



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EPOKSİ / MWCNT VE EPOKSİ / BN KOMPOZİT MALZEMELER

Hamza Ercan TÜREDİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EPOKSİ / MWCNT VE EPOKSİ / BN KOMPOZİT MALZEMELER

Hamza Ercan TÜREDİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN

2015, 77 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN
Prof.Dr. Gülnare AHMETLİ
Yrd. Doç. Dr. Alaaddin CERİT

Bu çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNT) ve bor nitrür (BN) nanopartikülleri iki farklı pH ortamında setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile işlevselleştirilmiştir. Kompozit hazırlamak için kullanılan MWCNT-CTAB ve BN-CTAB parçacıkları, oda sıcaklığında, bir bisfenol A (DGEBA) tipi epoksi reçinesi (ER) sistemi içinde dağıtılmıştır. Elde edilen kompozitlerin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-Işını kırınımı (XRD), termal gravimetri (TGA) ve mekanik testler uygulanarak yapılmıştır. Yüzey modifikasyonunun, elde edilen kompozitlerin elektriksel iletkenliklerine etkisi dört nokta tekniği ile belirlenmiştir. TGA analizi BN kompozitte önemli ölçüde, 400 ^{0}C'nin üzerindeki sıcaklıklarda saf ER' nin termal stabilitesini arttırdığını göstermiştir. Nanokompozitlerin sertleşme derecesi, FTIR spektrumları Beer-Lambert yasası kullanılarak saf ER' ye göre değerleri yaklaşık olarak aynı hesaplanmıştır. Elde edilen kompozitlerden en iyi elektrik iletkenliği ER / MWCNT-CTAB (pH 5.5) göstermiştir. Kompozitlerin yüzey sertliği, Young modülü ve gerilme mukavemeti incelenmiştir. ER / MWCNT-CTAB (pH 5.5) kompozit yüzey sertlik değeri, diğer kompozitlere göre daha yüksek bulunmuştur. Kompozitlerin morfolojileri X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: karbon nanotüp, bor nitrür, epoksi, nanokompozit

ABSTRACT

MS THESIS

EPOXY / MWCNT AND EPOXY / BN COMPOSITE MATERIALS

Hamza Ercan TÜREDİ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Asst. Prof. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN

2015, 77 Pages

Jury
Asst. Prof. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Asst. Prof. Dr. Alaaddin CERİT

In this study, multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and boron nitride (BN) nanoparticles are functionalized with cetyltrimethylammonium bromide in two different pH environment. The MWCNT-CTAB and BN-CTAB particles are used to prepare composites at room temperature is dispersed in a bisphenol A (DGEBA) type epoxy resin system. The characterization of the obtained composite scanning electron microscope (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), thermal gravimetric (TG) and the mechanical testing was conducted by applying. The surface modification effect on the electrical conductivity of the composite obtained was determined by a four-point technique. TGA analysis substantially of BN composite at temperatures above 400 ^{0}C showed that increasing the thermal stability of the pure epoxy. The degree of hardening of the nanocomposite, FTIR spectra, values based on pure epoxy calculated using the Beer-Lambert law is about the same. The best electrical conductivity of the resulting composite ER / MWCNT-CTAB (pH 5.5) showed. Of composites, surface hardness, Young's modulus, tensile strength was investigated. ER / MWCNT-CTAB (pH 5.5) composite surface hardness values were higher than other composites. Morphology of composites, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) using-characterized and results obtained were compared.

Keywords: carbon nanotubes, boron nitride, epoxy, nanocomposite

ÖNSÖZ

Yüksek lisansa başladığım ilk günden beri kendimi geliştirmem konusunda büyük emeği olan, yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım sürecince destek ve yardımını esirgemeyen, araştırmalarımın her aşamasında öneri, bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, tez konumu belirleyen, bana yol gösteren, danışmanlığımı yapan saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN' e en içten sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Bu tezin başlangıcından en son anına kadar ki her aşamasında büyük emeği, bilgisi, tecrübesi, özverisi olan, laboratuar, malzeme ve cihaz konusunda bize çalışma imkanı sağlayan, kompozit malzemeleri hazırlamada ve mekaniksel testlerin yapılmasında ve sonuçlarının yorumlanmasında deneyim ve bilgilerini esirgemeyen saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ' ye ve öğrencisi Ülkü SOYDAL' a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Laboratuar çalışmalarım sürecinde yanımda olan, destek ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Havva DİNÇ' e teşekkür ederim.

Son olarak hayatımın her anında maddi manevi desteklerini esirgemeyen, zor zamanlarımda yanımda olan, beni her zaman karşılıksız sevip ve de sevilen, bana güvenen ve destek olan annem Aynur TÜREDİ' ye, babam İbrahim TÜREDİ' ye, kardeşlerim Niyazi TÜREDİ ve Gamze TÜREDİ' ye, teyzem Hülya ANDIRIN' a tüm kalbimle bir ömür boyu teşekkürlerimi sunarım.

Hamza Ercan TÜREDİ
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Kompozit Malzemeler **3**
1.1.1. Kompozit yapı elemanları 4
1.1.2. Kompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajları 5
1.1.3. Kompozitlerin sınıflandırılması 6
1.1.4. Polimer kompozitler 8
1.2. Nanokompozit Malzemeler **10**
1.2.1. Polimer nanokompozitler 12
1.2.2. Karbon nanotüp/polimer nanokompozitler 15
1.3. Epoksi Reçinesi **16**
1.4. Karbon Nanotüp **17**
1.4.1. Karbon nanotüplerin yapısı ve özellikleri 18
1.4.2. Karbon nanotüp üretim yöntemleri 22
1.4.3. Karbon nanotüplerin uygulama alanları 25
1.5. Bor Nitrür **26**
1.5.1. Hegzagonal bor nitrür 27
1.5.2. Kübik Bor Nitrür 30
1.5.3. Vürtzit Bor Nitrür 31
1.6. Yüzey Aktif Madde (Surfaktant) **32**
1.6.1. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması 32

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **35**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **40**

3.1. Metaryaller **40**
3.1.1. Kullanılan kimyasallar 40
3.1.2. Nanokompozitlerin karakterizasyonu 40
3.2. Yöntem **45**
3.2.1. Katyonik yüzey aktif madde ile kaplanmış MWCNT ve BN nano partiküllerin hazırlanması 45
3.2.2. pH 5.5 ortamında katyonik yüzey aktif madde ile kaplı MWCNT ve BN nanopartiküllerin hazırlanması 45
3.2.3. pH 11 ortamında katyonik yüzey aktif madde ile kaplı MWCNT ve BN nanopartiküllerin hazırlanması 46
3.2.4. pH 3 ortamında katyonik yüzey aktif madde ile kaplı MWCNT ve BN nanopartiküllerin hazırlanması 46

3.2.5. Nanokompozit sentezi 46

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 47

4.1. Kompozit Hazırlamada Kullanılan Maddeler 47
4.2.Nanopartiküllerin Yüzey Aktif Madde İle İşlevselleştirilmesi 47
4.3. Nanokompozitler Karakterizasyonu 48
4.3.1. FTIR analizi 48
4.3.2. XRD ve SEM analizleri 51
4.3.3. Mekanik özellikler 53
4.3.4. Termal analizler 56
4.3.5. Elektriksel iletkenlik 57

5. SONUÇLAR 59

KAYNAKLAR 60

ÖZGEÇMİŞ 68

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

kV : Kilovolt
^{o}C : Santigrat
g/eq : Epoksit ekivalent kütlesi
σ : Çekme gerilim direnci
Tg : Camsı geçiş sıcaklığı
Å : Angström
eV : Elektron volt

Kısaltmalar

BN : Bor nitrür
CNT : Karbon nanotüp
CTAB : Setiltrimetilamonyum bromür
ER : Epoksi reçine
FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
MWCNT : Çok duvarlı karbon nanotüp
SWCNT : Tek duvarlı karbon nanotüp
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
TGA : Termogravimetrik Analiz
XRD : X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Son zamanlarda, nanoseramikler ve karbon nanotüpler (CNT) ile güçlendirilmiş polimer nanokompozitlerin, küçük bir miktar dolgu maddesi ile yüksek esneme modülü, yüksek mukavemet gibi gelişmiş termo-mekanik özellikler göstermesi bu kompozitlere olan ilgiyi giderek arttırmaktadır. Nano dolgu maddelerinin polimer ile uyumsuzluğu ve yüksek yüzey alanlarının sonucu olarak topaklaşması nedeniyle nano dolgu maddelerinin polimer içinde dispersiyonları oldukça zayıftır. Bu nedenle nano dolgu maddelerinin polimer içindeki dağılımını arttırmak için bir organik yüzey aktif madde ve bağdaştırıcının ilavesi gerekmektedir (Azeez ve ark., 2013; Tjong, 2006).

Yüksek mukavemetli ve termal olarak kararlı polimer kompozitler için takviye edici olarak ve elektriksel iletkenlik açısından genellikle CNT'ler kullanılır. Polimerik matris ve güçlü bir ara yüz yapışmasında CNT'lerin homojen bir dağılımını elde etmek için, CNT'nin yüzey modifikasyonu kovalent ya da kovalent olmayan yaklaşımlar kullanılarak gerçekleştirilir. CNT' nin uzatılmış π bağını korumak için kovalent olmayan bir şekilde CNT'nin dış yüzeyinin fonksiyonlaştırılması olasılığı oldukça yüksektir (Yan ve ark., 2012).

Ponnamma ve ark. (2014), katyonik, anyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ile CNT kovalent olmayan işlevselleştirilmesini gerçekleştirmişlerdir. Damian'ın ve ark. (2012), üç tip iyonik olmayan yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş MWCNT nanopartiküllerin karbon/epoksi kompozit içindeki infüzyonu sonucu termokararlılıkta gelişme gözlenmiştir. Zhang ve ark. (2004), çalışmalarında katyonik yüzey aktif madde olan setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilmiş CNT nin polianilin/CNT nano kablosunda elektriksel özelliklerindeki etkisini görmüşlerdir (Pannomma ve ark., 2014; Damian ve ark., 2012; Zhang ve ark., 2004).

Yaygın olarak kullanılan diğer bir dolgu maddesi, bor nitrür (BN) yüksek ısıl iletkenliği, düşük sertlik ve iyi dielektrik özellikleri olan bir seramik malzemedir. Bor nitrürün polifenilen sülfide eklenmesi önemli ölçüde polimer matrisinin Young modülünü arttırır (Raman ve ark., 2008). Wattanakul ve ark. (2010), 5.5-8 pH aralığı üzerinde, çeşitli katyonik yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş BN'nin BN-epoksi kompozitdeki termal iletkenlik ve eğilme özelliklerindeki etkilerini incelemişlerdir. Kim ve ark. (2014), termal iletken polimer kompozit hazırlamak için farklı yüzey işlemleri ile modifiye edilmiş BN partikülleri kullanmışlardır. Fonksiyonlaştırılmış BN nano trombositler yardımıyla epoksinin ısıl iletkenliği ve dinamik termal mekanik modülü

büyük ölçüde geliştirilmiştir (Wattanakul ve ark., 2010; Kim ve ark., 2014; Yu ve ark. 2012).

Çalışmamızda katyonik yüzey aktif madde CTAB, MWCNT ve BN kullanarak elektriksel olarak iletken epoksi reçine esaslı polimer kompozitlerin gelişimine odaklandık. Yapılan çalışmaları incelediğimizde; MWCNT ve BN'nin CTAB ile modifiye edilmesi ve bunların epoksi ile kullanılması ilgili çok az çalışmaya rastlanmıştır (Tian ve ark., 2015; Leng, 2007; Ru, 2010; Ghorabi ve ark., 2012). Buna ek olarak, bu çalışmalarda genel olarak kompozit malzemelerin ısı iletkenliği ve eğilme özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada pH 5.5 ve 11 de modifiye edilmiş nanopartiküllerin epoksi matrisli kompozitlerinin elektrik iletkenliği, kaplama özellikleri ve mekanik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

1.1. Kompozit Malzemeler

İstenen amaç için tek başlarına uygun olmayan farklı iki veya daha fazla malzemeyi istenen özellikleri sağlayacak şekilde belirli şartlar ve oranlarda fiziksel olarak, makro yapıda bir araya getirilerek elde edilen malzemeye kompozit malzeme denir. Kompozit malzemelerde yapıyı oluşturan bileşenler birbiri içinde çözünmezler, kimyasal olarak inert davranırlar. Ancak özellikle metalik sistemlerde düşük oranlarda bile olsa, bir miktar çözünme bileşenler arasında kompozit özelliklerini etkileyebilen ara yüzey reaksiyonları görülebilir (Anonim a).

Konvansiyonel malzemelerde malzeme kombinasyonu sınırlı iken kompozit malzemelerde sonsuz sayıda kombinasyon imkanı mevcuttur. Bu da kompozit malzemeleri diğerlerinden ayıran en önemli özelliklerden birisidir (Erkendirci, 2006).

Yeni geliştirilen bir malzemenin, modern kompozit olarak adlandırabilmesi için aşağıdaki kriterleri taşıması gereklidir;

- En az iki veya daha fazla fiziksel ve mekanik özelliği ayrı olan malzemelerin birleştirilmiş ve farklı ara yüzeye sahip olmaları,
- Herhangi bir ferdi bileşenle elde edilemeyen mekanik özelliklerin gerçekleştirilmesi,
- Optimum özellikler elde edebilmek için bir malzemenin diğer malzeme içerisine kontrollü bir şekilde dağıtılmasıyla iki ayrı malzeme karıştırılarak kompozit bir malzeme oluşturulması gerekmektedir (Yüce, 2007).

Kompozit yapı oluşumuyla geliştirilmesi istenen özelliklerden birkaçı söyle sıralanabilir; korozyon dayanımı, yüksek sıcaklık özellikleri, elektrik iletkenliği, ısıl iletkenlik, ağırlık ve maliyet özellikleridir. Kompozit malzemeler reçine (matris) ve takviye bileşenlerinden oluşur. Kompozitler temel olarak kalıp görevi gören reçine içine gömülmüş sürekli veya kırpılmış elyaflardan oluşmaktadır. Bu bileşenler birbirleri içinde çözülmezler veya karışmazlar. Kompozit malzemelerde elyaf sertlik, sağlamlık gibi yapısal özellikleri, plastik reçine malzemesi ise elyafın yapısal bütünlüğü oluşturması için birbirine bağlanması, yükün elyaf arasında dağılmasını ve elyafın kimyasal etkilerden ve atmosfer şartlarından korunmasını sağlar (Ulcay ve ark., 2002).

1.1.1. Kompozit yapı elemanları

Kompozit malzemeyi oluşturan matris eleman ve takviyeleyici eleman olarak iki ana madde vardır. Bu yapı elemanlarının tipleri Tablo 1.1'de gösterilmektedir (Şahin, 2000).

Tablo 1.1. Kompozit yapı eleman tipleri (Şahin, 2000)

Matris Malzemeler	Takviye Elemanları	Kompozit Yapının Şekli
Polimerler	Lifler	Tabakalar
Metaller	Kil-kristal	Film-Folye
Seramikler	Pudra	Bal Peteği
	Yonga	Filament Sarılmış Yapılar
	Granül	Kaplamalar

1.1.1.1. Takviye elemanları

Kompozit malzemede takviye malzemesinin en önemli görevi, matris içinde homojen şekilde dağılıp, matrisin maruz kaldığı gerilmeleri destekleyerek kompozit malzemenin mukavemetini arttırmaktır. Takviye elemanı matris ile reaksiyona girip istenmeyen ürünler oluşturmamalıdır. Takviye elemanları matrisle güçlü bir bağ sistemi oluşturmalıdır. Takviye malzemesi ve matrisin termal genleşmeleri birbirinden farklı olmamalıdır. Maruz kaldıkları ısı değişiminde birbirlerini zayıflatıcı etki göstermemelidirler. Kompozit malzemelerde takviye amacıyla kullanılan elyaflar;

- Doğal elyaflar,
- Sentetik organik elyaflar
- Sentetik inorganik elyaflar (Haris, 1986).

1.1.1.2. Matris elemanları

Matris malzemeler, polimer matrisler, metalik matrisler ve kullanım alanları çok az olan yüksek sıcaklık matrisleri şeklinde gruplanabilir. Kompozitin istenen başarıyı

göstermesi için matris seçimine bağlıdır. Matris seçiminde göz önünde tutulan matris görevleri ve özellikleri şöyle sıralanabilir:

- Kuvvetleri liflere iletmek,
- Lifleri, korozyon ve oksidasyon gibi, ortamın etkisi ve darbelerden korumak,
- Bittiğinde istenen özelliklere uygun olması,
- Maliyet,
- Nem ve su alma özelliği,
- Kayma sertliği, darbe özellikleri,
- Viskozite, erime noktası,
- Kür zamanı.

Kompozit malzemelerde polimer esaslı matrislerin yanı sıra metal, seramik türevi malzemeler de matris olarak kullanılmaktadır. Diğer matrislerin kullanılmasına rağmen kompozit malzemelerin % 90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir. Matris malzemelerinin genellikle plastik esaslı olmasından dolayı kompozit malzemeler de genellikle takviye edilmiş plastikler olarak adlandırılırlar. Metal matrisler büyük çaplı uygulamalarda kullanılmak için çok pahalı ve çalışılmaları çok zordur. Seramik matrisler ise yüksek oranda kırılgan olmalarından dolayı yeterli dayanıklılığa sahip olmamaları nedeniyle kullanım alanları yüksek ısı ile kullanılan yerlerle sınırlanmaktadır. Karbon matrisli kompozit malzemeleri üretmek çok zor ve çok pahalıdır. Matrisler güçlü yapışma, çevre ve atmosfer şartlarına yüksek dayanım ve yüksek mekanik özellikler gösterirler. Bir matrisin öncelikle sağladığı mekanik özellikler yüksek sertlik ve yüksek dayanıklılık değerleridir. İyi bir malzeme sert olmalıdır, fakat gevrek bir malzemenin gösterdiği davranışlardan dolayı performansı düşmemelidir (Anonim b).

1.1.2. Kompozit malzemelerin avantajları ve dezavantajları

Kompozit malzemeler metal malzemelere göre önem kazanmışlardır. Kompozit malzemelerin özgül ağırlıklarının düşük oluşundan dolayı hafif konstrüksiyonlarda kullanımda büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bu özellikleri ile kompozit malzemeler otomobil gövde ve tamponlarından deniz teknelerine, binaların cephe ve panolarından komple banyo ünitelerine, ev eşyalarından tarım araçlarına kadar birçok sanayi kolunda problemleri çözümleyecek bir malzemedir.

Bu malzemelerin avantajlı olan yanları şöyle sıralanabilir;

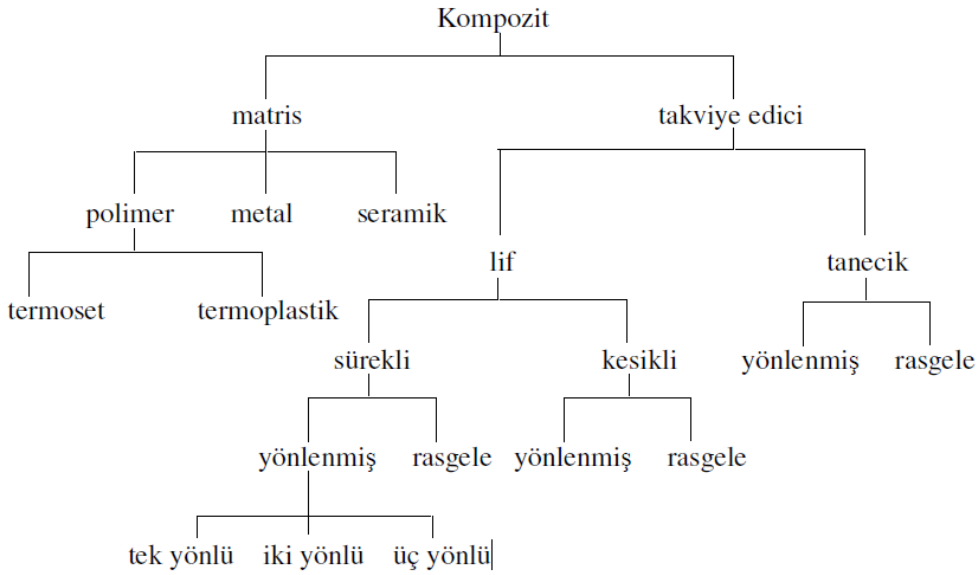
Kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemetinin birçok metalik malzemeye göre daha yüksek oluşu, büyük ve kompleks parçaların tek işlemle bir parça halinde kaplanabiliyor olması, büyük enerji nakil hatlarında kompozitlerin iyi bir iletken ve gerektiğinde de başka bir yapıda iyi bir yalıtkan malzemesi olarak kullanılabilmesi, kompozit malzemelerin kimyevi madde tankları, boru ve aspiratörler, tekne ve diğer deniz araçları yapımında güvenle kullanılabilmesi, kompozitlerin ısıya dayanıklılık özelliği sayesinde yüksek ısı altında kullanılabilmesi, kalıplama sırasında reçineye ilave edilen pigmentler sayesinde kompozit malzemelere istenen rengin verilebilmesi, kompozit malzemelerde süneklik nedeniyle doğal bir titreşim sönümleme ve şok yutabilme özelliğinin bulunmasıdır (Arıcasoy, 2006).

Kompozit malzemelerin uygun olmayan yanları da şu şekilde sıralanabilir;

Kompozit malzemelerdeki hava zerreciklerinin malzemenin yorulma özelliklerini olumsuz etkilemesi, kompozit malzemelerin değişik doğrultularda değişik mekanik özellikler göstermesi, aynı kompozit malzeme için çekme, basma, kesme ve eğilme mukavemet değerlerinin farklılıklar göstermesi, kompozit malzemelerin delik delme, kesme türü operasyonlarının liflerde açılmaya sebep olmasından dolayı bu tür malzemelerde hassas imalattan söz edilememesi, hammaddenin pahalılığı, lamine edilmiş kompozitlerin özelliklerinin her zaman ideal olmamasından kalınlık yönünde düşük dayanıklılık ve katlar arası düşük kesime dayanıklılık özelliğinin bulunması, malzemenin kalitesinde standartlaşmış bir kalite olmaması, kompozitlerin kırılgan malzeme olmalarından dolayı kolaylıkla zarar görmesi ve onarılmalarının problemler yaratması, malzemelerin sınırlı raf ömürleri olması, bazı tür kompozitlerin soğutularak saklanmalarının gerekmesidir (Arıcasoy, 2006).

1.1.3. Kompozitlerin sınıflandırılması

Kompozitler farklı yaklaşımlarla kendi içlerinde gruplandırılabilirler. Bunlardan en yaygını, takviye malzemesi ve matris türüne göre yapılandırmadır (Saçak, 2005).



Şekil 1.1. Kompozitlerin sınıflandırılması (Saçak, 2005)

Takviye edici açısından kompozitlerin gruplandırılması ise, takviye edicinin geometrik şekline bakılarak yapılır. Bu yaklaşımla kompozitler; tanecik takviyeli kompozitler, lif takviyeli kompozitler şeklinde iki gruba ayrılırlar (Saçak, 2005).

