T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

GRAFEN TABANLI NANODOLGULAR ile GÜÇLENDİRİLMİŞ YENİ NESİL TERMOPLASTİK KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Elçin ÇAKAL SARAÇ

DANIŞMAN
Prof. Dr. İsmail AYDIN

II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Burcu SANER OKAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 09.04.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

TEZ JÜRİSİ

Prof. Dr. İsmail Aydın
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Ahmet Kaşgöz
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Ali Durmuş
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Yusuf Menceloğlu
Sabancı Üniversitesi
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi

Doç. Dr. Fevzi Çakmak Cebeci
Sabancı Üniversitesi
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, GTM-P.285 numaralı Kordsa Teknik Tekstil A.Ş. projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Hem doktora tezim hem de iş hayatım boyunca hayatımın her alanında bilgi ve tecrübesiyle bana destek veren, cesaretlendiren ve akıl hocalığı yapan değerli danışman hocam Prof. Dr. İsmail Aydın'a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarım sırasında değerli fikirleri ve tavsiyeleri ile yolumu her zaman aydınlatan ve gösterdiği yakın ilgili ile bana her daim inandığını hissettiren yardımcı danışman hocam Doç. Dr. Burcu Saner Okan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli tez izleme komitesi ve tez jüri üyelerim Prof. Dr. Yusuf Menceloğlu ve Doç. Dr. Ali Durmuş'a tez çalışmam sırasında verdikleri kıymetli tavsiyeler ve yönlendirmeler için özel olarak teşekkür ederim. Ayrıca, doktora jüri üyelerim oldukları için Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ ve Doç. Dr. Fevzi Çakmak Cebeci'ye teşekkürlerimi sunarım.

Sabancı Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Mehmet Yıldız'a, Boğaziçi Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Selim Küsefoğlu'na ve Ilse Letofsky-Papst'a tez çalışmalarım sırasındaki destekleri için ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalışmamın uygulama kısmını destekleyen Kordsa Teknik Tekstil AŞ'ye, değerli yöneticim Kompozit Teknolojileri Direktörü Deniz Korkmaz'a ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Programı öğretim üyelerine ve yardımcılarına teşekkür ederim.

Sabancı Üniversitesi Tümleştirilmiş Üretim Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi (SU-TÜMER) öğretim üyelerine, araştırmacılarına ve tüm çalışanlarına bu süreçte vermiş oldukları destekler için ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ayrıca, son iki yıldır karşıma çıkan zorlukları aşmamda yardımlarını esirgemeyen ve yanımda olduklarını hep hissettiren değerli arkadaşlarım Leila Haghighi Poudeh, Jamal Seyyed Monfared Zanjani, İlayda Berktaş ve Serbay Polat'a sonsuz teşekkürler.

Son olarak, tanıdığım ilk günden itibaren hayatımın her aşamasında ve özellikle doktora sürecimde beni daima destekleyen, motive eden ve sevgi gösteren değerli eşim Erhan Saraç'a ve manevi olarak her zaman bana inanarak desteklerini üzerimden eksik etmeyen değerli ebeveynlerim Nihal ve Memet Çakal'a şükranlarımı sunarım.

Mart 2019 Elçin ÇAKAL SARAÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **viii**
TABLO LİSTESİ ..... **xii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xiv**
ÖZET ..... **xvi**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **5**
2.1. GRAFEN 5
2.1.1. Grafenin Özellikleri 5
2.1.2. Grafen Sentez Teknikleri 7
2.1.2.1. Mikromekanik Ayırma Yöntemi *7*
2.1.2.2. Kimyasal Eksfoliasyon Yöntemi *7*
2.1.2.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi *9*
2.1.2.4. Epitaksiyel Büyütme *10*
2.2. KARBON NANOTÜPLER 10
2.2.1. Karbon Nanotüplerin Özellikleri 10
2.2.2. Karbon Nanotüp Sentez Yöntemleri 14
2.2.2.1. KNT Başlatıcıları *15*
2.2.2.2. KNT Katalizörleri *16*
2.2.2.3. KNT Katalizör Taşıyıcıları *17*
2.2.2.4. KNT Büyüme Mekanizması *17*
2.3. NANODOLGULU POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER 19
2.3.1. Nanokompozitler 19
2.3.1.1. Grafen/Polimer Nanokompozitler *20*
2.3.1.2. Karbon Nanotüp/Polimer Nanokompozitler *21*
2.3.1.3. Hibrit Nanodolgu/Polimer Nanokompozitler *22*
2.3.2. Polimerik Nanokompozit Uygulamaları 24
2.4. POLİMERİK NANOKOMPOZİT MALZEME ÜRETİM YÖNTEMLERİ 25

2.5. TERMOPLASTİK KOMPOZİTLER 26
2.5.1. Süreksiz Elyaf ile Güçlendirilmiş Termoplastik Kompozitler 29
2.5.2. Sürekli Elyaf ile Güçlendirilmiş Termoplastik Kompozitler 30
2.6. TERMOPLASTİK PREPREG ÜRETİM YÖNTEMLERİ 31
2.7. TERMOPLASTİK KOMPOZİT ÜRETİM YÖNTEMLERİ 32
3. MALZEME VE YÖNTEM 35
3.1. KİMYASAL MADDELER 35
3.2. CİHAZLAR 36
3.3. YÖNTEMLER 37
3.3.1. Grafen Oksit Sentezi 37
3.3.2. Demir Empregnasyonu 38
3.3.2.1. GO-Fe Hibritlerinin Hazırlanması 38
3.3.2.2. TEGO-Fe Hibritlerinin Hazırlanması 38
3.3.3. Karbon Nanofiber Büyütme Prosesi 39
3.3.4. Nano Katkılar ile Güçlendirilmiş PA6.6 Kompozitlerinin Hazırlanması 40
3.3.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi 40
3.3.6. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 41
3.3.7. X-Işını Fotoelektron Spektrometre (XPS) Analizi 41
3.3.8. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi 41
3.3.9. Raman Spektroskopisi 42
3.3.10. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi 42
3.3.11. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi 42
3.3.12. Termomekanik Analiz (TMA) 42
3.3.13. Isı Altında Eğilme Sıcaklığı (HDT) Ölçümü 43
3.3.14. Vicat Yumuşama Sıcaklığı (VYS) Ölçümü 43
3.3.15. Mekanik Analizler 44
3.3.16. Charpy Darbe Testi 45
3.3.17. Brunauer–Emmett–Teller (BET) Analizi 46
3.3.18. Prepreg Üretiminde Kullanılan Filmlerin Mekanik Analizi 46
3.3.19. Prepreg Üretiminde Kullanılan Filmlerin Dinamik Mekanik Analizi (DMA) 46
4. BULGULAR 48
4.1. TEK VE ÇOK TABAKALI GRAFEN OKSİTLER İLE ÜRETİLEN HİBRİT KATKILARIN PA6.6 NANOKOMPOZİTLERİNİN PERFORMANSI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ 48

4.1.1. Tek Tabakalı GO ve Çok Tabakalı TEGO Katkılarının Farkları 48
4.1.2. KBB Prosesi ile GO ve TEGO Hibrit Nano Katkılarının Üretimi ve Karakterizasyon Sonuçları 51
4.1.3. Tek Katmanlı ve Çok Katmanlı GO Tabanlı Hibrit Katkılar ile Güçlendirilmiş PA6.6 Nanokompozitlerinin Kristallenme Davranışlarının İncelenmesi 56
4.1.4. Hibrit Nano Katkılar ile Güçlendirilmiş PA6.6 Kompozitlerinin Mekanik Davranışlarının İncelenmesi 63
4.1.5. Hibrit Nano Katkılar ile Güçlendirilmiş PA6.6 Kompozitlerinin Kesit Analizi 66
4.1.6. Tek Katmanlı ve Çok Katmanlı GO Tabanlı Hibrit Katkılarının Performans Değerlendirmesi 68
4.2. GNP ÜZERİNDE KNF BÜYÜTÜLMESİYLE ELDE EDİLEN HİBRİT KATKILARIN PA6.6 NANOKOMPOZİTLERİN PERFORMANSINA ETKİSİ 69
4.2.1. GNP ve KNF-GNP Hibrit Katkıların Yapısal Özelliklerinin Analizi 69
4.2.2. KNF-GNP ile Güçlendirilmiş PA6.6 Nanokompozitlerinin Kristalinite Davranışları 75
4.2.3. GNP Tabanlı Hibrit Nano Katkının PA6.6 Nanokompozitleri Üzerindeki Termal Etkileri 78
4.2.4. GNP Tabanlı Hibrit Nano Katkı ile Güçlendirilmiş PA6.6 Nanokompozitlerinin Mekanik Performansları 82
4.2.5. GNP ve KNF-GNP Hibrit Katkıları ile Güçlendirilmiş PA6.6 Nanokompozitlerinin Kesit Analizi 86
4.3. GNP NANO KATKILI PA6.6 REÇİNE SİSTEMİYLE YENİ NESİL TERMOPLASTİK PREPREG ÜRETİMİ 88
4.3.1. Ekstrüzyon Yöntemi ile Üretilen GNP Tabanlı Kompaundların Özellikleri 89
4.3.2. PA6.6 ve GNP ile Güçlendirilmiş Filmlerin Karakteristik Özellikleri 90
4.3.3. PA6.6 ve GNP Tabanlı Filmlerle Üretilmiş Termoplastik Prepreglerin Özellikleri 94
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 98
KAYNAKLAR 101
EKLER 115
EK 1. Saf PA6.6, ağırlıkça %0,5 GNP ve KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin ısıtma-soğutma DSC eğrileri. 115
EK 2. Saf PA6.6, ağırlıkça %0,5 GNP ve %0,5 KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin çekme testinden sonra çekilmiş fotoğrafları. 115
ÖZGEÇMİŞ 116

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: Çalışmada kullanılan grafen çeşitleri ve bunların KNF ile güçlendirilmiş hibritlerini içeren PA6.6 nanokompozitlerinin üretiminin şematik gösterimi.....4

Şekil 2.1: (a) 2B grafen, (b) 0B fulleren, (c) 1B nanotüp ve (d) 3B grafit şematik gösterimi (Geim ve Novoselov, 2007). 6

Şekil 2.2: GO'nun yapısı (Zadeh ve diğ., 2014). 8

Şekil 2.3: (a) TDKNT ve (b) ÇDKNT yapıları (Wernik ve Meguid, 2010). 11

Şekil 2.4: Karbon nanotüplerin atomik yapısı (a) koltuk tipi, (b) zik zak tipi ve (c) kiral tipi (Terrones, 2003). 12

Şekil 2.5: Grafit tabakasının kesikli çizgilerden kesilerek kıvrılmasıyla karbon nanotüp eldesinin şematik diyagramı (Thostenson ve diğ., 2001). 12

Şekil 2.6: Eksenel yönde gerilme altında koltuk tipi nanotüpün Stone-Wales dönüşümü (Thonstenson ve diğ., 2001). 13

Şekil 2.7: KBB sisteminin şematik görünümü (Kumar, 2011). 15

Şekil 2.8: KNT büyüme modellerinin şematik görünümü (a) uç büyüme ve (b) taban büyüme modeli (Kumar, 2010). 19

Şekil 2.9: Basınçla kalıplama prosesinde kullanılan bir pres örneği (Lengsfeld ve diğ., 2016a). 33

Şekil 3.1: Geliştirilmiş Hummers metoduyla üretilen GO'nun yıkama işleminden sonraki görüntüsü. 38

Şekil 3.2: GO-Fe ve TEGO-Fe hibritlerinin üretim aşamasından bir fotoğraf. 39

Şekil 3.3: KBB prosesi şematik gösterimi. 40

Şekil 3.4: KBB prosesi üretim aşamalarının grafiksel gösterimi. 40

Şekil 3.5: HDT ölçüm cihazı. 43

Şekil 3.6: VYS ölçüm cihazı. 44

Şekil 3.7: Charpy darbe testi yapılan (a) numune ve (b) numunenin cihaza yerleştirilmiş görüntüsü. 46

Şekil 4.1: (a-b) TEGO ve (c-d) GO tabakalarının farklı oranlarda büyütülmüş SEM görüntüleri. 49

Şekil 4.2: Grafit pulunun (a) XRD spektrumları ve (b) Raman spektrumları. 50

Şekil 4.3: GO ve TEGO numunelerinin (a) XRD spektrumları ve (b) Raman spektrumları. 51

Şekil 4.4: XPS ölçüm tarama spektrumları (a) TEGO, KNF-TEGO, GO ve KNF-GO için C1s ve O1s; (b) KNF-TEGO ve KNF-GO için Fe2p. 52

Şekil 4.5: (a) TEGO ve (b) GO üzerinde KNF büyütülmüş hibrit katkıların SEM görüntüleri; (c) TEGO ve (d) GO üzerinde KNF büyütülmüş hibrit katkıların TEM görüntüleri. 54

Şekil 4.6: (a) TEGO ve KNF-TEGO ve (b) GO ve KNF-GO numunelerinin XRD spektrumları. 55

Şekil 4.7: (a) TEGO ve KNF-TEGO ve (b) GO ve KNF-GO numunelerinin Raman spektrumları. 56

Şekil 4.8: Ağırlıkça (a) %1 TEGO ve %1 KNF-TEGO ve (b) %1 GO ve %1 KNF-GO içeren PA6.6 nanokompozitlerinin XRD spektrumları. 57

Şekil 4.9: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %0,25 oranında KNF-TEGO ve KNF-GO yüklenmiş nanokompozitlerin FTIR spektrumları (a) kristalin bant ve amid eksenel deformasyonu (C–C=O), (b) kristalin bant ve düzlem dışı simetrik açılı deformasyon ve (c) amid I, C=O gerilme titreşimi. 58

Şekil 4.10: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 oranında KNF-TEGO ve KNF-GO yüklenmiş nanokompozitlerin FTIR spektrumları (a) kristalin bant ve amid eksenel deformasyonu (C–C=O), (b) kristalin bant ve düzlem dışı simetrik açılı deformasyon ve (c) amid I, C=O gerilme titreşimi. 59

Şekil 4.11: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %1 oranında KNF-TEGO ve KNF-GO yüklenmiş nanokompozitlerin FTIR spektrumları (a) kristalin bant ve amid eksenel deformasyonu (C–C=O), (b) kristalin bant ve düzlem dışı simetrik açılı deformasyon ve (c) amid I, C=O gerilme titreşimi. 60

Şekil 4.12: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %1 KNF-TEGO ve ağırlıkça %1 KNF-GO içeren PA6.6 nanokompozitlerinin DSC eğrileri. 62

Şekil 4.13: Saf PA6.6 ve farklı oranlarda KNF-TEGO ve KNF-GO ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin (a-b) çekme gerilme–gerinim eğrileri, (c-d) elastik bölgede çekme gerilme-gerinim eğrileri ve (e-f) eğme gerilme–gerinim eğrileri. 65

Şekil 4.14: (a) Saf PA6.6, (b) ağırlıkça %1 KNF-TEGO içeren PA6.6 nanokompozitin ve (c) ağırlıkça %1 KNF-GO içeren PA6.6 nanokompozitin dondurulmuş kırılma yüzeyine ait SEM görüntüleri. 67

Şekil 4.15: (a-b) PA6.6+ %1 KNF-TEGO ve (c-d) PA6.6+ %1 KNF-GO numunelerinin ara kesit yüzeylerinin TEM görüntüleri. 68

Şekil 4.16: (a-b) GNP numunesinin TEM görüntüsü; (c) GNP üzerinde KBB yöntemiyle KNF büyütülmüş hibritin SEM ve (d-e) farklı büyütme oranlarında TEM görüntüleri. 70

Şekil 4.17: GNP ve KNF-GNP numunelerinin XRD spektrumları. 71

Şekil 4.18: GNP ve KNF-GNP numunelerinin Raman spektrumları. 72

Şekil 4.19: XPS ölçüm tarama spektrumları (a) GNP ve KNF-GNP için C1s ve O1s; (b) GNP ve KNF-GNP için Fe2p. 73

Şekil 4.20: GNP'nin (a) C1s ve (b) O1s XPS spektrumları ve KNF-GNP'nin (c) C1s ve (d) O1s XPS spektrumları. 75

Şekil 4.21: (a) Saf PA6.6, ağırlıkça %0,5 GNP ve %0,5 KNF-GNP içeren PA6.6 nanokompozitlerinin ve (b) farklı oranlarda KNF-GNP içeren PA6.6 nanokompozitlerin XRD spektrumları. 76

Şekil 4.22: Saf PA6.6 FTIR spektrumu. 77

Şekil 4.23: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 oranında GNP ve KNF-GNP yüklenmiş nanokompozitlerin FTIR spektrumları (a) kristalin bant ve amid eksenel deformasyonu (C–C=O), (b) kristalin bant ve düzlem dışı simetrik açılı deformasyon ve (c) amid grupları (amid I ve amid II). 78

Şekil 4.24: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP ve KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin DSC eğrileri. 79

Şekil 4.25: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %1 GNP ve KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin DSC eğrileri. 80

Şekil 4.26: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %2 GNP ve KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin DSC eğrileri. 80

Şekil 4.27: Farklı oranlarda GNP ve KNF-GNP içeren nanokompozitlere ait (a-b) çekme gerilme–gerinim eğrileri ve (c-d) eğme gerilme–gerinim eğrileri. 84

Şekil 4.28: Ağırlıkça (a) %0,5 GNP ve (b) %0,5 KNF-GNP ile güçlendirilmiş PA6.6 çentikli nanokompozitlerinin kırılma davranışları. 86

Şekil 4.29: (a) saf PA6.6, (b) ağırlıkça %0,5 GNP ve (c) ağırlıkça %0,5 KNF-GNP içeren PA6.6 nanokompozitlerin dondurulmuş kırılma yüzeyine ait SEM görüntüleri. 87

Şekil 4.30: Ağırlıkça (a-b) %0,5 GNP, (c) %0,5 KNF-GNP ve (d) %2 KNF-GNP içeren PA6.6 nanokompozitlerin ara kesit yüzeylerinin TEM görüntüleri. 88

Şekil 4.31: (a-b) 120 g/m^2 alansal ağırlıkta üretilmiş PA6.6 filminin çekme testi sırasındaki fotoğrafları.....91

Şekil 4.32: (a-b) 120 g/m^2 alansal ağırlıkta üretilmiş ve ağırlıkça %0,5 GNP içeren PA6.6 filmin çekme testi sırasındaki fotoğrafları.....92

Şekil 4.33: 120 g/m^2 alansal ağırlıklara sahip PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 oranında GNP ile güçlendirilmiş PA6.6 filmlerin DSC eğrileri.....92

Şekil 4.34: 1Hz frekans altında 120 g/m^2 alansal ağırlığa sahip (a) PA6.6 ve (b) PA6.6+%0,5 GNP filmlerinin E' ve tan δ değerleri. 94

Şekil 4.35: Farklı frekans değerleri altında (a) PA6.6 ve (b) PA6.6+%0,5 GNP filmlerinin E' ve tan δ değerleri. 94

Şekil 4.36: (a) PA6.6 film ve (b) grafen katkılı film ile üretilen prepreglerin fotoğrafları. 95

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: PA6.6 mekanik özellikleri (Bunsell ve Renard, 2005).....28

Tablo 2.2: Bazı elyaf çeşitlerinin karşılaştırma tablosu (Strong, 2008a). 31

Tablo 4.1: GO, TEGO ve bunların hibritlerinin XPS sonuçları. 52

Tablo 4.2: KNF-TEGO ve KNF-GO numuneleri için C1s, O1s ve Fe2p XPS spekturmları (Che ve diğ., 2010; Grosvenor ve diğ., 2004; Hallam ve diğ., 2012; Yamashita ve Hayes, 2008; Okan ve diğ., 2011). 53

Tablo 4.3: Kristalin ve sıcaklıktan etkilenmeyen iki pikin geçirgenlik oranı ($T_{935/1630}$). 61

Tablo 4.4: Kristalin ve sıcaklıktan etkilenmeyen iki pikin geçirgenlik oranı ($T_{1198/1630}$).....61

Tablo 4.5: Farklı oranlarda KNF-TEGO ve KNF-GO ile güçlendirilmiş PA6.6 nanokompozitlerinin DSC sonuçları. 63

Tablo 4.6: Farklı oranlarda PA6.6/KNF-TEGO ve PA6.6/KNF-GO içeren nanokompozitlerin çekme özellikleri. 66

Tablo 4.7: Farklı oranlarda PA6.6/KNF-TEGO ve PA6.6/KNF-GO içeren nanokompozitlerin eğme özellikleri. 66

Tablo 4.8: GNP ve üzerinde KNF büyütülmüş GNP hibrit numunelerine ait Raman pik pozisyonları ve I_D/I_G oranları. 72

Tablo 4.9: GNP ve KNF-GNP numunelerinde C1s, O1s ve Fe2p için XPS spektrum sonuçları (Che ve diğ., 2010; Furlan vve diğ., 2015; Grosvenor ve diğ., 2004; Hallam ve diğ., 2012; O'Neill ve diğ., 2014; Okan ve diğ., 2011; Varga ve diğ., 2017; Yamashita ve Hayes, 2008).....74

Tablo 4.10: Farklı oranlarda GNP ve KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin DSC sonuçları.....80

Tablo 4.11: GNP ve KNF-GNP esaslı PA6.6 nanokompozitlerin HDT ve VYS test sonuçları. 81

Tablo 4.12: PA6.6/GNP ve PA6.6/KNF-GNP nanokompozitlerinin TMA sonuçları. 82

Tablo 4.13: PA6.6/GNP ve PA6.6/KNF-GNP nanokompozitlerinin çekme ve eğme özellikleri.....85

Tablo 4.14: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 nanodolgu ile güçlendirilmiş PA6.6/GNP ve PA6.6/KNF-GNP nanokompozitlerinin Charpy darbe dayanımı test sonuçları. 86

Tablo 4.15: PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP ile güçlendirilmiş kompaundların çekme özellikleri. 90

Tablo 4.16: PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP ile güçlendirilmiş kompaundların eğme özellikleri. 90

Tablo 4.17: 100 g/m^2 alansal ağırlığa sahip PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP içeren PA6.6 filmlerin çekme özellikleri (makine yönü). 91

Tablo 4.18: 120 g/m^2 alansal ağırlığa sahip PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP içeren PA6.6 filmlerin çekme özellikleri (makine yönü). 91

Tablo 4.19: 120 g/m^2 alansal ağırlıklara sahip PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 oranında GNP ile güçlendirilmiş PA6.6 filmlerin DSC sonuçları. 93

Tablo 4.20: 120 g/m^2 filmle üretilmiş termoplastik prepreglerin çözgü yönündeki çekme özellikleri. 96

Tablo 4.21: 120 g/m^2 filmle üretilmiş termoplastik prepreglerin atkı yönündeki çekme özellikleri. 96

Tablo 4.22: 120 g/m^2 filmle üretilmiş termoplastik prepreglerin çözgü yönündeki eğme özellikleri. 97

Tablo 4.23: 120 g/m^2 filmle üretilmiş termoplastik prepreglerin atkı yönündeki eğme özellikleri. 97

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	**Açıklama**
C_h	: Kiral vektörü
Θ	: Kiral açısı
ΔH_m	: Erime entalpisi
$\Delta H_m^{100\%}$	: Saf kristalin polimer entalpisi
T_m	: Erime sıcaklığı
X_c	: Kristalinite derecesi
E'	: Saklama modülü

Kısaltmalar	**Açıklama**
0B	: Sıfır boyutlu
1B	: Bir boyutlu
2B	: İki boyutlu
3B	: Üç boyutlu
BET	: Brunauer–Emmett–Teller
ÇDKNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
FTIR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
GNP	: Grafen nanoplakaları
GO	: Tek tabakalı grafen oksit
HDT	: Isı altında eğilme sıcaklığı
KBB	: Kimyasal buhar biriktirme
KNF	: Karbon nanofiber
KNF-GNP	: GNP üzerinde KNF büyütülmüş hibrit nanodolgu
KNF-GO	: GO üzerinde KNF büyütülmüş hibrit nanodolgu
KNF-TEGO	: TEGO üzerinde KNF büyütülmüş hibrit nanodolgu
KNT	: Karbon nanotüp
PA6	: Poliamid 6
PA6.6	: Poliamid 6.6
PMNK	: Polimer matrisli nanokompozitler
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

TDKNT : Tek duvarlı karbon nanotüp

TDKNT : Tek duvarlı karbon nanotüp

TEGO : Termal olarak genleştirilmiş çok tabakalı grafen oksit

TEM : Geçirimli elektron mikroskobu

TMA : Termomekanik analiz

VYS : Vicat yumuşama sıcaklığı

XPS : X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

XRD : X-ışını kırınımı difraktometresi

ÖZET

DOKTORA TEZİ

GRAFEN TABANLI NANODOLGULAR ile GÜÇLENDİRİLMİŞ YENİ NESİL TERMOPLASTİK KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Elçin ÇAKAL SARAÇ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. İsmail AYDIN

II. Danışman : Doç. Dr. Burcu SANER OKAN

Endüstriyel uygulamalarda hafifliği ve kolay işlenebilirliğinden dolayı termoplastik nanokompozitlere artan bir ilgi bulunmaktadır. Nanodolgu maddeleri arasında grafen, yüksek yüzey alanı ve 2 boyutlu yapısı nedeniyle, nanokompozitlerin üretiminde ideal bir güçlendirici maddesi haline gelmektedir. Grafen kullanımındaki ana zorluk, polimerik matris içerisinde homojen dağılımının sağlanamamasıdır. Karbon nanotüpler ve nanofiberler için de benzer zorluklar bulunmaktadır. Bu noktada, grafen ve karbon fiberlerin birlikte kullanılması, sinerjetik etki sağlayarak yüksek teknoloji uygulamalarında nanodolguların güçlendirme malzemesi olarak kullanımına yeni bir bakış açısı getirmektedir. Ayrıca, nanodolgular yüksek üretim maliyetleri nedeniyle ticari ürünlerde tercih edilmemektedir. Öte yandan, termoplastik polimerler arasındaki poliamid 6.6 (PA6.6), yüksek sertliği, tokluğu ve dinamik yorulmalara ve ağır kimyasallara karşı direnci sayesinde yapısal kompozitlerde yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu çalışmada, kimyasal buhar biriktirme (KBB) tekniği kullanılarak Fe yüklü grafen esaslı malzemeler üzerinde karbon nanofiberler (KNF) başarılı bir şekilde büyütülmüştür ve uzun karbon fiberlere ve grafene sahip 3 boyutlu hibrit katkı maddelerinin oluşumu spektroskopik ve mikroskopik tekniklerle doğrulanmıştır. Bunlara ek olarak, PA6.6 esaslı nanokompozitler üzerinde grafen tabakalarının ve farklı türde grafen malzemelerinin etkisini anlamak amacıyla geliştirilmiş Hummers yöntemiyle üretilen tek tabakalı grafen oksit (GO), termal genleştirme yöntemiyle üretilen çok tabakalı grafen oksit (TEGO), geri dönüşüm ve ileri dönüşüm yöntemiyle üretilen grafen nanoplakaları (GNP) ve ayrıca bunların üzerinde

KBB yöntemiyle büyütülmüş KNF hibritleri ile PA6.6 termokinetik karıştırıcı kullanarak başarıyla üretilmiştir. XPS analizi ise malzemelerin yüzey kimyasını araştırmak ve elemental bileşimini tanımlamak için kullanılan önemli bir yöntem olup karbon atomlarının Fe_2O_3 katalizör yüzeyinde birikmesiyle Fe-C bağlarının oluşumunu ve C/O atomik oranının artmasıyla KNF büyümesini doğrulamaktadır. Bu yeni tasarım hibrit nanoyapılar, kompaund formülasyonlarında güçlendirici ve nükleasyon ajanı olarak kullanılabilecek iyi aday malzemelerdir.

Bu çalışma, farklı grafen malzemeleri üzerinde KBB ile büyütülmüş KNF hibrit güçlendirici nanodolguların, PA6.6 polimeri içinde homojen dağılımını ve güçlü ara yüzey etkileşimini sağlamak için eriyik fazda karıştırılarak kompaund haline getirilmesi ve geliştirilen hibrit yapıların termoplastik kompozitlerde kullanımı konularında literatürdeki ilk çalışmadır.

İlk bölümde, zor ve yüksek maliyetli üretim teknikleriyle hazırlanan tek ve çok tabakalı grafen oksitler (GO) üzerinde KBB ile büyütülmüş KNF tabanlı hibrit malzemelerinin ağırlık oranları değiştirilerek PA6.6 matrisi içindeki performansı karşılaştırılmıştır. Bu üretilen nano hibritlerin yüzey kimyalarındaki ve kristalin yapılarındaki farklılıklar PA6.6 nanokompozitlerin performansını doğrudan etkilemektedir. PA6.6 nanokompozitlerin eğme dayanımı ve eğme modülü, ağırlıkça %0,5 çok tabakalı TEGO üzerinde büyütülen KNF hibritinin (KNF-TEGO) eklenmesiyle sırasıyla %14,7 ve %14 yükselmiştir, buna karşın tek tabakalı GO tabanlı hibrit (KNF-GO) ile üretilmiş nanokompozitlerin eğme özelliklerinde önemli bir azalma görülmektedir. Ayrıca, PA6.6 içerisine ağırlıkça %0,5 KNF-TEGO eklenmesi, çekme modülünde yaklaşık %24'lük bir artış sağlarken aynı oranda KNF-GO içeren nanokompozit ise %20'lik bir artış göstermiştir. Bunun nedeni, KNF içeren çok tabakalı TEGO hibrit katkılı nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde iyileşmeye neden olan daha güçlü ara yüzey etkileşimleri sağlamasıdır.

İkinci kısımda, GNP nanodolgusunun geri dönüştürülmüş bir kaynaktan üretimi, düşük maliyetli ve sürdürülebilir olması gibi birçok avantajından dolayı PA6.6 içerisinde GNP tabanlı hibrit katkı maddelerinin kullanımı araştırılmıştır. Mekanik sonuçlar, ağırlık olarak %0,5 KNF-GNP hibrit katkısının PA6.6 polimerine eklenmesiyle eğme ve çekme modülü değerlerinde sırasıyla %23 ve %34 iyileşme olduğunu göstermiştir. Ayrıca, ısı altında eğilme ve yumuşama sıcaklıklarını artırarak ve böylece yüksek sıcaklıktaki servis koşullarında daha iyi performans sağlayarak PA6.6 nanokompozitlerindeki hatalar büyük ölçüde minimize edilmiştir.

Uygun grafen tipinin seçilmesinden sonra, prepreg yapısının üretimi için ekstrüzyon yöntemiyle kompaund ve dökme film ekstrüzyon tekniğiyle film üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu noktada, ağırlıkça %0,5 GNP içeren nanokompozitler çekme modülünde ve dayanımında sırasıyla %41 ve %20 oranında bir artış gösterdiğinden dolayı, PA6.6 prepreg tasarımında saf GNP nanodolgusu kullanılmıştır. GNP esaslı PA6.6 nanokompozitler başarılı bir biçimde film formuna dönüştürülmüştür ve ağırlıkça %0,5 GNP içeren filmin modül değeri %80'e kadar önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Daha sonra, sürekli cam elyaf içeren dokuma bez, üretilen GNP esaslı film ile sıcaklık ve basınç yardımıyla özel bir pres sistemi kullanılarak emprenye edilmiştir. Reçineyi kolay bir şekilde güçlendirici elyafa emdirerek ve üretim atıklarını azaltarak en standart ve kusursuz prepreg kalitesi film kullanılarak sağlanmaktadır. Geliştirilen prepreglerin güçlendirici elyaf oranı ağırlıkça yaklaşık olarak %70'tir. GNP ile güçlendirilmiş PA6.6 dökme ekstrüzyon film kullanılarak termoplastik prepreg üretimi literatürde ve kompozit endüstrisinde ilk girişimdir. Özetle, bu çalışma, grafenin geleneksel ekstrüzyon tekniği ile ara ürün olan filme dönüştürülmesini ve böylece prepreg üretiminde kolaylıkla uygulanabilirliğini göstermektedir.

Mart 2019, 139 sayfa.

Anahtar kelimeler: Nanokompozitler, grafen, hibrit nanodolgu, poliamid 6.6, polimer kompozitler, termoplastik prepreg, termoplastik kompozit

SUMMARY

Ph.D. THESIS

DEVELOPMENT OF NEW GENERATION THERMOPLASTIC COMPOSITES REINFORCED BY GRAPHENE BASED NANOFILLERS

Elçin ÇAKAL SARAÇ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. İsmail AYDIN

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Burcu SANER OKAN

There has been a growing interest for thermoplastic nanocomposites in the industrial applications due to their lightweight and ease of processing. Among nanofillers, graphene becomes an ideal reinforcing agent in the fabrication of nanocomposites because of its high surface area and 2-dimensional structure. The main challenge in the utilization of graphene is to provide its homogeneous dispersion in the polymeric matrix. Carbon nanotubes and nanofibers have similar challenges in bulk systems. At this point, the combination of graphene and carbon fibers bring new insight in the usage of nanofillers as a reinforcing agent in high technologies by providing synergistic effect. Also, they are not preferred in commodity products due to its high manufacturing cost. On the other hand, polyamide 6.6 (PA6.6) among thermoplastic polymers is widely preferred in structural composites owing to its high stiffness, toughness, and resistance to dynamic fatigue and harsh chemicals. In the present study, carbon nanofibers (KNF) were successfully grown on Fe loaded graphene based templates by applying chemical vapour deposition (KBB) technique and the formation of 3-dimensional hybrid additives having long carbon fibers and graphene were confirmed by spectroscopic and microscopic techniques. Furthermore, PA6.6 based nanocomposites successfully reinforced with single-layer graphene oxide sheets (GO), multi-layer thermally

exfoliated graphene oxide (TEGO), graphene nanoplatelet (GNP) which were produced by improved Hummers', thermal exfoliation, and recycling and upcycling methods, respectively, and also their KBB grown KNF hybrids in order to understand the effect of number graphene layers and different types of graphene templates by using thermokinetic mixer by applying high shear rates. XPS analysis which is an important quantitative tool to investigate surface chemistry and define elemental composition of materials indicated the formation of Fe-C bonds by the deposition of carbon atoms on catalyst surface of Fe_2O_3 and increasing in C/O atomic ratio confirming KNF growing. These newly design hybrid nanostructures are good candidates to be used as a reinforcing and nucleating agent in compound formulations.

KBB grown KNF on different graphene templates as reinforcing agents were compounded with PA6.6 by melt-mixing to get homogeneous dispersion and provide strong interfacial interactions which was the first work about the utilization of the developed hybrid structure in thermoplastic composites in the literature.

In the first part, the performance of KBB grown KNF on single- and multi-layer graphene oxide (GO) sheets which were prepared by difficult and high cost production techniques were compared in PA6.6 host matrix by changing weight fractions of graphene based additives. The differences in surface chemistry and crystalline structure of these fabricated nano hybrids can directly affect the performance of PA6.6 nanocomposites. Flexural strength and flexural modulus of PA6.6 nanocomposites were improved up to 14.7% and 14% by the integration of 0.5 wt% KNF grown on TEGO (KNF-TEGO), respectively, whereas there was a significant loss in flexural properties of single-layer GO hybrid (KNF-GO) based nanocomposites. Also, the integration of 0.5 wt% KNF-TEGO reinforcement in PA6.6 provided a significant increase in tensile modulus about 24% which is higher than that of reinforced by the same amount of KNF-GO (20% improvement). The reason is that nanocomposites containing multi-layer TEGO with KNF provided strong interfacial interactions causing the improvement in mechanical properties.

In the second part, the utilization of GNP based hybrid additives in PA6.6 were investigated since GNP has many advantages because of its production from a recycled source, low cost, and sustainability. Mechanical results showed that 23% and 34% improvement in flexural and tensile modulus values, respectively, was attained by the addition of 0.5 wt% KNF-GNP hybrid additive into PA6.6. The failures of PA6.6 nanocomposites were also minimized considerably by enhancing heat distortion and softening temperatures and thus providing better performance at high-temperature service conditions.

After the selection of suitable graphene type, the steps of compounding by extrusion and film production by cast film extrusion were carried out to produce prepreg structure. At this point, neat GNP was used in the design of PA6.6 prepreg since GNP based nanocomposites provided a noticeable increase in tensile modulus and strength about 41% and 20%, respectively, by 0.5 wt% loading. GNP based PA6.6 was successfully converted into film form and the modulus of 0.5 wt% GNP film was improved significantly by up to 80%. Then, continuous glass fiber based woven fabrics were impregnated with the produced GNP based films by a special press system via temperature and pressure. The best consistent and precise prepreg quality is provided by using film in order to impregnate optimum resin into reinforcing fiber easily and reduce the production waste. The ratio of reinforcing fibers in

developed prepregs is approximately 70% by weight. The production of thermoplastic prepreg using GNP loaded PA6.6 cast extrusion film is a first attempt in the literature and composite industry. To sum up, this study showed the conversion of graphene into the intermediate product of film by conventional extrusion technique and thus its ease applicability in prepreg production.

March 2019, 139 pages.

Keywords: Nanocomposites, graphene, hybrid nanofiller, polyamide 6.6, polymer composites, thermoplastic prepregs, thermoplastic composite

1. GİRİŞ

Termoplastik nanokompozitler, hafif yapıları ve çok fonksiyonlu özellikleri nedeniyle otomotiv, havacılık, tüketim malzemeleri, spor ve hobi gibi endüstriyel uygulamalarda büyük ilgi görmektedir (Chatterjee ve diğ., 2011). Ayrıca, termoplastik malzemelerin yüksek kırılma tokluğu (Chang ve Lees, 1988), yüksek servis sıcaklığı, kısa üretim süresi, soğuk depolamaya ihtiyaç duymaması (Diaz ve Rubio, 2003) ve tekrar proses edilebilirlik ve geri dönüşüm potansiyelinden (Shen ve diğ., 2009) dolayı kompozit endüstrisinde termoset malzemelerin yerine kullanımı konusunda artan bir eğilim bulunmaktadır. Burada, nanometre boyutlu takviye ajanları, düşük yükleme oranlarında ilgi çekici özelliklere sahip yüksek performanslı kompozit malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır (Moniruzzaman ve Winey, 2006). Nano-dolgu maddeleri arasında olan grafen, olağanüstü mekanik ve termal özellikleri, yüksek yüzey alanı ve iki boyutlu (2B) yapısı nedeniyle nanokompozitlerin üretiminde ideal bir takviye maddesi haline gelmiştir (Bhattacharya, 2016; Zhu ve diğ., 2012; Zanjani ve diğ., 2016; Sun ve diğ., 2013). Grafen ile ilgili temel zorluk, grafenin teorik değerlerine ulaşmak için yapısının bozulmasının önüne geçerek polimer matrisinde homojen dağılımını sağlamaktır (Edwards ve Coleman, 2013). Buna ek olarak, bir boyutlu (1B) karbon nanotüpler (KNT) dikkate değer mekanik, elektrik, termal ve manyetik özelliklerinden dolayı yüksek performanslı kompozitlerin üretiminde alternatif karbon içerikli güçlendirici malzemeler olarak kullanılmaktadır (Sun ve diğ., 2013; Sahoo ve diğ., 2010). Bununla birlikte, seçilmiş polimerik matriste KNT kümelenmesini önlemek için oksijen fonksiyonel gruplarının eklenmesi şeklinde yüzey modifikasyonu gerektirmektedir (Larin ve diğ., 2013). Bu noktada, tek bir yapıda KNT ve grafen kombinasyonunun kullanılması hedeflenen işlevselliğe ulaşmayı, kompozitlerdeki hataları en aza indirmeyi ve yapılarda ekstra yüzey işlemlerini elimine etmeyi kolaylaştırmaktadır.

Son zamanlarda, termoplastik ve termoset polimer matrislerinde grafen ve KNT malzemeleri kompozitlerin yapısal, termal ve mekanik özelliklerini geliştirerek sinerjetik etki elde etmek için birlikte kullanılmaktadır. Örneğin, kürlenmeden önce ağırlıkça %0,9 çok katmanlı grafen plakaların ve ağırlıkça %0,1 çok duvarlı karbon nanotüplerin (ÇDKNT) ayrı ayrı karıştırılmasıyla elde edilen epoksi esaslı nanokompozitlerin çekme modülü, çekme dayanımı ve termal iletkenliği sırasıyla %22,6, %14,5 ve %46,9 oranlarında saf epoksi kompozite göre

artmıştır (Yang ve diğ., 2011). Ek olarak başka bir çalışmada, KNT ve grafenin birbirine oranı 9:1 ve ağırlıkça toplamda %0,5 nano malzeme içerecek şekilde hazırlanan epoksi esaslı nanokompozitlerin kırılma tokluğu saf epoksi kompozitlerine kıyasla %77'lik kayda değer iyileşme sağlamıştır (Chatterjee ve diğ. 2012). Ayrıca, çözelti karıştırma yöntemiyle hazırlanan ÇDKNT ve indirgenmiş grafen oksit hibrit takviyesinin çözelti interkalasyonu ile üretilen termoplastik poliüretan nanokompozitlerin depolama modülleri ve termal stabilitelerini iyileştirdiği görülmüştür (Roy ve diğ., 2014). Başka bir ifadeyle, grafen ve KNT malzemelerini ayrı ayrı veya fiziksel olarak birleştirilmiş halde matrise ekleyerek mekanik ve termal olarak geliştirilmiş nanokompozitlerin elde edilmesi mümkün olabilmektedir.

Yapılan son çalışmalarda, araştırmacıların kimyasal buhar biriktirme (KBB) ile grafen levhalar üzerinde KNT büyüterek üç boyutlu (3B) hibrit nanoyapı geliştirmeye odaklandığı görülmektedir. Bir çalışmada, KBB tekniği ile Fe ve Ni katalizörlerinin varlığında kil üzerinde KNT büyütülmüştür ve nafyon çözeltisinde bu kil-KNT hibrit malzemeleri yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere polimerik elektrolit membran hazırlamak için dağıtılmıştır (Simari ve diğ., 2016). Başka bir çalışmada, KBB yöntemiyle 3B KNT/grafen sandviç yapıları üretilmiştir ve süperkapasitörlerde bu hibrit yapı Ni köpük üzerinde kaplanarak elektrot malzemesi olarak kullanılmıştır (Fan ve diğ., 2010). Sonuç olarak, yapılan çalışmalar incelendiğinde ağırlıklı olarak KBB yöntemiyle KNT'nin grafen üzerindeki büyümesine, enerji depolama ve algılama uygulamalarındaki kullanımına odaklanıldığı görülmektedir (Fan ve diğ., 2011; Lv ve diğ., 2010). Literatürde bulunan tek bir çalışmada, termoset kompozitlerde ağırlıkça %0,5 oranında 3B grafen-KNT hibrit katkısının bir güçlendirme maddesi olarak kullanılmasının saf epoksiye kıyasla çekme modülünde %40 ve çekme dayanımında %36 iyileşme sağladığı görülmektedir (Li ve diğ., 2013).

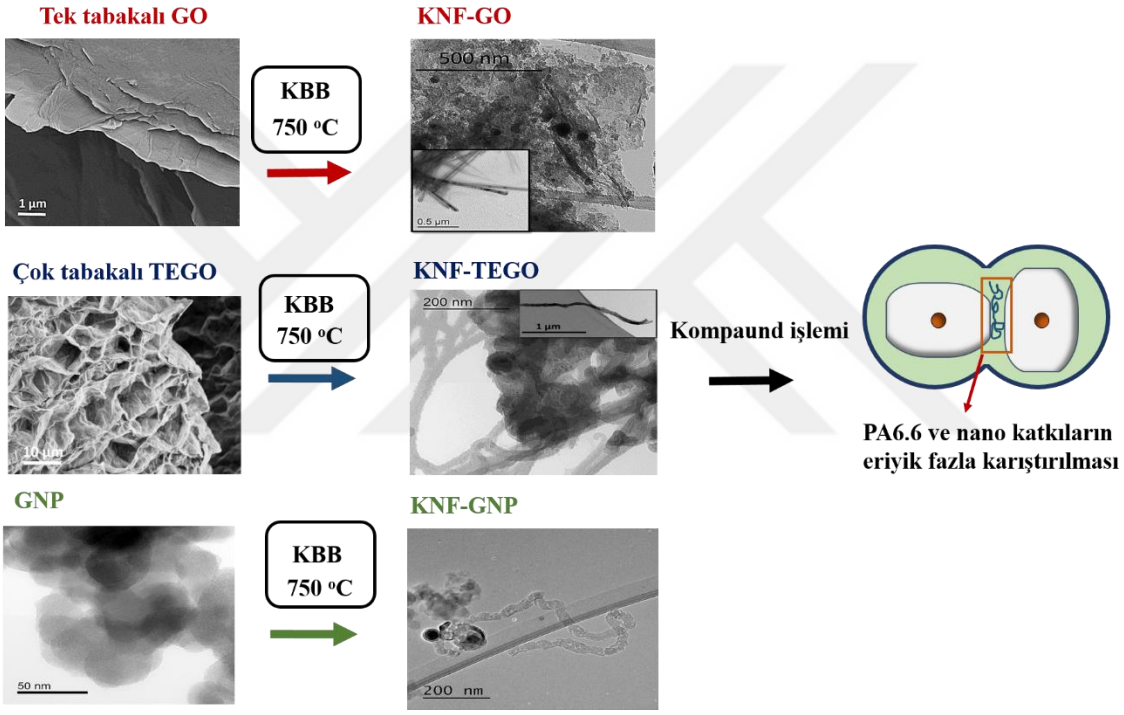
Literatürdeki çalışmalar değerlendirildiğinde grafen ve KNT/KNF tabanlı hibrit katkıların henüz termoplastik birleştirme süreçlerinde kullanılmadığı görülmektedir. Ayrıca grafen, KNT ve KNF gibi yapıları eriyik fazda homojen olarak dağıtabilmek için yüzey işleme ve fonksiyonellendirme teknikleri uygulanmaktadır. Gerçekleştirilen tez kapsamında fonksiyonellendirme yapılmadan tek aşamada hibrit nanodolgu üretiminin yapılması ve bu katkının eriyik fazda polimer içerisine homojen olarak dağıtılması hedeflenmiştir. Bununla beraber, bu katkının hem güçlendirici hem de nükleasyon ajanı olarak kullanılabilirliği detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bu katkının uygulama tarafında ise kompozit sektöründe prepreg

kullanımına yönelik potansiyeli incelenmiştir ve prototipleme çalışmalarına yönelik optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Tez çalışması kapsamında, geliştirilmiş Hummers yöntemiyle üretilen tek tabakalı grafen oksit (GO), termal genleştirme yöntemiyle üretilen çok tabakalı grafen oksit (TEGO) ve geri dönüşüm kaynağından üretilen grafen nanoplakalar (GNP) olarak üç farklı grafen kaynağı kullanılmıştır. Bu grafen malzemeleri karbon/oksijen oranı, tabaka sayısı ve üretim tekniği açısından farklılıklar göstermektedir. Tek tabakalı GO ve çok tabakalı TEGO üzerinde demir katalizörü kullanılarak KBB yöntemiyle KNF başarılı bir biçimde büyütülmüştür. Bu iki yeni hibrit tasarımın ana farklarını bulmak amacıyla farklı yöntemler kullanılarak detaylı bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak, fiyata duyarlı sektörlerden özellikle otomotiv uygulamalarında, grafeni kompozit üretimde bir takviye maddesi olarak kullanmak için artan bir ilgi olmasına rağmen yüksek maliyetleri nedeniyle grafen kullanımı tercih edilememektedirler. Bu sebeple, çalışmada geri dönüşüm kaynağından üretilen GNP, ticari bariyeri aşmak için nanodolgu olarak kullanılmıştır. Başka bir ifadeyle, KBB tekniği ile üç farklı grafen malzemesi üzerinde KNF büyütülerek hazırlanan bu 3B hibrit yapıların seçilen termoplastik reçine içindeki etkisi yapısal, morfolojik, mekanik ve termal özellikler açısından ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Mevcut çalışma, nano dolgu maddeleri üzerinde herhangi bir ilave yüzey işlemi uygulanmadan, eriyik halinde karıştırma yöntemiyle hibrit nanodolgulu PA6.6 termoplastik nanokompozit üretimi için yapılan ilk girişimdir. Tezin 4.1 ve 4.2 başlıkları altında yapılan çalışmaları özetlemek amacıyla Şekil 1.1'de detaylı bir görsel verilmiştir.

