mukavemet artışı gösterdiğini ortaya koymuştur.

Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [47], farklı GNP boyutlarının ve dağılımının GNP/epoksi nanokompozitin yapısı ile viskoelastik, mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ortalama çapı yaklaşık 5 μm ve 1 μm 'den küçük olan iki boyutta GNP kullanılmıştır. Kütlece %3 ve %5 GNP'ler epoksi reçine içerisine bir sonikasyon işlemi ve ardından üçlü merdane sistemi kullanılarak dağıtılmıştır. Mekanik özellik ölçümleri, daha büyük boyutlu GNP'nin (GNP-5), küçük boyutlu GNP'ye (GNP-C750) kıyasla kompozitlerin çekme ve eğilme modülünü önemli ölçüde iyileştirdiği görülmüştür. Ancak, GNP-5 ve epoksi matris arasındaki zayıf etkileşimler nedeniyle GNP-

5/epoksi kompozitlerinde mukavemette bir azalma kaydedilmiştir. Ek olarak, daha büyük GNP-5 nanoparçacıklarının, T_g ' yi (kütlece %5 yüklemde $3,4^{\circ}\text{C}$ artış) ve termal iletkenliği (kütlece %5 yüklemde %115 artış) artırmada daha etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Shirodkar ve arkadaşları yaptıkları deneysel çalışmada [48], çeşitli konsantrasyonlarda (kütlece %0,1 ve %0,5) ve CNT'lerin ve GNP'lerin 1:1 karışım oranında epoksi bazlı kompozitler için malzeme özelliklerinin iyileştirilmesini amaçlamışlardır. CNT-Epoksi ve GNP-Epoksi kütlece %0,1 ve %0,5 konsantrasyonlarında üretilmiştir. ASTM D5045 standardına göre yapılan test sonucuna göre güçlendirilmiş epoksilerde saf epoksiye göre önemli gelişmeler gözlenmiştir. %0,5 CNT-Epoksi numuneleri, sırasıyla kırılma tokluğu ve kırılma enerjisinde yaklaşık %118 ve %311 artışla en fazla iyileşmeyi göstermiştir. GNP-Epoksi ve CNT/GNP-Epoksi numuneleri de saf epoksiye göre önemli iyileştirmeler göstermiştir, ancak iyileştirmeler genel olarak CNT-Epoksi numunelerinkinden daha zayıftır. Kırılma yüzeyleri, taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir. GNP-Epoksi numunelerinde artan yüzey pürüzlülüğü gözlemlenmiştir. CNT/GNP-Epoksi numunelerindeki CNT'ler ve GNP'ler arasındaki zayıf etkileşimi anlamak için, mevcut çalışmada kullanılan CNT:GNP oranı ve parçacık boyutları nedeniyle olabilecek başka bir araştırmaya ihtiyaç olduğu tespit edilmiştir.

Ayatollahi ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmada [49], MWCNT en-boy oranının epoksi/MWCNT nanokompozitlerin mekanik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada 4 farklı en-boy oranına sahip MWCNT kullanılmıştır. Uygun takviye miktarını belirlemek için, bir sonikasyon yöntemi kullanılarak kütlece %0,1, 0,5 ve %1 olmak üzere farklı MWCNT içeriklerinde test numuneleri hazırlanmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlara ve MWCNT dağılımının durumuna dayanarak, en boy oranının etkisini incelemek için dolgu içeriği kütlece %0,5 MWNT seçilmiştir. MWNT'lerin en-boy oranının artmasıyla hem esneklik modülünün hem de çekme mukavemetinin arttığı gözlemlenmiştir. Maksimum en-boy oranına sahip MWCNT ile güçlendirilmiş nanokompozit için kırılma tokluğundaki maksimum artış (%32) elde edilmiştir. Ayrıca, en-boy oranı arttıkça elektriksel iletkenliğinde arttığı görülmüştür.

Montazeri ve arkadaşları yaptıkları çalışma ile [50] kütlece %0,1, 0,5, 1 ve 2 katkılama oranlarındaki MWCNT'lerin epoksi nanokompozitlerin viskoelastik ve mekanik özelliklerine etkisini incelemiştir. Sonuçlar, kütlece %2 MWCNT için gerilme

mukavemeti ve modülünün sırasıyla %17 ve %23 arttığını göstermektedir. Saf ve diğer nanokompozitlerle karşılaştırıldığında, epoksi reçinesine kütlece %0,5 MWCNT yüklemesi viskoelastik özelliklerde en yüksek iyileşmeyi sağlamıştır. Saf epoksi ile karşılaştırıldığında, DMA sonuçları, oda sıcaklığında kütlece %0,5 MWCNT/epoksi'de depolama modülünde %46'lık bir gelişme göstermiştir. Bununla birlikte, nanokompozitlerdeki daha düşük çapraz bağ yoğunlukları nedeniyle, yüksek MWCNT içeriği ile camsı geçiş sıcaklığı düşmüştür.

3.2. CNF Takviyeli Epoksi Nanokompozit Çalışmaları

CNF'ler, üstün mukavemet, yüksek sertlik ve elektriksel/termal özelliklerden dolayı polimer nanokompozitlerin üretimi için nano ölçekli takviye ajanları olarak kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. CNF'lerin iyi dağılımı, nanokompozitlerin hem mukavemetinde hem de modülünde bir artışa yol açmaktadır.

Zhou ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırma [51], CNF/epoksi nanokompozitlerin modülünün, artan CNF içeriği ile sürekli olarak arttığını, ancak CNF içeriğinin kütlece %2'nin ötesinde artmasıyla gerilme mukavemetinin azaldığını göstermiştir. DMA çalışmaları, kütlece %3 CNF'lerle, oda sıcaklığında depolama modülünde %65'lik bir artış ve 6°C'lik bir artış olduğunu ortaya koymuştur.

Pervin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma ile [52] CNF ilavesinin epoksinin termal ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Kütlece %1, %2, %4 katkılama oranlarında CNF kullanılmıştır. CNF'leri epoksi reçine içerisine dağıtmak için ultrasonikasyon yöntemi kullanılmıştır. Mekanik performansı değerlendirmek için eğilme testi yapılmıştır. Termal performansları değerlendirmek için ise TGA ve DMA testi yapılmıştır. Malzemenin kırılma davranışını ve mekanizmasını araştırmak için mikroskobik yaklaşımlar kullanılmıştır. DMA sonuçları, %4 CNF ilavesi ile depolama modülünde %70 iyileşme ve Tg'de 7°C artış sergilemiştir. TGA sonuçları, lif içeriğinin bozunma sıcaklığı üzerinde etkisi olmadığını göstermiştir. Eğilme modülü ve mukavemet, artan lif miktarı ile istikrarlı bir şekilde artmıştır. Kütlece %4 CNF ilavesiyle modülde %27 ve mukavemette %17 iyileşme gözlemlenmiştir.

Mevcut literatürde, GNP, CNT ve CNF takviyeli epoksi nanokompozit üretimine yönelik pek çok çalışma bulunmaktadır. Ancak, CNR takviyeli epoksi nanokompozit üretimi ile

ilgili bir çalışma bulunmamaktadır. Dolayısıyla yapılan çalışma literatüre yenilik katacaktır. Ayrıca, kullanılan üçlü merdane sistemi de literatürde oldukça yeni bir yöntemdir.

Çalışmada nanoplaka, nanoşerit ve nanofiber geometrilerine sahip nanomalzemeler kullanılmıştır. Dolayısıyla farklı geometrilerde kullanılan nanomalzeme çeşitliliği ve kıyaslanması da çalışmanın özgün değerini oluşturmaktadır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, yapılan deneysel çalışmalar detaylı olarak sunulmuştur. İlk olarak kullanılan malzemeler ve cihazlar tanıtılmıştır. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar iki alt başlık altında toplanmış olup, bunlardan birincisi reçine ve nanomalzemenin karıştırılması ikincisi ise nanokompozit malzemenin üretilmesidir. Son olarak üretilen nanokompozit malzemenin karakterizasyon çalışmalarından bahsedilmiştir.

4.1. Malzemeler ve Cihazlar

4.1.1. Malzemeler

Matris sistemi

Deneysel çalışmalarda matris malzemesi olarak havacılık endüstrisinde en çok tercih edilen ve viskozitesi oldukça düşük olan Araldite LY5052 epoksi reçine ve Aradur HY5052 sertleştirici (ing: hardener) kullanılmıştır. Söz konusu reçine ve sertleştirici Huntsman firmasından temin edilmiştir. Reçinenin özelliklerine Çizelge 4.1’de yer verilmiştir.

Çizelge 4.1. Araldite LY5052 Epoksi Reçine Özellikleri

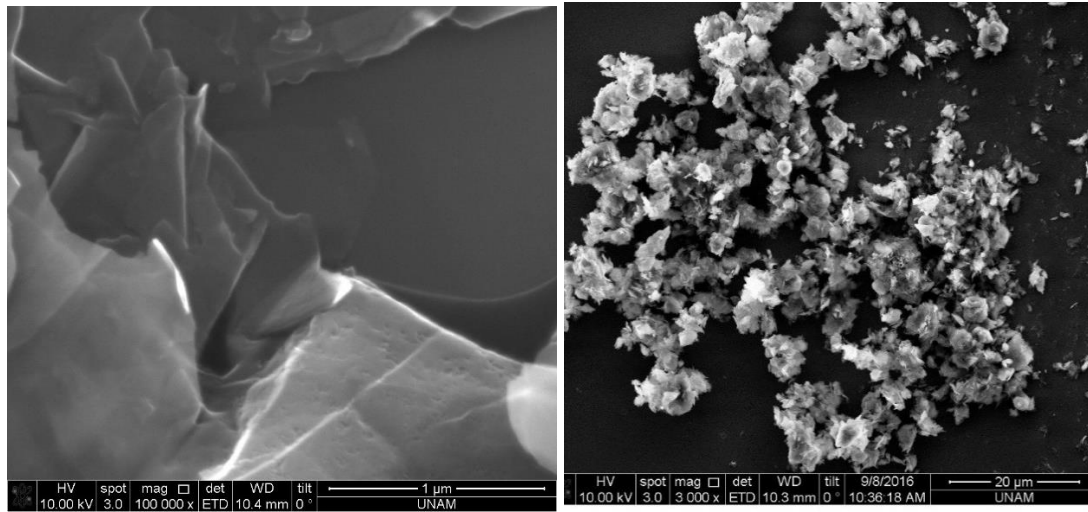
Karakteristik Özellikleri	Değer	Birim
Görünüş	Temiz Sıvı	
Renk (Gardner, ISO 4630)	≤ 2	
Viskozite (ISO 12058-1)	1000 - 1500 (25 °C)	[mPa × s]]
Yoğunluk (ISO 1675)	1,17 (25 °C)	[g/cm ³]
Alevlenme noktası (ISO 2719)	≥ 140	[°C]

Takviye elemanı sistemi

Takviye malzemesi olarak GNP, CNR ve CNF nanomalzemeleri kullanılmıştır. Kullanılan nanomalzemelerin tümü Nanografi firmasından temin edilmiş olup teknik özellikleri Çizelge 4.2’de sunulmuştur. Nanomalzemelere ait görüntüler ise sırasıyla Resim 4.1, Resim 4.2 ve Resim 4.3’te yer almaktadır.

Çizelge 4.2. Nanomalzemelerin teknik özellikleri

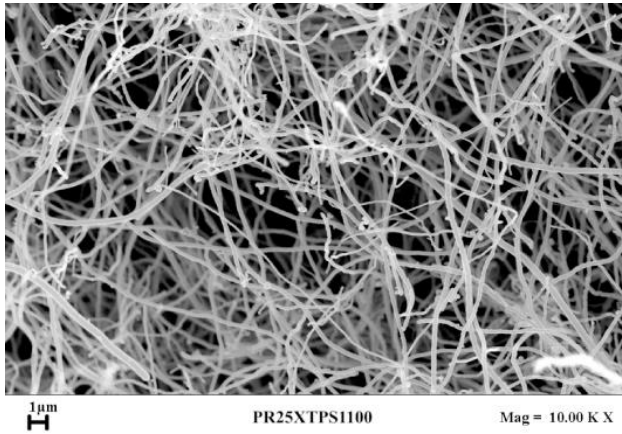
Nanomalzeme	Teknik Özellikleri
GNP	Saflık: %99,9 Kalınlık: 3 nm Çap: 1,5 μm Spesifik Yüzey Alanı: 800 m^2/g Renk: Siyah
CNR	Saflık: > 95 wt% Dış Çapı: 20-30 nm İç Çapı: 5-10 nm Uzunluk: 10-30 μm Spesifik Yüzey Alanı: 110 m^2/g Renk: Siyah
CNF	Saflık: > 96 wt% Dış Çapı: 190-590 nm Uzunluk: 5,0-55,0 μm Spesifik Yüzey Alanı: 20 m^2/g Renk: Siyah



Resim 4.1. GNP TEM görüntüleri [53]



Resim 4.2. CNR SEM görüntüsü [53]



Resim 4.3. CNF SEM görüntüsü [53]

Kalıp ayırıcı

Kalıp ayırıcılar kalıp yüzeylerine sürülerek, numunelerin kalıptan kolayca ayrılmasını sağlar. Çalışmada kalıp ayırıcı olarak Huntsman firmasından temin edilen havacılık sertifikalı RenLease QZ 5111 kullanılmıştır.

4.1.2. Cihazlar

Deneysel çalışmalarda ve karakterizasyon aşamasında kullanılan cihazlar ve markaları Çizelge 4.3'te sunulmuştur. Karakterizasyon çalışmaları ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.3. Kullanılan cihazlar ve markaları

Cihazlar	Marka ve Model
Deney Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	
• Üçlü Merdane Sistemi (ing: Three Roll Mill)	Torrey Hills / TM65
• Vakumlu etüv	Alti Dynamics
Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	
• Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FTIR)	Perkin Elmer 400
• Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	Perkin Elmer DSC8000
• Termogravimetrik Analiz (TGA)	Perkin Elmer Pyris 1
• Üç Nokta Eğme Testi	Shimadzu Autograph AG-IS Universal Testing Machine
• Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	QUANTA 400F Philips FEI

4.2. Hesaplamalar

4.2.1. Reçine hesabı

Araldite LY5052 epoksi reçine ve Aradur HY5052 sertleştirici kütlece 100:38 oranında karıştırılmaktadır. Bu orana göre 100 gram reçineye 38 gram sertleştirici ilave edilmelidir. Deneyisel çalışmalarda 200 gram epoksi reçine kullanılmış olup yukarıda verilen orana göre 76 gram sertleştirici karışımlara ilave edilmiştir.