- **Tanecik takviyeli kompozitler:** Tanecikli takviye malzemesi ve polimerden hazırlanmış kompozite, tanecik takviyeli polimerik kompozit adı verilir. Karbonatlar, kil, mika, silikatlar, mikroküreler, tarımsal atıklar, metal tozları veya parçaları, pudra kullanılan tanecikli malzemeler arasındadır. Tanecikli takviye ediciler ucuzdurlar, kompozitlerinin yapımı kolaydır ve karmaşık geometrili ürünlerde sorun yaratmazlar (Saçak, 2005).
- **Lif takviyeli kompozitler:** Lifler, makroskobik açıdan homojen, boyu kesitinin en az 100 katı olan esnek malzemeler seklinde yapılır. Değişik cam lifleri, karbon lifi, aramit lifi gibi değişik kökenli lifler kompozitlerde takviye amacı ile kullanılır. Bu tür polimer ve liften hazırlanmış kompozite, lif takviyeli polimerik kompozit adı verilir (Saçak, 2005).

  Matris türüne göre kompozitler;
- **Metalik kompozitler:** Bu guruptaki kompozitler, genellikle alüminyum, bakır, magnezyum, titanyum gibi hafif metal ve alaşımların matris işlevleriyle; karbon, boron ve diğer bazı metal elyaf, parçacık, plakacık, whisker yapısında takviye fazını oluşturmasından meydana gelmektedir (Turhan 2007).

- **Seramik kompozitler:** Seramik matris malzemelerinin (Al_2S_3, Ni_3N_4, SiC gibi), seramik veya metal parça, plaka, kristal veya elyaf olarak takviyesiyle olusturulan, üstün ısıl dayanım ve mukavemete sahip malzemeler gurubudur (Turhan 2007).
- **Polimer kompozitler:** Kompozit malzemelerin % 90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir. İleri plastik-polimer grubu matris malzemelerin çoğunlukla elyaf formunda sert, dayanımlı malzemelerle takviye edilmeleri bu gruptaki kompozit malzemeleri oluşturur. En tipik örnek, artık günümüzde gelenekselleşmeye başlayan ve "fiberglas" olarak bilinen poliester esaslı reçinelerin cam elyafla takviyesiyle üretilen malzemelerdir. Ancak ileri kompozitler grubunda daha üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip elyaflar kullanılmaktadır. Bu malzemeler yüksek dayanım (çekme ve basma dayanımı), yüksek elastik modül ve yüksek tokluğa sahiptirler (Ersoy, 2000).

1.1.4. Polimer kompozitler

Polimer kompozitlerin en önemli özellikleri yüksek özgül mukavemet (mukavemet/özgül ağırlık) ve özgül elastisite modülüdür. Dolayısıyla bu özelliklerden dolayı diğer malzemelere üstün durumundadırlar. Diğer taraftan karbon liflerinin özgül elastisite modülü alüminyumunkinin 5 katı kadardır. Bu üstünlüklerinden dolayı polimer kompozitler uçak ve uzay endüstrisinde alüminyum alaşımlarına tercih edilir. Matris olarak kullanılan polimerler ucuz ve kolaylıkla çalışabilir malzemelerdir. Diğer taraftan düşük elastik modüle ve düşük kullanım sıcaklığına sahiptirler. Kompozit malzemelerde polimer matris olarak kullanılan genelde üç tip plastikler mevcut olup bunlar; termosetler, termoplastikler ve elastomerlerdir. Termosetler grubunda ağırlıklı olarak poliester ve epoksi reçine kullanılır. Bunun yanı sıra vinil ester/bisfenol ve fenolik reçinelerin kullanımı da giderek yaygınlaşmaktadır. Termoplastik grubunda yaygın olarak poliamid ve polipropilen kullanımı görülür (yaklaşık %68,3). Bunların yanı sıra hibrid formda polietilen ve polibutilen tereftalat, polietereterketon ve polietersulfon kullanımı da dikkat çekmektedir. Naylonlar ve polikarbonatlar, ticari kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan az sayıdaki termoplastikten ikisidir (Saçak, 2002).

Termoplastik kompozitler: Termoplastikler, oda sıcaklığında katı malzeme olarak adlandırılır. Isıtılırsa yumuşar, sıcaklık arttıkça viskozitesi düşer. Bu özellik bunlardan yapılan ürünleri daha ekonomik yapar ve kolaylıkla şekillenmesini sağlar. Bu tekrar soğutulduğunda yeniden sertleşir. Sıvı halde bulunduğu sıcaklıklarda viskozite hali yüksektir. Bu nedenle ara yüzey bağı termosetlere göre daha zordur. Ancak şekillendirme kapasitesi iyi olduğundan bunların kullanımı yaygınlaşmaktadır. Bu polimerler kristalin veya şekilsiz (amorf) olabilir. Kristal şekilli olanlarda moleküller büyük uzaklıklarda oldukça düzenli sekil oluştururlar. Amorf polimerler de ise uzun zincirler birçok noktada birbirine dolaşmıştır. Kısa elyafla küçük hacim ortamında hamur veya levha kalıplama yöntemi ile kullanılmaktadır (Şahin, 2000).

Elastomer kompozitler: Elastomerler, termoset polimerler gibi çapraz bağlı olan uzun zincir moleküllerinden oluşur. Bunlar, çok düşük gerilmelere maruz kaldığı zaman büyük elastik deformasyon yapma yeteneği olan polimerlerdir. Bazı polimerler %500 ve daha fazla uzama yaparlar ve tekrar orijinal sekline dönerler. Çok meşhur olan polimerler ise kauçuktur (Şahin, 2000).

Termoset kompozitler: Kompozit malzeme matrisleri olarak en çok kullanılanlardır. Termoset plastikler sıvı halde bulunurlar, ısıtılarak ve kimyasal tepkimelerle sertleşir ve sağlamlaşırlar. Termoplastik polimerlerden farklı olarak termoset polimerlerin polimerizasyon süreci geri dönüşü olmayan bir süreçtir. Yüksek sıcaklıklarda dahi yumuşamazlar (Şahin, 2000).

Termoset kompozitleri işlemedeki avantajlar;

- Başlangıçtaki reçine sistemi sıvı formda olduğundan, termoset kompozitleri işlemesi kolaydır.
- Lifler, termosetlerle kolay ıslatılabildiğinden, boşluk ve gözenek daha azdır.
- Termoset kompozitlerin işlenmesinde, termoplastik kompozitlere göre, ısı ve basınç gereksinimi daha azdır. Bu da enerji kazanımı sağlar.
- Termoset kompozitlerin islenmesinde, basit ve düşük maliyetli teçhizat kullanılabilir (Ersoy, 2005).

Termoset kompozit işlemenin dezavantajları;

- Termoset kompozit işleme, uzun kür zamanları gerektirir ve sonuç olarak termoplastiklere göre düşük üretim oranları elde edilir.
- Termoset kompozit parçalar, bir kez kür edilir ve katılaştırıldığında, tekrar şekil verilemez.

- Termoset kompozitlerin geri dönüşümü bir sorundur (Ersoy, 2005).

1.1.4.1. Polimer kompozitlerin kullanım alanları

Polimer kompozitler; korozyona dirençli, uzun süreli kullanımlara yatkın, işlenmeleri kolay, hafif, karmaşık geometrilerde biçimlendirilebilen, birim kütle basına yük tasıma özellikleri yüksek malzemelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar (Salleh ve ark., 2002; Brandl ve ark., 2004; Lam ve ark., 2005).

Polimer kompozitler bugün yaygın olarak uçak, roket, füze gövdeleri, yüksek kalitede spor malzemeleri, yapay kemik gibi maliyetin yüksekliğinin pek önemli olmadığı alanlarda kullanıldığı gibi lastik, otomotiv sanayi, beyaz eşya, basınç dayanımlı boru ve deniz araç gövdeleri gibi geniş bir spektrumda işlev görmektedir. Diğer yandan polimerik kompozitlerin aynı zamanda iyi birer absorban olduğu da bilinmektedir (Prieto ve ark., 2000; Brandl ve ark., 2004; Lam ve ark., 2005; Say ve ark., 2006).

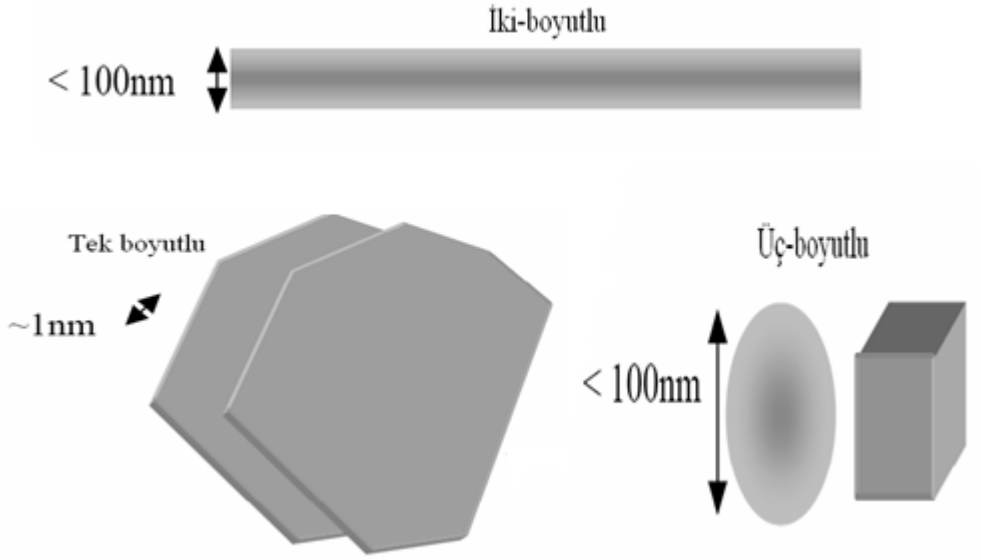
Polimerler yalıtkan malzemeler olmasına rağmen, son zamanlarda polimer matris içerisine iletken tanecikler katılarak elde edilen bazı iletken polimerik nanokompozitler geliştirilmiştir. İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistör, kapasitör, sensör) yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve elektroreolojik çalışmalardır (Yurdagül, 2007).

1.2. Nanokompozit Malzemeler

Nanoteknolojinin özü, moleküler boyutta çalışarak, moleküler yapısı yenilenmiş büyük yapılar elde etmektir. Malzemelerin nanometrik boyuttaki özellikleri, aynı malzemenin makro boyuttaki özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Nano kompozitler, bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan maddelerdir (Kornmann, 2001).

Nanokompozitler boyutlarına göre sınıflandırılmak istenirse, nano ebatta kaç boyutu olduklarına bakılır.

- Nanokompozit üç boyutta da nanometrik seviyede ise "isodimensional (eş boyutlu) nanopartiküller" olarak adlandırılır ve in-situ, sol-gel metodu ile elde edilen kübik silis nanopartikülleri buna örnek olarak verilebilir.
- Eğer nanokompozit iki boyutta nanometrik ve diğer boyutta daha büyük boyda ise nanotüpler veya kil kristalleri olarak adlandırılır. Selülozik fırçalar (whiskers) ve karbon nanotüpler bu tip nanokompozitlere örnek olarak verilebilir, bunlar malzemelerin güçlendirilmesinde nano dolgu malzemesi olarak kullanılırlar.
- Üçüncü çeşit nanokompozit ise sadece tek boyutta nanometrik seviyededir. Bu tür nanokompozitlerde dolgu malzemesi bir defter yaprağı gibi yalnızca tek bir boyutta nanometrik seviyededir, diğer boyutlarda ise yüzlerce ya da binlerce nanometre boyutundadır (Bağcı, 2006).



Şekil 1.2. Nano boyuta sahip dolgu maddelerinin şematik gösterimi (Ajagan ve ark, 2003)

Nanokompozit yapılarda matris olarak polimerler, seramikler ya da metaller kullanılmaktadır. Bu alanda ilk asamalar polimerler kullanılarak kaydedildiği için şimdiye kadar en sık kullanılan matris malzemeleri onlardır. Polimerik malzemeler içinde en çok kullanılan epoksi, doymamış polyester, poliamid ve polipropilendir (Chin ve ark., 2001).

Nanometrik boyuta sahip partiküllerin dağılımı ile elde edilen nanokompozit malzemelerin mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özellikleri saf polimerlere ve

konvansiyonel kompozitlere oranla daha üstündür. Nanokompozitlerin malzemeye getirdiği üstünlükler genel olarak; modülü ve ısı direncini arttırması, malzemeye gaz sızmasını engellemesi, malzemenin yanıcılığını azaltması olarak sıralanabilir. Nanokompozitler daha çok otomotiv endüstrisi, bina yapımı, ambalajlama, havacılık ve uzay sanayi gibi alanlarda kullanılmaktadırlar (Celep, 2007; Bağcı, 2006).

1.2.1. Polimer nanokompozitler

Polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal veya sentetik ikinci bir faz ya da katkı (tanecik, elyaf, tabaka vb.) maddesi gibi yapılar içeren nanokompozit malzemelerdir. Bu tür nanokompozitler "nano dolgulu polimer kompozitler" ya da "anorganik-organik hibrit malzemeler" olarak da adlandırılmaktadır (Mirik, 2010).

Polimerler bugüne kadar mineraller, metaller, elyaflar gibi pek çok dolgu maddesiyle takviye edilerek kompozit malzeme oluşturmakta kullanılmışlardır. Takviye maddelerinin boyutlarının küçülmesine bağlı olarak yüzey alanlarının artmasıyla oluşan polimer-takviye elemanı arasındaki güçlü etkileşim sonucu polimer nanokompozitlerin özellikleri daha çok gelişme göstermiştir. Böylece polimer nanokompozitlerin gerilme dayanımı ve sertliği artmış, ısıl dayanımı ve bariyer özellikleri ise gelişme göstermiştir (Bağcı, 2006).

Polimer nanokompozitlere ait ilk çalışmalara 1987 yılında Toyota Araştırma Laboratuvarlarında başlanmış ve geliştirilen Naylon-6/doğal kil (montmorillonit) nanokompozitinin, poliamid (PA) ve konvansiyonel dolgularla hazırlanan PA kompozitlere göre %50-70 oranlarında daha üstün mekanik ve ısıl özelliklere sahip olduğu saptanmıştır. 1989 yılında bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları hızla yaygınlaşmış ve farklı yapıdaki polimerlerin ve dolgu maddelerinin nanokompozit yapısı üzerindeki araştırmalar büyük bir ivme kazanmıştır (Mirik, 2010).

Polimerik nanokompozit malzemeler geleneksel mikro ve makro kompozitlere göre daha gelişmiş özellikler gösterirler. Bu özellikler, yüksek elastiklik modülü, yüksek mukavemet, ısıl kararlılık, düşük gaz geçirgenliği ve biyobozunur polimerlerin kullanılması ile artan biyobozunurluk özellikleridir. Günümüzde, polimer nanokompozitler üzerine yapılan çalışmalar daha üstün özelliklere sahip yeni malzemeler hazırlamak ve daha kısa sürede, yüksek verimle nanokompozitler elde

etmek üzere iki temele dayanır. Yapılan araştırmalar neticesinde, polimerik nanokompozitlerin, istenen ve elde edilebilen üstün mekaniksel, ısıl ve elektriksel özellikleri sayesinde birçok uygulama alanı olduğu gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, polimerik nanokompozitler konusu ülkemizde özellikle iki binli yıllardan sonra TÜBİTAK ve bazı üniversitelerimiz tarafından da desteklenen birçok proje ile oldukça önemli bir akademik çalışma alanı haline gelmiştir (Anonim c).

1.2.1.1. Polimer nanokompozitlerin bileşenleri

Termoplastik ya da termoset polimerlerin nano boyutlu dolgu maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler baslıca üç ana bilesenden olusur. Bunlar; asıl malzeme matrisini olusturan polimer, nano boyutlu katkı maddesi ve bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasında ara yüzey etkilesimleri sağlamak ya da bu etkilesimleri arttırmak amacıyla kullanılan uyumlastırıcılardır (Durmuş, 2006).

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nano boyutlu dolgu maddeleri farklı türde, yapıda ve geometride olabilmektedir. Bunlardan en çok kullanılanlar doğal ve sentetik killer, karbon malzemeler (nano boyutlu karbon siyahı, tek ya da çok duvarlı karbon nanotüpler, exfoliated grafit tabakaları vs.), nano boyutlu çesitli metaller, metal tuzları ve metal oksitler, amorf silika, polihedral silisyum bilesikleri (silsesquioxane vs.) ve selüloz lifleri olarak sıralanabilir (Alexandre ve ark., 2000).

Nano dolgunun şekli ve dağılımı, malzemenin izotropik ya da anizotropik karakterini belirler. Nano boyutlu dolgu maddelerinin en karakteristik özelliği, yüksek yüzey alanları nedeniyle kompozit malzemede, polimer ile dolgu arasındaki ara yüzey etkileşimlerini arttırmalarıdır. Böylece nanokompozit malzemelerde, az miktarda (ağırlıkça % 3-5) nano dolgu ile çok daha fazla konvansiyonel dolgu maddesi (ağırlıkça % 20-40) kullanılarak dahi ulaşılamayan üstün fiziksel özellikler sağlanmış olur (Murray, 1991).

1.2.1.2. Polimer nanokompozitlerin üretim yöntemleri

- **Yerinde (in-situ) polimerizasyon:** Yerinde polimerizasyon yönteminde esas olan, polimer zincirinin büyümesi ile yerinde olarak nanopartiküllerin dağılmasıdır. Bu yöntemde ilk olarak nanopartikül, monomer veya monomer çözeltisi ile karıştırılır ve

ardından polimerizasyon ısı, radyasyon veya başlatıcı etkisi ile gerçekleştirilir. Böylece büyüyen polimer zincirleri arasında nanopartiküllerin dağılması sağlanır. Yerinde polimerizasyon, tabaka yapılı nanopartiküllerin kullanıldığı nanokompozit yapılarda, polimerizasyonun tabakalar arasında gerçekleşmesi sonucu tabakalar arası mesafelerin artması ve tabakaların oluşan polimer matris içerisinde dağıtılmasını mümkün kılmaktadır. Özetle yerinde polimerizasyon, içerisinde nanaopartiküllerin moleküler ölçekte dağıldığı polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılır (Arı, 2009).

- **Çözeltide harmanlama:** Çözeltide harmanlama yönteminde ilk olarak polimer uygun bir çözücü veya çözücü karışımında çözülür ve sonra nanopartikül polimer çözeltisine ilave edilerek karıştırılır. Nihai ürün çözücünün uzaklaştırılması ile elde edilir. Bu yöntemin esası, nanopartikül ve çözücü arasındaki etkileşim sonucu nanopartiküller arasındaki Van der Waals kuvvetlerinin zayıflaması ve bu durumun polimer zincirlerinin nanopartiküller arasındaki difüzyonunu kolaylaştırmasıdır. Fazla miktarda çözücü ihtiyacı ve dolayısıyla saflaştırma maliyetlerinin artışı bu yöntemin en büyük dezavantajları ve ticari olarak fazla tercih edilmemesinin başlıca sebepleridir. Polimer çözeltisinin derişimi, karıştırma koşulları, çözelti viskozitesi, polimer çözücü-nanopartikül etkileşimi gibi parametreler nanopartikül dağılımı ve nanokompozitin özelliklerini etkilemektedir (Arı, 2009).

- **Eriyikte harmanlama:** Nanopartikül ile polimerin doğrudan karıştırılarak ısıtılması veya nanopartiküllerin polimer eriyiğe katılması esasına dayanan eriyikte harmanlama yöntemi kompozit ve nanokompozit hazırlamada en çok kullanılan yöntemdir. Diğer iki yönteme göre bazı avantajları vardır. Bunlardan birincisi; çözücüye ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu durum hem ekonomik açıdan hem de çevre açısından daha temiz bir yöntem olmasını sağlamaktadır. Diğer bir avantajı ise; hali hazırda ekstruder ve enjeksiyon gibi polimer şekillendirme için kullanılan ticari proseslerde gerçekleştirilebilmesidir. Çift vidalı ekstruderler polimer ve nanopartikül harmanlamada kullanılan en yaygın prosestir. Vida tasarımı ve ekstruderde kalma süresi nanapartikülün dağılımını etkileyen parametrelerdir. Genellikle, ekstruderde kalma süresinin artması ve geri karışımın sağlanması ile dağılım iyileşmektedir. Ancak sürekli bir sistem olan ekstruderlerde kalma süresinin azaltılması durumunda nanopartiküllerin dağılımının istenilen düzeyde sağlanamaması sorunu mevcuttur. Yüksek molekül

ağırlıklı polimerler ve nanopartikül derişiminin yüksek olduğu nanokompozitler için dağılım iyi olmadığından uygun bir yöntem değildir (Arı, 2009).

1.2.2. Karbon nanotüp/polimer nanokompozitler

Polimer kompozit malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi için karbon nanotüpler (CNT) nano boyutta takviye olarak kullanılmaktadır. Yeni tür CNT-polimer nanokompozitlerin hazırlanması farklı teknikler kullanılarak gerçekleştirilmekte ve oluşacak olan kompozit malzemenin özelliklerinin CNT ilavesiyle artması ve/veya yeni fiziksel özellikler göstermesi beklenmektedir. Polimer nanokompozitlerin CNT ye bağlı olan fiziksel özelliklerinin iyileşmesi kompozit malzemedeki dağılıma ve bileşenler arasındaki etkileşimin kuvvetine bağlıdır. CNT ve polimer matris arasındaki etkileşimler aydınlatılması için kompozit yapısındaki ara yüzey özelliklerine etki eden faktörlerin anlaşılabilmesi ve kontrol edilebilmesi gerekmektedir (Bal ve ark., 2007).

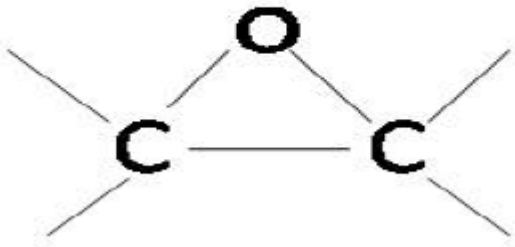
CNT nin bileşen olarak kullanıldığı ilk polimer nanokompozitler 1994 yılında Ajayan ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir. O zamandan beri CNT/polimer nanokompozitlerin hazırlanması ve özelliklerinin belirlenmesiyle ilgili birçok çalışma yayınlanmıştır. CNT lerin polimer kullanılarak modifiye edilmesi kovalent bağlar ve/veya kovalent olmayan etkileşimler kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Ajayan ve ark., 1994; Spitalskya ve ark., 2010).

CNT'ye kimyasal olarak bağlanan polimerler genellikle 'grafted to' ve 'grafted from' yaklaşımları şeklinde ikiye ayrılır. 'Grafted to' yaklaşımının anlamı, CNT'nin önde gelen fonksiyonel gruplarıyla reaksiyon veren makromoleküllerin terminal (uç) fonksiyonel gruplarının CNT ile bağ yapmasıdır. 'Grafted from' yaklaşımının anlamı, CNT yüzeyindeki makrobaşlatıcılar veya katalizörlerle monomerlerin in-situ polimerizasyonuna dayanır (Song ve ark., 2007).

CNT takviyeli polimer nanokompozitlerde CNT nin özelliklerinin maksimum düzeyde kompozit malzemeye aktarılması için CNT lerin agregasyon oluşturmaması ve iki yüzey arasındaki etkileşimleri arttırmak için matriks içerisinde düzgün dağılmış olmaları gereklidir. Polimer matrisli polimer nanokompozit malzeme üretmek amacıyla çeşitli üretim yöntemleri üzerinde önemli çalışmalar sürdürülmektedir (Coleman ve ark., 2006; Moniruzzaman ve ark., 2006).