Tez çalışmasının 4.3 başlıklı son bölümünde ise uygulama çalışmalarına yer verilmiştir. Son zamanlarda, termoplastik kompozitler üretim sürecinin hızlı ve temiz olması ile uçucu organik bileşen içermemesi yani çevreci olması nedeniyle özellikle yüksek hacimli üretim yapan otomotiv sektöründe çok popüler olmuştur. Termoplastik kompozit üretiminde kullanılan prepregler kurudur ve rahatlıkla istenilen şekilde kesilmektedir. Bunlara ek olarak, özel bir depolama kısıtı olmaması, geri dönüştürülebilir ve/veya yeniden kullanılabilir olması ve raf ömrünün sınırsız olmasından dolayı gelecek vaat eden bir ara mamuldür (Baumgartner ve diğ., 2016; El-Dessouky ve Lawrence, 2013). Tez çalışmasında, mekanik olarak en iyi sonuç veren hibrit katkısı olan KNF-GNP'ye en yakın mekanik değerlere sahip olan ve geri dönüşüm kaynaklarından elde edildiği için fiyat ve üretim süresi olarak önemli bir avantaja sahip GNP katkısıyla termoplastik prepregler üretilmiştir. Termoplastik prepregler, GNP ile güçlendirilmiş

PA6.6 film formundaki reçine sistemi ve sürekli cam elyaf içeren dokuma bez kullanılarak sıcaklık ve basınç yardımıyla özel bir pres sistemi kullanılarak başarılı bir biçimde üretilmiştir. Kolay bir şekilde reçineyi güçlendirici elyafa emdirerek ve üretim atıklarını azaltarak en standart ve en kusursuz prepreg üretimi film üretimiyle sağlanmaktadır. Nanodolgu içeren PA6.6 filmi ile termoplastik prepreg üretimi kompozit endüstrisinde ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır. Bu çalışma sayesinde, endüstride sıklıkla kullanılan PA6.6 esaslı polimerlerle çok daha üstün özellikli yapısal kompozit parçaların çok daha kolay bir biçimde üretimine imkân sağlanacaktır.



Şekil 1.1: Çalışmada kullanılan grafen çeşitleri ve bunların KNF ile güçlendirilmiş hibritlerini içeren PA6.6 nanokompozitlerinin üretiminin şematik gösterimi

2. GENEL KISIMLAR

Bu bölümde çalışma konusu ile ilgili genel bilgiler alt başlıklar halinde sunulmuştur.

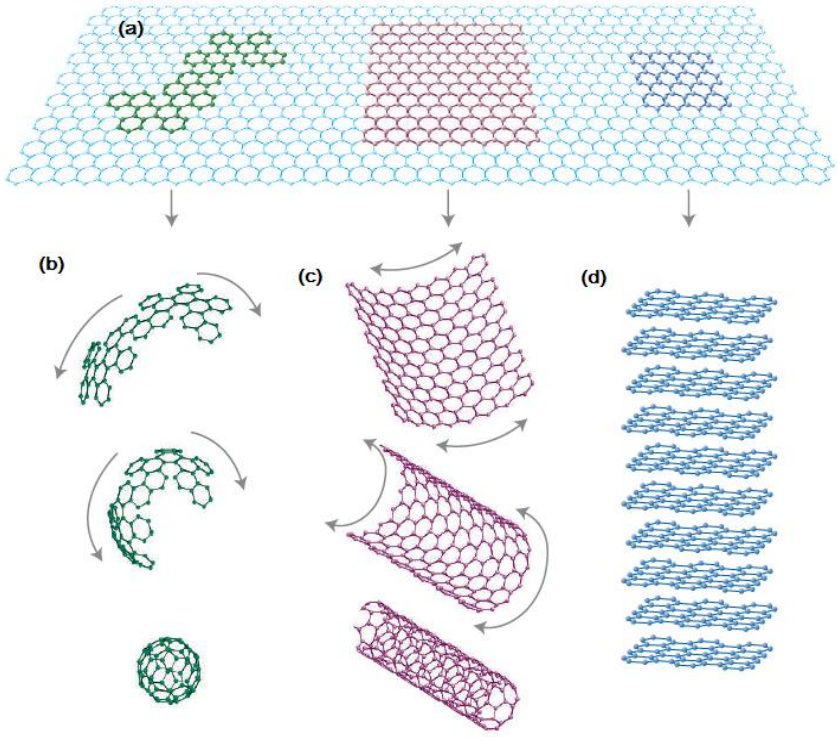
2.1. GRAFEN

Grafit, katmanlı bir malzeme olup zayıf van der Waals bağları ile birbirine bağlanmış bir dizi iki boyutlu grafen kristalinden oluşmaktadır (Choi ve diğ., 2010). Grafen bilinen ilk iki boyutlu malzemedir (Novoselov ve diğ., 2012). Dünya'nın en ince ve en kuvvetli malzemelerinden biri olan grafen, sadece tek bir atom kalınlığında olup enerji, bilgi işlem, otomotiv, medikal ve kompozit gibi birçok araştırma alanında yenilikçi bir yaklaşım sağlamak için büyük bir potansiyele sahiptir (Geim, 2009).

Bu bölümde grafenin özellikleri ve sentez teknikleri detaylı olarak verilmiştir.

2.1.1. Grafenin Özellikleri

Grafen, hekzagonal yapı içerisinde sp^2 melez karbon atomlarının 2B bir tabakasına verilen isimdir (Loh ve diğ., 2010). Tek tabakalı, çift tabakalı ve çok tabakalı grafen, sırasıyla 1 kat, 2 kat ve 3 ile 10 arasında kata sahip olan iki boyutlu malzemelerdir (Geim ve Novoselov, 2007; Choi ve diğ., 2010). Grafenin genişletilmiş petek ağı, diğer önemli allotroplarının temel yapı taşıdır; 3B grafit yapı oluşturmak için en az 10 tabakalı olacak şekilde istiflenebilir, 1B nanotüpler oluşturmak için yuvarlanabilir ve sıfır boyutlu (0B) fullerenler oluşturmak üzere sarılabilir (Geim ve Novoselov, 2007; Allen ve diğ., 2010). Bahsedilen yapılar Şekil **2.1**'de görülmektedir.



Şekil 2.1: (a) 2B grafen, (b) 0B fulleren, (c) 1B nanotüp ve (d) 3B grafit şematik gösterimi (Geim ve Novoselov, 2007).

Grafen, her geçen gün genişleyen kullanım alanları olan nano boyutlu bir malzemedir (Geim ve Novoselov, 2007). İdeal grafen, bal peteği yapısında altı elemanlı halkadan oluşmaktadır. Beş ve yedi elemanlı halkaların oluşumu, grafen yapısının kusurlu olmasına sebep olmaktadır (Grantab ve diğ., 2010; Kawasumi ve diğ., 2013). Grafen, grafitin en az katmanlı yapısı olarak düşünülmelidir. Yüksek saflıkta grafit kullanılarak aradaki zayıf bağların kırılmasıyla grafit hammaddesinden grafen elde edilebilmektedir. Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliğini kazandırmasına rağmen grafitteki grafen katmanlar arasındaki bağlar oldukça zayıftır (Allen ve diğ., 2010). İlk grafen tabakaları, 2004 yılında mikromekanik ayrılma adı verilen bir teknik kullanarak üç boyutlu grafitten tek katmanlı tabakalar oluşturularak elde edilmiştir (Novoselov ve diğ., 2004).

İnorganik karbon esaslı güçlendirici bir nano boyutlu malzeme olan grafen, üstün mekanik (Bhattacharya, 2016), elektrik (Li ve diğ., 2013) ve termal (Zanjani ve diğ., 2016) özellikleri nedeniyle birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Grafen yapısında karbon-karbon (C-C) arası bağ uzunluğu 0,142 nm'dir. İki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık 0,335 nm'dir (Galpaya ve diğ., 2012). Tek katlı grafenin yüzey alanı yaklaşık olarak 2630 m^2/g

büyüklüğündedir (Stoller ve diğ., 2008). Tek katlı grafen, oda sıcaklığında yaklaşık 200.000 cm^2 V^{-1} s^{-1} değerinde yüksek elektron taşıyıcılığı (Du ve diğ. 2008), 4,84±0,44x10^3 ile 5,30±0,48x10^3 W/(m K) aralığında olağanüstü termal iletkenlik (Balandin ve diğ., 2008) ve 1 TPa Young modülü (Lee ve diğ., 2008) ile üstün mekanik özellikler göstermektedir.

2.1.2. Grafen Sentez Teknikleri

Grafenin keşfinden sonra, birçok araştırmacı grafenin üretimi için yeni teknikler geliştirmiştir. Aşağıda en bilinen üretim yöntemlerine yer verilmiştir.

2.1.2.1. Mikromekanik Ayırma Yöntemi

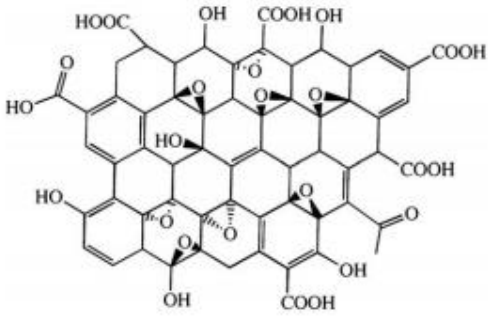
Grafit, zayıf van der Waals kuvveti ile birbirine bağlanmış birçok grafen levhanın istiflenmiş katmanlarıdır. Yüksek saflıkta grafit kullanılarak aradaki zayıf bağların kırılmasıyla grafit hammaddesinden grafen elde edilebilmektedir (Choi ve diğ., 2010). Bu konuda yapılan ilk çalışmada, yüksek saflıkta grafit ve potasyum metalinin karıştırılmasıyla sentezlenen malzemenin daha sonra etanol içerisine alınmasıyla karbon tabakalarının birbirinden ayrıldığı görülmüştür. Daha sonra sonikasyon işlemi uygulanarak nano boyutlu sarmallar elde edilmiştir. TEM analizi ile yapı incelendiğinde, her sarmalın yaklaşık olarak 40±15 kat içerdiği gözlemlenmiştir (Viculis ve diğ., 2003).

Eksfoliasyon, temel olarak tekrarlanan pullanma yani katman ayırma işlemidir. Novoselev ve diğ. (2004) tarafından ilk kez grafitin mekanik eksfoliasyon (Scotch-tape) yöntemiyle grafen tabakaları üretilmiştir. Ticari olarak bulunan 1 mm et kalınlığına sahip yüksek oryantasyonlu pirolitik grafit tabakası, oksijen plazmasında kuru aşındırmaya maruz bırakılmıştır ve 5 μm derinliğinde mesalar (0,4 ile 4 mm^2 aralığında alana sahip) elde edilmiştir. Daha sonra bu mesaları fotorezist üzerine yapıştırmak için bir fotorezist üzerine konularak fırınlanmıştır. Asetonda ayrılan ve bir silisyum (Si) substratına aktarılmış olan fotoreziste bağlanan ince pulların, bir ile birkaç tabakalı grafen levhalarına sahip olduğu saptanmıştır (Novoselev ve diğ., 2004; Choi ve diğ., 2010). Ancak bu yöntemlerin büyük ölçekli üretimler için uygun olmadığı bilinmektedir (Sutter ve diğ., 2008; Marcano ve diğ., 2010).

2.1.2.2. Kimyasal Eksfoliasyon Yöntemi

Kimyasal yöntemler, büyük ölçekli grafen malzemeler için pratik bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir. Grafit tabakası bir yüzey üzerine kaydırılarak grafen katmanlarının ayrılması yani eksfoliyasyonu sağlanmaktadır. Grafit eksfoliyasyon için en yaygın yaklaşım, iletken olmayan

bir hidrofilik karbon materyali olan grafen oksit (GO) üretiminde güçlü oksitleyici ajanların kullanılmasıdır (Marcano ve diğ., 2010). GO, grafit tabakalarının oksitlenerek birbirinden ayrılmış tek katmanlı halidir. Başka bir ifadeyle, genellikle C/O atomik oranı 3'ten daha düşük, tipik olarak 2'ye yakın olarak karakterize edilen yüksek oksijen içeriğine sahip tek tabakalı bir malzemedir (Bianco ve diğ., 2013). Tipik GO yapısı Şekil **2.2**'de verilmiştir.



Şekil 2.2: GO'nun yapısı (Zadeh ve diğ., 2014).

Brodie ilk kez 1859 yılında GO sentezini, bir miktar potasyum kloratı derişik nitrik asit içindeki bir grafit karışımına ekleyerek gerçekleştirmiştir. Deney sonucunda elde ettiği malzemeyi karakterize ettiğinde başlangıçta %96 karbon içeren grafitin, deney sonunda yaklaşık %30 oksijen, %2 hidrojen ve kalan kısmının karbon içerdiğini tespit etmiştir. Başka bir ifadeyle, grafitin oksitlenebilir olduğunu kanıtlamıştır (Brodie, 1859). 1898 yılında Staudenmaier, bu prosesi dumanlı nitrik asit yanında derişik sülfürik asit kullanarak ve reaksiyon süresince çoklu alikuotta klorat ilavesi ile geliştirmiştir. İşlemdeki bu küçük değişiklik, tek bir reaktör içerisinde yüksek oranda oksitlenmiş GO üretimini önemli ölçüde pratik hale getirmiştir (Staudenmaier, 1898). Hummers ve Offeman (1958), bugün yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan ve derişik H_2SO_4 içinde $KMnO_4$ ve $NaNO_3$ ile işlem yaparak grafiti oksitlemiştir (Hummers ve Offeman, 1958). Bu yöntemlerin hepsinde, NO_2, N_2O_4 ve/veya ClO_2 toksik gazları ortaya çıkmaktadır (Marcano ve diğ., 2010).

Grafenin kimyası, başta grafenin çözünürlüğü ile ilgilidir. Saf grafen hidrofobiktir ve çoğu çözücüde kayda değer bir çözünürlüğe sahip değildir. Araştırmacılar grafene çözünme kabiliyeti kazandırmak için birçok çalışma yapmışlardır. Konjüge edilmiş grafen tabakası, kovalent olmayan π-π istiflenmesiyle veya kovalent C-C birleştirme reaksiyonlarıyla kolaylıkla fonksiyonelleştirilebilmektedir. Grafen farklı organik gruplar yardımıyla, kompozit yapıların elde edilmesi için gerekli olan farklı çözücülere uyumlu olacak şekilde modifiye edilebilmektedir (Loh ve diğ., 2010).

Grafitin güçlü oksitleyici ajanlarla muamele edilmesi sonucunda elde edilen grafen oksit (GO), atomik olarak ince ve suda çözünebilen bir malzemedir. Oksidasyon sırasında, yığın grafitinden elde edilen grafen levhaların temel düzleminde oluşan hidroksil ve epoksi grupları ile fonksiyonel hale gelerek, kenarlarında karbonil ve karboksil grupları oluşmaktadır. Bazı araştırmacılar, GO'yu ısıl işlem veya kimyasal indirgeyici ajanların uygulanması ile grafene benzer karbon tabakalara indirgeme kabiliyetini ortaya çıkarmıştır (McAllister ve diğ., 2007; Dubin ve diğ., 2010). Başka bir ifadeyle, grafen tabakalarını ayırmak için GO'nun indirgenmesi gerekmektedir. Böylece oksijen içeren gruplar yapıdan çıkartılabilir ve C=C bağ sistemi yeniden yapıya girebilir. İndirgeme işlemi, oksijen içeren işlevsel grupları uzaklaştıran hidrazin gibi güçlü indirgeme ajanları kullanılarak yapılmaktadır. İndirgeme ve ısıtma işlemlerinden sonra, grafen tabakaları ayrılmaktadır (McAllister ve diğ., 2007). Ultrasonik işlem, GO tabakalarının sulu çözeltilerde ve organik çözücülerde homojen dağılımı için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Örnek olarak; su, etilen glikol, dimetil formamit (DMF), piridin ve tetrahidrofuran (THF) gibi bazı polar çözücüler içerisinde GO doğrudan çözünebilmektedir (Khan ve diğ., 2015; Stankovich ve diğ., 2006).

2.1.2.3. Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (KBB) tekniği, diğer tekniklerle karşılaştırıldığında büyük ölçekli grafenin sentezi için umut verici bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Azam ve diğ, 2017). Grafitin mikromekanik ayrılmasıyla çok küçük grafen filmleri üretilmektedir. Ancak pullanmış grafit oksidin kimyasal olarak indirgenmesi ile büyük ölçekli grafen üretilmektedir. Termal KBB ve geliştirilmiş plazma KBB teknikleri olarak yaygın şekilde kullanılan iki KBB tekniği bulunmaktadır (An ve diğ., 2011; Azam ve diğ, 2017). Bu yöntem, kusursuz grafen katmanları üretmek için çok uygundur.

Yöntem, geçiş metalleri üzerine buhar fazındaki karbon atomlarının biriktirilmesini takiben ayırıcı bir ajan kullanılarak yüzeyden alınması temeline dayanmaktadır. Bu konudaki ilk rapor, 2006 yılında KBB tekniğiyle birkaç katlı grafen senteziyle ilgilidir (Choi ve diğ., 2010). Metal katalizörleri (Ni, Cu, Co, Pt, Ir, Ru) üzerindeki hidrokarbonların termal KBB yöntemi, grafen levhalarının üretimi için etkili bir yöntem olmuştur. Büyüme sıcaklığı, seçilen katalizöre ve kullanılan karbon kaynağına bağlı olarak 650 ^{o}C'den 1000^{o}C'nin üzerine kadar çıkabilmektedir (Chen ve diğ., 2011).

Plazma ile geliştirilmiş KBB yöntemi ile tek katlı yapıdan birkaç katlı grafen sentezi konusundaki ilk çalışma 2004 yılında yayınlanmıştır. Özel bir yüzey hazırlama işlemi ve katalizör birikimi olmaksızın, çeşitli yüzeylerde (W, Si, Ta, Mo, Zr, Ti, Hf, Nb, Cr, SiO_2, Al_2O_3, 304 paslanmaz çelik) grafen levhalar üretmek için bir radyo frekans plazma geliştirilmiş KBB sistemi kullanılmıştır (Choi ve diğ., 2010).

2.1.2.4. Epitaksiyel Büyütme

Epitaksiyel büyütme yöntemi, grafenin silisyum karbür (SiC) üzerine büyütülmesi olarak açıklanabilmektedir (Geim, 2009). Bu yöntemde büyütme şartlarına bağlı olarak SiC tabakası 750^oC ile 1450^oC arasında bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Buna ek olarak, 6H ve 4H-SiC üzerindeki epitaksiyal büyüme aktif olarak takip edilmekle birlikte, tek tip kalınlığı olan geniş grafen alanlarına ulaşmak bu yöntem ile zordur (Choi ve diğ., 2010; Sutter ve diğ., 2008). SiC üzerinde grafen büyütme, kalınlık kontrolü problemi çözüldüğünde özellikle yarı iletken endüstrisinde tekrarlanabilir büyük ölçekli üretim için etkili olabilecek bir yöntemdir (Choi ve diğ., 2010).

2.2. KARBON NANOTÜPLER

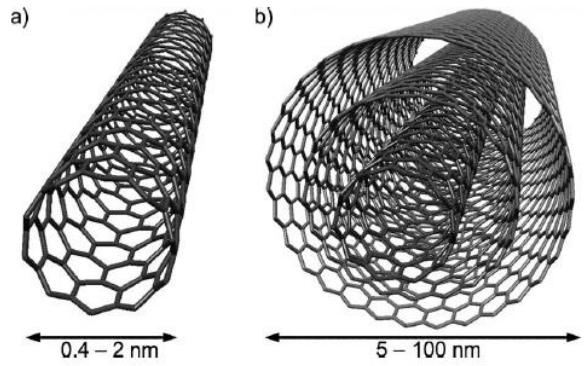
Karbon ailesinin bir üyesi olan 1B karbon nanotüpler eşsiz mekanik, elektrik ve termal özelliklere sahiptir. Karbon nanotüplerin özellikle yüksek mekanik özellikleri ve düşük yoğunlukları sayesinde karbon nanotüp ile güçlendirilmiş kompozit malzemelerin geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır (Shen ve diğ., 2009; Thostenson ve diğ., 2001).

Bu bölümde karbon nanotüplerin özellikleri ve sentezi ile ilgili olarak detaylı bilgiler verilmiştir.

2.2.1. Karbon Nanotüplerin Özellikleri

Karbon nanotüp (KNT), levha halinde grafitin tüp şeklinde yuvarlanmış halidir (Geim ve Novoselov, 2007). Karbon nanotüpler, fulleren yapının yeni bir formu olarak kabul edilmektedir. Nanotüplerin özellikleri grafit tabakaların kıvrılma düzeniyle değişen atomik düzenine, tüplerin çapına, uzunluğuna, morfolojisine ve/veya nano yapısına bağlıdır. Karbon nanotüpler kendi içinde tek duvarlı veya çok duvarlı yapılar olarak iki gruba ayrılmaktadır (Moniruzzaman ve Winey, 2006). Çok duvarlı karbon nanotüpleri (ÇDKNT), iç içe geçmiş eş merkezli tek duvarlı karbon nanotüplerinden (TDKNT) oluşmaktadır ve her bir tüp farklı kiralite gösterebilmektedir. Bu iç içe geçmiş eş merkezli tek duvarlı KNT'leri birbirine tutan

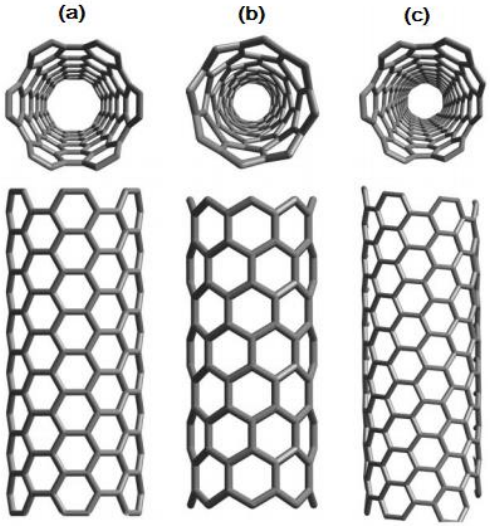
ikincil Van der Waals bağlarıdır (Thostenson ve diğ., 2001). TDKNT'lerin dış çapları 0,4 nm ile 2 nm arasında değişmektedir. ÇDKNT'lerin dış çapları ise 5 nm ile 100 nm arasında değişkenlik göstermektedir. ÇDKNT'leri oluşturan iki tabaka aralığı yaklaşık 0.34 nm'dir (Saito ve diğ., 1993; Wernik ve Meguid, 2010). Bu yapılara ait görseller Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3: (a) TDKNT ve (b) ÇDKNT yapıları (Wernik ve Meguid, 2010).

TDKNT'ler, kendisini oluşturan grafen silindirinin rastgele yönelimli olan tüp eksenine bağlı olarak koltuk, zik zak ve kiral nanotüpler şeklinde adlandırılan üç farklı türde olabilir (Terrones, 2003). Koltuk ve zik-zak nanotüpleri eksenel düzlemlerine göre simetrik olup, kiral nanotüpler simetrik değildir. Atomik yapılanma anlamında, bir kiral molekül ayna simetrisinde çakışmayan bir molekül olup, genelde asimetrik bir karbon molekülü kiraliteye neden olmaktadır (Chen ve diğ., 2000). Şekil **2.4**'te sırasıyla koltuk (armchair), zik zak (zigzag) ve kiral (chiral) KNT'lerin atomik yapısı görülmektedir.

KNT'lerin atomik yapıları, tüp kiraliteleri (chirality) veya sarmallıkları (helicity) esasına dayanan kiral vektörü (chiral vector, C_h) ve kiral açısıyla (chiral angle, Θ) tanımlanmaktadır. Grafit tabakasını Şekil **2.5**'te görüldüğü gibi kesikli çizgiler boyunca kesip, kiral vektörün ucu kuyruğuna dokunacak şekilde çevirerek karbon nanotüp elde edilebilmektedir (Dresselhaus ve diğ., 2004; Terrones, 2003; Thostenson ve diğ., 2001).

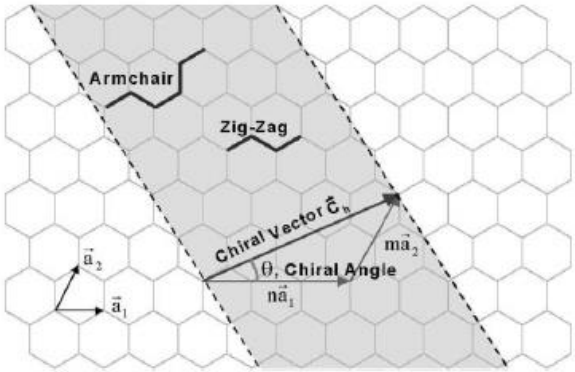


Şekil 2.4: Karbon nanotüplerin atomik yapısı (a) koltuk tipi, (b) zik zak tipi ve (c) kiral tipi (Terrones, 2003).

Genellikle yuvarlama vektörü olarak bilinen kiral vektörü, aşağıdaki (2.1) numaralı denklem ile tanımlanmaktadır.

$$C_h = n_{a1} + m_{a2} = (n, m) \qquad (2.1)$$

Altıgen kafeslerin zik zak karbon bağları boyunca adım sayısı olan n ve m terimleri tamsayıdır ve a_1 ve a_2 terimleri ise birim vektörlerdir.



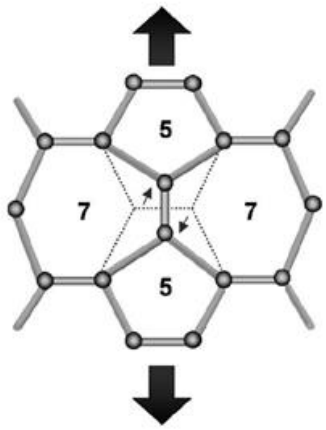
Şekil 2.5: Grafit tabakasının kesikli çizgilerden kesilerek kıvrılmasıyla karbon nanotüp eldesinin şematik diyagramı (Thostenson ve diğ., 2001).

Nanotüp kesitinin köşelerindeki bölge geçiş halkalarının şekillerinden yararlanılarak bu isimler verilmiştir. Koltuk tipi nanotüp n=m ve Θ=30º olduğunda, zik zak tipi nanotüp ise n=0 ya da m=0 ve Θ=0º olduğunda oluşmaktadır Kiral vektörü bakımından, zik zak nanotüpü (n, 0) ve

koltuk nanotüpü (n, n) 'dir. Kiral nanotüpler için nanotüp ekseni ise 0° < Θ <30°'ye karşılık gelmektedir (Dresselhaus ve diğ., 2004; Thostenson ve diğ. 2001).

Tüp kiral yapısının, karbon nanotüplerin elektronik özellikleri üzerinde güçlü bir etkisi olduğu bilinmektedir. Grafit yarı metal olarak kabul edilmektedir, ancak nanotüplerin tüp kiralligine bağlı olarak metalik veya yarı iletken olabileceği gösterilmiştir (Ajayan, 1999).

Kiralitenin mekanik özellikler üzerine etkileri hakkında literatürde birçok araştırma mevcuttur. Yapılan bir çalışma, karbon nanotüplerinin kırılganlık veya esneklik belirtileri olmaksızın aşırı gerilimi devam ettirerek kayda değer ölçüde dirençli olduğunu göstermiştir (Yakabson ve diğ., 2000). Şekil **2.6**'da gösterilen Stone-Wales dönüşümü, koltuk tipi bir nanotüpün eksenel yönde gerilmesiyle gerçekleşmiştir (Thonstenson ve diğ., 2001).



Şekil 2.6: Eksenel yönde gerilme altında koltuk tipi nanotüpün Stone-Wales dönüşümü (Thonstenson ve diğ., 2001).

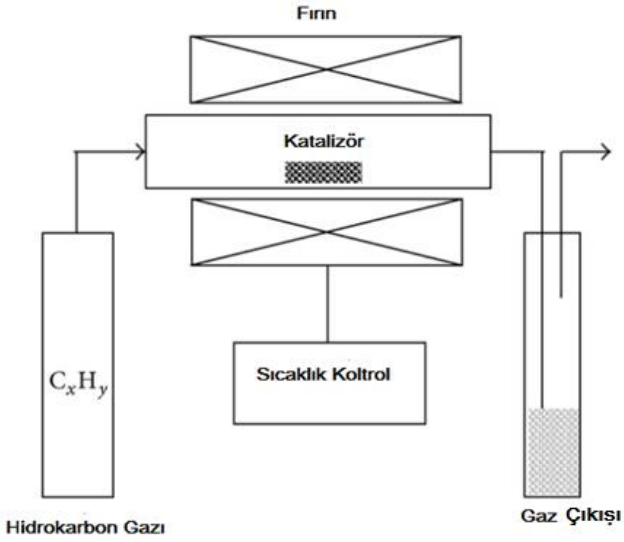
Yapılan araştırmalar, karbon nanotüplerinin çok yüksek elastik modül, elastik gerinim ve kırılma gerinim sayesinde kayda değer mekanik özelliklere sahip olduklarını göstermiştir (Bover ve diğ., 1999; Falvo ve diğ., 1997; Treacy ve diğ., 1996). Özetle, hiçbir malzemede bulunmayan mekanik, elektrik ve ısıl özelliklerin ideal birleşimi KNT'lerde mevcut olduğundan KNT'lerin çok farklı alanlarda kullanımları mümkündür. KNT'lerin özellikle mekanik özellikleri dikkate alındığında kompozit endüstrisi için uygun bir güçlendirme malzemesi olduğu bilinmektedir (Baykara, 2016).

2.2.2. Karbon Nanotüp Sentez Yöntemleri

Yıllardır KNT araştırmalarında büyük bir ilerleme kat edilmesine karşın, günümüzde uygun maliyetli bir teknikle büyük miktarlarda KNT üretimi hala gelişmeye açık bir konudur. Bu bölümde, KNT sentezi ve büyüme mekanizmaları hakkında bilgi verilmiştir.

KNT sentezinde yaygın olarak kullanılan üç yöntem ark boşaltma, lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleridir (Kumar, 2011). İlk KNT'nin keşfedildiği ark boşaltma (arc-discharge) yöntemi, çok yüksek (~4000°C) sıcaklıklara sahip elektrikli arklarda grafit elektrotların buharlaştırılmasını sağlamıştır (Iijima, 1991). Ark yöntemiyle büyütülen ürünün yaklaşık %60-70'inde metal parçacıkları ve amorf karbon bulunmaktadır. Başka bir ifadeyle, tipik bir süreçte reaksiyon verimi ağırlıkça %30 seviyesindedir. Özetle, bu yöntem yüksek enerji gerektiren safsızlaştırma işlemi gerektirdiğinden yüksek maliyetlidir (Baddour ve Briens, 2005; Thess ve diğ., 1996). Lazer buharlaştırma tekniğinde, yüksek sıcaklığa sahip fırınlar ve yüksek güçte lazer ışınları kullanılarak yüksek saflıkta grafit çubuklarının buharlaştırılması sağlanmaktadır. Verim ağrılıkça %70'ten daha yüksek seviyelerde elde edilmiştir (Thess ve diğ., 1996). Lazer yöntemi ile üretilen KNT'ler yüksek saflıkta olmasına rağmen, mili gram düzeyinde üretim kapasitesi sağlanabilmektedir ve yüksek maliyetlidir. Dolayısıyla, bu iki yöntem enerji ve kaynakları etkin kullanım açısından yüksek miktarlarda üretim için uygun değildir (Baykara, 2016). Katalizör yardımı ile hidrokarbonların termal ayrışmasını içeren kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi, KNT'lerin seri üretimi için düşük maliyetli, yüksek verimli ve kolay ölçeklenebilir bir teknik olduğu için günümüzde oldukça popülerdir (Ando ve diğ., 2004; Cassell ve diğ., 1999; Kumar ve Ando, 2010).

KNT büyümesinde kullanılan KBB metodunun deneysel kurulumunun basit bir şematik diyagramı Şekil **2.7**'de görülmektedir. İşlem, bir hidrokarbon gazının tüp şeklindeki bir reaktörden bir katalizör varlığında hidrokarbonun ayrılması için yeterince yüksek sıcaklıkta geçirilmesi adımlarından oluşmaktadır. Reaktörde katalizör üzerinde büyüyen KNT'ler, sistemin oda sıcaklığına soğutulması ile toplanmaktadır (Kumar ve Ando, 2010). KNT sentezi; hidrokarbon türü, katalizör tipi, sıcaklık, basınç, gaz akış hızı, çöktürme (deposition) süresi, reaktör geometrisi gibi birçok parametreyi içermektedir (Kumar, 2011).



Şekil 2.7: KBB sisteminin şematik görünümü (Kumar, 2011).

2.2.2.1. KNT Başlatıcıları

En sık kullanılan KNT başlatıcıları metan, etilen, asetilen, propilen, etanol, metanol, benzen, ksilen, karbon monoksit, sıvılaştırılmış petrol gazı ve doğal gazdır (Hernadi ve diğ., 1996b; Sen ve diğ., 1997; Toboonsung ve Singjai, 2013; Yahyazadeh ve Khoshandam, 2017). KBB yöntemiyle ilgili ilk çalışmalarda, ÇDKNT'ler, benzenin demir varlığında yaklaşık 1100°C'de pirolizinden (Endo ve diğ., 1993) ve asetilenin demir varlığında 700°C'de pirolizinden (Jose-Yacaman ve diğ., 1993) büyütülmüştür. Daha sonraki çalışmalarda, ÇDKNT büyütme çalışmalarında birçok farklı başlatıcılar kullanılmıştır. Öte yandan, TDKNT'ler ilk olarak 1200°C'de molibden nanopartiküller varlığında karbon monoksitin kimyasal tepkimesinden üretilmiştir (Dai ve diğ., 1996). Maruyama ve diğ. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, yüksek saflıkta TDKNT'lerin düşük sıcaklıkta (700–800^{o}C) sentezi, Fe-Co ile empregne edilmiş zeolit desteği üzerinde alkol kullanılarak KBB yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. KBB yönteminde kullanılan en popüler alkol esaslı başlatıcı etanoldür. Etanolün en önemli özelliği, etanolde büyütülen KNT'lerin, OH radikalinin aşındırıcı etkisi nedeniyle amorf karbonunun neredeyse olmamasıdır (Yu ve diğ., 2006).

Genel olarak, düşük sıcaklık (600-900°C) uygulamasında ÇDKNT'ler elde edilirken, yüksek sıcaklık (900-1200°C) uygulamasında TDKNT büyümesi elde edilmektedir. Bu durum, TDKNT'lerin daha yüksek bir oluşum enerjisine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ÇDKNT'lerin hidrokarbonların çoğunda büyümesi daha kolayken, TDKNT'ler, bazı hidrokarbonlarda (karbon monoksit, metan gibi yüksek sıcaklıklarda yeterli kararlılığa sahip

olan) büyümesi mümkündür. ÇDKNT'lerin yaygın olarak etkili başlatıcıları (asetilen, benzen gibi) daha yüksek sıcaklıklarda kararsızdır ve nanotüpler dışındaki büyük miktarda karbonlu bileşiklerin çökmesine yol açmaktadır (Kumar ve Ando, 2010).

KNT'ler birçok başka organik bileşikten, özellikle polimerlerden sentezlenebilmektedir. Poliakrilonitril (Parthasarathy ve diğ., 1995) ve poli-furfuril-alkol (Kyotani ve diğ., 1996) gibi polimerlerin karbonizasyonu ile başarılı bir şekilde KNT'ler elde edilmiştir. Günümüzde süper hizalanan yüksek derecede düzenli KNT'ler, kimyasal başlatıcı ve katalizör kullanmadan hâlihazırda mevcut polimerlerden üretilebilmektedir (Kumar ve Ando, 2010).

2.2.2.2. KNT Katalizörleri

Hidrokarbonların yüksek sıcaklıklarda kolayca bileşenlerine ayrıştığı bilinmektedir. Bu tip bir termal bozunmaya piroliz adı verilmektedir. Bununla birlikte, uygun metal katalizörü varlığında, bir hidrokarbonun daha düşük sıcaklıklarda bileşenlerine ayrıştırılması işlemine katalitik piroliz denilmektedir (Kumar ve Ando, 2010).

KNT sentezinde, genel olarak hidrokarbonun kendiliğinden ayrışma sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta hidrokarbon parçalanmasını sağlamak için tipik olarak nanometre boyutunda metal parçacıkları gerekmektedir. Katalizör olarak en sık kullanılan metaller Fe, Co, Ni olup, bunun iki nedeni yüksek sıcaklıklarda bu metallerde karbonun yüksek çözünürlülüğü olması ve bu metallerde karbonun yüksek difüzyon hızına sahip olmasıdır (Kumar ve Ando, 2010).

En sık kullanılan geçiş metalleri (Fe, Co, Ni) dışında Cu, Au, Ag, Pt, Pd gibi bu grubun diğer metalleri de çeşitli hidrokarbonlardan gelen KNT büyümesini katalizlemektedir (Yudasaka ve diğ., 2002). Yapılan bir çalışmada, Fe, Co ve Ni metallerinde büyüyen KNT'lerin daha yüksek yapışmaya (Cu, Pd ve Au geçiş metallerinden daha güçlü) sahip oldukları ve dolayısıyla KNT'lerin TDKNT gibi yüksek kavis yani düşük çaplı yapı oluşturulmasında daha etkili oldukları belirtilmiştir (Ding ve diğ., 2008).

Katalizör parçacık boyutunun tüp çapını belirlediği bilinmektedir. Dolayısıyla, KNT'lerin çapını kontrol edilebilir bir biçimde büyütmek için, boyutları kontrollü bir biçimde elde edilmiş metal nano parçacıkları kullanılabilmektedir. Örneğin katalizör boyutu birkaç nm mertebesinde iken TDKNT, birkaç on nm iken ise ÇDNT sentezlenmektedir (Ando ve diğ., 2004).

Son zamanlarda, herhangi bir ek katalizör kullanmadan, yaklaşık 730°C'de paslanmaz çelik bir sac üzerinde asetilen ayrışması sonucu yüksek verimli KNT büyümesi gözlemlenmiştir. Bu çalışma, katalizörün bir nanopartikül olması gerekmediğini kanıtlamıştır. Yüzey pürüzlülüğünün nanometre ölçeğinde olması şartıyla, metal kullanılarak bile KNT büyümesi katalize edilebilmektedir (Camilli ve diğ., 2011). Bunlara ek olarak, alaşımların saf metallerden daha yüksek bir katalitik etkinliğe sahip olduğu kanıtlanmıştır (Kumar ve Ando, 2010; Yahyazadeh ve Khoshandam, 2017).

Nanomalzemelerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili son çalışmalarda, KNT büyümesinde birçok yeni katalizör ortaya çıkmaktadır. Kuvars substratlar üzerinde yatay olarak hizalanan TDKNT büyümesi için yaygın olarak kullanılan geçiş metalleri (Fe, Co, Ni) dışında farklı metaller (Al, Cu, Pt, Pd, Mn, Mo, Cr, Sn, Au, Mg) başarıyla kullanılmıştır (Yuan ve diğ., 2008). Geçiş metallerinden farklı olarak, asal metaller (Au, Ag, Pt, Pd gibi) karbon için aşırı derecede düşük çözünürlüğe sahiptirler, ancak partikül boyutu çok küçük olduğunda (<5nm) KNT büyümesi için karbonu etkili bir şekilde çözebilmektedirler (Takagi ve diğ., 2008).

2.2.2.3. KNT Katalizör Taşıyıcıları

Aynı katalizör, farklı destek malzemeleri üzerinde farklı şekilde çalışmaktadır. KBB'de yaygın olarak kullanılan substratlar yani yüzeyler kuvars, silikon, silikon karbür, silika, alümina, zeolit, $CaCO_3$, magnezyum oksit gibi malzemelerdir (Couteau ve diğ., 2003; Hernadi ve diğ., 1996a; Yahyazadeh ve Khoshandam, 2017). Etkili bir KNT büyümesi için, katalizör-yüzey etkileşimi çok önemlidir. Metal-yüzey reaksiyonu, metalin katalitik davranışını durdurabilmektedir. Yüzey malzemesi ile onun yüzey morfolojisi ve dokusal özellikleri, oluşan KNT'lerin verimini ve kalitesini büyük ölçüde etkilemektedir (Kumar ve Ando, 2010). Hernadi ve diğ. (1996a) tarafından yapılan bir çalışmada, nano gözenekli zeolit yüzeyler, katalizör etkinliğini arttırması nedeniyle yüksek verimle KNT üretimini sağlamıştır. Alümina malzemelerin, yüksek metal dağılımı sağlayan yapısında daha güçlü metal-destek etkileşimi ve dolayısıyla yüksek katalitik bölge yoğunluğuna olanak sağlaması nedeniyle silisyumdan daha iyi bir katalizör desteği olduğu bilinmektedir (Nagaraju ve diğ., 2002).

2.2.2.4. KNT Büyüme Mekanizması

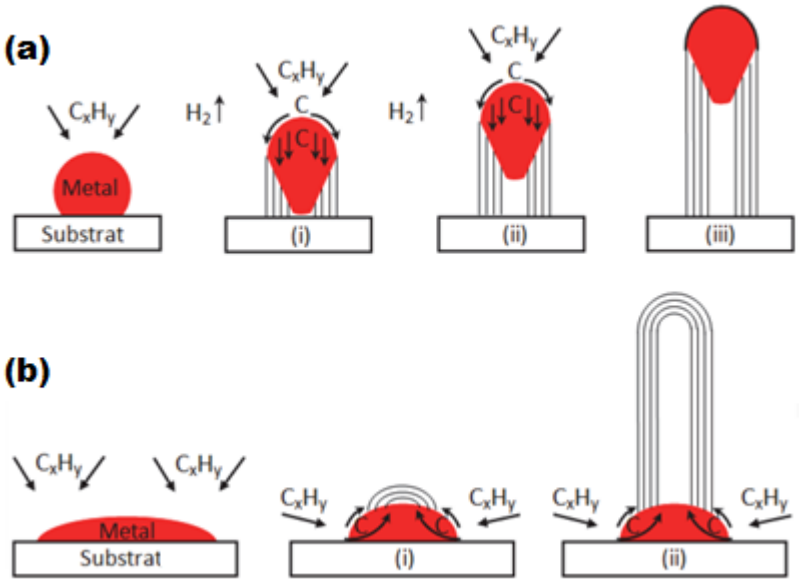
Hidrokarbon buharı, sıcak metal nanopartikülleri ile temas ettiğinde, ilk olarak yapısını oluşturan karbon ve hidrojen türlerine ayrışmaktadır. Bu aşamada, hidrojen uçmaktadır ve karbon ise metal içinde çözünmektedir. Bu sıcaklıkta metaldeki karbon çözünürlük sınırına

ulaştıktan sonra çözülmüş karbon çökerken, enerjik olarak kararlı bir silindirik ağ şeklinde kristalleşmektedir. Hidrokarbon ayrışması ekzotermik bir reaksiyon olup, metalin maruz kaldığı bölgeye bir miktar ısı vermektedir; karbon kristalizasyonu ise endotermik bir reaksiyon olup, metalin çöktüğü bölgeden bir miktar ısıyı emmektedir (Kumar, 2011).

Genel olarak kabul görmüş iki tip büyüme mekanizması mevcuttur. Bunlar uç büyüme modeli (tip-growth model) ve temel büyüme modeli (base-growth model) olarak bilinmektedir (Baddour ve Briens, 2005; Bistamam ve Azam, 2014; Gohier ve diğ., 2008) ve şematik görünümü Şekil 2.8'de verilmiştir.

Şekil 2.8 (a)'da görüldüğü üzere uç büyüme modeli, katalizör-yüzey etkileşimi zayıf olduğunda (metal, yüzey ile dar bir temas açısına sahiptir), hidrokarbon metalin üst yüzeyi üzerinde ayrışırken, oluşan karbon ise metal boyunca difüzlenmektedir ve tüm metal parçacıklarını yüzeyden iterek KNT metal alt yüzeyinde oluşmaktadır. Metalin üstü yeni hidrokarbon ayrışması için uygun olduğu sürece metal, karbon difüzyonuna izin vermektedir ve böylelikle KNT daha uzun süre büyümeye devam edebilmektedir. Metal, aşırı miktarda karbon ile kaplandığında, katalitik aktivitesi durmaktadır ve KNT büyümesi sona ermektedir (Kumar, 2011).

Şekil 2.8 (b)'de görüldüğü üzere taban büyüme modeli, katalizör-yüzey etkileşimi güçlü olduğunda (metal, yüzey ile geniş bir temas açısına sahiptir), ilk hidrokarbon parçalanması ve karbon difüzyonu uç büyüme modelinde olduğu gibi gerçekleşmektedir. Ancak KNT oluşması metal parçacığını yukarı itmez; dolayısıyla KNT metallerin dışına çıkmaya mecburdur. Başlangıçta karbon yarı küre şeklinde kristalleşmektedir, daha sonra kusursuz grafit silindir biçiminde oluşmaktadır. Başka bir ifadeyle, hidrokarbon ayrışması metalin daha alt çevresel yüzeyinde gerçekleşerek çözülmüş karbon yukarı doğru yayılmaktadır. Böylece KNT, katalizör yardımıyla tabandan kökleşerek büyümektedir (Kumar, 2011).



Şekil 2.8: KNT büyüme modellerinin şematik görünümü (a) uç büyüme ve (b) taban büyüme modeli (Kumar, 2010).

2.3. NANODOLGULU POLİMERİK NANOKOMPOZİTLER

2.3.1. Nanokompozitler

Nanokompozitler, iki veya daha fazla bileşene sahip ve bileşenlerinden en az birinin nanometre (10^{-9} m) ölçeğinde olduğu kompozit malzemelerdir (Vaidya, 2011a). Nanokompozit endüstrisinde, kullanılan güçlendirici bir parçacığın genellikle lineer boyutlarından en az birinin 100 nm'den küçük olduğu kabul edilmektedir (Dufresne, 2010). Tez çalışması kapsamında geliştirilen polimer matrisli nanokompozitler (PMNK), polimerlerde nanoölçekli malzemelerin takviye fazı olarak uygulanmasıyla elde edilmektedir.

Nanometre boyutta dolgu malzemeleri ile güçlendirilmiş polimer kompozitler, mekanik ve diğer fiziksel özelliklerde yaptığı olumlu iyileştirmeler sayesinde akademik araştırmalarda ve endüstride büyük ilgi görmektedir (Chatterjee ve diğ., 2011; Moniruzzaman ve Winey, 2006). Eskiden dolgu malzemeleri polimerik esaslı malzemelerin fiyatlarının ucuzlatılması amacıyla kullanılmasına karşın, zamanla polimerlerin mekanik özelliklerini güçlendirmek amacıyla kullanılmaya başlamıştır (Bhattacharya, 2016). Geleneksel dolgu maddeleri, mikrometre boyutunda talk, cam elyaf, karbon elyaf, karbon siyahı ve kalsiyum karbonat gibi parçacıkları içermektedir (Winey ve Vaia, 2007). Bununla birlikte, çoğu mikron boyutunda geleneksel

dolgu maddeleri, yüksek oranda ilave edilmelidir ve dolgu malzemelerinin yüksek viskozitesi nedeniyle erime akışında ve üretim aşamasında sorunlara neden olmaktadır. Ayrıca, geleneksel dolgu maddelerinin yüksek yoğunluğu da daha ağır kompozit yapılar elde edilmesine neden olmaktadır (Bhattacharya, 2016). Karbon fiber, karbon nanotüp gibi nanometre ölçeğinde dolgu malzemeleriyle üretilmiş nanokompozitlerin, geleneksel kompozitlere oranla daha fazla hafifleme sağladığı bilinmektedir (Winey ve Vaia, 2007).

