BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİKA VE KARBON NANOTÜP İLE GÜÇLENDİRİLMİŞ EPOKSİ NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE DENEY TASARIM TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İnci YAŞAROĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Aralık 2020

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİKA VE KARBON NANOTÜP İLE GÜÇLENDİRİLMİŞ EPOKSİ NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE DENEY TASARIM TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İnci YAŞAROĞLU
(171083309)
ORCID: 0000-0003-3389-1420

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Yunus KAYA
ORCID: 0000-0001-7228-2340
Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ömür ARAS
ORCID: 0000-0003-4577-028X

Aralık 2020

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 171083309 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi İnci YAŞAROĞLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "SİLİKA VE KARBON NANOTÜP İLE GÜÇLENDİRİLMİŞ EPOKSİ NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE DENEY TASARIM TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Doç. Dr. Yunus KAYA**	.....
	Bursa Teknik Üniversitesi	
Eş Danışman :	**Dr. Öğr. Üyesi Ömür ARAS**	.....
	Bursa Teknik Üniversitesi	
Jüri Üyeleri :	**Doç. Dr. Yunus KAYA**	.....
	Bursa Teknik Üniversitesi	
	Prof. Dr. E. Gökhan GECE	.....
	Bursa Teknik Üniversitesi	
	Dr. Öğr. Üyesi Rifat BATTALOĞLU	.....
	Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi	

Teslim Tarihi : 25.11.2020
Savunma Tarihi : 28.12.2020

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere göre uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi 190Y014 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

İnci YAŞAROĞLU

İmzası :



Eşime ve kızıma

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenim hayatım boyunca bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, çalışmalarım süresince katkılarıyla beni yönlendiren ve bana kattıkları değerler için danışman hocam sayın Doç. Dr. Yunus KAYA' ya ve eş danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Ömür ARAS' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli bilgilerini ve desteklerini benden esirgemeyen Prof. Dr. Ersen TURAÇ'a ve Dr. Öğr. Üyesi Rifat BATTALOĞLU' na teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarımı tamamlamak için her türlü imkânı sağlayan Bursa Teknik Üniversitesi ve Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesine teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüksek lisans öğrenimimde beni destekleri ile yalnız bırakmayan arkadaşım Arş. Gör. Buğra AKMAN ve Arş. Gör. Enver BAYDIR'a teşekkür ederim.

Tüm eğitim öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi olarak benden desteklerini hiç esirgemeyen, benim için çok kıymetli olan eşime ve aileme sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2020 İnci YAŞAROĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **viii**
KISALTMALAR ..... **x**
SEMBOLLER ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xvi**
SUMMARY ..... **xviii**
1. GİRİŞ **1**
2. POLİMER MALZEMELER **3**
2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması 3
2.2 Plastiklerin Üretimi 4
2.2.1 Katılma (zincir) polimerizasyonu 4
2.2.2 Kondensasyon polimerizasyonu 5
3. KOMPOZİT MALZEMELER **6**
3.1 Nanokompozit Malzemeler 7
3.2 Epoksi Reçine 8
3.2.1 Epoksi reçine türleri 10
3.2.2 Epoksi reçine kür ajanları 11
3.2.2.1 Aminler 11
3.2.2.2 Poliamid 13
3.2.2.3 İmidazoller 13
3.2.2.4 Sıvı merkaptan 13
3.2.2.5 Polisülfür reçinesi 13
3.2.2.6 Anhidritler 14
3.3 Silisyum Dioksit 14
3.4 Karbon Nanotüp 15
3.4.1 Karbon nanotüplerin sınıflandırılması 17
3.4.1.1 Duvar sayısına göre karbon nanotüpler 17
3.4.1.2 Kiralliklerine göre karbon nanotüpler 20
3.4.2 Karbon nanotüplerin stereokimyasal yönlenmelerine göre özellikleri 20
3.4.3 Karbon nanotüplerin üretim yöntemleri 21
3.4.3.1 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) 22
3.4.3.2 Ark boşalım 24
3.4.3.3 Lazer aşındırma 25
3.4.4 Karbon nanotüplerin saflaştırma yöntemleri 26
3.4.5 Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi 26
3.5 Yüzey Aktif Maddeler 28
3.5.1 Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması 29
3.5.2 Anyonik yüzey aktif maddeler 29