1.3. Epoksi Reçinesi

Epoksi reçineleri adını yapısında bulunan epoksi fonksiyonel gruplarından almıştır (Şekil 1.3). Epoksi reçinelerinin her bir molekülünde bir veya daha fazla epoksi grubu vardır. Epoksi reçineleri Şekil 1.3'de görüldüğü gibi oksijen bağlarına sahip eteri yapısında bulundurur. Ticari epoksi reçineleri alifatik, sikloalifatik veya aromatik arka bağlar içerir (Durmuş, 2006).



Şekil 1.3. Epoksi fonksiyonel grubu (Durmuş, 2006).

Epoksi reçinesi ilk olarak 1930 yılında sentezlenmiş ve birçok endüstriyel uygulamalar için kullanılmıştır. Bu uygulama alanları; yapı malzemeleri, kaplamalar, kompozit malzemeler, havacılık, laminantlar, yapıştırıcılardır (Vaia ve ark., 1995).

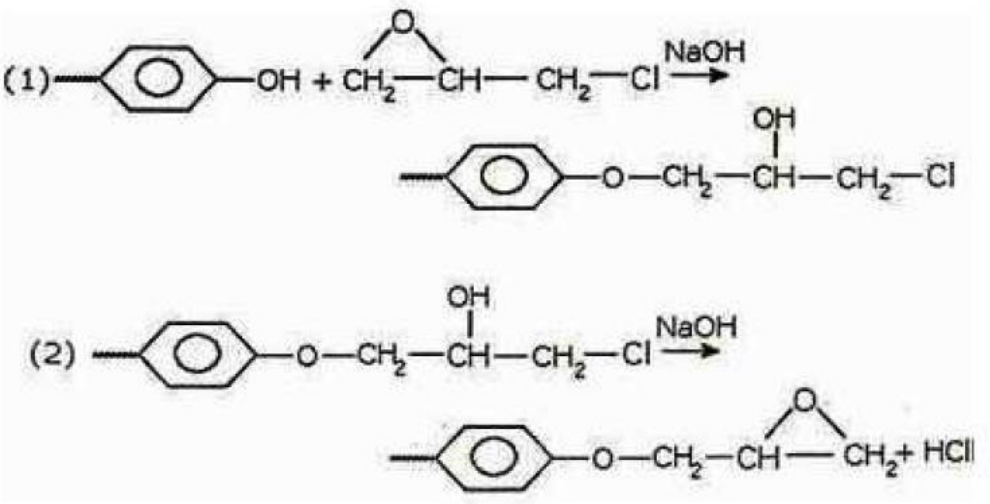
Epoksi reçineler, diğer polimer matrislere göre pahalı olmasına rağmen, kompozitler için en çok tercih edilen polimer matristir. Epoksilerin en çok kullanılan polimer matris olmasının başlıca sebepleri,

- Çekme ve darbe dayanımları oldukça yüksektir.
- Aşınmaya karsı çok dayanıklıdır.
- Yüksek sıcaklıkta iyi mekanik ve fiziksel performans.
- Hangi düzgünlük ve dokuda olursa olsun, herhangi bir yüzey yapıştırabilir.
- Oda sıcaklığında katılaşabilirler.
- Düşük viskozite ve düşük akış hızı.
- Kürleşme süresince uçuculuğunun düşük olmasıdır.
- Yüksek elektriksel direnç.
- Yüksek kimyasal direnç (Kaw, 1997).

Epoksilerin çapraz bağlanma sırasında uçucu madde oluşmaz, çapraz bağlanma sonrası büzülme oranları da (%1-5) düşüktür. Ancak fiyatları yüksektir ve pişirme zamanları uzundur. Pişirme zamanını azaltmak amacıyla hızlandırıcılar kullanılarak

çapraz bağlanma tepkimeleri hızlandırılır. Kullanım sıcaklıkları polimer özelliklerine bağlı olarak 150 ^{o}C'a çıkar (Velde, 1992).

Epoksiler, epoksi gruplarının kendi aralarında homopolimerizasyonu veya anhidrid, amin, novalak gibi maddelerle reaksiyona girmesiyle elde edilirler. En yaygın olarak kullanılan epoksi reçineleri alkali katalizör eşliğinde epiklorhidrin ile bisfenol-A'nın reaksiyonu ile elde edilir.



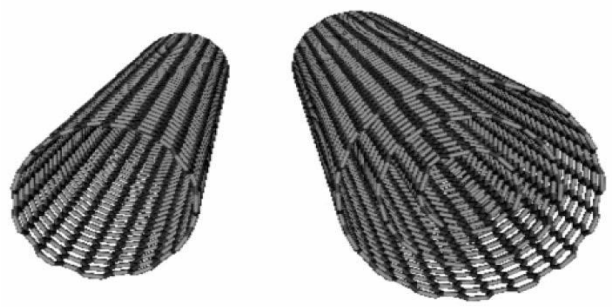
Şekil 1.4. Digliserid eter bisfenol-A (DGEBA)'nın kimyasal yapısı (Lee ve ark., 1967)

Reçinelerin üstün performans karakterlerinin bir kısmı bisfenol ile (dayanıklılık, sertlik ve yükseltilmiş ısıl performans), eter bağları ile (kimyasal dayanım), hidroksil ve epoksi grupları ile (yapışkan özellikler ve serbestlik değerleri ya da çok değişik kimyasal sertleştirici ile tepkimeye girebilme) devir edilir (Lee ve ark., 1967).

1.4. Karbon Nanotüp

Karbon nanotüpler 1991 yılında Lijima tarafından bilim dünyası ile tanıştırılan nano boyuttaki partiküllerdir. En basit ifadeyle, karbon atomlarının oluşturduğu bal peteği şeklindeki levhanın silindirik şekilde sarılması ile meydana geldiği söylenebilir. Düzgün karbon nanotüp yapılarda atomlar birbirleri ile sp2 şeklinde (grafit plakada olduğu gibi) bağlanır, atomlar sadece altıgen geometri oluşturur. Tek bir grafit levhanın sarılmasından oluşan tüpler, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) olarak adlandırılır. Nanotüplerin eş eksenli olarak iç içe yapılanması sonucu oluşan çoklu karbon silindirlere, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) adı verilir. MWCNT'ler büyük yarıçaplarından dolayı tek duvarlı karbon nanotüplere oranla daha az eğilebilir.

MWCNT'lerin en büyük avantajı üretiminin SWCNT'ye göre ucuz olmasıdır (Örs, 2009).



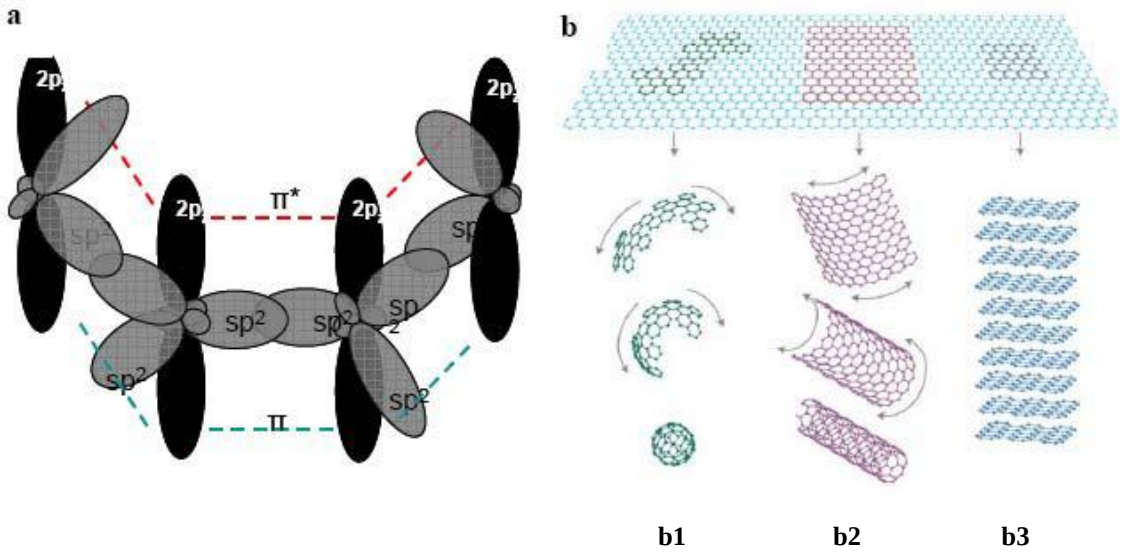
(a) (b)

Şekil 1.5. (a) Tek duvarlı karbon nanotüp, (b) çok duvarlı karbon nanotüp (Yeşil, 2010)

Karbon nanotüpler birkaç mikron veya milimetre uzunluğunda ve çapları nanometre boyutunda olan içi boş yapılardır. Karbon elementi; elmas, grafit ve fulleren gibi kristalin, siyah karbon ve pirokarbon gibi amorf formlarıyla teknolojik materyaller arasında önemli bir yere sahiptir. Bir karbon nanotüpün yapısı grafitinkine benzer. Her ne kadar kimyasal bileşimleri grafite benzese de, karbon nanotüpler çok izotropiktirler ve nanotüpleri diğer karbon yapılardan ayırt eden ve onlara eşsiz özelliklerini veren bu topolojidir (ağ yapısıdır) (Celep, 2007).

1.4.1. Karbon nanotüplerin yapısı ve özellikleri

Karbon nanotüplerin yapısını ve özelliklerinin anlaşılabilmesi için ilk önce karbon atomlarının yapı ve özelliklerinin anlaşılması gereklidir. Karbon atomundaki 6 elektrondan sp^2 hibrit orbitalleri grafitlerin, nanotüplerin veya fullerenlerin yapılarındaki bağlara katılırlar (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Karbon ve allotroplarında sp^2 hibritleşmesi (a) düzlemdeki 3 tane sp^2 hibrit orbitali, düzleme ortogonal yönlenmiş 2p orbitali, π ve π* bağ yapan ve bağa karşı mokül orbitalleri, (b) üç farklı karbon allotropunun oluşumunda kaynak olan grafen tabakası,(b1) fulleren, (b2) karbon nanotüp, (b3) grafit (Okutan, 2012)

CNT'ler grafit tabakalarının kıvrılarak silindir şeklini almasıyla oluşan yapılar olarak düşünülebilir. CNT'lerde bağlanma esasen sp^2 hibritleşmesindedir. Fakat dairesel eğrilik quantum sınırlamasına ve σ-π yeniden düzenlenmesine yani sp^2 (düzlem) hibritleşmesinden sp^3 (açılı) hibritleşmesine doğru bir deformasyona sebep olur. Üç tane σ bağı düzlem dışına doğru bükülürken π orbitali tüp dışında daha fazla delokalize olur (Şekil 1.7). Bu da karbon nanotüplerin grafitten mekaniksel olarak daha güçlü, elektriksel ve termal olarak daha iletken ve kimyasal olarak daha aktif olmasını sağlar. Hibritleşmenin değişmesinden dolayı CNT üzerinde yapısal bozukluklar (beşli ve yedili halkalar) oluşur ve bu deforme yapılar bükülmüş ve sarmal gibi farklı CNT formlarının oluşumuna sebebiyet verir (Okutan, 2012).

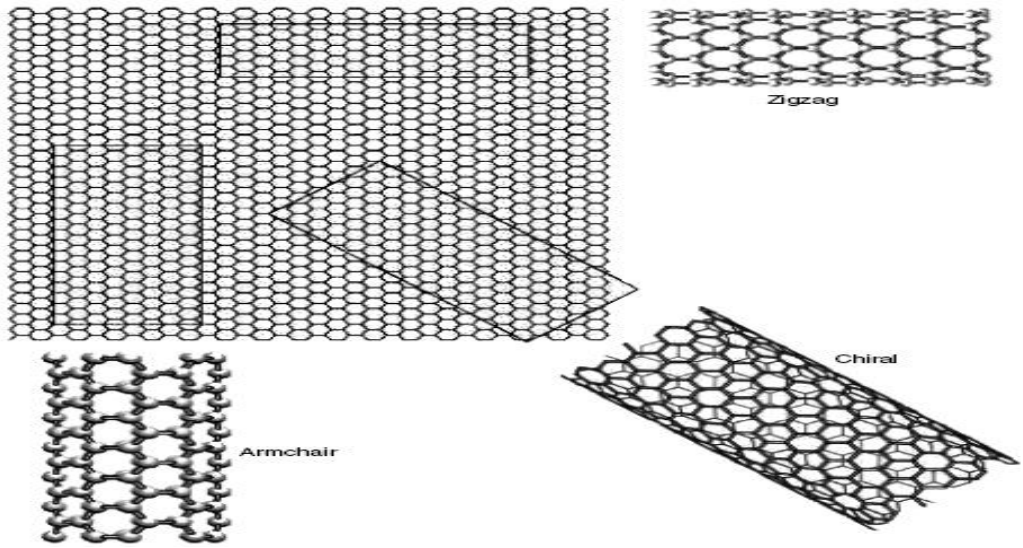


Şekil 1.7. Karbon nanotüplerde bağlanma (Okutan, 2012)

Hatasız CNT'lerin elde edilebilmesi için birçok çalışma gerçekleştirilmektedir. Bir SWCNT' içi boş grafit tabakasından oluşmuş silindirik bir yapı olarak düşünülebilecekken MWCNT'ler ortak eksenli SWCNT' lerin iç içe geçmiş şekilde oluşturduğu yapılar olarak düşünülebilir (Iijima ve ark., 1993; Bethune ve ark., 1993).

Çapları nanometre mertebesinde olan CNT'lerin üretim yöntemi ve şartlarına bağlı olarak boyları yüzlerce μm' den cm mertebesine kadar çıkabilir. CNT' lerin boy-en oranı 132000000:1 e kadar çıkmaktadır ve bilinen diğer malzemelerden çok daha büyüktür (Wang ve ark., 2009).

CNT'lerin özellikleri stereokimyasal yapıları ile kuvvetle ilişkilidir. CNT'ler, kendisini oluşturan grafen silindirin tüp eksenine yönelimine bağlı olan kiral vektörlerine göre üç farklı türde olabilir. Bunlar; koltuk (armchair), zikzak (zigzag) ve kiral (chiral) nanotüplerdir (Şekil 1.8) (Dresselhaus ve ark., 1995).



Şekil 1.8. Koltuk, zikzak ve kiral nanotüplerin şematik gösterimi (Dresselhaus ve ark., 1995)

CNT'lerin stereokimyasal yönlenmelerine bağlı olarak değişen özellikleri aşağıda özetlenmiştir:

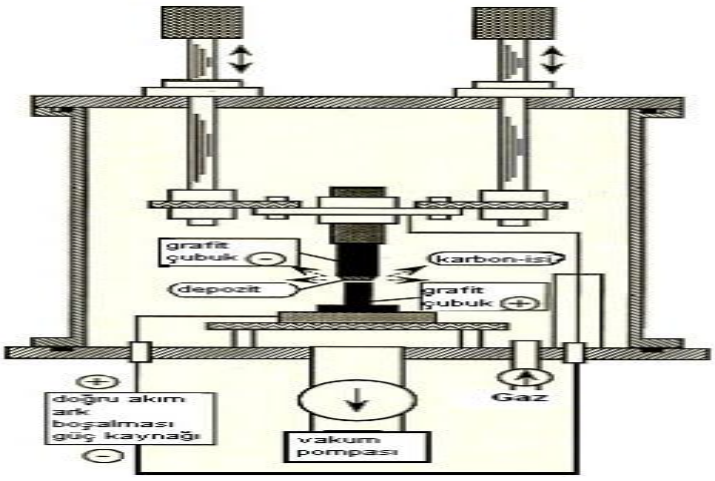
- Elektriksel: CNT'lerin yapısal parametreleri tüpün ne kadar kıvrıldığını ve kusursuz yapıdan ne kadar sapmanın olduğunu belirlemektedir. Kusursuz olan CNT'ler için tüp üzerindeki elektronlar herhangi bir engelle karşılaşmadan hareket edebilirler. CNT'lerin iletkenliği çaplarının, burulma derecelerinin ve kiralitelerinin bir forksiyonudur. Koltuk yapısındaki nanotüpler metalik özellik gösterirken, kiral ve zikzak nanotüpler yarı iletkendir. Bir CNT demeti 1 x 10^9 A/cm^2 yoğunluğunda akım taşıyabilirken bakır tellerde bu değer 1 x 10^6 A/cm^2

seviyesindedir. CNT'lerin 1 K'de süperiletken olabildikleri deneysel olarak gösterilmiştir.

- Mekanik ve elektromekanik: CNT'lerin küçük çapları ve σ-π hibritleşme düzenlenmeleri mekanik özelliklerinde oldukça etkilidir. Nanotüpler 100 GPa'ın üzerinde gerilme direncine ve 1 TPa'ın üzerinde Young modülüne sahiptir. CNT'lerin ayrıca gerilmeye ve metal-yalıtkan geçişine karşı olağanüstü elektonik tepkileri vardır. Bu özellikleri CNT'leri yüksek performanslı kompozitlerin geliştirilebilmesinde ideal bileşen yapmaktadır.
- Kimyasal: Yüksek spesifik yüzey alanına ve σ-π hibritleşme düzenlenmesine sahip olmaları CNT üzerinde molekül adsorpsiyonuna ve yük transferine olanak verir. Bu da CNT'lerin elektronik özelliklerinin ayarlanabilmesini sağlar.
- Termal: CNT'ler bu güne kadar belirlenen en yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Sıcaklığa bağlı ısıl iletkenlik ölçümünde MWCNT'lerin 3000 W/mK üzerinde ısıl iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. SWCNT'ler de ise daha yüksek ısıl iletkenlik değerine ulaşılacağı düşünülmektedir. Hesaplamalara göre bir nanotüp, 100 K'de yaklaşık 37.000 W/mK ısıl iletkenlik gösterirken oda sıcaklığında bu değer 6600 W/mK' e iner. Olağanüstü bu özelliğin, ortalama fonon serbest yolunun devasa büyüklüklerde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. CNT'ler aynı zamanda oldukça iyi bir ısıl kararlılık gösterirler. Vakum altında 2800 ºC, hava ortamında ise, 750 ºC sıcaklığa dayanabilmektedirler.
- Optik: Bir boyutlu bant yapıları CNT leri optik uygulamalarında 300-3000 nm aralığında ideal malzeme yapmaktadır.
- Manyetik: Nanotüplerin etrafındaki elektron orbitalleri, kuantum salınımları ve metal-yalıtkan geçişlerinde CNT'lere ilginç özellikler kazandırmaktadır.
- Yüzey özellikleri: Nanometrik boyutlarından dolayı, karbon nanotüpler oldukça yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir. CNT'lerin spesifik yüzey alanının belirlenmesinde, Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoduyla çizilen izotermler kullanılır. 77 K' de N_2 adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalarda iç ve dış yüzey alanları hesaplanan uçları açık CNT'lerin spesifik yüzey alanları teorik olarak 50–1315 m^2/g gibi oldukça geniş bir aralıktadır. Bu değer çoğunlukla duvar sayısına bağlıdır (Meyyappan, 2005).

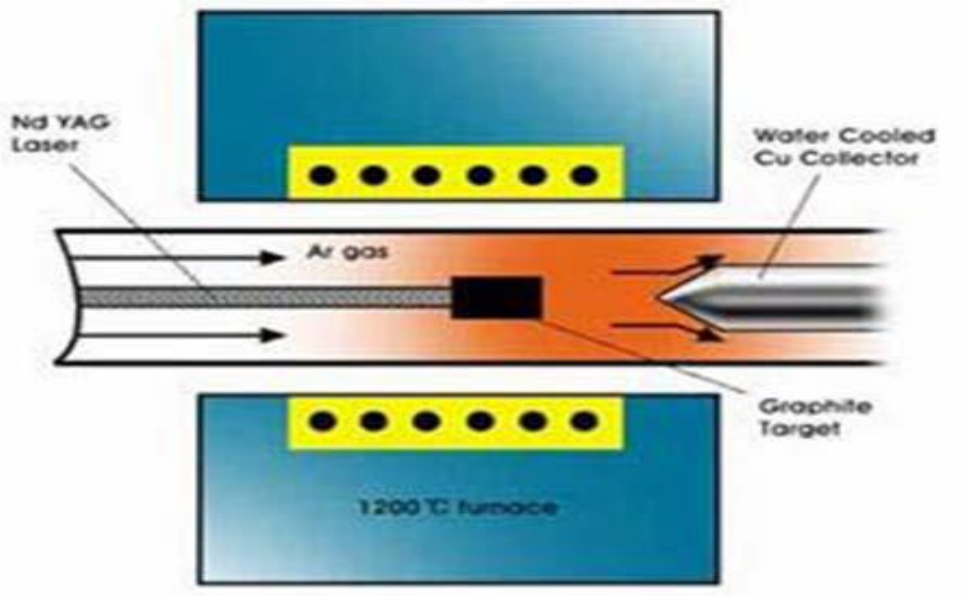
1.4.2. Karbon nanotüp üretim yöntemleri

- **Ark boşalım:** CNT üretiminde keşfedilen ilk yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak laboratuvar koşullarında kolayca CNT üretilebilmesine ve bu yöntemin geniş kullanım alanının bulunmasına rağmen bu yöntem ile üretilen CNT'ler istenilen saflıkta değildir. Bu şekilde elde edilen CNT'lerden Fe, Ni, Co gibi katalitik metallerin uzaklaştırılması ayrıca gerekecektir. Bu yöntemde uygulanan akım iki elektrot arasında yüksek sıcaklıkta bir akışı sağlayarak anottan buharlaşan karbonun bir kısmını katotta silindirik olarak tekrar yoğunlaştırır. Bu silindirik tortunun merkezinde hem nanotüpler hem de nanoparçacıklar vardır. Akım; çubukların çapına, çubuklar arası uzaklığa, gaz basıcına göre değişir, ancak genellikle 50-100 A civarındadır. Yüksek verimde nanotüplerin oluşumu plazma akımının düzenliliğine ve karbon elektrotundaki birikimin sıcaklığına bağlıdır. Argon ve helyum gazı ortamında üretilen tek duvarlı karbon nanotüplerin çapların değiştiği gözlenmiştir. Ortamı oluşturan argon-helyum gazlarının termal iletkenlik ve difüzyon katsayıları, gazların bağıl derişimlerinden etkilenmekte; ısı transferi, kütle difüzyonu, sıcaklık ve ortamdaki karbon-metal parçacıklarının yoğunlukları ile nanotüplerin çapları belirlenebilmektedir. Bu yöntemde eğer anot metal katalizörleri (Fe, Co, Ni vb.) ile katkılandırılırsa 1,2-2,4 nm çapında tek duvarlı karbon nanotüpler elde edilir. Eğer her iki elektrot da grafit ise ürünün MWCNT olması beklenir. Ancak, amorf karbon ve grafit tabakaları gibi yan ürünler de gözlenir (Örs, 2009).