4.2.2. Nanomalzeme hesabı

Nanokompozit üretiminde kullanılan nanomalzemelerin miktarı, matrisin (reçine + sertleştirici) yüzdesi olarak hesaplanmıştır.

Örnek hesaplama:

100 0,05 nanomalzeme
 276 g matris X
 X = 0,138 g nanomalzeme

Çizelge 4.4'te nanokompozit üretiminde kullanılan nanomalzemelerin miktarları ve kodlamaları verilmiştir.

Çizelge 4.4. İlave edilen nanomalzeme miktarları ve kodlamaları

Numunelerin kodlaması	Kütlece oran (%)	İlave edilen nanomalzeme miktarı (g)
Katkısız	0	-
GNP0.05	0,05	0,138
GNP0.1	0,1	0,276
GNP0.2	0,2	0,552
GNP0.5	0,5	1,38
CNR0.05	0,05	0,138
CNR0.1	0,1	0,276
CNR0.2	0,2	0,552
CNR0.5	0,5	1,38
CNF0.05	0,05	0,138
CNF0.1	0,1	0,276
CNF0.2	0,2	0,552

4.3. Deneylerin Yapılışı

4.3.1. Reçine ve nanomalzemelerin karıştırılması

Deneyssel çalışmalarda nanomalzemelerin reçine içerisine homojen olarak dağılımını sağlamak amacıyla Resim 4.4'te yer alan üçlü merdane sistemi kullanılmıştır.



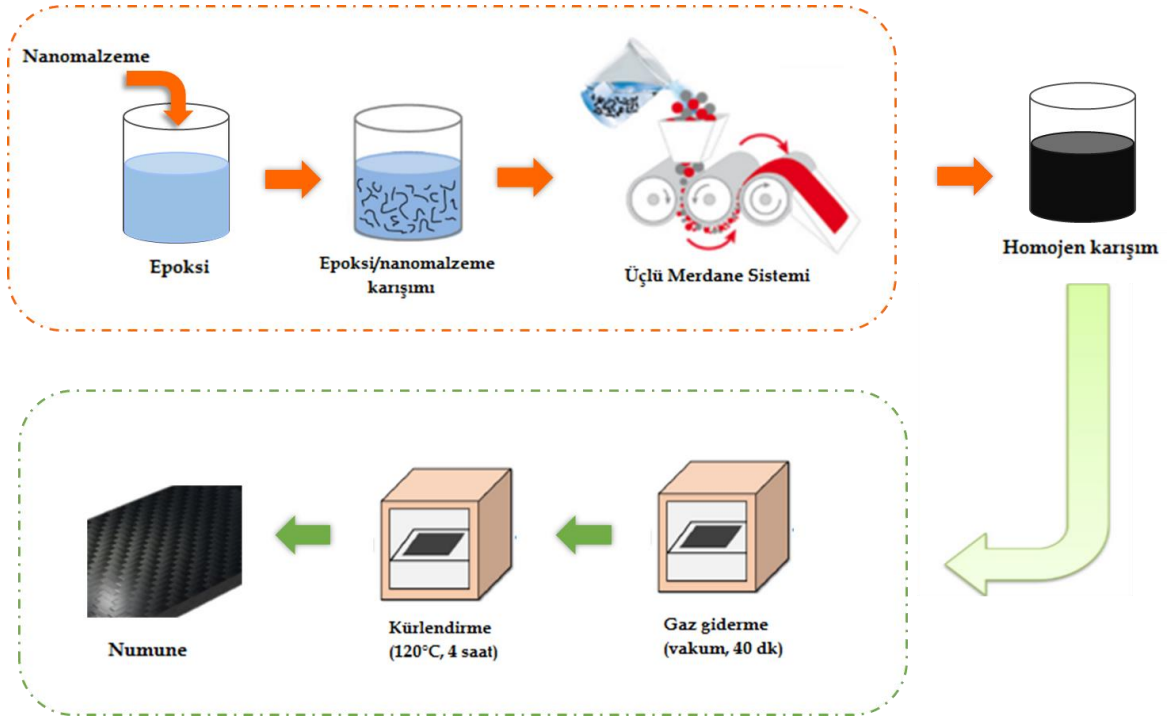
Resim 4.4. Üçlü merdane sistemi

Kütlece %0,05, %0,1, %0,2, %0,5 katkılama oranları ile GNP ve CNR, 200 g epoksi reçine içerisine karıştırılmıştır. CNF'nin reçinenin vizkozitesini önemli ölçüde artırdığı görülmüş ve bu nedenle kütlece %0,05, %0,1, %0,2 katkılama oranlarında kullanılmıştır.

Elde edilen reçine ve nanomalzeme karışımı üçlü merdane sistemi kullanılarak karıştırılmıştır. Beş çevrim kullanıldığında ayarlanabilir dönme hızı ve merdaneler arası boşluk sayesinde oluşan yüksek kesme gerilimi ile homojen sonuçlar elde edilmiştir.

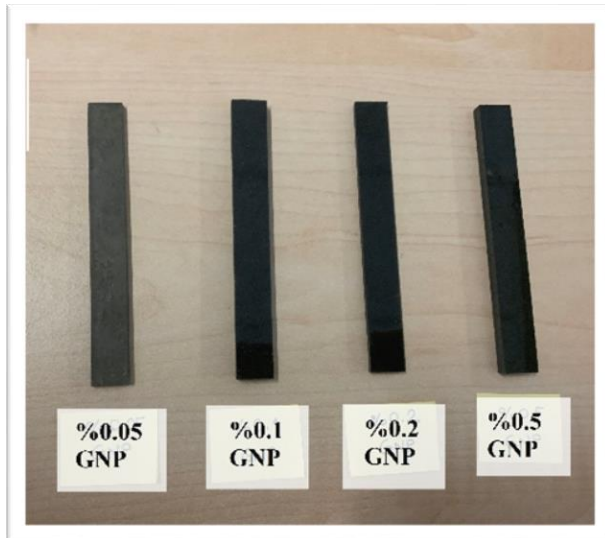
4.3.2. Nanokompozit üretimi

200 g epoksi reçine için 76 g sertleştirici reçine-nanomalzeme karışımlarına ilave edilmiştir. Metal kalıplara kalıp ayırıcı sürülmüş ve homojen karışım bu kalıba dökülmüştür. Gaz gideriminin yapılması amacıyla karışım öncelikle 40 dakika boyunca oda sıcaklığında vakuma alınmıştır. Daha sonra 120°C'de 4 saat kürlendirilerek numuneler üretilmiştir. Deneysel çalışmaların şematik gösterimi Şekil 4.1' de yer almaktadır.

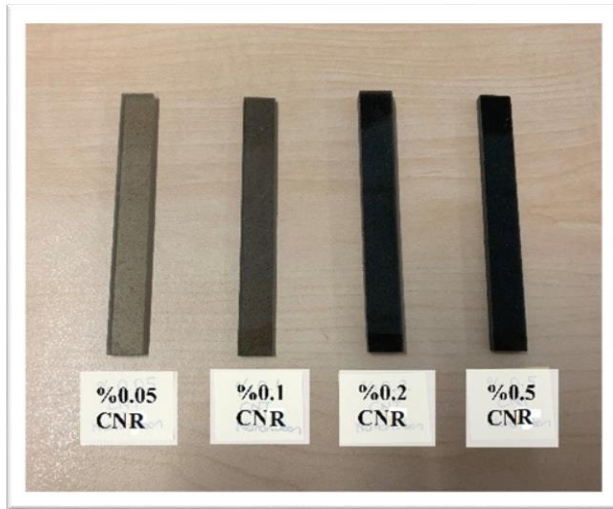


Şekil 4.1. Deneysel çalışmaların şematik gösterimi

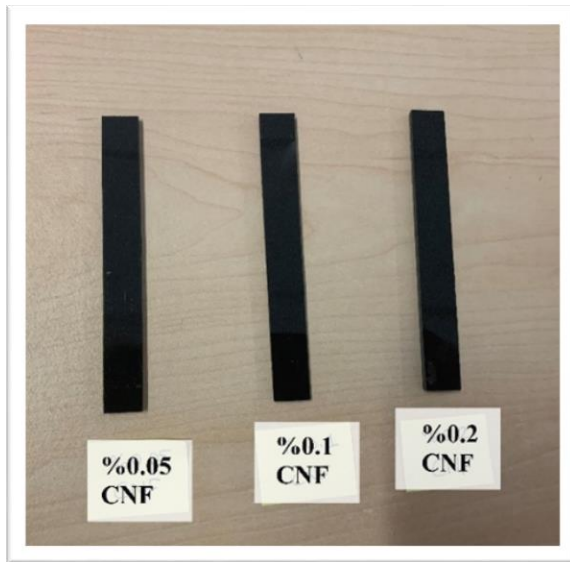
Üretilen numuneler karakterizasyon çalışmaları için $10 \times 80 \text{ mm}^2$ ölçülerinde su jeti ile kesilmiştir. Kesilen numunelere ait görüntüler sırasıyla Resim 4.5, Resim 4.6 ve Resim 4.7’ de yer almaktadır.



Resim 4.5. GNP katkılı numuneler



Resim 4.6. CNR katkılı numuneler



Resim 4.7. CNF katkılı numuneler

4.4. Karakterizasyon Çalışmaları

4.4.1. Üç nokta eğme testi

Malzemenin mukavemeti hakkında tasarım bilgilerini belirlemek ve malzemenin eğilmeye karşı mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla numunelere Üç Nokta Eğme Testi yapılmıştır.

Testler ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan Shimadzu Autograph AG-IS Universal marka test cihazında ASTM-D790 standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Span uzunluğu 16 mm olup test hızı 1 mm/dk'dır. Su jeti kullanılarak nanokompozitlerden kesilen test numunelerinin boyu ve eni sırasıyla 80 mm ve 10 mm olarak belirlenmiştir. Eğilme mukavemeti, her bir deney setleri için yedi adet örnek kullanılarak ölçülmüştür.

Test cihazından alınan verilere göre eğme mukavemeti Eş. 4.1' de yer alan formüle göre hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{3 \times P \times L}{2 \times b \times h^2} \quad (4.1)$$

σ = Eğme mukavemeti, MPa

P = Test sırasında gözlemlenen maksimum yük, N

L = Span uzunluğu, mm

b = Ölçülen numune genişliği, mm

h = Ölçülen numune kalınlığı, mm

4.4.2. SEM analizi

Üç nokta eğme deneyi sonrası numunelerin kırılma bölgesindeki kesitlerin morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir. ODTÜ Merkez Laboratuvarında bulunan QUANTA 400F Philips FEI marka SEM cihazı kullanılmıştır. Kullanılan SEM cihazı Resim 4.8'de yer almaktadır.



Resim 4.8. SEM Cihazı

4.4.3. FTIR analizi

Malzeme yapısında bulunan fonksiyonel kimyasal bağlar ODTÜ Merkez Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer 400 marka FTIR cihazı kullanılarak incelenmiştir. Cihazın inceleme yüzeyine numune yerleştirilmiş ve spektrumlar 16 taramada 4 cm^{-1} çözünürlükte $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ arasında değişen bir dalga boyunda toplanmıştır. Analizde kullanılan FTIR cihazı Resim 4.9’ da yer almaktadır.



Resim 4.9. FTIR cihazı

4.4.4. DSC analizi

ODTÜ Merkez Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer marka DSC cihazı ile 11 adet numunenin Tg belirlenmiştir. Analizler, -50°C - 350°C sıcaklık aralığında, $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında ve N_2 atmosferinde yapılmıştır. Analizde kullanılan DSC cihazı Resim 4.10’ da yer almaktadır.



Resim 4.10. DSC cihazı

4.4.5. TGA analizi

ODTÜ Merkez Laboratuvarında bulunan Resim 4.7'deki Perkin Elmer Pyris 1 marka TGA cihazı ile 11 adet numunenin termal bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. Analizler, 25°C-700°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızında ve N₂ atmosferinde yapılmıştır. Analizde kullanılan TGA cihazı Resim 4.11' de yer almaktadır.