3.5.3 Katyonik yüzey aktif maddeler 31
3.5.4 Amfoterik yüzey aktif maddeler 31
3.5.5 İyonik olmayan yüzey aktif maddeler 32
4. YAPAY SİNİR AĞLARI 34
5. KOMPOZİT KARAKTERİZASYONU 37
5.1 Termogravimetrik Analiz (TGA) 37
5.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 37
5.3 Mekanik Testler 38
5.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) 39
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 41
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 46
7.1 Materyal 46
7.2 Yöntem 46
7.2.1 Epoksi reçine sentezi 46
7.2.2 RTV kalıp hazırlama 47
7.2.4 Epoksi matrisli kompozitlerin malzemelerin hazırlanması 48
7.2.5 Nanokompozitlerin hazırlanması 49
7.2.6 Kimyasal test 50
8. BULGULAR VE TARTIŞMA 51
8.1 DGEBA Reçine Karakterizasyonu 51
8.1.1 FTIR 51
8.1.2 ^{1}H-NMR 51
8.2 Çekme Testi 53
8.3 Yapay Sinir Ağlarıyla Deneysel Tasarım 65
8.4 Termal Analiz 67
8.5 Kimyasal Test 69
8.6 SEM Analizi 73
9. SONUÇLAR VE YORUMLAR 75
KAYNAKLAR 77
ÖZGEÇMİŞ 82

KISALTMALAR

ADS : Vakumda ark boşalım
AOT : Sodyum dodesil benzen sülfanat
BPA : Bisfenol-A
BPS : Bisfenol-S
CNT : Karbon nanotüp
CHAPS : 3 - [(3-Kolamidopropil) dimetilammonyo] -1 propansülfonat
CTAB : Setil trimetil amonyum bromür
CVD : Kimyasal buhar biriktirme
DETA : Dietil triamin
DGE : Diglisidil eter
DGEBA : Bisfenol A'nın diglisidil eteri
DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetre
DETA : Dietilentriamin
ECH : Epiklorohidrin
HPLC : Yüksek performanslı sıvı kromotografisi
IR : İnfrared
MWCNT : Çok duvarlı karbon nanotüp
NMR : Nükleer manyetik rezonans
PECVD : Plazma kaynaklı kimyasal buhar biriktirme
PVC : Polivinil klorür
RTV : Oda sıcaklığında donan
SDBS : Sodyum dodesil benzen sülfonat
SDS : Sodyum dodesil sülfat
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
SWCNT : Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM : Termal elektron mikroskobu
TGA : Termogravimetrik analiz
UV : Ultraviyole
YAM : Yüzey aktif madde