Nanodolgular boyutlarına göre kategorize edilmektedirler. Nanotüpler, nanoçubuklar ve nanokablolar tek boyutlu (Hu ve diğ., 1999), nanokil ve grafen iki boyutlu (Geim ve Novoselev, 2007; Simari ve diğ., 2016), küresel ve kübik nanoparçacıklar üç boyutlu (Salazar-Alvarez ve diğ., 2008) nanodolgulardır. Özellikle karbon malzemeler arasında grafen ve karbon nanotüp yüksek boy/en oranları (aspect ratio) ve yüksek mekanik dayanımları sayesinde polimerlere olağanüstü özellikler kazandırabilmektedir (Bhattacharya, 2016).

Polimer nanokompozitlerin avantajı, kolay işlenebilme özelliğini kaybetmeden mekanik özelliklerini iyileştirmesi ve ağırlığını azaltması sayesinde polimere katma değerli özellikler sağlamasıdır (Galpaya ve diğ., 2012). Polimerleri fonksiyonel özellik kazandırmak ve yapısal olarak iyileştirme yapmak için çeşitli dolgu malzemeleri kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada poliamid 6 (PA6) polimerinin Young's modülünü iki katına çıkarmak için montmorillonit kilden yaklaşık olarak ağırlıkça üç kat fazla cam fiber kullanılması gerektiği belirtilmiştir (Fornes ve Paul, 2003). Ağırlıkça %3 ile %5 arasında kullanılan nanodolgular ile ağırlıkça %20-%30 kadar kullanılan mikron boyutundaki katkıların güçlendirme açısından sağladıkları performansların benzer olduğuna dair çalışmalar mevcuttur. Bu sayede, nanokompozitler geleneksel kompozitlere göre hafifletme yönünde ciddi bir avantaj sağlamasının yanında nanomalzemelerin ara yüz etkileşimlerini ve yüzey alanını arttırması ile mekanik değerlerini de yükseltmektedir (Bhattacharya, 2016).

2.3.1.1. Grafen/Polimer Nanokompozitler

Grafenin, polimer matrisinin mekanik ve termal özellikleri üzerine etkisinin araştırıldığı birçok çalışma literatürde mevcuttur. Zhang ve diğ. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, ağırlıkça %1 grafen oksit ilave edilmiş PA6 nanokompozitlerin çekme dayanımının ve Young's modülünün sırasıyla katkısız PA6'ya kıyasla yaklaşık %88 ve %66 oranında iyileştirildiği bildirilmiştir. Zanjani ve diğ. (2016) tarafından çok tabakalı grafen oksit tabakalarının (TEGO) polimer matrisi içine eriyik kompaund hazırlama yöntemi ile eklenmesiyle termal olarak

katmanları ayrılmış grafen oksit takviyeli polietilen tereftalat (PET/TEGO) nanokompozitleri üretilmiştir ve çekme modülünde ağırlıkça %1'e kadar TEGO'nun eklenmesiyle %52 civarında bir artış görülmüştür. Buna ek olarak, ısıl eğilme sıcaklığı (heat distortion temperature, HDT), bir polimer matrisinin belirli bir yük altında deforme olduğu sıcaklıktır ve nihai ürünlerin servis sıcaklığını etkileyen önemli bir parametredir. Katkısız PET ve %1 TEGO ilave edilmiş PET esaslı nanokompozitin HDT değerleri sırasıyla 71^{o}C ve 95^{o}C'dir. Başka bir ifadeyle, nanodolgu ilave edilmiş ürünün daha yüksek servis sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür (Zanjani ve diğ., 2016).

2.3.1.2. Karbon Nanotüp/Polimer Nanokompozitler

KNT'nin polimer matrisinin entegrasyonu öncesinde kimyasal uyumluluğunu ve çözünme özelliklerini geliştirmek için yüzeylerinin modifikasyonu veya fonsiyonelleşmesi gerekmektedir, aksi halde Van der Waals kuvvetleri nedeniyle KNT'yi matriste dağıtmak ve hizalamak mümkün olmamaktadır (Sun ve diğ., 2013; Sahoo ve diğ., 2010). KNT'ye asit uygulamasıyla karboksilik asit gruplarını KNT yüzeyine yerleştirerek, polar çözücülerde stabilizasyona yol açarak ve polimerlere kovalent olarak bağlamaya yardımcı olarak kompozitlerin işlenebilirliğini ve performansını artırabildiği bildirilmiştir (Hill ve diğ., 2002). Diğer olası yüzey modifikasyon teknikleri plazma, termal ve lazer ablasyonudur (Breton ve diğ., 2002; Chrzanowska ve diğ., 2015). Bunlara ek olarak, literatürde silan bağlama ajanları kullanılarak çok duvarlı KNT'nin kimyasal fonksiyonalizasyonunun araştırıldığı çalışmalar da mevcuttur (Shanmugharaj ve diğ., 2007).

Fonksiyonelleştirilmiş KNT'ler, yüksek performanslı termoset ve termoplastik kompozitler için ideal karbon esaslı güçlendirme malzemeleri olarak kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada, ekstrüzyon prosesine uygun PA6'ya ÇDKNT sırayla ağırlıkça %0,5, 1, 2 ve 4 oranında eklenmiştir. Ağırlıkça %4 KNT ilave edilmiş olan nanokompozit kupon numunelerin, katkısız PA6 ile kıyaslandığında çekme modülünde %17, çekme dayanımında ise %18 artış gözlemlenmiştir. Aynı oranda KNT ilave edilmiş olan kompozit kupon numuneleri incelendiğinde, eğme modülü ve dayanımında sırasıyla %20 ve %16 artış olmuştur. Bu polimerlerin cam elyaflı bezlere emprenye edilmesinin ardından en yüksek eğme dayanımı ve modül değerleri ağırlıkça %0,5 ve %1 KNT ilave edilmiş yapılarda gözlemlenmiştir. %0,5 katkılı kompozit yapıda yaklaşık %15, %1 katkılı olanda ise yaklaşık %30 eğme değerlerinde artış gözlenmiştir (Shen ve diğ., 2009). Yapılan bir başka çalışmada, cam elyaf ile

güçlendirilmiş KNT içeren epoksi kompozitlerinin katmanlararası kayma dayanımında, polimerin domine etmesi sebebiyle %20 oranında önemli bir artış kaydedilmiştir, fakat çekme özelliklerinin güçlendirici elyafın baskın olması sebebiyle etkilenmediği görülmüştür (Gojny ve diğ., 2005).

2.3.1.3. Hibrit Nanodolgu/Polimer Nanokompozitler

Son yıllarda yapılan çalışmalara bakıldığında hem karbon nanotüpün hem de grafenin kompozit içerisinde sinerjetik etkisini görmek için birlikte kullanılmaya başlandığı görülmektedir. İlk olarak 2008 yılında grafen ve karbon nanotüp Lityum iyon bataryalarda elektrot malzemesi olarak birlikte kullanılmıştır (Yoo ve diğ., 2008). Yapılan bir çalışmada, ÇDKNT ve çok tabakalı grafen ayrı ayrı dağıtılarak karıştırıldıktan sonra epoksi oligomerlerine eklenmesi ile kompozit üretimi yapılmıştır. Epoksi sistemine bahsi geçen nanodolgu karışımının ağırlıkça %1 oranında dağıtılması ile epoksi kompozitin çekme dayanımında %35,4 ve çekme modülünde %27 bir artış sağlanmıştır (Yang ve diğ., 2011).

Farklı nanodolguların karıştırılmasıyla elde edilen nanokompozitlerde, aglomerasyon sebebiyle mekanik özelliklerde kayıplar olabileceğinden optimum karışım oranlarının belirlenmesi gerekmektedir. Chatterjee ve diğ. (2012), ağırlıkça % 0,5 nanodolgu oranı aynı kalacak şekilde KNT'lerin ve grafen plakalarının (GP) çeşitli karışım oranlarında epoksi sistemine ilave edilmesiyle elde edilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Saf epoksi reçineyle karşılaştırıldığında en yüksek KNT:GP oranına (9:1) sahip olan nanokompozitin kırılma tokluğu değerinde %77 oranında belirgin iyileşme gözlemlenmiştir. Ancak, bu sonuç %100 KNT içeren nanokompozitin gösterdiği %80 artıştan bir miktar düşüktür. Ağırlıkça % 0,5 nanodolgu oranı aynı kalacak şekilde %100 KNT (%9 iyileşme) ve %100 GP (%5 iyileşme) epoksi nanokompozitlerine kıyasla KNT: GP oranı (9:1) olan yapılarda eğilme modülünde en yüksek iyileşme değeri (%17 iyileşme) gözlemlenmiştir (Chatterjee ve diğ., 2012).

Grafen; yüksek mekanik ve termal özellikleri, geniş yüzey alanı ve iki boyutlu yapısından dolayı termoset ve termoplastik kompozitler için umut veren güçlendirici bir nanodolgudur (Bhattacharya, 2016; Sun ve diğ., 2013; Zanjani ve diğ., 2016; Zhu ve diğ., 2012). Temel problem, güçlü π-π etkileşimlerinden dolayı hacimli kompaund uygulamalarında grafen levhalarının aglomere olmasıdır (Edwards ve Coleman, 2013; Sahoo ve diğ., 2010). Yapısal kompozit üretiminde tek boyutlu karbon nanotüpler ise dikkate değer mekanik, elektriksel, termal ve manyetik özellikleri nedeniyle alternatif karbon esaslı nanodolgu malzemesidir (Sun

ve diğ., 2013; Sahoo ve diğ., 2010). Bununla birlikte, KNT'nin polimer matrisinin entegrasyonu öncesinde nanotüp agregasyonunu önlemek için fonksiyonel karboksil grupları ile yüzey modifikasyonu gerekmektedir, aksi halde Van der Waals kuvvetleri nedeniyle KNT'yi matriste dağıtmak ve hizalamak mümkün olmamaktadır (Sun ve diğ., 2013; Sahoo ve diğ., 2010). Bu tip ilave işlemleri ortadan kaldırmak amacıyla KNT'nin grafen veya kil yüzeyleri üzerinde üretimi mümkündür. Ancak literatürde bu konuda çok az çalışma bulunmaktadır.

Simari ve diğ. (2016) tarafından dört aşamada kil-KNT hibrit malzemesi üretilmiştir. Bunlar; uygun bir kil substratı eldesi için metal değişim reaksiyonu, bu substrat üzerinde KNT büyütme, oksitlenmiş KNT yapmak için oksidasyon reaksiyonu ve 3-amino-1-propansülfonik asit kullanarak organo-fonksiyonalizasyon reaksiyonudur. Bu çalışmada, nafyon hibrit nanokompozitleri çözücü döküm (solvent castig) yöntemi ile üretilmiştir. Nafyon, kararlı teflon omurga yapısının asidik sülfonik gruplarla birleşimidir. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri üretmek amacıyla sonikasyon ile kil katkı maddesi doğrudan nafyon çözeltisi (su ve düşük alifatik alkollerin bir karışımı) içinde dispers edilmiştir. Böylelikle membranlarda mekanik, termal ve elektrik iletkenliği özelliklerinde iyileşmeler sağlanmıştır (Simari ve diğ., 2016).

Bir çalışmada, KBB yöntemiyle grafen katmanları üzerinde katalizör yükleyerek KNT büyütülmesi ile 3B KNT/grafen sandviç yapıları hazırlanmıştır. Bu çalışmada, grafene (46,7 mJ m^{-2}) ve grafite (54,8 mJ m^{-2}) kıyasla yüksek yüzey enerjisine (62,1 mJ m^{-2}) sahip olması ve grafene indirgeme kabiliyeti nedeniyle yaklaşık 1 nm kalınlıkta katmanları ayrılmış grafen oksit, KNT büyütmek için seçilmiştir. Elde edilen hibrit yapının yüzey alanı yaklaşık 612 m^2/g'dır. Bu değer yığın halinde kullanılan grafen ve karbon nanotüpün yüzey alanından yüksektir. Bu çalışmada üretilen karbon nanotüplü grafen hibrit yapı süperkapasitör elektrot üretiminde kullanılmıştır (Fan ve diğ., 2010).

Bildiğimiz kadarıyla, grafen levhalar üzerinde KNT üretiminde çeşitli girişimler bulunmaktadır. Bu hibrit yapılar termoset kompozitlerinde kullanılmaktadır ve çözelti fazında proses edilmektedir. In situ yani katman içine sokma yöntemine alternatif olarak hibrit bir şekilde birbirine entegre edilmiş grafen ve karbon nanotüplü yapı, dolgu malzemesi olarak bir çalışmada kullanılmıştır. Bu çalışmada, hiçbir yüzey modifikasyonu gerekmeksizin KBB yöntemiyle ticari olarak mevcut olan grafen tabakalarının üzerinde KNT büyütülerek KNT-grafen nanoplakaları hazırlanmıştır ve epoksi reçine içerisine ağırlıkça %0,5 oranında bu hibrit

yapı dağıtıldıktan sonra saf epoksi reçine ile kıyaslandığında çekme modülünde %40 ve çekme dayanımında %36 iyileşme sağlanmıştır (Li ve diğ., 2013).

Özetle, polimer yapısında hibrit katkı sistemlerinin kullanılması polimer kompozitlerine çoklu fonksiyonel özellik kazandırmaktadır. Tez kapsamında, farklı tip ve oranlarda nano malzemeler ve nano hibrit malzemeler kullanılarak hazırlanan polimerik nanokompozitlerin mekanik ve termal özellikleri iyileştirilmiştir**.**

2.3.2. Polimerik Nanokompozit Uygulamaları

Nanokompozitler, geleneksel kompozitlere kıyasla çok daha hafif olmasının yanında daha üstün mekanik, termal, yanmazlık ve elektriksel özellikler göstermektedir. Otomotivde, uzay ve havacılıkta, elektronik ve elektrik sektöründe, spor ve hobi malzemelerinde, gıda endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanlarına bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

Polimerik nanokompozitlerin otomotiv sektöründe ilk ticari örneğinin, Toyoto ve Ube işbirliği ile 1991 yılında kil ve PA6 nanokompozitlerin triger kayışının muhafaza kapağında kullanılması ile karşımıza çıktığı literatürde birçok makalede yer almaktadır (Bogue, 2011; Gao, 2004). Japon firması olan Unitika, PA6 malzemesini Mitsubishi'nin GDI motorlarının muhafaza parçasında kullanmıştır. Chevrolet Impalas termoplastik poliolefin nanokompozitleriyle motor kapağı geliştirmiştir. Daha sonra General Motors ve Basell firmaları 2001 yılında GMC Safari and Chevrolet Astro kamyonetleri için kil ve poliolefin nanokompozitleri kullanarak basamak parçası geliştirmiştir. Honda Acura ise kil ve polipropilen nanokompozitleri koltuğun sırtlığında kullanmıştır (Gao, 2004).

Modifiye edilmiş kil ile PA6 nanokompozitlerinin boyutsal kararlığı ve bariyer özelliklerinin iyi olması sebebiyle içecek şişelerinde ve yiyecek paketleme endüstrilerinde sıklıkla tercih edilmektedir. PET polimerinden üretilmiş nano malzeme içeren çok katmanlı polimerik filmlerin bariyer özellikleri sayesinde sıklıkla ambalaj sektöründe kullanılmaktadır (Bogue, 2011; Potts ve diğ., 2011).

Uzay uygulamalarında, parçanın -196^{o}C ile 125^{o}C aralığında sıcaklığa maruz kalması, yüksek dayanıklılık ve boyutsal kararlılık gerektirmesi gibi kritik faktörler söz konusudur. Yapılan bir çalışmada, kriyojenik depolama sistemleri için karbon elyaf ile güçlendirilmiş epoksi

kompozitlerde nano kil kullanılmıştır, böylelikle hem mekanik dayanım hem de termal genleşme özellikleri iyileştirilmiştir (Timmerman ve diğ., 2002).

KNT içeren nanokompozitler spor ve hobi, elektronik, otomotiv ve savunma endüstrilerinde artan bir kullanıma sahiptir. Kompozit malzemelerin elektrik iletkenliği özelliğinin arttırılmasında karbon siyahı yerine KNT'ler bu özelliğin kullanıldığı yakıt hatları, yakıt pompaları, filtre koruyucu kaplar ve yakıt sistemi konnektörlerindeki O-ringlerde alternatif malzeme olarak kullanılmaktadır. Ağırlıkça %5'ten daha az KNT ilavesi ile %10-15 arası karbon siyahı ilavesi birbirine yakın iletkenlik seviyeleri vermektedir. Başka bir otomotiv uygulaması olan elektrostatik boya püskürtme işleminde plastik gövde panellerinin iletken olması gerekmektedir. Böylelikle boya eşit şekilde yüzeye uygulanmaktadır ve aynı şekilde KNT'ler karbon siyahı veya pahalı astarlar için bir alternatif olarak kullanılmaktadır. Büyük deniz dizel motorları ve termik santraller üzerinde deniz suyuyla soğutulan ara soğutucular yer almaktadır, buradaki nano parçacık içeren polimerler, bakır alaşımlarına göre daha ucuz bir alternatif olmaktadır (Bogue, 2011). Grafen esaslı nanokompozitlerin de elektrik iletkenliğini arttırdığı bilinmektedir (Potts ve diğ., 2011).

Karbon elyaf ile güçlendirilmiş ve KNT içeren epoksi reçineli prepregler ticari olarak temin edilebilmektedir. Bu tip ürünler kompozit marketinde beyzbol sopası, bisiklet çerçeveleri ve motorlu tekne gövdelerinden askeri gemilere ve uçak bileşenlerine kadar çeşitli kullanım alanları bulmaktadır (Bogue, 2011).

2.4. POLİMERİK NANOKOMPOZİT MALZEME ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Çözeltide karıştırma (solution mixing), yerinde polimerizasyon (in suti polymerization) ve eriyik fazda karıştırma (melt mixing) yöntemleri polimerik nanokompozitlerin başlıca hazırlama tekniklerindendir (Byrne ve Gun'ko, 2010; Galpaya ve diğ., 2012; Moniruzzaman ve Winey, 2006).

Çözeltide karıştırma yöntemi, basit olması nedeniyle yaygın olarak kullanılan nanokompozit üretim yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde, ilk olarak polimer uygun bir çözücü veya çözücü karışımında çözülmektedir, ardından nanodolgu polimer çözeltisine eklenerek karıştırılmaktadır. En son adımda, çözücünün uzaklaştırılması ile nanokompozit malzeme elde edilmektedir (Sathyanarayana ve Hübner, 2013). Çözücü maliyeti, saflaştırma maliyetleri,

çözücünün sağlık ve çevreye zararları bu yöntemin en büyük dezavantajlarındandır ve ticari olarak fazla tercih edilmemesinin başlıca nedenlerindendir (Gao, 2004). Yüksek kayma gerilimi gerektirmeyen termoset esaslı nanokompozitlerin hazırlanmasında çok daha fazla tercih edilmektedir (Sathyanarayana ve Hübner, 2013).

Yerinde polimerizasyon yöntemi, polimer zincirinin büyümesi ile yerinde olarak nanodolgu malzemesinin dağılmasıdır. Bu yöntemde ilk olarak nano boyutlu malzeme, monomer veya monomer çözeltisi ile karıştırılmaktadır ve daha sonra polimerizasyon ısı, radyasyon veya başlatıcı etkisi ile başlayarak büyüyen polimer zincirleri arasında nanoparçacıkların dağılması sağlanmaktadır (Gao, 2004; Kim ve diğ., 2010).

Eriyik fazda kompaund hazırlama tekniği, basit olması ve uygulanabirliğinin yüksek olması nedeniyle termoplastik nanokompozitlerin endüstriyel ölçüde üretilmesine en uygun yöntem olarak kabul edilmektedir (Sathyanarayana ve Hübner, 2013). Bu yöntemde sıklıkla çeşitli tipte ekstrüzyon makineleri veya özel karıştırıcı sistemleri kullanılmaktadır. Kullanılan ekstrüderler genellikle tek vidalı veya çift vidalı ekstrüderlerdir. Bu teknikte polimer matrisinde dolgu maddelerini dağıtmak için yüksek sıcaklık ve kayma kuvveti uygulanmaktadır (Galpaya ve diğ., 2012). Yapılan bir çalışmada, polimerik nanokompozit malzemeleri, çift vidalı mikro ekstruder kullanılarak hazırlanmıştır (Chatterjee ve diğ., 2011). Ekstruder kullanılarak gerçekleştirilen eriyik fazda karıştırma işleminde en uygun nanodolgu dağılımını sağlamak için vida konfigürasyonu, vida hızı, proses süresi, proses sıcaklıkları, hammadde besleme tipi gibi tüm proses parametrelerinin optimize edilmesi önemlidir (Sathyanarayana ve Hübner, 2013). Tez çalışması kapsamında, nanokompozit yapılar termokinetik bir karıştırıcı ve çift vidalı ekstrüder kullanılarak eriyik fazda polimerik yapıya nanomalzemelerin dağıtılmasıyla hazırlanmıştır.

2.5. TERMOPLASTİK KOMPOZİTLER

Kompozit, iki veya daha fazla bileşen içeren ve bunların en iyi özelliklerini bir araya getirmek ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak amacıyla farklı fiziksel özelliklere sahip bu malzemelerin birleştirilmesiyle oluşan malzeme olarak tanımlanmaktadır (Seshan ve diğ., 1996; Vaidya, 2011b). Kompozit malzemeleri oluşturan bileşenler genellikle iki tip malzemeden oluşmaktadır. Bunlara matris ve takviye malzemesi adı verilmektedir (Mallick, 2008b). Genel olarak yüksek dayanımlı ve düşük yoğunluklu takviye malzemeleri taşıyıcı görev üstlenmektedir ve etrafında bulunan matris faz ise onu bir arada tutmaya ve desteklemeye

yardımcı olmaktadır (Callister ve Rethwisch, 2011). Kompozit malzemeler genel olarak polimer matrisli, seramik matrisli ve metal matrisli kompozitler olarak sınıflandırılmaktadır (Seshan ve diğ., 1996). Kompozit malzemeler havacılık, savunma sanayi ve otomotiv başta olmak üzere tüm endüstriyel alanlarda yapısal ve görsel malzeme olarak kullanılabilmektedir (Seshan ve diğ., 1996; Vaidya, 2011b).

Polimer matrisli kompozitler, termoset ve termoplastik olarak iki ana kategoriye ayrılmaktadır. Termoset kompozitler; epoksi, fenolik, doymamış poliester gibi sert ve çapraz bağlı polimer matris malzemeler kullanılarak üretilmektedir. Termoset reçineler, çapraz bağlı olduklarından sertleştikten yani kürlendikten sonra tekrar eski haline geri gelememektedir (Willer ve diğ., 2014). Termoplastik kompozitler, termoplastik reçine emdirilmiş takviye malzemelerinden oluşan yapılardır. Termoplastik reçinelerin yapısında ya çok az çapraz bağ bulunmaktadır ya da hiç çapraz bağlanma bulunmamaktadır ve bu sayede ısıtıldığında yumuşar/erir, soğutulduğunda ise katılaşır. Katılaşan termoplastik reçine tekrar ısı yardımıyla eski haline gelebilmektedir. Başka bir ifadeyle, bu işlem tekrar edilebilir özellikte olduğundan bu malzemeler geri dönüştürülebilir ve/veya yeniden kullanılabilir özelliktedir (Boria ve Scattina, 2018; Vaidya, 2011b). Hem termoset hem de termoplastik kompozitler elyaflar ile güçlendirilebilmektedir. Bu tip kompozitlere elyaf takviyeli polimer kompozitler (ETPK) adı verilmektedir. ETPK malzemelerde kullanılan elyaflar, sürekli veya kesikli olabilmektedir. Kullanılan elyaflar; cam, karbon, aramid, doğal elyaf veya bunların hibritlerinden oluşabilmektedir (Callister ve Rethwisch, 2011). ETPK üretiminde en çok tercih edilen elyaf tipi ise E-camıdır ve özellikle fiyat hassasiyeti yüksek olan sektörlerde ucuz olduğu için tercih edilmektedir (Mallick, 2008b).

Uzun yıllardır polimer kimyası ile ilgilenen araştırmacılar tarafından saf ve elyaf katkılı polimerlerin mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılmaktadır. Termoplastik kompozitlerde reçine yani polimer seçimi üretilecek parçanın teknik isterlerine bağlı olarak birçok faktöre bağlıdır. Bunlar mekanik, kimyasal, termal, elektriksel, ultraviyole ışınlarına dayanım gibi özellikler olabilmektedir. Ancak bu tarz özelliklerin çoğu saf polimerle karşılanmasına rağmen, mekanik özellikler bakımından katkısız polimerler yetersiz olabilmektedir. Bu tarz durumlarda sıklıkla elyaf takviyelerinden yararlanılmaktadır (Strong, 2008c).

Yüksek kırılma tokluğu (Chang ve Lees, 1988), yüksek servis sıcaklığı, daha kısa üretim süresi, soğuk depoya ihtiyaç duyulmaması ve yeniden işleme ve geri dönüşüm potansiyeli gibi avantajları nedeniyle kompozit parça üretiminde termoset malzemelerin yerine termoplastik malzemelerin kullanımında artan bir ilgi bulunmaktadır (Bunsell ve Renard, 2005; Hopmann ve diğ., 2013; Mitschang ve diğ., 2003). Karbon veya cam elyaf ile güçlendirilmiş termoplastik kompozitlerin matrisinde, polieterimid (PEI), polietereterketon (PEEK) ve polifenilen sülfit (PPS) gibi polimerler üstün mekanik özellikleri, ısıl stabilite ve düşük alevlenebilirlik özelliklerinden dolayı havacılık sektöründe sıklıkla kullanılmaktadır (Mitschang ve diğ., 2003), ancak bu matris sistemleri oldukça pahalıdır ve yüksek sıcaklık ve basınç altında proses edilmeleri çok zordur (Diaz ve Rubio, 2003; Mallick, 2008b; Shen ve diğ., 2009). Polipropilen (PP) ve poliamid (PA) gibi polimerler güçlendirici elyaf esaslı termoplastik kompozitlerde düşük maliyet, hafiflik ve düşük sıcaklık ve basınçlarda kolay proses edilmeleri nedeniyle çoğunlukla otomotiv, endüstri, spor ve hobi sektörlerinde kullanılmaktadır (Bunsell ve Renard, 2005; Mouhmid ve diğ., 2006). Poliamidler arasında PA6 ve PA6.6 en popüler olanlarıdır. Bu iki poliamid arasındaki temel farklar erime noktaları ve mekanik özellikleridir (Hadizadeh ve diğ., 2011). PA6.6 polimeri, kimyasallara karşı dayanımı iyi olan ve yüksek sertlik, tokluk ve dinamik yorulmaya karşı dayanıklı mühendislik termoplastik polimeridir (Bunsell ve Renard, 2005; Hadizadeh ve diğ., 2011, Mouhmid ve diğ., 2006). PA6.6, yalnızca amin gruplarına veya yalnızca asit gruplarına veya uçlarında bu ikisinin kombinasyonunu içeren bir zincir karışımı içermektedir (Rathi ve Dahiya, 2012). Bu çalışma kapsamında, bahsedilen avantajlarının yanında otomotiv sektöründe iç ve dış parçalarında kullanımının her geçen gün artması nedeniyle termoplastik prepreglerin matris sistemleri için PA6.6 seçilmiştir. Tablo 2.1'de PA6.6 polimerine ait bazı literatür değerleri verilmiştir.

Tablo 2.1: PA6.6 mekanik özellikleri (Bunsell ve Renard, 2005).

Yoğunluk (kg/m^3)	1140
Erime sıcaklığı (^oC)	264
Elastik modül (GPa)	1,5-2,5
Akma gerilmesi (MPa)	60-75
Proses sıcaklığı (^oC)	260-325

2.5.1. Süreksiz Elyaf ile Güçlendirilmiş Termoplastik Kompozitler

Kısa elyaflı termoplastik granüllerde, sıklıkla elyaf boyu 0,2-0,4 mm arasındayken, uzun elyaflı termoplastik granüller genellikle pultruzyon yöntemiyle üretilmektedir ve elyaf boyu sıklıkla 10-13 mm arasındadır (Phelps ve Tucker III, 2009). Uzun elyaflı polimerler, spagetti formunda üretilip, daha sonra kesilmektedir ve bu durum granülün uzunluğu kadar elyaf boyu olduğu anlamına gelmektedir. Bu tip güçlendirici elyaflar genellikle bazı spesifik özellikleri iyileştirmek için eklenmektedir (Strong, 2008c).

Yıllardır enjeksiyon kalıplama ile parça üretimi yapan firmalar kısa elyaf içeren termoplastik polimerler kullanmaktadırlar. Kısa elyafla güçlendirilmiş termoplastik kompozitlerin üretimi kolaydır ve ekonomiktir (Strong, 2008c). Genellikle kompozit parça üretmek için kullanılan üretim yöntemleri ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplamadır. Bu üretim yöntemleri özellikle kompleks parçaların üretimi için çok uygundur (Chang ve Lees, 1988). Ancak üretilecek parçanın mekanik isterlerini karşılamak için çok fazla elyaf kullanımı gerekmektedir ve bu durum parçanın ağır olmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan, kullanılan elyafın hacimsel fraksiyonun artmasına rağmen üretim sırasında elyafta kırılmaların meydana gelmesi ile elyaf boyları kısalmaktadır ve bu durum mekanik özelliklerin düşmesine neden olabilmektedir (Fu ve diğ., 2000). İlk olarak otomotiv sektörü darbe, kırılma ve diğer mekanik özellikleri arttırmak için uzun elyafla güçlendirilmiş kompozit yapılara yönelmeye başlamıştır (Karger-Kocsis ve Friedrich, 1988). Üretim sırasında uzun elyaflarda da kırılmalar meydana gelmektedir ancak halen kısa cam elyaflı olanlara göre mukavemet değerleri daha yüksektir (Strong, 2008c). Özellikle fiyatının daha uygun olması sebebiyle otomotiv sektöründe daha çok cam elyaf kullanılmaktadır (Mallick, 2008).

Sıklıkla cam elyaf içeriği %30 olan polimerler kullanılmasına rağmen, markette %40 ve %50 elyaf içeriğine sahip polimerler de bulunmaktadır. Tüm termoplastik reçinelere cam elyaf katılmasıyla çekme dayanımı ve eğme modülü artmaktadır. %30 cam elyaf ilavesiyle elyaflar reçineden daha fazla yük taşıma kapasitesine sahip oldukları için sıklıkla çekme dayanımı %120 ile %200 arasında, eğme modülü ise %200 ile %400 arasında arttırmaktadır. Bu varyasyonlara polimerin elyaf ile bağ yapma kabiliyeti ve polimerin kristal yapısıyla elyafın etkileşimi gibi birçok faktör neden olabilmektedir (Strong, 2008c).

Özetle, geleneksel termoplastik kompozitler kısa ve uzun elyaflarla güçlendirilmektedir (Mallick, 2008b). Ancak bu yapılar özellikle yapısal parçalarda performans ve ağırlık açısından beklentiyi karşılayamamaktadır. Bu sebeple, bu tarz yapısal parçalar sürekli elyafla güçlendirilmiş malzemelerden üretilmektedir.

2.5.2. Sürekli Elyaf ile Güçlendirilmiş Termoplastik Kompozitler

Sürekli elyaf ile güçlendirilmiş termoplastik kompozitlerde kullanılan elyaflar, cam, karbon, aramid, doğal elyaf veya bunların hibritlerinden oluşabilmektedir (Callister ve Rethwisch, 2011). Elyaflar, diğer boyutlara (genişlik ve yükseklik) kıyasla sadece bir uzun eksene (uzunluk) sahip olan malzemedir. Uzunluk ve diğer boyutlar arasındaki bu ilişki, çoğunlukla, elyafın uzunluğunun elyafın çapına oranı olan boy/en oranı (aspect ratio) olarak adlandırılan bir terim kullanılarak matematiksel olarak ifade edilmektedir. Özetle, elyaflar, yüksek boy/en oranlarına sahip malzemelerdir ve bu durum yüklerin uzun eksen boyunca elyaflarla aktarılabileceği anlamına gelmektedir (Strong, 2008a). Bu özelliğinden dolayı sürekli elyaflarla güçlendirilmiş kompozit yapılar daha çok yapısal parçalarda kullanılmaktadır (Holschuh ve diğ., 2011). Tablo 2.2'de farklı elyafların yoğunluk ve mekanik özelliklerinin kıyaslanması verilmiştir.

Tez çalışması kapsamında geliştirilen ürün, ara mamül olan termoplastik prepreg malzemesidir. Prepreg terimi, İngilizce'de preimpregnated yani ön emprenyeli teriminin kısaltılmış halidir (Lengsfeld ve diğ., 2016b). Termoplastik prepreg üretiminde kullanılan elyaflar sıklıkla tek yönlü (uni-directional) veya dokunmuş bez formundadır (Lengsfeld ve diğ., 2016b; Mallick, 2008b). Geliştirilen termoplastik prepreg malzeme, sürekli elyaf içeren dokuma bez ile güçlendirilmiştir. Dokuma terimi**,** çözgü ve atkı ipliklerinin kesişmesinden oluşan bir sistem olup temelde iki boyutlu dokumalar; bezayağı (plain), dimi (twill) ve saten (satin) olarak üç çeşittir (Lengsfeld ve diğ., 2016b). Diğer tüm dokuma türleri bunlarından bir veya birkaçının türevidir. Çalışmada kullanılan dimi dokuma kumaşının temel karakteristik özelliği çözgü yönünde şaşırtmalı bir dizi atlamadan oluşan çapraz hatlara sahip olmasıdır (Korkmaz ve diğ, 2016). Polimerik matris olarak seçilen PA6.6 özel bir pres sistemi kullanılarak ısı ve basınç altında güçlendirici elyafa emprenye edilerek termoplastik prepreg üretilmiştir.

Tablo 2.2: Bazı elyaf çeşitlerinin karşılaştırma tablosu (Strong, 2008a).

Elyaf tipi	Yoğunluk (kg/m^3)	Çekme dayanımı (MPa)	Çekme Modülü (GPa)
E-camı	2,5	3447	69
Karbon (standart modül)	1,8	4137	228
Karbon (orta modül)	1,8	5378	276
Karbon (ultra yüksek modül)	1,9	3447	441
Aramid (yüksek modül)	1,4	3999	131

2.6. TERMOPLASTİK PREPREG ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Termoplastik kompozitler, son zamanlarda üretim süreçlerinin hızlı ve çevre dostu olması nedeniyle özellikle yüksek hacimli üretim yapan endüstrilerde oldukça popülerdir. Termoplastik prepregler kurudur ve kolaylıkla istenilen ölçülerde kesilebilmektedir. Ayrıca, özel bir depolama şartı olmaması, geri dönüştürülebilir olması ve raf ömrünün sınırsız olmasından dolayı önümüzdeki dönemlerde daha fazla kullanılması beklenen bir malzemedir (Baumgartner ve diğ., 2016; El-Dessouky ve Lawrence, 2013).

Sürekli elyaflarla güçlendirilmiş termoplastik prepreglerin üretimi, kesikli veya sürekli üretime imkan sağlayan özel hidrolik pres sistemleriyle gerçekleştirilmektedir. Bu pres sistemlerinin en önemli özelliği özel ısıtma ve soğutma sistemlerinin olmasıdır. Sürekli yani seri üretimde kullanılan prese endüstride çift bantlı pres (double-belt press) adı verilmektedir (Baumgartner ve diğ., 2016). Bu yöntemlerde, polimerik matris ısı ve basınç altında güçlendirici elyafa emprenye edilmektedir. Uygulama sıcaklığı kullanılan reçine sisteminin yumuşama veya erime sıcaklığının üzerinde olup, soğutma sıcaklığı ise reçine sisteminin camsı geçiş sıcaklığının altındadır (Botelho ve diğ., 2003; Korkmaz ve diğ., 2016). Özellikle PA6.6 ve PEEK gibi yarı kristalin polimerlerin kullanıldığı kompozit malzemeleri üretirken soğutma hızının kristalinite üzerinde ciddi bir etkisi bulunmaktadır (Mallick, 2008a).

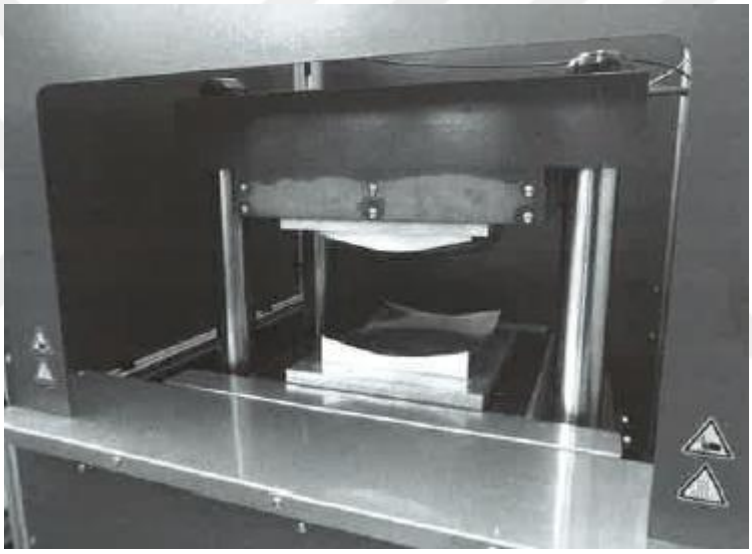
Termoplastik prepregler, ara mamül olup kompozit parça üretiminde kullanılmaktadır. Termoplastik prepreg üretiminde kullanılan reçine sistemleri genellikle toz, film veya granül formundadır (Botelho ve diğ., 2003; Korkmaz ve diğ., 2016; Mitschang ve diğ., 2003; Steward, 2011). Termoplastik prepreg üretiminde kullanılan toz reçine uygulamasında reçinenin dağılımında homojenizasyon problemi, kullanılan hammadde miktarını ayarlama zorluğu ve üretim esnasında oluşan atığın fazla olması gibi durumlar meydana gelmektedir (Korkmaz ve diğ., 2016). Özetle, toz uygulaması ile reçine, güçlendirici elyafların içerisine homojen olarak nüfuz edememektedir (Mitschang ve diğ., 2003). Bu sebeple standart özellikte ve fiyat olarak rekabetçi ürün üretilemediğinden üreticiler bu yöntemi seri üretime uygun bulmamaktadır (Korkmaz ve diğ., 2016). Termoplastik prepreg üretiminde, seri üretime uygun standart özellikte parçaların üretilebildiği üretim yöntemi reçinenin film şeklinde uygulanmasıdır. Reçine, sabit kalınlıkta ve film formunda uygulandığı için güçlendirici elyaf ve reçine hacimsel oranı sabit tutulabilmektedir. Yapılan bir çalışmada, 200 mikron kalınlığında filmin yani reçine sisteminin pres kullanılarak güçlendirici elyafların içerisine emprenye edilmesiyle poliamid esaslı termoplastik prepregler başarıyla üretilmiştir (Botelho ve diğ., 2003). Film ve toz formunda prepreg üretimi düşük ve orta ölçekli üretim adetleri için çok daha uygundur. Yüksek adetlerde prepreg üretimde ise daha çok direkt kaplama tekniği tercih edilmektedir (Mitschang ve diğ., 2003). Direkt kalıplama tekniğinde, reçine granül halinde ekstruder makinesine beslenerek eritilmektedir ve ardından erimiş polimerin güçlendirici elyafa emprenye edilmesi sağlanmaktadır. Kapalı bir sistemde gerçekleştiği için polimerin oksidasyonunu önlemede en aktif yöntemdir (Al-Zubaidy ve diğ., 2000; Baumgartner ve diğ., 2016). Bu yöntem daha çok tek yönlü termoplastik prepreg bant (prepreg tape) üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca üretim makinesinin kompleks olması ve ekstruder fiyatı sebebiyle bu yöntemin ilk yatırım maliyeti oldukça yüksektir (Mitschang ve diğ., 2003).

2.7. TERMOPLASTİK KOMPOZİT ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Otomotiv ve ticari araç sektöründe düşük yoğunluklu malzemelere olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Parça üreticileri tekrarlanabilir özellikte parçaları seri üretime uygun yöntemlerle yüksek kalitede üretmek zorundadırlar. Bu sebeple, kullanılan üretim yönteminin işçilik maliyetleri, üretim maliyetleri açısından hem düşük hem de yüksek hacimli üretimler için uygun olması beklenmektedir (Botelho ve diğ., 2003). Sürekli elyafla güçlendirilmiş termoplastik kompozitler, özellikle otomotiv sektörü için bahsedilen tüm gereklilikleri

sağlamaktadır. Koltuk çerçevesi, fren pedalı, hava yastığı gövdesi ve alt gövde koruma bileşenleri gibi mükemmel yük direncine ihtiyaç duyan otomotiv endüstrisindeki yapısal, dış ve iç bileşenler için termoplastik prepreg sistemlerinin kullanılması açısından büyük fırsatlar bulunmaktadır (Baumgartner ve diğ., 2016).

Sürekli elyaf ile güçlendirilmiş termoplastik kompozit parçaların üretiminde kullanılan en geleneksel yöntem, basınçla kalıplamadır ve ısı ile basıncın aynı zamanda uygulanmasıyla polimer matrisinin güçlendirici elyafla emprenye edildiği bir sistemdir. Şekil 2.9'da basınçla kalıplama yönteminde kullanılan hidrolik bir presin fotoğrafı bulunmaktadır. Ancak bu yöntem karmaşık geometrili parçalar üretmek için uygun değildir (Valverde ve diğ., 2018).



Şekil 2.9: Basınçla kalıplama prosesinde kullanılan bir pres örneği (Lengsfeld ve diğ., 2016a).

Son yıllarda otomotiv sektöründe, özellikle karmaşık geometrili ve yapısal parçalar için hibrit kalıplama (overmolding) teknolojisi oldukça popüler olmuştur. Bir dakikanın altında üretime imkân veren bu teknoloji sayesinde otomotiv endüstrisi üretim hızlarına ulaşılabilmektedir. Hibrit kalıplama prosesi ısıl şekillendirme (thermoforming) ve enjeksiyon kalıplamanın kombinasyonudur (Valverde ve diğ., 2018). Sürekli elyafla güçlendirilmiş prepregler ihtiyaç olan yerde bölgesel olarak kullanılarak hem gerekli mukavemet değerleri sağlanmaktadır hem de parça hafif olmaktadır. Bu durum, hem üretim maliyetlerinin hem de üretim sürelerinin düşmesini sağlamaktadır.

Bu üretim yönteminin ilk adımında, önceden kesilmiş termoplastik prepreg robot kolu ile alınır. Ardından, ikinci adımda matris sistemine ön ısıtma işlemi kızılötesi ısıtıcılarla

gerçekleştirilmektedir. Üçüncü adımda, yumuşamış termoplastik prepreg dikey kalıp içerisine alınmaktadır. Dördüncü aşamada, termoplastik prepregin kalıbın şeklini alması gerçekleştirilir, bu ısıl şekillendirme (thermoforming) işlemidir. Karmaşık parçaların feder (rib) kısımları ise enjeksiyon kalıplama aşası olan beşinci adımda termoplastik reçineyle doldurulmaktadır. Son adımda ise sistem soğutularak parça kalıptan alınmaktadır. Çevrim süreleri, enjeksiyon kalıplama için tipik değerlere benzerdir (yaklaşık 60 saniye) ve çoğunlukla kalıptaki soğutma süresi ile belirlenir. Tez kapsamında, hem pres hem de hibrit kalıplama proseslerine uygun termoplastik prepreg sistemleri geliştirilmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

Tez çalışmasında kapsamında kullanılan kimyasalların ve bunları sağlayan firmaların isimleri aşağıda verilmiştir.

PA6.6: Zytel E51HSB NC010, Dupont, ABD.

TEGO (25 tabakalı ve %2 atomik oksijen içeren - XPS analizinden elde edilen veri): NANOGRAFEN Şirketi, Türkiye.

Atık lastik karbonundan üretilen grafen nanoplakaları (XPS analizinden elde edilen veri: %0,5 atomik Fe ve %9,1 atomik oksijen içeren - GNP): NANOGRAFEN Şirketi, Türkiye.

Grafit pulu (+100 meş boyutu): Sigma-Aldrich, ABD.

N,N-Dimetilformamid (%99 DMF): Sigma-Aldrich, ABD.

Demir (III) klorür hekzahidrat (%99 $FeCl_3.6H_2O$): Sigma-Aldrich, ABD.

Sülfirik asit (%95-97 H_2SO_4): Sigma-Aldrich, Almanya.

Potasyum permanganat ($KMnO_4$): Merck, Almanya.

Fosforik asit çözeltisi (ağırlıkça %85 suda H_3PO_4): Sigma-Aldrich, ABD.

Hidrojen peroksit (%30 H_2O_2): Sigma-Aldrich, Almanya.

Hidroklorik asit: (%30-32 HCl): Tekkim, Türkiye.

Etil alkol (%99,9): ISOLAB Chemicals, Almanya.

Dietil eter (≥99,5): Sigma-Aldrich, Almanya.

Kimyasal buhar biriktirme işleminde kullanılan gazlar: Helyum (He), hidrojen (H_2) ve etilen.

PA6.6 esaslı termoplastik film numuneleri: Kordsa Teknik Tekstil A.Ş.

PA6.6 uyumlu 600 g/m^2 cam dimi dokuma bez: Chomarat, Fransa.

3.2. CİHAZLAR

Tez çalışması kapsamında kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir.

Termokinetik mikser: Gelimat.

Ultrasonik prob sonikatör: Hielscher Ultrasonics UP200Ht.

Santrifüj cihazı: Thermo Fisher Scientific Heraeus Multifuge X3.

Kimyasal buhar biriktirme işleminde kullanılan düzenek: Protherm Horizontal Furnaces.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): Leo Supra 35VP Field Emission Scanning Electron Microscope.

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM): JEOL2100 Lab6 High Resolution Transmission Electron Microscope.

X-Işını Kırınım (XRD) Cihazı: Bruker D2 PHASER Desktop.

Raman Spektroskopisi: Renishaw inVia Reflex Raman Microscopy System.

X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS): Thermo Scientific K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer System.

Fourier Transform Infrared Spectroskopisi (FTIR): Thermo Scientific.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC): Mettler Toledo DSC 3+ 700.

Termomekanik Analiz (TMA): Mettler Toledo TMA/SDTA 1^{+}.

Mekanik test cihazı: Instron 5982 Static Test Machine.

Charpy darbe test cihazı: Ceast Resil Impactor.

Isı altında eğilme sıcaklığı (HDT) ölçüm cihazı: Ceast HDT 3 VICAT 6911.

Reometre: Anton Paar MCR 702 TwinDrive.

Dinamik Mekanik Analiz (DMA): Mettler Toledo DMA1.

3.3. YÖNTEMLER

3.3.1. Grafen Oksit Sentezi

Tez kapsamında, Hummers metodunun yerine geliştirilmiş Hummers metoduyla $NaNO_3$ kullanılmadan, $KMnO_4$ miktarını arttırarak ve karışıma H_3PO_4 ekleyerek grafitten grafen oksit (GO) sentezlenmiştir (Marcano ve diğ., 2010; Marcano ve diğ., 2018). Bu yöntem sayesinde, oksidasyon prosesi geliştirilmiş ve geleneksel GO ile karşılaştırıldığında daha iyi hidrofilik özelliğe sahip GO elde edilmiştir.