Şekil 1.9. Ark boşalım düzeneği (Örs, 2009)

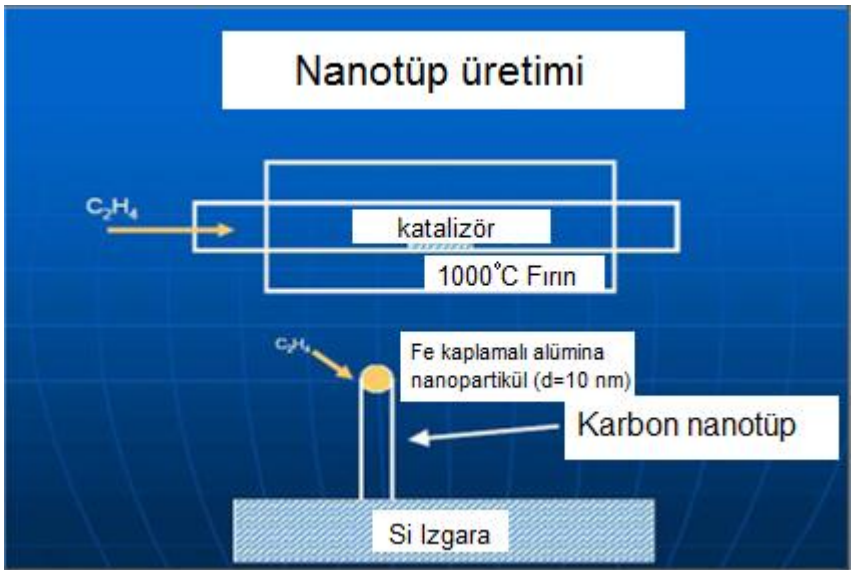
- **Lazer aşındırma:** Tek katmanlı karbon nanotüpler lazer aşındırması ile grafit çubuktan oldukça verimli bir şekilde üretilebilirler. Bu tür düzgün tüplerin, ark buharlaştırmada hazırlanandan daha düzenli yığınlar oluşturduğu söylenebilir. Bu yöntemde ark buharlaştırma metodundan daha az sıcaklık gerekmektedir. Katalizörler nanotüplerin gelişimine grafit bloğunu aşındırarak yardım etmektedirler. Katalizörler platin, bakır, kobalt, nikel gibi elementleri veya bunların karışımlarını içerebilirler. Kompozit blok; grafit tozunun, karbon çimentosunun veya metalin bir pastası yapılarak oluşturulur. Sonra pasta silindirik bir kalıp içerisine yerleştirilir ve üzerine lazer verilir. Argon gazı lazer noktası doğrultusunca pompalanır. Fırın sıcaklığı 1100-1200 ^{o}C civarındadır. Lazer hedefi aşındırdıkça karbon nanotüpler oluşurlar ve soğuk bir bakır kollektör üzerine gaz akışı ile taşınırlar. Düzenli gönderilen lazer ışınları sayesinde, büyüme koşulları daha geniş bir hacim üzerinde daha uzun bir süre için oluşturulabilir. Bu daha düzenli bir buharlaşmayı ve büyüme koşullarının daha iyi kontrolünü sağlar. Çap aralığı, reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek kontrol edilebilir. Bu metodun dezavantajı pahalı lazerler gerektirmesidir (Celep, 2007).



Şekil 1.10. Lazer aşındırma yönteminin şematik temsili (Anonim d)

- **Kimyasal buhar biriktirme:** Bu metotla hem daha düzenli nanotüpler elde edilebilmekte, hem de nanotüplerin çok miktarda üretimleri yapılabilmektedir. Diğer metotlara göre daha ucuzdur. Bu metot, çeşitli materyallerin ince filmlerini oluşturmak için kullanılan bir kimyasal prosestir. Tipik bir kimyasal buhar püskürtmesi prosesinde, istenen depolanmış materyali üretmek için malzeme yüzeyi üzerinde reaksiyon

oluşturan ve/veya parçalanan öncü maddeler oluşur. Bunlar reaksiyon kamarası içinde gaz akışı ile taşınırlar. Bu metot yüzey üzerinde büyüme doğrultusunu kontrol edebilme kabiliyetine sahiptir. Bu proseste hidrokarbon gaz karışımı, asetilen, metan veya etilen ve nitrojen reaksiyon odasına gönderilir. Bu reaksiyon sırasında nanotüpler bir malzeme üzerinde oluşturulurlar. Hidrokarbonun 700-900 ^{o}C'da atmosferik basınçta parçalanmasıyla nanotüpler oluşurlar. Bu prosesin iki temel avantajı vardır: Nanotüpler daha düşük sıcaklıkta elde edilirler. Bu düşük kaliteye neden olmasına rağmen katalizörler malzeme üzerine depolanabilirler. Bu da yeni yapıların oluşumuna izin verir. Kimyasal buhar püskürtmesi yarı iletken endüstrisinde kullanılır. Kimyasal buhar püskürtmesi prosesinde kullanılan malzemenin hazırlanışı ve katalizör kullanımı özel ilgi gerektirir, çünkü nanotüp yapısını belirler. Malzeme genelde silikondur, cam ve alüminyum da kullanılabilir. Katalizörler metal nanopartiküllerdir. Demir, kobalt ve nikel, silikon malzeme üzerine depolanır. Nanotüp çapı katalizör madde boyutuna bağlıdır. Kendiliğinden oryante olmuş nanotüplerin büyümesi için gözenekli silikon ideal bir malzemedir. Bu malzeme üzerinde nanotüplerin daha yüksek oranlarda (uzunluk/dakika) büyüdükleri kanıtlanmıştır. Düz silikon üzerinde değil de gözenekli yüzey üzerine nanotüpler daha iyi toplanırlar. Nanotüpler, malzeme yüzeyine dik olarak katalizör-yüzey etkileşiminden ve Van der Waals kuvvetlerinden dolayı birbirlerine daha paralel bir şekilde uzanırlar. Tüplerin büyüme doğrultusu gözeneklerin şablon etkilerinden dolayı gözenekler tarafından belirlenir. Malzemedeki gözenekler düzenli ve nanotüplerin düzenli bir şekilde büyümesi için yeterli küçüklükte olmak zorundadır. Her ne kadar düşük maliyetli, büyük ölçekli üretim metotları olmasa da, geleneksel metotlar daha iyi hale getirilmeye çalışılmakta ve yeni metotlarla makul fiyatlı CNT teminini sağlayabilmek için araştırılmalar yapılmaktadır (Celep, 2007).



Şekil 1.11. Kimyasal buhar biriktirme ile karbon nanotüp üretimi (Anonim d)

1.4.3. Karbon nanotüplerin uygulama alanları

Son on yılda nanoparçacıklar, nanokatmanlı yapılar, elektrik – optik – mekanik nanocihazlar ve nano yapılı biyolojik malzemeler olmak üzere nanoteknolojinin her alanında kayda değer ilerlemeler görülmüştür. Çelikten daha sert, plastik kadar esnek ve enerjiyi günümüze kadar keşfedilen tüm maddelerden daha iyi ileten karbon nanotüp adı verilen bu ürün endüstriyel bir devrim olarak görülmektedir. Nanotüpler polimerlerin yapısına girerek arabalardaki plastik parçaları güçlendirmekte ve normalde yalıtkan olan maddeleri iletken hale getirmektedir. Bilgisayar teknolojisinde işlemcileri ve bellekleri oluşturan transistörlerdeki silikonun yerin nanotüplerin alması planlanmaktadır (Zhang ve ark., 2003).

Nanoprob ve sensör üretimi amaçlı olarak esneklikleri ve iletkenliklerinden dolayı özellikle çok duvarlı karbon nanotüpler tarayıcı problar içeren STM ve AFM de kullanılabilir. Nanotüplerin uçlarında yapılacak kimyasal eklemelerle kimya ve biyolojide geniş bir kullanım potansiyeline sahip olacağı düşünülmektedir (Baughman ve ark., 2002; Daenen ve ark., 2003).

Karbon nanotüpler kompozit malzeme üretiminde ve yapısal uygulamalarda mukavemetlerinin yüksek olmasından dolayı kullanılabilirler. Tek duvarlı karbon nanotüplerin 1 TPa teorik Young modülü değeri dikkate alındığında yüksek dayanım, düşük ağırlık ve yüksek kompozit performansı özellikleri nedeniyle istenen yerlerde kullanım alanı bulması muhtemeldir. Kompozit malzeme üretiminde monomer

boyutunda olan nanotüp ile polimer matris yüzeyi arasında iyi bir etkileşim sağlanabilirse dayanıklılık artırılabilir (Ajayan ve ark., 2007).

Karbon nanotüplerin en çok ilgi çeken özelliği enerji depolama amaçlı hidrojen adsorpsiyonu olmuştur. Nanotüplerin enerji depolamada kullanılmasını düşündüren temel avantajları boyutlarının küçük olması, düzgün yüzey topolojisi ve mükemmel yüzey özellikleridir. Özellikle hidrojen depolama konusunda karbon nanotüplerin kapiler etkilerin yardımı ile iç boşluklarında sıvı veya gaz halde hidrojeni depolayabileceği düşünülmüştür (Ajayan ve ark., 2007).

1.5. Bor Nitrür

Bor nitrür (BN), tüm yapıları ile, doğada bulunmayan, sentetik olarak üretilen, bor ve azot atomlarını eşit oranda içeren bir kimyasal bileşiktir. Amprik formülü BN'dir ve katı halde beyaz renkte bulunur. Bor nitrürü oluşturan bor ve azot, periyodik tabloda karbon elementine komşudur. Bunun sonucu olarak, bor nitrür karbonun elementel formu ile izoelektroniktir ve iki malzeme arasında izomorfizm mevcuttur (Ebin, 2007).

Yoğunluğu 2,27 g/cm^3, ergime sıcaklığı 3000 ºC, beyaz renkte bir bileşik olan bor nitrür'ün kullanım alanı; yüksek termal iletkenlik, düşük termal genleşme, iyi termal şok direnci, yüksek elektrik direnci, mikrodalga geçirgenliği, talaşlı imalata uygun, büyük ölçüde kimyasal olarak inert, yüksek yüzey gerilimi gibi bazı özellikleri nedeniyle oldukça geniştir (Anonim e).

Bor nitrürün üç çeşit polimorfu vardır:

- Hegzagonal bor nitrür (h-BN)
- Kübik bor nitrür (c-BN)
- Vürtzit bor nitrür (w-BN) (Ebin, 2007)

Son zamanlarda nanotüp, nanokapsül, nanoparçacık ve nanoküme gibi değişik nanoyapılarda bor nitrür üretimi gerçekleştirilmiştir. Bor nitrür nanotüplerin uygulama alanları; polimerik kompozitler, gaz absorpsiyonu, elektriksel nanoyalıtkanlar, elektrik alan yayıcısı ve nanoelektroniktir (Qiu ve ark., 2009).

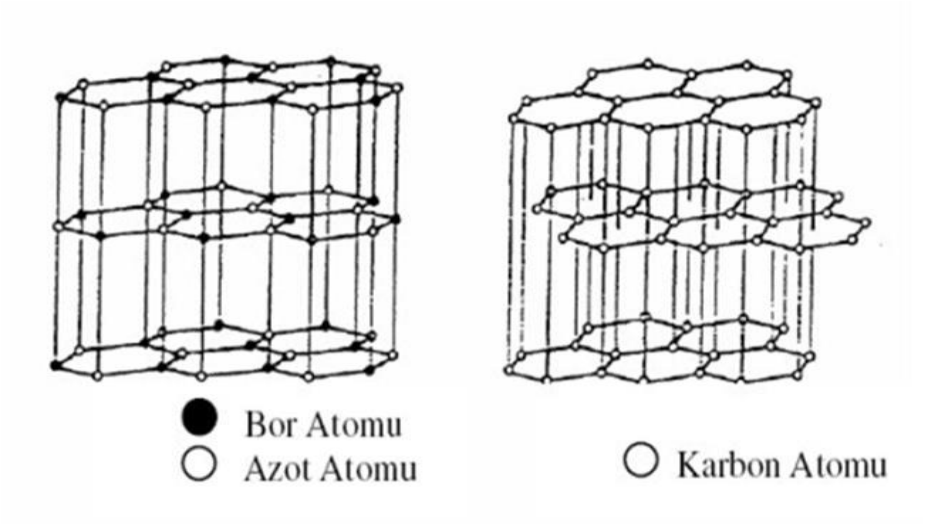
1.5.1. Hegzagonal bor nitrür

Hekzagonal bor nitrür(h-BN), grafit ile aynı kristal yapıya sahip olmasından dolayı günümüzde "beyaz grafit" adı ile anılmaktadır (Hwang ve ark., 2010). Hekzagonal bor nitrür:

- Yüksek kimyasal kararlılık,
- yüksek oksitlenme sıcaklığı,
- yüksek elektriksel direnci,
- termal iletkenliği,
- yüksek hidrojen depolama kapasitesi
- geniş band aralığına (5.5 eV) sahip

olması nedeni ile önemli malzemeler arasındadır (Lin ve ark., 2007; Qiu ve ark, 2009).

Seramik malzemeler içinde en düşük yoğunluklu olanıdır (2,27 g/cm^3). İnert atmosferde 3000 °C'a kadar, hava ortamında 1400 °C'a kadar yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. 0-2000 °C arasındaki ısı şoklarına karşı dayanıklıdır (Angın ve Aydın, 2003).



(a) **(b)**

Şekil 1.12. (a) Hegzagonal bor nitrür yapısı (b) Grafit yapısı (Çelik, 2010)

1.5.1.1. Hegzagonal bor nitrürün üretim yöntemleri

Bor nitrür endüstriyel alanda aşağıda açıklanan dört yolla üretilmektedir. Bunlardan birinci metod; karbon, bor oksit ve azot gazının 1450-1650 ºC arasında

reaksiyona sokulmasıdır. Bu reaksiyon aşağıda görülmektedir. Literatürden edinilen bilgiye göre bu metod, dünyada bor nitrür üretiminde en yaygın olan prosesdir (Anonim f).

- **Karbon- bor oksit nitrürleme yöntemi:** Bor nitrür üretiminde kullanılan birinci metod; karbon, bor oksit ve azot gazının 1450- 1650 ^{0}C arasında reaksiyona sokulmasıdır. Bu reaksiyon aşağıda görülmektedir. Literatürden edinilen bilgiye göre bu metod, dünyada bor nitrür üretiminde en yaygın olan prosesdir. Bu prosesde önce B_2O_3 ve kömür tozları karıştırılıp bir peletleme diskinde peletlenmektedir. Bu peletler elektrik ısıtmalı bir fırına yüklendikten sonra azot gazı ortamında yaklaşık 2 saat süreyle 1450-1650 ºC'da ısıtılmaktadır. Böylece, aşağıda verilen reaksiyona (1.1) göre bor oksit, karbon tarafından redüklenmekte ve açığa çıkan B ise derhal azot ile reaksiyona girerek bor nitrür oluşturmaktadır.

$$B_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2BN + 3CO \quad \textbf{(1.1)}$$

Üretilen bor nitrür yaklaşık olarak %92 BN içermektedir, içinde emprüte olarak B_2O_3 ve kül vardır. Fırından alınan ürün, içindeki emprütelerin uzaklaştırılması için, 1/1 oranında karıştırılmış hidroklorik asit/ su çözeltisinde liç edilmektedir. Liç çözeltisi disk filtreden geçirilmek suretiyle, bor nitrür filtrede tutulmaktadır. Buradan elde edilen bor nitrür refrakter ve seramik kalitelerde olmaktadır (Anonim f).

- **Bor oksit- amonyak nitrürleme yöntemi:** Bor oksit'in amonyak gazı ile inert bir dolgu malzemesinin (genellikle trikalsiyum fosfat) varlığında 900 ^{o}C'da nitrürlenmesi ve reaksiyon (1.2) sonrası saflaştırma ve kristalizasyon amacıyla ısıl işlem uygulanması (Anonim f).

$$B_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2BN + 3H_2O \ (T=900\ ^oC) \quad \textbf{(1.2)}$$

- **Bor oksit- boraks- üre nitrürleme yöntemi:** Bor oksit veya boraksın, üre ve melamin gibi azot içeren organik bileşikler ile 1000 ^{o}C'ın üzerinde nitrürlenmesi ile reaksiyon (1.3) gerçekleşir (Anonim f).

$$B_2O_3 + CO(NH_2)_2 \rightarrow 2BN + CO_2 + 2\ H_2O \ (T>1000\ ^oC) \quad \textbf{(1.3)}$$

- **Bor oksit- kalsiyum hagzaborür nitrürleme yöntemi:** Kalsiyum hekzaborür ve bor oksit'in, azot gazı ile 1500 ^{o}C'ın üzerinde nitrürlenmesi ile gerçekleştirilen reaksiyondur.

$$B_2O_3 + 3\ CaB_6 + 10\ N_2 \rightarrow 20\ BN + 3CaO\ (T>1500\ ^{o}C) \quad \textbf{(1.4)}$$

Yukarıdaki yollarla üretilen bor nitrür grafit gibi tabakalı bir yapıda, beyaz renkte, pudra halindedir (Anonim f).

1.5.1.2. Hegzagonal bor nitrürün kullanım alanları

h-BN kendine özgü birtakım özellikleri sayesinde kimya, metalurji, yüksek sıcaklık teknolojisi, elektroteknik ve elektronik alanlarında çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Hegzagonal bor nitrürün,

- yüksek sıcaklıklardaki refrakterliği,
- yapışmama özelliği,
- kimyasal inertlik,
- yüksek ısıl iletkenliği,
- mükemmel ısıl sok direnci,
- elektriksel yalıtkanlık,
- işlenebilirlik,
- yağlayıcılık

özellikleri nedeni ile çok geniş alanda toz ve yığın ürün olarak kullanılmaktadır. Hegzagonal bor nitrür ayrıca kompozit malzemelere katkı olarak, pirolitik şekilde ve kaplama süspansiyonu olarak sprey formunda kullanılabilir (Lelonis, 2003; Paine ve ark, 1990).

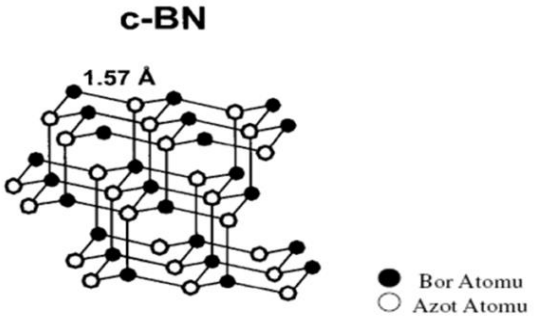
Bor nitrür tozlarının kullanım alanları günden güne hızla artmaktadır. Yüksek performans gerektiren uçak frenlerinde kullanılan metal kompozit sürtünme elemanlarını yağlama işleminde, yüksek sıcaklıklardaki üstün performansından ötürü ideal bir katkı malzemesidir. Performans karakteristiklerini geliştirmek amacı ile birçok seramik ve intermetalik kompozite bor nitrür ilavesi yapılmaktadır. SiC/BN, TiB_2/BN, Si_3N_4/BN, AlN/BN, ZrO_2/BN ve Al_2O_3/BN kompozitleri bunlardan sadece bir kısmını

teşkil etmektedir. Çeşitli sektörlerde bir çok dizayn mühendisinin, işlenebilirlik ve üstün termal ve elektriksel karakteristiklerinin eşsiz kombinasyonu sayesinde dikkatini çeken sıcak preslenmiş bor nitrürün günümüzdeki kullanım alanları şu şekildedir (Ebin, 2007);

- P tipi difüzyon fırınlarında bor kaynağı
- Transistörlerde ısı haznesi
- Substratlar
- Amorf alaşımların üretiminde arayüzey ve nozül malzemesi
- Çeliğin yatay sürekli dökümünde fren halkası
- Paslanmaz, düşük alaşımlı ve karbon çeliklerinin dökümünde kalıp
- İyon implantasyonlarında izolatör
- Vakum fırınlarında izolatör
- Refrakter ve cam üretilen cihazlarda
- Havacılıkta yeniden giriş araçlarının penceresi
- Yüksek frekans uydu uygulamalarında mikrodalga pencere
- Havacılıkta ısı absorblayıcı malzeme
- Plazma halkaları
- Tungsten dirençli ısıtıcılarda izolatör boşluk
- Ergimiş metal uygulamalarında refrakter ve pota malzemesi

1.5.2. Kübik Bor Nitrür

Yüksek sıcaklık ve basınç altında elde edilebilen kübik çinko blend formundadır. Teorik yoğunluğu 3,48 g/cm^{3}'tür. Şekil 1.13'te c-BN'e ait kristal yapısı görülmektedir (Töre, 2006).



Şekil 1.13. Kübik bor nitrür kristal yapısı (Töre, 2006)

Kübik bor nitrürün kristal yapısı elmasa çok benzerdir. Elmas kristalinde olduğu gibi bor ve azot atomları tetrahedral biçiminde koordine olmuşlardır. Kübik bor nitrürde halkalar c ekseni boyunca bor ve azot atomları birbirleri üzerine gelecek şekilde (…ABCABC…) dizilmişlerdir. Her bor atomu dört azot atomu ile çevrelenmiştir, sp^3 hibritleşmesi söz konusudur (Haubner ve ark., 2002).

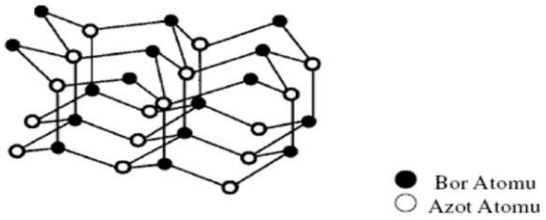
Kısa bağ mesafeleri nedeniyle c-BN ve elmas çok yüksek sertlik gösterir. Her iki malzeme de eksik Π-bağları nedeni ile elektriksel olarak yalıtkandır. Yüksek termal iletkenlik özelligi, metallerdeki gibi elektronların varlığı ile değil, fononlar tarafından sağlanmaktadır (Haubner ve ark., 2002).

1.5.2.1. Kübik bor nitrürün kullanım alanları

Kübik bor nitrürün sertliği, sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Elmasla karşılaştırıldığında kübik bor nitrürün en önemli avantajı, demir veya diğer metaller ile temasında veya havada yüksek sıcaklıkta sahip olduğu çok yüksek kararlılığıdır. Çok kristalli kübik bor nitrür endüstriyel alanda son birkaç yıldır kullanım alanı bulmaktadır. Ferro malzemeler ile reaksiyon direnci ve mükemmel abrasif direnci ile kombine edilen kübik bor nitrür, diğer takım malzemelerden daha yüksek sıcaklıklarda ve daha yüksek hızlarda sert malzemelerin işlenmesinde kullanılmaktadır. Özellikle, elmasın kullanımını engelleyen hızlı aşınma olmaksızın yüksek hızlarda sert dökme demir ve sertleştirilmiş çeliğin kesimi için kullanılmaktadır. Ayrıca, süperalaşımlar (nikel ve kobalt esaslı), kübik bor nitrür kompozit kesici takımlarla, semente karbürlerden çok daha yüksek hızlarda işlenebilmektedir (Edwards, 1993; Culp ve ark., 1997).