SEMBOLLER

T_g : Camsı geçiş sıcaklığı

T_m : Erime sıcaklığı

Au : Altın elementinin sembolü

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1 : Kompozit malzemelerin Tg (ºC) değerleri. 42
Çizelge 7.1 : Epoksi polimerinin kütlesine göre katkı madderinin kütlece % bileşimleri. 49
Çizelge 8.1 : Kompozit malzemelerin gerilme, modül ve % uzama verilerinin maksimum, minimum ve standart sapma değerleri. 54
Çizelge 8.2 : Epoksi matrisli hazırlanan kompozit malzemelerin % bileşimleri ve bu numunelerin kimyasal test sonrası kütlece % değişimleri. 70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Polimerlerin Sınıflandırılması. 4
Şekil 3.1 : Kompozit malzemenin takviye edici malzemeye göre sınıflandırılması. .. 7
Şekil 3.2 : Epoksit (Oksiran, etilen oksit) grubu. 8
Şekil 3.3 : Bir halojenhidrin ile NaOH' in tepkimesi. 9
Şekil 3.4 : Bir alkenin peroksitle tepkimesi. 9
Şekil 3.5 : DGEBA reçine sentez reaksiyonu (Chen ve diğ., 2012). 10
Şekil 3.6 : DGEBA reçine kimyasal yapısı. 10
Şekil 3.7 : Silisyum dioksitin moleküler yapısı. 14
Şekil 3.8 : Silisyum dioksitin yüzey mezkezli kübik kafes modeli. 15
Şekil 3.9 : Karbonun allotropları. 17
Şekil 3.10 : Tek duvarlı karbon nanotüp. 18
Şekil 3.11 : SWCNT'lerin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri (Shi ve diğ., 2000). 18
Şekil 3.12 : Çok duvarlı karbon nanotüp. 19
Şekil 3.13 : (a) Dış çapı 5.5nm olan beş adet grafit tabakasından oluşan MWCNT, (b) Dış çapı 5.5 nm olan iki adet grafit tabakasından oluşan MWCNT, (c) Dış çapı 6.5nm olan yedi grafit tabakasından oluşan MWCNT'nin TEM görüntüleri (Iijima, 1991). 19
Şekil 3.14 : 2D grafen tabakası üzerinde a_1 ve a_2 kafes vektörleri. C_h sarılma vektörü. Sarılma vektörünün (n,0) boyunca sarılması ile zikzak, T vektörü boyunca sarılması ile kiral, (n,n) vektörü boyunca sarılmasıyla ise koltuk CNT'ler oluşur (Hirsch, 2002). 20
Şekil 3.15 : (a) koltuk CNT, (b) zikzak CNT, (c) kiral CNT (Dresselhaus ve Saito, 1995). 20
Şekil 3.16 : Karbon nanotüp sentezi için kullanılan metotlar. 22
Şekil 3.17 : Kimyasal buhar biriktirme metodunun şematik olarak gösterimi. 23
Şekil 3.18 : PECVD metodunun şematik gösterimi (Meyyappan, 2005). 24
Şekil 3.19 : Ark boşalım metodunun şematik olarak gösterimi (Örs, 2009). 25
Şekil 3.20 : Lazer ablasyon metodunun şematik olarak gösterimi. 26
Şekil 3.21 : (A) 6 üyeli bir halkanın yerine 5 veya 7 üyeli halkalar, (B) sp3 melezleşme kusurları, (C) oksidatif koşullar nedeniyle hasar görmüş bölgelere bağlı -COOH grupları, (D) SWCNT'lerin -COOH grupları ile sonlandırılmış açık uçları. Karboksi terminallerinin Karboksi terminallerinin yerine NO2, OH, H, O gruplarıda gelebilir (Hirsch, 2002). 27
Şekil 3.22 : SWCNT için olası fonksiyonlandırmalar; (a) eksik-grup, (b) kovalent yan grup, (c) yüzey aktif maddeler ile non-kovalent ekzohedral, (d) polimerlerle non-kovalent ekzohedral, (e) endohedral (ör. C60 ile), fonksiyonlandırmalar (Hirsch, 2002). 28
Şekil 3.23 : (SDBS) Sodyum dodesil benzen sülfonatın kimyasal yapısı. 30