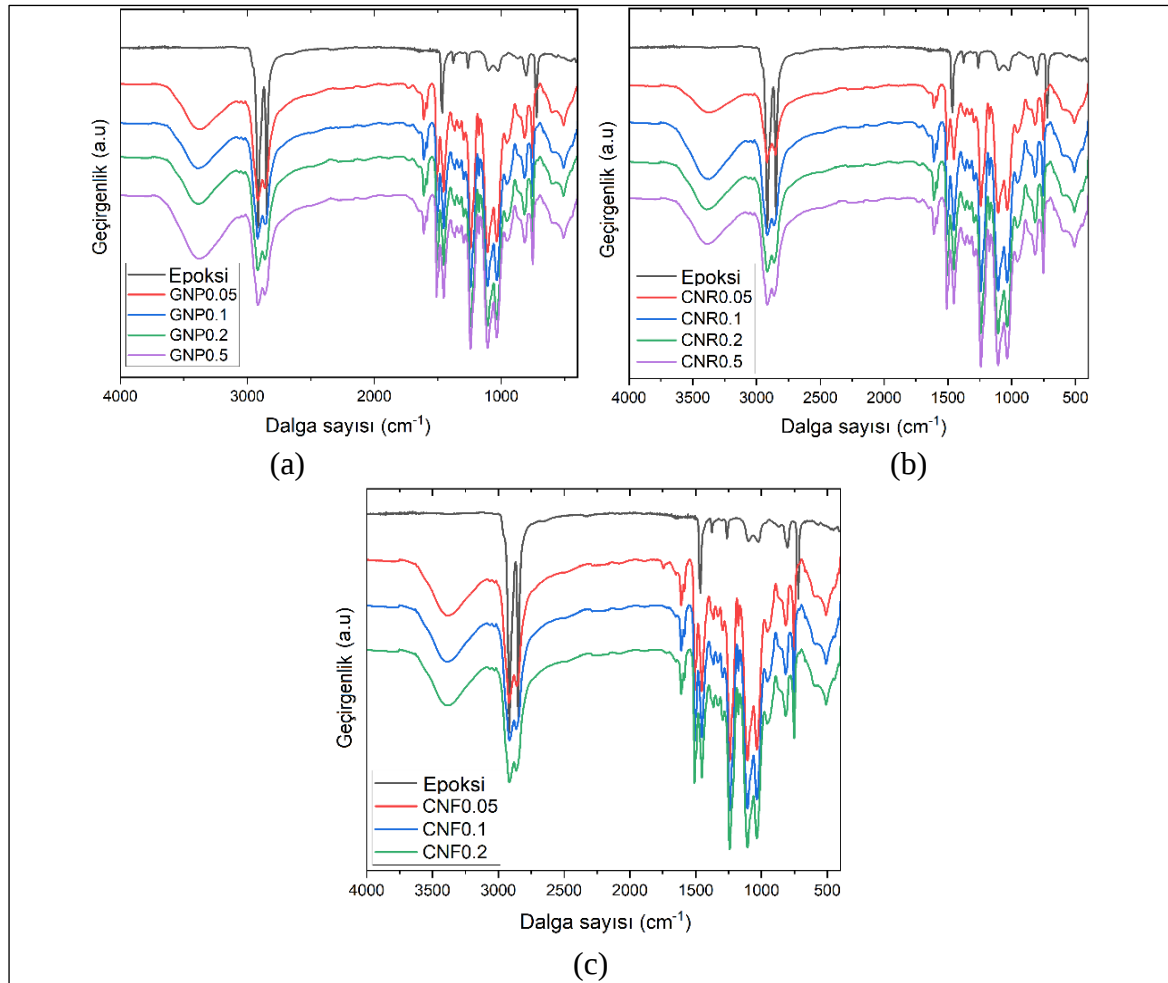


Resim 4.11. TGA cihazı

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. FTIR Analizi Sonuçları

Numunelerin FTIR analiz sonuçları Şekil 5.1’de sunulmuştur. Epoksi reçine için FTIR spektrumu incelendiğinde, simetrik ve asimetrik C-H bağları 2848 ve 2916 cm^{-1} dalga sayılarında görülmektedir. Epoksi grubu 804 ve 1263 cm^{-1} ’de, -OH bağı 1440 cm^{-1} ’de meydana gelmiştir. 1031 , 1103 ve 1263 cm^{-1} ’de C–O bağları ve yaklaşık 955 cm^{-1} ’de C=C bağı görülmektedir. Bu pikler epoksi reçinenin karakteristik pikleridir. GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozit numunelerde, 1585 ve 1610 cm^{-1} dalga sayılarında C=C ve $3369\text{-}3392\text{ cm}^{-1}$ arasında -OH bağlarına ait nanomalzeme katkısından kaynaklı ek pikler gözlemlenmiştir.



Şekil 5.1. Nanokompozit numunelerin FTIR sonuçları (a) GNP katkılı epoksi, (b) CNR katkılı epoksi, (c) CNF katkılı epoksi.

Genel olarak sonuçlar incelendiğinde, katkısız epoksi reçine ile GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozit numunelerin piklerinin benzer olduğu ve üst üste çakıştığı görülmüştür.

5.2. Üç Nokta Eğme Testi Sonuçları

Üç nokta eğme deneyi ile GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozitlerin eğme mukavemetleri incelenmiştir. Test cihazından alınan verilere göre numunelerin eğme mukavemeti Eş. 4.1' de yer alan formüle göre hesaplanmıştır. Çizelge 5.1' de deney sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 5.1. Üç nokta eğme testinden elde edilen sonuçlar

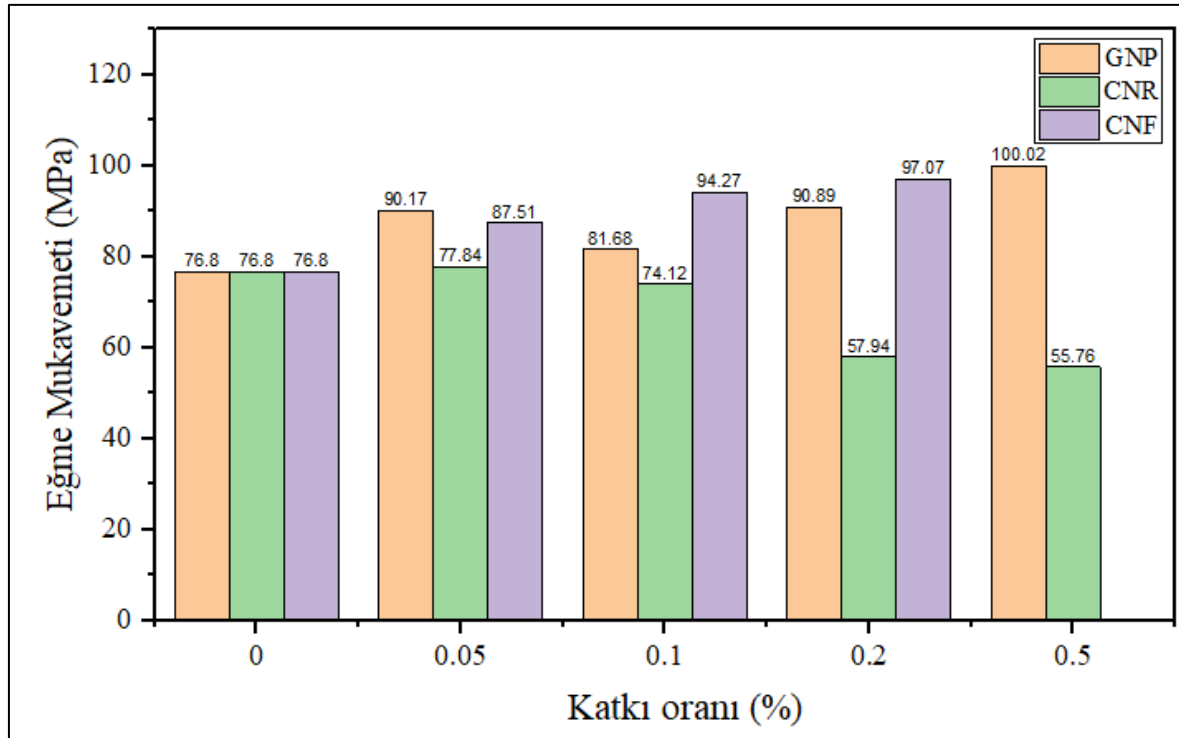
Numune	Eğme mukavemeti [MPa]
Katkısız	76,80 ± 13,7
GNP0.05	90,17 ± 4,4
GNP0.1	81,68 ± 13,0
GNP0.2	90,89 ± 15,1
GNP0.5	100,02 ± 5,7
CNR0.05	77,84 ± 12,3
CNR0.1	74,12 ± 9,5
CNR0.2	57,94 ± 8,3
CNR0.5	55,76 ± 15,0
CNF0.05	87,51 ± 11,0
CNF0.1	94,27 ± 13,4
CNF0.2	97,07 ± 7,4

Çizelge 5.2' de eğme deneyleri sonucunda nanopartikül katkısının mekanik özelliklere yüzde olarak etkisi tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 5.2. Eğme mukavemetine nanoparçacık etkisi

Numune	Eğme mukavemeti değişimi (%)
Katkısız	-
GNP0.05	17,40
GNP0.1	6,35
GNP0.2	18,35
GNP0.5	30,23
CNR0.05	1,35
CNR0.1	-3,49
CNR0.2	-24,55
CNR0.5	-27,40
CNF0.05	13,94
CNF0.1	22,75
CNF0.2	26,39

Şekil 5.2’de katkısız ve nanopartikül katkılı numunelerin üç nokta deneyi eğme mukavemetleri grafik şeklinde gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Numunelerin eğme mukavemeti grafiği

Deney sonuçları incelendiğinde, en yüksek eğme mukavemeti GNP0.5 numunesinde görülmüştür. Bu numunede eğme mukavemeti değeri katkısız numuneye göre %30,23 artmıştır. En düşük değer ise GNP0.1 numunesinde görülmüştür. Bu numunede eğme mukavemetinin değeri katkısız numuneye göre sadece %6,35 artmıştır. Katkı oranı %0,05 ve %0,02 olduğunda eğme mukavemetinde katkısız numuneye kıyasla sırasıyla %17,40 ve %18,35 artış olmuştur. Arada kalan %0,1 katkı oranında artışta bir düşüş görülmesinin sapmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. Genel olarak sonuçlar, GNP ilavesinin reçinenin eğme mukavemetini artırdığını ortaya koymuştur.

CNR ilavesinin eğme mukavemetine etkisi incelendiğinde, CNR 0.05 numunesinin eğme mukavemeti değerini katkısız numuneye göre sadece %1,35 artırdığı görülmüştür. CNR miktarı artarken, muhtemelen aglomerasyon etkileri ve polimer zincirleri arasındaki bağlanmanın kısıtlanması nedeniyle eğilme mukavemeti değeri azalmıştır. Çünkü nanoşeritler belirli kritik uzunlukta zincirlerin uzamasını azaltabilmektedir [54,55]. Nanoşeritlerin zayıf dağılımı, kırılma yüzeylerinden alınan Resim 5.1'deki SEM görüntüleri ile de doğrulanmıştır.

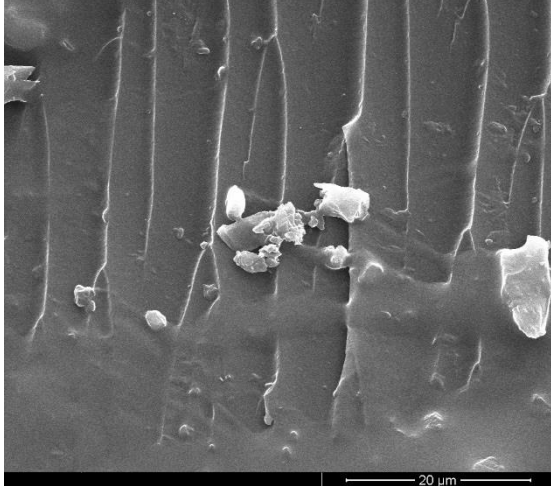
Son olarak CNF ilavesinin eğme mukavemetine etkisi incelendiğinde, CNF miktarı arttıkça eğme mukavemeti değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek artış CNF0.2 numunesinde görülmüştür. Bu numunede eğme mukavemetinin değeri katkısız numuneye göre %26,39 artmıştır.

Genel olarak sonuçlar incelendiğinde, GNP ve CNF katkılarının reçinenin eğme mukavemetinde olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. %0,5 GNP ve %0,2 CNF katkısı ile eğme mukavemeti değerinde yaklaşık %30'lara kadar artış sağlanabilmektedir. Bu artış, reçine ile GNP0.5 ve CNF0.2 numunelerinin homojen olarak karışıp iyi bir dağılım sağlandığını göstermektedir. Bu iyi dağılım kırılma yüzeylerinden alınan Resim 5.2 ve Resim 5.3'te yer alan SEM görüntüleri ile de doğrulanmıştır.

5.3. SEM Analizi Sonuçları

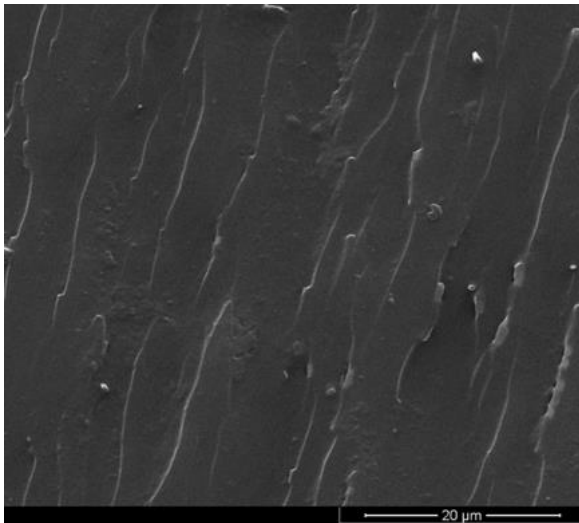
Üç nokta eğme deneyi sonrası numunelerin kırılma bölgesindeki kesitlerin morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir. CNR katkılı numunelerin görüntüleri incelendiğinde, Resim 5.1' de görüldüğü gibi CNR dağılımı iyi olmadığı için topaklanmalar oluşmuştur. Bu

nedenle ilave edilen CNR miktarı arttıkça eğme mukavemeti değeri düşmüştür. Polimer matris ve nanomalzemeler ile nanokompozit üretimi sürecinde oluşan bağların zayıf olması, dağılımın homojen olmaması ve yüzeylerinde oluşan bozulmalar mekanik özelliklerin azalmasına neden olmaktadır [56].

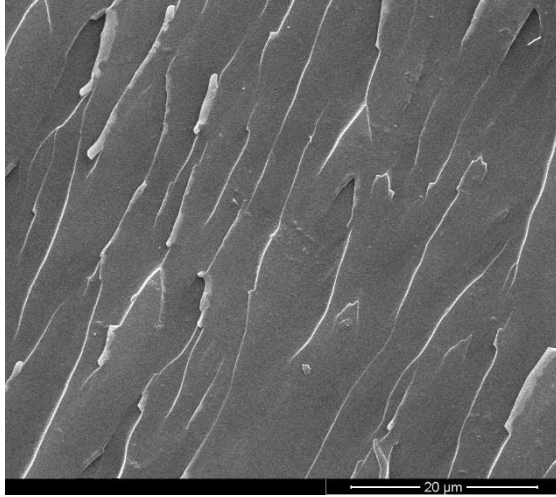


Resim 5.1. CNR0.5 numunesine ait SEM görüntüsü

GNP ve CNF katkılı numunelerin görüntüleri incelendiğinde ise sırasıyla Resim 5.2 ve Resim 5.3'te görüldüğü gibi reçine ile etkileşimin daha iyi olduğu ve topaklanmaların çok az olduğu görülmüştür. Bu nedenle 5.2 başlığında sunulduğu gibi GNP ve CNF katkılı numunelerin eğme mukavemetleri CNR katkısına oranla daha yüksek çıkmıştır.



Resim 5.2. GNP0.1 numunesine ait SEM görüntüsü



Resim 5.3. CNF0.1 numunesine ait SEM görüntüsü

5.4. Termal Analiz Sonuçları

GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozitlerin (T_g) değerleri EK-1’ de yer alan DSC eğrileri ile belirlenmiştir. Katkısız reçine ve diğer numunelerin camsı geçiş sıcaklıklarına Çizelge 5.3’te yer verilmiştir.