1.5.3. Vürtzit Bor Nitrür

Yüksek yoğunluğa sahip vürzitik forma verilen addır. Teorik yoğunluğu 3,48 g/cm^3'tür. Vürtzit bor nitrürde halkalar c ekseni boyunca bor ve azot atomları birbirleri üzerine gelecek şekilde (…ABABAB…) dizilmişlerdir (Töre, 2006). Şekil 1.14'te kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 1.14. Vürtzit bor nitrürün kristal yapısı (Jansen, 2002)

1.6. Yüzey Aktif Madde (Surfaktant)

Yüzey aktif maddeler (surfaktant) bir sıvı içinde çok küçük miktarda bile çözündüğünde o sıvının yüzey gerilimini önemli miktarda azaltan ve yapısında hem uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşan hidrofob; hem de polar ve hidrojen bağı yapan hidrofil özelliğe sahip kimyasal gruplar bulunan bileşiklerdir. Hidrofil gruplar yüzey aktif maddelerin suda çözünmesini sağlarken; hidrofob gruplar ise kozmetik formülasyonlarında bulunan yağ, hidrokarbon, pigment ve diğer organik/inorganik maddelere adsorplanarak homojen bir dispersiyon veya emülsiyon oluşmasına sebep olurlar. Hidrofil gruplar, anyonik, katyonik, non-iyonik veya amfoterik olabilir. Yüzey aktif maddeler kozmetiklerde işlev olarak temizleme, emülsiyonlaştırma, çözme, katı partikülleri dispersiyon halinde tutma, topaklanmayı önleme görevlerinden birini veya birkaçını birden yaparlar (Anonim g).

1.6.1. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler kullanılma amacına göre sınıflandırıldıklarında emülgatörler, köpürtücüler, ıslatıcılar, dağıtıcılar vb. gibi birkaç gruba ayrılabilirler. Ama bu sınıflandırma da tek bir yüzey aktif madde bu farklı özelliklerin tümünü ya da birkaçını etkili şekilde gösterebilir. Hidrofob grubun yapısına göre yapılan sınıflandırma da ise hidrofob grup kaynağı sınırlı olduğundan farklı özellikteki maddeler aynı kökten türeyebilir, dolayısıyla aynı grupta toplanabilirler. Yüzey aktif maddeler sudaki ve yağdaki çözünürlükleri ya da çevredeki kalıcılıkları gibi fiziksel özelliklerine göre de sınıflandırılabilirler; ama bu sınıflandırmalar da yüzey aktif maddenin kimyasal yapısını yansıtmaz. Bütün bu örnekler, bu sınıflandırmaların tam anlamıyla yeterli olmayacağını açıkça gösterir. Yüzey aktif maddelerin en basit ve yaygın temel sınıflandırması hidrofilik grubun yapısına göre olandır. Buna göre yüzey aktif maddeler anyonik,

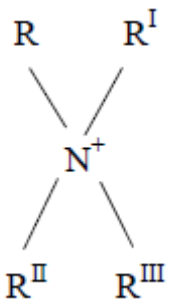
katyonik, iyonik olmayan (noniyonik) ve amfoterik (zwitteriyonik) olmak üzere dört ana grupta toplanabilirler. Hidrofil ve hidrofob grupların yapılarına ve bağlanmalarının doğrudan veya arabağ denilen bir başka polar grup üzerinden olup olmadığına göre bu temel sınıfların alt sınıflandırması da yapılabilir (Clint, 1992; Akgün ve ark, 2000).

1.6.1.1. Anyonik yüzey aktif maddeler

Molekülün büyük ve etkili olan kısmı sulu çözeltide anyon olarak bulunan yüzey aktif maddelerdir. Günümüzde kullanılan yüzey aktif maddelerin %65-70'i anyonik karakterdedir. Potasyum n-oksalat, sodyum dodesil sülfat (SDS), sodyum laurat, sodyum dodesil benzen sülfonat, sodyum di-2-etilhekzil sülfosüksinat (AOT) anyonik yüzey aktif maddelere örnek olarak verilebilir. Bu sınıfın temel alt grupları arasında karboksilatlar (RCOOH, R-COOX), sülfatlar (-O-SO3H), sülfonatlar (-SO3H) , alkil aromatik sülfon asitler, karışık anyonik hidrofil gruplar yer alır. En yaygın olarak kullanılanlar karboksilatlar ve sülfonatlardır (Var, 2010).

1.6.1.2. Katyonik yüzey aktif maddeler

Amin ve kuaterner amonyum bileşiklerinin tuzları katyonik yüzey aktif maddelerdir. Bu yüzey aktif maddeler suda çözündüklerinde hidrofob grup pozitif yük taşır. Genellikle pahalı maddelerdir ve deterjan özellikleri zayıftır. Günümüzde kullanılan yüzey aktif maddelerin %5'i katyonik karakterdedir. Azota bağlı dört grubun olması sonucunda azot artı yüklü olur ve kuaterner amonyum tuzu oluşur. Azot içeren grubun yapısına göre farklılık gösterebilirler. Kuaterner amonyum tuzlarının yapısı Şekil 1.15'deki gibidir (Var, 2010).



Şekil 1.15. Kuaterner amonyum tuzlarının yapısı (Var, 2010)

R ile gösterilen temel hidrofob grup iken; R^{I} ,R^{II} ve R^{III} ile gösterilenler ise kısa zincirli gruplardır ki çoğunlukla bunların iki ya da üç tanesi metil grubudur. Aminler; primer ($R\text{-}NH_2$), sekonder ($R_2\text{-}NH$) ve tersiyer ($R_3\text{-}N$) aminler sadece asidik ortamda çözünebilirken, kuaterner amonyum tuzları (R_4N^+) tüm pH'larda çözünürler. İyonik olmayan ve amfoterik yüzey aktif maddelerle birlikte kullanılabilirler. Setil trimetil amonyum bromür (CTAB), dodesil amonyum klorür, dodesil trimetil amonyum klorür, stearil trimetil amonyum klorür katyonik yüzey aktif maddelere örnek olarak verilebilir (Var, 2010).

1.6.1.3. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler

Elektrik yükü taşımayan yüzey aktif maddelerin, yüklü olanlara göre tuzlu ortamlara ve çözeltinin pH'sına daha az duyarlı olma üstünlükleri vardır. Ama çözünürlükleri sıcaklıkla azalır ve belli bir sıcaklıkta (bulanıklık noktası) çözeltide çökme oluşur. İyonik olmayan yüzey aktif maddelerin çözünürlükleri hidrofilik grubun boyutuna bağlıdır. En çok bilinen hidrofil grupları etilen oksit zincirleridir. Bu zincir uzunluğu arttıkça molekülün hidrofobik özelliği artar. Triton X-100, Triton X-114, Triton X-405, penta etilenglikol monodesil eter ($C_{10}E_5$), n-dodesil penta oksietilenglikol eter ($C_{12}E_5$) iyonik olmayan yüzey aktif maddelere örnek olarak verilebilir (Var, 2010).

1.6.1.4. Amfoterik (zwitteriyonik) yüzey aktif maddeler

Amfoterik yüzey aktif maddeler hem anyonik (eksi yüklü), hem de katyonik (artı yüklü) fonksiyonel gruplar içerirler. Genelde yüksek pH'larda anyonik, düşük pH'larda katyonik özellik gösterirler. Bu yüzey aktif maddelerin sudaki çözünürlükleri iyonik kuvvet arttıkça artar. Amfoterik yüzey aktif maddeler su sertliği, iyonik kuvvet ve pH gibi diğer yüzey aktif maddelerin kullanımını engelleyen koşullarda kullanılabilirler. Günümüzde kullanılan yüzey aktif maddelerin %1-2'si amfoterik karakterdedir. (3-[(3-Solamido propil) dimetilamonyum]-2-hidroksi-1-propansülfonat) (CHAPS) ve Zwittergent 3-14 amfoterik yüzey aktif maddelere örnek olarak verilebilir (Var, 2010).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Ghorabi ve ark. (2012), epoksi matris içinde çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) dispersiyonunun arttırılması için üç tip yüzey aktif madde kullanmışlardır. MWCNT'yi ayrı ayrı iyonik olmayan (fenil eter oktil polioksietilen, Triton X-100), katyonik (heksadesil-trimetil-amonyum bromür, CTAB) ve anyonik (sodyum dodesil sülfat, SDS) yüzey aktif maddeler ile modifiye etmişlerdir ve bunların dağılımdaki etkilerini değerlendirmişlerdir. MWCNT / epoksi nanokompozitlerin gerilme özellikleri ve kırılma yüzeyi morfolojisi gibi yüzey kimyasını incelemişlerdir. Karbon nanotüplerin yüzey aktifliğini FTIR ile karakterize etmişlerdir. MWCNT'nin epoksi matris içinde dispersiyonundaki en iyi gelişmeyi iyonik olmayan Triton X-100 ile modifiyesinde gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Güçlendirme maddesi olarak MWCNT varlığı CNT ve polimer matrisi arasındaki geliştirilmiş ara yüzey yapışma göstermesi nanokompozitlerin esneklik modülünü arttırmıştır. Çalışmaları sonucunda kullanılan üç yüzey aktif maddenin dispersiyon yeteneklerini şu şekilde sıralamışlardır: katyonik < anyonik < iyonik olmayan.

Subramaniam ve ark. (2011) , elastomerik kompozit bazlı karbon nanotüp üzerinde iyonik sıvının etkisi üzerinde çalışmışlardır. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), oda sıcaklığında, 1-butil 3-metil imidazolyum bis (trifluorometilsülfonil) imit (BMI) iyonik sıvısı kullanılarak modifiye edilmiştir ve MWCNT ile BMI fiziksel (cation-p/p-p) etkileşim büyük olmaktadır. Polikloropiren kauçuk (CR) kompozitler modifiye edilmemiş MWCNT ve BMI ile modifiye edilmiş MWCNT kullanılarak hazırlanmıştır. BMI mevcudiyeti, kompozitlerin alternatif akım (AC) elektriksel iletkenlik ve polarlığı artmıştır, fakat, aynı zamanda, sırasıyla dielektrik spektroskopisi ve transmisyon elektron mikroskopisi den görüldüğünde, tüplerin dağılım durumunu geliştirmiştir. Hidrodinamik güçlendirmeye ek olarak, daha fazla dolgu maddesi-dolgu ağların oluşumu BMI oranı artan üzerine genlik tarama ölçüm yapılması MWCNT / CR kompozitler için dinamik depolama modülü (E0) yansıtılmıştır. Sertlik ve mekanik özellikleri de BMI bir fonksiyonu olarak kompozit için incelenmiştir.

Wang ve ark. (2011) üç farklı iyonik sıvı fonksiyonlu karbon nanotüpler (f-CNT) ile takviyeli epoksi reçine nanokompozitleri in situ polimerizasyon yöntemi bir tarafından imal etmişler ve sertleştirme işlemi üzerindeki anyonların etkisini diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) ile ve normalize edilmiş Fourier kızıl ötesi

(FTIR) spektroskopisi ile incelemişlerdir. Nanokompozitlerin bileşimi X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Elektrik iletkenliği ve nanokompozitlerin mekanik özellikleri de rapor edilmiştir. Gerilme mukavemeti f-CNT sokulması nedeniyle önemli ölçüde arttırılmıştır. Tarama elektron mikroskopi kırık yüzey analizi karbon nanotüp ve polimer matrisi arasında güçlü bir ara yüz bağ göstermiştir.

Tian ve ark. (2015), epoksi matris içinde bor nitrür nanotüplerin (BNNT) dispersiyonun attırılması için iki tip yüzey aktif madde kullanmışlardır. BNNT'yi ayrı ayrı 3-aminopropiltrietoksisilan (KH-550) ile kovalent, setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile kovalent olmayan fonksiyonleştirme işlemi gerçekleştirmişlerdir. İşlevselleştirilmiş BNNT karakterizasyonu FTIR, SEM, XRD analizleri ile gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlarda BN tozu başarıyla herhangi kristal yapı değişikliği ve büyük aglomera parçacıklar olmadan kovalent ve kovalent olmayan fonksiyonlandırmaların olumlu sonuçlar verdiğini gözlemlemişlerdir. yüzeyi değiştirilmiş BNNT yüzeyi bozulmamış BN tozu ile karşılaştırıldığında, gerilme, eğilme ve sıkışma mukavemeti ve modülü gibi mekanik özelliklerde önemli bir gelişme ile sonuçlanmıştır. CTAB ile modifiye edilmiş BNNT (CTAB-BNNT), KH-550 ile işlevselleştirilmiş BNNT'den (KH550-BNNT) daha yüksek gerilme ve esneme mukavemeti fakat daha düşük sıkışma mukavemeti göstermiştir.

Tunçkol ve ark. (2013), kütlece %0.1-3 çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ihtiva eden ince polieterimid (PEI) filmler, MWCNT üç tür, yani bozulmamış okside ve polimerize iyonik sıvı (PIL) ile fonksiyonlandırılmış CNT hazırlanmıştır. Oksitlenmiş ve PIL fonksiyonlandırılmış CNT (CNT-PIL) bozulmamış CNT göre matris içinde daha iyi dağılmasını göstermiştir. CNT-PIL için, CNT hizalaması matris içinde gözlenmiştir. CNT türü ne olursa olsun, matrise dahil edilmesi, polimer matrisinin bir artan ısı stabilitesine yol açmıştır. Dinamik mekanik analiz depolama modülü ve en fazla %25 (3 wt.% CNT-PIL) ve sönümleme tepe yüksekliğinde bir artış ile arttığını göstermiştir. CNT ilavesi gerilme özellikleri ve polimerin Tg üzerinde önemli bir etkiye sahip değildi ve elektrik iletkenliği değiştirilmiş CNT durumunda azalmamıştır.

Kurtuldu (2007) çalışmasında, bor nitrür nanotüp (BNNT) dağılımı dimetilformamid (DMF) içinde ses ötesi dalga uygulaması (ultrasonikasyon) ile hazırlandıktan sonra değişik oranlarda nanotüp içeren BNNT/epoksi polimer kompozitler üretilmiştir. BNNT/epoksi kompozitlerin yapısı, mekanik ve ısıl özellikleri

mekanik test, ısıl analiz ve taramalı elektron mikroskobuyla incelenmiştir. İyi bir nanotüp dağılımı ağırlık oranı yüzde 0.1 BNNT destekli kompozitlerde elde edilmiş, fakat kırılma yüzeyi incelemelerinde ağırlık olarak yüzde 0.2 ve yüzde 0.4 BNNT destekli kompozitlerde topaklanmalar gözlenmiştir. Yüzde 0.1 BNNT destekli kompozitlerin çekme mukavemetinde yüzde 10.6'lık bir gelişme kaydedilmiş ve yüzde 0.1 BNNT desteğiyle ısıl bozulma başlangıcı sıcaklığı 32 ºC geciktirilmiştir. Kompozitlerin mekanik ve ısıl özelliklerindeki gelişimler nanotüplerin epoksi matriks içinde iyi dağılmasına ve BNNT ile epoksi matriks arasındaki yüksek arayüzey kayma gerilmesine bağlanmıştır.

Chang ve ark. (2013), karbon nanotüp doldurulmuş epoksi reçinelerinin termomekanik özelliklerini ve karbon nanotüplerin epoksideki dispersiyonu arttırmak için karbon nanotüp ile iyonik tuzun fiziksel adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) aromatik iyonik tuzlarının fiziksel adsorpsiyonu ile ilgili katyon-p etkisi önceden iyonize aromatik bileşikler üzerinde aşırı adsorpsiyon ile termogravimetrik analiz yoluyla gösterilmiştir. MWCNT yüzeyine adsorpsiyon tabakası yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile teyit edilmiştir. İyonik tuz-adsorbe MWCNT aseton içinde bozulmamış ve önceden iyonize bileşik-adsorbe MWCNT den daha daha iyi dağılım göstermiştir. Ağırlıkça %1 iyonik tuz adsorbe MWCNT dahil edilmesi reolojik çalışmaya göre, oda sıcaklığında, epoksi reçineyi jel edebilmektedir. Önerdiğimiz modele göre, ağırlıkça %1 tam olarak dağılmış MWCNT jelleşmeye neden epoksi reçine içinde birbirine bağlı bir ağ oluşturmak için yeterlidir. Amin sertleştirme ajanı ile çapraz bağlama sonrası, ağırlıkça %1 oranında iyonik tuz adsorbe MWCNT içeren epoksi nanokompozitler bozulmamış MWCNT içerenden önemli ölçüde daha yüksek bir cam ve ß geçiş sıcaklığı göstermiştir.

Jiao ve ark. (2012), Yüzey-aktif iyonik sıvı 1-dodesil-3-metil-pirolidinyumbromid yardımıyla karbon nanotüplerin dispersiyonunu incelemişlerdir. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), yüzey-aktif iyonik sıvı dodesil-N-metil pirolidinyum bromid (C_{12}MPB) yardımı ile 25 °C'da sulu çözelti içinde çözülmüştür. Birkaç ay boyunca MWCNT içeren homojen çözelti elde edilmiş ve oda sıcaklığında muhafaza edildiğinde hiçbir çökelme gözlenmemiştir. Her iki UV-vis spektrumları ve transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ölçüm sonuçları MWCNT C_{12}MPB sulu çözeltisi içinde homojen olarak dağılmış olduğunu göstermektedir. C_{12}MPB artan konsantrasyon ile sulu bir çözelti içinde dağılmış MWCNT miktarları bir birinci artış

ortaya çıktı ve daha sonra da MWCNT ilave edildikten sonra, yüzey gerilimi için önemli bir değişim miseller oluşumuna bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. Deney sonuçlarına göre, olası bir mekanizma önerilmiştir.

Carrión ve ark. (2010), katkı maddeleri olarak iyonik bir sıvı ile modifiye edilmiş tek duvarlı karbon nanotüplerin termoplastiklerdeki aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) öğütme ve ultrason ile oda sıcaklığında, iyonik bir sıvı (IL) 1-oktil, 3-metil-tetrafloroborat ([OMIM] BF_4) içinde dağıtılmıştır. Modifiye karbon nanotüp (MWCNT) ağırlıkça %1 ilave edilmiştir. Polistiren (PS), polimetilmetakrilat (PMMA) ve polikarbonat (PC) PS + MWCNT, PMMA + MWCNT ve PC + MWCNT elde edilmiştir. Yeni nanokompozitlerin kuru tribolojik performansı AISI 316L paslanmaz çelik pine karşı okudu ve düzgün polimerlerin olduğu ve IL (PS + CNT; PMMA + CNT ve PC + CNT) olmadan saf karbon nanotüpler içeren nanokompozitleri ile karşılaştırıldı. Maksimum aşınma hızı ve sürtünme katsayısı azalma PS + MWCNT için elde edilmiştir. Sonuçlar, optik SEM ve TEM mikroskopi, termogravimetrik analizi (TGA), Raman spektroskopisi, X-ışını difraksiyonu (XRD) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) bazında üzerine tartışılmıştır.

Demir (2010), çift vidalı bir ekstruder kullanılarak polipropilen(PP) – bor nitrür nanotüp(BNNT) kompozitleri hazırlamıştır. Hazırlanan PP–BNNT kompozitlerin mekanik ve termal özellikleri bor nitrür nanotüp katkısına bağlı olarak araştırılmıştır. Kompozitlerde kullanılan bor nitrür nanotüpler amonyak gazının bor ve demir oksit toz karışımıyla tepkimeye sokulmasıyla elde edilmiştir. X-ışını kırınım ölçümü (XRD) analizi üretilen ürünün büyük oranda hekzagonal bor nitrür'den oluştuğunu göstermiştir. SEM ve TEM görüntüleri ile ürünün 40 ila 130 nm arasında değişen dış çaplara sahip çok duvarlı nanotüpler içerdiği gözlenmiştir. PP–BNNT kompozitlerinin gerilme testleri, ağırlıkça %0.5 ve %1 oranında BNNT katkısının saf PP'nin Young modülü ve akma dayanımını az miktarda arttırdığını göstermiştir. Diğer taraftan, nanotüplerin polimer içinde kümeleşmelerinden dolayı kompozitlerin kopmada uzama ve çekme dayanımı değerleri nanotüp katkısının artmasıyla azalmıştır. Saflaştırma ve yüzey modifikasyonu işlemlerinden geçirilen nanotüplerin ağırlıkça %0.5 oranında kullanılmasıyla saf PP'nin tüm mekanik özelliklerinde az bir gelişim sağlanmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri, nanotüp katkılı kompozitlerin kristallenme sıcaklıklarında yükselme olduğunu ortaya çıkarmıştır. Kompozitlerin doğrusal ısıl genleşme katsayıları (DIGK) çalışılmıştır ve saf PP'nin DIGK değerinde

BNNT eklenmesiyle önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Termal gravimetrik analiz (TGA) sonuçları BNNT katkısının saf PP'nin ısıl dayanımını geliştirdiğini göstermiştir.

Okutan (2012), termal olarak kararlı ve çözünür çok katmanlı karbon nanotüp/ poli(organofosfazen) kompozitler hazırlamışlardır. Tez çalışması kapsamında (a) %100 kuaterner piridinoksi (PPY), (b) %50 kuaterner piridinoksi ve %50 aromatik alkol (fenol) (PZS), (c) %50 kuaterner piridinoksi ve %50 uzun alifatik zincirli alkol (1-dodekanol) (PDK), (d) %50 kuaterner piridinoksi ve %50 glikol eter [2-(2-metoksietoksi)etanol)] (PEG) yan gruplara sahip poli(organofosfazen) türevleri sentezlendi. *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) kompozitler *f*-MWCNT ile protonlanmış poli(organofosfazen) türevlerinin (PPY, PZS, PDK, PEG) 4 farklı oranda [Rbes= 1:1; 1:3; 1:5; 1:10 (w:w)] etkileştirilmesi ile hazırlandı. Elde edilen kompozitlerin (*f*-MWCNT/PPY, *f*- MWCNT/PZS, *f*- MWCNT/PDK, *f*-MWCNT/PET) termal kararlılıkları TGA ile incelendi. Hazırlanan tüm kompozitlerin termal kararlılıkları ve çözünürlükleri göz önüne alınarak *f*-MWCNT/PPY1:5, *f*-MWCNT/PZS1:5, *f*-MWCNT/PDK1:5, *f*- MWCNT/PET1:5 kompozitlerinin ideal kompozit bileşimine sahip olduğu belirlendi ve yapıları 31P NMR, 1H NMR, FT-IR, XRD, Raman Spektroskopisi ve EDX ile karakterize edildi, bu nanokompozitlerin morfolojik özellikleri SEM ve HRTEM ile belirlendi. Hazırlanan nanokompozitlerin suda ve yaygın olarak kullanılan organik çözücülerde kararlı çözeltileri elde edildi. *f*-MWCNT/poli(organofosfazen) sistemlerinde çözünürlüğün ve termal kararlılığın poli(organofosfazen) üzerindeki yan gruplara göre değişiklik gösterdiği gözlendi.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Metaryaller

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Matris sistemi: Çalışmamızda matris sistemi olarak ticari olarak temin edilebilen NPEK 114 (EEW 190 g/eq) epoksi reçinesi kullanılmıştır, bu reçine Konuray Chemical Co.'den temin edilmiştir. NPEK 114, C_{12}-C_{14} alifatik glisidil eter ile seyreltilmiş, bisfenol-A tipi sıvı bir reçinedir. Diglisidileter bisfenol-A (DGEBA) şeklinde adlandırılır. Kürlenmiş NPEK 114 uygulamalarda, iyi bir mekanik dayanım, iyi kimyasal dayanım ve mükemmel ısı direnci gibi kaliteli ve yüksek saflıktaki özellikleri sunmaktadır.

MWCNT: CNT (O.D. x L=7–15 nm x 0.5–10 μm) Sigma– Aldrich tarafından temin edilmiştir.

BN: BN tozu (particle size<1 μm and 98%) Sigma– Aldrich tarafından temin edilmiştir.

Yüzey aktif madde: Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) kullanılmıştır.

Sertleştirici: Sertleştirici olarak Konuray Chemical Co. tarafından temin edilen sikloalifatik poliamin Epamine PC17 kullanılmıştır.

Hızlandırıcı: Hızlandırıcı olarak Sigma-Aldrich tarafından temin edilen 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol kullanılmıştır.