3 gr grafit pulu, uygun bir cam kabın içerisine konulmuştur. Ardından H_2SO_4/H_3PO_4 (360:40 ml) karışımının içerisine dağıtılmıştır. Buz banyosu içerisinde bekletilen asit karışımına 18 gr $KMnO_4$ çok yavaş olacak şekilde eklenmiştir ve manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon daha sonra 50°C'ye ısıtılıp, 24 saat geri soğutucu altında karıştırılmıştır. 24 saat sonunda reaksiyon oda sıcaklığına soğutulmuştur. Plastik bir beherin içine buz (≈600 ml) konulur ve yavaş yavaş %30'luk H_2O_2 (3 ml) buzun içine homojen bir biçimde eklenir. H_2O_2 ilave edilmesinin sebebi, reaksiyona girmemiş olan $KMnO_4$'leri ayırmaktır. Ardından reaksiyon ürünü, bu karışımın içine karıştırılarak ilave edilmektedir ve 30 dakika boyunca 10000 rpm santrifüj cihazında işlem sonrasında reaksiyon ürünü elde edilmektedir. En son olarak yıkama işlemi gerçekleştirilir. Yıkama işlemi sırasıyla 200 ml destile su içinde (2 kez), 200 ml %32'lik HCl içinde (2 kez), 200 ml etanol içinde (2 kez) yıkanmaktadır ve her adımda karışıma 30 dakika boyunca 10000 rpm santrifüj işlemi uygulanmaktadır. En son adımda, yıkama işleminde elde edilen malzeme 200 ml eter ile koagülasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Daha sonra ürün 50ºC'de vakum altında 3 gün kurumaya bırakılmaktadır.



Şekil 3.1: Geliştirilmiş Hummers metoduyla üretilen GO'nun yıkama işleminden sonraki görüntüsü.

3.3.2. Demir Empregnasyonu

3.3.2.1. GO-Fe Hibritlerinin Hazırlanması

0,5 g GO, 100 ml destile su içerisine eklenmiştir ve 30 dakika ultrasonik prob sonikatör ile dispers edilmiştir. Daha sonra 0,5 M $FeCl_3.6H_2O$ çözeltisi 20 ml kadar bu karışıma yavaş yavaş eklenmiştir ve 80^oC'de 4,5 saat 600 rpm değerinde karıştırılmıştır. Daha sonra 30 dakika 10000 rpm değerinde santrifüj cihazı kullanılarak reaksiyon karışımına çöktürme yapılmaktadır. Ardından yıkama işlemi yine santirifüj cihazında yapılmaktadır. Yıkama işlemi 4 kere destile su ile gerçekleştirilmiştir. Her bir adım 30 dakika 10000 rpm de gerçekleştirilmiştir. Ürün, 70^oC'lik vakum etüvünde bir gün kurutularak GO-Fe hibritleri elde edilmiştir.

3.3.2.2. TEGO-Fe Hibritlerinin Hazırlanması

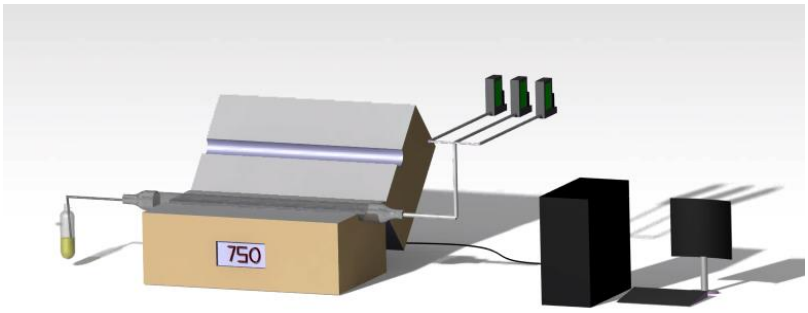
0,5 g TEGO, 100 ml DMF içerisine eklenmiştir ve 30 dakika ultrasonik prob sonikatör ile dispers edilmiştir. Daha sonra 0,5 M $FeCl_3.6H_2O$ çözeltisi 20 ml kadar bu karışıma yavaş yavaş eklenmiştir ve 105^oC'de 4,5 saat 600 rpm değerinde karıştırılmıştır. Daha sonra çöktürme işlemi vakum filtrasyon yöntemi kullanılarak yapılmaktadır. Ardından yıkama işlemi malzeme kaybının daha az olması için yine vakum filtrasyon ile yapılmaktadır. Yıkama işlemi ilk olarak DMF çözücüsünde gerçekleştirildikten sonra tamamen temizlenene kadar destile su ile yapılmıştır. Ürün, 70^oC'lik vakum etüvünde bir gün kurutularak TEGO-Fe hibritleri elde edilmiştir.



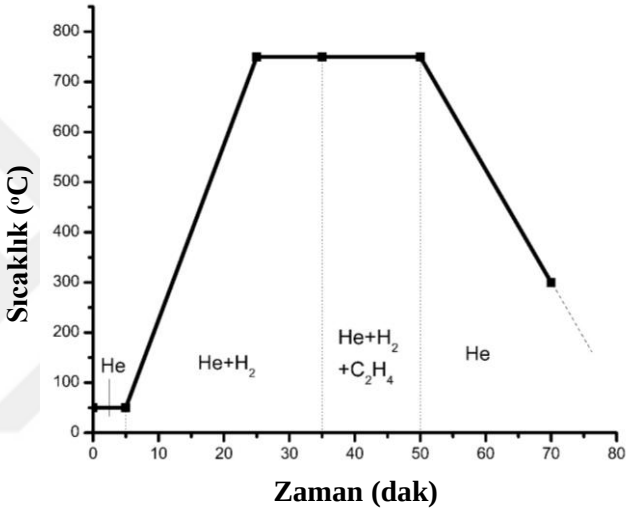
Şekil 3.2: GO-Fe ve TEGO-Fe hibritlerinin üretim aşamasından bir fotoğraf.

3.3.3. Karbon Nanofiber Büyütme Prosesi

Kimyasal buhar biriktirme (KBB) yöntemi kullanılarak karbon nanofiber (KNF) büyütme işlemi dört aşamada gerçekleştirilmiştir. Bunlar sırasıyla, stabilizasyon, tavlama, büyütme ve soğutma işlemleridir. İlk olarak, grafen yüzeylerine gazların etkin bir şekilde geçişini sağlamak için grafen tozları (yaklaşık 3 g) kuvartz cam plakasında mümkün olduğunca yayılarak fırın içine yerleştirilmiştir. Ardından KBB işleminin ilk adımı olarak, stabilizasyon aşamasında numunenin oksidasyona karşı korunması için ortamdan oksijeni çıkarmak amacıyla sistem 50^{o}C sıcaklığında 5 dakika boyunca 2500 sccm akış hızında helyum (He) ile temizlenir. Daha sonra sistem, helyum-hidrojen (He-H_2) karışımı (1700:450 sccm) ile fırının sıcaklığı 35˚C/dak hızla 750˚C'ye kadar çıkartılır. 750˚C'de sıcaklık ve gaz akış hızı sabit olacak şekilde 10 dakika boyunca He-H_2 karışımı (1700:450 sccm) sisteme gönderilir. Bu basamaktaki hidrojenin amacı, demir bileşenlerini demir haline indirgemek ve büyüme adımı için kimyasal olarak etkinleştirmektir. KNF büyüme basamağında, etilen (C_2H_4) gazı, He- H_2 karışımına 750 ˚C'de 15 dakika süreyle beslenir. He, H_2 ve etilen akış hızları bu basamakta sırasıyla 1000, 450 ve 200 sccm olarak kullanılmıştır. Son aşamada, sistem sabit He akışı altında oda sıcaklığına kadar soğutulur. Şekil 3.3'te KBB prosesinin şematik ve Şekil 3.4'te ise grafiksel gösterimleri verilmiştir.



Şekil 3.3: KBB prosesi şematik gösterimi.



Şekil 3.4: KBB prosesi üretim aşamalarının grafiksel gösterimi.

3.3.4. Nano Katkılar ile Güçlendirilmiş PA6.6 Kompozitlerinin Hazırlanması

Saf PA6.6 polimeri, nano parçacık karıştırma işleminden önce 5 saat boyunca 80°C'deki fırında kurutulmuştur. Gelimat marka termokinetik karıştırıcı yardımıyla PA6.6 polimeri ile nano katkılar 4700 rpm hızda ve 300°C sıcaklık şartlarında eriyik halde karıştırılarak nanokompozitler hazırlanmıştır. Daha sonra, mekanik bir kırıcı kullanılarak polimer granülleri hazırlanmıştır.

3.3.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi

Nanomalzemelerin morfolojik yapıları SEM analizi ile aydınlatılmıştır. Analizler, Leo Supra 35VP Field Emission Scanning Electron Microscope cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri alınmadan önce yüzeydeki iletimin düzgün bir biçimde sağlanması amacıyla

örneklerin yüzeyi 60 saniye süreyle Au-Pd ile kaplanmış ve ardından SEM ile fotoğrafları çekilmiştir.

Tez kapsamında kullanılan nanodolgularla hazırlanan PA6.6 nanokompozitlerinin kesit analizi, dondurulmuş kırılma yüzeylerinin SEM fotoğrafları çekilerek aydınlatılmıştır. Nanokompozit numune 5 dakika boyunca, sıvı azot ile yarısına kadar doldurulmuş Isotherm marka silindirik termos içinde tutulmuştur. Ardından numune kırılmıştır ve bu kırılma yüzeyinin morfolojik yapısı incelenmiştir.

3.3.6. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

JEOL2100 Lab6 High Resolution Transmission Electron Microscope (TEM) cihazı ile nano katkıların ve nanokompozitlerin TEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

TEM ile yapılan ara kesit analizlerinde, ince kesitler (75 nm), yaklaşık -70°C'de bir Ultra-Sonic elmas bıçağı (Diatome, Biel, İsviçre) ile donatılmış bir Cryo-Ultramicrotome (Leica EM UC6/FC6, Leica Microsystems, Viyana, Avusturya) ile hazırlanmıştır ve 100 meşli bir Cu/Pd gridine (Plano GmbH, Wetzlar, Almanya) aktarılmıştır.

3.3.7. X-Işını Fotoelektron Spektrometre (XPS) Analizi

Grafen esaslı malzemelerin kantitatif elemental analizi Thermo Scientific K-Alpha X-ışını Fotoelektron Spektrometre (XPS) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Başka bir ifadeyle, nano katkıların karbon ve oksijen miktarlarını ve yüzey kimyasını anlamak için XPS analizi kullanılmıştır. Bu sistemde odaklanmış bir monokromatik Al Kα X-ışınları kaynağı ve küresel bir sektör analizörü kullanılmıştır.

3.3.8. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

X-ışını kırınım ölçümleri Bruker AXS Advance toz difraktometre cihazı ile CuKα radyasyon kaynağı kullanılarak ölçülmüştür. 5-90 derece arasında tarama yapılmıştır. Her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması ile bu kırınım profillerini tanımlama esasına dayanmaktadır. Bu yöntem sayesinde, geliştirilen nano katkıların yapısal farkları detaylı bir biçimde incelenmiştir.

3.3.9. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, numunelerin yüzey özelliklerini tanımlamak için oda sıcaklığında 100-3500 cm^{-1} aralığında 532 nm lazer dalga boyuna sahip bir Renishaw inVia Reflex Raman Mikroskopi Sistemi kullanılarak yapılmıştır.

3.3.10. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Nanokompozit yapısındaki polimer zincirlerinin konformasyonunun oluşumunu incelemek ve fonksiyonel grupların tespiti için Thermo Scientific marka Fourier Transform Infrared Spectroskopisi kullanılmıştır.

3.3.11. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

DSC, maddelerin karakteristik özelliklerini zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçen bir analizdir (Campbell ve White, 1991). Bu yöntemle, PA6.6 kompaundlarının erime sıcaklığı ve kristalinite derecesi ölçülmüştür. Ölçümler, 0 ile 300^{o}C arasında cihazın ısıtma hızı 10^{o}C/dak olarak sabit tutularak inert atmosfer altında gerçekleştirilmiştir. Analizler, Mettler Toledo DSC 3+ 700 markalı cihaz ile yapılmıştır. 1.çevrim sırasında 25°C'den 300°C'ye 10^{o}C/dak hızla azot altında çıkılır. 2.çevrimde 300°C'de 5 dakika azot altında beklenir. 3.çevrimde 300°C'den 0°C'ye 10^{o}C/dak hızla azot altında inilir. 4.çevrimde 0°C'de 5 dakika azot altında beklenir. 5.çevrimde yani son aşamada ise 0°C'den 300°C'ye 10^{o}C/dak hızla azot altında çıkılır. DSC yorumlamaları 5.çevrim dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir.

Buna ek olarak, DSC analizinden elde edilen sonuçları kullanarak yapıların kristalinite değişimlerini incelemek mümkündür. Kristalinite yüzdesi, aşağıda verilen (3.1) numaralı denklem kullanılarak belirlenmektedir. Bu denklemde, saf kristalin polimer entalpisi $\Delta Hm^{100\%}$ (J/g), erime entalpisi ΔH_m (J/g) ve hesaplanan kristalinite derecesi X_c ile ifade edilmektedir. Saf kristalin PA6.6 polimeri için $\Delta Hm^{100\%}$ referans değeri 188,4 J/g olarak alınmıştır (Lim ve diğ., 1998).

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^{100\%}) \times 100\% \quad (3.1)$$

3.3.12. Termomekanik Analiz (TMA)

TMA analizlerinde, yumuşama ve camsı geçiş sıcaklığı (Tg) Mettler Toledo TMA/SDTA 1^{+} marka cihaz ile elde edilmiştir. Numuneler ilk olarak 10 °C'de 0.02 N yük altında 5 dakika

bekletildikten sonra, aynı yük ve statik hava altında sıcaklık 300 °C'ye 10 K/dak ısıtma hızında çıkarılarak istenen veriler elde edilmiştir.

3.3.13. Isı Altında Eğilme Sıcaklığı (HDT) Ölçümü

Isı altında eğilme sıcaklığı (HDT), test edilen plastik çubuğun ortasına belirli bir kuvvetle bastırılan ve belirli bir çapa sahip bir metal silindirin, sürekli olarak ısıtılan bir sıvı banyosu (silikon yağ) içerisindeyken plastik çubuğu belirli bir miktar eğdiği sıcaklıktır. HDT ölçümü, ISO 75-1 ve ISO 75-2 standartlarına uygun olarak Ceast HDT 3 VICAT 6911 marka cihazla gerçekleştirilmiştir. Numuneler boy, en ve kalınlık olarak sırasıyla 80±2 mm x 10±0,2 mm x 4±0,2 mm boyutlarında hazırlanmıştır. Eğilme gerilmesi, HDT A yönteminde 1,8 MPa büyüklüğünde gerilme uygulayacak metal ağırlıklarla sağlanmaktadır. Isıtma hızı 120^{o}C/sa olup, test başlangıç sıcaklığı 27^{o}C'nin altındadır. Test başladığında silindir, yağın ısınması sayesinde plastiğin yumuşaması ve uygulanan kuvvetin etkisiyle plastiği eğmeye başlamaktadır. Cihaza set edilen 0,34 mm eğilme değerinin ulaşıldığı sıcaklık, HDT sıcaklığıdır. Her bir ölçüm en az iki kez tekrarlanmıştır. PA6.6 gibi yarı kristalin polimerlerde sonuçlar 5^{o}C'nin üzerindeyse en az 2 numuneyle tekrar testleri gerçekleştirilmektedir. Şekil 3.5'te ölçüm cihazı görülmektedir.



(a) (b)

Şekil 3.5: HDT ölçüm cihazı.

3.3.14. Vicat Yumuşama Sıcaklığı (VYS) Ölçümü

Vicat yumuşama sıcaklığı (VYS), test edilen plastik yüzeye belirli bir kuvvetle bastırılan ve belirli bir yüzey alanına sahip sivri bir yüzeyin, sürekli olarak ısıtılan bir sıvı banyosu (silikon

yağı) içerisindeyken plastik yüzeyine 1 mm battığı sıcaklıktır. Ölçümler, ISO 306 standardına uygun olarak Ceast HDT 3 VICAT 6911 marka cihazla gerçekleştirilmiştir. İlgili standardın Metot B50 şartlarına uygun olarak yağın ısınma hızı, PA6.6 numuneleri için 50ºC/sa olarak ayarlanmıştır.

Test başlangıcında 1±0,015 mm^2 standart alana, 3 mm standart uzunluğa sahip dairesel kesitli sivri bir uç, yağa batırılan numune üzerine bastırılmaktadır. Bastırma kuvveti, kullanılan metoda uygun olarak 50±1 N ağırlığındaki metal ağırlıklarla sağlanmaktadır. Test başladığında iğne, yağın ısınması sayesinde plastiğin yumuşaması ve uygulanan kuvvetin de etkisiyle plastiğe batmaya başlar. Batma miktarının 1 mm olduğu sıcaklık, seçilen kuvvetteki Vicat yumuşama sıcaklığıdır. Her bir ölçüm en az üç kez tekrarlanmıştır. Şekil 3.6'da ölçüm cihazı görülmektedir.



(a) (b)

Şekil 3.6: VYS ölçüm cihazı.

3.3.15. Mekanik Analizler

Nano katkılar ile üretilmiş PA6.6 esaslı numunelerin mekanik analizleri, Instron 5982 Static marka test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çekme ve 3 nokta eğme testlerinde 5kN yük hücresi kullanılmıştır. Nanodolgu katkısız PA6.6 numunesi referans alınarak tez kapsamında geliştirilen kompaundların mekanik değerlerindeki iyileşme değerleri incelenmiştir. Laboratuvar tipi enjeksiyon makinesinde, çekme analizleri için ISO 527-2 standardına (numune boyutları: 75x5x2 mm) ve 3 nokta eğme analizleri için ASTM D790 standardına (numune boyutları: 80x10x4 mm) uygun kalıplar kullanılarak kupon numuneleri hazırlanmıştır. Enjeksiyon aşamasında, kalıp sıcaklığı 50ºC ve enjeksiyonlama sıcaklığı 280ºC'de 15 bar

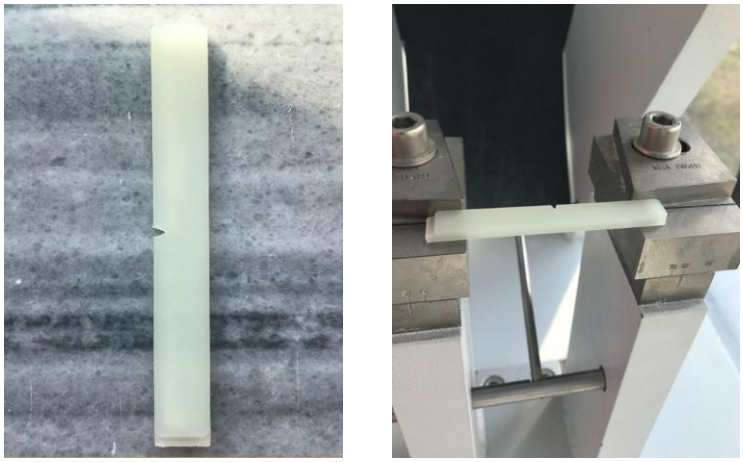
basınç altında gerçekleşmiştir. Mekanik analizler yapılmadan önce numuneler, oda sıcaklığında %50±10 bağıl nem değerinde 48 saat şartlandırılmıştır.

Termoplastik prepreglerin çekme analizleri için ISO 527-4 standardı (numune boyutları: 250x25x2 mm) ve 3 nokta eğme analizleri için ASTM D790 standardı (numune boyutları: 50,8x12,7x2 mm) kullanılmıştır. Tüm sonuçların ortalaması alınırken %10 standart sapmanın altında olan en az 5 adet test numunesinin değerleri kullanılmıştır

3.3.16. Charpy Darbe Testi

Charpy darbe testleri, ISO 179-1 standardına uygun olarak Ceast Resil Impactor marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dikdörtgen biçimindeki numuneler, 80 mm x 10 mm x 4 mm tercih edilen boyutlarda enjeksiyon cihazı kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi, teste başlamadan önce 10 mm numune genişliği 8 mm değerine düşürmek için numunenin tek tarafına 2 mm derinliğinde ve 45° açılı Tip A çentik (yarıçap: 0,25 mm) açılmaktadır. Numune, çentiği kendisine çarpacak olan sarkaç koluna (darbe enerjisi: 1 J) ters olarak, yatay yönlü destek kullanılarak 62 mm aralık uzunluğuna ortalanacak şekilde yerleştirilmiştir. Üst tarafta hareketsiz bekletilen sarkaç kolu serbest bırakılarak (çarpma hızı: 3,46 m/sn) sonuç J cinsinden okunmaktadır. Daha sonra bu değer, numunenin çentikli kesit alanına bölünerek kJ/m^2 cinsinden en az 5 numunenin ortalaması alınarak özgül darbe dayanımı değeri elde edilerek raporlanmıştır. Charpy darbe dayanımı hesaplamasında (3.2) numaralı denklem kullanılmıştır. $_{ac}N$ çentikli numunelerin Charpy darbe dayanımını (kJ/m^2), E_c kırılan numune tarafından absorblanan enerjiyi (J), h numunenin et kalınlığı (mm) ve b_N ise numunenin çentik açıldıktan sonraki genişliğini (mm) ifade etmektedir.

$$acN = (Ec/(h.bN)) \times 1000 \quad (3.2)$$



(a) (b)

Şekil 3.7: Charpy darbe testi yapılan (a) numune ve (b) numunenin cihaza yerleştirilmiş görüntüsü.

3.3.17. Brunauer–Emmett–Teller (BET) Analizi

Numunelerin yüzey alanları, Brunauer-Emmett-Teller (BET) Micromeritics 3 Flex cihazı kullanılarak ve 77 K sıcaklığındaki azot adsorpsiyon izotermlerinin ölçümleri esas alınarak belirlenmiştir. Spesifik yüzey alanları, 0,05-0,35 P/P0 aralığında BET yöntemi ile değerlendirilmiştir. Tüm numunelerde 150°C'de 24 saat boyunca gaz çıkarılmıştır.

3.3.18. Prepreg Üretiminde Kullanılan Filmlerin Mekanik Analizi

Kordsa Teknik Tekstil A.Ş. (Kordsa) tarafından temin edilen saf PA6.6 ve nanodolgular ile üretilmiş PA6.6 esaslı filmlerin mekanik özellikleri ASTM D1708–18 standardına uygun olarak Instron 5982 Static marka test cihazı kullanılarak yapılmıştır. Mikro-çekme köpek kemiği test numunelerinin toplam uzunluğu 38 mm, toplam genişliği 15 mm, dar kesit genişliği 5 mm ve çeneler arası mesafesi 22 mm'dir. Her numunenin ortalama sonucu en az beş tekrar yapılarak rapor edilmiştir. Test hızı 1mm/dak olarak ayarlanmış ve testler bu hız ile tamamlanmıştır.

3.3.19. Prepreg Üretiminde Kullanılan Filmlerin Dinamik Mekanik Analizi (DMA)

Dinamik Mekanik Analiz (DMA), polimer esaslı malzemelerin rijitliklerini ve sönümleme özelliklerini ölçerek sıcaklık bağımlılıklarını ve viskoelastik davranışlarını incelemek için kullanılan etkili bir yöntemdir. Bu yöntemde, malzemeye periyodik gerilme yani stres uygulanarak tepkisi izlenmektedir. Saklama modülü (E'), faz içindeki elastik numune yanıtı olup, azalma modülü (E") ise faz dışındaki viskoz numune yanıtıdır. Bu iki modül değerinin toplamı "kompleks modül" olarak adlandırılmaktadır. Bu iki değerin oranı ise "mekanik kayıp

faktörü (tan δ)" olarak tanımlanan polimerik numunenin sönümleme (damping) davranışını gösteren bir parametredir. Camsı geçiş sıcaklığı (Tg), kompozit malzemelerin maksimum servis sıcaklığını gösteren önemli bir parametre olduğu için tan δ ile sıcaklık grafiğinden elde edilen Tg değeri çok kritiktir (Navarro-Pardo ve diğ., 2013; Zanjani ve diğ., 2018).

DMA analizleri tek eksende tansiyon modunda gerçekleştirilmiş olup, numunelerin boyu, genişliği ve kalınlığı sırasıyla 10, 5 ve 0,1 mm'dir. Analizler -20^{o}C ile 180^{o}C aralığında 3^{o}C/dak ısıtma hızında (yer değiştirme: 10 μm; statik kuvvet: 0,3 N) gerçekleştirilmiştir. Frekans taramasında kullanılan frekanslar sırasıyla 1, 2, 5, 10 ve 20 Hz'dir.

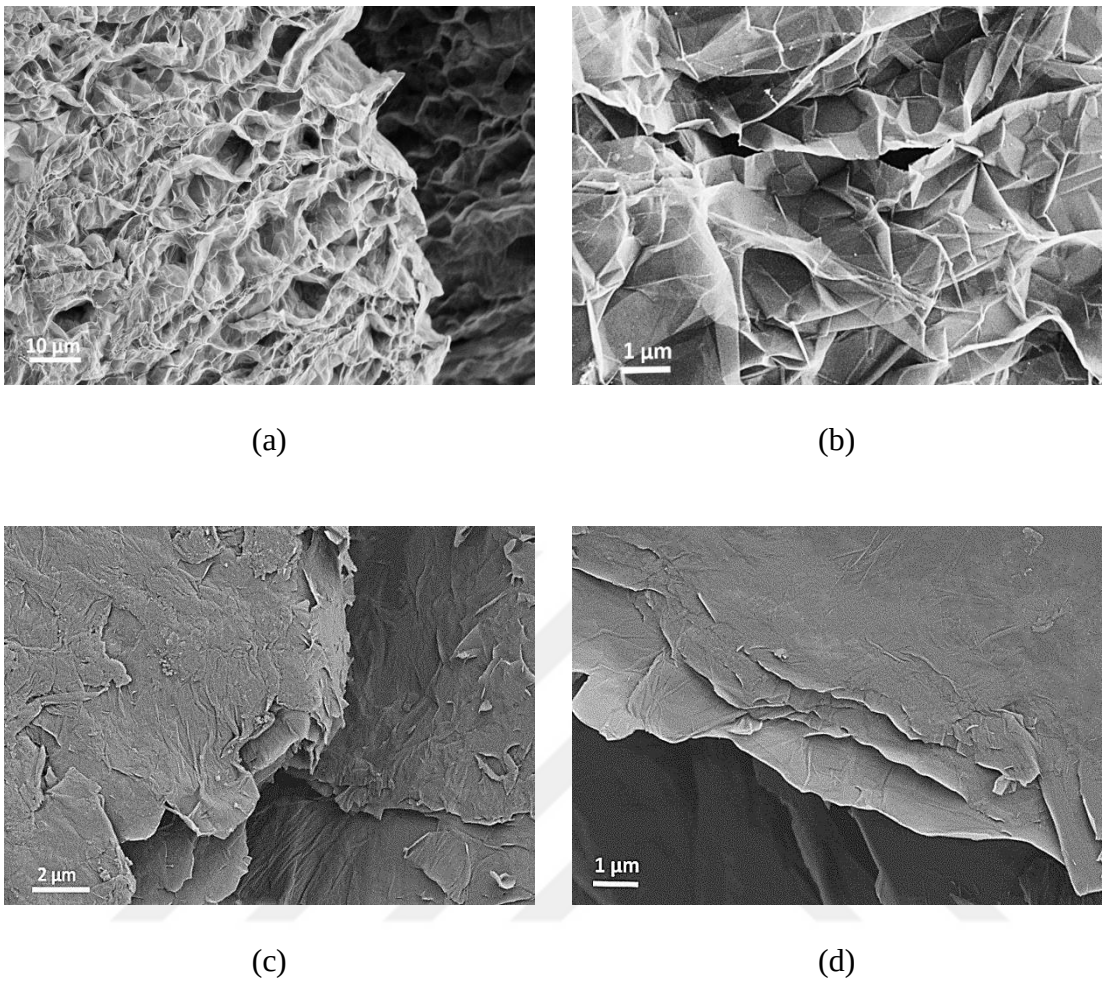
4. BULGULAR

4.1. TEK VE ÇOK TABAKALI GRAFEN OKSİTLER İLE ÜRETİLEN HİBRİT KATKILARIN PA6.6 NANOKOMPOZİTLERİNİN PERFORMANSI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Bu bölümde, kimyasal eksfoliyasyon yöntemi ile üretimiş GO türleri üzerinde KNF büyütme çalışmaları gerçekleştirilmiştir ve KBB işleminde kullanılan GO substratlarının detaylı karakterizasyon sonuçlarına yer verilmiştir. Üretilen hibrit katkıların yapısal özellikleri çeşitli teknikler ile doğrulandıktan sonra polimer işleme süreçlerine geçilmiştir ve optimum dolgu miktarının belirlenmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür.

4.1.1. Tek Tabakalı GO ve Çok Tabakalı TEGO Katkılarının Farkları

Grafen esaslı polimerik kompozitlerin özelliklerinin belirlenmesinde yüzey fonksiyonel grupları ve grafen katmanlarının sayısı önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle karbon/oksijen oranı, karbon esaslı katkı maddelerinin dispersiyonunu anlamak ve polimer matrisindeki ara yüzey etkileşimlerini iyileştirmek için önemli bir parametredir (Zanjani ve diğ., 2016). Bu kapsamda ticari olarak bulunan TEGO ile geliştirilmiş Hummers yöntemi ile üretilmiş GO detaylı olarak karakterize edilmiştir. TEGO yüzeyinde, %97,9 yüksek atomik karbon ve %2,1 atomik oksijen yüzdesine sahip olup bu sonuçlar XPS analiziyle elde edilmiştir. TEGO akordiyon benzeri bir yapıya sahiptir ve termal genleşmeden sonra oksijenin fonksiyonel gruplarının çoğunun grafen yüzeyinden uzaklaşmasıyla oluşan birbirinden ayrılmış grafen katmanları Şekil 4.1 (a) ve (b)'de görülmektedir. Şekil 4.1 (c) ve (d)'de GO plakalarının düzgün ve istifli tabakaları görülmektedir. GO nano boyutlu katkısının yüzeydeki atomik karbon yüzdesi %60,6 ve oksijen yüzdesi %34,3 olup bu sonuçlar XPS ölçümünden elde edilmiştir. Bu yüksek oksijen içeriği, geliştirilmiş Hummers metodu ile gerçekleştirilen grafit oksidasyon işleminden meydana gelmektedir (Marcano ve diğ., 2010).



Şekil 4.1: (a-b) TEGO ve (c-d) GO tabakalarının farklı oranlarda büyütülmüş SEM görüntüleri.

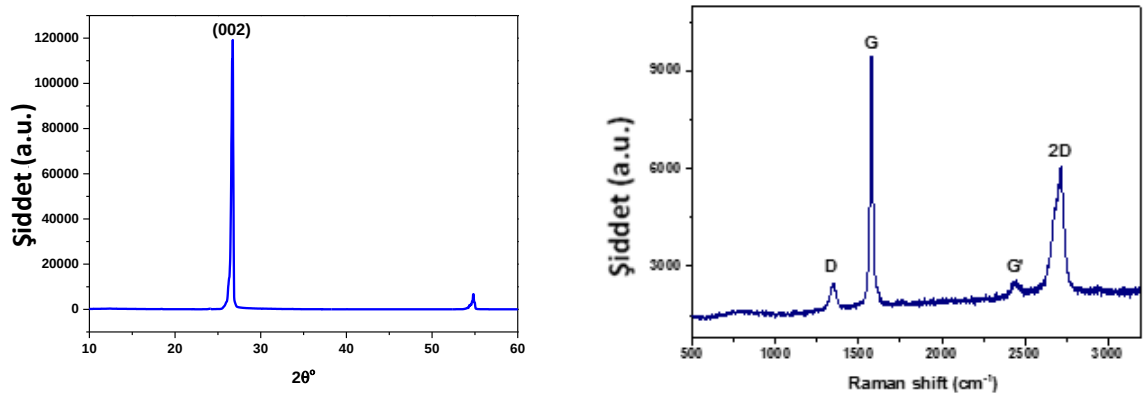
XRD analizi, TEGO ve GO'nun yapısal farklılığını anlamak amacıyla kullanılmıştır ve bu malzemelerin XRD spektrumları Şekil 4.3 (a)'da verilmiştir. TEGO'nun XRD spektrumda görüldüğü gibi, 2Θ=26,6°'de bulunan (002) karakteristik piki kristalin yapısını göstermektedir. Buna ek olarak, grafenin (002) karakteristik piki kullanılarak Debye-Scherrer denkleminden hesap edilen TEGO'nun tabaka sayısı 25'tir. Grafenin tabaka sayısının hesaplanmasında aşağıda verilen (4.1) ve (4.2) numaralı denklemler kullanılmaktadır. Denklemlerde kullanılan t sembolü kalınlığı (thickness), β sembolü yarı doruk genişliğini (full width at half maximum-FWHM), d sembolü ara katman aralığını (interlayer spacing) ve n ise grafen tabakalarının sayısını göstermektedir.

$$t = 0.89\lambda/\beta \cos\theta \qquad (4.1)$$

$$n = t/d \qquad (4.2)$$

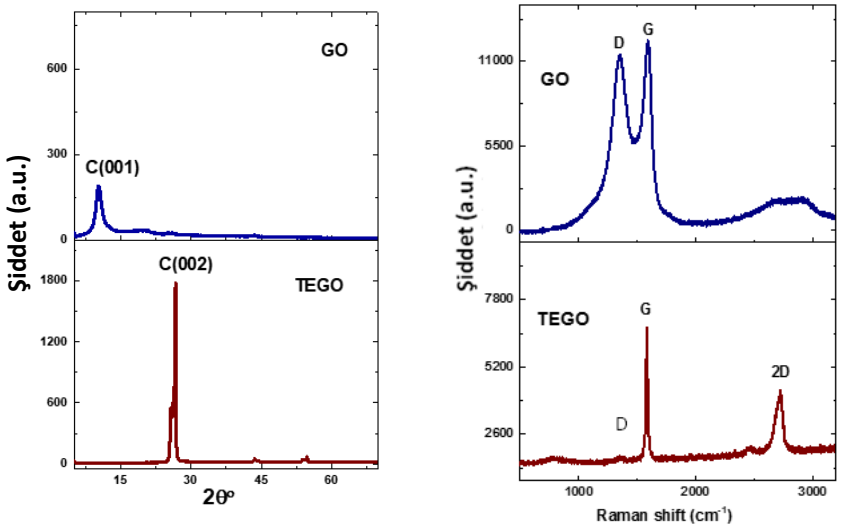
Diğer taraftan, GO yapısında ise 2Θ=10°'de (001) pik oluşumu görülmekte olup grafitin yapısında görülen (002) pikinin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Bu durum 3B grafit yapısının tamamen bozulduğunu ve tek katmana indirgendiğini göstermektedir (Şekil 4.2 (a)).

Raman karakterizasyonu, yapıdaki kusurlar ve bozukluklar hakkında yararlı bilgiler sağlayarak karbon esaslı malzemeleri araştırmak için güçlü bir teknik olarak kullanılmaktadır. Grafenin Raman spektrumunda bulunan D, G ve 2D pikleri olarak bilinen üç tane karakteristik piki sırasıyla 1355 cm^{-1}, 1582 cm^{-1} ve 2721 cm^{-1}'de bulunmaktadır. D piki düzensizlikle ilgiliyken, G bandı grafit malzemelerdeki sp^2 karbonunun titreşim moduna karşılık gelmektedir ve yapıdaki sp^2 karbonlarının gerilme değişikliklerine karşı oldukça hassastır (Dresselhaus ve diğ., 2010; O'Neill ve diğ., 2014). Şekil 4.3 (b)'de görüldüğü gibi, TEGO üç adet karakteristik grafen pikini de içermektedir ve Raman spektrumu ise grafit puluyla oldukça benzer olup 25 adet grafen tabakasına sahiptir. Bunun tersine GO, D ve G piklerine sahiptir ve oksidasyon işleminde kusurların oluşmasından dolayı D bandının şiddeti önemli ölçüde artmıştır (Kudin ve diğ., 2008). Grafit pulunun Raman spektrumu Şekil 4.2 (b)'de verilmiştir. Oksidayon işleminden sonra grafitte net olarak gözüken 2D pik şiddetinin GO'da oldukça düştüğü görülmektedir. Bu sonuçlar, sentezde kullanılan farklı kimyasal yöntemler sebebiyle grafen tabaka sayısının değiştiğini doğrular niteliktedir.



(a) (b)

Şekil 4.2: Grafit pulunun (a) XRD spektrumları ve (b) Raman spektrumları.



(a) (b)

Şekil 4.3: GO ve TEGO numunelerinin (a) XRD spektrumları ve (b) Raman spektrumları.

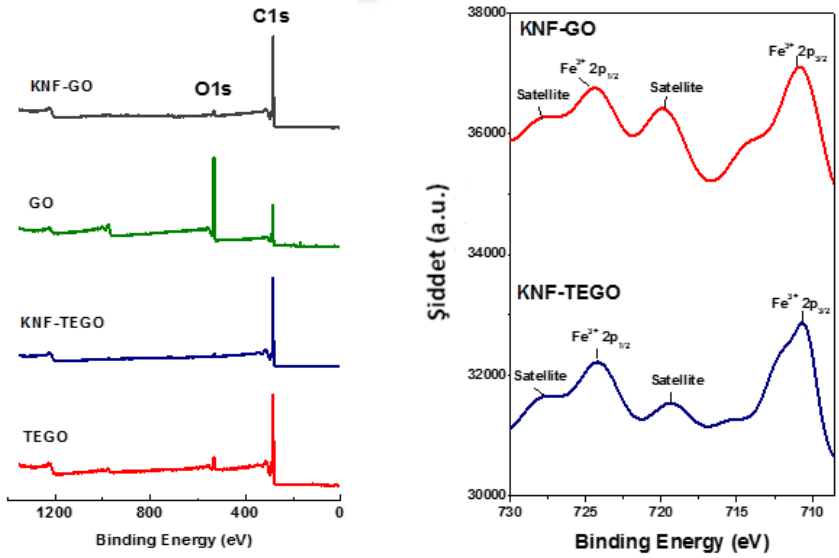
4.1.2. KBB Prosesi ile GO ve TEGO Hibrit Nano Katkılarının Üretimi ve Karakterizasyon Sonuçları

KNF büyüme mekanizması, C/O oranındaki değişikliklerden ve KBB işleminde kullanılan grafen tipinden doğrudan etkilenmektedir. TEGO ve GO üzerinde büyütülen KNF'nin katalizör yüzeyinde karbon atomlarının birikmesini anlamak ve yüzey kimyasını, bağlanma enerjilerini ve yüzey bileşimlerini kontrol etmek için XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. GO, TEGO ve bunların hibritlerinin C1s ve O1s pik şiddetleri Şekil 4.4 (a)'da görülen XPS ölçüm taramalarıyla karşılaştırılmıştır. Bu analizin yardımıyla KBB işlemi sırasında TEGO yüzeyinde deoksijenasyon ve KNF oluşumunu destekleyecek şekilde TEGO'nun C/O atomik oranı 3,4 değerindeyken KNF-TEGO nanodolgusunda bu oranın 6,9 değerine çıkmasıyla açıklığa kavuşturulmuştur. GO incelendiğinde GO'nun atomik karbon içeriği %60,6 iken KBB işleminden sonra bu değer yapı içinde KNF oluşumunu destekleyecek şekilde %96,8'e yükselmiştir. Buna ek olarak, GO'da C/O oranı yaklaşık olarak 0,5 değerindeyken KNF-GO hibrit katkısında 5,5 değerine çıkmıştır. KNF-TEGO nanodolgusuna benzer olarak, KBB işleminden sonra tek tabakalı GO yüzeyinde de rastgele KNF büyütülmüştür. KBB işleminden sonra, TEGO yüzeyinde rastgele KNF büyütülmesi sonucunda atomik karbon içeriği %98,1 değerine kadar az bir oranda arttığı görülmektedir. Tablo 4.1'de saf ve hibrit nano katkılarının elemental bileşimi ve C/O oranları özetlenmiştir.

Tablo 4.1: GO, TEGO ve bunların hibritlerinin XPS sonuçları.

Numuneler	C (%at)	O (%at)	Diğer (%at)	C/O oranı
GO	60,59	34,28	5,13	0,5
KNF-GO	96,83	3,17	-	5,5
TEGO	97,94	2,06	-	3,4
KNF-TEGO	98,12	1,88	-	6,9

C ve O analizlerine ek olarak, GO ve TEGO hibrit katkı maddelerinin Fe2p diyagramları demirin iyonik bağ karakteristiği hakkında bilgi vermektedir. Şekil 4.4 (b)'de görüldüğü üzere, demirin iyonik haline bağlı olarak KNF-TEGO'da Fe $2p_{1/2}$ ve Fe $2p_{3/2}$ pikleri sırasıyla yaklaşık olarak 724,2 eV ve 710,6 eV'de bulunmaktadır. KNF-GO'da da benzer olarak 724,5 eV ve 710,7 eV'de iki pik bulunmaktadır. Buna ek olarak, XRD analizleriyle de desteklendiği gibi bu iki ana pik grafen tabakalarının yüzeyinde Fe_2O_3'ün varlığını gösteren satellit piklere sahiptir (Grosvenor ve diğ., 2004). Demir katalizörü varlığında grafen ve KNF arasındaki kimyasal bağlanmayı destekleyecek şekilde C1s ve O1s diyagramları Fe-C ve Fe-O bağları içermektedir. C1s, O1s ve Fe2p ölçüm taraması sonuçları Tablo 4.2'de detaylı bir biçimde verilmiştir.



(a) (b)

Şekil 4.4: XPS ölçüm tarama spektrumları (a) TEGO, KNF-TEGO, GO ve KNF-GO için C1s ve O1s; (b) KNF-TEGO ve KNF-GO için Fe2p.

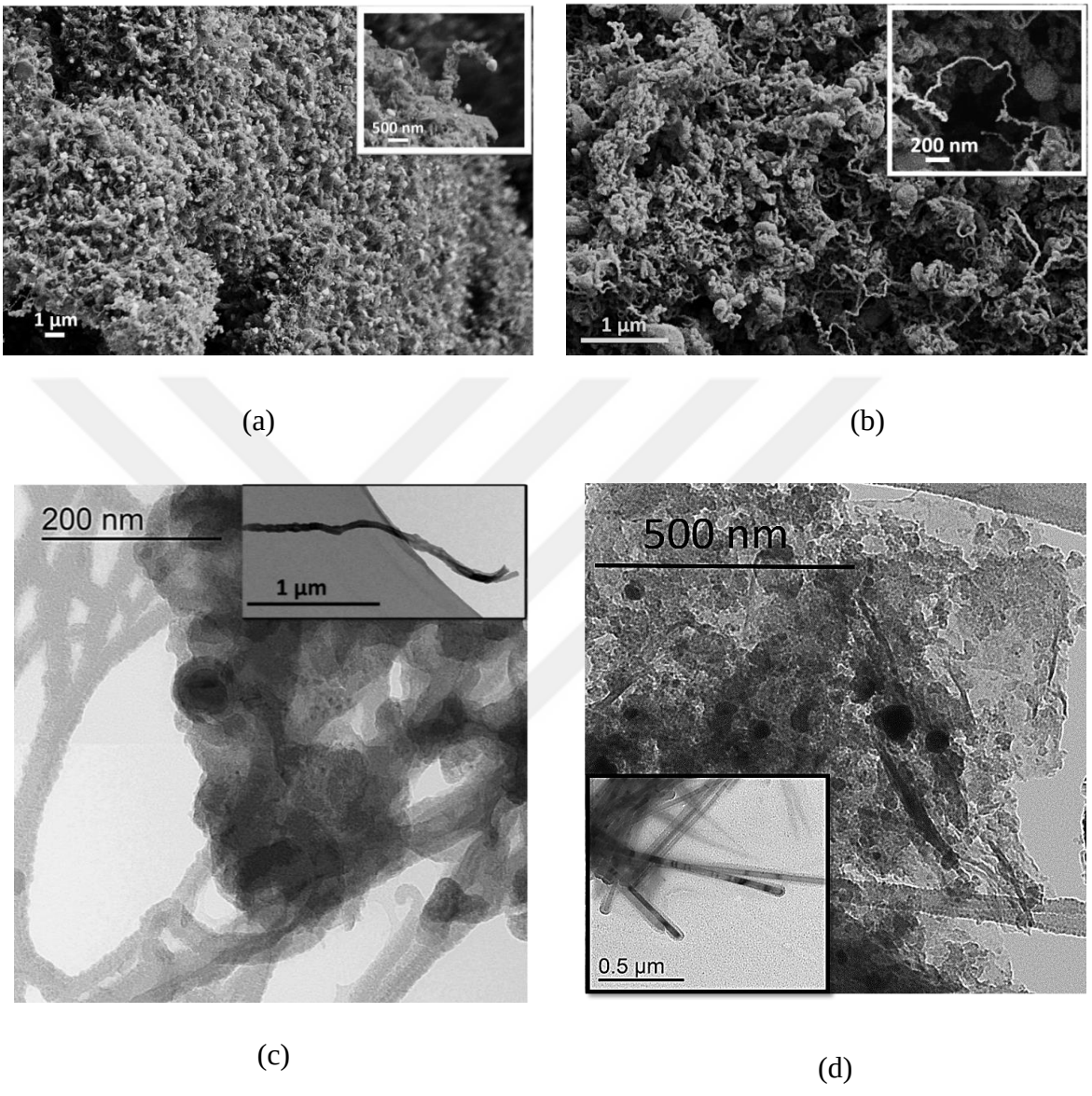
Tablo 4.2: KNF-TEGO ve KNF-GO numuneleri için C1s, O1s ve Fe2p XPS spekturmları (Che ve diğ., 2010; Grosvenor ve diğ., 2004; Hallam ve diğ., 2012; Yamashita ve Hayes, 2008; Okan ve diğ., 2011).

	C1s			O1s			Fe2p		
Numuneler	**Grup**	**Bağlanma Enerjisi (eV)**	**Pik Şiddeti (a.u.)**	**Grup**	**Bağlanma Enerjisi (eV)**	**Pik Şiddeti (a.u.)**	**Grup**	**Bağlanma Enerjisi (eV)**	**Pik Şiddeti (a.u.)**
TEGO	C=C	284,1	104164	C-O	530,6	10588			
	C-C	284,8	7664	C=O	532,5	12820			
	C-O	286,3	7339	HO-C=O	535,6	11334			
	O-C=O	288,9	7858						
KNF-TEGO	C=C, C-Fe*	284,3	510259	C-O, Fe-O	529,8	38318	$Fe2p_{3/2}$	710,6	32860
	C-C	285,2	76341	C=O	532,0	45209	Satellit	719,5	31530
	C-O-C	287,2	50557				$Fe2p_{1/2}$	724,2	32214
	O-C=O	290,7	45214				Satellit	727,6	31657
GO	C-C	284,7	51245	C-O	531,8	54857			
	C-O	286,9	66274	C=O	532,7	80534			
	O-C=O	288,7	19284	HO-C=O	533,3	82456			
KNF-GO	C=C, C-Fe*	284,3	278137	C-O, Fe-O	529,9	27211	$Fe2p_{3/2}$	710,7	37089
	C-C	285,4	46628	C=O	532,1	31673	Satellit	720,0	36416
	C-O-C	287,1	37166	HO-C=O	533,4	27484	$Fe2p_{1/2}$	724,5	36759
	O-C=O	290,5	31652				Satellit	727,7	36284

TEGO ve GO esaslı hibrit katkılarda KNF uzunluğunu ve çapını belirlemek amacıyla TEM ve SEM ile yapılan mikroskopik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5 (a)'da görüldüğü gibi, çok tabakalı TEGO esaslı hibrit malzeme rasgele dağılmış karbon fiberlere sahiptir. Şekil 4.5 (c) ve bunun içindeki küçük görüntü kullanılarak TEGO esaslı hibrit katkıda KNF ortalama uzunluğu yaklaşık olarak 2 μm ve çapı ise 28 nm olarak ölçülmüştür. Diğer taraftan, Şekil 4.5 (b)'de görüldüğü üzere tek katlı GO esaslı yapı rastgele yönelimli KNF içermektedir. Tek katlı GO esaslı hibritinde ise KNF ortalama uzunluğu 1,6 μm ve çapı da 34 nm olup Şekil 4.5 (d)'de TEM görüntüsü verilmiştir.