Şekil 3.24 : (AOT) Sodyum di-2-etilhekzil sülfosüksinatın kimyasal yapısı. 30
Şekil 3.25 : (SDS) Sodyum dodesil sülfat kimyasal yapısı. 30
Şekil 3.26 : Kuaterner amonyum tuzunun sentez reaksiyonu. 31
Şekil 3.27 : (CTAB) Setil trimetil amonyum bromürün kimyasal yapısı. 31
Şekil 3.28 : CHAPS kimyasal yapısı. 32
Şekil 3.29 : Triton X-100 kimyasal yapısı (Yarestani ve diğ., 2014).....32
Şekil 3.30 : Triton X-114 kimyasal yapısı (Appusamy ve diğ., 2014).....32
Şekil 3.31 : Triton X-405 kimyasal yapısı. 33
Şekil 4.1 : Biyolojik sinir sistemini oluşturan bir nöronun yapısı. 34
Şekil 4.2 : Yapay bir nöron modeli. 35
Şekil 4.3 : Yapay sinir ağını oluşturan katmanlar. 36
Şekil 5.1 : Termoset, termoplastik ve elastomer malzemenin çekme gerilimi-gerinim eğrileri. 39
Şekil 6.1 : ECH'nin BPA ile olan reaksiyonunun 1/1-p ye karşılık t grafiği (Gao, 1993). 41
Şekil 6.2 : CNT' lü kompozitlerin TGA termogramları. 42
Şekil 6.3 : CNT' lü kompozitlerin DSC termogramları. 43
Şekil 6.4 : Kompozit malzemelerin % içeriğine karşılık gelen elastik modül değerleri. 43
Şekil 6.5 : Kompozit malzemelerin % içeriğine karşılık gelen gerilme değerleri. 44
Şekil 6.6 : (a,b) CNT/epoksi, (c,d) Triton X-100/CNT/epoksi nanokompozitlerinin SEM görüntüleri. 44
Şekil 8.1 : Sentezlenen DGEBA epoksi reçinesinin IR spektrumu. 51
Şekil 8.2 : DGEBA epoksi reçinesinin ^{1}H-NMR spektrumu (Garcia ve Soares, 2003). 52
Şekil 8.3 : Sentezlenen DGEBA epoksi reçinesinin ^{1}H-NMR spektrumu. 52
Şekil 8.4 : 23, 24, 25 ve 26 numaralı numunelerin gerilme (MPa) değerleri. 57
Şekil 8.5 : 23, 24, 25 ve 26 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri. .58
Şekil 8.6 : 20,21, 22, 24, 27,28 ve 29 numaralı numunelerin Gerilme (MPa) değerleri. 58
Şekil 8.7 : 20,21, 22, 24, 27,28 ve 29 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri. 59
Şekil 8.8 : 20,21, 22, 25, 30, 31 ve 32 numaralı numunelerin Gerilme (MPa) değerleri. 59
Şekil 8.9 : 20,21, 22, 25, 30, 31 ve 32 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri. 60
Şekil 8.10 : 1, 2, 5, 8, 11, 33, 34, 39, 40 numaralı numunelerin Gerilme (MPa) değerleri. 60
Şekil 8.11 : 1, 2, 5, 8, 11, 33, 34, 39, 40 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri. 61
Şekil 8.12 : 1, 3, 6, 9, 12 ve 15 numaralı numunelerin Gerilme (MPa) değerleri. 61
Şekil 8.13 : 1, 3, 6, 9, 12 ve 15 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri. 62
Şekil 8.14 : 1, 4, 7, 10, 13, 16 ve 19 numaralı numunelerin Gerilme (MPa) değerleri. 62
Şekil 8.15 : 1, 4, 7, 10, 13, 16 ve 19 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri. 63
Şekil 8.16 : 1, 2, 5, 11, 33, 34, 35, 36, 39 ve 40 numaralı numunelerin gerilme (MPa) değerleri. 63

Şekil 8.17 : 1, 2, 5, 11, 33, 34, 35, 36, 39 ve 40 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri. 64
Şekil 8.18 : 1, 2, 8, 33, 34, 37, 38, 41 ve 42 numaralı numunelerin gerilme (MPa) değerleri. 64
Şekil 8.19 : 1, 2, 8, 33, 34, 37, 38, 41 ve 42 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri 65
Şekil 8.20 : Yapay sinir ağlarının şematik gösterimi. 65
Şekil 8.21 : Değerlendirilen sinir ağlarının regrasyon grafikleri. 66
Şekil 8.22 : Eğitim prosedürüne devam edilmesi. 67
Şekil 8.23 : Hata histogramı 67
Şekil 8.24 : 1 numaralı numunenin HDSC termogramı. 68
Şekil 8.25 : 27 numaralı numunenin HDSC termogramı. 68
Şekil 8.26 : 1 numaralı numunenin TGA termogramı. 69
Şekil 8.27 : 27 numaralı numunenin TGA termogramı. 69
Şekil 8.28 : (A) MWCNT-epoksi nanokompozit malzemenin, (B) YAM/MWCNT-epoksi nanokompozit malzemenin SEM görüntüsü. 73
Şekil 8.29 : (C) 27, (D) 38, ve (E) 40 numaralı nanokompozit malzemelerin SEM görüntüleri. 74

SİLİKA VE KARBON NANOTÜP İLE GÜÇLENDİRİLMİŞ EPOKSİ NANOKOMPOZİT SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE DENEY TASARIM TEKNİKLERİ İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada başta savunma sanayisi olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılabilecek özelliklere sahip nanokompozit malzeme sentezlenmesi amaçlanmıştır. Öncelikle epiklorohidrinin 4,4'-(propane-2,2-diyl)diphenol (Bisfenol A) ile reaksiyonu sonucunda DGEBA reçinesi sentezlenmiştir. Sentezlenen epoksi reçinesinin karakterizasyonu FTIR ve NMR spektroskopisi ile yapılmıştır.

Sentezlenen epoksi reçinesi DGE, gliserin, benzil alkol, Triton X-405 iyonik olmayan yüzey aktif maddesi ile kaplanmış MWCNT ve fume silika katkı maddeleri belirli oranlarda karıştırılıp kür ajanı olarak DETA kullanılarak ısı ile kürlenmiştir. Hazırlanan 42 farklı çeşit kompozit malzemenin çekme mukavemeti, elastik modül değeri ve % uzama değeri çekme testi ile belirlenmiştir. Çekme testi sonuçları deney tasarım teknikleri ile incelenmiştir.