Çizelge 5.3. Numunelerin T_g değerleri

Numune	T_g (°C)
Katkısız	127,50
GNP0.05	106,65
GNP0.1	114,66
GNP0.2	116,36
GNP0.5	100,33
CNR0.05	110,65
CNR0.1	117,60
CNR0.2	127,14
CNR0.5	110,53
CNF0.05	112,50
CNF0.1	114,81
CNF0.2	115,31

Sonuçlar incelendiğinde, GNP ilavesinin reçinenin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü gözlemlenmiştir. En düşük T_g değeri (100,33°C) GNP0.5 numunesinde görülmüştür. CNR ilavesi ile de reçinenin camsı geçiş sıcaklığı düşmüştür. En düşük T_g değeri (~110°C) CNR0.05 ve CNR0.5 numunelerinde görülmüştür. Benzer şekilde CNF ilavesi de reçinenin

camsı geçiş sıcaklığını düşürmüş olup en düşük Tg değeri (112,50°C) CNF0.05 numunesi ile elde edilmiştir.

Genel olarak sonuçlar incelendiğinde, nanopartiküllerin eklenmesi matrisin polimer zincirlerinin hareketliliğini artırmış ve saf reçine ile karşılaştırıldığında tüm numunelerin camsı geçiş sıcaklığının azalmasına neden olmuştur. Bello ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da [57], karbon nanotüp ve grafen nanoplakalar eklendikten sonra reçinenin Tg değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Epoksi/nanokompozitlerin çapraz bağ yoğunluğunun azalarak serbest hacmin artması Tg değerlerinin azalması ile ilişkilendirilmiştir.

TGA analizi ile numunelerin termal stabilitelerinde oluşan değişimler incelenmiştir. Analiz sonuçları EK-2’ de yer almaktadır. Nanokompozitlerin %5 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları (Td₅), maksimum bozunma sıcaklıkları (Td_{max}) ve 700°C’ deki yüzdelik olarak kül miktarları Çizelge 5.4’te sunulmuştur.

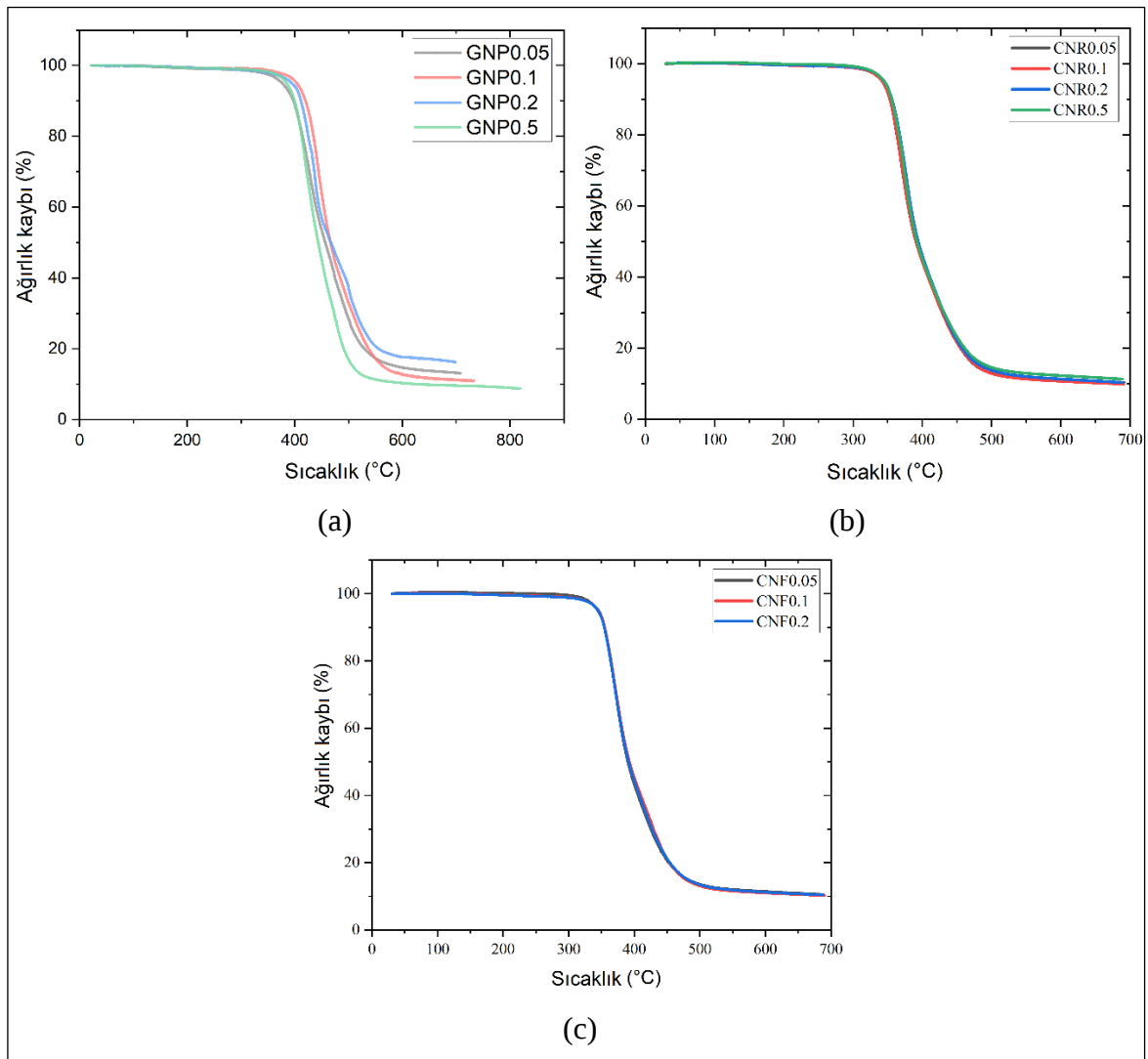
Çizelge 5.4. TGA analiz sonuçları

Numune	Td ₅ (°C)	Td _{max} (°C)	Kül miktarı (%)
Katkısız	328,00	370,30	12,730
GNP0.05	376,46	428,03	13,152
GNP0.1	403,68	442,94	11,025
GNP0.2	394,22	437,90	16,308
GNP0.5	384,86	418,36	8,851
CNR0.05	343,89	369,15	10,370
CNR0.1	342,16	382,26	9,889
CNR0.2	345,33	377,35	10,333
CNR0.5	344,88	373,60	11,355
CNF0.05	344,17	370,83	10,577
CNF0.1	345,66	369,68	10,229
CNF0.2	345,23	371,43	10,420

Çizelge 5.4’te yer alan sonuçlar, özellikle GNP ilavesinin yanı sıra CNR ilavesinin de bozunma sıcaklığını arttırdığını göstermektedir. Bozunma sıcaklığında gözlemlenen artış, nanokompozitin termal direncinin arttığını göstermektedir. Bu nanomalzemelerin yüksek yüzey alanı nedeniyle, takviye malzemesi ve epoksi arasında arayüzey etkileşimleri artmıştır. Buna uygun olarak, bu nanokompozitlerin termal stabilitesinde artış gözlemlenir. CNF ilavesi ile reçinenin bozunma sıcaklığında hemen hemen hiçbir değişim olmamıştır.

Pervin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da [52] TGA sonuçları CNF içeriğinin bozunma sıcaklığı üzerinde etkisi olmadığını göstermiştir.

Şekil 5.3 tüm numunelerin termal bozunma davranışını göstermektedir. Bu sonuçlara göre, tüm numuneler tek aşamalı bir ayrışma sergiliyor gibi görünmektedir. Bununla birlikte, türev termogravimetrik (DTG) eğrileri, (i) propil zincirinin ikincil hidroksil grubunun ve (ii) epoksinin bisfenol-A grubunun bozulması olmak üzere aslında iki adımlı ayrışmanın olabileceğini ortaya koymuştur. Bu sonuçlar literatür ile örtüşmektedir [58].



Şekil 5.3. TGA eğrileri (a) GNP/epoksi, (b) CNR/epoksi, (c) CNF/epoksi.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çapraz bağlı yapıları nedeniyle iyi termal ve kimyasal stabiliteye sahip olan epoksi reçineler, yapıştırıcılarda ve kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu rijit, çapraz bağlı yapılar aynı zamanda onları doğal olarak kırılgan yapar ve bu nedenle havacılık ve otomotiv alanlarındaki uygulamalarını sınırlayan düşük kırılma tokluğuna sahiptir. Bu kapsamda polimerlerin mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilebilmesi amacıyla nanoparçacıkların epoksiye dâhil edilmesine yönelik pek çok çalışma mevcuttur.

Nanokompozit malzemelerde takviye edici malzemelerin kullanımında etkili sonuçların alınabilmesi ve nanokompozitin her yönünde aynı özelliklerin görülebilmesi için nano partiküllerin matris içerisinde homojen olarak dağıtılması oldukça önemlidir.

Epoksi reçinenin eksikliklerinin üstesinden gelmek ve homojen dağılımı sağlayarak termal ve mekanik özelliklerini geliştirmek için bu çalışmada GNP, CNR ve CNF epoksi reçineye ilave edilerek nanokompozit malzemeler üretilmiştir. Nanomalzemelerin epoksi reçine içerisine homojen dağılımını sağlamak amacıyla literatürde de oldukça yeni bir yöntem olan üçlü merdane sistemi kullanılmıştır. Kütlece %0,05, %0,1, %0,2 ve %0,5 katkılama oranlarında 11 adet numune türü üretilmiştir.

Hazırlanan numunelerin karakterizasyonu için FTIR, üç nokta eğme deneyi, SEM, TGA ve DSC analizleri yapılmıştır.

Üç nokta eğme deneyi ile numunelerin eğme yükü altındaki davranışları incelenmiştir. GNP ve CNF içeriğinin artmasıyla eğme mukavemeti artmaktadır ve en yüksek eğme mukavemeti GNP0.5 ve CNF0.2 numunelerinde görülmüştür. Bu numunelerde katkısız reçineye kıyasla eğme mukavemeti artışı sırasıyla yaklaşık %30 ve %26'dır. Eğme deneyi sonrası GNP ve CNF katkılı numunelerin kırılma yüzeylerinden alınan kesitlerin SEM görüntüleri mekanik davranışı doğrulayan homojen ve düzgün bir yüzey morfolojisi sergilemiştir. Ancak CNR ilavesi ile azalan eğilme dayanımları elde edilmiştir. Bu durum CNR ve reçinenin yeterince homojen karışmadığını, CNR'nin iyi dağılmamasından dolayı topaklanmaların oluştuğunu ortaya koymaktadır.

DSC ve TGA analizleri ile numunelerin termal özellikleri incelenmiştir. DSC analiz sonuçları incelendiğinde nanomalzeme katkısının reçinenin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir. TGA sonuçları, özellikle GNP ilavesinin yanı sıra CNR ilavesinin de termal direncin göstergesi olan bozunma sıcaklığını arttırdığını ortaya koymuştur. CNF ilavesi ile reçinenin bozunma sıcaklığında değişim olmamıştır.

Yapılan FTIR testi ile katkısız epoksi reçine ile GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozit numunelerin piklerinin benzer olduğu ve üst üste çakıştığı görülmüştür. Nanokompozit üretimi başarılı ve temiz bir şekilde gerçekleştiği bu sayede kanıtlanmıştır.

DeneySEL çalışmalar ve karakterizasyon sonuçlarından yola çıkarak, GNP ve CNF katkılı epoksi nanokompozitlerin, mekanik özelliklerinin iyileştirildiğini ve mekanik dayanımı daha güçlü nanokompozitler üretildiğini, dolayısıyla mekanik dayanımın ve hafifliğin önemli olduğu havacılık uygulamaları için potansiyel adaylar olduğunu söylemek mümkündür. Çalışmanın bir sonraki aşamasında en optimum sonucu veren numunelerin karbon fiber takviye malzemesi ile birleştirilerek kompozit malzeme üretiminde kullanılabileceği değerlendirilmektedir. Ancak, SEM analizi sonuçlarında görüldüğü gibi reçine etrafındaki topaklanmalar malzemenin yapısını olumsuz etkilemektedir. Topaklanmanın olumsuz etkisi CNR/epoksi nanokompozitlerde daha yüksek oranlarda ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla CNR/epoksi nanokompozitlerinde topaklanmanın azaltılmasıyla daha iyi sonuçlar elde edilebilir. Bu amaçla CNR'leri fonksiyonelleştirerek nanokompozit üretimi sonucu daha iyi özellikler elde edileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Pissis, P. (2007). *Thermoset nanocomposites for engineering applications*. United Kingdom: iSmithers Rapra Publishing, 55-75.
2. Yaşaroğlu, İ. (2020). *Karbon Fiber-Epoksi, Balsa Sandviç Malzemesinin İmalatı, Modellenmesi ve Davranışlarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 10-11.
3. Chandrasekaran, S., Sato, N., Tölle, F., Mülhaupt, R., Fiedler, B., and Schulte, K. (2014). Fracture toughness and failure mechanism of graphene based epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 97, 90-99.
4. Şahin, Y. (2006). *Kompozit Malzemelere Giriş*. Ankara: Seçkin Yayıncılık, 312-330.
5. Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., and Geim, A. K. (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30), 10451-10453.
6. Zhou, Y., Pervin, F., Jeelani, S., and Mallick, P. K. (2008). Improvement in mechanical properties of carbon fabric–epoxy composite using carbon nanofibers. *Journal of materials processing technology*, 198(1-3), 445-453.
7. Ağa, S. (2018). *Elektrokimyasal Yöntemle Grafen Nanoşerit Esaslı Cam Fiber-Karbon Platform Üzerinde Triklosan Tayini*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 10-13.
8. Rosca, I. D., and Hoa, S. V. (2009). Highly conductive multiwall carbon nanotube and epoxy composites produced by three-roll milling. *Carbon*, 47(8), 1958-1968.
9. Poole Jr, C. P., and Owens, F. J. (2003). *Introduction to nanotechnology*. New Jersey: John Wiley and Sons, 1-7.
10. Paul, D. R., and Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187-3204.
11. Adams, F. C., and Barbante, C. (2013). Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 86, 3-13.
12. Taherpour, A. A., and Mousavi, F. (2018). Carbon nanomaterials for electroanalysis in pharmaceutical applications. In *Fullerens, Graphenes and Nanotubes*. William Andrew Publishing, 169-225.
13. Delhaes, P. (2013). *Carbon-based solids and materials*. The United States: John Wiley and Sons, 3-21.
14. Li, J., Shao, L., Yuan, L., and Wang, Y. (2014). A novel strategy for making poly (vinyl alcohol)/reduced graphite oxide nanocomposites by solvothermal reduction. *Materials & Design*, 54, 520-525.