TEGO ve GO katkılarının BET yüzey alanları sırasıyla yaklaşık olarak 11 ve 18 m^2/g'dir. BET analizleri incelendiğinde, KNF'nin büyütülmesiyle elde edilen hibrit katkıların yüzey alanını

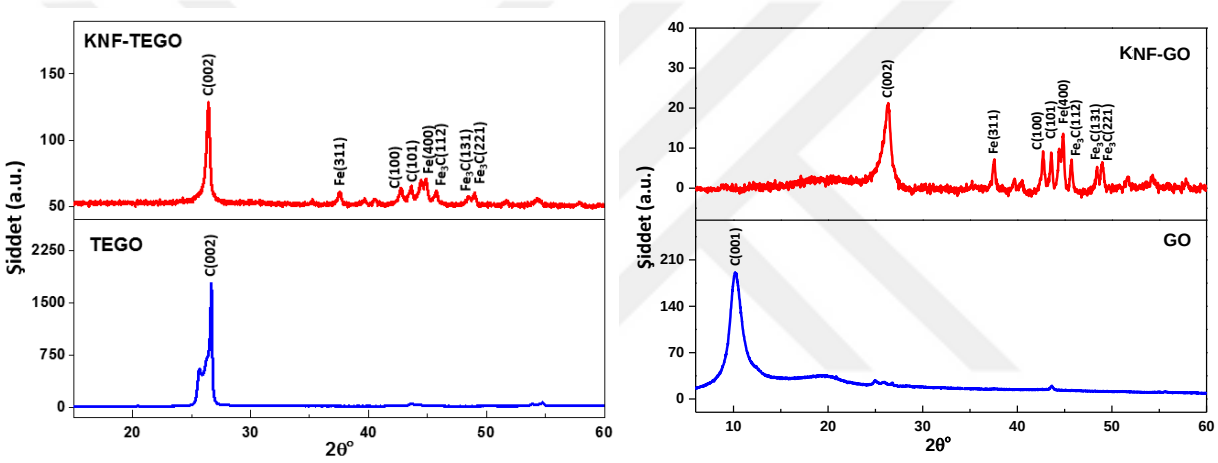
iyileştirdiği görülmüştür. KNF-TEGO ve KNF-GO hibritleri sırasıyla yaklaşık 82 ve 196 m^2/g yüzey alanına sahiptir.



Şekil 4.5: (a) TEGO ve (b) GO üzerinde KNF büyütülmüş hibrit katkıların SEM görüntüleri; (c) TEGO ve (d) GO üzerinde KNF büyütülmüş hibrit katkıların TEM görüntüleri.

XRD analizleri yardımıyla TEGO ve GO hibrit yapılarının yapısal değişiklikleri gözlemlenmiştir. Saf TEGO'nun keskin olan (002) grafit düzlem piki Şekil 4.6 (a)'da görülmektedir. KBB işleminden sonra, rasgele biriken karbon atomları ve dolayısıyla kristallikteki azalma nedeniyle (002) pikinin şiddeti önemli ölçüde azalmıştır. GO'nun ise (001) piki bulunmaktadır ancak GO yüzeyinde büyüyen karbon lifler, GO esaslı hibrit katkı malzemesinin TEGO esaslı malzemeden daha düşük kristalin bir yapıya sahip olmasına ve

ayrıca (002) pikinin oluşmasına Şekil 4.6 (b)'de görüldüğü gibi neden olmuştur. GO ve TEGO'nun karakteristik piklerinin yanında hem KNF-GO hem de KNF-TEGO hibrit malzemelerinin XRD spektrumdaki ilave pikler, grafit yapının (100) ve (101) yansımalarıyla ilgilidir (Das ve diğ., 2014). KNF büyütme işlemi sırasında, demir oksit katalizörü metalik Fe ve Fe_3C olarak indirgenmiştir (Kumar ve Sahoo, 2018). Bu nedenle, 2Θ=37,6° ve 2Θ=44,9°'deki karakteristik pikleri sırasıyla (311) ve (400) Fe katalizör düzlemleri (Zhang ve diğ., 2018) ve 2Θ=45,7°, 48,4° ve 49° yansımaları sırasıyla (112), (131) ve (221) ortorombik Fe_3C fazı ile ilgilidir (Liu ve diğ., 2015). Başka bir ifadeyle, karbon atomlarının demir metali üzerine birikmesi ve böylece grafen üzerinde KNF'nin büyümesi XRD sonuçlarıyla doğrulanmıştır.

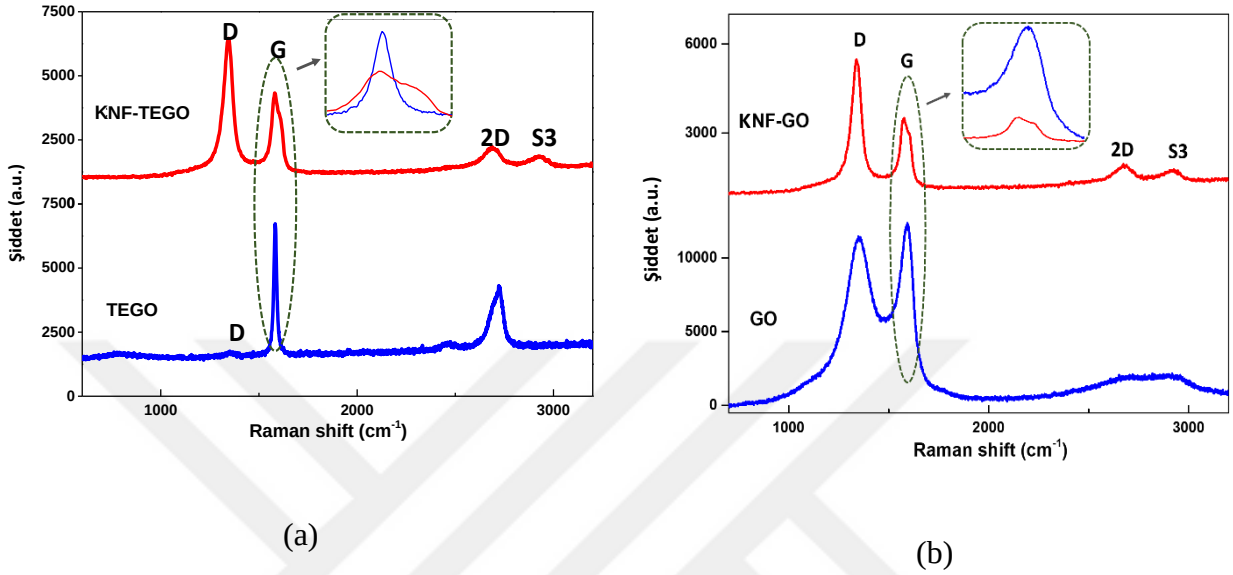


(a) (b)

Şekil 4.6: (a) TEGO ve KNF-TEGO ve (b) GO ve KNF-GO numunelerinin XRD spektrumları.

Yeni hibrit yapılardaki değişiklikleri anlamak amacıyla Raman analizleri de gerçekleştirilmiştir. Saf TEGO, GO ve bunların hibrit numunelerin karşılaştırmalı Raman pikleri Şekil 4.7'de verilmiştir. KBB işleminden sonra, hem KNF-TEGO hem de KNF-GO numunelerinde G pikinde bir omuz oluşması (Şekil 4.7) KNF oluşumuna bağlı olarak geometrinin değiştiğini açıkça göstermektedir (Dresselhaus ve diğ., 2010). Buna ek olarak, hem KNF-TEGO hem de KNF-GO'nun Raman spektrumunda yaklaşık 2929 cm^{-1}'de S3 olarak bilinen ikinci dereceden bir pik, grafen ve KNF arasında intervalley ve intravalley fonon saçılmasına dayandırılmıştır (Dresselhaus ve diğ., 2005; Wang ve Diğ, 2009). Ayrıca, yapının düzensizliğini ve kristallenme özelliğini KNF oluşumu etkilemektedir ve iç kusurların artmasıyla D ve G pik şiddetlerinin oranında (I_D/I_G) önemli değişiklikler gözlemlenmiştir (Ferrari ve Robertson, 2000). Saf TEGO çok küçük bir D pikine sahipken, KBB işleminden

sonra D bandının şiddetinde keskin bir artış meydana gelmiştir. GO'da benzer bir trend görülmektedir ve saf GO'nun 0,93 olan I_D/I_G oranı KBB işleminden sonra hibrit katkı oluşmasıyla 1,5 değerine kadar çıkmıştır.

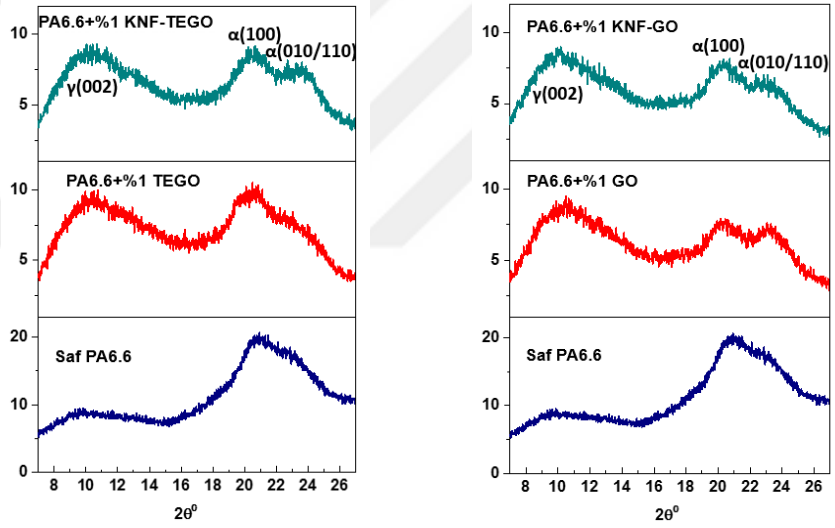


Şekil 4.7: (a) TEGO ve KNF-TEGO ve (b) GO ve KNF-GO numunelerinin Raman spektrumları.

4.1.3. Tek Katmanlı ve Çok Katmanlı GO Tabanlı Hibrit Katkılar ile Güçlendirilmiş PA6.6 Nanokompozitlerinin Kristallenme Davranışlarının İncelenmesi

Saf PA6.6 ve bunun nanokompozitlerinin kristallenme ve dispersiyon hal değişiklikleri XRD tekniği kullanılarak incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 4.8 (a) ve (b)'de verilmiştir. Yaklaşık 2Θ=21°'de görünen (100) piki, polimerik zincirler içindeki intrasheet saçılması nedeniyle PA6.6'nın α-kristalin fazına karşılık gelmektedir (Papadopoulou ve diğ., 2016). XRD paterninde, nanodolguların PA6.6 polimerinin içine eklenmesinden sonra 2Θ=11° ve 23°'de sırasıyla γ-kristalin fazının (002) ve α-kristalin fazının (010/110) yansımaları ile ilişkili olan iki yeni pik ortaya çıkmıştır (Farias-Aguilar ve diğ., 2014; Zhang ve diğ., 2004). (100) yansıma pikinin aksine, (010/110) piki hidrojenle bağlanmış PA6.6 tabakalarının intersheet saçılması ile ilgilidir (Papadopoulou ve diğ., 2016). Bunlara ek olarak, nanodolguların polimerik matrise eklenmesi interkalasyon yapının oluşmasıyla zincir hareketliliğini engelleyerek γ-kristalin fazının oluşumu desteklemektedir ve bu durum hidrojen bağlı tabakaların ve α-kristalin yapının oluşumunu sınırlamaktadır (O'Neill ve diğ., 2014; Wang ve diğ., 2003). Bu çalışma, grafenin katman sayısının polimer kristallenme davranışı üzerinde önemli bir etkisi olduğunu göstermektedir ve TEGO esaslı katkının çok katmanlı yapısı kristalinitede bir artışa yol

açmıştır. Başka bir ifadeyle, van der Waals etkileşimleri ile bir arada tutulan 25 katmana sahip olan TEGO katkısının kristalin ve grafit temelli yapısına (Şekil 4.6 (a)) atfedilen belirgin (002) piki bulunmaktadır ve bu nedenle TEGO esaslı hibrit nano dolgu polimerik matriste iç içe geçmiş yapının oluşumuna neden olmuştur. Bunun aksine, üzerinde KNF büyütülmüş GO esaslı nanokompozitlerde (010/110) pikinin şiddeti hafifçe azalmıştır ve 2Θ=10°civarında daha şiddetli γ(002) piki bulunmaktadır ve bu pikin kayması TEGO esaslı olandan daha yüksektir. Bunun aksine, üzerinde KNF büyütülmüş GO esaslı nanokompozitlerde (010/110) pikinin şiddeti hafifçe azalmıştır ve 2Θ=10°civarında daha şiddetli γ(002) piki bulunmaktadır ve bu pikin kayması TEGO esaslı olandan daha yüksektir (Şekil 4.8 (b)). Buna ek olarak, GO'nun tek katmanlı ve amorf yapısı (Şekil 4.6 (b)) nedeniyle geniş (001) pikine sahip olmasından kaynaklı olarak GO esaslı hibrit katkı maddesinde de iç içe geçmiş yani interkalasyon bir yapı oluşmuştur ve bu hibrit yapı KNF'nin büyümesi nedeniyle nispeten düşük şiddetli (002) pikine sahiptir.

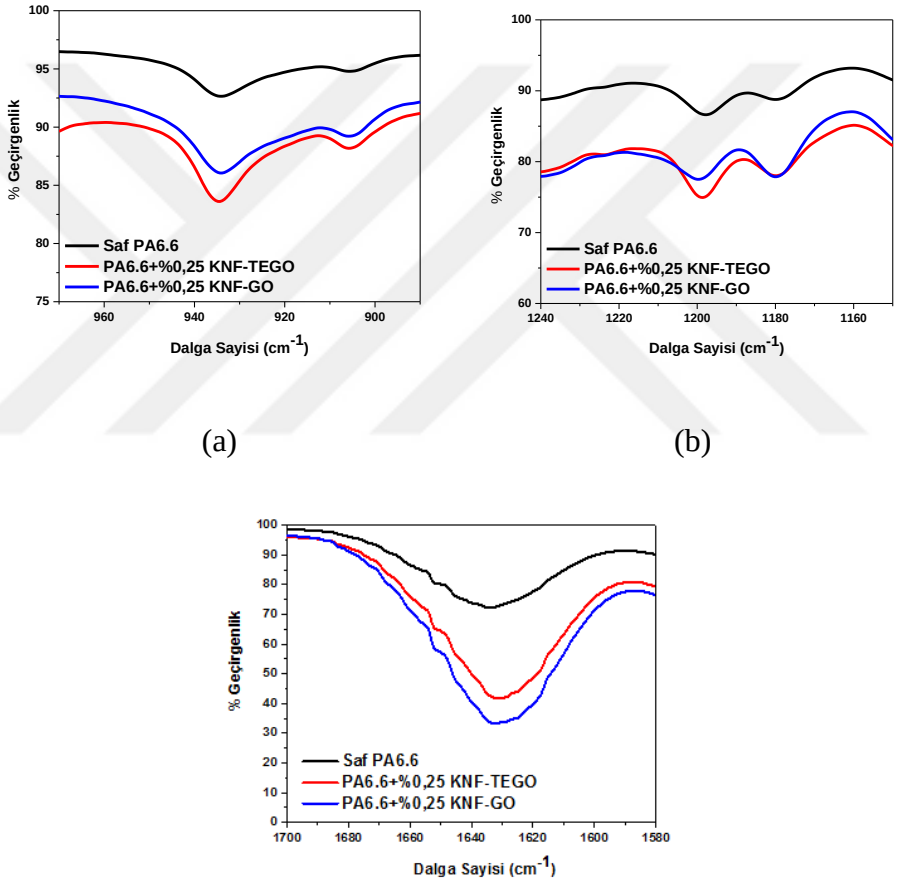


(a) (b)

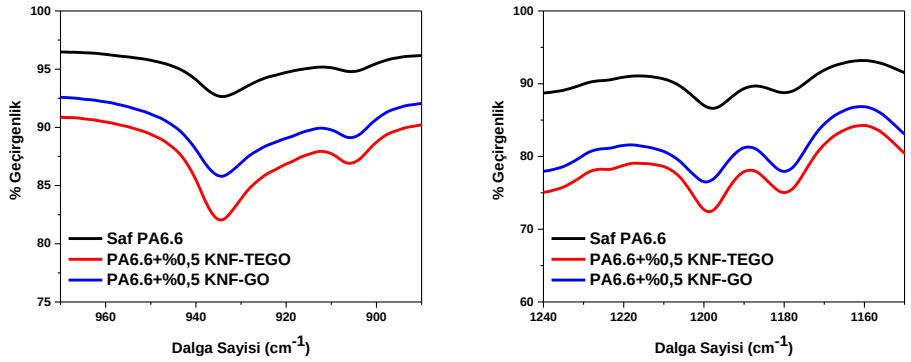
Şekil 4.8: Ağırlıkça (a) %1 TEGO ve %1 KNF-TEGO ve (b) %1 GO ve %1 KNF-GO içeren PA6.6 nanokompozitlerinin XRD spektrumları.

Hibrit katkı maddelerinin, PA6.6 nanokompozitlerin kristallenme özelliği üzerindeki etkisini incelemek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11 (a) ve (b)'de görüldüğü üzere, saf PA6.6 ile ağırlıkça %1 KNF-TEGO ve %1 KNF-GO ile güçlendirilmiş nanomompozitlerin 934 cm^{-1} ve 1198 cm^{-1}'de bulunan iki adet kristalin piki (Lu ve diğ., 2004; Lim ve diğ., 1998) ve 1180 cm^{-1}'de amorf piki (Lin ve diğ., 2006) bulunmaktadır. 1630 cm^{-1}'de bulunan keskin pik, kristallenmeden bağımsız olup sıcaklıktan etkilenmemektedir ve C=O

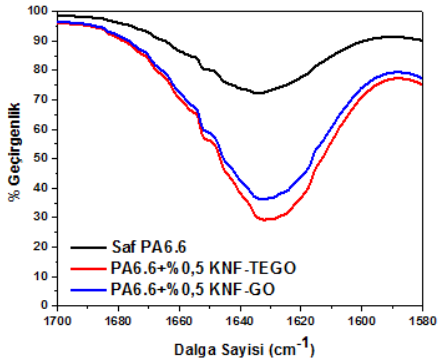
gerilme titreşimi (amid I) ile ilgilidir (Lu ve diğ., 2004). Kristallenmedeki değişimleri anlamak amacıyla 1630 cm^{-1} piki referans bant olarak kullanılmıştır (Vasanthan ve Salem, 2000). Tablo 4.3 ve 4.4'te verilen (T_{935}/T_{1630}) ve (T_{1198}/T_{1630}) geçirgenlik oranları nanokompozitlerde kristallenme özelliğindeki değişimleri göstermektedir ve her iki çalışmada da elde edilen sonuçlar birbirini doğrular niteliktedir. Özetle, nanokompozitlerin içindeki KNF-TEGO ve KNF-GO kristallenmeyi saf PA6.6'ya göre iyileştirmiştir. Şekil 4.9 ve 4.10'da FTIR grafikleri verilen ağırlıkça %0,25 ve %0,5 hibrit katkı içeren nanokompozitlerde de aynı eğilim görülmektedir.



Şekil 4.9: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %0,25 oranında KNF-TEGO ve KNF-GO yüklenmiş nanokompozitlerin FTIR spektrumları (a) kristalin bant ve amid eksenel deformasyonu (C–C=O), (b) kristalin bant ve düzlem dışı simetrik açılı deformasyon ve (c) amid I, C=O gerilme titreşimi.

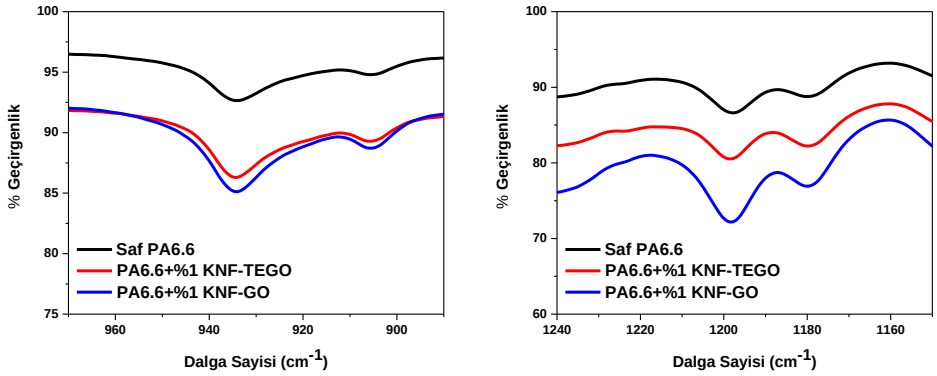


(a) (b)

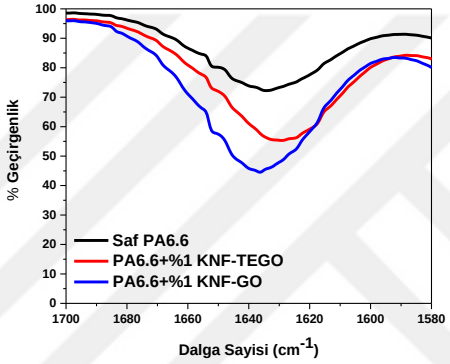


(c)

Şekil 4.10: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 oranında KNF-TEGO ve KNF-GO yüklenmiş nanokompozitlerin FTIR spektrumları (a) kristalin bant ve amid eksenel deformasyonu (C–C=O), (b) kristalin bant ve düzlem dışı simetrik açılı deformasyon ve (c) amid I, C=O gerilme titreşimi.



(a) (b)



(c)

Şekil 4.11: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %1 oranında KNF-TEGO ve KNF-GO yüklenmiş nanokompozitlerin FTIR spektrumları (a) kristalin bant ve amid eksenel deformasyonu (C–C=O), (b) kristalin bant ve düzlem dışı simetrik açılı deformasyon ve (c) amid I, C=O gerilme titreşimi.

Tablo 4.3: Kristalin ve sıcaklıktan etkilenmeyen iki pikin geçirgenlik oranı ($T_{935/1630}$).

Numuneler	**T_{935}**	**T_{1630}**	**$T_{935/1630}$**
Saf PA6.6	92,6	72,4	1,28
PA6.6+%0,25 KNF-TEGO	83,6	42,0	1,99
PA6.6+%0,5 KNF-TEGO	82,0	36,3	2,26
PA6.6+%1 KNF-TEGO	86,3	55,3	1,56
PA6.6+%0,25 KNF-GO	86,1	33,7	2,55
PA6.6+%0,5 KNF-GO	85,8	29,5	2,91
PA6.6+%1 KNF-GO	85,1	44,6	1,91

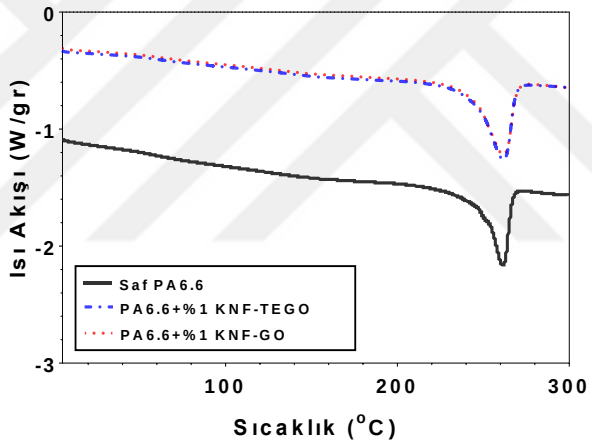
Tablo 4.4: Kristalin ve sıcaklıktan etkilenmeyen iki pikin geçirgenlik oranı ($T_{1198/1630}$).

Numuneler	**T_{1198}**	**T_{1630}**	**$T_{1198/1630}$**
Saf PA6.6	86,6	72,4	1,20
PA6.6+%0,25 KNF-TEGO	74,9	42,0	1,78
PA6.6+%0,5 KNF-TEGO	72,4	36,3	1,99
PA6.6+%1 KNF-TEGO	80,5	55,3	1,46
PA6.6+%0,25 KNF-GO	77,5	33,7	2,30
PA6.6+%0,5 KNF-GO	76,5	29,5	2,60
PA6.6+%1 KNF-GO	72,2	44,6	1,62

Nanokompozitlerin kristallenme davranışını araştırmak ve hibrit katkı maddelerinin nükleasyon etkisinin derinlemesine anlaşılmasını sağlamak için DSC tekniği kullanılmıştır. Saf PA6.6 ve ağırlıkça %1 oranında hibrit dolgular ile güçlendirilmiş PA6.6 nanokompozitlerinin DSC eğrileri Şekil 4.12'de verilmiştir. Saf PA6.6 ile nanokompozitlerin erime sıcaklığı (T_m) karşılaştırıldığında büyük bir fark gözlemlenmemektedir. DSC analizinden elde edilen

sonuçları kullanarak yapıların kristalinite değişimlerini incelemek mümkündür. Kristalinite yüzdesi, önceki çalışmada verilen (3.1) numaralı denklem kullanılarak belirlenmiştir. Saf PA6.6 polimerinin erime noktasındaki ΔH_m değeri 48,2 J/gr olarak ölçülmüştür.

Tablo 4.5'te görüldüğü üzere, her iki tip grafen hibrit katkı maddesinin polimer matrise eklenmesiyle X_c değerlerinde keskin bir artış meydana gelmiştir. Bu sonuçlar, grafen esaslı katkı malzemelerinin kristalizasyon sırasında kristal büyümesine izin vererek nanokompozit içinde etkili nükleasyon ajanları gibi davrandığını doğrulamaktadır. Ancak, matris içindeki tek ve çok tabakalı hibrit yapıların arasında anlamlı bir fark tespit edilememiştir. Bunlara ek olarak, üretilen nanokompozitlerin mekanik davranışlarını etkileyen en önemli parametrelerden biri kristalinite derecesidir ve bu konudaki ayrıntılı açıklama mekanik analizlerin anlatıldığı bölümde verilmiştir.



Şekil 4.12: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %1 KNF-TEGO ve ağırlıkça %1 KNF-GO içeren PA6.6 nanokompozitlerinin DSC eğrileri.

Tablo 4.5: Farklı oranlarda KNF-TEGO ve KNF-GO ile güçlendirilmiş PA6.6 nanokompozitlerinin DSC sonuçları.

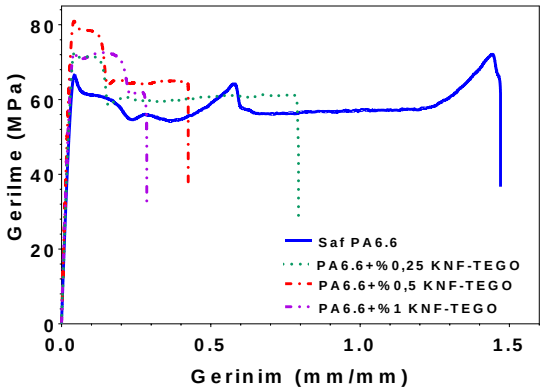
Numuneler	T_m(^{0}C)	ΔH_m (J/gr)	(%) X_c
Saf PA6.6	262	48,2	25,6
PA6.6+%0,25 KNF-TEGO	262	77,4	41,1
PA6.6+%0,5 KNF-TEGO	262	74,2	39,4
PA6.6+%1 KNF-TEGO	262	75,4	40,0
PA6.6+%0,25 KNF-GO	261	73,4	39,0
PA6.6+%0,5 KNF-GO	262	74,2	39,4
PA6.6+%1 KNF-GO	261	73,9	39,2

4.1.4. Hibrit Nano Katkılar ile Güçlendirilmiş PA6.6 Kompozitlerinin Mekanik Davranışlarının İncelenmesi

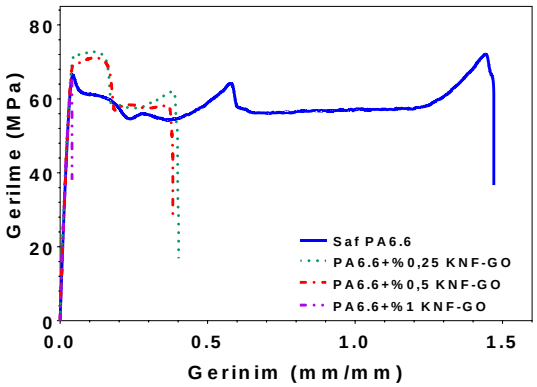
Tek ve çok katmanlı grafen esaslı hibrit takviyelerin üretilmesinden sonra, bu iki dolgu PA6.6 matrisinin içinde ağırlık olarak %0,25, %0,5 ve %1 oranlarında bir termokinetik karıştırıcı yardımıyla dağıtılmıştır. Saf PA6.6 ve bunun nanokompozitlerine ait çekme ve üç nokta eğme testlerinin gerilme-gerinim eğrileri Şekil 4.13'te verilmiştir. Şekil 4.13 (a) ve (b)'de görülen çekme gerilme-gerinim eğrilerinde, her iki güçlendirici tipi katkısının da uygulanan yüke (0,01 mm/mm'nin altındaki gerinim değerleri) karşı doğrusal bir başlangıç tepkisi verdiği Şekil 4.13 (c) ve (d)'de görüldüğü gibi gözlemlenmiştir. 0,0005 ile 0,0025 mm/mm arasında lineer bölgede hesaplanan çekme modül değerleri karşılaştırıldığında, saf PA6.6 polimerine göre PA6.6 polimer yapısına ağırlıkça %0,5 KNF-TEGO eklenmesiyle bu değerin %24'e kadar arttırıldığı, KNF-TEGO miktarının ağırlıkça %1'e yükseltildiğinde ise modüldeki iyileşmenin %17'ye kadar düştüğü saptanmıştır. Diğer taraftan, ağırlık olarak sadece %0,25 KNF-GO eklenmesiyle çekme modülü %34 artarken, ağırlıkça %0,5 ve %1 KNF-GO numunelerinde bu değer sırasıyla %20 ve %30 artış göstermiştir. Tablo 4.6, saf PA6.6 ve bunun nanokompozitlerinin modül ve dayanım açısından çekme özelliklerini ve bunların saf PA6.6 numunesine kıyasla mekanik özelliklerinin iyileşme yüzdelerini özetlemektedir. Çekme modülündeki değişimler, katkıların farklı dispersiyon davranışları olmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, takviye miktarının artması

dispersiyon kalitesini düşürmüştür ve bu durum kompozit yapıdaki parçacıkların aglomerasyonuna neden olmuştur ve böylece modül değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bunlara ek olarak, saf PA6.6 ile diğer numunelerin çekme dayanımı karşılaştırıldığında, PA6.6+%1 KNF-GO örneğinde nanodolgu ile PA6.6 polimeri arasındaki düşük ara yüzey etkileşiminden dolayı kompozit yapıda bu değer %7,7 oranında düşmüştür. Bu numune hariç diğer tüm numuneler saf PA6.6'ya kıyasla çekme dayanımında iyileşme göstermiştir. KNF-TEGO ile güçlendirilmiş numunelerin sonuçları, hibrit katkı ve PA6.6 polimeri arasında daha yüksek ara yüzey etkileşimi olduğunu destekler nitelikte olup kıyasla KNF-GO içeren nanokompozitlere daha yüksek çekme dayanımı değerlerine sahiptir. Ayrıca, 4.1.2 başlığı altında açıklanan XRD karakterizasyonu KNF-TEGO'nun KNF-GO'dan daha yüksek kristalliliğe sahip olduğunu desteklemektedir. En yüksek çekme dayanımı değeri, %15,5 iyileşme oranıyla PA6.6+%0,5 KNF-TEGO numunesinde (80,6 MPa) elde edilmiştir.

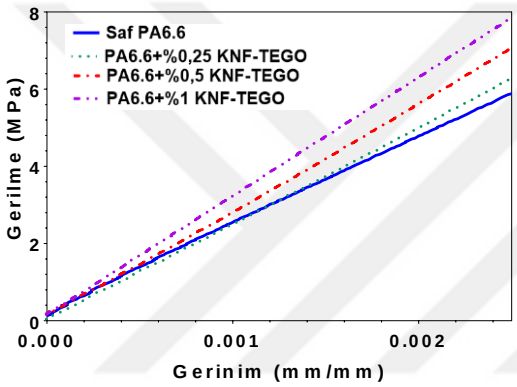
Şekil 4.13 (e) ve (f) sırasıyla KNF-TEGO ve KNF-GO ile güçlendirilmiş numunelerin eğme gerilme-gerinim eğrilerini göstermektedir. Tablo 4.7, KNF-TEGO ile güçlendirilmiş PA6.6 nanokompozitlerin eğme özellikleri KNF-GO takviyeli nanokompozitlerinkinden daha yüksek olduğunu göstermektedir. En iyi eğme özellikleri, eğme modülünde %14 ve eğme dayanımında %14,7 iyileşme değerleriyle ağırlıkça %0,5 KNF-TEGO kullanılarak elde edilmiştir. Sonuç olarak, ağırlıkça %0,5 oranında KNF-TEGO içeren nanokompozit numunesi, hem çekme hem de eğme testlerinde daha iyi performans göstermiştir çünkü çok katmanlı TEGO üzerindeki fiberlerin boy/en oranı, tek katmanlı GO'da büyütülenlerden daha büyüktür ve bu durumun hibrit malzemenin optimum oranda kullanılmasıyla polimer matrisindeki spesifik yüzey alanını genişleterek matristeki stres konsantrasyon alanlarını azaltmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Özetle, nano katkıların kristalinite derecesi daha iyi bir mekanik performans elde etmek için çok önemli bir faktördür ve çok katmanlı TEGO katkılı hibrit içeren numuneler biraz daha yüksek kristalinite derecesiyle geliştirilmiş mekanik özellikler göstermiştir.



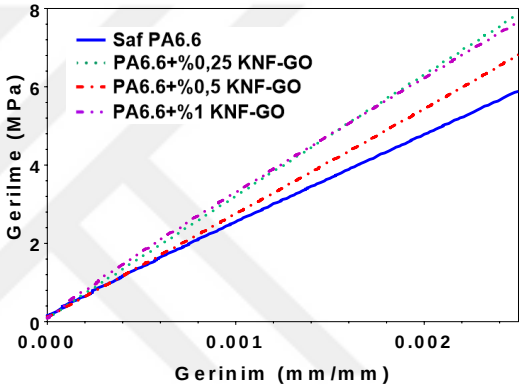
(a)



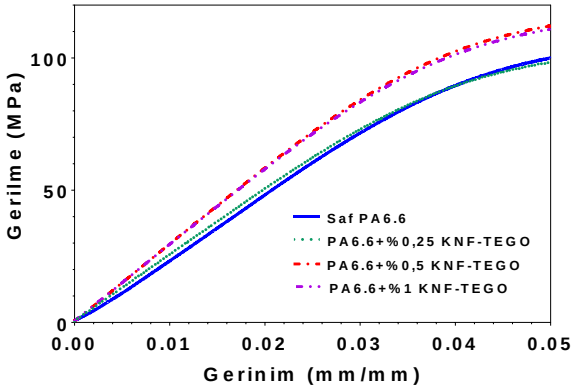
(b)



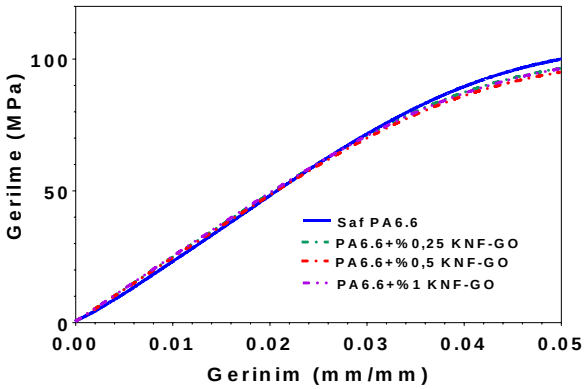
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.13: Saf PA6.6 ve farklı oranlarda KNF-TEGO ve KNF-GO ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin (a-b) çekme gerilme–gerinim eğrileri, (c-d) elastik bölgede çekme gerilme-gerinim eğrileri ve (e-f) eğme gerilme–gerinim eğrileri.

Tablo 4.6: Farklı oranlarda PA6.6/KNF-TEGO ve PA6.6/KNF-GO içeren nanokompozitlerin çekme özellikleri.

Numuneler	Çekme Modülü (MPa)	Çekme Modülünde İyileşme (%)	Çekme Dayanımı (MPa)	Çekme Dayanımında İyileşme (%)
Saf PA6.6	2400	-	69,8	-
PA6.6+%0,25 KNF-TEGO	2586	8	71,8	2,9
PA6.6+%0,5 KNF-TEGO	2971	24	80,6	15,5
PA6.6+%1 KNF-TEGO	2811	17	74,8	7,2
PA6.6+%0,25 KNF-GO	3225	34	72,1	3,3
PA6.6+%0,5 KNF-GO	2868	20	71,7	2,7
PA6.6+%1 KNF-GO	3122	30	64,4	-7,7

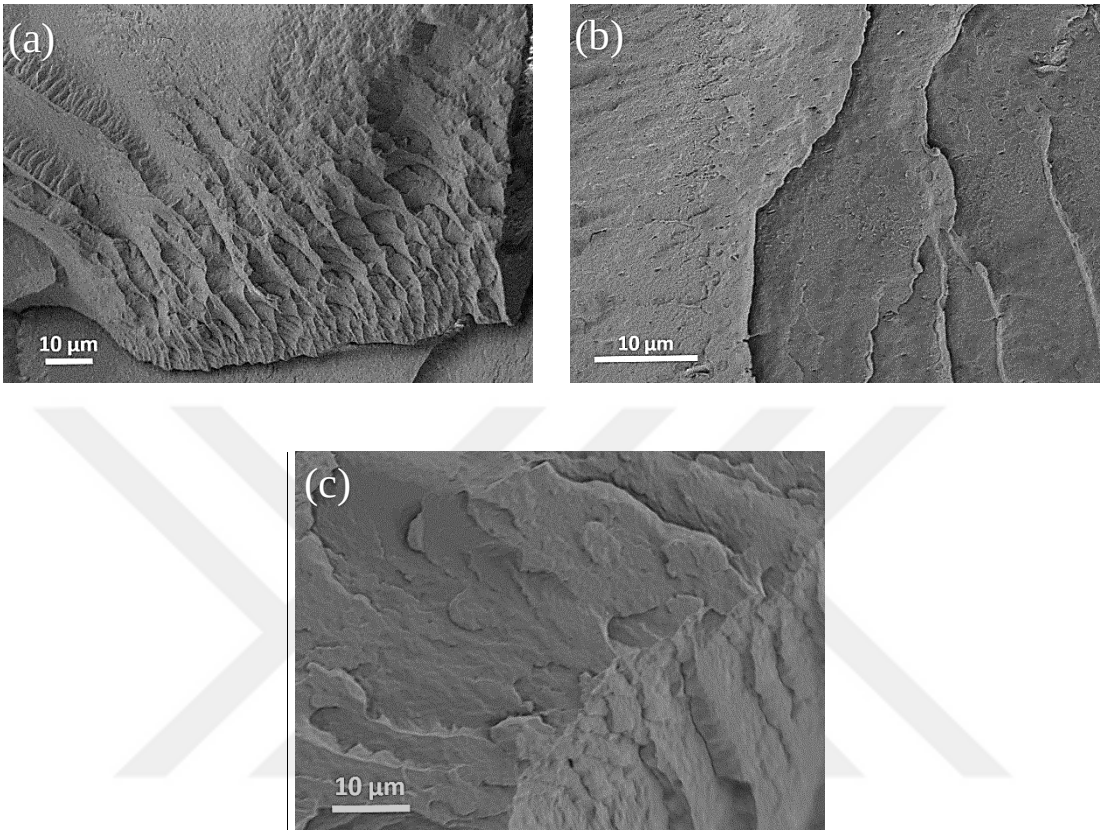
Tablo 4.7: Farklı oranlarda PA6.6/KNF-TEGO ve PA6.6/KNF-GO içeren nanokompozitlerin eğme özellikleri.

Numuneler	Chord Modülü (MPa)	Eğme Modülünde İyileşme (%)	Eğme Dayanımı (MPa)	Eğme Dayanımında İyileşme (%)
Saf PA6.6	2570	-	102	-
PA6.6+%0,25 KNF-TEGO	2535	-1	103	1,0
PA6.6+%0,5 KNF-TEGO	2933	14	117	14,7
PA6.6+%1 KNF-TEGO	2904	13	116	13,7
PA6.6+%0,25 KNF-GO	2485	-3	101	-1,0
PA6.6+%0,5 KNF-GO	2365	-8	98	-3,9
PA6.6+%1 KNF-GO	2480	-4	98	-3,9

4.1.5. Hibrit Nano Katkılar ile Güçlendirilmiş PA6.6 Kompozitlerinin Kesit Analizi

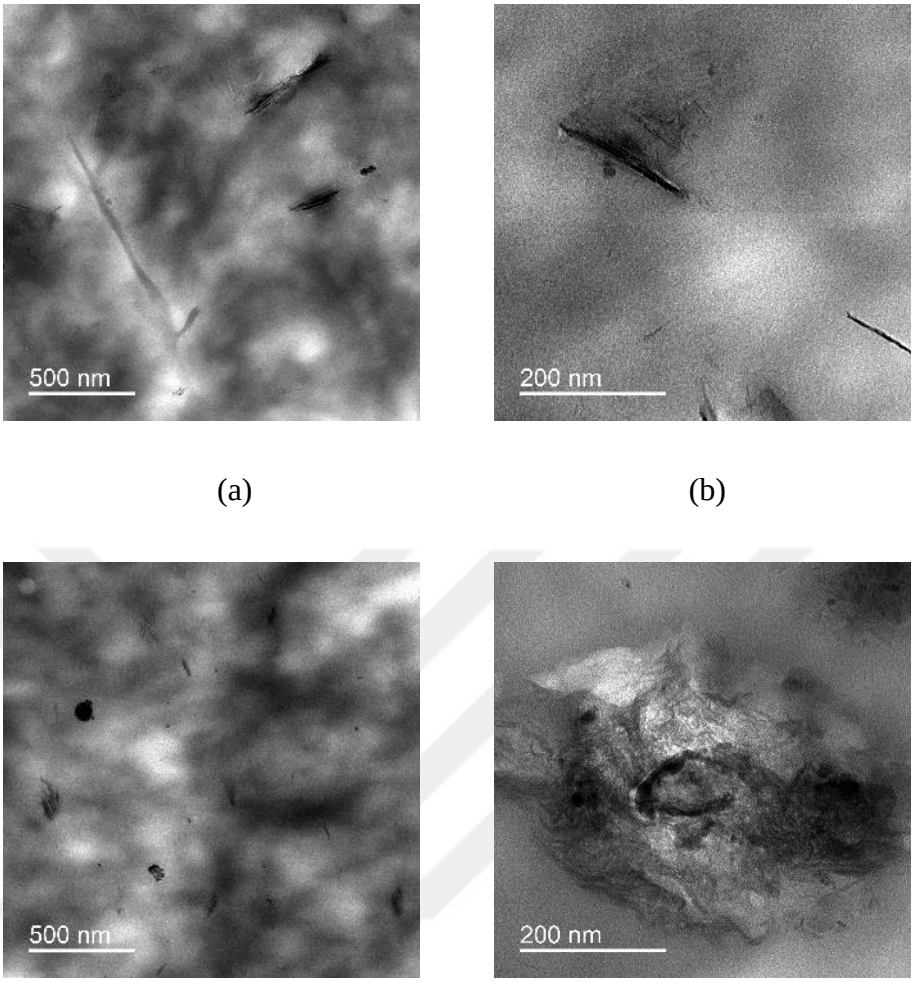
Kesit analizi çalışmaları, üretilen nanokompozitlerin hem kırılma yüzeyleri hem de kesme kenarları için gerçekleştirilmiştir. Saf PA6.6 ve bunun ağırlıkça %1 KNF-TEGO ve %1 KNF-GO yüklenmiş nanokompozit numunelerinin dondurulmuş kırılma yüzeyleri SEM tekniği ile incelenmiştir. Şekil 4.14 (a)'da saf PA6.6 polimerinin parçalı yapısı açıkça görülmektedir. PA6.6 matrisine KNF-TEGO eklenmesiyle yüzeydeki pürüzlülüğün saf PA6.6'ya kıyasla azaldığı Şekil 4.14 (b)'de görülmektedir. Şekil 4.14 (c)'de bulunan KNF-GO içeren nanokompozit yüzeyinin, hem saf PA6.6 hem de KNF-TEGO esaslı nanokompozitlerden nispeten daha pürüzsüz olduğu görülmüştür. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi bu sonuç, TEGO'nun

akordiyon benzeri bir yapıya ve genişletilmiş katmanlara sahipken GO'nun düz bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmış olabilir.



Şekil 4.14: (a) Saf PA6.6, (b) ağırlıkça %1 KNF-TEGO içeren PA6.6 nanokompozitin ve (c) ağırlıkça %1 KNF-GO içeren PA6.6 nanokompozitin dondurulmuş kırılma yüzeyine ait SEM görüntüleri.

Polimer matrisi içindeki nanodolguların dağılımını daha iyi anlamak için TEM ile ara kesit analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15 (a) ve (b)'de, ağırlıkça %1 KNF-TEGO içeren PA6.6 nanokompozit numunesinin ara kesit yüzeylerinde, kompaund hazırlama aşamasında yüksek kayma gerilimi uygulanması sebebiyle kırılan KNF yapılar ve ayrılmış grafen tabakaları görülmektedir. Diğer taraftan, ağırlıkça %1 KNF-GO içeren PA6.6 nanokompozit numunesinin Şekil 4.15 (c)'de bulunan görüntüsünde kırılmış fiberler ve Şekil 4.15 (d)'de kümelenmiş GO tabakaları görülmektedir. Özetle, bu sonuçlar TEGO esaslı hibrit nanokompozitlerin daha iyi dispersiyona sahip olmasından dolayı GO esaslı olanlara kıyasla daha iyi mekanik özellikler göstermelerini açıklamaktadır.



Şekil 4.15: (a-b) PA6.6+ %1 KNF-TEGO ve (c-d) PA6.6+ %1 KNF-GO numunelerinin ara kesit yüzeylerinin TEM görüntüleri.