Hazırlanan 42 farklı çeşit kompozit malzemenin, kimyasallara karşı dirençleri kimyasal test ile gravimetrik olarak belirlenmiştir. Kimyasal testler sekiz farklı kimyasal ile yapılmıştır. Yapılan kimyasal test sonuçlarına göre MWCNT, fume silika ve gliserinin katkı maddesi olarak kullanılması kompozit malzemenin kimyasallara karşı direncini arttırdığı görülmüştür.

Sentezlenen epoksi reçine ile hazırlanan katkısız kompozit malzemenin T_g ve T_m değerleri TGA analizi ile elde edilen HDSC termogramından, sıcaklığa bağlı kütle kayıpları ve bozunma sıcaklıkları ise TGA analizi ile elde edilen termogramdan belirlenmiştir.

Çekme testi verilerine göre, kütlece 2% fume silika ve 0,1% YAM/MWCNT katkı maddelerini içeren numune en iyi sonucu vermiştir. Bu numuneye TGA analizi yapılmıştır. Analizden elde edilen veriler, saf epoksi kompozit malzemenin analizlerinden elde edilen verilerle karşılaştırma yapılmıştır. Yapılan bu karşılaştırma sonucu MWCNT ve fume silikanın katkı maddesi olarak kullanıldığı nanokompozit malzemenin saf epoksi ile hazırlanan kompozit malzemeye göre daha yüksek T_g ve T_m değeri ile daha yüksek bozunma sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür.

MWCNT' lerin epoksi matris içerisinde iyi dağılımını sağlamak amacı ile kullanılan yüzey aktif maddenin etkisinin incelenebilmesi için, yüzey aktif madde ile kaplı olmayan MWCNT ile hazırlanan nanokompozit malzeme ve yüzey aktif madde ile kaplı MWCNT ile hazırlanan nanokompozit malzemeye SEM analizi yapılmıştır. Analiz sonucu Triton X-405 yüzey aktif maddesinin MWCNT'leri matris içerisinde oldukça iyi dağıtabildiği gözlemlenmiştir.

Çekme testi verilerine göre seçilen farklı katkı maddesi içeriğine sahip olan numunelere SEM analizi yapılarak MWCNT haricinde kullanılan katkı maddelerinin matris içerisindeki MWCNT dağılımına etkileri incelenmiştir.

Deneysel olarak gözlemlediğimiz bütün sonuçlar literatür ile uyumlu olup birçok alanda kullanıma uygun nanokompozit malzemeler sentezlenmiştir. Yapılan çalışma benzer konular üzerinde çalışacak araştırmacılar için yol gösterici olacağı düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Epoksi reçine, yüzey aktif madde, karbon nanotüp, kompozit malzeme, spektroskopi, termal analiz.

SYNTHESIS OF EPOXY NANOCOMPOSITE REINFORCED SILICA AND CARBON NANOTUBE, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION WITH EXPERIMENTAL DESIGN TECHNIQUES

SUMMARY

In this study, it is aimed to synthesize nanocomposite materials with properties that can be used in various fields, especially in the defense industry. First, DGEBA resin was synthesized as a result of the reaction of epichlorohydrin with 4,4'- (propane-2,2-diol) diphenol (Bisphenol A). Characterization of the synthesized epoxy resin was done by FTIR and NMR spectroscopy.

Synthesized epoxy resin DGE, glycerin, benzyl alcohol, Triton X-405 non-ionic surfactant coated MWCNT and fume silica additives were mixed in certain proportions and cure with heat using DETA curing agent. The tensile strenght, elastic modulus value and elongation value of 42 different types of composite materials prepared were determined by tensile testing. Tensile test results were examined by experiment design techniques.

The resistance of 42 different types of composite materials to chemicals was determined gravimetrically with chemical test. Chemical tests were done with eight different chemicals. Acoording to the chemical test results, the use of MWCNT, fume silica and glycerin as additives has been shown to increase the resistance of the composite material to chemicals.

The T_g and T_m values of pure composite material prepared with the synthesized epoxy resin were determined from the HDSC thermogram obtained by TGA analysis, and the temperature-related mass loss and degradation temperature were determined from the thermogram obtain by the TGA analysis.