Asit: Nanopartiküllerin asidik ortamdaki modifiyesinde ortamı asidik hale getirmek için %10'luk HCl çözeltisi kullanılmıştır.

Baz: Nanopartiküllerin bazik ortamdaki modifiyesinde ortamı bazik hale getirmek için %10'luk NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

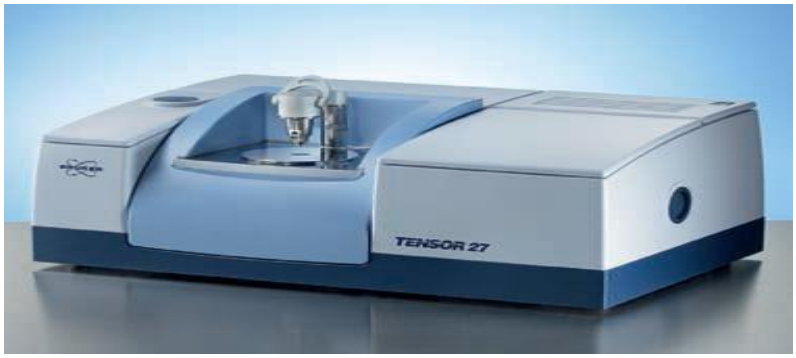
3.1.2. Nanokompozitlerin karakterizasyonu

3.1.2.1. FTIR (Fourier dönüşüm kızılötesi) analizi

Kızılötesi (IR) absorbsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Matematiksel Fourier dönüşümü spektroskopisinde ışıma şiddeti, zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her

dalga boyunu ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilebilir. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir (Anonim h).

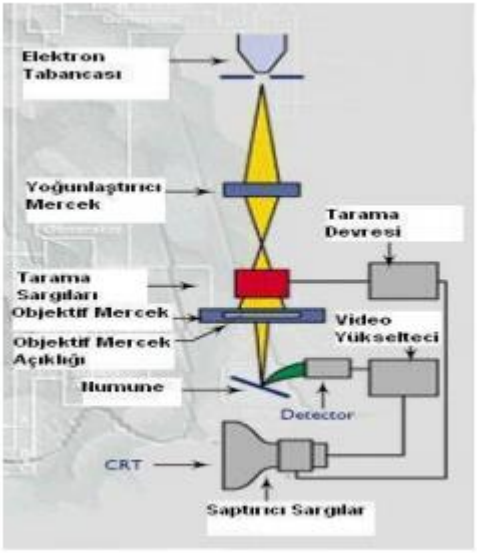
Çalışmamızda, modifiye edilmiş nanopartiküller ve nanokompozitlerin FTIR analizleri bir Bruker-Platinum ATR-vertex 70 ile kaydedildi.



Şekil 3.1. FTIR cihazının görünümü (Anonim i)

3.1.2.2. SEM (taramalı elektron mikroskobu) analizi

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 3.2). Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta delikler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Anonim j).



Şekil 3.2. SEM cihazı parçalarının şematik görünümü (Anonim j)

Hazırlanan nanokompozitlerin yüzey morfolojisini incelemek için Zeiss Evo LS 10 cihazı ile SEM analizleri yapıldı.



Şekil 3.3. SEM cihazının görünümü (Anonim k)

3.1.2.3. X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali

tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (sıvı, toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir (Anonim l).

Toz XRD analizi, bir Bruker D8 Advance toz kırınım ölçer (λ=1.5406 A, power=40 kV) kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Cihaz bakır hedefli X-ışını tüpüne ve tüpteki ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna sahiptir. Cihazda, monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan, yüksek çözünürlükte Grafit Monokromatör kullanılmaktadır. D8 ADVANCE XRD cihazında bulunan çapraz ışın optik mekanizması (CBO), yeni bir ayar ve düzenleme yapılmaksızın, odak ya da paralel ışın geometrisinde çalışabilme imkanı sağlar. Rutin olarak kullanılan "Bragg-Brentano odak ışın geometrisi" yöntemi ile iyi kristallenmiş ve düzgün yüzeyli örneklerden oldukça güçlü kırınım bantları elde edilmesine karşın; yüzeyi pürüzlü, zayıf kristallenmiş örneklerin ve özellikle ince filmlerin faz tanımlamalarında "Paralel odak ışın geometrisi" kullanılmaktadır (Anonim l).



Şekil 3.4. XRD cihazının görünümü (Anonim l)

3.1.2.4. Elektriksel iletkenlik ölçümü

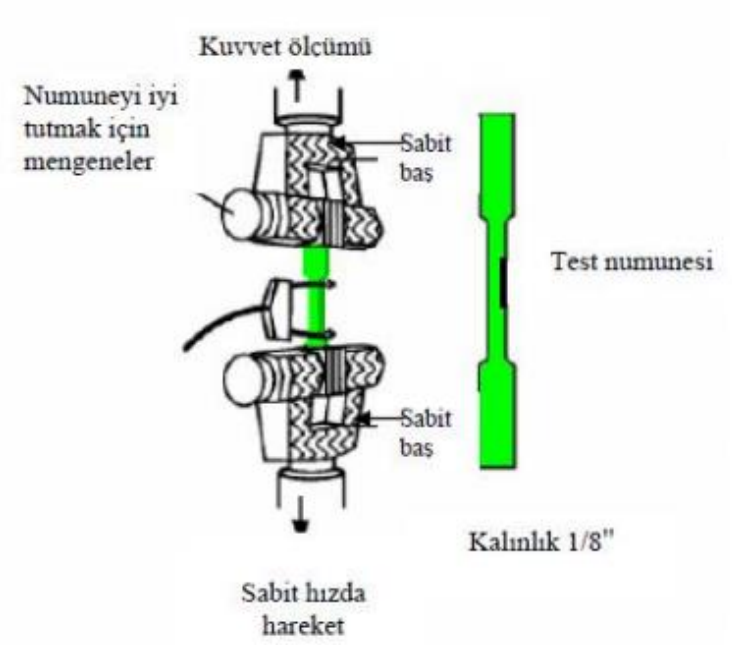
Nanokompozitlerin iletkenlik ölçümleri oda sıcaklığında 1-10 V aralığında dört noktalı prob tekniği kullanılarak bir elektrometre ile yapıldı ve altı ölçümün ortalaması, her bileşim için kabul edildi.



Şekil 3.5. İletkenlik ölçüm cihazının görünümü (Anonim m)

3.1.2.5. Mekanik test

Sertliği ölçülecek numuneler Shore Durometer TH 210 sertlik tayini cihazına yerleştirildi ve en az 3 kez numunelere kuvvet uygulandı ve bu 3 değerin ortalaması hesaplanarak maddenin sertliği Shore-D değeri olarak alındı. Malzemelerin çekme dayanımı testleri ise Stretch and Pressing Equipment TST-Mares/TS-mxe cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.6. Çekme (tensile) numunesi ve gerilme test yöntemi (Işık, 2005)

3.1.2.6. Termal analiz

Termal analiz deneyleri, bir Setaram termogravimetrik analizör kullanılarak yapılmıştır. Numuneler 10 ^{0}C min^{-1} ısıtma hızında 50 ^{0}C'dan 800 ^{0}C'a bir azot atmosferi altında ısıtılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Katyonik yüzey aktif madde ile kaplanmış MWCNT ve BN nano partiküllerin hazırlanması

Kaplama yapılırken, çalışma üç bölümden planlandı. İlk aşamada, nanopartiküllere ve katyonik yüzey aktif maddeye asit veya baz çözeltisi ilave edilmeden CTAB ile kaplanmış parçacıklar elde edildi. İkinci bölümde, NaOH solüsyonu eklenip pH 11'e ayarlanmış ortamda CTAB kaplı partiküller elde edildi. Üçüncü bölümde, pH, HCI çözeltisi kullanılarak pH 3'e ayarlanmıştır. Çalışmamızda, en iyi dispersiyon, pH 5.5 ve pH 11'de görülmektedir. pH 3 ortamındaki reaksiyon karışımında aglomerasyon gözlenmiştir. Aglomerasyon, kompozit yapının içinde homojen bir şekilde dağılmadığı için pH 3 ortamında yapılan parçacıkların ER kompozit çalışması yapılmadı.

3.2.2. pH 5.5 ortamında katyonik yüzey aktif madde ile kaplı MWCNT ve BN nanopartiküllerin hazırlanması

Katyonik yüzey aktif madde ile kaplanmış MWCNT ve BN nanopartiküller, 1 g parçacık (MWCNT ya da BN), 3 g CTAB ve 30 ml etil alkol/su (oran 1:3) içeren karışımın 20 saat ultrasonik banyoda karıştırılmasıyla hazırlandı. Karışım pH 5.5 olarak ölçüldü. İyi bir şekilde dağılmış süspansiyon halindeki karışım filtre edildi. Filtre edilen parçacıklar tekrar aseton ve saf su ile yıkandı ardından kurutuldu.

3.2.3. pH 11 ortamında katyonik yüzey aktif madde ile kaplı MWCNT ve BN nanopartiküllerin hazırlanması

Katyonik yüzey aktif madde ile kaplanmış MWCNT ve BN nanopartiküller, 1 g parçacık (MWCNT ya da BN), 3 g CTAB ve 30 ml etil alkol/su (oran 1:3) içeren karışımın 20 saat ultrasonik banyoda karıştırılmasıyla hazırlandı. Buna ek olarak bu karışımın pH değeri, 0.1 M NaOH çözeltisi ile pH 11'e ayarlandı ve daha sonra filtre edildi. Filtre edilen parçacıklar aseton ve saf su ile yıkandı ardından kurutuldu.

3.2.4. pH 3 ortamında katyonik yüzey aktif madde ile kaplı MWCNT ve BN nanopartiküllerin hazırlanması

pH 3 ortamında CTAB ile kaplanmış nanopartiküller pH 5.5 ortamındaki oranların aynısı kullanılarak hazırlanmıştır. Sadece reaksiyon çözeltisinin pH değeri, 0.1 M HCl çözeltisi ile pH 3 e ayarlandı. Bununla birlikte, parçacıkların çözelti içinde kümelendiği gözlenmiştir ve bu pH ortamında hazırlanan partiküller homojenizasyon eksikliğinden dolayı çalışılmamıştır.

3.2.5. Nanokompozit sentezi

Epoksi matris içinde ağırlıkça % 0,6 oranında katyonik yüzey aktif madde ile kaplanmış MWCNT ve BN nanopartikül karışımları ultrasonik koşullar altında Heidolph RZR1-tipi karıştırıcı kullanılarak 3 saat boyunca 1000 rpm'de mekanik karıştırma ile karıştırılmıştır. Daha sonra, ağırlıkça %30 oranında sertleştirici ve ağırlıkça %1 oranında hızlandırıcı ilave edilmiştir ve karışımların, oda sıcaklığında 60 dakika süreyle hava kabarcıkları giderilmiştir ve daha sonra karışımlar kalıp içine transfer edilmiştir. Fırında ilk önce 60 ºC'da 24 saat daha sonra 120 ºC'da 48 saat kürleşme işlemi yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Kompozit Hazırlamada Kullanılan Maddeler

Sertleştirme maddelerinin kimyasal yapısına ve sertleştirme koşullarına bağlı olarak, kürlenmiş epoksinin özellikleri değişir. Epoksi kompozit sistemlerinde, epoksi sistemlerine farklı özellikler ve şeklini veren amin- ve anhidrit esaslı sertleştirme ajanları kullanılmıştır (Azeez ve ark., 2013). Genel olarak, yüksek sıcaklıkta kürlenen reçine sistemleri, oda sıcaklığında kürlenmişe kıyasla yüksek cam geçiş sıcaklığı, mukavemet ve sertlik gibi özellikleri iyileştirilmiştir (May, 1973; Ellis, 1993). Aminler ile kürlenmiş ER fazla char üretme eğilimindedir ve benzer bir çapraz bağlanma yoğunluğundaki asit veya anhidrit ile kürlenmiş reçinelerden daha az yanıcı olduğu iddia edilmektedir (Troitzsch, 2004). Bu nedenle, sikloalifatik poliamin bu çalışmada sertleştirme maddesi olarak seçilmiştir.

Dolgu maddeleri kompozit malzeme üretiminde önemli bir rol oynamaktadır (Ahmetli, 2012). CNT mukavemetleri, termal iletkenlik, elektriksel kapasitesi, sertliği ve termal stabilitesi nedeniyle çeşitli polimer matrisleri için mükemmel bir nano takviye edici adaydır (Zhou ve ark., 2008). Çeşitli polimer / CNT nanokompozitler, çeşitli polimer matrisleri içine CNT katılmasıyla sentezlenmiştir (Zhao ve ark., 2005; Liao ve ark., 2004). Karbon bazlı dolgularla rekabet eden başka bir dolgu maddesi olan bor nitrürün önemli bir avantajı beyaz renkli olmasıdır. Grafit ve karbon siyahı, plastik kompozitlerin renk alanını sınırlamaktadır çünkü bu malzemelerle plastik kompozitler daima siyah veya koyu gridir (Raman ve ark., 2008).

4.2. Nanopartiküllerin Yüzey Aktif Madde İle İşlevselleştirilmesi

CNT'ler demetler halinde topaklanma eğilimindedir. CNT'lerin bu dezavantajı pratik uygulamalarını büyük ölçüde kısıtlamaktadır. Polimer matrislerin içindeki CNT'nin dispersiyon özelliklerini geliştirmek için düşük maliyetli ve endüstriyel olarak uygulanabilir yüzey aktif maddeler ve polimerler eklenmesi gibi yaklaşımlar gerçekleştirilmektedir. Karbon nanotüplerin dispersiyon özellikleri sodyum dodesil sülfat (SDS), sodyum dodesilbenzen sülfonat (SDBS), CTAB, Brij, Tween, Triton X, ve siloksan polieter kopolimeri (PSPEO) gibi anyonik, katyonik, ya da iyonik olmayan yüzey aktif maddeler kullanılarak geliştirilebilirler (Hu ve ark., 2008). Yüzey aktif

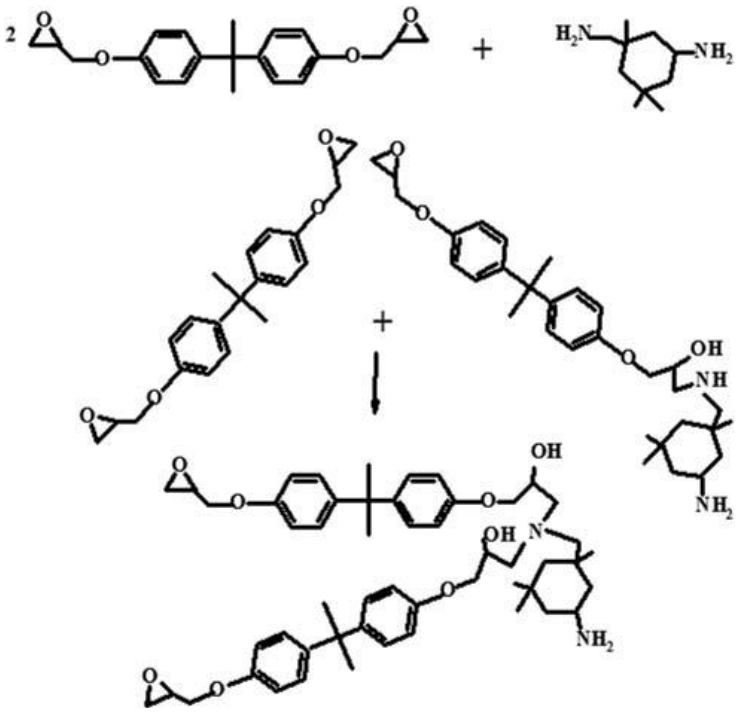
maddelerin basit alkil zincirleri genellikle CNT ile non-spesifik hidrofobik etkileşimler oluşturur, bunun sonucu yüzey aktif madde molekülleri nispeten gevşek bir şekilde CNT etrafında toplanmaya neden olur (Hu ve ark., 2009). Alkil zincirinin uzunluğu ve şekli, aynı zamanda CNT ile yüzey aktif maddelerin etkileşimi oldukça önemlidir: daha uzun ve daha dallı alkil grupları doğrusal ve düz olanlara göre daha iyidir (Wenseleers ve ark., 2004). Yüzey aktif madde misellerinin hidrofobik iç kısmında bulanan CNT'nin kararlı bir şekilde disperse olacağına inanılmaktadır. İşlevselleştirilmiş CNT işlevselleştirilmemiş CNT'den farklı olarak mekanik, optik veya elektriksel özellikler ortaya çıkarabilir (Tjong, 2006).

Buna ek olarak, yüzey aktif madde molekülleri yüzeyinden uzanan uçları ile bor nitrür yüzeyine adsorbe edilir. Böylece, işlenmiş yüzeyi daha hidrofobik ve organofilik epoksi ile daha uyumlu hale gelmesini beklemek mümkündür (Yan ve ark., 2012).

4.3. Nanokompozitler Karakterizasyonu

4.3.1. FTIR analizi

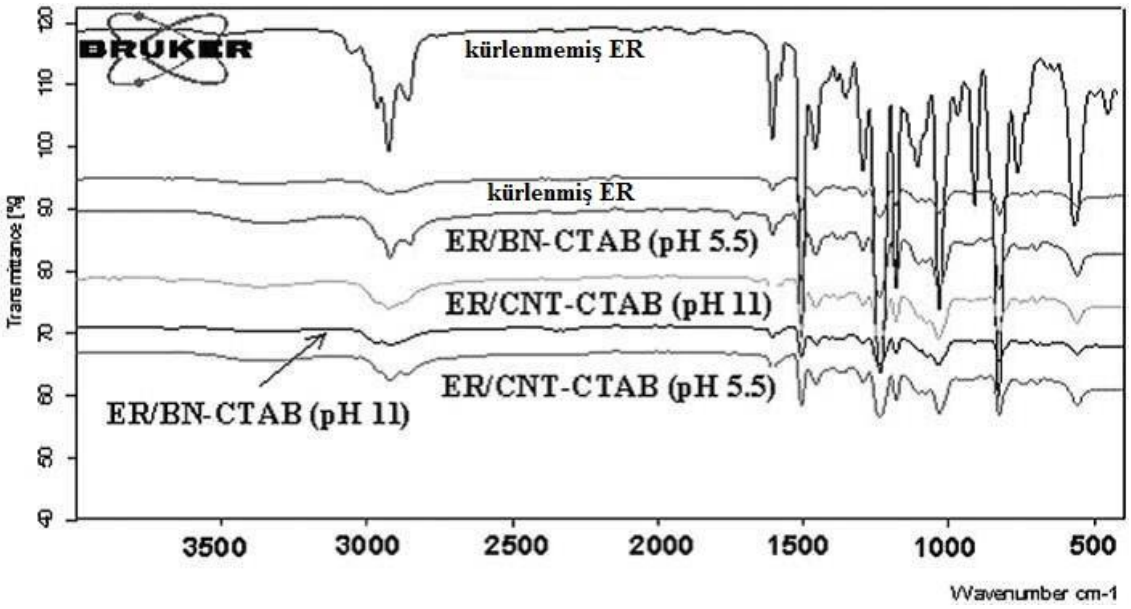
Hemen hemen tüm epoksi reçineler çapraz-bağlayıcılar ile kürleştirilerek katı, infüze edilebilir ve çözünmeyen üç boyutlu termoset bir hale dönüştürülebilirler. Düzgün epoksi reçinenin optimum performans özellikleri, genellikle adı sertleştirici ya da kürleştirme ajanı olan düzgün çapraz bağlayıcılarla bağlanması sonucu elde edilir. Formülasyonun viskozite ve reaktivitesini etkileyen kürleştirme ajanlarının tespit edilen çapraz bağlanma derecesi ve oluşan kimyasal bağlar, kürleşmiş termosetin kimyasal dayanımını, elektriksel özelliklerini, mekanik özelliklerini ve ısıl direncini etkiler. Sikloalifatik amin ile DGEBA sertleştirme reaksiyonları Şekil 4.l'de sunulmaktadır (Abdalla ve ark., 2008; Kim, 2004).



Şekil 4.1. Sikloalifatik amin ile DGEBA sertleştirme reaksiyonları

Kompozit numunenin sertleştirme derecesi FTIR spektrumları göre belirlenmiştir. Kürlenmemiş ER ve kürlenmiş ER'nin spektrumu Şekil 4.2'de sunulmaktadır. Epoksi gruplarının karakteristik bantları 830, 913 ve 1250 cm^{-1} aralığında uzanır. 830 cm^{-1} bölgesinde bant benzen halkasının, iki komşu hidrojen atomunu bir titreşim ile çakışabilir; bununla birlikte, 913 cm^{-1} bölgede bantlı girişimi sergilemez. Bu nedenle, kürleşme derecesinin artmasına rağmen, 913 cm^{-1} bandının şiddeti azalır, 913 cm^{-1}'de bant epoksi grubu değişikliklerine duyarlı olduğunu ve Beer-Lambert yasası ile eşleştiğini gösterir (Lau ve ark., 2005; Shen, 1982; Fraga ve ark., 2008; Wang ve ark., 2011).

Şekil 4.2'de gösterildiği gibi kürlenmemiş epoksi FTIR spektrumu 912 cm^{-1}, deki bant kür edilmiş epoksi FTIR spektrumunda gözlenmemiştir. Bu bulgu saf epoksinin çok iyi kürlenmiş olduğunu göstermektedir. BN ve CNT ile modifiye edilmiş ER FTIR spektrumları Şekil 4.2'de sunulmaktadır. Şekil 4.2'de gösterildiği gibi modifiye epoksi örnekleri FTIR spektrumları 912 cm^{-1}'de bant mevcut değildir bu da modifiye epoksi örneklerinin çok iyi bir kürlenmiş olduğunu gösterir.



Şekil 4.2. Kürlenmemiş ER, kürlenmiş ER ve nanokompozitlerin FTIR spektrumları

Beer-Lambert yasasına göre, bir benzen halkasının 1600-1616 cm^{-1} absorpsiyon piki, standart olarak kabul edilebilir; bu şekilde, kürlenme derecesi aşağıdaki Denklem 4.1'e göre kürlenmemiş ER ve kürlenmiş modifiye ER'nin FTIR spektrumlarından belirlenebilir (Hare, 1994):

$$\alpha = \frac{A_{cured}^{1600} A_{uncured}^{913} - A_{cured}^{913} A_{uncured}^{1600}}{A_{cured}^{1600} A_{uncured}^{913}} \quad (4.1)$$

$A_{uncured}$ kürlenmemiş saf epoksinin orijinal absorbansını ve A_{cured} kürlenmiş modifiye ER'nin absorbansını gösterir. Saf ER ve ağırlıkça %0.6 MWCNT-CTAB ve BN-CTAB ile modifiye edilmiş nanokompozitlerin kürlenme derecesi Tablo 4.1'de listelenmiştir.

Tablo 4.1'e göre, nanokompozitlerin kürlenme derecesi saf ER'nin kürlenme derecesiyle yaklaşık olarak aynı olduğu hesaplandı. Bu modifiye nanopartiküllerin epoksi matris içinde homojen dağıtılmasıyla epoksinin kürleşme derecesini etkilemediğini göstermektedir.