4.1.6. Tek Katmanlı ve Çok Katmanlı GO Tabanlı Hibrit Katkılarının Performans Değerlendirmesi

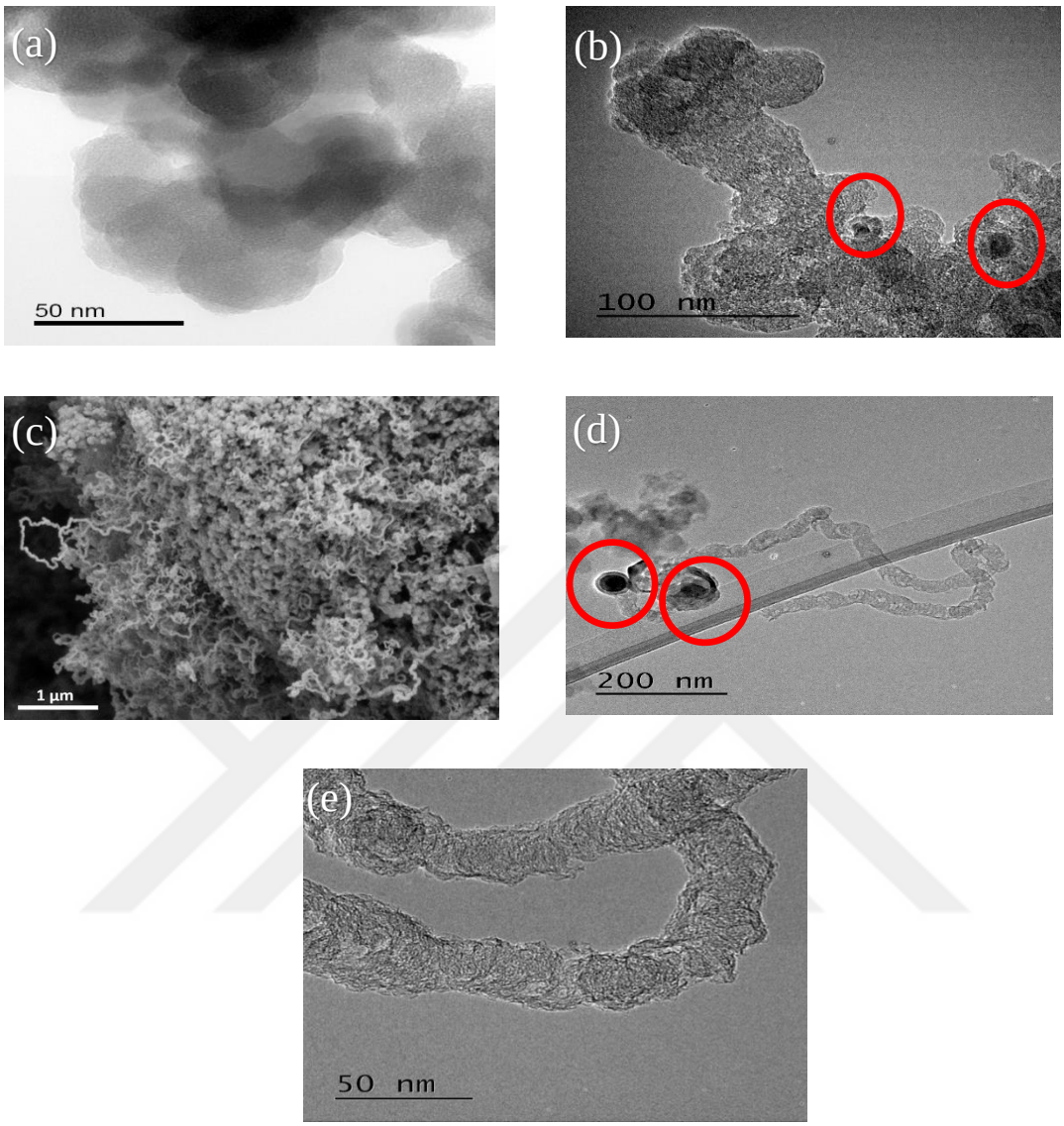
Bu bölümde yapılan çalışmalar kapsamında, çok katmanlı olan TEGO substratı ile üretilmiş hibrit nano katkısının tek katmanlı GO hibrite kıyasla daha iyi mekanik özellikler sağladığı tespit edilmiştir. Her iki katkı malzemesi de matris içerisinde hem güçlendirici hem de nükleasyon ajanı olarak davranmıştır. Ancak üretim koşullarına bakıldığında çalışmanın Teknolojik Hazırlık Seviyesini yükseltmek ve prototip çalışmalarını hızlandırmak için atık karbondan üretilmiş ve pilot ölçekte üretimi yapılan grafen nanoplakalar tedarik edilerek çalışmalara devam edilmiştir. Bu çalışma ile ilgili sonuçlar bir sonraki bölümde detaylı olarak anlatılmıştır.

4.2. GNP ÜZERİNDE KNF BÜYÜTÜLMESİYLE ELDE EDİLEN HİBRİT KATKILARIN PA6.6 NANOKOMPOZİTLERİN PERFORMANSINA ETKİSİ

Bu bölümde atık karbondan ileri ve geri dönüşüm prosesi ile sürdürülebilir bir şekilde atığa değer katılarak üretilmiş ve hazır olarak tedarik edilmiş grafen nanoplakalar (GNP) ile çalışmalara devam edilmiştir. Bu grafen türünün seçilmiş olması grafen tabanlı prototiplerin ticarileştirme çalışmalarına hız kazandırmak adına önem taşımaktadır.

4.2.1. GNP ve KNF-GNP Hibrit Katkıların Yapısal Özelliklerinin Analizi

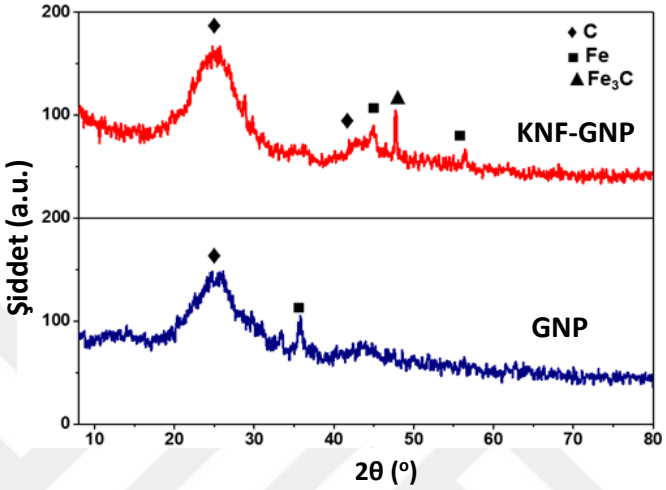
Grafen malzemelerin yüzey kimyası ve fiziksel özellikleri, polimer zincirleri ile ara yüz bağlanma etkileşimlerinin iyileştirilmesinde büyük bir etkiye sahiptir (Zanjani ve diğ., 2016). Grafen tabakalarının yapısal ve morfolojik özelliklerinin araştırılması için spektroskopik yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Şekil 4.16 (a) ve (b)'deki TEM görüntülerinde görüldüğü gibi, geri dönüşüm kaynaklarından elde edilmiş ve hazır olarak tedarik edilmiş Fe yüklü GNP malzemesinin ortalama uzunluğu 50 nm civarındadır. Şekil 4.16 (b)'de GNP yüzeyinde görülen Fe parçacıklarının boyutlarının 10-20 nm aralığında olduğu saptanmıştır. 750^{o}C'de gerçekleşen KBB işleminden sonra grafen yüzeyinde depolanan Fe katalizörü yardımıyla KNF büyümüştür ve bu uzun ve rastgele yönlenmiş yığın yapısı Şekil 4.16 (c)'deki SEM ve Şekil 4.16 (e)'deki TEM görüntülerinde görülmektedir. Şekil 4.16 (d)'de görülen hibrit yapının TEM görüntüsü, ortalama çapı 40 nm ve ≈1 μm uzunluğu olan KNF oluşumunu göstermektedir. Bunlara ek olarak, ısıl işlem nedeniyle meydana gelen sıcaklık artışıyla Fe çapının 50 nm'ye kadar çıktığı Şekil 4.16 (d)'de görülmektedir.



Şekil 4.16: (a-b) GNP numunesinin TEM görüntüsü; (c) GNP üzerinde KBB yöntemiyle KNF büyütülmüş hibritin SEM ve (d-e) farklı büyütme oranlarında TEM görüntüleri.

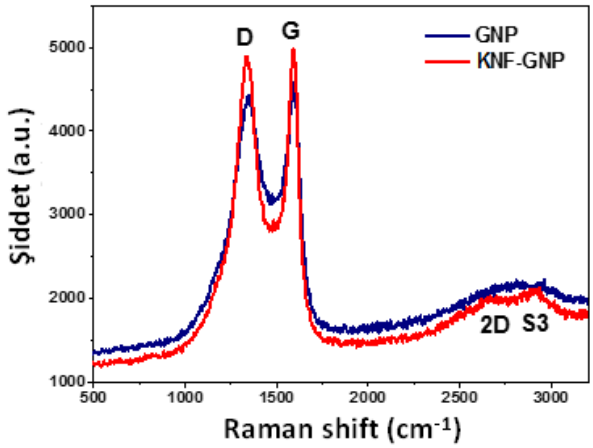
KBB işleminden önce ve sonra numunelerin yapısal özelliklerindeki değişimleri araştırmak için XRD karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17'de GNP ve KNF-GNP nano boyutlu malzemelerin XRD spektrumları görülmektedir. GNP numunesinin XRD spektrumunda, grafit düzlemin (002) yansımasına atfedilen 2Θ=25,5°'de geniş bir pik bulunmaktadır. 2Θ=35,8°'deki pikler Fe katalizörünün (311) yansımasına aittir (Siddheswaran ve diğ., 2014). KBB büyüme işleminden sonra, 2Θ=43°'de (100) yansımasına ait karakteristik pikinin ortaya çıkması, KNF oluşumundan gelen tipik bir karbon pikini göstermektedir (Stamatin ve diğ., 2007). 2Θ=45° ve 56°'deki karakteristik pikler sırasıyla Fe_2O_3 katalizörünün (400) ve (511) yansımalarıyla ilgilidir (Siddheswaran ve diğ., 2014; Yamashita ve Hayes, 2008). 2Θ=48°'deki göreceli olarak

daha belirgin pik, proses sırasında Fe_3C fazının oluşumuna bağlıdır (Sun ve Nava, 2002; Stamatin ve diğ., 2007). Buna ek olarak, hem GNP hem de KNF'nin (002) piki, 2Θ=25,5˚'de üst üste binmiştir ve saf GNP pikine kıyasla pik şiddeti artmıştır ve keskinleşmiştir. Bu sonuçlar, ısıl işlem uygulanarak KNF büyümesini doğrulanmaktadır ve elektron mikroskobu sonuçlarıyla örtüşmektedir.



Şekil 4.17: GNP ve KNF-GNP numunelerinin XRD spektrumları.

Şekil 4.18'de gösterildiği gibi, KBB işleminden sonra nano boyutlu katkı maddelerinin (GNP ve KNF-GNP) yapısal değişikliklerini araştırmak amacıyla Raman spektroskopisi analizi yapılmıştır. Grafen, 1345 cm^{-1}'de düzensizlik ile ilişkili D bandı ve 1590 cm^{-1}'de sp^2 bağlı karbon atomlarının düzlem içi titreşimlerine karşılık gelen G bandı olarak tipik karakteristik Raman piklerine sahiptir (Dresselhaus ve diğ., 2010). D bandının G bandına olan şiddet oranındaki (I_D/I_G) artış, daha fazla sp^3 bağının oluşumunu göstermektedir ve yeni karbon yapısının oluşumunu ve böylece sp^2 bağlarını parçalayarak hibritleşmeyi desteklemektedir (Poudeh ve diğ., 2015). Tez kapsamında yapılan bu çalışmada, Tablo 4.8'de de görüldüğü üzere KBB işleminden sonra I_D/I_G oranı 0,95'ten 0,98'e çıkmıştır ve D ve G bantlarının şiddetleri de artmıştır. Bu, GNP'ye kıyasla KNF-GNP hibrit katkısının daha fazla miktarda sp^3 ve az miktarda sp^2 bağları içermesi anlamına gelmektedir. Şekil 4.18'de verilen KNF-GNP malzemesinin Raman spektrumunda, 2663 cm^{-1}'de bulunan pik, fononların titreşim modundan dolayı olan ve bozulmamış sp^2 bölgelerinden kaynaklanan 2D bandı ile ilişkilidir (Malard ve diğ., 2009; O'Neill, 2014). Ayrıca, hibrit yapının Raman spektrumunda, S3 bandı olarak bilinen 2915 cm^{-1}'de şiddeti az olan ikinci dereceden bir pikin ortaya çıkışı, intervalley ve intravalley fonon saçılmasından kaynaklanmaktadır (Wang ve diğ., 2009; Dresselhaus ve diğ., 2005).



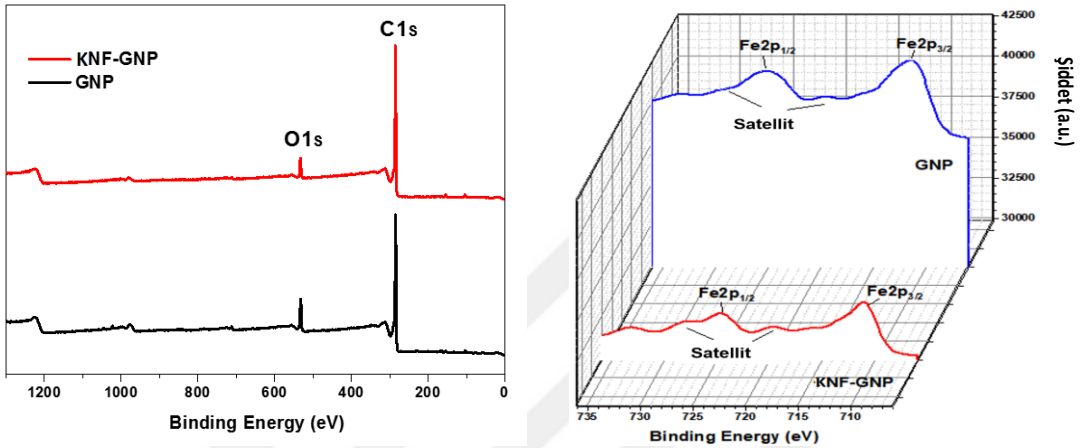
Şekil 4.18: GNP ve KNF-GNP numunelerinin Raman spektrumları.

Tablo 4.8: GNP ve üzerinde KNF büyütülmüş GNP hibrit numunelerine ait Raman pik pozisyonları ve I_D/I_G oranları.

Numuneler	**I_D/I_G**	**D (cm^{-1}) Pozisyonu**	**G (cm^{-1}) Pozisyonu**
GNP	0,95	1345	1591
KNF-GNP	0,98	1332	1589

XPS analizi, malzemelerin yüzey kimyasını araştırmak ve temel bileşimini tanımlamak için önemli bir araç olarak kullanılmaktadır. GNP ve KNF-GNP nano katkılarının yüzey fonksiyonel gruplarını incelemek amacıyla C1s, O1s ve Fe2p sinyalleri ölçülmüştür ve fonksiyonel grupları belirleyen bağlanma enerjileri ve atomik oranları hesaplanmıştır. Şekil 4.19 (a)'da GNP ve KNF-GNP numunelerinin XPS ölçüm taramalarında C1s ve O1s sinyallerinin şiddetleri karşılaştırılmıştır. GNP nano dolgusunun C/O oranı 3,94 iken KBB işlemi sonrasında elde edilen KNF-GNP'de bu oranın 6,6 değerine yükselmesi karbon atomları miktarının arttığını açıkça göstermektedir. Başka bir ifadeyle, GNP ve KNF-GNP'nin karbon içerikleri sırasıyla atomik olarak %87,4 ve 91,7 olarak ölçülmüştür ve atomik oksijen yüzdesi KNF büyümesinden sonra %9,1'den %5'e düşmüştür. Fe'nin iyonik haline ait olan Fe $2p_{1/2}$ ve Fe $2p_{3/2}$ pikleri sırasıyla 725 eV and 711,3 eV değerinde bulunmaktadır (Paparazzo, 2006). Şekil 4.19 (b)'de görüldüğü üzere, karbon partiküllerinin demir parçacıklarına bağlanması nedeniyle KBB işleminden sonra Fe_2O_3'e ait olan (magheamite) Fe $2p_{1/2}$ ve Fe $2p_{3/2}$ pik şiddetleri önemli ölçüde azalmıştır (Grosvenor ve diğ., 2004). Ayrıca, XRD analizlerinde de

doğrulandığı gibi her iki pikin de Fe_2O_3 varlığını gösteren satellit piki bulunmaktadır ve Şekil 4.19 (b)'de verilen GNP ve KNF-GNP dolgularının XPS spektrumlarında bu satellit pikleri açıkça görülmektedir. Fe $2p_{3/2}$ satellit piki, ana pikinden 8 eV daha yüksek bir noktada bulunmaktadır. 728-729 eV aralığında ortaya çıkan ek pikin varlığı Fe $2p_{1/2}$ satellit pikine işaret etmektedir (Yamashita ve Hayes, 2008).



(a) (b)

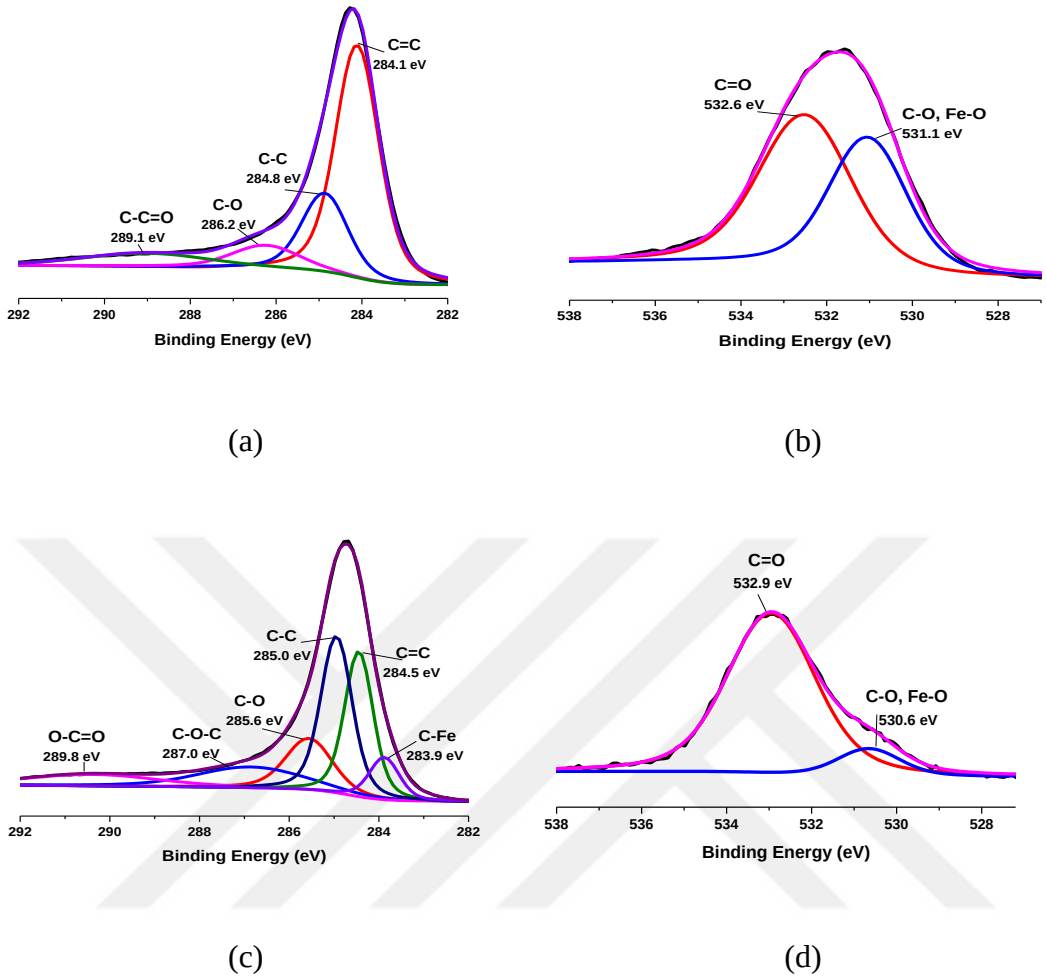
Şekil 4.19: XPS ölçüm tarama spektrumları (a) GNP ve KNF-GNP için C1s ve O1s; (b) GNP ve KNF-GNP için Fe2p.

Tablo 4.9'da GNP ve KNF-GNP nanodolgularının fonksiyonel grupları ve ilgili bağlanma enerjileri (binding energy) özetlenmiştir. GNP'nin C1s diyagramında 284,1, 284,8, 286,2 ve 289,1 eV'de bulunan ve sırasıyla C=C, C-C, C-O ve O-C=O bağlarını gösteren dört tane pik bulunmaktadır. Karbon atomlarının bağlanmasından sonra hibrit dolgu malzemesinin C-C bağ şiddeti artmıştır ve C=C bağ şiddeti azalmıştır ve bu yeni yapının GNP'nin ana piklerinin yanında iki tane C-O-C ve C-Fe pikleri bulunmaktadır. KNF-GNP'de daha önce XRD analizlerinde doğrulanan Fe_3C fazına karşılık gelen yeni bir C-Fe sinyali bulunmaktadır. Ayrıca, GNP ve KNF-GNP diyagramlarında, C=O pikine ve çakışık halde bulunan C-O ve Fe-O piklerine ait iki adet pik bulunmaktadır. 532 eV civarında bulunan C-O ve Fe-O'ya ait pik keskin bir şekilde azalmıştır ve karboksilik gruplar artmıştır. Bu durum, KBB işlemi sırasında indirgenmenin gerçekleştiğini ve Fe katalizörünün varlığında GNP üzerinde KNF oluşumunu desteklemektedir. GNP ve KNF-GNP nano katkılarına ait C1s ve O1s XPS spektrumları Şekil 4.20'de verilmiştir. Hem XPS hem de Raman analizlerinde, sp^3 bağlarının keskin bir biçimde

birikmesi ve dolayısıyla KNF'nin grafen yapısı üzerinde kimyasal olarak bağlanması doğrulanmaktadır.

Tablo 4.9: GNP ve KNF-GNP numunelerinde C1s, O1s ve Fe2p için XPS spektrum sonuçları (Che ve diğ., 2010; Furlan vve diğ., 2015; Grosvenor ve diğ., 2004; Hallam ve diğ., 2012; O'Neill ve diğ., 2014; Okan ve diğ., 2011; Varga ve diğ., 2017; Yamashita ve Hayes, 2008).

	C1s			O1s			Fe2p		
Numuneler	**Grup**	**Bağlanma Enerjisi (eV)**	**Pik Şiddeti (a.u.)**	**Grup**	**Bağlanma Enerjisi (eV)**	**Pik Şiddeti (a.u.)**	**Grup**	**Bağlanma Enerjisi (eV)**	**Pik Şiddeti (a.u.)**
GNP	C=C	284,1	264962	C-O, Fe-O	531,1	31801	$Fe2p_{3/2}$	711,3	42571
	C-C	284,8	89952	C=O	532,6	35546	Satellit	719,6	40325
	C-O	286,2	26325				$Fe2p_{1/2}$	725,0	41908
	O-C=O	289,1	14875				Satellit	729,8	40769
KNF-GNP	C-Fe	283,9	60593	C-O, Fe-O	530,6	37133	$Fe2p_{3/2}$	711,4	33445
	C=C	284,5	187366	C=O	532,9	65060	Satellit	719,9	31858
	C-C	285,0	205691				$Fe2p_{1/2}$	724,7	32716
	C-O	285,6	83475				Satellit	728,4	32154
	C-O-C	287,0	49005						
	O-C=O	289,8	39874						

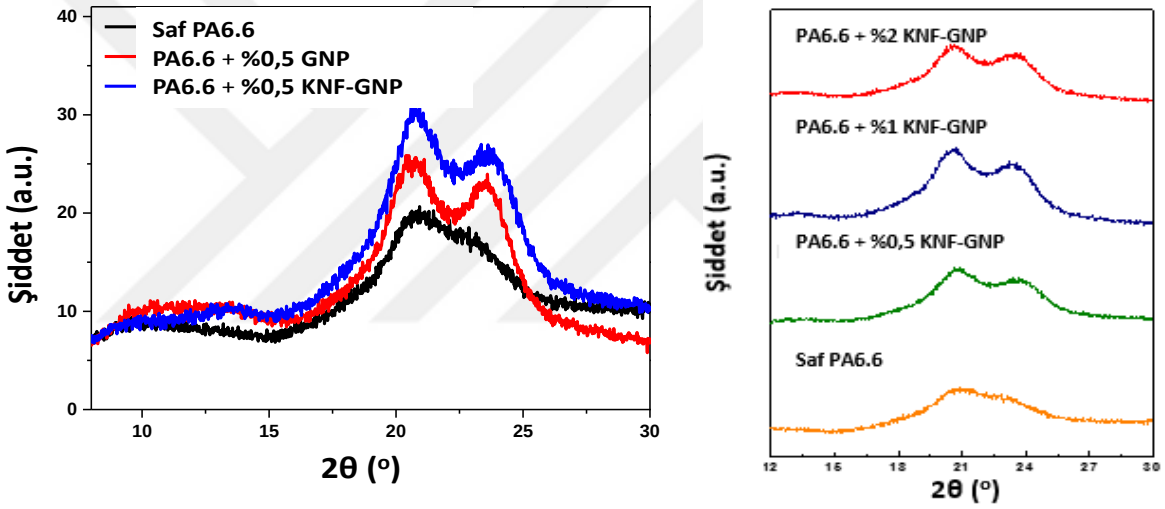


Şekil 4.20: GNP'nin (a) C1s ve (b) O1s XPS spektrumları ve KNF-GNP'nin (c) C1s ve (d) O1s XPS spektrumları.

4.2.2. KNF-GNP ile Güçlendirilmiş PA6.6 Nanokompozitlerinin Kristalinite Davranışları

PA6.6, oda sıcaklığında baskın bir faz olan triklinik formunda kristalize edilmiş yarı kristal bir polimer matrisidir (Navarro-Pardo ve diğ., 2013). Saf PA6.6 ve PA6.6 esaslı nanokompozitlerin XRD paternleri Şekil 4.21'de gösterilmektedir. Şekil 4.21 (a)'da, 2Θ=21º'deki geniş kırınım piki, hidrojenle bağlanmış tabaka içinde zincirler arası mesafeyi gösteren saf PA6.6 polimerinin α(100) kristalin düzlemine aittir (Suzuki ve diğ., 1998). Saf GNP'nin dağıtılmasından sonra, ara tabaka mesafesi (intersheet distance) ile ilgili olarak α-kristalin yapının α (010, 110) ikili pikine karşılık gelen 2Θ=23,6°'de yeni bir pik ortaya çıkmıştır (Suzuki ve diğ., 1998). Bu pik, grafenin 2Θ=25,5°'de karakteristik piki ile üst üste gelmiştir. KNF-GNP hibritinin eklenmesiyle nanokompozit yapıda karbon içeriği arttığından, saf GNP içeren nanokompozite kıyasla

2Θ=23,5°'deki pik genişlemiştir ve şiddeti önemli ölçüde azalmıştır. Buna ek olarak, yüksek kayma hızı ile eriyik fazda gerçekleşen karıştırma işlemi grafen esaslı nanodolgunun ve onun hibritinin polimer matrisine homojen olarak dağıtılmasını sağlamıştır. Ayrıca, güçlendirme ajanlarının farklı kristalinite dereceleri ve karbon malzemesinin boyutsal değişimine bağlı olarak KNF-GNP takviyeli kompozitin XRD paterninde α-kristalin formu ile birlikte bulunabilen γ-kristalin formunun (002) düzlemi ile ilişkili olan 2Θ=13,5°'de zayıf bir pik görülmektedir (Lin ve diğ., 2006; Liu ve diğ., 2007; Navarro-Pardo ve diğ., 2013). Şekil 4.21 (b) farklı KNF-GNP konsantrasyonlarında PA6.6 nanokompozitlerin XRD sonuçlarının karşılaştırmasını göstermektedir ve KNF-GNP konsantrasyonunun artmasıyla α(100) ve α(010, 110) piklerinin oranının hafif bir biçimde değiştiği gözlemlenmiştir.

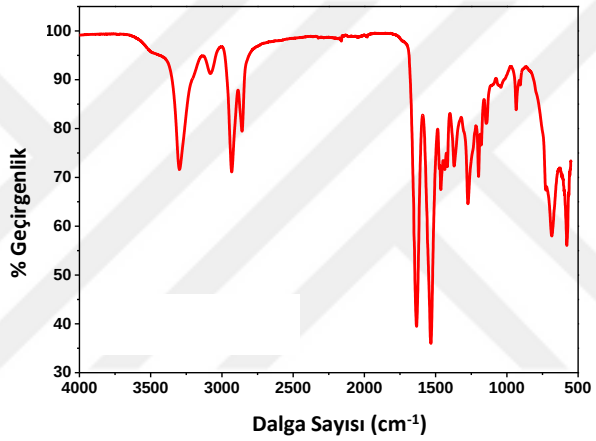


(a) (b)

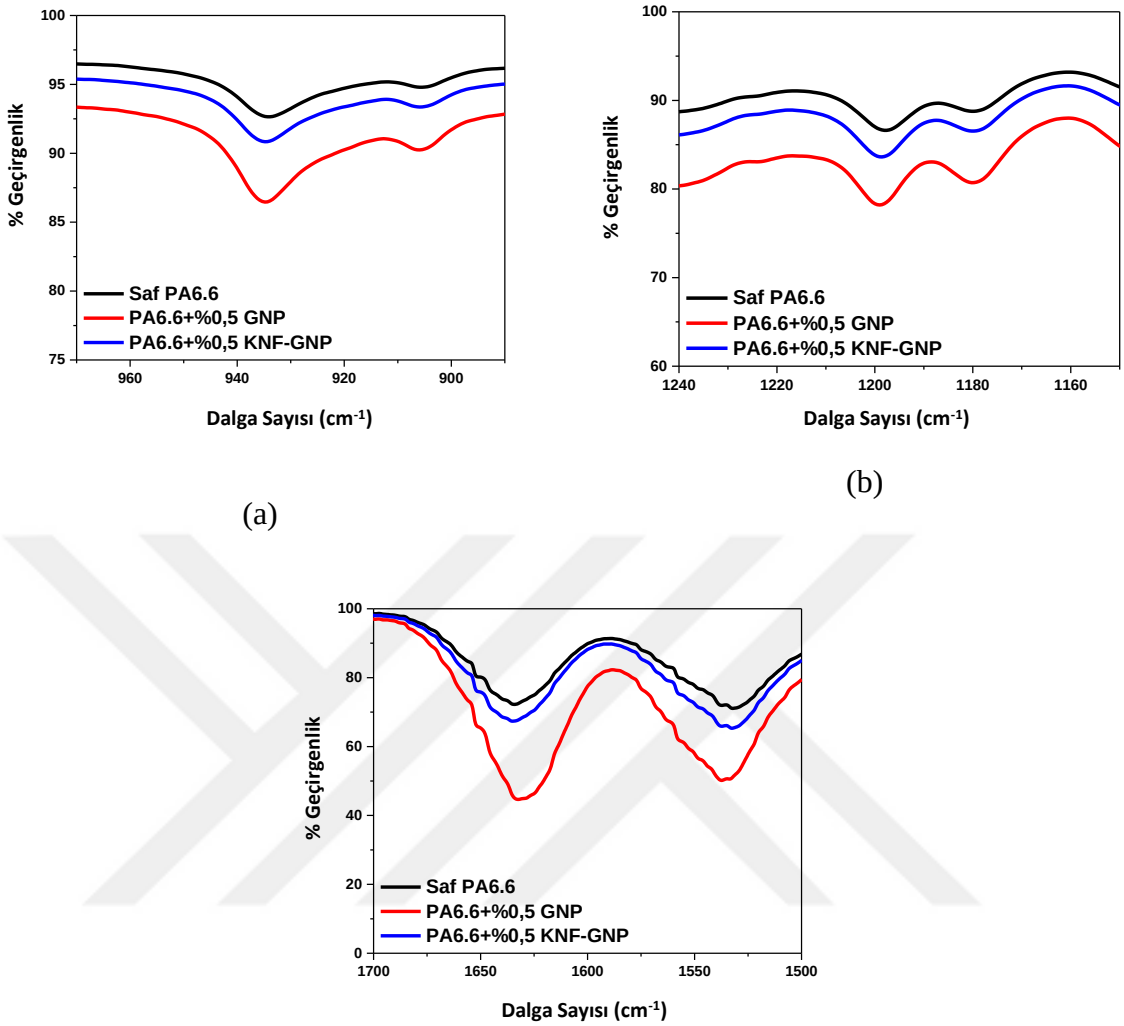
Şekil 4.21: (a) Saf PA6.6, ağırlıkça %0,5 GNP ve %0,5 KNF-GNP içeren PA6.6 nanokompozitlerinin ve (b) farklı oranlarda KNF-GNP içeren PA6.6 nanokompozitlerin XRD spektrumları.

Grafen ve hibrit katkılı PA6.6 yarı kristal polimerik yapılardaki zincir konformasyon değişimlerini ve kristalinite değişimlerini incelemek için FTIR analizleri kullanılmıştır. Şekil 4.22'de görüldüğü gibi, PA6.6 polimerinin ana karakteristik pikleri olan 3300 cm^{-1} ve 2933 cm^{-1} sırasıyla H-bağlı N-H gerilme titreşimi ve asimetrik CH_2 gerilmesi ile ilişkilendirmektedir. Saf PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP ve %0,5 KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin kristalin bantlarını gösteren 934 ve 1198 cm^{-1}'deki iki karakteristik pik Şekil 4.23 (a) ve (b)'de görülmektedir (Navarro-Pardo ve diğ., 2013). Pik şiddetleri incelendiğinde, grafenin bir nükleasyon maddesi gibi davranabilmesi sonucunda GNP takviyeli kompozit yapının daha

kristalin bir hale geldiği görülmektedir. Diğer taraftan, karıştırma işlemi sırasında yüksek kayma hızı uygulanması sebebiyle hibritteki uzun KNF zincirlerinin kırılmasından ve birden fazla nanoparçacığın rasgele dağılımının kristalinite derecesini değiştirebilmesinden dolayı KNF-GNP takviyeli kompozitlerin pik şiddetlerinin düştüğü saptanmıştır. Hibrit takviyeli yapının kristalinitesinin düşmesi, hem FTIR hem de XRD karakterizasyonları ile doğrulanmıştır. 1633 cm^{-1} ve 1532 cm^{-1}'de bulunan keskin pikler sırasıyla amid I C=O gerilme titreşimine ve amid II N-H düzlemsel eğmesine atfedilmektedir (Liu ve diğ., 2011; Vasanthan, 2012). Şekil 4.23 (c)'de görülen amid I ve amid II piklerine ait FTIR bölgesi hidrojen bağlarıyla ilgilidir (Navarro-Pardo ve diğ., 2013; Vasanthan, 2012).



Şekil 4.22: Saf PA6.6 FTIR spektrumu.

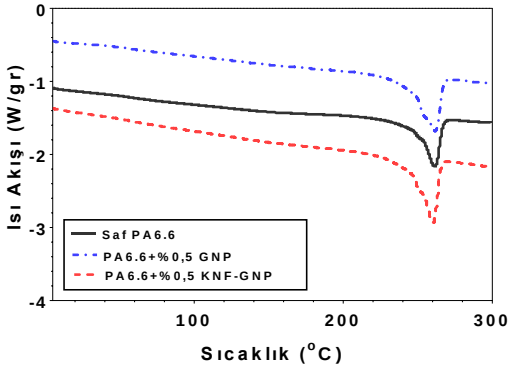


Şekil 4.23: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 oranında GNP ve KNF-GNP yüklenmiş nanokompozitlerin FTIR spektrumları (a) kristalin bant ve amid eksenel deformasyonu (C–C=O), (b) kristalin bant ve düzlem dışı simetrik açılı deformasyon ve (c) amid grupları (amid I ve amid II).

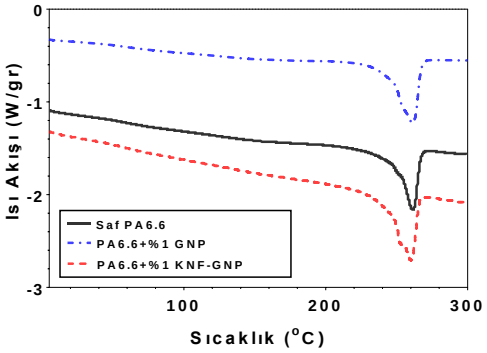
4.2.3. GNP Tabanlı Hibrit Nano Katkının PA6.6 Nanokompozitleri Üzerindeki Termal Etkileri

Saf grafen ve hibrit katkılarının kompozit malzemelerin kristanite derecesine etkisini araştırmak amacıyla termal karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Bu çalışmada, PA6.6 matrisi içine farklı tipte ve oranda nanodolgu maddelerinin eklenmesiyle elde edilen yapının kristalizasyon davranışı, DSC tekniği kullanılarak erime noktası ve kristalinite fraksiyonu belirlenerek araştırılmıştır. Şekil 4.24'te saf PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP ve %0,5 KNF-GNP içeren nanokompozitlerinin DSC eğrileri bulunmaktadır. Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da ise

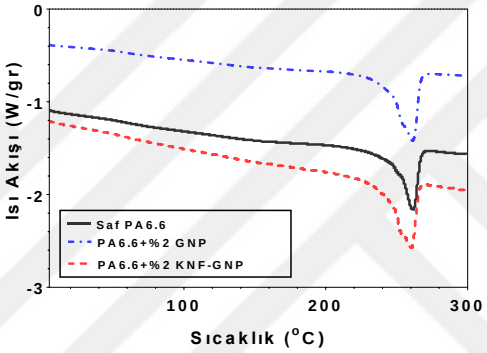
sırasıyla ağırlıkça %1 ve %2 GNP ve KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlere ait eğriler verilmektedir. Saf PA6.6 ile nanokompozitlerin erime sıcaklığı (T_m) karşılaştırıldığında büyük bir fark gözlemlenmemektedir. DSC analizinden elde edilen sonuçları kullanarak yapıların kristalinite değişimleri incelenmiştir. Saf kristalin PA6.6 polimeri için $\Delta Hm^{100\%}$ referans değeri 188,4 J/g olarak alınmıştır (Lim ve diğ., 1998). Erime sıcaklığındaki saf PA6.6 polimerinin ΔH_m değeri DSC eğrisinden 48,2 J/gr olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.10'da verilen ve (3.1) numaralı denkleme dayanan hesaplamalara göre, ağırlıkça %0,5 oranındaki grafen ve onun hibrit katkısı eklenerek hazırlanan nanokompozitlerin X_c değerlerinde keskin bir artış gözlemlenmektedir. Bununla birlikte, GNP ve KNF-GNP miktarının ağırlıkça %0,5'den daha fazla arttığı durumlarda, kristalinite derecesi azalmaya başlamaktadır. Hem GNP hem de KNF-GNP nanokompozitlerinde optimum dolgu maddesi miktarı ağırlıkça %0,5 olarak belirlenmiştir ve bu konsantrasyonda nano boyutlu malzemeler, yüzey anomalisi oluşturarak ve yapı içinde kristal büyümesine izin vererek nükleasyon maddesi olarak davranmaktadır. Ayrıca, EK 1'de verilen grafikte görüldüğü gibi soğutma sırasında kristalleşme, nanokompozitlerde daha yüksek sıcaklıklarda başlamaktadır ve bu durum nanodolguların nükleasyon etkisini desteklemektedir. Sonuç olarak, DSC sonuçlarının kristalinite derecesi açısından FTIR ve XRD sonuçlarıyla uyumlu olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.24: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP ve KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin DSC eğrileri.



Şekil 4.25: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %1 GNP ve KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin DSC eğrileri.



Şekil 4.26: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %2 GNP ve KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin DSC eğrileri.

Tablo 4.10: Farklı oranlarda GNP ve KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin DSC sonuçları.

Numuneler	**T_m(°C)**	**ΔH_m (J/gr)**	**X_c (%)**
Saf PA6.6	262	48,2	25,6
PA6.6 + %0,5 GNP	261	75,6	40,1
PA6.6 + %1 GNP	262	69,0	36,6
PA6.6 + %2 GNP	262	68,8	36,5
PA6.6 + %0,5 KNF-GNP	261	68,7	36,5
PA6.6 + %1 KNF-GNP	261	62,6	33,2
PA6.6 + %2 KNF-GNP	261	65,2	34,6

Isı altında eğilme sıcaklığı (HDT) ve Vicat yumuşama sıcaklığı (VYS), yüksek sıcaklıkta ve ilgili standartlarda tanımlanan yükler altında termoplastik reçinenin yük taşıma kapasitesi için üst sıcaklık limitini belirleyen termal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan yararlı göstergeler olarak kabul edilmektedir (Diez-Pascual ve Naffakh, 2013). HDT testinde Metot A yöntemi ve Vicat testinde ise Metot B50 yöntemleri kullanılmıştır. Tablo 4.11'de görüldüğü üzere, saf PA6.6 HDT değeri 52,6^{o}C iken ağırlıkça %0,5 GNP ve KNF-GNP içeren PA6.6 nanokompozitlerin HDT değerinin sırasıyla 57,2^{o}C ve 57,6^{o}C'ye kadar arttığı saptanmıştır. Buna ek olarak, saf PA6.6 ile ağırlıkça %0,5 GNP ve KNF-GNP içeren PA6.6 nanokompozitlerin yumuşama değerleri arasında yaklaşık olarak 7^{o}C'lik bir artış bulunmaktadır. Bu şekilde üretilen kompozitlerin termal deformasyona karşı direnci, grafen tabakalarının polimer zincirlerinin hareketi üzerindeki kısıtlayıcı etkisine bağlı olarak artmaktadır (Zanjani ve diğ., 2016). Özetle, hem GNP hem de bunun hibrit katkısı PA6.6 nanokompozitlerinin termo-mekanik özellikleri iyileştirdiği açıkça görülmektedir.

Tablo 4.11: GNP ve KNF-GNP esaslı PA6.6 nanokompozitlerin HDT ve VYS test sonuçları.

Numuneler	**HDT Method A (^{o}C)**	**VYS Method B50 (^{o}C)**
Saf PA6.6	52,6	232,3
PA6.6 + %0,5 GNP	57,2	239,6
PA6.6 + %1 GNP	57,8	241,0
PA6.6 + %2 GNP	61,0	240,6
PA6.6 + %0,5 KNF-GNP	57,6	238,8
PA6.6 + %1 KNF-GNP	57,7	239,9
PA6.6 + %2 KNF-GNP	58,9	239,7

Tablo 4.12'de saf PA6.6 ve PA6.6 esaslı nanokompozitlerin TMA ölçüm sonuçları özetlenmektedir. Nano boyutlu malzeme ilavesiyle elde edilen tüm nanokompozit numunelerinin Tg değerleri arasındaki fark ihmal edilebilecek mertebelerdedir. Saf PA6.6 numunesiyle kıyaslandığında ise tüm nanokompozit numunelerinin yumuşama sıcaklığının arttığı gözlemlenmektedir. Nanokompozit numunelerinde ise yumuşama sıcaklığı değerleri

arasında anlamlı bir fark bulunmamaktadır. Bu sonuçlar, DSC analizinde elde edilen sonuçlar ile örtüşmektedir. Diğer taraftan, DSC analizinde de olduğu gibi saf PA6.6 ile ağırlıkça %0,5 GNP ve KNF-GNP içeren PA6.6 nanokompozitlerin yumuşama değerleri arasında yaklaşık olarak 7ºC'lik bir artış bulunmaktadır.

Tablo 4.12: PA6.6/GNP ve PA6.6/KNF-GNP nanokompozitlerinin TMA sonuçları.

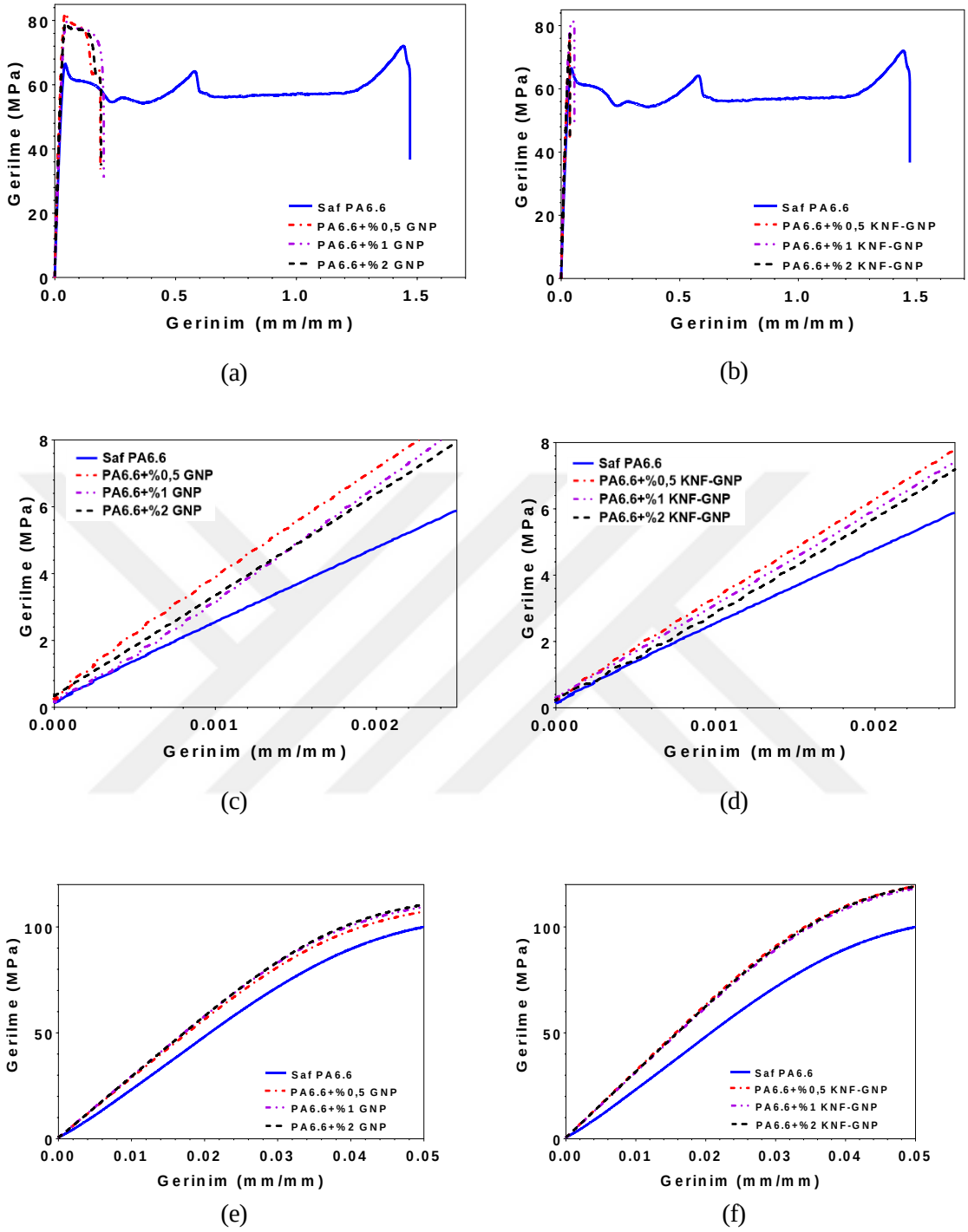
Numuneler	Tg (ºC)	Yumuşama Sıcaklığı (ºC)
Saf PA6.6	42,73	226,46
PA6.6 + %0,5 GNP	42,45	234,29
PA6.6 + %1 GNP	43,55	233,70
PA6.6 + %2 GNP	42,64	234,10
PA6.6 + %0,5 KNF-GNP	42,37	233,32
PA6.6 + %1 KNF-GNP	44,14	234,76
PA6.6 + %2 KNF-GNP	42,51	233,94

4.2.4. GNP Tabanlı Hibrit Nano Katkı ile Güçlendirilmiş PA6.6 Nanokompozitlerinin Mekanik Performansları

Optimizasyon çalışmaları için ağırlıkça %0,25, %0,5, %1 ve %2 oranlarında kullanılan GNP ve KNF-GNP nano yapılı güçlendiriciler, PA6.6 polimerik zincirlerinin arasına yüksek kayma hızları altında termomekanik karıştırıcı yardımıyla düzgün bir şekilde dağıtılmıştır. Daha sonra, enjeksiyon kalıplama makinesi kullanılarak çekme ve eğme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ISO 527-2 ve ASTM D 790 standartlarına uygun olarak kompozit kupon numuneleri hazırlanmıştır. Ek 2'de çekme testinden sonra çekilmiş numunelere ait fotoğraflar görülmektedir. Saf PA6.6 ve PA6.6 esaslı nanokompozitlerin tipik gerilme-gerinim eğrileri Şekil 4.27 (a) ve (b)'de verilmiştir. Çekme testine ait gerilme-gerinim eğrilerinde, gerilme-gerinim arasında (0,01 mm/mm altındaki gerinim değerleri) uygulanan yüke karşı her iki tipte güçlendirici malzeme içeren polimerik numunelerin test başlangıcındaki doğrusal tepkisi Şekil 4.27 (c) ve (d)'de görülmektedir. Tablo 4.13'te görüldüğü gibi, ağırlıkça %0,25 saf grafen katılmış nanokompozitin belirtilen lineer bölgelerden hesaplanan çekme modülü, saf PA6.6'ya göre % 43'e varan oranlarda artarken, nanokompozit numunelerinde grafen

miktarının artmasıyla modül değerindeki artış %29'a kadar düşmektedir. Çekme modülündeki ilk keskin artış, polimer yapısındaki GNP'nin güçlü ara yüzey etkileşimi ve iyi dispersiyonundan kaynaklıdır. Bununla birlikte, ağırlıkça %0,5'ten fazla grafen miktarının artışı parçacıkların aglomerasyonuna ve kompozit yapıdaki kusurların oluşmasına ve dolayısıyla modül değerlerinin düşmesine neden olmaktadır. Diğer taraftan, ağırlıkça %0,5 KNF-GNP hibrit katkısı ile güçlendirilen nanokompozit numunesinin çekme modülünde %34'lük bir artış meydana gelmiştir ki bu oran aynı miktardaki GNP ile güçlendirilmiş numuneye göre daha az bir iyileşme oranıdır. Bu durum, eriyik fazda yüksek kayma hızı uygulanarak gerçekleşen karıştırma işlemi sırasında uzun karbon fiberlerin ve polimer zincirlerinin parçalanmasından kaynaklanabilmektedir. Buna ek olarak, KNF-GNP miktarındaki ağırlıkça %1'den daha fazla artış oranı, polimer zincirleri ve güçlendirici nanopartiküller arasında verimli yük transferine engel olan, ulaşılabilir güçlendirici malzeme yüzeyinin azalmasından kaynaklı olarak çekme modülünün hafif bir şekilde düşmesine neden olmaktadır. Tüm nanokompozit numunelerinin çekme dayanımı, saf PA6.6 numunesi ile karşılaştırıldığında iyileşme göstermektedir ve nano ölçekli güçlendirici tipine bağlı olarak farklı davranışlar sergilemektedir. Sadece GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitler incelendiğinde en yüksek çekme dayanımı değeri, ağırlıkça %0,5 GNP yüklemesi ile elde edilirken, KNF-GNP nanokompozitlerindeki en yüksek çekme dayanımı, ağırlıkça %1 ve %2 konsantrasyona sahip numunelerde elde edilmiştir.