According to tensile test data, the sample containing 2% silica by mass and 0,1% YAM/MWCNT additives by mass gave the best result. TGA analysis was performed on this sample. The data obtained from the analysis were compared with the data obtained from the analyzes of pure epoxy composite material. As a result of this comparison, it was observed that the nanocomposite material, where MWCNT and fume silica were used as additives, had higher decomposition temperature with higher T_g and T_m value compared to composite material prepared with pure epoxy.

In order to analyze the effect of the surfactant used in order to ensure the goos distribution of MWCNTs in the epoxy matrix, SEM analysis was performed on the nanocomposite material prepared with MWCNT that was not coated with the surfactant and the nanocomposire material prepared with the MWCNT coated with the surfactant. As a result of the analysis, it has been observed that Triton X-405 surfactant can distribute MWCNTs very well in the matrix.

All the results we observed experimentally are compatible with the literature and nanocomposite materials suitable for use in many fields have been synthesized. It is tought that the study will be a guide for researchers who will work on similar issues.

Keywords: Epoxy resine, surfactant, carbon nanotube, composite material, spectroscopy, thermal analysis.

1. GİRİŞ

Farklı türde birden fazla malzemenin belirli bir amaca yönelik bir araya gelerek oluşturduğu, heterojen özelliğe sahip maddeye kompozit denir. Kompozit malzemeler, kompoziti oluşturan malzemelerden daha üstün özelliklere sahiptirler. Kompozit malzemeler epoksi gibi bir polimer matris ve karbon nanotüp gibi takviye edici nanoparçacık malzeme olabileceği gibi, fiber takviye edici malzemelerden de oluşabilir. Günümüzde insanların çok amaçlı malzeme arayışının artmasıyla birlikte nanoparçacık takviyeli kompozit malzeme araştırmalarına ilginin artmasına sebep olmuştur. Karbon nanotüpler üstün mekanik, elektriksel ve ısıl özelliklerinden dolayı kompozit malzemelerde iyi bir takviye edici malzemelerdendir. Ayrıca, karbon nanotüpler yüksek rijitliğe ve mekanik özelliklerine ek olarak geniş özgül yüzey alanları sunmaları sebebi ile de tercih edilir. Sahip oldukları büyük yüzey alanı polimer matriks ile iyi bir şekilde etkileşime geçerek etkin bir gerilme aktarımı sağlarlar. Nanokompozit malzemelerde takviye edici malzemelerin kullanımında etkili sonuçların alınabilmesi ve nanokompozitin her yönünde aynı özelliklerin görülenilmesi için nano partiküllerin matris içerisinde iyi dağıtılması gerekmektedir. Karbon nanotüplerin matris içerisinde iyi bir dispersiyon sağlaması için uygulanabilecek en etkili yöntemlerden biri de karbon nanotüplerin yüzey aktif madde ile kaplanmasıdır. Yüzey aktif madde ile kaplanmış karbon nanotüplerin matris içerisinde iyi dispersiyonu sayesinde nanokompozit malzemenin her yönünde aynı özellikleri göstermesi sağlanır. Kompozit malzemelerde yüksek mukavemet ve düşük ağırlık özelliklerinin bir arada sağlanabilmesi zordur. Epoksi reçinesine katkı maddesi olarak kullanılacak karbon nanotüplerin izotropik olması kompozite eşsiz özellikler katarken toplam hacim arttığı için birim hacimdeki kütle miktarı azalır. Dolayısı ile düşük ağırlık ve yüksek mukavemet özelliği de bir arada sağlanmış olur. Kompozit malzemeye takviye edici bir malzeme olan silikanın da eklenmesiyle mukavemet ve modül değerleri, ses yalıtımı, titreşim sönümleme kabiliyeti, aşınma direnci, kimyasal direnç, termal genleşme katsayısı, termal iletkenlik ve dielektrik sabiti gibi özellikleri iyileştirilebilmektedir.