15. Roberts, M. W., Clemons, C. B., Wilber, J. P., Young, G. W., Buldum, A., and Quinn, D. D. (2010). Continuum plate theory and atomistic modeling to find the flexural rigidity of a graphene sheet interacting with a substrate. *Journal of Nanotechnology*, 2010, 1-8.
16. Mohamed, E. F. (2017). Nanotechnology: future of environmental air pollution control. *Environmental Management and Sustainable Development*, 6(2), 429-454.
17. Liu, J., Cui, L., and Losic, D. (2013). Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. *Acta Biomaterialia*, 9(12), 9243-9257.
18. Tang, L., Li, X., Du, D., and He, C. (2012). Fabrication of multilayer films from regenerated cellulose and graphene oxide through layer-by-layer assembly. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22(4), 341-346.
19. Goenka, S., Sant, V., and Sant, S. (2014). Graphene-based nanomaterials for drug delivery and tissue engineering. *Journal of Controlled Release*, 173, 75-88.
20. Zhang, Z., Klausen, L. H., Chen, M., and Dong, M. (2018). Electroactive Scaffolds for Neurogenesis and Myogenesis: Graphene-Based Nanomaterials. *Small*, 14(48), 1801983.
21. Hu, C., Lu, T., Chen, F., and Zhang, R. (2013). A brief review of graphene-metal oxide composites synthesis and applications in photocatalysis. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 1(1), 21-39.
22. Berger, M. (2019). *Nanoengineering: The Skills and Tools Making Technology Invisible*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1-60.
23. Bergmann, C. P., and Andrade, M. J. (2011). *Nanostructured materials for engineering applications*. Berlin: Springer, 5-22.
24. Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., ... and Joo, S. W. (2014). Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 393.
25. Lu, W., Zu, M., Byun, J. H., Kim, B. S., and Chou, T. W. (2012). State of the art of carbon nanotube fibers: opportunities and challenges. *Advanced Materials*, 24(14), 1805-1833.
26. Xiang, C., Behabtu, N., Liu, Y., Chae, H. G., Young, C. C., Genorio, B., ... and Tour, J. M. (2013). Graphene nanoribbons as an advanced precursor for making carbon fiber. *Acs Nano*, 7(2), 1628-1637.
27. Endo, M., Kim, Y. A., Hayashi, T., Nishimura, K., Matusita, T., Miyashita, K., and Dresselhaus, M. S. (2001). Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): basic properties and their battery applications. *Carbon*, 39(9), 1287-1297.
28. Wu, F.Y., Du, J.H., Liu, C.G., Li, L.X., and Cheng, H.M. (2004). The microstructure and energy storage characteristics of micro-coiled carbon fibers. *New Carbon Materials*, 19, 81-86.

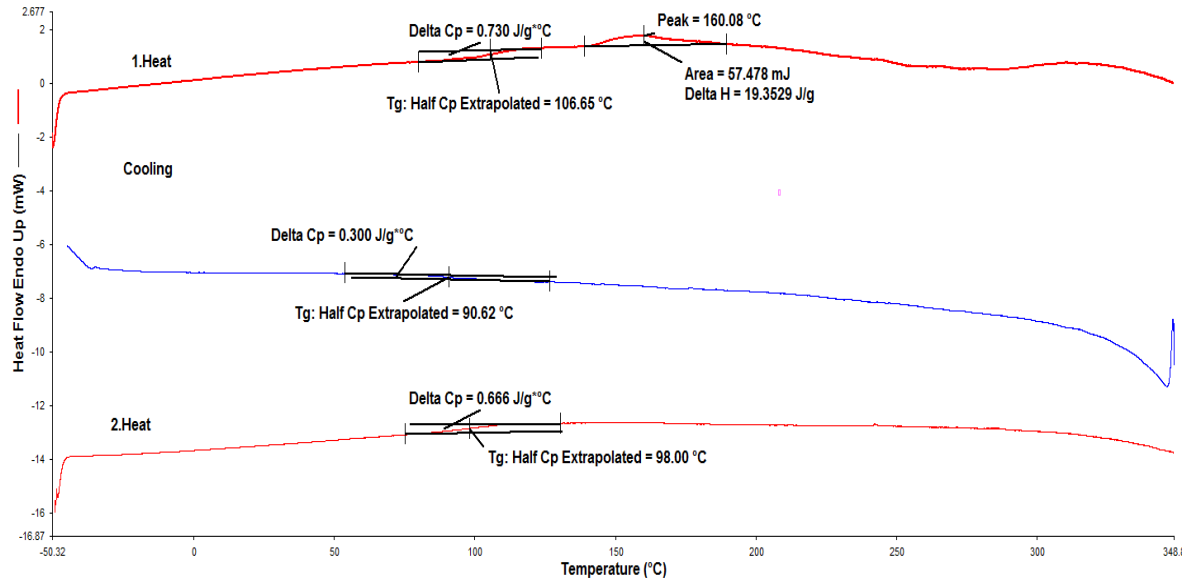
29. Feng, L., Xie, N., and Zhong, J. (2014). Carbon nanofibers and their composites: a review of synthesizing, properties and applications. *Materials*, 7(5), 3919-3945.
30. Ge, M., and Sattler, K. (1994). Observation of fullerene cones. *Chemical Physics Letters*, 220(3-5), 192-196.
31. Taherpour, A. A., and Mousavi, F. (2018). Carbon nanomaterials for electroanalysis in pharmaceutical applications. *Fullerens, Graphenes and Nanotubes*, 169-225.
32. Jin, F. L., Li, X., and Park, S. J. (2015). Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 1-11.
33. Hughes, J. D. H. (1991). The carbon fibre/epoxy interface-a review. *Composites Science and Technology*, 41(1), 13-45.
34. Alioğlu, M. (2020). *Karbon Fiber-Epoksi, Balsa Sandviç Malzemesinin İmalatı, Modellenmesi ve Davranışlarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 9-10.
35. Mezzenga, R., and Ruokolainen, J. (2009). Nanoparticles in the right place. *Nature Materials*, 8(12), 926-928.
36. Casati, R., and Vedani, M. (2014). Metal matrix composites reinforced by nanoparticles-a review. *Metals*, 4(1), 65-83.
37. Donald, I. W., and McMillan, P. W. (1976). Ceramic-matrix composites. *Journal of Materials Science*, 11(5), 949-972.
38. Zare, Y., Fasihi, M., and Rhee, K. Y. (2017). Efficiency of stress transfer between polymer matrix and nanoplatelets in clay/polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 143, 265-272.
39. Darwish, M. S., Mostafa, M. H., and Al-Harbi, L. M. (2022). Polymeric Nanocomposites for Environmental and Industrial Applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(3), 1023.
40. Tang, L. C., Zhao, L., and Guan, L. Z. (2017). Graphene/polymer composite materials: processing, properties and applications. *Advanced Composite Materials: Properties and Applications*, 349-419.
41. Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., and Ruoff, R. S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52(1), 5-25.
42. Zaman, I., Phan, T. T., Kuan, H. C., Meng, Q., La, L. T. B., Luong, L., ... and Ma, J. (2011). Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength. *Polymer*, 52(7), 1603-1611.
43. Zhang, X., Fan, X., Yan, C., Li, H., Zhu, Y., Li, X., and Yu, L. (2012). Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(3), 1543-1552.

44. Rafiee, M. A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z. Z., and Koratkar, N. (2009). Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano*, 3(12), 3884-3890.
45. Shen, M. Y., Chang, T. Y., Hsieh, T. H., Li, Y. L., Chiang, C. L., Yang, H., and Yip, M. C. (2013). Mechanical properties and tensile fatigue of graphene nanoplatelets reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2-6.
46. Zhou, Y., Pervin, F., Lewis, L., and Jeelani, S. (2007). Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy. *Materials Science and Engineering: A*, 452, 657-664.
47. Wang, F., Drzal, L. T., Qin, Y., and Huang, Z. (2015). Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites. *Journal of Materials Science*, 50(3), 1082-1093.
48. Shirodkar, N., Cheng, S., and Seidel, G. D. (2021). Enhancement of Mode I fracture toughness properties of epoxy reinforced with graphene nanoplatelets and carbon nanotubes. *Composites Part B: Engineering*, 224, 109177.
49. Ayatollahi, M. R., Shadlou, S., Shokrieh, M. M., and Chitsazzadeh, M. (2011). Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites. *Polymer Testing*, 30(5), 548-556.
50. Montazeri, A., and Montazeri, N. (2011). Viscoelastic and mechanical properties of multi walled carbon nanotube/epoxy composites with different nanotube content. *Materials & Design*, 32(4), 2301-2307.
51. Zhou, Y., Pervin, F., and Jeelani, S. (2007). Effect vapor grown carbon nanofiber on thermal and mechanical properties of epoxy. *Journal of Materials Science*, 42(17), 7544-7553.
52. Pervin, F., Zhou, Y., Rangari, V. K., and Jeelani, S. (2005). Testing and evaluation on the thermal and mechanical properties of carbon nano fiber reinforced SC-15 epoxy. *Materials Science and Engineering: A*, 405(1-2), 246-253.
53. İnternet: Nanografi Nano Technology. (2022). URL: <https://nanografi.com/>, Son Erişim Tarihi: 12 Ağustos 2022.
54. Bezy, N. A., and 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.
55. Joy, J., George, E., Thomas, S., and Anas, S. (2020). Effect of filler loading on polymer chain confinement and thermomechanical properties of epoxy/boron nitride (h-BN) nanocomposites. *New Journal of Chemistry*, 44(11), 4494-4503.
56. Milsom, B., Viola, G., Gao, Z., Inam, F., Peijs, T., and Reece, M. J. (2012). The effect of carbon nanotubes on the sintering behaviour of zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(16), 4149-4156.

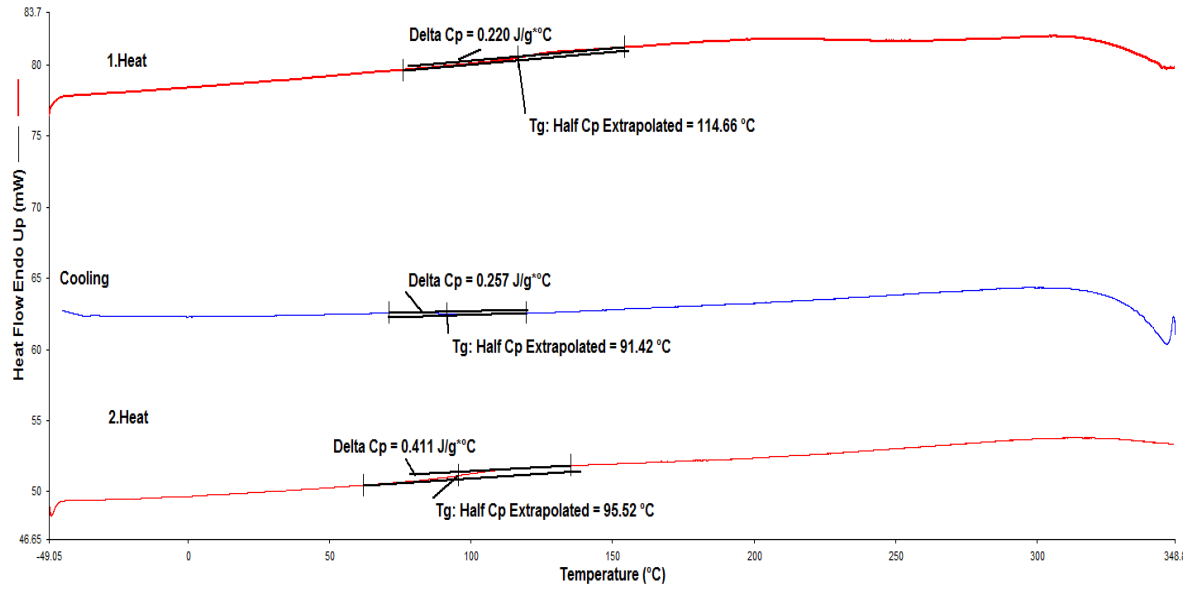
57. Bello, R. H., Coelho, L. A., and Becker, D. (2018). Role of chemical functionalization of carbon nanoparticles in epoxy matrices. *Journal of Composite Materials*, 52(4), 449-464.
58. Sovizi, M. R., Fakhrpour, G., and Madram, A. R. (2017). Comparison of thermal degradation behavior of epoxy/ammonium perchlorate composite propellants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 129(1), 401-410.