Şekil 4.27 (e) ve (f) sırasıyla GNP ve KNF-GNP numunelerinin eğme gerilmesi ve gerinimi eğrilerini göstermektedir. Tablo 4.13, KNF-GNP ile güçlendirilmiş PA6.6 nanokompozitlerinin eğme özelliklerinin, GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerden daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ağırlıkça %0,5 KNF-GNP kullanılarak elde edilen nanokompozitler, eğme modülündeki %23 iyileşme ile en iyi eğme değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.27: Farklı oranlarda GNP ve KNF-GNP içeren nanokompozitlere ait (a-b) çekme gerilme–gerinim eğrileri ve (c-d) eğme gerilme–gerinim eğrileri.

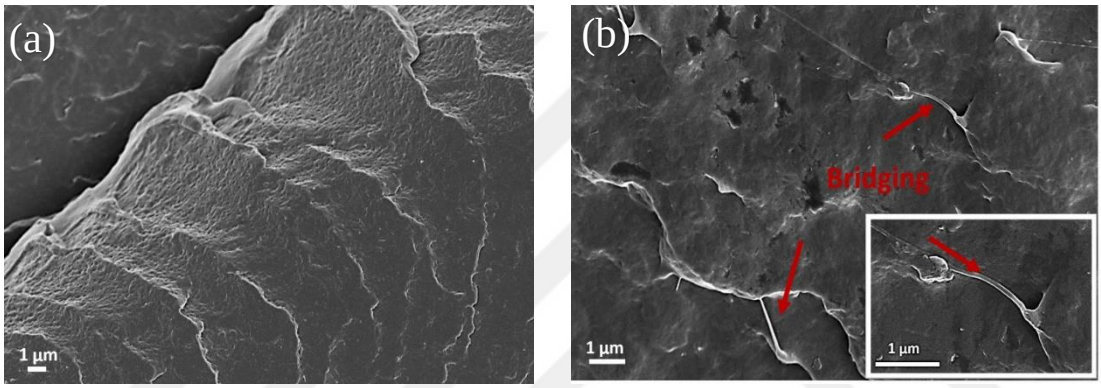
Tablo 4.13: PA6.6/GNP ve PA6.6/KNF-GNP nanokompozitlerinin çekme ve eğme özellikleri.

Numuneler	Çekme Modülü [MPa]	Çekme Modülünde İyileşme (%)	Çekme Dayanımı [MPa]	Çekme Dayanımında İyileşme (%)	Chord Modülü [MPa]	Eğme Modülünde İyileşme (%)
Saf PA6.6	2400	-	68,0	-	2570	-
PA6.6 + %0,25 GNP	3433	43	77,1	13	2750	7
PA6.6 + %0,5 GNP	3380	41	81,9	20	2800	9
PA6.6 + %1 GNP	3257	36	80,2	18	2880	12
PA6.6 + %2 GNP	3092	29	77,9	15	2928	14
PA6.6 + %0,25 KNF-GNP	2685	12	70,7	4	2733	6
PA6.6 + %0,5 KNF-GNP	3225	34	73,4	8	3170	23
PA6.6 + %1 KNF-GNP	3213	33	80,9	19	3063	19
PA6.6 + %2 KNF-GNP	3080	28	79,9	18	3123	22

Eğme ve çekme testlerine ek olarak, polimer ve nanodolgu arasındaki etkileşimleri daha iyi anlamak için nanokompozitlerin darbe özellikleri araştırılmıştır. Tablo 4.14'te saf PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 nanodolgu eklenmiş PA6.6/GNP ve PA6.6/KNF-GNP nanokompozitlerinin Charpy darbe dayanımı test sonuçları verilmiştir. Hem GNP hem de KNF-GNP'nin eklenmesiyle darbe dayanımında hafif bir düşme meydana gelmiştir. Diğer taraftan, KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozit GNP ile güçlendirilmiş numuneye göre daha iyi performans göstermiştir. Bu iyileşme, hibrit katkı maddesi ile polimer matrisi arasında hem GNP hem de KNF yapısı sayesinde iyi bir ara yüzey etkileşimi olduğunu göstermektedir (Fu ve diğ., 2008). Kırılma davranışını ve matristeki kırılma bölgelerinin morfolojisini incelemek amacıyla darbe testlerinden sonra da SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %0,5 GNP ve KNF-GNP içeren PA6.6 nanokompozitlerinin çentikli Charpy darbe testinden sonra alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.28'de verilmiştir. Polimere KNF'nin eklenmesinin darbe enerjisini absorblayarak nanokompozitlerin tokluğunu arttırdığı literatürden bilinmektedir (Prashantha ve diğ., 2009). Şekil 4.28 (b) ve içindeki görüntü bu bilgiye uygun olarak, hibrit takviyeli nanokompozitlerde KNF köprülerinin (bridging) oluşumunu açıkça göstermektedir.

Tablo 4.14: Saf PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 nanodolgu ile güçlendirilmiş PA6.6/GNP ve PA6.6/KNF-GNP nanokompozitlerinin Charpy darbe dayanımı test sonuçları.

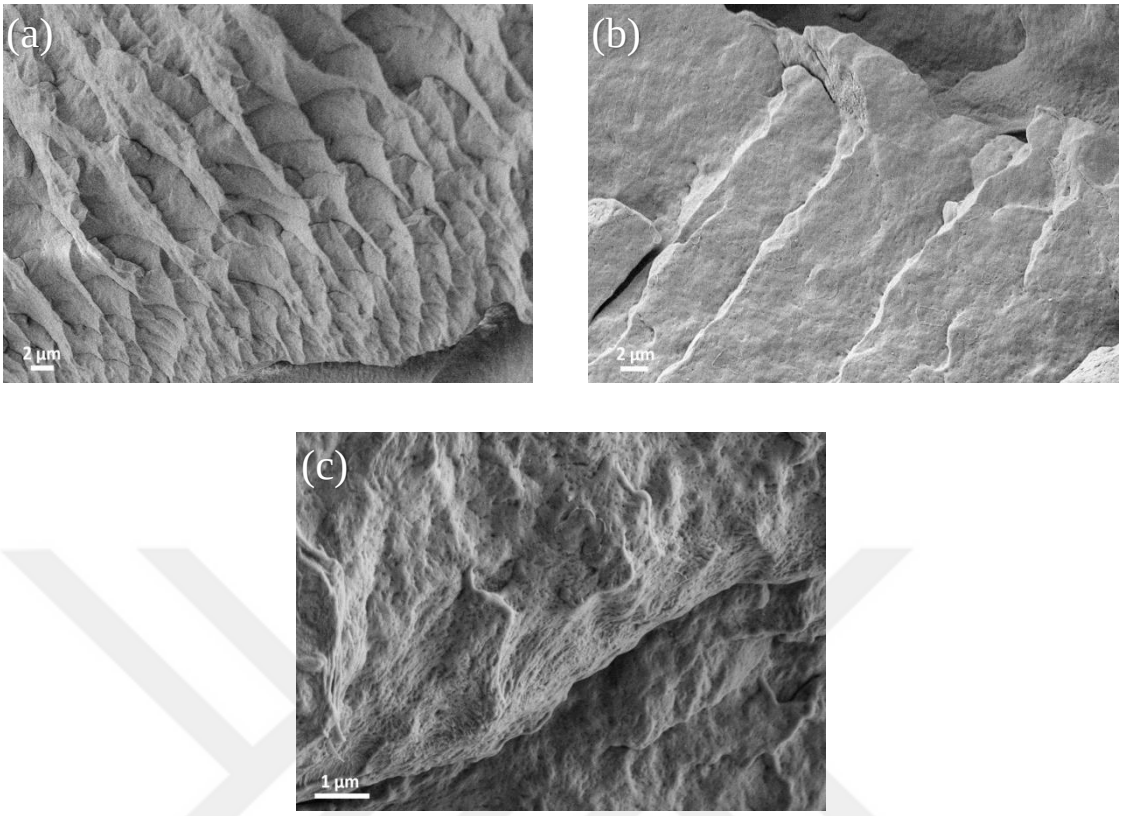
Numuneler	Çentikli Charpy Darbe Dayanımı [kJ/m^2]
Saf PA6.6	5,94
PA6.6 + % 0,5 GNP	5,16
PA6.6 + %0,5 KNF-GNP	5,53



Şekil 4.28: Ağırlıkça (a) %0,5 GNP ve (b) %0,5 KNF-GNP ile güçlendirilmiş PA6.6 çentikli nanokompozitlerinin kırılma davranışları.

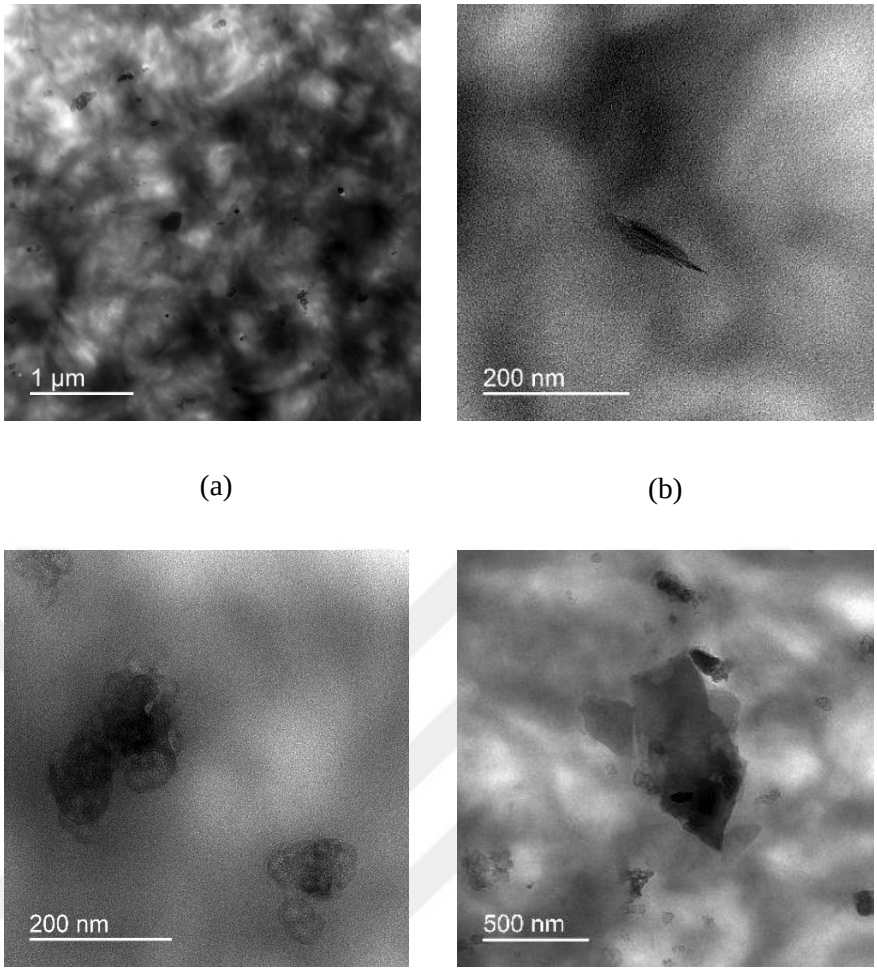
4.2.5. GNP ve KNF-GNP Hibrit Katkıları ile Güçlendirilmiş PA6.6 Nanokompozitlerinin Kesit Analizi

Saf polimer, GNP ve KNF-GNP içeren güçlendirilmiş nanokompozitlerin dondurulmuş kırılma yüzeylerinin morfolojileri, grafen nanoplakalarının ve KBB yöntemiyle grafen üzerinde büyümüş KNF içeren malzemenin polimer matrisleri içindeki dağılım davranışını gözlemlemek amacıyla SEM ile analiz edilmiştir. Şekil 4.29, saf numunenin ve ağırlıkça %0,5 oranında GNP ve ağırlıkça %0,5 oranında KNF-GNP yüklemesi ile elde edilen nanokompozit numunelerinin dondurulmuş kırılma yüzeylerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 4.29 (a)'da görülen saf PA6.6, parçalı bir yapıya sahiptir. Grafenin polimerik yapı içine dağılımından sonra, nanokompozit yüzeyi daha pürüzsüz bir hale gelmiştir ve Şekil 4.29 (b)'de görüldüğü gibi pürüzlülük önemli ölçüde azalmıştır. Polimerik malzemeye hibrit yapının eklenmesi durumunda, oluşan lifli yapı Şekil 4.29 (c)'de açıkça görülmektedir. Özetle, kırılma yüzeyinin kesit analizi nanokompozit yapıdaki karbon fiberlerin varlığını desteklemektedir.



Şekil 4.29: (a) saf PA6.6, (b) ağırlıkça %0,5 GNP ve (c) ağırlıkça %0,5 KNF-GNP içeren PA6.6 nanokompozitlerin dondurulmuş kırılma yüzeyine ait SEM görüntüleri.

Polimer matrisi içindeki nanodolguların dağılımını daha iyi anlamak için TEM ile ara kesit analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.30 (a)'da görüldüğü üzere grafen parçacıkları yapıya oldukça dispers gözükmektedir. Daha yüksek büyütmelere çıkıldığında periferal bölgede grafen katmanları net olarak seçilmektedir (Şekil 4.30 (b)). Öte yandan, ağırlıkça %0,5 oranında KNF-GNP hibrit içeren PA6.6 nanokompozit numunesinin ara kesit yüzeylerinde kümelenmiş KNF ve grafenler Şekil 4.30 (c)'de görülmektedir. Hibrit nanodolgu miktarı arttırıldığında ise Şekil 4.30 (d)'de görüldüğü üzere grafen tabakaları daha da belirginleşmekte olup öbekleşme başlamıştır. Bu yüzden ağırlıkça %0,5 oranında katkı içeren PA6.6 polimer işleme süreçlerinde en ideal orandır. Bir sonraki bölümde, geliştirilen hibrit katkısına göre mekanik olarak en yakın sonuç aldığımız ve ayrıca fiyat ve üretim süresi olarak daha avantajlı olan GNP nanodolgusunun belirlenen ideal oranı ile prepreg üretimine yer verilmiştir.



Şekil 4.30: Ağırlıkça (a-b) %0,5 GNP, (c) %0,5 KNF-GNP ve (d) %2 KNF-GNP içeren PA6.6 nanokompozitlerin ara kesit yüzeylerinin TEM görüntüleri.

4.3. GNP NANO KATKILI PA6.6 REÇİNE SİSTEMİYLE YENİ NESİL TERMOPLASTİK PREPREG ÜRETİMİ

Fiyata oldukça duyarlı olan otomotiv sektöründe, yüksek maliyeti nedeniyle nano katkılar kullanılamamasına rağmen, özellikle yapısal kompozit parça üretimde bir takviye maddesi olarak kullanılması konusuna artan bir ilgi vardır. Bu sebeple, çalışmada geri dönüşüm kaynağından üretilen grafen nanoplakaları, ticari bariyeri aşmak için kullanılmıştır. Buna ek olarak, Tablo 4.13'te görüldüğü gibi, ağırlıkça %0,5 GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitin çekme modülü saf PA6.6'ya göre % 41'e varan bir oranda iyileşme sağlarken, çekme dayanımı ve eğme modülü sırayla %20 ve %9 oranında iyileşmiştir. Tüm bu sebeplerle, tez çalışmasının uygulama

kısmını oluşturan termoplastik prepreg üretiminde ağırlıkça %0,5 oranında GNP tavkiye malzemesinin kullanılmasına karar verilmiştir.

4.3.1. Ekstrüzyon Yöntemi ile Üretilen GNP Tabanlı Kompaundların Özellikleri

Termoplastik prepreg geliştirme sürecinde kullanılan PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP ile güçlendirilmiş olan PA6.6 kompaund sistemlerinin formülasyonları tamamen Kordsa'ya ait olup firmanın ticari sırrıdır. Bu kompaund sistemlerinde kullanılan polimer ile tez kapsamında kullanılan saf PA6.6 polimeri aynı olup, termoplastik prepreg üretim sürecinin gerektirdiği katkıları içerdiği bilinmektedir. Termoplastik prepreg üretiminde 1200 tex sürekli cam elyaf ile üretilmiş 600 g/m^2 alansal ağırlığa sahip PA polimerleri ile uyumlu dimi dokuma bez kullanılmıştır. Dokuma bez üzerine reçine emprenye edilmesinde reçine ve güçlendirici bez oranının en homojen şekilde uygulanması amacıyla reçine film formunda kullanılmıştır. PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 oranında GNP yüklenmiş kompaundların TS EN ISO 1133 standardına uygun olarak ölçülmüş MFI (Melt Flow Index) değerleri sırasıyla 12,9 ve 13,5 g/10 dak (275^{o}C, 5 kg) olarak Kordsa'nın ürün föyünden temin edilmiştir. Reçine sistemleri, seri üretime uygun bir kompaund üretim yöntemi olan çift vidalı ekstruder kullanılarak hazırlanmıştır.

Tablo 4.15 ve 4.16'da ekstrüzyon yöntemi ile hazırlanmış kompaund sistemlerinin çekme ve eğme mekanik test sonuçları verilmiştir. Ağırlıkça %0,5 GNP ile güçlendirilmiş kompaund, PA6.6 ile üretilen kompaund ile karşılaştırıldığında çekme modülü ve dayanımı sırasıyla %5,9 ve %3,3 oranında artarken, eğme modülü ve dayanımı sırayla %9,6 ve %9,2 oranında artış göstermiştir. Ancak bu sonuçlar termokinetik karıştırıcı ile üretilmiş ve GNP'den farklı bir katkı malzemesi olmayan numunenin mekanik özellikleri ile karşılaştırıldığında ciddi bir azalma meydana geldiğini gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin prepreg üretimi için geliştirilmiş kompaund numunesinde kullanılan ilave katkı malzemelerinden ve/veya ekstrüzyonun termokinetik karıştırıcıdan daha az etkin eriyik fazda karıştırma işlemi olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Termokinetik karıştırıcı kullanıldığında, kısa üretim süreleri sebebiyle polimerin aşırı ısıya maruz kalmaması ve uygulanan yüksek kayma gerilimlerinden dolayı daha iyi dispersiyon sağlaması gibi avantajları bulunmaktadır. Ekstrüder kullanılarak gerçekleştirilen eriyik fazda karıştırma işlemlerinde en uygun nanodolgu dağılımını sağlamak için vida konfigürasyonu, vida hızı, proses süresi, proses sıcaklıkları, hammadde besleme tipi gibi tüm proses parametrelerinin optimize edilmesi gerekmektedir. Bir

sonraki bölümde, bu kompaund sistemiyle üretilen 120 g/m^2 alansal ağırlığa sahip film numunesi prepreg üretiminde kullanılmıştır.

Tablo 4.15: PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP ile güçlendirilmiş kompaundların çekme özellikleri.

Numuneler	Çekme Modülü (MPa)	Çekme Modülünde İyileşme (%)	Çekme Dayanımı (MPa)	Çekme Dayanımında İyileşme (%)
PA6.6 kompaund	2624	-	61	-
PA6.6+%0,5 GNP kompaund	2778	5,9	63	3,3

Tablo 4.16: PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP ile güçlendirilmiş kompaundların eğme özellikleri.

Numuneler	Eğme Modülü (MPa)	Eğme Modülünde İyileşme (%)	Eğme Dayanımı (MPa)	Eğme Dayanımında İyileşme (%)
PA6.6 kompaund	2293	-	90,6	-
PA6.6+%0,5 GNP kompaund	2512	9,6	99,0	9,2

4.3.2. PA6.6 ve GNP ile Güçlendirilmiş Filmlerin Karakteristik Özellikleri

Prepreg üretimi için hazırlanan kompaundların film formuna dönüştürülmesi gerekmektedir. Böylelikle, prepreg içerisindeki reçine/elyaf oranı belli bir oranda uygulanabilmektedir ve bu prepreglerle üretilen kompozit parçaların standart özelliklerde olması sağlanmaktadır. Filmler, Kordsa tarafından tedarik edilmiş olup, dökme film ekstrüzyon (cast film extrusion) yöntemiyle üretilmesinden dolayı oryantasyonu olmayan (non-oriented) özelliğe sahiptirler. Bu sebeple, mekanik analizler sadece makine yönünde gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.17 ve Tablo 4.18'de mekanik özellikleri verilen filmlerin kalınlıkları ve formülasyonları birbirinden farklıdır.

Tablo 4.17'de görüldüğü gibi, 100 g/m^2 alansal ağırlığa sahip GNP katkılı filmin modül ve dayanım değerleri sırasıyla yaklaşık olarak %80 ve %5,6 oranlarında referans PA6.6 filme göre artmıştır. Öte yandan Tablo 4.18'de görüldüğü gibi, 120 g/m^2 alansal ağırlıkta üretilmiş GNP içeren PA6.6 filmin mekanik özellikleri katkısız filme göre beklenilen artışı sağlamamış olup bir miktar modül ve dayanım değerlerinde azalma gözlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, daha yüksek mekanik özelliklere sahip filmin, formülasyonundan ve/veya nanodolgu dispersiyonun daha iyi olmasından kaynaklı olarak arttığı düşünülmektedir. 120 g/m^2 alansal ağırlıkta üretilmiş PA6.6 ve grafen katkılı PA6.6 filmlerin testler sırasında çekilmiş fotoğrafları sırasıyla

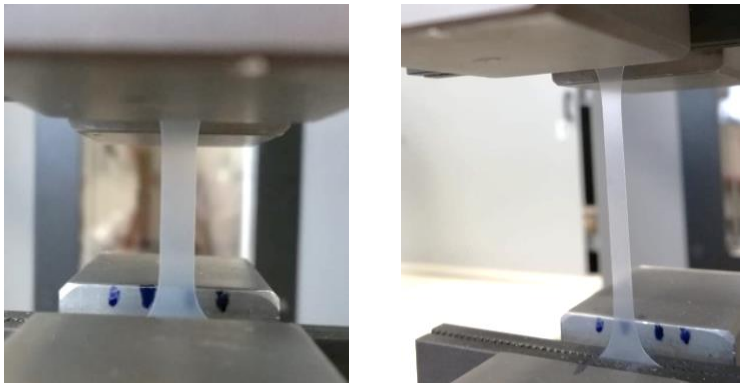
Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de verilmiştir. Özetle, iki farklı alansal ağırlıkta üretilen filmin üretiminde kullanılan formülasyonların birbirinden farklı olduğu bilinmektedir ve karşılaştırma yapmak için optimizasyon çalışmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Çalışmanın bir sonraki aşaması olan prepreg üretimi için gerekli reçine/fiber oranının istenilen seviyede tutulması ve iyi bir emdirme sağlanması amacıyla 120 g/m^2 film kullanılmasına karar verilmiştir. Bu sebeple, 120 g/m^2 alansal ağırlığa sahip filmlerin detaylı analizi bu bölümde yapılmıştır.

Tablo 4.17: 100 g/m^2 alansal ağırlığa sahip PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP içeren PA6.6 filmlerin çekme özellikleri (makine yönü).

Numuneler	Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)
PA6.6 film	1010	51,9
PA6.6+%0,5 GNP film	1837	54,8

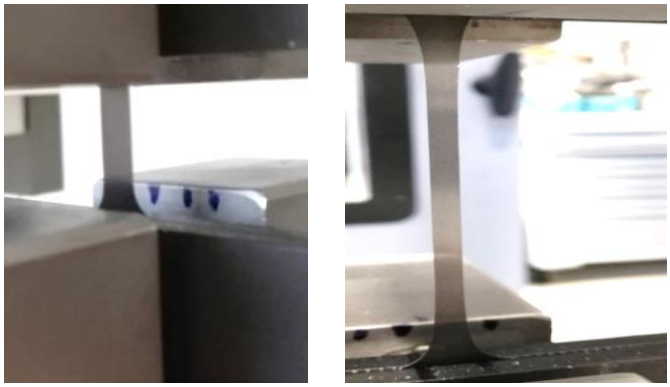
Tablo 4.18: 120 g/m^2 alansal ağırlığa sahip PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP içeren PA6.6 filmlerin çekme özellikleri (makine yönü).

Numuneler	Modül (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)
PA6.6 film	1352	52,7
PA6.6+%0,5 GNP film	1222	43,5



(a) (b)

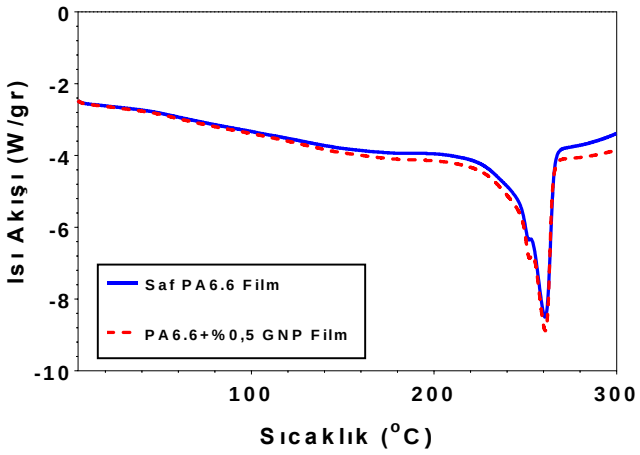
Şekil 4.31: (a-b) 120 g/m^2 alansal ağırlıkta üretilmiş PA6.6 filminin çekme testi sırasındaki fotoğrafları.



(a) (b)

Şekil 4.32: (a-b) 120 g/m^2 alansal ağırlıkta üretilmiş ve ağırlıkça %0,5 GNP içeren PA6.6 filmin çekme testi sırasındaki fotoğrafları.

Tablo 4.19'da görüldüğü gibi, 120 g/m^2 alansal ağırlığa sahip PA6.6 ve grafen katkılı PA6.6 filmlerin sırasıyla X_c değerleri %37,8 ve %41,3 olarak ölçülmüştür. Bu çalışmalarda da grafenin bir nükleasyon malzemesi gibi davranarak kristalinite derecesini bir miktar arttırdığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.33'te görüldüğü üzere, numunelerin erime sıcaklıklarında önemli bir fark bulunmamaktadır.



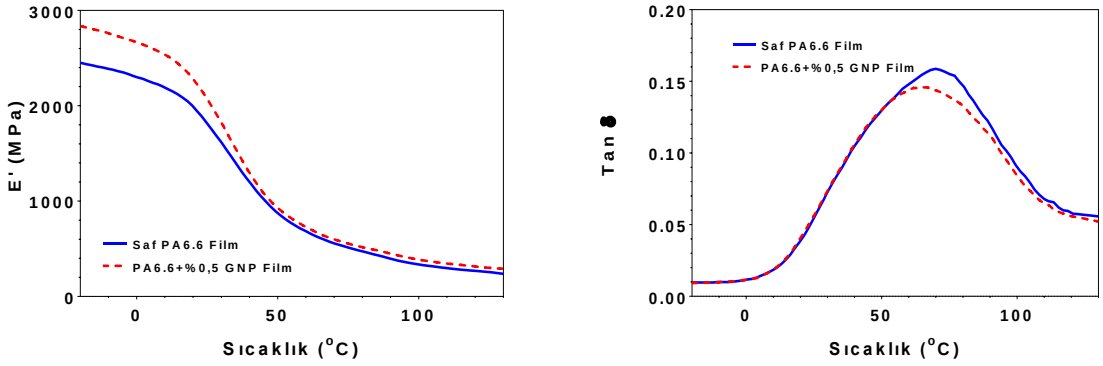
Şekil 4.33: 120 g/m^2 alansal ağırlıklara sahip PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 oranında GNP ile güçlendirilmiş PA6.6 filmlerin DSC eğrileri.

Tablo 4.19: 120 g/m^2 alansal ağırlıklara sahip PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 oranında GNP ile güçlendirilmiş PA6.6 filmlerin DSC sonuçları.

Numuneler	**T_m(°C)**	**ΔH_m (J/gr)**	**X_c (%)**
PA6.6 Film	260	71,0	37,8
PA6.6 + %0,5 GNP Film	260	77,8	41,3

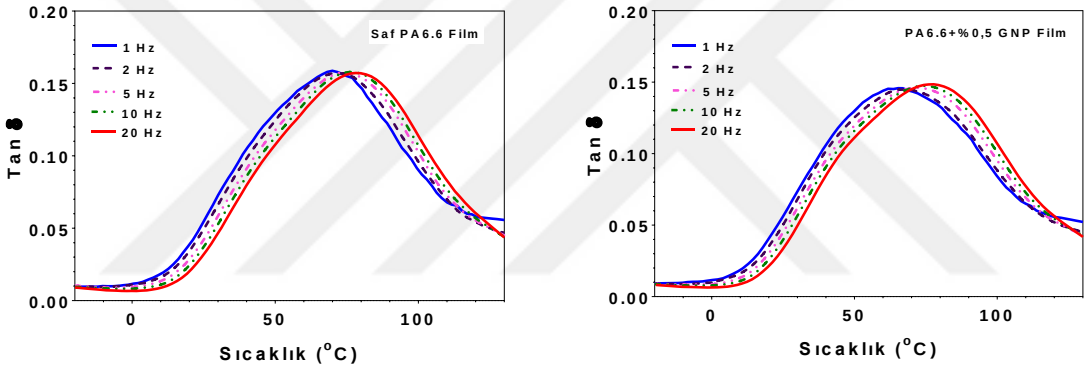
Filmlerin sıcaklık ve frekans taraması ile dinamik-mekanik davranışları incelenmiştir. Polimerik yapılarda bu davranışlar matrisin yapısıyla yakından ilgilidir. Şekil 4.34 (a) ve (b)'de, PA6.6 ve PA6.6+%0,5 GNP filmlerinin 1Hz frekans altında sıcaklığın fonksiyonu olarak saklama modülü (E') ve tan δ değerleri ile çizilen grafikleri verilmiştir. E', camsı bölgede rijitliğini gösteren bir değer olup, GNP içeren filmin değeri beklendiği gibi PA6.6 filmin değerine göre daha yüksektir. Aynı frekanstaki tan δ ve sıcaklık grafiklerinden elde edilen PA6.6 ve grafenli filmlerin Tg değerleri sırasıyla 70°C ve 65°C olarak ölçülmüştür. Bu 5°C'lik fark PA6.6 filmin daha yüksek servis sıcaklığı olduğunu göstermektedir. Bu iki numuneye ait piklerin yüksekliklerinde kayda değer bir fark olmadığı için sönümleme özellikleri (darbe, titreşim gibi) ile ilgili yorum yapılamamaktadır.

Filmlerin frekans taraması ile dinamik-mekanik davranışları sırasıyla 1, 2, 5, 10 ve 20 Hz frekanslarında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, test frekanslarının artışıyla hem PA6.6 filmin hem de grafenli filmin Tg değerlerinde artış yönünde bir kayma olduğu gözlemlenmiştir. Artan frekans değerlerinde PA6.6 filminin Tg değerleri sırasıyla 70, 71, 74, 76 ve 78°C'dir. Ağırlıkça %0,5 oranında GNP eklenmiş filmin Tg değerleri ise sırasıyla 65, 69 71, 75 ve 78°C olarak ölçülmüştür. Şekil 4.35'te görüldüğü gibi, frekans arttıkça iki numunede de Tg değerlerinin birbirine yaklaştığı gözlemlenmiştir.



(a) (b)

Şekil 4.34: 1Hz frekans altında 120 g/m^2 alansal ağırlığa sahip (a) PA6.6 ve (b) PA6.6+%0,5 GNP filmlerinin E' ve tan δ değerleri.



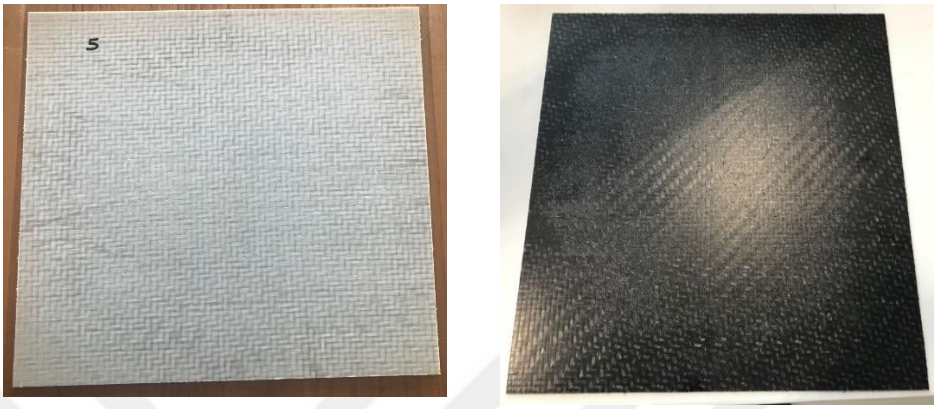
(a) (b)

Şekil 4.35: Farklı frekans değerleri altında (a) PA6.6 ve (b) PA6.6+%0,5 GNP filmlerinin E' ve tan δ değerleri.

4.3.3. PA6.6 ve GNP Tabanlı Filmlerle Üretilmiş Termoplastik Prepreglerin Özellikleri

PA6.6 polimeri ile uyumlu 600 g/m^2 alansal ağırlığa sahip cam dokuma bez ve 120 g/m^2 alansal ağırlığa sahip PA6.6 filmler ısıtma ve soğutma özelliği olan pres kullanılarak 280^{o}C ve belirli bir basınç altında üretilmiştir. Kullanılan standartlar gereği mekanik testler için üretilen kupon numunelerinin et kalınlığı yaklaşık 2 mm civarında olmalıdır. Bu sebeple, 4 kat cam dokuma bez kullanılarak prepreg üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen prepregler, yaklaşık olarak ağırlıkça %70 oranında cam elyaf ve %30 oranında kompound yani reçine sistemi içermektedir ve bu numunelerin fotoğrafları Şekil 4.36'da verilmiştir. Nanodolgu içeren prepreglerde, optimum oran olarak belirlenen ve reçine miktarının ağırlıkça %0,5'i kadar GNP ilave

edilmiştir. Başka bir ifadeyle, bu prepreglerdeki toplam GNP oranı %0,15 mertebesindedir. Buna ek olarak, nanodolgu içeren prepreg numunesinin adı, tez çalışmasında "*PA6.6+%0,5 GNP prepreg*" olarak kullanılmıştır.



(a) (b)

Şekil 4.36: (a) PA6.6 film ve (b) grafen katkılı film ile üretilen prepreglerin fotoğrafları.

Termoplastik kupon numunelerinin çekme testleri ISO 527-4 ve eğme testleri ise ASTM D 790 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. 100 g/m^2 film kullanılarak üretilen prepreglerde elyaf oranı ağırlıkça %76 civarındadır. Bu sonuç kompozit üretimi için gerekli matrisi sağlayacak olan reçine oranından az olduğu için özellikle eğme dayanımında yaklaşık olarak %50 düşme görülmüştür. Bu sebeple, daha önce de belirtildiği gibi prepreg karakterizasyon çalışmalarına 120 g/m^2 alansal ağırlığa sahip film kullanılarak devam edilmesine karar verilmiştir. 120 g/m^2 film kullanılmış prepreg üretiminde kullanılan dokumanın hem çözgü hem atkı yönünde aynı oranda cam elyaf kullanılmasına rağmen dokuma işlemi sırasında çözgü yönündeki elyaflar daha gergin olduğu için daha yüksek mekanik mukavemetler elde edilmektedir. Bu sebeple, hem çekme hem de eğme testleri çözgü ve atkı yönünde gerçekleştirilmiştir. Çekme test sonuçları Tablo 4.20 ve 4.21'de verilmiştir. PA6.6 kompaund sistemi ve grafen katkılı PA6.6 kompaund sistemi ile üretilmiş prepregler karşılaştırıldığında, çözgü yönünde çekme dayanımının %10, atkı yönünde ise %4 azaldığı gözlemlenmiştir. Çekme modülünde ise grafenli olan numunede çözgü yönünde %3 oranında artış ve atkı yönünde ise %3 oranında düşüş gözlemlenmiştir. Ancak tüm sonuçlar incelendiğinde farklarda dikkate değer bir değişiklik olmadığı kanısına varılmıştır. Çekme testlerinde, atkı yönündeki sonuçların daha düşük olmasının bir diğer nedeni ise atkı olarak kullanılan elyafın çözgü olarak kullanılan elyaftan farklı olma ihtimalinden kaynaklanabileceği

düşünülmektedir. Başka bir ifadeyle, atkı olarak kullanılan elyaf ile reçine sistemi arasında daha düşük bir ara yüzey etkileşimi olması ihtimali de söz konusudur (Botelho ve diğ., 2003).

Tablo 4.20: 120 g/m^2 filmle üretilmiş termoplastik prepreglerin çözgü yönündeki çekme özellikleri.

Numuneler	Kalınlık (mm)	Genişlik (mm)	Çekme Dayanımı (MPa)	Çekme Modülü (MPa)
PA6.6 prepreg	1,92	24,86	402	22351
PA6.6+%0,5 GNP prepreg	1,93	24,98	362	23016

Tablo 4.21: 120 g/m^2 filmle üretilmiş termoplastik prepreglerin atkı yönündeki çekme özellikleri.

Numuneler	Kalınlık (mm)	Genişlik (mm)	Çekme Dayanımı (MPa)	Çekme Modülü (MPa)
PA6.6 prepreg	1,96	24,90	355	22288
PA6.6+%0,5 GNP prepreg	1,93	24,87	341	21096

Eğme test sonuçları Tablo 4.22 ve 4.23'te verilmiştir. PA6.6 kompaund sistemi ve grafen katkılı PA6.6 kompaund sistemi ile üretilmiş prepregler karşılaştırıldığında, çözgü yönünde eğme dayanımının %2, atkı yönünde ise %16 düştüğü gözlemlenmiştir. Eğme modülünde ise grafenli olan numunede çözgü yönünde %3 oranında artış ve atkı yönünde ise %6 oranında düşüş gözlemlenmiştir. Tüm sonuçlar incelendiğinde çekme sonuçlarında olduğu gibi dikkate değer bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

Tablo 4.22: 120 g/m^2 filmle üretilmiş termoplastik prepreglerin çözgü yönündeki eğme özellikleri.

Numuneler	Kalınlık (mm)	Genişlik (mm)	Eğme Dayanımı (MPa)	Chord Modülü (MPa)
PA6.6 prepreg	1,92	12,59	403	18800
PA6.6+%0,5 GNP prepreg	1,90	12,66	397	19300

Tablo 4.23: 120 g/m^2 filmle üretilmiş termoplastik prepreglerin atkı yönündeki eğme özellikleri.

Numuneler	Kalınlık (mm)	Genişlik (mm)	Eğme Dayanımı (MPa)	Chord Modülü (MPa)
PA6.6 prepreg	1,92	12,63	391	19100
PA6.6+%0,5 GNP prepreg	1,91	12,63	336	18100

Cam elyafı üretim teknolojisinde elyafın, toplam yüzey alanının %20 mertebesinde bir bölümü polimerik bir film yapıcı ve organosilan karışımı ile kaplanarak, matris polimerine daha iyi bağlanması sağlanmaktadır. Tez kapsamında, prepreg üretiminde kullanılan poliamid ile uyumlu cam elyafı, silan esaslı bir bağlayıcı ile üretim sırasında kaplanmış bir cam elyafıdır. Kullanılan bu kaplama sayesinde cam elyafın PA6.6 polimerine yüksek aderans ile bağlanması sağlanmıştır. Buna karşın kullanılan grafen esaslı katkı malzemesinin polimer ile cam elyafı ara yüzey bağ etkisini arttırmadığı gözlemlenmiştir (Ning ve diğ., 2013). Bu sebeple, GNP ile güçlendirilmiş nihai kompozitin mekanik mukavemetlerinde ciddi bir artış sağlanamamıştır. GNP tabanlı film üretimine paralel olarak bu kısımda da optimizasyon çalışması yapılması gerekmektedir. Bu çalışma grafenin film olarak ara ürün ve bu üretilen ara ürünün başka bir ürüne dönüştürme olasılığını göstermektedir. Özetle, grafenin kompaund çalışmalarında sağladığı artışlar göz önüne alınarak kompozit uygulamaları için umut vaat ettiği görülmüştür.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında üç farklı grafen dolgu malzemesi (GO, TEGO, GNP) güçlendirme amacıyla nanokompozit numunelerinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Kullanılan grafenler üzerinde demir oksit yardımı ve KBB yöntemiyle KNF'ler başarılı bir şekilde büyütülmüştür ve uzun karbon fiberlere ve grafene sahip olan bu üç boyutlu ve çift bileşenli katkı maddesinin oluşumu, spektroskopik tekniklerle doğrulanmıştır. Ardından, hazırlanan bu hibrit dolgular, Gelimat marka termokinetik karıştırıcı yardımıyla PA6.6 içinde homojen bir şekilde dispers edilmiştir. Bu çalışma, literatürde termoplastik kompozitlerde hibrit yapının kullanımı ile ilgili ilk çalışma olma özelliği taşımaktadır. Grafen esaslı katkı maddelerinin ağırlık fraksiyonları değiştirilerek üretilen PA6.6 nanokompozitlerinin yapısal, termal ve mekanik özellikleri çalışma kapsamında detaylı bir biçimde incelenmiştir.

Tez çalışmasının birinci bölümünde, KBB tekniği kullanılarak demir yüklü tek ve çok tabakalı GO dolgu malzemeleri üzerinde uzunluğu 1,5 μm değerinden daha uzun KNF'ler başarılı bir biçimde büyütülmüştür. Bu iki hibrit katkı maddesinin yapıları, spektroskopik ve mikroskopik karakterizasyon araçları ile doğrulanmıştır. Polimer ve bu grafen esaslı hibrit katkı maddeleri arasındaki ara yüzey etkileşimini ve ayrıca dispersiyon hal davranışını anlamak amacıyla farklı sayıda grafen tabakasına sahip hibrit malzemelerin ağırlıkça %0,25, %0,5 ve %1 oranlarında PA6.6 matrisine ilave edilmesiyle hazırlanan nanokompozitlerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tek ve çok tabakalı GO tabanlı katkılarla üretilmiş hibrit dolgular, termokinetik karıştırıcı kullanılarak eriyik fazda PA6.6 polimeri içerisinde dispers edilmiştir. Ağırlıkça %0,5 KNF-TEGO içeren nanokompozitin çekme modülünde %24'e kadar artış gözlemlenirken aynı oranda KNF-GO içeren numunede %20 artış gözlemlenmiştir. KNF-TEGO ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin eğme özellikleri ise KNF-GO ile güçlendirilenlere oranla daha yüksektir. KNF-TEGO katkılı nanokompozitlerde nanodolguların daha iyi dispers edildiği TEM analizleri ile doğrulanmıştır ve bu durum sayesinde daha iyi mekanik özellikler elde edilmiştir. Ayrıca, TEGO üzerindeki fiberlerin çapının, GO'da büyütülen fiberlere kıyasla daha küçük olması hibrit malzemenin polimer matrisindeki spesifik yüzey alanını genişleterek yapıdaki stres konsantrasyon alanlarını azaltmasından kaynaklanmış olabilir. Bunlara ek olarak, bu yeni tasarım hibrit katkı maddeleri PA6.6 matrisinde iyi bir takviye edici ve nükleasyon malzemesi olarak görev yapmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde, atık lastiğin geri dönüşümden elde edilmiş karbon kaynağı kullanılarak üretilmiş uygun maliyetli GNP ve GNP esaslı hibrit dolgular nanokompozit üretiminde kullanılmıştır. Hibrit dolgulu nanokompozitlerin yapısındaki KNF mevcudiyeti, ağırlıkça %0,5 KNF-GNP katkısının eklenmesi ile %23'e varan eğme modülünde artma sağlamıştır. Ağırlıkça %0,5 GNP ile güçlendirilmiş nanokompozit numunesinde, çekme modülünde %41 oranında dikkate değer bir artış sağlanmıştır ve bu durum polimerde yük transferinin etkili bir şekilde gerçekleşmesine neden olmuştur. Ayrıca, üç boyutlu hibrit katkı oranın optimum olduğu ağırlıkça %0,5 nanodolgu içeren kompozit numunelerinin çekme modülünde %34'e varan iyileşme gözlemlenmiştir. Saf grafene kıyasla iyileşme yüzdeleri arasında küçük bir fark bulunmaktadır, ancak bu çalışma güçlendirme yüzeyinde herhangi bir ön işlem uygulanmadan eriyik halindeki polimere doğrudan KNF ve GNP'nin kullanımına öncü bir örnek teşkil etmektedir. Detaylı XPS karakterizasyonu, hibrit yapıdaki yüzey oksijeni fonksiyonel gruplarının varlığı sayesinde karbon esaslı dolgu malzemesi ve polimer zincirleri arasındaki ara yüzey yapışmasının kolaylaştığını göstermektedir. PA6.6 polimerin konformasyonel zincirlerindeki farklılıklar göz önüne alındığında, hem grafen hem de bunun hibrit yapısının kristalinite derecesini arttırdığı ve nükleasyon malzemesi gibi davrandığı FTIR ve DSC analizlerinde görülmüştür.