Savunma sanayi üzerine malzeme üretimi dünyada ve ülkemizde en yoğun çalışılan alanlar arasında yer almaktadır. Daha hafif ve daha sağlam malzemelerin uygun fiyatla elde edilmesi en önemli amaçlar içerisindedir. Bu çalışma, bu alanda kullanılan kompozit malzemelerin en uygun kimyasal bileşikleri ve karışım oranlarını elde etmekle beraber uygun deney tasarım teknikleri ile modellenerek optimum kimyasal bileşimi elde etmeyi amaçlamaktadır. Bu kapsamda bisfenol A tabanlı epoksi reçinenin sentezlenmesi ve karakterizasyonu yapıldıktan sonra alkil diglisidil eter gibi reaktif , benzil alkol ve gliserin gibi reaktif olmayan seyrelticilerin farklı oranları kullanılarak seyrelme çalışmaları yapılacaktır. Sonrasında belirli oranlarda silika ve karbon nanotüp katkı maddeleri takviye edilerek farklı içerikte nanokompozit malzemeler elde edilecektir. Elde edilen malzemelerin ısıl değişimi ile yüzey analizi, kimyasal ve mekanik testleri yapılacaktır. Mekanik test sonuçlarına göre yapay sinir ağları ile moddellemesi yapılarak optimum bileşim oranları belirlenecektir.

2. POLİMER MALZEMELER

Yüksek molekül ağırlığına sahip olan polimerler çok sayıda makro molekülün birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanıp düzenli bir şekilde bir araya gelmesiyle oluşur. Başka bir değişle polimerlerin en küçük birimi olan monomer adı verilen moleküllerin düzenli bir şekilde bir araya gelerek uzun zincirler oluştuması ile polimerler oluşur (Njuguna ve diğ., 2012).

Bir polimer zincirinde iki mer bulunacağı gibi binlerce mer de bulunabilir. Polimer zincirinde bulunan merlerin sayısı polimerin fiziksel özelliklerini etkileyebilir. Örneğin bir polimer zincirinde mer sayısı azaldıkça viskozite azalırken, mer sayısı arttıkça viskozite artar ve böylece akışkanlık kaybedilebilir hatta çok daha yüksek mer sayılarında ise polimer katı halde bulunabilir (Babayevsky ve Gillham, 1973).

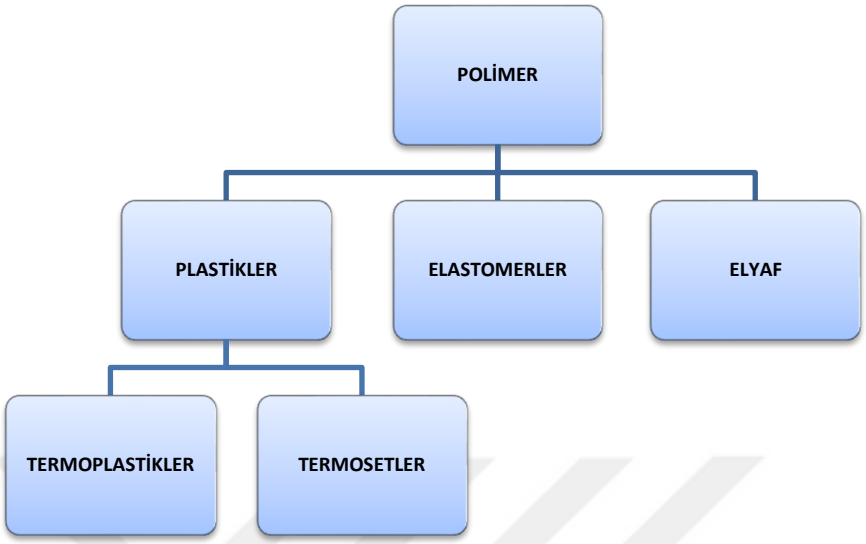
Polimer zincirindeki mer sayısının az olması durumunda polimere "oligomer" denir. Polimer zincirindeki mer sayısının çok yüksek olması durumunda ise polimere "makromolekül" adı verilir (Saçak, 1998).

Polimerlerde "polimerleşme derecesi" ve "molekül ağırlığı" terimleri önem taşımaktadır. Polimerlerin özelliklerinin açıklanabilmesi için önemlidir. Polimerleşme derecesi polimerdeki merlerin sayısını gösterirken molekül ağırlığı kavramının tam bir tanımı verilemez. Çünkü her merin uzunluğu ve buna bağlı olarak molekül ağırlığı farklı olabilir. Bu sebeple ancak ortalama molekül ağırlığından bahsetmek daha doğru olur. Bir polimerin polimerleşme derecesi ve molekül ağırlığı o polimerin mekanik ve fiziksel özelliklerini belirler.