EKLER

EK-1. GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozitlere ait DSC analiz sonuçları

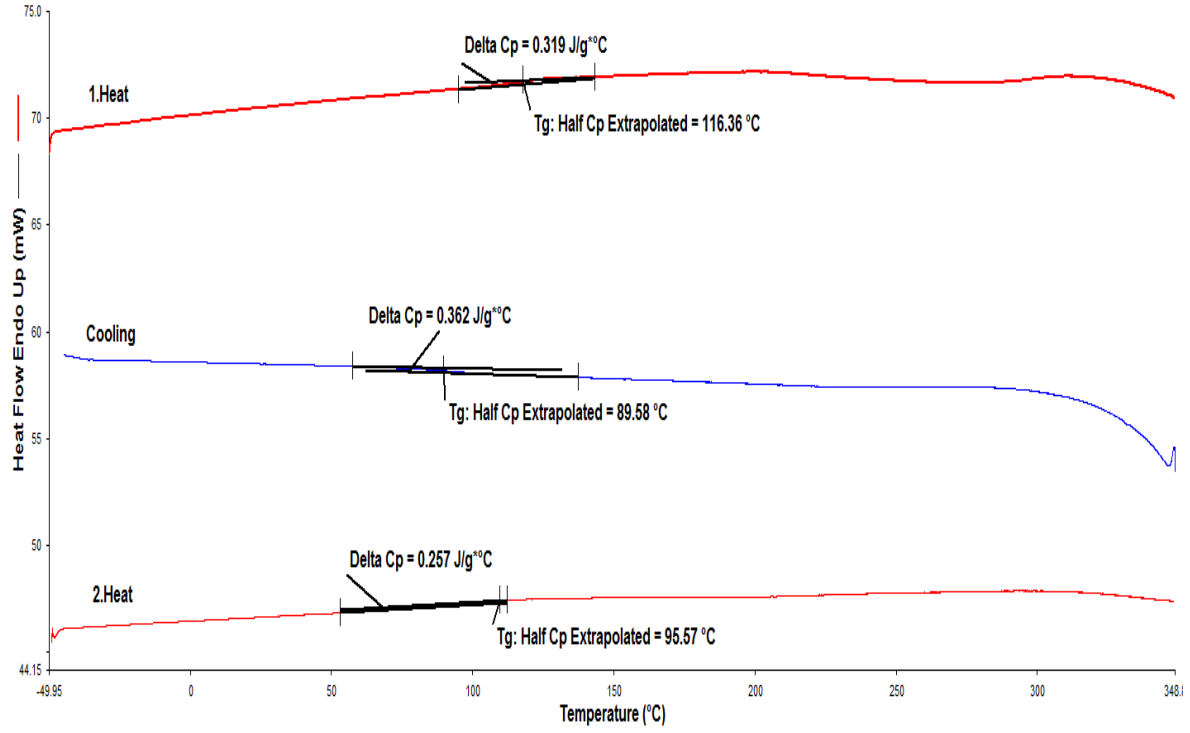


Şekil 1.1. %0,05 GNP numunesine ait DSC analiz sonucu

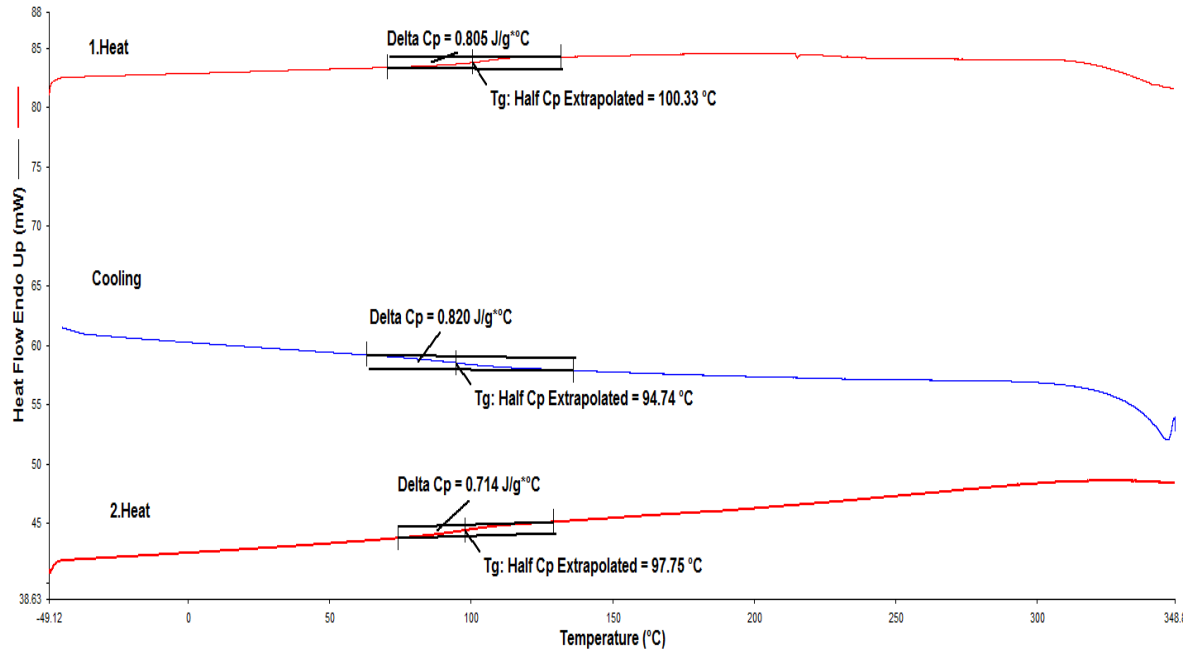


Şekil 1.2. %0,1 GNP numunesine ait DSC analiz sonucu

EK-1. (devam) GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozitlere ait DSC analiz sonuçları

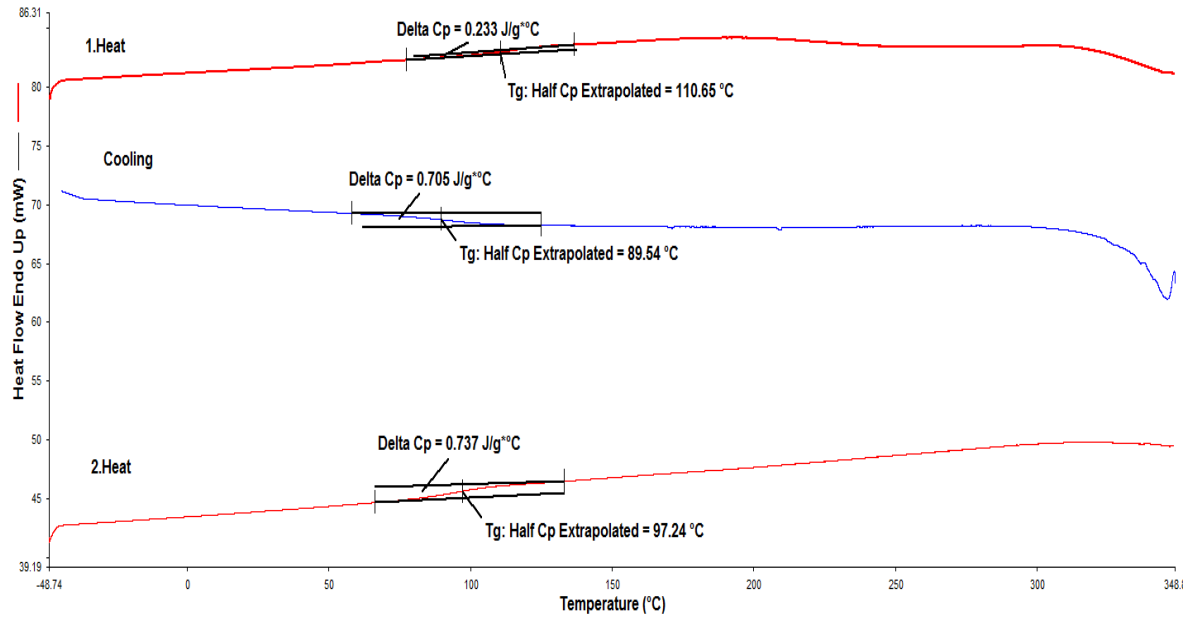


Şekil 1.3. %0,2 GNP numunesine ait DSC analiz sonucu

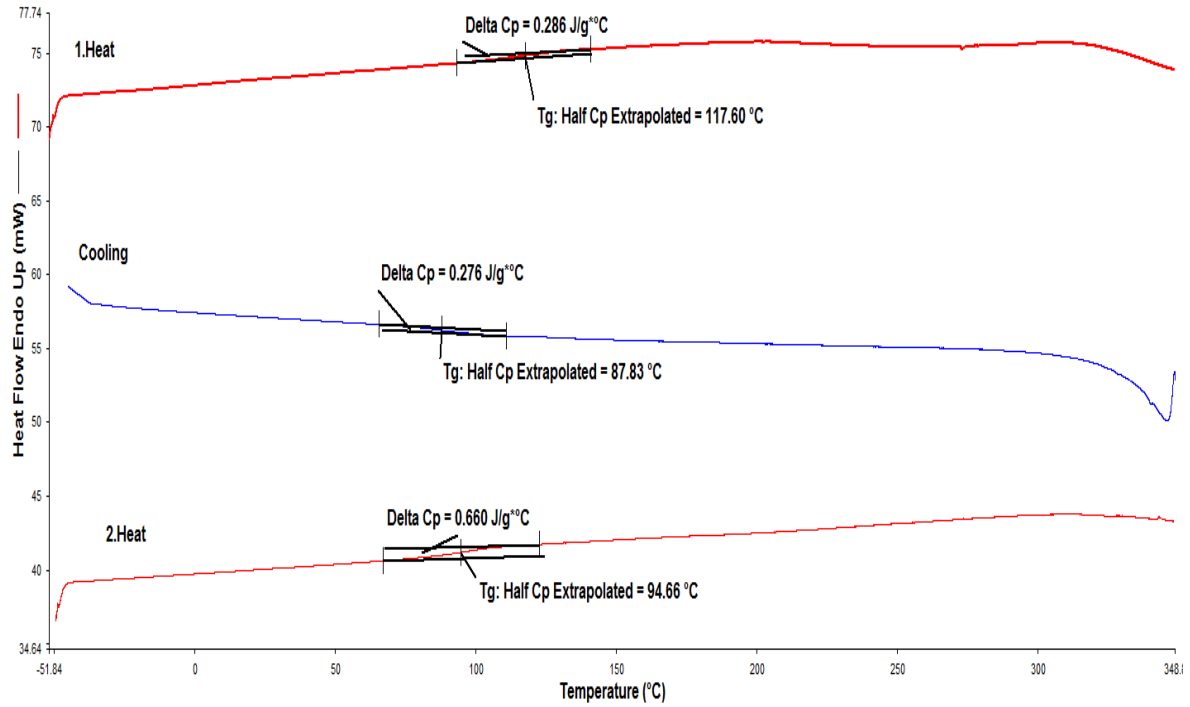


Şekil 1.4. %0,5 GNP numunesine ait DSC analiz sonucu

EK-1. (devam) GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozitlere ait DSC analiz sonuçları

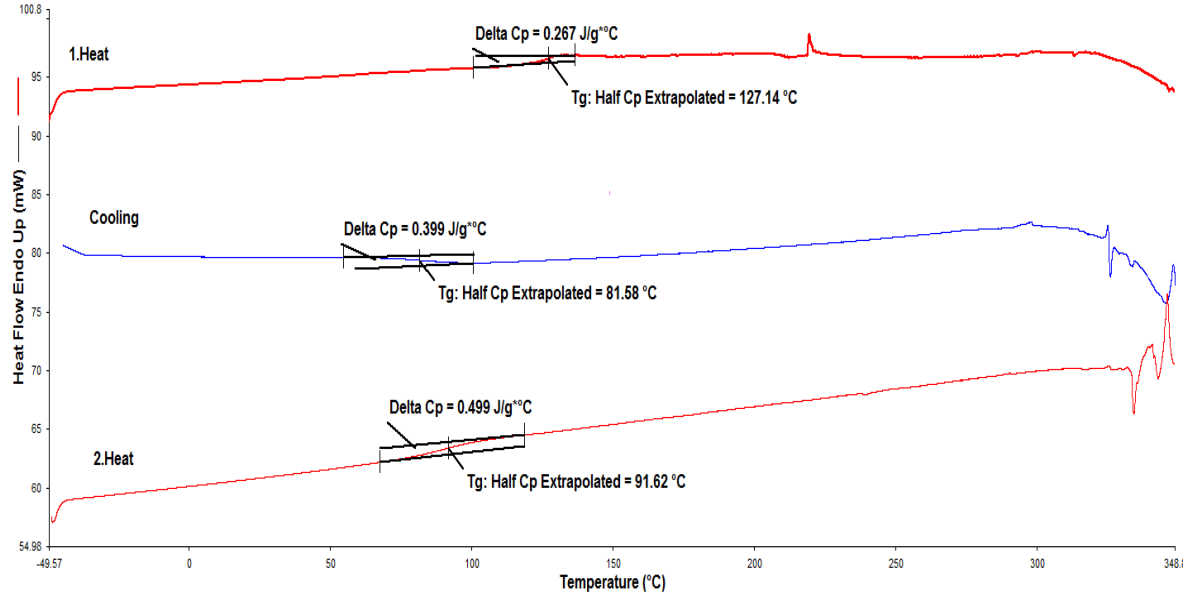


Şekil 1.5. %0,05 CNR numunesine ait DSC analiz sonucu

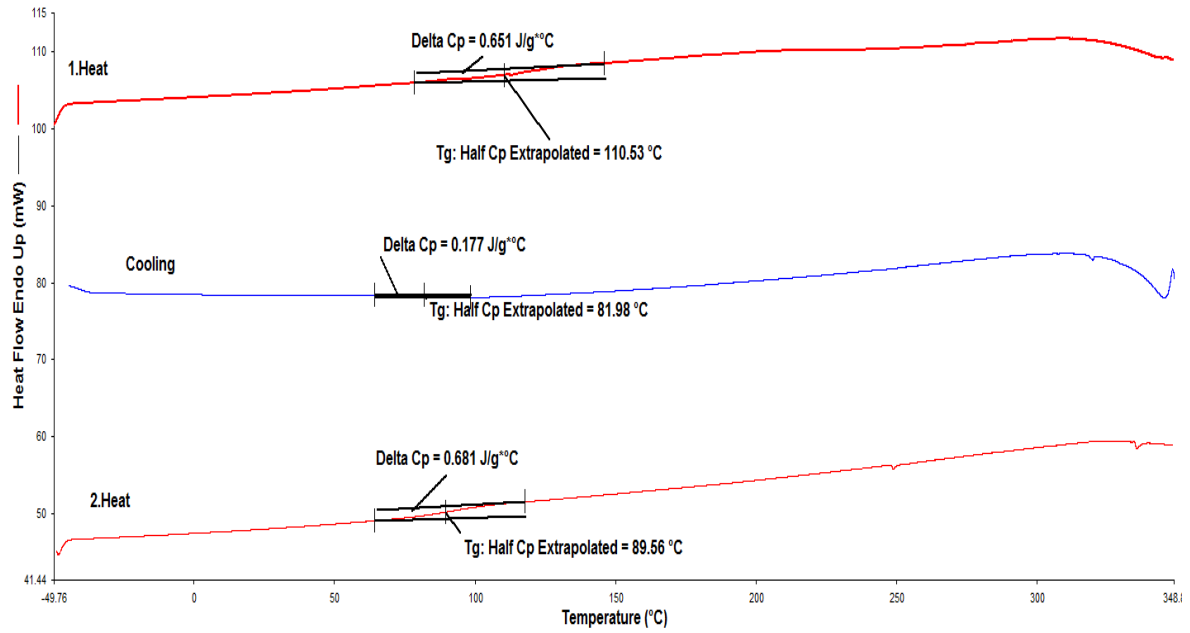


Şekil 1.6. %0,1 CNR numunesine ait DSC analiz sonucu

EK-1. (devam) GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozitlere ait DSC analiz sonuçları