Özetle, KBB yöntemiyle grafen üzerinde KNF büyütülmüş nanodolgu malzemeleri termoplastik reçinelerde güçlendirici ve nükleasyon malzemesi olarak kullanılmak üzere önemli bir potansiyele sahiptir ve bu durum özellikle yük taşıma uygulamalarında kullanılan yapısal kompozitlerin performansını olumlu yönde etkileyecek niteliktedir. Ancak, çalışmanın uygulama kısmında termoplastik prepreg üretimi için mekanik olarak geliştirilen hibrit katkısına göre en yakın sonuç aldığımız ve ayrıca çevreci, sürdürülebilir, atığa değer katan, fiyat ve üretim süresi olarak daha avantajlı olan reçine oranının ağırlıkça %0,5 oranında GNP nanodolgusu ile prepreg üretimi gerçekleştirilmiştir.

Termoplastik prepreg geliştirme sürecinde kullanılan PA6.6 ve ağırlıkça %0,5 GNP ilave edilmiş olan kompaundlar Kordsa tarafından tedarik edilmiş olup reçine formülasyonları Kordsa'nın ticari sırrıdır. Cam elyaf dokuma bez üzerine reçine emprenye edilmesi aşamasında reçine ve güçlendirici elyaf oranının homojen bir biçimde uygulanması için reçine film formunda uygulanmıştır. Reçine sistemleri, seri üretime uygun bir kompaund üretim yöntemi olan çift vidalı ekstruder kullanılarak hazırlanmıştır. Ağırlıkça %0,5 GNP katkılı kompaund,

nanodolgu içermeyen PA6.6 ile üretilmiş kompaund ile karşılaştırıldığında çekme modülü ve dayanımı sırasıyla %5,9 ve %3,3 oranında artarken, eğme modülü ve dayanımı sırayla %9,6 ve %9,2 oranında artış göstermiştir. Ekstruder kullanılarak gerçekleştirilen eriyik fazda karıştırma işlemlerinde en uygun nanodolgu dağılımını sağlamak için vida konfigürasyonu, vida hızı, işlem süresi, işlem sıcaklıkları, hammadde besleme tipi gibi tüm parametrelerin optimize edilmesi gerekmektedir. Başka bir ifadeyle, ilerleyen süreçlerde bu optimizasyon çalışmalarının yapılması gerektiği ortaya çıkmıştır.

Prepreg içerisindeki reçine/elyaf oranını belli bir oranda tutmak ve prepreglerin standart özelliklerde olmasını sağlamak için tez çalışması kapsamında hazırlanan kompaundların film formuna dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu kompaund sistemleriyle üretilmiş olan filmlerin DSC yöntemiyle kristalinite değerleri incelendiğinde, GNP katkılı numunenin katkısız olana göre yaklaşık olarak %10 civarında daha yüksek bir kristaliniteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, ağırlıkça %0,5 GNP içeren ve 100 g/m^2 alansal ağırlığa sahip PA6.6 film numunesinin modül değerinde %80 civarında çok yüksek bir artış sağlanmıştır. Ancak, çalışma sırasında prepreglerin daha iyi mekanik özellikler göstermesi için film alansal ağırlığının arttırılması gere+kmiştir. Bu yüzden 120 g/m^2 alansal ağırlığındaki PA6.6 ve GNP içeren PA6.6 filmler hazırlanmıştır. Bu filmlerden üretilen prepreg sonuçlarında ise GNP'nin etkisi çok fazla görülmemiştir. Bu noktada, film ve prepreg üretim süreçlerinin halen optimizasyon çalışmasına ihtiyacı olduğu anlaşılmıştır. Genel olarak bakıldığında dünyada sınırlı sayıda PA6.6 film üretimi çalışması ve film üreticisi bulunduğundan ve ülkemizde de PA6.6 film üreticisi bulunmadığından bu ön çalışma sonuçları büyük önem taşımaktadır. Bu alanda yapılacak çalışmalar için kaynak aktarımlarının yapılması gerekmektedir. Bununla beraber kullanılan grafen çeşidini cam elyafla daha uyumlu hale getirebilmek için ekstra silanlama çalışmalarına ihtiyaç duyulabilir. Alternatif olarak, direkt olarak elyaf yüzeyine grafen kaplaması yapılarak reçine içerisindeki aglomerasyon problemi minimize edilip, daha ideal bir kompozit yapılabilir. Bu alanda yapılacak çalışmalar ticarileştirme konularına ciddi anlamda yön verecek niteliktedir. Ayrıca, bu tip nanokompozitlerin yapısal parçalarda kullanılması endüstride hala başlangıç seviyesindedir. Son olarak, nanomalzeme içeren kompozit parçalar için tasarım ve üretim süreçlerinin önümüzdeki yıllarda geliştirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Ajayan, P.M., 1999, Nanotubes from carbon, *Chem. Rev*., 99, 1787-1799.

An, H., Lee, W-J., Jung, J., 2011, Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD, *Current Applied Physics*, 11, 581-585.

Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T., Kumar, M., 2004, Growing carbon nanotubes, *Materials Today*, 22-29.

Allen, M. J., Tung, V.C., Kaner, R.B., 2010, Honeycomb carbon: A study of graphene, *American Chemical Society*, 110, 132–145.

Al-Zubaidy, M.N., Chan, J.F.L., Gibson, A.G., Toll, S., 2000, Properties of orthotropic glass-polypropylene composites manufactured by weaving of prepreg tapes and other routes, *Plastics, Rubber and Composites*, 29 (10), 520-526.

Azam, M.A., Zulkapli, N.N., Dorah, N., Seman, R.N.A.R., Ani, M.H., Sirat, M.S., Ismail, E., Fauzi, F.B., Mohamed, M.A., Majlis, B.Y., 2017, Review-Critical considerations of high quality graphene synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition for electronic and energy strorage devices, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (6), M3035-M3048.

Baddour, C.E., Briens, C., 2005, Carbon nanotube synthesis: A review, *International Journal of Chemical Reactor Egineering*, 3 (R3), 1-20.

Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., Lau, C.N., 2008, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letters*, 8 (3), 902–907.

Baumgartner, S., John, J.,Henning, F., Huber, T., Hangs, B., 2016, The efficient route to tailored organo sheets, Kunststoffe International, October 2016, 123-127.

Baykara, T., 2016, *Karbon nanoteknolojisi: Karbon nanotüpler ve grafen*, Nanoteknolojiler dünyasına doğru, Bölüm 5, Nobel Akademik Basım Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti., Ankara, ISBN: 978-605-320-483-1.

Bhattacharya, M., 2016, Polymer nanocomposites-A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers, *Materials*, 9 (262), 1–35.

Bianco, A. Cheng, H.M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R.H., Koratkar, N., Kyotani, T., Monthjoux, M., Park, C.R., Tascon, J.M.D., Zhang, J., 2013, All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon*, 65, 1–6.

Bistamam, M.S.A., Azam, M.A., 2014, Tip-growth of aligned carbon nanotubes on cobalt catalyst supported by alumina using alcohol catalytic chemical vapor deposition, *Results in Physics*, 4, 105-106.

Boria, S., Scattina, A., 2018, Energy absorption capability of laminated plates made of fully thermoplastic composite, *Journal of Mechanical Engineering Science*, 0(0), 1-13.

Botelho, E.C., Figiel, L., Rezende, M.C., Lauke, B., 2003, Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites, *Composites Science and Technology*, 63, 1843 - 1855.

Bover, C., Rosen, R., Jin, L., Han, J., Zhou, O., 1999, Deformation of carbon nanotubes in nanotube-polymer composites, *Applied Physics Letters*, 74 (22), 3317-3319.

Breton, Y., Delpeux, S., Benoit, R., Salvetat, J.P., Sinturel, C., Beguin, F., Bonnamy, S., 2002, Functionalization of multiwall carbon nanotubes: Properties of nanotubes epoxy composites, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 387, 359-364.

Brodie, B. C., 1859, On the atomic weight of graphite, *Philosophical Transaction The Royal Society London*, 14, 249–259.

Bunsell, A.R., Renard, J., 2005, *Organic matrices*, Fundamentals of fiber reinforced composite materials, Chapter 3, Taylor & Francis Group, Paris, France, ISBN: 9780750306898, 82-131.

Byrne, M.T., Gun'ko, Y.K., 2010, Recent advances in research on carbon nanotube polymer composites, *Advanced Materials*, 22, 1672-1688.

Callister, W.D., Rethwisch, D.G., 2011, *Composites*, Materials Science and Engineering, Chapter 16, John Wiley & Sons Inc., USA, ISBN: 978-0-470-50586-1, 626-672.

Camilli, L., Scarselli, M., Gobbo, S.D., Castrucci, P., Nanni, F., Gautron, E., Lefrant, S., Crescenzi, M.D., 2011, The synthesis and characterization of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition using a stainless steel catalyst, *Carbon*, 49, 3307-3315.

Campell, D., White, J.R., 1991, Polymer characterization physical techniques, *Chapmen & Hall*, 0-412-27160-5 (HB) 0-412-27170-2 (PB).

Casell, A.M., Raymakers, J.A., Kong, J., Dai, H., 1999, Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B*,103, 6484- 6492.

Chang, I.Y., Lees, J.K., 1988, Recent development in thermoplastic composites: A review of matrix systems and processing methods, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1, 277-296.

Chatterjee, S., Nafezarefi, F., Tai, N.H., Schlagenhauf, L., Nüesch, F.A., 2012, Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites, *Carbon*, 50, 5380-5386.

Che, J., Shen, L., Xiao, Y., 2010, A new approach to fabricate graphene nanosheets in organic medium: combination of reduction and dispersion, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (9), 1722-1727.

Chen, S., Brown, L., Levendorf, M., Cai, W., Ju, S-Y., Edgeworth, J., Li, X., Magnuson, C.W., Velamakanni, A., Piner, R.D., Kang, J., Park, J., Ruoff, R., 2011, Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy, *ACS Nano*, 5 (2), 1321–1327.

Chen, P., Lin, J., Tan, K.L., 2000, Carbon nanotubes: A future material of life, *IUBMB Life,* 49: 105-108.

Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kan, Y.S., 2010, Synthesis of graphene and its applications: A review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35,52–71.

Chrzanowska, J., Hoffman, J., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Kowalewski, T.A., Szymanski, Z., Stobinski, L., 2015, Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength, *Physica Status Solidi B*, 8, 1860 -1867.

Couteau, E., Hernadi, K., Seo, J.W., Thien-Nga, L., Miko, C., Gaal, R., Forro, L., 2003, CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using $CaCO_3$ catalyst support for large-scale production, *Chemical Physics Letters*, 378, 9-17.

Dai, H., Rinzler, A.G., Nikolaev, A., Thess, D.T., Colbert, D.T., Smalley, R.E., 1996, Single wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, *Chemical Physics Letters*, 260, 471-475.

Das, R., Hamid, S., Ali, M.A., Ramakrishna, S., Yongzhi, W., 2014, Carbon Nanotubes Characterization by X-ray Powder Diffraction - A Review, *Current Nanoscience*, 11, 23-35.

Diaz, J., Rubio, L., 2003, Development to manufacture structural aeronautical parts in carbon fibre reinforced thermoplastic materials, *Journal of Material Processing Technology*, 143–144, 342–346.

Diez-Pascual, A.M., Naffakh, M., 2013, Polypropylene/glass fiber hierarchical composites incorporating inorganic fullerene-like nanoparticles for advanced technological applications, *ACS Applied Materials and Interface*s, 5, 9691-9700.

Ding, F., Larsson, P., Larsson, J. A., Ahuja, R., Duan, H., Rosen, A., Bolton, K., 2008, The importance of strong carbon - metal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes, *Nano Letters*, 8, 463-468.

Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Jorio, A., 2004, Unusual properties and structure of carbon nanotubes, *Annual Review of Materials Research*, 34, 247-278.

Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., Jorio, A., 2005, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports*, 409 (2), 47-99.

Dresselhaus, M.S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Saito, R., 2010, Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano Letters*, 10, 751 -758.

Du, X., Skachko, I., Barker, A., Andrei, E.Y., 2008, Approaching ballistic transport in suspended graphene, *Nature Nanotechnology*, 3, 491-495.

Dubin, S., Gilje, S., Wang, K., Tung, V.C., Cha, K., Hall, A.S., Farrar, J., Varshneya, R., Yang, Y., Kaner, R.B., 2010, A one-step, solvothermal reduction method forproducing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents, *ACS Nano*, 4 (7), 3845-3852.

Dufresne, A., 2010, Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals, *Molecules*, 4111-4128.

Edwards, R.S., Coleman, K.S., 2013, Graphene synthesis: Relationship to applications, *Nanoscale*, 5, 38-51.

El-Dessouky, H.M., Lawrence, C.A., 2013, Ultra-lightweight carbon fibre/thermoplastic composite material using spread tow technology, *Composites: Part B*, 50, 91-97.

Endo, M., Takeuchi, K., Igarashi, S., Kobori, K., Shiraishi, M., Kroto, H.W., 1993, The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54 (12), 1841-1848.

Falvo, M.R.,Clary, G.J., Taylor, R.M., Chi, V., Brooks, F.P., Washburn, S., Superfine, R., 1997, Bending and bucking of carbon nanotubes under large strain, *Nature*, 389, 582-584.

Fan, Z., Yan, J., Zhi, L., Zhang, Q., Wei, T., Feng, J., Zhang, M., Qian, W., Wei, F., 2010, A three-dimensional carbon nanotube/graphene sandwich and its application aselectrode in supercapacitors, *Advanced Materials*, 22, 3723-37-28.

Fan, Z.J., Yan, J., Wei, T., Ning, G.Q., Zhi, L.J., Liu, J.C., Cao, D.X., Wang, G.L., Wei, F., 2011, Nanographene-constructed carbon nanofibers grown on graphene sheets by chemical vapor deposition: High-performance anode materials for lithium ion batteries, *ACS Nano*, 5-4, 2787-2794.

Farias-Aguilar, J.C., Ramírez-Moreno, M.J., Téllez-Jurado, L. Balmori-Ramírez, H., 2014, Low pressure and low temperature synthesis of polyamide-6 (PA6) using Na^0 as catalyst, *Materials Letters*, 136, 388-392.

Ferrari, A.C., Robertson, J., 2000, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B*, 61, 14095-14107.

Fornes, T.D., Paul, D.R., 2003, Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, 44 (17), 4993–5013.

Fu, S.Y., Feng, X.Q., Lauke, B., Mai, Y.W., 2008, Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate - polymer composites, *Composites Part B: Engineering*, 39 (6), 933-961.

Fu, S.Y., Lauke, B., Mader, E., Yue, C.Y., Hu, X., 2000, Tensile properties of short-glass fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites, *Composites: Part A*, 31, 1117-1125.

Furlan, A., Jansson, U., Lu, J., Hultman, L., Magnuson, M., 2015, Structure and bonding in amorphous iron carbide thin films, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27 (4), 1-9.

Galpaya, D., Wang, M., Liu, M., Motta, N., Waclawik, E., Yan, C., 2012, Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites, *Graphene*, 1, 30–49.

Gao, F., 2004, Clay/polymer composites: the story, *Materials Today*, November, 50-55.

Geim, A.K., 2009, Graphene: Status and prospects, *Sience*, 324, 1530-1534.

Geim, A.K., Novoselov, K.S., 2007, The rise of graphene, *Nature Materials*, 6, 183-191.

Grosvenor, A.P., Kobe, B.A., Biesinger, M.C., MaIntyre, N.S., 2004, Investigation of multiplet splitting of Fe2p XPS spectra and bonding in iron compounds, *Surface and Interface Analysis*, 36 (12), 1564-1574.

Gohier, A., Ewels, C.P., Minea, T.M., Djouadi, M.A., 2008, Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size, *Carbon*, 46, 1331-1338.

Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Fiedler, B., Bauhofer, W., Schulte, K., 2005, Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre reinforced composites, *Composite: Part A*, 36, 1525-1535.

Grantab, R., Shenoy, V.B., Ruoff, R.S., 2010, Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene, *Science*, 330, 946–948.

Hadizadeh, A.M., Shojaei, A., Bagheri, R., 2011, Rheological and morphological properties of nanocomposites based on PA66/PA6/multi-walled carbon nanotube prepared by melt mixing, *18th International Conference on Cımposite Materials (ICCM18)*, 21-26 August 2011 Korea, T46-6.

Hallam, P. M., Gómez-Mingot, M. Kampouris, D. K., Banks, C. E., 2012, Facile synthetic fabrication of iron oxide particles and novel hydrogen superoxide supercapacitors, *RSC Advances*, 2 (16), 6672-6679.

Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J.B., Bernaerts, D., Fudala, A., Lucas, A.A., 1996a, Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support, *Zeolites*, 17 (5-6), 416-423.

Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J.B., Bernaerts, D., Lucas, A.A., 1996b, Fe-catalyzed carbon nanotube formation, *Carbon*, 34 (10), 1249-1257.

Hill, D.E., Lin, Y., Rao, A.M., Allard, L.F., Sun, Y-P., 2002, Functionalization of carbon nanotubes with polystyrene, *Macromolecules*, 35, 9466-9471.

Holschuh, R., Mitschang, P., Schledjewski, R., 2011, Controlled influence of component properties using hybrid techniques by combining different lightweight structures, *18th International Conference on Composite Materials (ICCM-18)*, 21-26 August 2011 Jeju Island, Korea, The Korean Society for Composite Materials, 1-6.

Hopmann, C., Böttcher, A., Fischer, K., 2013, Investigations of bonding approaches and initial bond strenth for the intrinsic manufacturing of laminary bonded hybrids made of thermoplastic composite and metal, *Journal of Plastics Technology*, 9,253 -274.

Hu, J., Odom, T.W., Lieber, C.M., 1999, Chemistry and physics in one dimension:Synthesis and properties of nanowires and nanotubes, *ACS Publications*, 32, 435- 445.

Iijima, S., 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56-58.

Jose-Yacaman, M., Miki-Joshida, M., Rendon, L., Santiesteban, J.G., 1993, Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (6), 657-659.

Karger-Kocsis, J., Friedrich, K., 1988, Fracture behavior of injection-molded short and long glass fiber-polyamide 6.6 composites, *Composites Science and Technology*, 32, 293-325.

Kawasumi, K., Zhang, Q., Segawa, Y., Scott, L.T., Itami, K., 2013, A grossly warped nanographene and the consequences of multiple odd-membered-ring defects,*Nature Chemistry*, 5, 739–744.

Khan, M.S., Shakoor, A., Khan, G.T., Sultana, S., Zia, A., 2015, A study of stable graphene oxide dispersions in various solvents, *J.Chem.Soc.Pak.*, 37 (1), 62-67.

Kim, H., Abdala, A.A., Macosko, C.W., 2010, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules*, 43, 6515-6530.

Korkmaz, D., Saraç, E.Ç., Bilge, E., 2016, *Thermoplastic prepreg production method*, PCT/TR2016/050341.

Kudin, K.N., Ozbas, B., Schniepp, H.C., Prud'homme, R.K., Aksay, I.A., Car, R., 2008, Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets, *Nano Letters*, 8, 36-41.

Kumar, M., 2011, *Carbon nanotube synthesis and growth mechanism*, Carbon nanotubes - Synthesis, characterization, applications, In: Yellempalli, S. (ed.), Chapter 8,Intech, Japan, ISBN: 978-953-307-497-9.

Kumar, M., Ando, Y., 2010, Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 3739-3758.

Kumar, R., B. Sahoo, 2018, Carbon nanotubes or carbon globules: Optimization of the pyrolytic synthesis parameters and study of the magnetic properties, *Nano Structures and Nano-Objects*, 14, 131-137.

Kyotani, T., Tsai, L.F., Tomita, A., 1996, Preparation of ultrafine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminum oxide film, *Chem. Mater.*, 8, 2109-2113.

Larin, S.V., Glova, A.D., Serebryakov, E.B., Nazarychev, V.M., Kenny, J.M., Lyulin, S.V., 2013, Influence of the carbon nanotube surface modification on the microstructure of thermoplastic binders, *Royal Society of Chemistry*, 5, 1-10.

Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J., 2008, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 321, 385–388.

Lengsfeld, H., Wolff-Fabris, F., Kramer, J., Lacalle, J., Altstadt, V., 2016a, *Curing technologies*, Composite Technology; prepregs and monolithic part fabrication technologies, Chapter 5, Hanser Publications, Ohio, USA, ISBN: 978-1-56990 -599-9, 115-134.

Lengsfeld, H., Wolff-Fabris, F., Kramer, J., Lacalle, J., Altstadt, V., 2016b, *Prepregs and their precursors*, Composite Technology; prepregs and monolithic part fabrication technologies, Chapter 2, Hanser Publications, Ohio, USA, ISBN: 978-1-56990 -599-9, 11-25.

Li, W., Dichiara, A., Bai, J., 2013, Carbon nanotube-graphene nanoplatelet hybrids as high-performance multifunctional reinforcements in epoxy composites, *Composites Science and Technology*, 74, 221–227.

Lim, L.T., Britt, I.J., Tung, M.A., 1998, Sorption and Transport of Water Vapor in Nylon 6,6 Film, *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 197-206.

Lin, D.J., Chang, C.L., Lee, C.K., Cheng, L.P., 2006, Fine structure and crystallinity of porous Nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/Nylon 66 ystem, *European Polymer Journal*, 42, 356–367.

Liu, J. Yu, B., Zhang, Q., Hou, L., Huang, Q., Song, C., Wang, S., Wu, Y., He, Y., Zou, J., Huang, H., 2015, Synthesis and magnetic properties of Fe_3C-C core-shell nanoparticles, Nanotechnology, 26, 085601-085607.

Liu, Y., Cui, L., Guan, F., Gao, Y., Hedin, N.E., Zhu, L., Fong, H., 2007, Crystalline morphology and polymorphic phase transitions in electrospun nylon-6 nanofibers, *Macromolecules*, 40, 6283-6290.

Liu, Z., Wang, J., Na, H., Yuan, X., 2011, Effect of inorganic fillers on morphology and mechanical properties of PA66/POE-g-MAH/filler composites, J*ournal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, vol. 50, 484–492.

Loh, K.P., Bao, Q., Ang, P.K., Yang, J., 2010, The chemistry of graphene, *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2277-2289.

Lu, Y., Zhang, Y., Zhang, G., Yang, M., Yan. S., Shen, D., 2004, Influence of thermal processing on the perfection of crystals in polyamide 66 and polyamide 66/clay composites, *Polymer*, 2004, 45, 8999–9009.

Lv, C., Xue, Q., Xia, D., Ma M., Xie, J., Chen, H., 2010, Effect of chemisorption on the interfacial bonding characteristics of graphene-polymer composites, *J. Phys. Chem. C*, 114, 6588–6594.

Malard, L.M., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., 2009, Raman Spectroscopy in Graphene, *Physics Reports*, 473, 51-87.

Mallick, P.K., 2008a, *Manufacturing*, Fiber-reinforced composites; materials, manufacturing and design (third edition), Chapter 5, Taylor & Francis Group, USA, ISBN: 0-8493-4205-8, 377-442.

Mallick, P.K., 2008b, *Material*, Fiber-reinforced composites; materials, manufacturing and design (third edition), Chapter 2, Taylor & Francis Group, USA, ISBN: 0-8493-4205-8, 31 -110.

Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M., 2010, Improved synthesis of graphene oxide,*ACS Nano*, 4 (8), 4806–4814.

Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A.S., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M., 2018, Correction of improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, 12, 2078-2078.

Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S., Kohno, M., 2002, Low temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol, *ChemicalPhysics Letters*, 360, 229-234.

Mazumdar, S. 2016, How to succeed in the automotive market with composites, *Lucintel*, 1-43.

McAllister, M.J., Li, J-L, Adamson, D.H., Schniepp, H.C., Abdala, A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D.L., Car, R., Prud'homme, R.K., Aksay, I.A., 2007, Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite, *Chemistry of Materials*, 19 (18), 4396-4404.

Miller, L., Soulliere, K., Sawyer-Beaulieu, S., Tseng, S., Tam, E., 2014, Challenges and alternatives to plastics recycling in the automotive sector, *Materials*, 7, 5883-5902.

Mitschang, P., Blinzler, M., Wöginger, A., 2003, Processing technologies for continuous fibre reinforced thermoplastics with novel polymer blends, *Composites Science and Technology*, 63, 2099-2110.

Moniruzzaman, M., Winey, K.I., 2006, Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, *Macromolecules*, 39, 5194-5205.

Mouhmid, B., Imad, A., Benseddiq, N., Benmedakhene, S., Maazouz, A., 2006, A study of the mechanical behaviour of a glass fibre reinforced polyamide 6,6: Experimental investigation, *Polymer Testing*, 25, 544-552.

Nagaraju, N., Fonseca, A., Konya, Z., Nagy, J.B., 2002, Alumina and silica supported metal catalyst for the production of carbon nanotubes, *Journal of Molecular Catalysis A*: Chemical, 181, 57-62.

Navarro-Pardo, F., Martinez-Barrera, G., Martinez-Hernandez, A.L., Castano, V.M., Rivera-Armenta, J.L., Medellin-Rodriguez, F., Velasco-Santos, C., 2013, Effects on the thermo-mechanical and crystallinity properties of nylon 6,6 electrospun fibres reinforced with one dimensional (1D) and two dimensional (2D) carbon, *Materials*, 6, 3494-3513.

Ning, N., Zhang, W., Yan, J., Xu, F., Wang, T., Su, H., Tang, C., Fu, Q., 2013, Largely enhanced crystallization of semi-crystalline polymer on the surface of glass fiber by using graphene oxide as a modifier, *Polymer*, 54, 303-309.

Noda, S., Hasegawa, H., Sugime, K., Kakehi, K., Zhang, Z., Maruyama, S., Yamaguchi, Y., 2007, Milimeter-thick single-walled carbon nanotube forests: Hidden role of catalyst support, *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 (17), L399-L401.

Novoselov, K.S., Fal'ko, V.I., Colombo, L., Gellerti P.R., Schwab, M.G., Kim, K., 2012, A roadmap for graphene, *Nature*, 490, 192-200.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., Firsov, A.A., 2004, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306, 666–669.

O'Neill, A., Bakirtzis, D., Dixon, D., 2014, Polyamide 6/Graphene composites: The effect of in situ polymerisation on the structure and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide, *European Polymer Journal*, 59, 353-362.

Okan, B.S., Yürüm, A., Gorgülü, N., Gürsel, S.A., Yürüm, Y., 2011, Polypyrrole coated thermally exfoliated graphite nanoplatelets and the effect of oxygen surface groups on the interaction of platinum catalysts with graphene-based nanocomposites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 12562-12571.

Papadopoulou, E.L., Pignatelli, F., Marras, S., Marini, L., Davis, A., Athanassiou, A., Bayer, I.S., 2016, Nylon 6,6/graphene nanoplatelet composite films obtained from a new solvent, *RSC Advances*, 6, 6823-6831.

Paparazzo, E., 2006, On the quantitative XPS analysis of Fe_2O_3 and $Fe_{1-x}O$ oxides, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 154, 38-40.

Parthasarathy, R.V., Phani, K.L.N., Martin, C.R., 1995, Template synthesis of graphitic nanotubes, *Advanced Materials*, 7 (11), 896-897.

Phelps, J.H., Tucker III, C.L., 2009, An anisotropic rotary diffusion model for fiber orientation in short- and long-fiber thermoplastics, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 156, 165-179.

Prashantha, K., Solulestin, J., Lacrampe, M.F., Krawczak, P., Dupin, G., Claes, M., 2009, Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties, *Composites Science and Technology*, 69, 1756–1763.

Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., 2011, Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer*, 52, 5-25.

Poudeh, L.H., Okan, B.S., Zanjani, J.S.M., Yildiz, M., Menceloglu, Y., 2015, Design and fabrication of hollow and filled graphene-based polymeric spheres via core-shell electrospraying, *Royal Society of Chemistry Advances*, 5, 91147–91157.

Rathi, S., Dahiya, J.B., 2012, Effect on thermal behaviour of polyamide 66/clay nanocomposites with inorganic flame retardant additives, *Indian Journal of Chemistry*, 51A, 1677-1685.

Roy, S., Srivastava, S.K., Pionteck, J., Mittal, V., 2014, Mechanically and thermally enhanced multiwalled carbon nanotube - Graphene hybrid filled thermoplastic polyurethane nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 300-3, 346-357.

Sahoo, N.G., Rana, S., Cho, J.W., Li, L., Chan, S.H., 2010, Polymer nanocomposites based on functinalized carbon nanotubes, *Progress in Polymer Science*, 35, 837- 867.

Saito, Y., Yoshikawa, T., Bandow, S., Tomita, M. Hayashi, T., 1993, Interlayer spacing in carbon nanotubes, *Physical Review B*, 48 (3), 1907-1909.

Salazar-Alvarez, G., Qin, J., Sepelak, S., Bergmann, I., Vasilakaki, M., Trohidou, K.N., Ardisson, J.D., Macedo, W.A.A., Mikhaylova, M., Muhammed, M., Baro, M.D., Nogues, J., 2008, Cubic versus spheriacal magnetic nanoparticles: The role of surface anisotrophy, *Journal of The American Chemical Society*, 130 (40), 13234-13239.

Sathyanarayana, S., Hübner, C., 2013, Termoplastic nanocomposites with carbon nanotubes. *Structural Nanocomposites*, DOI: 10.1007/978-3-642-40322-4_2, 19 -60.

Sen, R., Govindaraj, A., Rao, C.N.R., 1997, Carbon nanotubes by metallocence route, *Chemical Physics Letters*, 267, 276-280.

Seshan, S., Guruprasad, A., Prabha, M., Sudhakar, A., 1996, Fibre-reinforced metal matrix composites-a review, *J. Indian Inst. Sci.*, 76, 1-14.

Shanmugharaj, A.M., Bae, J.H., Lee, K.Y., Noh, W.H., Lee, S.H., Ryu, S.H., 2007, Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites, *Composites Science and Technology*, 67, 1813-1822.

Shen, Z., Bateman, S., Wu, D.Y., McMahon, P., Dell'Olio, M., Gotama, J., 2009, The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 69, 239-244.

Siddheswaran, R., Manikandan, D., Avila, R.E., Jeyanthi, C.E., Mangalaraja, R.V., 2014, Formation of carbon nanotube forest over spin-coated Fe_2O_3 reduced thin-film by chemical vapor deposition, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23, 392-398.

Simari, C., Potsi, G., Policicchio, A., Perrotta, I., Nicotera, I., 2016, Clay−Carbon nanotubes hybrid materials for nanocomposite membranes: Advantages of branched structure for proton transport under low humidity conditions in PEMFCs, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 2574-2584.

Stamatin, I., Morozan, A., Dumitru, A., Ciupina, V., Prodan, G., Niewolski, J., Figiel, H., 2007, The synthesis of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) by catalytic pyrolysis of the phenol-formaldehyde resins, *Physica E*, 37, 44–48.

Stankovich, S., Piner, R.D., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., 2006, Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets, *Carbon*, 44, 3342-3347.

Staudenmaier, L.,1898, Verfahren zur darstellung der graphitsaure, *Ber Dtsch Chem Ges*., 31,1481-1487.

Steward, R., 2011, Thermoplastic composites-recyclable and fast to process, *Reinforced Plastics*, May/June 2011, 222-28.

Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., Ruoff, R.S., 2008, Graphene-based ultracapacitors, *Nano Letters*, 8 (10), 3498–3502.

Strong, A.B., 2008a, *Reinforcements*, Fundamentals of Composites Manufacturing, Chapter 8, SME, USA, ISBN: 13: 978-087263854-9, 197-243.

Strong, A.B., 2008b, *Reinforcements Forms*, Fundamentals of Composites Manufacturing, Chapter 9, SME, USA, ISBN: 13: 978-087263854-9, 245-263.

Strong, A.B., 2008c, *Thermoplastic Composites*, Fundamentals of Composites Manufacturing, Chapter 6, SME, USA, ISBN: 13: 978-087263854-9, 159-177.

Strong, A.B., 2008d, *Thermoplastic Composites Processing*, Fundamentals of Composites Manufacturing, Chapter 19, SME, USA, ISBN: 13: 978-087263854-9, 463-480.

Sun, X., Sun, H., Li, H., Peng, H., 2013, Developing polymer composite materials: Carbon nanotubes or graphene?, *Advanced Materials*, DOI: 10.1002/adma.201301926, 1-24.

Sun, X.C., Nava, N., 2002, Microstructure and magnetic properties of Fe(C) and Fe(O) nanoparticles, *Nano Letters*, 2-7, 765–769.

Sutter, P.W., Flege, J-I., Sutter, E.A., 2008, Epitaxial graphene on rethenium, *Nature Materials*, 7, 406-411.

Suzuki, A., Chen, Y., Kunugi, T., 1998, Application of a continuous zone-drawingmethod to nylon 66 fibres, *Polymer*, 39-22, 5335–5341.

Takagi, D., Kobayashi, Y., Hibino, H., Suzuki, S., Homma, Y., 2008, Mechanism of gold catalyzed carbon material growth, *Nano Letters*, 8 (3), 832-835.

Terrones, M., 2003, Science and technology of the Twenty-First Century: Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes, *Annu. Rev. Mater.Res*., 33, 419- 501.

Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tomanek, D., Fischer, J.E.,Smalley, R.E., 1996, Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science*, 273, 483-487.

Thostenson, E.T., Ren, Z., Chou, T-W., 2001, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review, *Composite Science and Technology*, 61, 1899-1912.

Timmerman, J.F., Hayes, B.S., Seferis, J.C., 2002, Nanoclay reinforcement effects on the cryogenic microcracking of carbon fiber/epoxy composites, *Composites Science and Technology*, 62, 1249-1258.

Toboonsung, B., Singjai, P., 2013, Growth of CNTs using liquefied petroleum gas as carbon source by chemical vapor deposition method, *Advanced Materials Research*, 770, 116-119.

Treacy, M.M.J., Ebbesen, T.W., Gibson, T.M., 1996, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*, 381, 678-680.

Vaidya, U., 2011a, *Polymer resins, additives and sandwich cores for automotive, mass transit and heavy trucks*, Composites for automotive truck and mass transit: Materials, design, manufacturing, Chapter 2, DEStech Publications Inc., Pennsylvania, USA, ISBN: 978-1-932078-79-4, 17-59.

Vaidya, U., 2011b, *Biocomposites, recycling and environmental aspects*, Composites for automotive truck and mass transit: Materials, design, manufacturing, Chapter 13, DEStech Publications Inc., Pennsylvania, USA, ISBN: 978-1-932078-79-4, 373 -403.

Valverde, M.A., Kupfer, R., Kawashita, L.F., Gude, M., Hallett, S.R., 2018, Effect of processing parameters on quality and strength in thermoplastic composite injection overmolded components, *18th European Conference on Composite Materials (ECCM18)*, 24-28 June 2018 Athens, Greece, 1-8.

Varga, M., Izak, T., Vretenar, V., Kozak, H., Holovsky, J., Artemenko, A., Hulman, M., Skakalova, V., Lee, D. S., Kromka, A., 2017, Diamond/carbon nanotube composites: Raman, FTIR and XPS spectroscopic studies, *Carbon*, 111, 54-61.

Vasanthan, N., 2012, Crystallinity determination of nylon 66 by density measurement and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, *ACS Journal of Chemical Education*, 89, 387-390.

Vasanthan, N., Salem, D.R., 2000, Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66: band assignment and crystallinity measurement, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 38, 516-524.

Viculis, L.M., Mack, J.J., Kaner, R.B., 2003, A chemical route to carbon nanoscrolls, *Science*, 299, 1361.

Wang, H., Robinson, J.T., Li, X., Dai, H., 2009, Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (29), 9910-9911.

Wang, S., Hu, Y., Li, Z., Wang, Z., Zhuang, Y., Chen, Z., Fan, W., 2003, Flammability and phase-transition studies of nylon 6/montmorillonite nanocomposites, *Colloidand Polymer Science*, 281, 951-956.

Wernik, J.M., Meguid, S.A., 2010, Recent developments in multifunctional nanocomposites using carbon nanotubes, *Applied Mechanics Reviews*, 63, 050801- 1-40.

Winey, K.I., Vaia, R.A., 2007, Polymer nanocomposites, *MRS Bulletin*, 32, 314-319.

Yahyazadeh, A., Khoshandam, B., 2017, Carbon nanotube synthesis via the catalytic chemical vapor deposition of methane in the presence of iron, molybdenum, and iron-molybdenum alloy thin layer catalysts, *Physics*, 7, 3826-3837.

Yakobson, B.I., Samsonidze, G., Samsonidze, G.G., 2000, Atomistic theory of mechanical relaxation in fullerene nanotubes, *Carbon*, 38, 1675-1680.

Yamashita, T., Hayes, P., 2008, Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials, *Applied Surface Science*, 254 (8), 2441-2449.

Yang, S.Y., Lin, W.N., Huang, Y.L., Tien, H.W., Wang, J.Y., Ma, C.C.M., Li, S.M., Wang, Y.S., 2011, Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubeson the mechanical and thermal properties of epoxy composites, *Carbon*, 49, 793- 803.

Yoo, E.J., Kim, J., Hosono, E., Zhou, H., Kudo, T., Honma, I., 2008, Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable Lithium ion batteries, *Nano Letters*, 8 (8), 2277-2282.

Yu, G., Gong, J., Wang, S., Zhu, D., He, S., Zhu, Z., 2006, Etching effects of ethanol on multi-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 44, 1218-1224.

Yuan, D., Ding, L., Chu, H., Feng, Y., McNicholas, T.P., Liu, J., 2008, Horizontally aligned single-walled carbon nanotube on quartz from a large variety of metal catalysts, *Nano Letters*, 8 (8), 2576-2579.

Yudasaka, M., Kasuya, Y., Kokai, F., Takahashi, K., Takizawa, M., Bandow, S., Iijima, S., 2002, Causes of different catalytic activities of metals in formation of single wall carbon nanotubes, *Applied Physics A*, 74, 377-385.

Zadeh, E.M., Yu, A., Fu, L., Dehghan, M., Sbarski, I., Harding, I., 2014, Physical and thermal characterization of graphene oxide modified gelatin-based thin films, *Polymer Composites*, 20,43-2049.

Zanjani, J. S. M., Okan, B. S., Menceloglu, Y., 2016, Manufacturing of multilayergraphene oxide/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites withtunable crystallinity, chain orientations and thermal transitions, *Materials Chemistry and Physics*, 176, 58–67.

Zanjani, J. S. M., Okan, B. S., Peppas, P.N., Galiotis, C., Menceloglu, Y.Z., Yildiz, M., 2018, Tailoring viscoelastic response, self-heating and deicing properties of carbon-fiber reinforced epoxy composites by graphene modification, *Composites: Part A*,106, 1-10.

Zhang, G.Z., Yoshida, H., Kawai, T., 2004, Miscibility of Nylon 66 and Nylon 48 blend evaluated by crystallization dynamics, *Thermochimica Acta*, 416, 79-85.

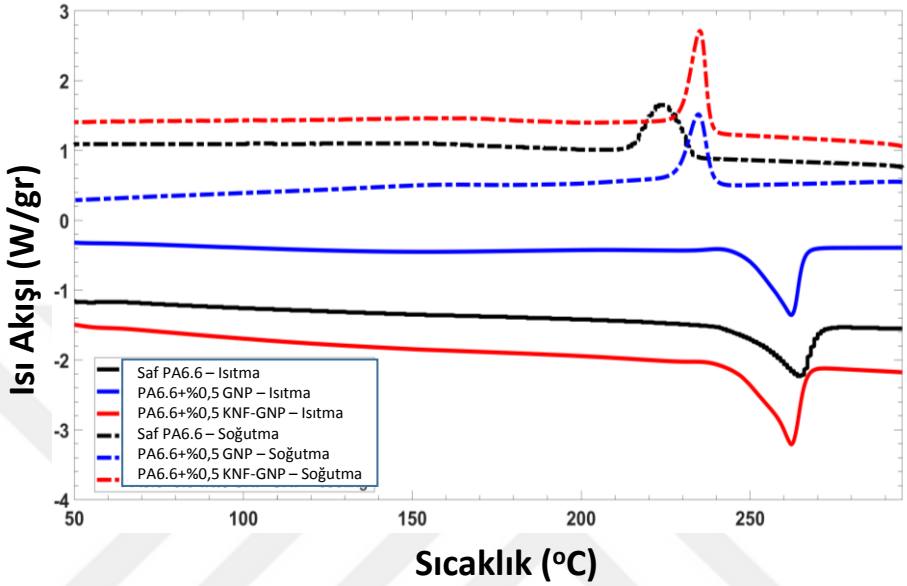
Zhang, H. Gong, Q., Ren, S., Arshid,, M.A., Chu, W., Chen, C., 2018, Implication of iron nitride species to enhance the catalytic activity and stability of carbon nanotubes supported Fe catalysts for carbon-free hydrogen production via low-temperature ammonia decomposition, *Catalysis Science and Technology*, 8, 907-915.

Zhang, X., Fan, X., Li, H., Yan, C., 2012, Facile preparation route for graphene oxide reinforced polyamide 6 composites via in situ anionic ring-opening polymerization, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 24081-24091.

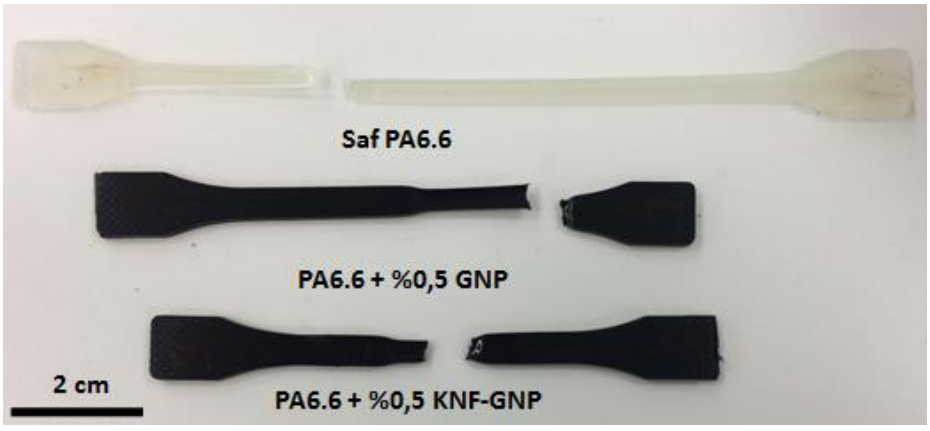
Zhu, Y., Li, L., Zhang, C., Casillas, G., Sun, Z., Yan, Z., Ruan, G., Peng, Z., Raji, A.R.O., Kittrell, C., Hauge, R.H., Tour, J.M., 2012, A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material, *Nature Communications*, 3:1225, 1-7.

EKLER

EK 1. Saf PA6.6, ağırlıkça %0,5 GNP ve KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin ısıtma-soğutma DSC eğrileri.



EK 2. Saf PA6.6, ağırlıkça %0,5 GNP ve %0,5 KNF-GNP ile güçlendirilmiş nanokompozitlerin çekme testinden sonra çekilmiş fotoğrafları.



ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Elçin ÇAKAL SARAÇ
Doğum Yeri	İzmit/Kocaeli
Doğum Tarihi	10.02.1983
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	+905352348198
E-Posta Adresi	elcincakal@gmail.com
Web Adresi	https://tr.linkedin.com/in/elçin-çakal-saraç-63781387

Eğitim Bilgileri Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği Bölümü
Mezuniyet Yılı	2007

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı Programı
Mezuniyet Yılı	2009

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Proses ve Reaktör Tasarımı Programı

Makale ve Bildiriler

Saraç, E.Ç., Poudeh, L.H., Zanjani, J.S.M., Letofsky-Papst, I., Cebeci, F.Ç., Aydın, I., Menceloglu, Y., Okan, B.S., 2019, Performance comparison of CVD grown carbon nanofiber based on single- and multi-layer graphene oxides in melt-compounded PA6.6 nanocomposites, *Open Journal of Composite Materials*, 9, 99-123.

Saraç, E.Ç., Poudeh, L.H., Zanjani, J.S.M., Pehlivan, Z.S., Cebeci, F.Ç., Aydın, I., Menceloglu, Y., Okan, B.S., 2019, Nano-engineering of high performance PA6.6 nanocomposites by the integration of CVD grown carbon fiber on graphene as a bicomponent reinforcement by melt-compounding, *Journal of Applied Polymer Science*, *submitted*.

Çavuş, S., Çakal, E., 2017, Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-co-1-vinyl-2-pyrrolidone) Hydrogel and its use in the Removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II), *Acta Physica Polonica A*, 132, 505-508.

Çavuş, S., Çakal, E., Sevgili, L.M., 2015, Solvent dependent swelling behaviour of poly(N-vinylcaprolactam) and poly(N-vinylcaprolactam-co-itaconic acid) gels and determination of solubility parameters, *Chemical Papers*, 69, 1367-1377.

Çavuş, S., Çakal, E., 2012, Synthesis and characterization of novel poly(N-vinylcaprolactam-co-itaconic acid) gels and analysis of pH and temperature sensitivity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 1218-1226.

Çakal, E., Çavuş, S., 2009, Novel poly(N-vinylcaprolactam-co-2-(diethylamino)ethyl methacrylate) gels: Characterization and detailed investigation on their stimuli-sensitive behaviors and network structure, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 11741-11751.

Saraç, E.Ç., Poudeh, L.H., Zanjani, J.S.M., Cebeci, F.Ç., Aydın, I., Menceloglu, Y., Okan, B.S., 2019, New hybrid nano additives for thermoplastic compounding: CVD grown carbon fiber on graphene, *35th International Conference of the Polymer Processing Society*, 26-30 May 2019, İzmir/Türkiye.

Saraç, E.Ç., Poudeh, L.H., Zanjani, J.S.M., Pehlivan, Z.S., Cebeci, F.Ç., Aydın, I., Menceloglu, Y., Okan, B.S., 2018, Development of graphene/carbon nanofiber hybrid additive for the fabrication of thermoplastic nanocomposites with enhanced characteristics, *Smart Nanomaterials 2018: Advances, Innovation And Applications (SNAIA 2018)*, 10-13 December 2018, Paris/France, 43-44.

Saraç, E.Ç., Poudeh, L.H., Zanjani, J.S.M., Pehlivan, Z.S., Cebeci, F.Ç., Aydın, I., Menceloglu, Y., Okan, B.S., 2018, The effect of graphene layer number on the fabrication of graphene/carbon nanofiber bicomponent additives and the performance of PA6.6 based nanocomposite, *Smart Nanomaterials 2018: Advances, Innovation And Applications (SNAIA 2018)*, 10-13 December 2018, Paris/France, 136-137.

Çavuş, S., Çakal, E., 2017, The swelling behaviors of poly(2-acrylamido-2-methyl-propane sulfonic acid-co-1-vinyl-2-pyrrolidone)hydrogels, *7th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition (APMAS 2017)*, 22-26 April 2017 Muğla/Türkiye, 67-67.

Çavuş, S., Çakal, E., 2016, Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-co-N-vinyl pyrrolidone) hydrogel and its use in the removal of Cu(II), Pb(II) and Cd(II), *3rd International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering (ICCESEN 2016)*, 19-24 October 2016 Antalya/Türkiye, 515-515.

Çakal, E., Sevgili, L.M., Çavuş, S., 2012, Solubility parameters of poly(N-vinylcaprolactam-co-2-(diethylamino)ethyl methacrylate) gels, *Polychar20*, 26-30 March Dubrovnik/Croatia, 265-265.

Çavuş, S., Çakal, E., Sevgili, L.M., 2012, Swelling behavior and solubility parameter of poly(N-vinylcaprolactam-co-itaconic acid) gels, *Polychar20*, 26-30 March Dubrovnik/Croatia, 203-203.

Çakal, E., Çavuş, S., 2009, Synthesis and characterization of poly(N-vinyl caprolactam-co-2-diethylaminoethyl methacrylate) [P(VC-co-DEAEMA)] gels, *23rd Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2009)*, 6-11 September, Belek/Antalya, P.IV.040.