Tablo 4.1. Saf ER ve modifiye edilmiş ER'lerin kürleşme dereceleri

Numune	Kürleşme derecesi (%)
Saf Epoksi	91.70
ER/MWCNT-CTAB nanokompozit (pH 5.5)	91.80
ER/MWCNT-CTAB nanokompozit (pH 11)	91.90
ER/BN-CTAB nanokompozit (pH 5.5)	92.10
ER/BN-CTAB nanokompozit (pH 11)	91.70

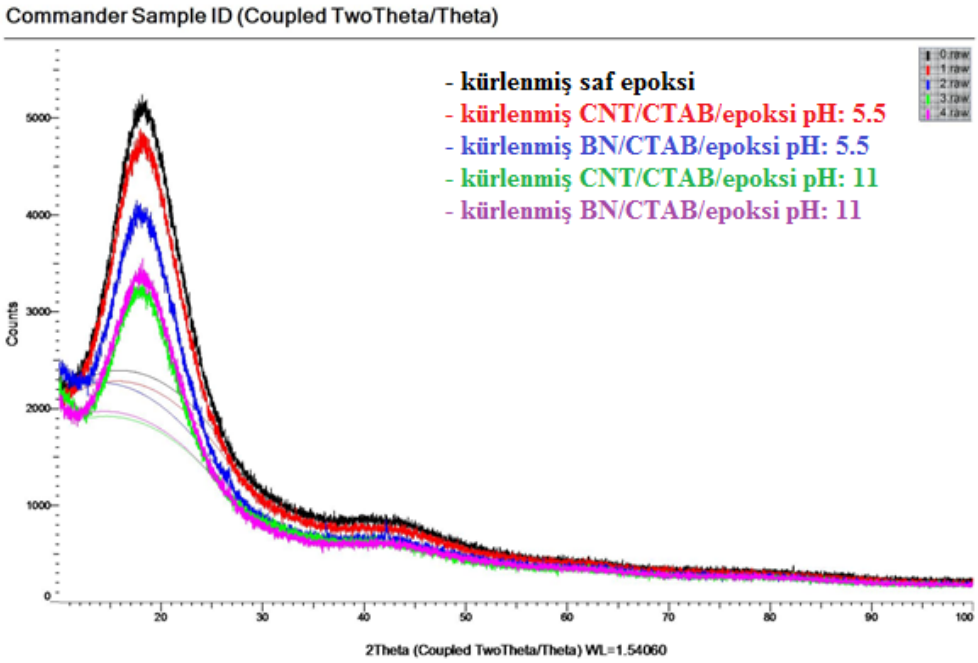
4.3.2. XRD ve SEM analizleri

Kompozitlerin, 2θ = 10–70º aralığındaki kürlenmiş saf epoksi ve kürlenmiş modifiye epoksi kompozitlerin XRD desenleri Şekil 4.3'de ve SEM görüntüleri ise Şekil 4.4'deki gibidir. Şekil 4.3'deki eğrilerin tepe noktalarının konumu ve genişliği hemen hemen aynıdır, bu da MWCNT ve BN nanopartiküllerinin morfolojilerinin kürleşme süresince değişmediğini göstermektedir. Bu bulgu, nanoaygıtların üretilmesi için çok önemlidir çünkü bu sonuç kompozitin nano özelliğinin şekillendirme işleminde muhafaza edilebilir olduğunu gösterir. Tüm sonuçlar MWCNT ve BN nanopartiküllerin ER matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmış gerçek bir nanokompozit ürünü olduğunu gösterir.

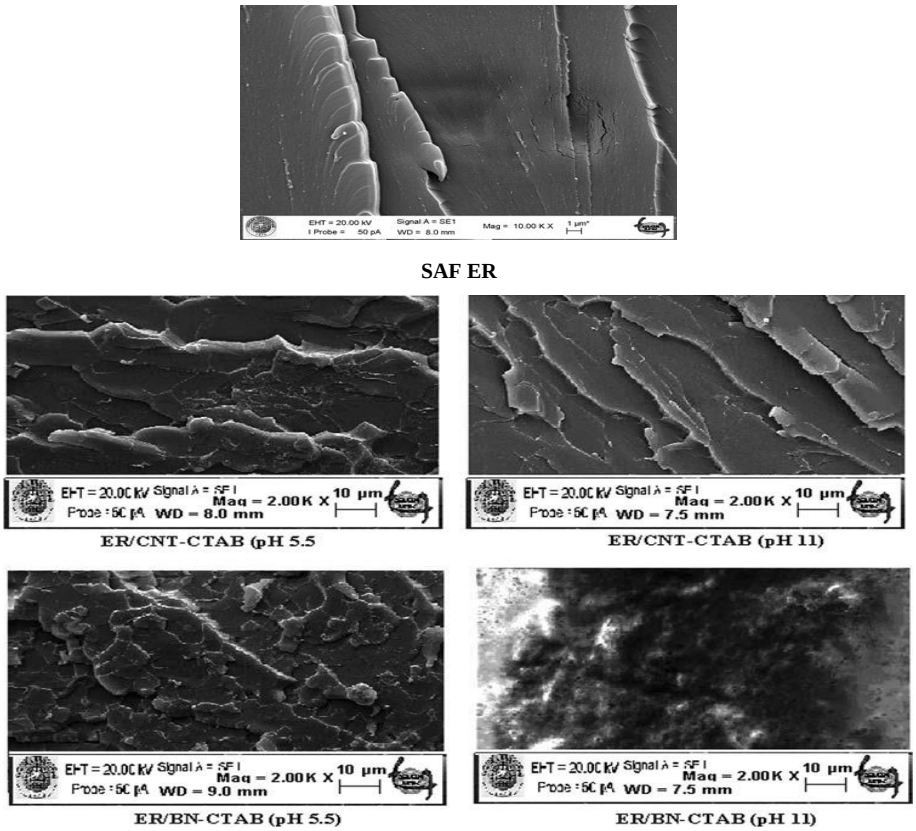
Kütlece %0.6 oranınında MWCNT-CTAB içeriği ile sentezlenen ER / MWCNT-CTAB kompozitlerinin XRD desenleri Şekil 4.3'de gösterilmektedir. Epoksi 2θ = 20º merkezli geniş ve zayıf bir pik sergiler bu bozukluğun bir özelliğidir. ER / MWCNT-CTAB kompoziti yaklaşık 2θ = 20º ve 26º merkezli sırasıyla ER ve MWCNT'ye karşılık gelen iki pik içerir. Ancak, bu çalışmada çok düşük içerikli MWCNT kompozit yapısında 2θ = 26º açısında gözlenmesi gereken pik de belirgin olarak gözlenmedi. Bu durumu daha önceki yapılan çalışmalar ile kıyasladığımızda; %5 MWCNT ihtiva eden bir kompozitin XRD grafiğinde de 2θ = 26º deki pikin şiddetinin çok düşük olduğu görülmüştür (Zhang ve ark., 2012). Böylece çalışmamızda %0.6 MWCNT-CTAB ihtiva eden kompozitte pik gözlenmemesi doğaldır.

BN tozlarının XRD pikleri 2θ = 43.5º, 50º, 88º değerlerinde gözlenmektedir, bu açılar literatürde sırasıyla (111), (200) ve (311) indislerine karşılık gelmektedir (Zhang ve ark., 2012). Ancak bu derecelerdeki BN karakteristlik piklerinin ER/ MWCNT-

CTAB deki gibi kompozit içerisindeki BN içeriğinin çok düşük olmasından dolayı gözlenmediğine dikkat edilmelidir (Cho ve ark., 2011).



Şekil 4.3. Saf ER ve kompozitlerin XRD desenleri



Şekil 4.4. Saf ER ve kompozitlerin SEM görüntüleri

Şekil 4.4'de saf ER ve kompozitlerine ait SEM yüzey morfolojileri verilmiştir. MWCNT kompozit yapısının SEM görüntüsü incelendiğinde; MWCNT yüzeyinin ER ile tamamen kaplanmış olduğu gözlenmiştir, bu ER ve MWCNT arasında yapışma olduğunun ve MWCNT / ER bileşik için daha iyi mekanik özellikler elde edildiğinin işaretidir. ER / MWCNT-CTAB kompozitin yüzeyi nanotüpler ile kırılgan bir desene benzer tipik bir kırık desen sergilemiştir. Bu özellik, MWCNT ve ER arasında güçlü yapışma meydana geldiğini ve farklı düzlemlerde çatladığını belirtir. Ayrıca kırık yüzeyinin çok pürüzlü olduğu ve çatlamanın rastgele olduğu gözlendi. MWCNT' nin iğneli şekilde çatlaması daha fazla dış kuvveti taşıması için önemli rol oynamaktadır. Kısacası, MWCNT eklenmesi ile çekerek kırılma direnci hem pH 5.5 ve hem de pH 11 de arttırılmıştır (Wang ark., 2013).

pH 11 ER/BN-CTAB kompozitinin SEM görüntüsünde, birçok BN partikülünün matris için iyi bir şekilde dispers edilemediği büyük partiküller halinde topaklandığı gözlenmiştir. Bununla birlikte pH 5.5 ER/BN-CTAB kompozitinin arzu edilen homojenlik ve dispersiyonu sergilediği gözlendi. Bu nedenle, pH 5.5'te CTAB ile kaplanmış BN partikülleri epoksi matrisinin içinde pH 11'de kaplanmışa göre daha homojendir (Wattanakul ve ark., 2011).

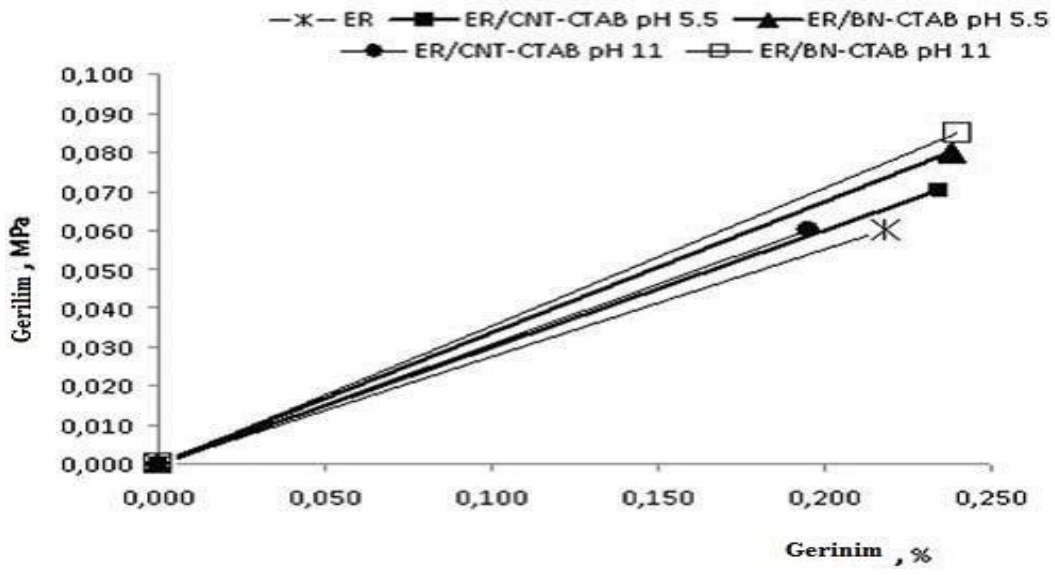
4.3.3. Mekanik özellikler

Kompozitlerin mekanik özellikleri takviye edici dolgu maddesi ve matris arasındaki arayüzün mikroyapısı ve performansına dayanmaktadır. Reçine ile fiber arasındaki bağlanma gücü sadece reçine sisteminin yapışkan özelliklerine bağlı değildir aynı zamanda takviye lifleri üzerindeki yüzey kaplaması tarafından etkilenir. Poliesterler ve vinil ester reçine gibi diğer reçineler arasında epoksi sistemleri, kimyasal bileşimlerinden ve polar hidroksil ve eter gruplarının varlığından dolayı iyi performans sunmaktadır (Pham ve ark., 2003). Çeşitli polimer/CNT nanokompozitler poliamidler (Zhao ve ark., 2005), poliimidler (Cai ve ark., 2004), epoksi (Liao ve ark., 2004), poliüretan (Kuan ve ark., 2005), ve polipropilen (Li ve ark., 2004) gibi çeşitli polimer matrisleri içine CNT katılmasıyla sentezlenmiştir. Bu polimer bazlı nanokompozitler, nano-boyutlu parçacıkların hacim oranına bağlı olarak yüksek en-boy oranlı ve yüksek yüzey alanlı dolgu maddesinin düşük hacim oranlarında yüksek fiziksel özellikler gösterirler. Bu tür kompozit malzemelerde, CNT kütle oranı genel olarak %0.1-1 aralığında değişir.

Ağırlıkça %0.6 iyonik sıvı ile kaplanmış nanopartiküller (MWCNT-CTAB ve BN-CTAB) ile hazırlanan epoksi nanokompozitlerin gerilme mukavemeti, kırılma noktasındaki uzama, ve sertlik gibi mekanik özelliklerini araştırmak için, mekanik testler ortalama üç kez uygulandı. Sonuçlar Tablo 4.2'de özetlenmiştir. Saf epoksi ve ER / nanoparçacık kompozit sistemlerinin çekme-uzama eğrileri Şekil 4.5'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. pH ve nanoparçacık türünün ER/nanoparçacık kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisi

Kompozit	Uzama (%)	Çekme Direnci (MPa)	E-mod (GPa)	Sertlik (Shore D)
Saf ER	0.487	41.75	5.59	75.50
ER/MWCNT kompoziti (modifiye edilmemiş MWCNT)	0.527	74.50	6.18	78.25
ER/MWCNT-CTAB kompoziti I (pH 5.5 MWCNT-CTAB)	0.522	47.00	5.93	84.00
ER/MWCNT-CTAB kompoziti II (pH 11 MWCNT-CTAB)	0.437	53.00	4.40	79.33
ER/BN kompoziti (modifiye edilmemiş BN)	0.522	51.00	6.36	82.20
ER/BN-CTAB kompoziti I (pH 5.5 BN-CTAB)	0.532	50.00	5.33	78.80
ER/BN-CTAB kompoziti II (pH 11 BN-CTAB)	0.536	66.50	5.20	76.80



Şekil 4.5. Saf ER ve kompozitlerin gerilme davranışı.

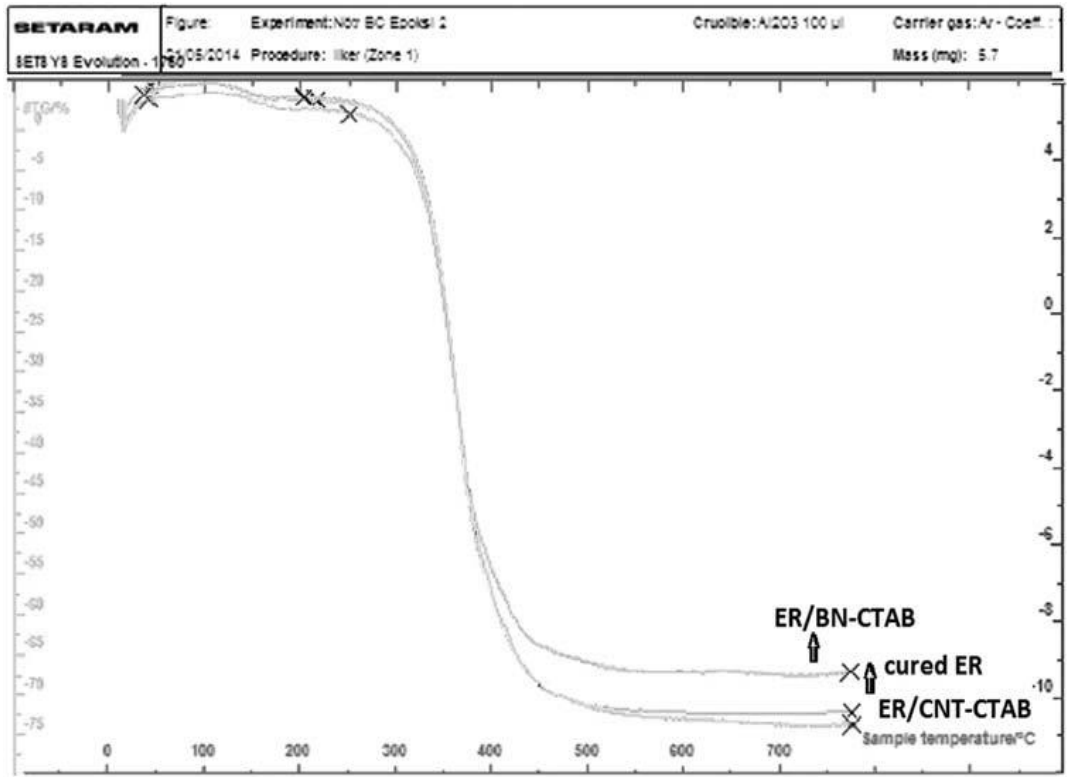
Tablo 4.2'de görüldüğü gibi epoksi matrisin içine modifiye edilmemiş MWCNT ve BN nanopartiküllerinin eklenmesiyle kopma, gerilme mukavemeti, Young modülü ve sertlik özelliklerinde saf epoksiye göre önemli derecede artış olmuştur. Nanopartiküllerin CTAB ile modifikasyonu, iki farklı pH ortamında gerçekleştirilmiştir. MWCNT ile modifikasyonda, ER / modifiye edilmemiş nanopartikül kompozitinde gerilme mukavemeti ve elastisite modülünde bir azalmaya neden olmuştur, BN ile modifikasyonunda ise bu özelliklerde bir artışa yol açmıştır. pH 11'deki modifikasyonda gerilme mukavemeti için iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte, daha yüksek bir Young modülü (5.93 MPa) ve sertlik pH 5.5'te modifiye edilmiş MWCNT-CTAB ile elde edilmiştir. Saf ER, her iki pH ortamında modifiye edilmiş MWCNT ve BN ile modifiye edildiğinde gerilme mukavemeti 5.25-24.75 MPa (yaklaşık %12.5-59.3) ve sertliği 1.3-8.5 Shore D geliştirilmiştir. Sonuç olarak, nanokompozitin gerilme mukavemeti ve elastisite modülü açısından, bir bazik ortamda CTAB ile kaplanmış BN nanopartikülleri ile modifikasyonun daha iyi olduğu görülmüştür.

Herhangi bir plastik deformasyon deneyimi olmayan seramik gibi kırılgan malzemelerde, nispeten düşük bir basınç altında çatlama olacaktır. Bu nedenle sert ve kırılgan polimerin, Young modülü yüksek ve kopmada uzaması düşüktür. Yumuşak ve dayanıklı polimer, Young modülü düşük ve kopmada uzaması yüksektir (Billmeyer, 1984).

Şekil 4.5'de, nanokompozitlerin ve saf ER nin çekme-uzama eğrilerinin doğrusal olduğu ve her basınç artışında gerinimde de oransal bir artış olduğu görülmektedir. Bunu takiben kompozit kırılana dek bir basınç artışı uygulandığında gerinimde artmaya devam etmiştir. BN-CTAB (pH 11), BN-CTAB (pH 5.5) ve MWCNT-CTAB (pH 5.5) ile hazırlanmış epoksi kompozitlerin eğrileri MWCNT-CTAB (pH 11) ile hazırlanmış epoksi kompozit ile karşılaştırıldığında gerinim-sertleşme bölgesi genişlemiştir ve saf epoksi kısmında artan süneklik göstermektedir. Sonuç olarak ER / BN-CTAB (pH 11) için esneklik noktası uzaması daha büyük olduğu açıkça gözlenmiştir. ER / MWCNT-CTAB (pH 11) kompoziti düşük eğilme stresi ve kısa gerinim sertleştirme bölgesi sergiler bu da bu kompozitin saf ER den daha kırılgan olduğunu ve modifiye MWCNT'nin eklenmesiyle önemli ölçüde daha düşük plastiklik özelliğiyle sonuçlanacağını gösterir (Tablo 4.2).

4.3.4. Termal analizler

pH 5.5'de hazırlanan ER / BN-CTAB ve ER / MWCNT-CTAB kompozitlerin TGA eğrileri incelendiğinde tek-aşamalı bir bozunma reaksiyonu gösterdiği gözlenmiştir (Şekil 4.6). Bu aşamalı bozunmada 285 ºC'daki kütle kaybı bisfenol-A grubuna ait ayrışmaya karşılık gelmektedir. Kürlenmiş saf ER için termal bozunma sonrası kütlenin %27'si reaksiyon atığı olarak kalmaktadır ve 284-289 °C'dan başlayan ve 450 °C'a kadar devam eden %73 bir kütle kaybı görülmektedir. Kompozitler için genelleme yapılacak olursa kullanılan BN ve MWCNT parçacıklarının miktarı çok küçük olmasına rağmen, bu durum kürlenmiş saf epoksinin termal direncinde bir azalmaya yol açmamıştır. Özellikle ER/BN-CTAB kompozitinin artık madde miktarı kürlenmiş saf epoksilere kıyasla daha fazla olup %8 dir. Bu bulgu, ER/BN-CTAB kompozitin 450 °C'daki ısıl direncinin saf ER'den daha yüksek olduğunu gösterir. ER/CNT-CTAB kompozitinde ise ısıl direnci en az saf ER'ninki kadar yüksek gözlenmiştir. Sonuç olarak termal bozunmada ve malzemenin kütlesine bağlı olarak artık madde miktarında çok fazla değişim olmadığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.6. Saf ER ve kompozitlerin (pH 5.5) TGA eğrileri

Tablo 4.3. Saf ER ve ER bazlı kompozitlerin TGA verileri

Numuneler	IDT (ºC)	Max. T_d[a] (ºC)	T_5 (ºC)	T_{10} (ºC)	T_{50} (ºC)	Artık Madde Ağırlığı (%) 700 ºC
Saf ER	285	550	332	350	398	27
ER/MWCNT-CTAB (pH 5.5)	289	550	328	347	395	25
ER/BN-CTAB (pH 5.5)	284	510	328	347	395	33

4.3.5. Elektriksel iletkenlik

Hexagonal bor nitrür (h-BN) elektriksel olarak yalıtkan bir malzemedir. Bunun aksine, CNT'ler ya metalik ya da yarı iletken elektriksel davranışda olabilir ve CNT'lerin elektriksel iletkenliği 100 S/m ile 1000 S/m arasındadır (Feng ve ark., 2013). Kompozitlerin elektriksel iletkenliği sadece iyi bir dispersiyona bağlı değildir aynı zamanda CNT'lerin uzunluğuna da bağlıdır. Bu, epoksi içine %0.001 - %1 arasında düşük miktarda CNT ekleyerek, kompozitlerin elektrik iletkenliğini yaklaşık 10^{-13} S/cm den 10^{-5}-10^{-3} S/cm'ye çıkardığını göstermiştir (Ma ve ark., 2008). İyonik yüzey aktif maddeler de elektriksel olarak iletken maddelerdir. Elektrik iletkenliğine anyonik yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkisi Dal-BO ve ark. (2011) tarafından incelenmiştir ve doğrusal konsantrasyon ile elektriksel iletkenliğin arttığını rapor etmişlerdir. Bazı nanopartikül modifikasyonlarında kullanılan CTAB çalışmalarında, elektriksel iletkenliğin etkilendiği görülmektedir. Örneğin, CuS, tipik bir p-tipi yarı iletkendir. Bununla birlikte, CuS mikroküreleri CTAB yardımı ile etilen glikol içinde hafif bir solvo termal reaksiyonu ile hazırlandığında yüksek elektriksel iletkenlik ölçümleri olduğunu ortaya koymaktadır (Wu ve ark., 2013). CTAB ve sodyum dodesilbenzil sülfonat (SDBS) karışımı içeren bir yüzey aktif madde solüsyonu, yüksek elektrik iletkenliğine sahip PANI hazırlamak için kullanılır (Zhou ve ark., 2011). Hacimce %0.6 CTAB ile sarılmış grafen dolgu maddeli PVC kompozitin elektriksel iletkenliği 4.92 x 10^{-7} S/cm'dir (Vadukumpully ve ark., 2011). Çalışmamızda CTAB bağlı modifiye BN kompozitlerin elektrik iletkenliğinde artışı gözlemledik. Elektrik iletkenlik değerleri Tablo 4.4'te listelenmiştir. Sonuç olarak nanopartiküllerin CTAB ile modifikasyonunun iletkenlik değerlerini arttırdığını göstermektedir.