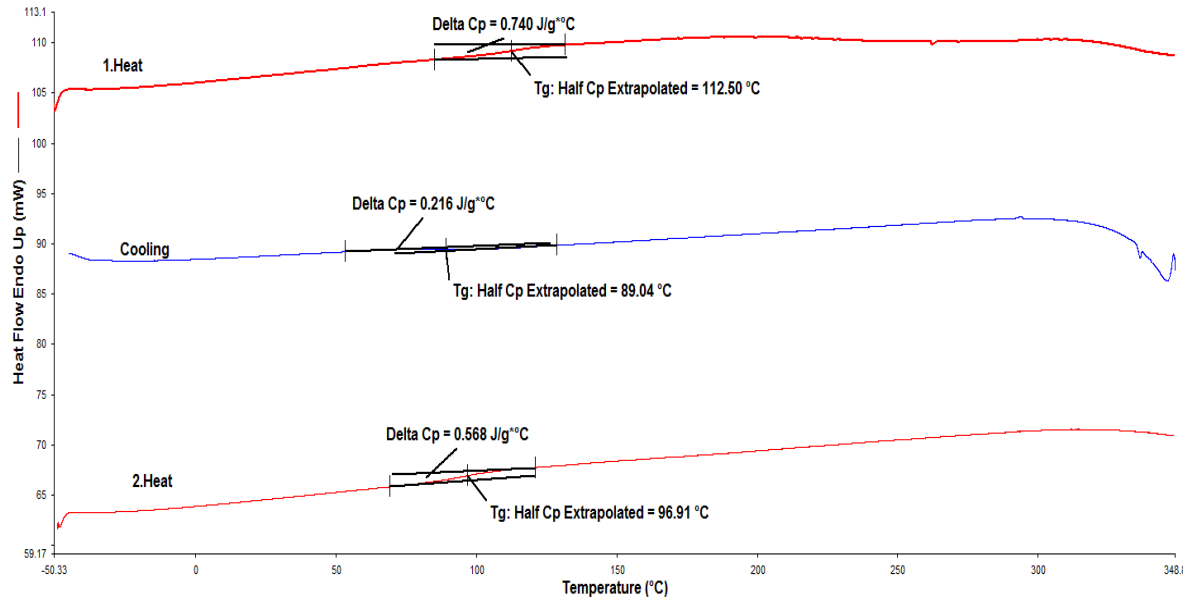


Şekil 1.7. %0,2 CNR numunesine ait DSC analiz sonucu

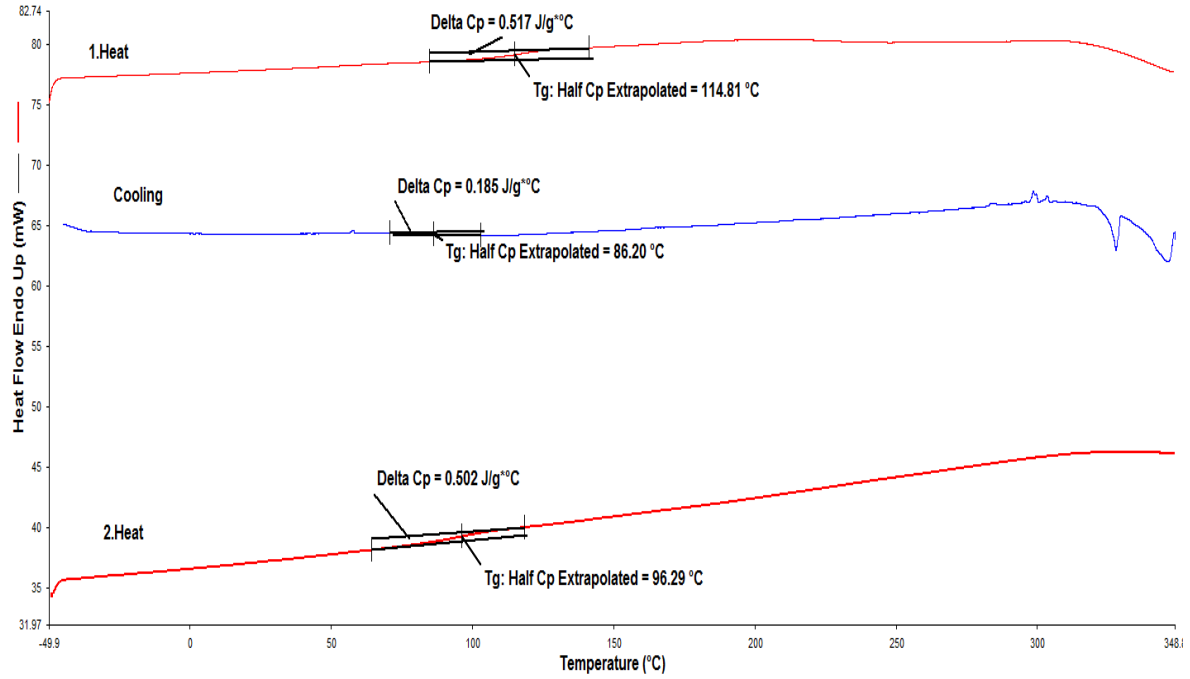


Şekil 1.8. %0,5 CNR numunesine ait DSC analiz sonucu

EK-1. (devam) GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozitlere ait DSC analiz sonuçları

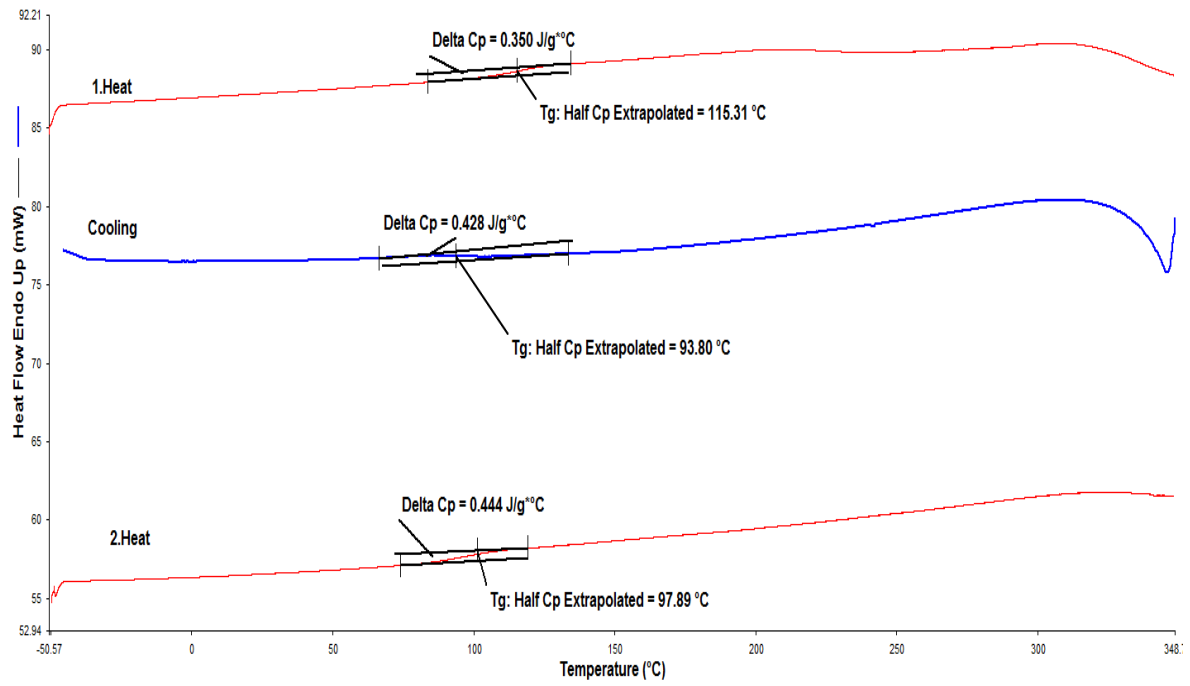


Şekil 1.9. %0,05 CNF numunesine ait DSC analiz sonucu



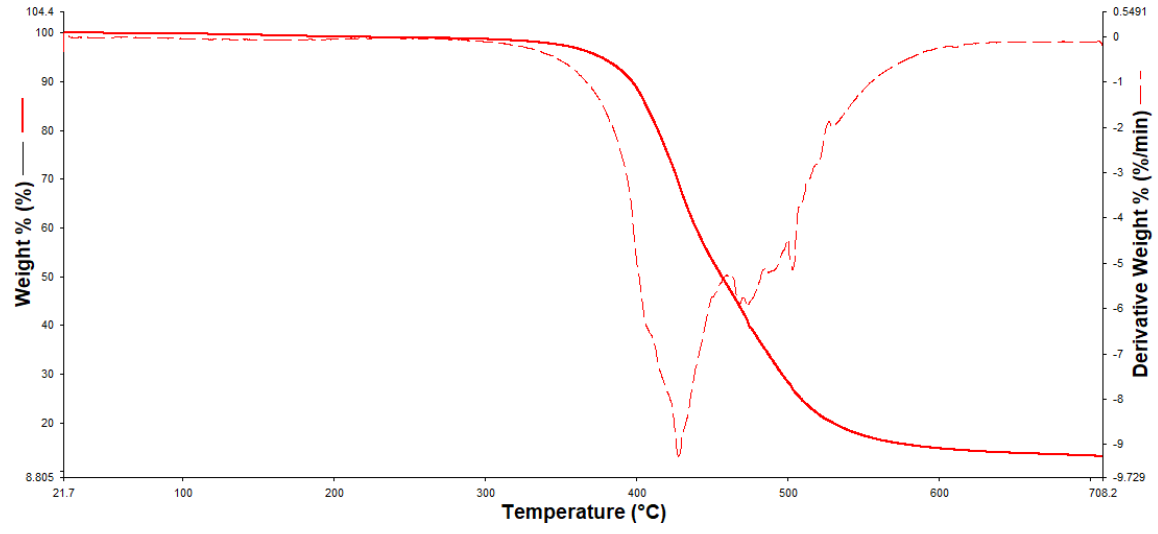
Şekil 1.10. %0,1 CNF numunesine ait DSC analiz sonucu

EK-1. (devam) GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozitlere ait DSC analiz sonuçları

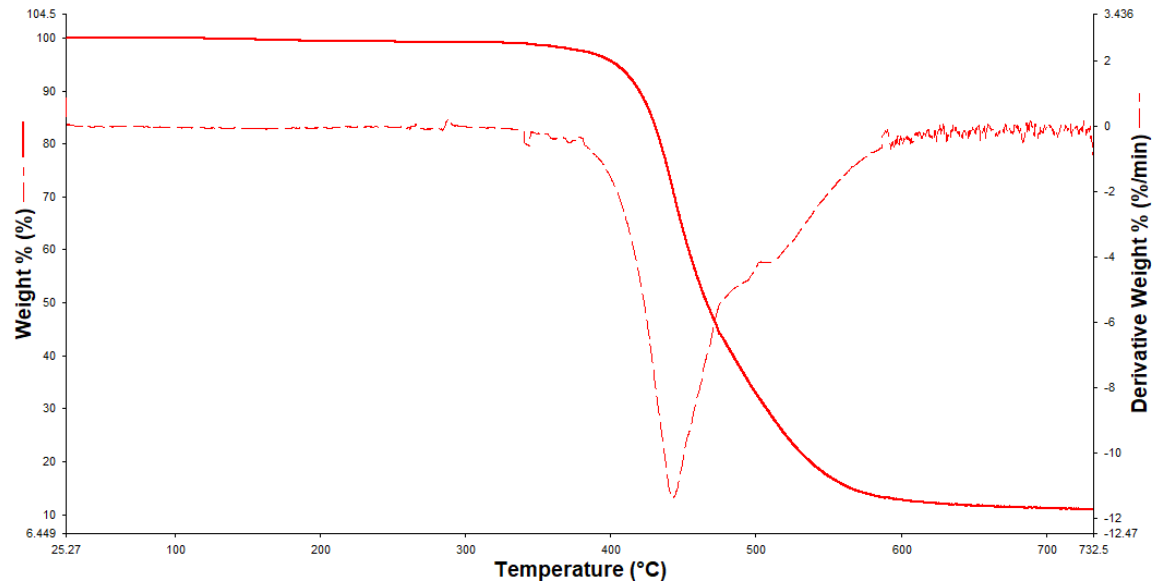


Şekil 1.11. %0,2 CNF numunesine ait DSC analiz sonucu

EK-2. GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozitlere ait TGA analiz sonuçları