Tablo 4.4. Oda sıcaklığındaki ER/nanopartikül kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri

Kompozitler	Kompozitlerin Elektriksel İletkenliği (S/cm)
Saf ER	10^{-14}
ER/MWCNT kompoziti (modifiye edilmemiş MWCNT)	4.33×10^{-4}
ER/MWCNT-CTAB kompoziti I (pH 5.5 MWCNT-CTAB)	3.10×10^{-3}
ER/MWCNT-CTAB kompoziti II (pH 11 MWCNT-CTAB)	7.61×10^{-4}
ER/BN kompoziti (modifiye edilmemiş BN)	8.29×10^{-14}
ER/BN-CTAB kompoziti I (pH 5.5 BN-CTAB)	1.62×10^{-8}
ER/BN-CTAB kompoziti II (pH 11 BN-CTAB)	8.26×10^{-9}

5. SONUÇLAR

ER / katyonik yüzey aktif madde ile kaplanmış MWCNT ve BN nanokompozitler, bisfenol A (DGEBA) tipi ER ve sikloalifatik amin kürleştiricisi ile hazırlanmıştır. Bu takviye malzemelerinin homojen olarak matriks epoksi reçinesinde dağılmaması sorunu CTAB kullanılarak ortadan kalkmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin kürleşme derecesi saf ER'ninkiyle yaklaşık olarak aynı olduğu hesaplandı. CTAB ile modifiye edilmiş MWCNT'nin, ER/modifiye edilmemiş nanopartiküllerin gerilme mukavemeti ve elastisite modülünde azalmaya neden olduğu gözlenmiştir, oysa CTAB ile modifiye edilmiş BN'de bu özelliklerde artışa yol açmıştır. Homojen dağılım ile elde edilen kompozit yapılarda takviye melzemelerinin %0.6 gibi çok düşük oranda olmasına rağmen termal dayanımı Saf ER kadar iyidir. Özellikle ER/BN-CTAB kompozitlerinin ısıl direncinin saf ER'ye göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Elektriksel iletkenlik değeri incelendiğinde ise CTAB ile modifiye edilmiş nanopartiküllerle elektriksel iletkenlik değerlerinde önemli bir artış elde edilmiştir.

Bu çalışmada termal dayanımlı, iyi dispersiyona sahip ve elektriksel iletkenlik gösteren epoksit kompozit yapılar elde edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda bu takviye malzeme oranları değiştirilerek istenilen özelliğe sahip epoksit kompozit malzemeler elde edilebilecektir.

KAYNAKLAR

Abdalla, M., Dean, D., Robinson, P., Nyairo, E., 2008, *Polymer*, 49, 3310.

Ahmetli, G., Deveci, H., Soydal, U., Seker, A., Kurbanli, R., 2012, *Prog. Org. Coat*., 75, 97.

Ajagan, P. M., Schadler, Braun, P. V., 2003, Nanocomposite Science and Technology, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, 77.

Ajayan, P.M., Stephan, O., Colliex, C., Trauth, D., 1994, *Science* 265, 1212.

Ajayan P.M. and Tour J.M., 2007, Nanotube composites, Vol 447, *Science*, 1066- 1068.

Akgün, H., Balkan, A., Bilgin, A.A., Çalış, Ü., Dalkara, S., Erdoğan, H., Erol, D.D., Ertan, M., Özkanlı, F., Palaska, E., Saraç, S., Şafak, C., 2000, Farmasötik Kimya, ISBN 975-97064- 2-3, 1.cilt, Irmak Matbaası, Ankara.

Alexandre, M., Dubois, P., 2000, Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Materials Science and Engineering R:Reports A Rewiev Journal*, 28, 1-63.

Anonim a, http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/c5cdaccd60172f2_ek.pdf [Ziyaret tarihi: 26 Haziran 2015].

Anonim b, Kompozit Elkitabı, http://designophy.wiliw.com/sayi02/elkitabi/ kompozit.php, 2001.

Anonim c, Teknolojik Araştırmalar, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, http://www.teknolojikarastirmalar.com/pdf/tr/01_0_7_1_71_468.pdf, 2011.

Anonim d, http://web.sakarya.edu.tr/~akbulut/Nano5.pdf, 2011.

Anonim e, http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134_1158.pdf [Ziyaret tarihi: 29 Mayıs 2015].

Anonim f, http://www.kutso.org.tr/wp-content/uploads/2014/11/Bor-Nitrür-Ön-Fizibilite-Etüdü.pdf [Ziyaret tarihi: 26 Haziran 2015].

Anonim g, http://kimyakongreleri.org/K2011/K2011-022.pdf [Ziyaret tarihi: 9 Haziran 2015].

Anonim h, http://www.etimaden.gov.tr/print.php?type=10&id=205 [Ziyaret tarihi: 27 Aralık 2014].

Anonim i, http://enfieldhaunting.ga/Guide_to_Operating_the_Bruker_FT-IR_ Microscopic_Spectroscopy [Ziyaret Tarihi: 11 Haziran 2015].

Anonim j, http://www.selcukiltek.com/equipment-105-sem-taramali-elektron mikroskobu.aspx [Ziyaret tarihi: 10 Haziran 2015].

Anonim k, http://www.labwrench.com/?equipment.view/equipmentNo/7230/ZEISS/EVO--LS-10/ [Ziyaret tarihi: 11 Haziran 2015].

Anonim l, http://www.selcukiltek.com/equipment-109-xrd--x-isini-kirinim-cihazi.aspx [Ziyaret tarihi: 11 Haziran 2015].

Anonim m, http://entekelectronic.com/urunler/four-point-probe/ [Ziyaret tarihi: 11 Haziran 2015].

Arı, A.G., 2009, Polimer Nanokompozitlerin Özelliklerine Değişik Nanopartiküllerin Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 4, 7-8, 11-13.

Arıcasoy, O., 2006, Kompozit Sektör Raporu, İstanbul Ticaret Odası, İstanbul.

Azeez, A.A., Rhee, K.Y., Park, S.J., Hui, D., 2013, *Compos. B*, 45, 308.

Bağcı, İ., 2006, Epoksi Reçinesi ile Nanokompozit Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13-15.

Bal, S., Samal, S. S., 2007**,** *Bull. Mater. Sci*. 30, 379.

Baughman, R. ve Heer, W.A., 2002, Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications, *Science*, Vol.297, (5582),787-792.

Bethune, D. S., Klang, C. H., Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R., 1993, *Nature*, 363, 605.

Billmeyer, F.W., 1984, Textbook of Polymer Science, John Wiley & Sons, New York.

Brandl, W., Marginean, G., Chirila, V. and Warschewski, W., 2004, Production and characterization of vapour grown carbon fiber/polypropylene composites, *Carbon*, 42: 5-9.

Cai, H., Yan, F.Y., and Xue, Q.J., 2004, *Mater. Sci. Eng. A*, 364, 94.

Celep, Ş., 2007, Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 109-116, 120-121.

Carrión, F.J., Espejo, C., Sanes, J., Bermúdez, M.D., 2010, Single-walled carbon nanotubes modified by ionic liquid as antiwear additives of thermoplastics, *Composites Science and Technology*, 70, 2160–2167.

Chang, Y., Lin, K., 2014, Physisorption of ionic salts to carbon nanotubes for enhancing dispersion and thermomechanical properties of carbon nanotube-filled epoxy resins, *Composites Science and Technology*, 90, 174–179.

Chin I., Thurn-Albrecth, T., Kim, H., Russel, T.P. and Wang, J., 2001, On Exfoliation of Montmorillanite in Epoxy, *Polymer*, 42: 5947-5952.

Cho, H.B., Nakayama, T., Suzuki, T., Tanaka, S., Jiang, W., Suematsu, H., and Niihara, K., 2011, *J. Nanomaterials*, 7.

Clint, J.H., 1992, Surfactant Aggregation, ISBN 0-412-02481-0x Blackie and Son Ltd.,London.

Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., Gun'ko Y. K., 2006, *Carbon*, 44, 1624.

Culp, N.J., Huffman, D.D. ve Henry, R.J., 1997, Tools Metarials, Metals Handbook, Desk Edition, ASM, Ohio 18-1-18.14.

Çelik, Ç., 2010, Nano Boyutta Titanyum Diborür Katkılı Sıcak Preslenmiş Hegzagonal Bor Nitrür – Titanyum Diborür Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Daenen M. ve diğ., 2003, The Wondrous World of Carbon Nanotubes: A Review of Current Carbon Nanotube Technologies, *Eindhoven University of Technology,* 93.

Dal-Bo, A.G., Laus, R., Felippe, A.C., Zanette, D., and Minatti, E., 2011, *Colloids Surf. A*, 380, 100.

Damian, C.M., Garea, S.A., Vasile, E., Iovu, H., 2012, *Compos. B*, 43, 3507.

Demir, C., 2010, Productıon of Boron Nitride Nanotubes and Their Uses in Polymer Composites, Master's Thesis, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, *Middle East Technical University*, Ankara.

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., 1995, *Carbon,* 33, 883.

Durmuş, A., 2006, Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* İstanbul, 1-41.

Ebin, B., 2007, Hexagonal boron nitride, *Hard Metal Compounds Lecture*, *İ.T.Ü.* İstanbul.

Edwards, R., 1993, Cutting Materals, Cutting Tools, *The Institute of Materials*, 3-26.

Ellis, B., 1993, Chemistry and Technology of Epoxy Resins, *Blackie Academic and Professional*, UK.

Erkendirci, Ö. F., 2006, Tel Takviyeli Termoplastik Kompozitlerde Kırılma Davranışlarının İncelenmesi, Doktora tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Ersoy, H.Y., 2000, Kompozit Malzeme, Literatür Yayıncılık Dağıtım Pazarlama San. ve Tic. Ltd. Şti., İstanbul, 11-15, 95-105, 110-116.

Ersoy, M.S., 2005, Lif Takviyeli Polimerik Kompozit Malzeme Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, 1-3, 5-8, 13-18.

Feng, Ch. and Jiang, L., 2013, *Compos. A*, 47, 143.

Fraga, F., Vazquez, E.C., Rodriguez-Nunez, E., and Martinez-Ageitos, J.M., 2008, *Polym. Adv. Technol.*, 19, 1623.

Ghorabi, S., Rajabi, L., Madaeni, S. S., Zinadini, S., Derakhshan, A. A., 2012, Effects of three surfactant types of anionic, cationic and non-ionic on tensile properties and fracture surface morphology of epoxy/ MWCNT nanocomposites, *Iranian Polymer Journal*, 21:121–130.

Hare, C.V., 1994, Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition, *Technology Publishing Co.*, Pittsburg.

Haris, B., 1986, Engineering Composite Materials, *The Institute of Metals*, London, 1-15: 84-91.

Haubner, R., Wilhelm, M., Weissenbacher, R., Lux, B., 2002, Boron nitrides – properties, synthesis and applications, *High Performance Non-Oxide Ceramics II.*

Hu, C.Y., Liao, H.L., Li, F.Y., Xiang, J.H., Li, W.K., Duo, S.W., and Li, M.S., 2008, *Mater. Lett*., 62, 2585.

Hu, C.Y., Xu, Y.J., Duo, S.W., Zhang, R.F., and Li, M.S., 2009, *J. Chin. Chem. Soc.*, 56, 234.

Iijima, S., Ichihashi, T., 1993, *Nature*, 363, 603.

Işık, F., 2005. Nanocomposites Based On Blends of Polyethylene, Yüksek Lisans Tezi, *The Graduate School of Natural and Applied Sciences Of Middle East Technical University*, 7-41.

Jansen, M., 2002, Hexagonal boron nitride, *High Performance Non-Oxide Ceramics II*, 4-38

Jiao, J., Zhang, H., Yu, L., Wang, X., Wang, R., 2012, Dispersion of carbon nanotubes with the aid of surface-active ionic liquids 1-dodecyl-3-methyl-pyrrolidinium bromide, *Journal of Molecular Liquids*, 171, 6–10.

Kaw A., 1997, Mechanics of Composite Materials, *CRC Pres Inc*., USA 4-17.

Kim, K., Kim, J., 2014, *Ceramics International*, 40, 5181.

Kim, Y., 2004, A Study of Polymer/Clay Nanocomposite Formation by Melt Intercalation Process, *The Graduate Faculty of the University of Akron*, PhD Thesis.

Kornmann, X., 2001, *Polymer Layered Silcate Nanocomposites*, EMP, Dübendorf, Switzerland, 44-56.

Kuan, H.C., Ma, C.M., Chang, W.P., Yuen, S.M., Wu, H.H., and Lee, T.M., 2005, *Compos. Sci. Technol.*, 65, 1703.

Kurtuldu, G., 2009, Bor nitrür Nanotüp / Epoksi Polimer Kompozitlerin Mekanik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri ve Mühendislik Lisansüstü Araştırmaları Enstitüsü*, İstanbul.

Lam, C. K., Chung, H. Y., Lau, K. T., Zhou, L. M., M. W. H. O and Huı, D., 2005, Cluster size effect in hardness of nanoclay/epoxy composites, *Composites Part B: Engineering*, 36: 263-269, Great Britain, 10-15.

Lau, K.T., Lu, M., Lam, C.K., Cheung, H.Y., Sheng, F.L., and Li, H.L., 2005, *Compos. Sci. Technol.*, 65, 719.

Lee, H., Neville, K., 1967, Handbook of Epoxy Resin, McGraw-Hill Inc., USA, 7 17, 28- 39.

Lelonis, D. A., 2003, Boron nitride powder- a high performance alternative for solid lubricants, *GE Advanced Ceramics Technical Notes*.

Leng, T. W., 2007, Synthesis And Characterization Of Magnetite And Magnetite-Epoxy Polymers Nanocomposites And Their Thermal And Electrical Behaviors, Masters thesis, *Universiti Sains Malaysia*.

Li, C.S., Liang, T.X., Lu, W.Z., Tang, C.H., Hu, X.Q., Cao, M.S., and Liang, J., 2004, *Compos. Sci. Technol.*, 64, 2089.

Liao, Y.H., Olivier, M.T., Liang, Z.Y., Zhang, C., and Wang, B., 2004, *Mater. Sci. Eng. A*, 385, 175.

Ma, P.Ch., Tang, B. Zh., and Kim, J.-K., 2008, *Carbon*, 46, 1497.

May, C.A., 1973, Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Marcel Dekker, New York.

Meyyappan, M., 2005, *Carbon Nanotubes Science and Applications CRC Press Washington*, D. C..

Mirik, M., 2010, Karbon Nanotüp Takviyeli Yüksek Yoğunluklu Polietilen(YYPE) Nanokompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 8-9, 12, 30.

Moniruzzaman, M., Winey, K. I., 2006, *Macromolecules* 39, 5194.

Murray, H.H., 1991, Overview-Clay Mineral Applications, *Applied Clay Science*, 5, 379-395.

Okutan, E., 2012, Poli(organofosfazen) İçeren Karbon Nanotüp Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kocaeli.

Örs, A., 2009, Karbon Nanotüplerin Polimerler ile Fonksiyonlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü*, İstanbul, 5, 18-23.

Paine, R., Narula, C.K., 1990, Synthetic poutes to boron nitride, *Chem. Rev*., 90, 73-91.

Pham, H.A. and Marks, M.J., 2003, Epoxy Resins, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, v.9, John Wiley & Sons, New York.

Ponnamma, D., Sung, S.H., Hong, J.S., Ahn, K.H., Varughese, K.T., Thomas, S., 2014, *Eur. Polym. J*., 53, 147.

Prieto, M., Fernández-González, Á. and Martín-Díaz, R., 2000, Sorption of chromate ions diffusing through barite- hydrogel composites: Implications for the fate and transport of chromium in the environment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 783-795.

Qiu, Y., Yu, J., Yin, J., Tan, C., Zhou, X., Bai, X., ve Wang, E., 2009, Synthesis of continuous boron nitride nanofibers by solution coating electrospun template fibers., *Nanotechnology, 20*, 3456-3463.

Qiu, Y., Yu, J., Rafique, J.,Yin, J., Bai, X., ve Wang, E., 2009, Large-Scale Production of Aligned Long Boron Nitride Nanofibers by Multijet/ Multicollector Electrospinning. *J. Phys. Chem. C, 113*, 11228–11234.

Raman, Ch., Meneghetti, P., 2008, *Plastics Additives Compounding*, 8, 26.

Ru, H.Y., 2010, Preparation and Properties of Thermal Adhesive of Nano-BN as Addttive, Master's thesis, *Hebei University of Technology*, Tientsin, China.

Saçak, M., 2002, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 85-89, 221-224, 275-297, 393-397.

Saçak, M., 2005. Polimer Teknolojisi. Gazi Kitabevi, Ankara.

Say, R., Birlik, E., Denizli, A. ve Ersöz, A., 2006, Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites, *Applied Clay Science*, 31: 298-305.

Salleh, N. G., Gläsel H. J. ve Mehnert R., 2002, Development of hard materials by radiation curing technology, *Radiation Physics and Chemistry*, 63: 475-479.

Shen, D.Y., 1982, The Application of the Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Polymer Study, *Academic Press*, Beijing.

Song, W., Zheng, Z., Tang, W., Wang, X., 2007, A facile approach to covalently functionalized carbon nanotubes with biocompatible polymer, *Polymer*, 48: 3658-3663.

Spitalskya, Z., Tasis, D., Papagelis, K., Galiotis, C., 2010, *Progress in Polymer Science 35*, 357.

Subramaniam K., Das A., Steinhauser D., Klüppel M., Heinrich G., 2011, "Effect of ionic liquid on dielectric, mechanical and dynamic mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes/polychloroprene rubber composites", *European Polymer Journal* ,47, 2234–2243.

Şahin, Y., 2000, Kompozit Malzemeler Giriş, Gazi Kitabevi, Ankara, 13-17, 25-32, 65-68, 327.

Tian, Q., Zhang, L., Yu, D., Kelkar, A. D., 2015, Boron Nitride Nanoparticle Enhanced Prepreg Composite Laminates, *World Academy of Science*, Engineering and Technology Materials and Metallurgical Engineering, Vol:2, No:3.

Tjong, S.C., 2006, *Mater. Sci. Eng. R*, 53, 73.

Troitzsch, J., 2004, *Plastics Flammability Handbook*, Hanser Publications, Germany.

Töre, İ., 2006, Hegzagonal bor nitrür toz sentezi ve sinterleme davranısları, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskisehir.

Tunckol, M., Hernandez, E. Z., Sarasua, J., Durand, J., Serp, P., 2013, Polymerized ionic liquid functionalized multi-walled carbon nanotubes/polyetherimide composites, *European Polymer Journal*, 49, 3770–3777.

Turhan, M., 2007, CTP'lerin Mekanik Özelliklerine Elyaf Hacim Oranlarının Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya.

Ulcay, Y., Akyol, M., Gemci, R., 2002, Polimer Esaslı Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Arabirim Mukavemeti Üzerine Farklı Kür Metotlarının Etkisinin İncelenmesi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi*, Bursa, 7 (1):4-13.

Vadukumpully, S., Paul, J., Mahanta, N., Valiyaveettil, S., 2011, *Carbon*, 49, 198.

Vaia, R., Jandt, K., Kramer, E. and Giannelis, E., 1995, Kinetics of Melt Intercalation, *Macromolecules*, 28: 8080-8085.

Var, Ü., 2010, Fenotiyazin Grubu İlaç Etken Maddelerinin Yüzey Aktif Madde Çözeltilerindeki Davranışlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Velde, B., 1992, Introduction to Clay Minerals, Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significane, 1 th Edition, Chapman & Hall Inc., London.

Wang, X., Li, Q., Xie, J., Jin, Z., Wang, J., Li, Y., Jiang, K., Fan, S., 2009, *Nano Lett*, 9, 3137.

Wang, Z. and Zhao, G.L., 2013, *Open J. Compos. Mater.*, 3, 17.

Wang, Z., Yang, X., Wang, Q., Hahn, H. T., Lee, S., Lee, K., Guo, Z., 2011, "Epoxy resin nanocomposites reinforced with ionized liquid stabilized carbon nanotubes", *International Journal of Smart and Nano Materials Vol. 2*, No. 3, 176–193.

Wattanakul, K., Manuspiya, H., Yanumet, N., 2010, *Colloids Surf. A*, 369, 203.

Wattanakul, K., Manuspiya, H., Yanumet, N., 2011, *J. Appl. Polym. Sci*., 119, 3234.

Wenseleers, W., Vlasov, I.L., Goovaerts, E., Obraztsova, E.D., Lobach, A.S., Bouwen, A., 2004, *Adv. Funct. Mater.*, 14, 1105.

Wu, Ch., Zhou, G., Mao, D., Zhang, Z., Wu, Y., Wang, W., Luo, L., Wang, L., Yu, Y., Hu, J., Zhu, Z., Zhang, Y., and Jie, J., 2013, *J. Mater. Sci. Technol.*, 29, 1047.

Yan, J., Fan, Z., Zhi, L., 2012, *Polym. Sci.*, 8, 439.

Yurdagül, T.Z., 2007, Poliinden/poli(oksimetilen) İletken Karışımlarının Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Yeşil, S., 2010, Processing and Characterization of Carbon Nanotube Based Conductive Polymer Composites, Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13.

Yu, J., Huang, X., Wu, Ch., Wu, X., Wang, G., Jiang, P., 2012, *Polymer*, 53, 471.

Yüce, İ., 2007, Dairesel Kompozit Tabakalarda Düşük Hızlı Darbe Hasarının İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Zhang, D., Yan, T., Shi, L., Peng, Z., Wen, X., and Zhang, J., 2012, *J. Mater. Chem.*, 22, 14696.

Zhang, D. ve Chuan, L., 2003, *Carbon Nanotubes*.

Zhang, X., Zhang, J., Wang, R., Liu, Z., 2004, *Carbon*, 42, 1455.

Zhao, C.G., Hu, G.J., Justice, R., Schaefer, D.W., Zhang, S., Yang, M.S., and Han, C.C., 2005, *Polymer*, 46, 5125

Zhou, Y., Pervin, F., Lewis, L., and Jeelani, Sh., 2008, *Mater. Sci. Eng. A*, 475, 157.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Hamza Ercan TÜREDİ
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Söke / AYDIN, 09.01.1990
Telefon	**:**	0544 509 60 12
Faks	**:**	
e-mail	**:**	hamzaturedi@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Seyhan Çukurova Lisesi, Çukurova, Adana	2007
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Selçuklu, Konya	2013
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Selçuklu, Konya	2015

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Turedi, H.E., Dinc, H., Soydal, U., Ahmetli, G., Ozaytekin, I. , 2014, "Epoxide/MWCNT and Epoxide/BN Composite Materials and Their Characterization", Poster presentation, *27th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization*, 16-18 June, Les Diablerets, Switzerland (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır.).