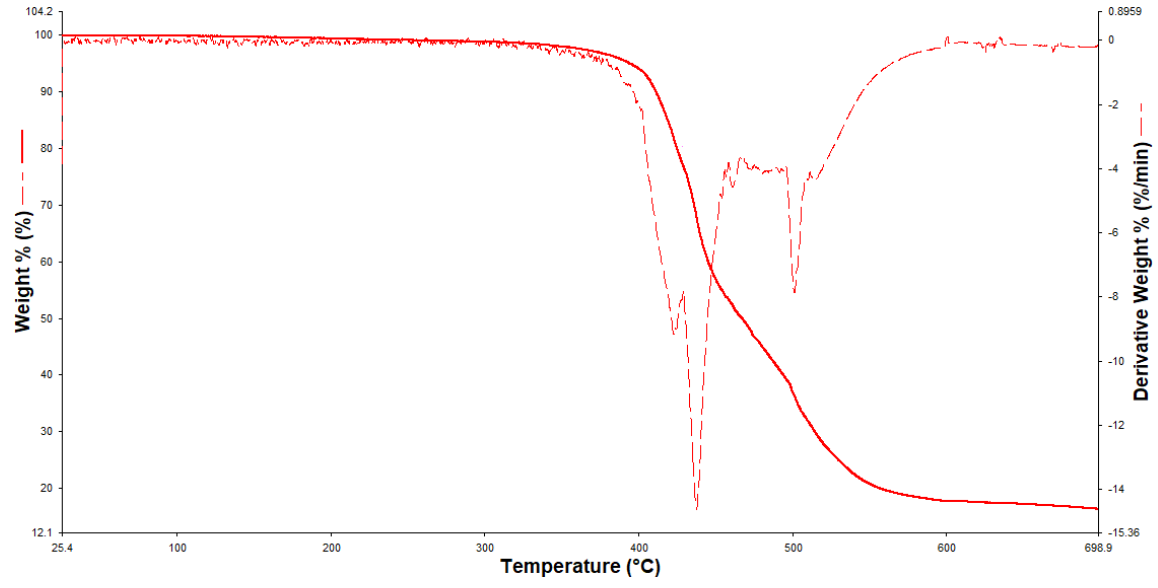


Şekil 2.1. %0,05 GNP numunesine ait TGA analiz sonucu

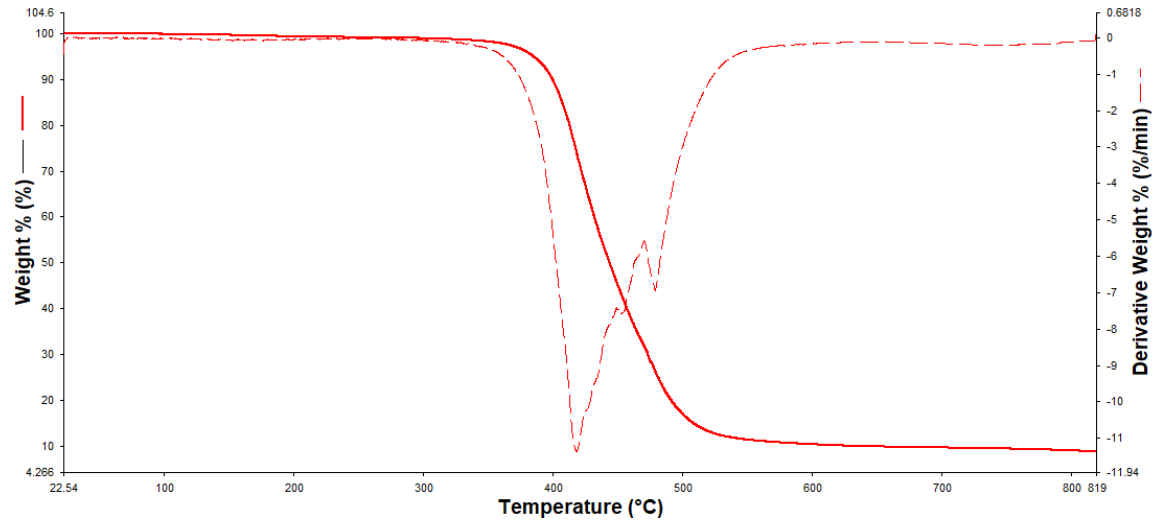


Şekil 2.2. %0,1 GNP numunesine ait TGA analiz sonucu

EK-2. (devam) GNP, CNR ve CNF katkıli nanokompozitlere ait TGA analiz sonuçları

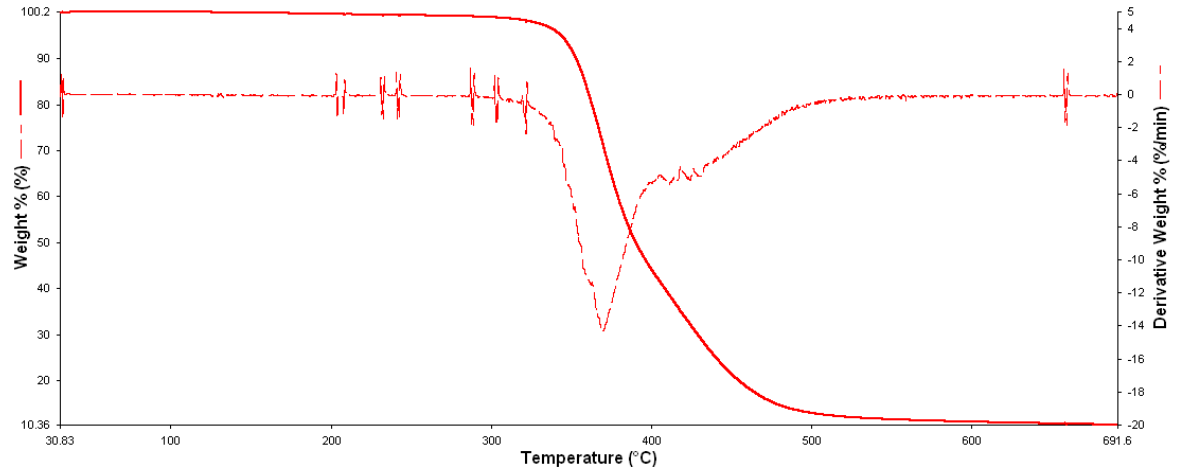


Şekil 2.3. %0,2 GNP numunesine ait TGA analiz sonucu

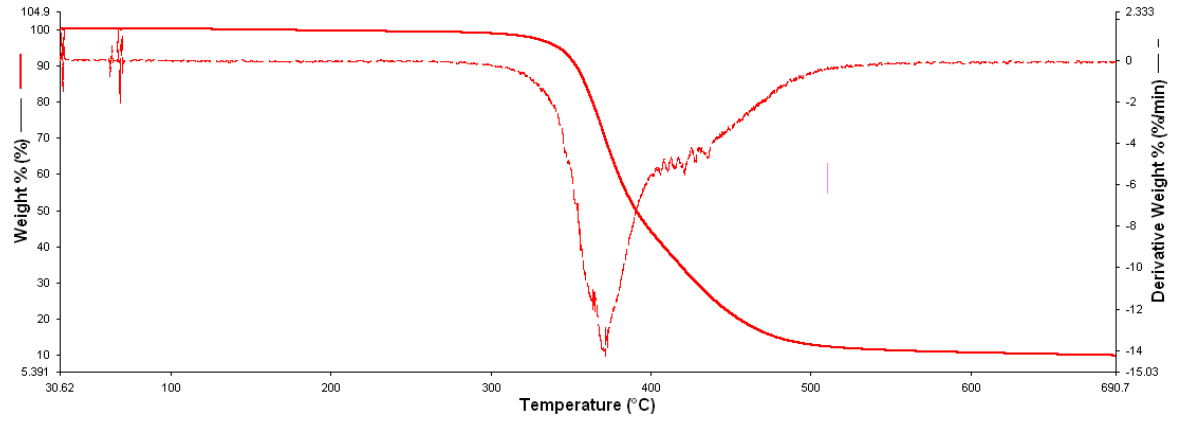


Şekil 2.4. %0,5 GNP numunesine ait TGA analiz sonucu

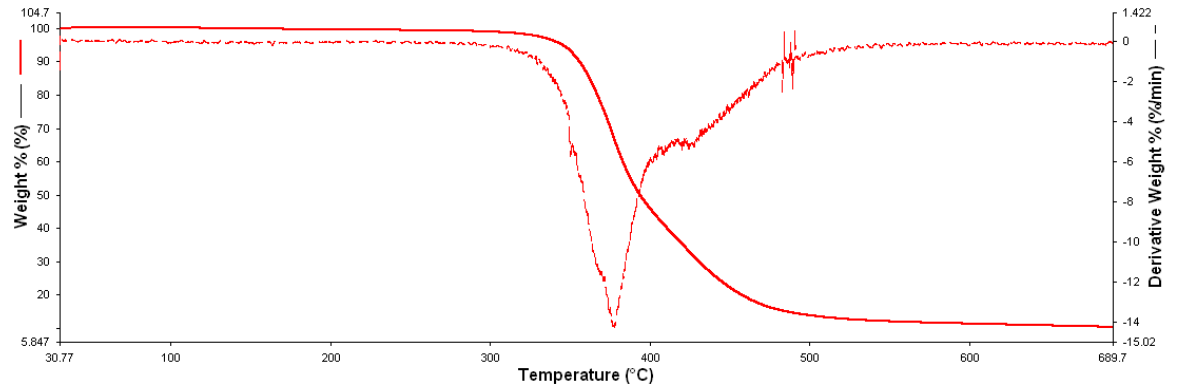
EK-2. (devam) GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozitlere ait TGA analiz sonuçları



Şekil 2.5. %0,05 CNR numunesine ait TGA analiz sonucu

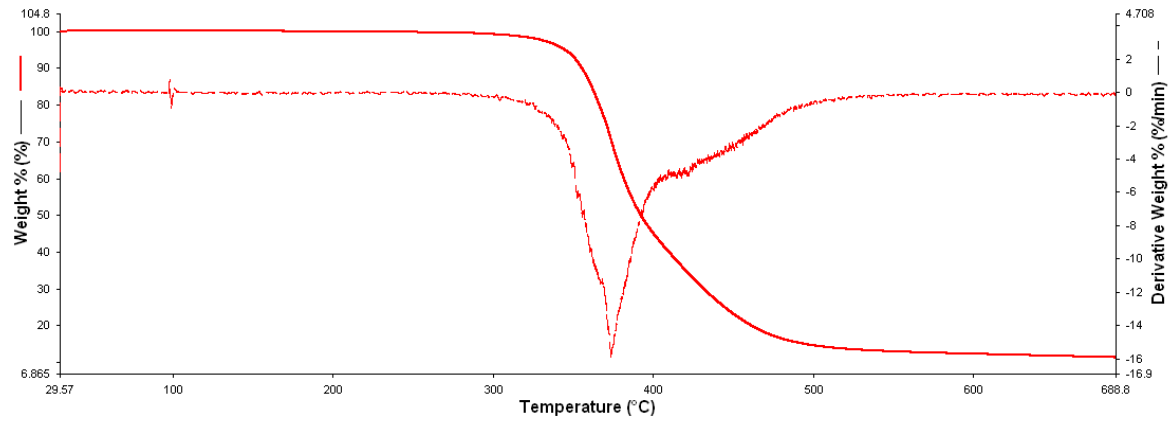


Şekil 2.6. %0,1 CNR numunesine ait TGA analiz sonucu

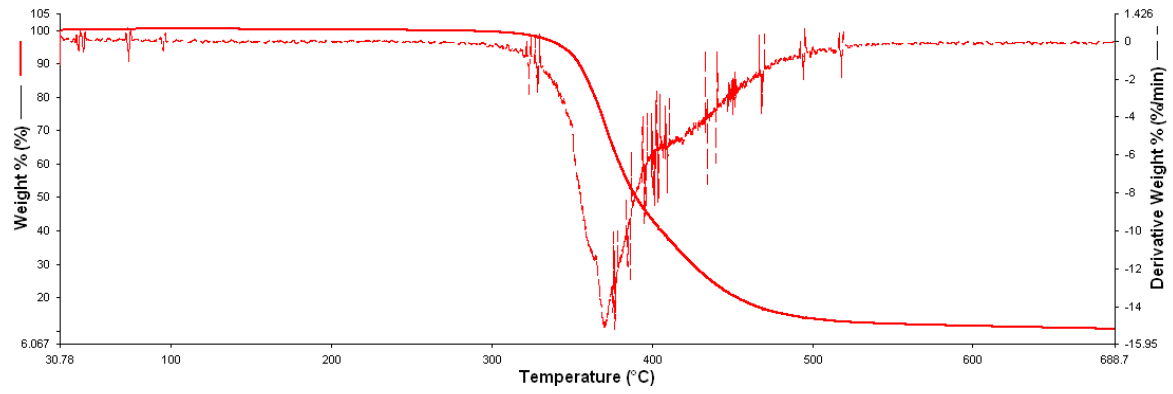


Şekil 2.7. %0,2 CNR numunesine ait TGA analiz sonucu

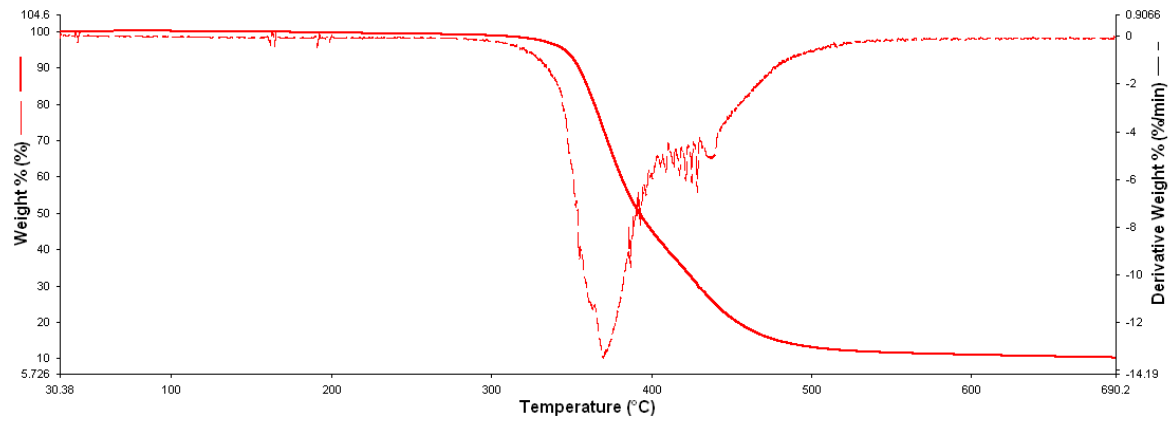
EK-2. (devam) GNP, CNR ve CNF katkıli nanokompozitlere ait TGA analiz sonuçları



Şekil 2.8. %0,5 CNR numunesine ait TGA analiz sonucu

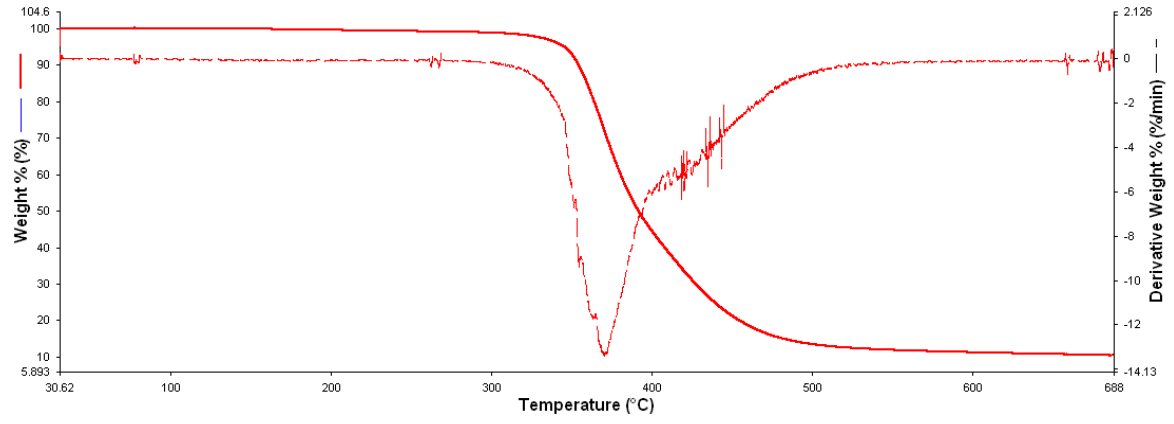


Şekil 2.9. %0,05 CNF numunesine ait TGA analiz sonucu



Şekil 2.10. %0,1 CNF numunesine ait TGA analiz sonucu

EK-2. (devam) GNP, CNR ve CNF katkılı nanokompozitlere ait TGA analiz sonuçları



Şekil 2.11. %0,2 CNF numunesine ait TGA analiz sonucu



Gazili olmak ayrıcalıktır