2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler Şekil 2.1'de gösterildiği gibi plastikler, elastomerler ve elyaf olmak üzere üç ana başlıkla sınıflandırılırlar. Plastikleri ise termoplastik ve termoset malzemeler olarak iki gruba ayırabiliriz. Termoplastik malzemeler, ısıtıldığı zaman Tg sıcaklığının üzerine çıkıldığında yumuşar ve şekillendirilebilirken soğutulduğunda ise sertleşebilir. Bu tür bir işlem defalarca tekrarlanabilir. Termoset malzemeler ise,

Isı ile muamele edilmesinden sonra sadece bir defa istenilen şekli alabilen plastiklerdir.



Şekil 2.1 : Polimerlerin Sınıflandırılması.

Isı verilerek şekillendirilmiş bir termoset plastiğe yeniden ısı verilerek tekrar şekillendirmek mümkün değildir. Termosetler sıvı halde çapraz bağlı yapıya sahiptirler. Çeşitli kimyasal işlemlerden geçirildikten sonra ısı verilerek kalıplanırlar. Elde edilen termoset malzeme katı haldedir. Termoset malzemeler ısıtıldığında yumuşayıp tekrar şekillendirilemezler ve bozunmaya uğrarlar. Termoset malzemelerin mukavemet değerleri yüksektir ve boyutsal olarak kararlılığa sahiptir . Termosetlerdeki polimer zincirleri arasında kuvvetli bağlar oluşarak üç boyutlu ağ yapısı termoplastiklere göre termosetleri daha rijit ve dayanıklı yapar (Mouritz, 2012). Termosetlerin en bilindik örnekleri; PVC, epoksi ve polyesterdir.

2.2 Plastiklerin Üretimi

Çift bağ içeren monomerlerin çift bağları açılır ve ana gruba dönüşmesi ile yapısal değişikliğe uğrarlar. Katılma (zincir) ve kondensasyon olarak polimerizasyon süreci iki şekilde gruplandırılabilir.

2.2.1 Katılma (zincir) polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda doymamış bağlar içeren monomerler doğrudan birbirlerine katılarak makromerler yapısını oluştururlar. Katılma polimerizasyonu serbest radikaller, iyonlar veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden

gerçekleşebilirler. Reaksiyon sonucu genellikle yan ürünler oluşmaz. Bu polimerizasyon yöntemi ile termoplastikler elde edilirler. Termoplastiklerin oluşum polimerizasyonunda tek bir tür monomer kullanır ise homopolimer, farklı türlerde birden fazla monomer kullanılır ise kopolimer olarak adlandırılırlar.

2.2.2 Kondensasyon polimerizasyonu

Termosetler kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilebilirler. Benzer veya polifonksiyonel monomerlerin belirli koşullarda bir kimyasal tepkimeye girerek belirli sayılarda birleşmeleri ve ortamdan su gibi küçük bir molekül ayrılarak bir polimer oluşturmalarıdır. Kondensasyon polimerizasyonunda en önemli koşul monomerlerin polifonksiyonel oluşudur. Yani; OH, COOH, NH_2 gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşımasıdır. Bu grupları taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme gibi reaksiyonlarla genellikle NH_3, H_2O, CO_2, N_2 gibi küçük moleküller çıkartarak kondenzasyon polimerlerini oluşturur. Çoğu kopolimer kondensasyon polimerizasyonu ile sentezlenir (Çökeliler, 2009; Beşergil, 2010).

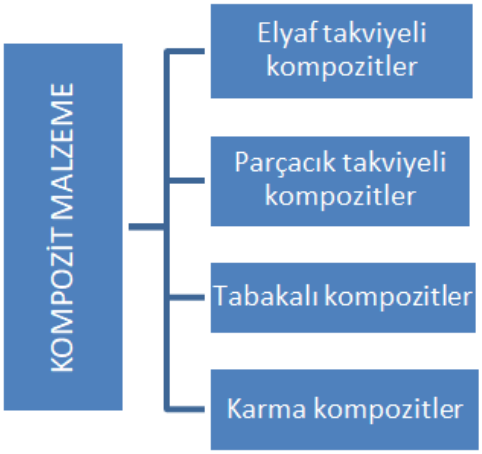
3. KOMPOZİT MALZEMELER

Farklı türde birden fazla birbiri içinde çözünmeyen malzemenin belirli bir amaca yönelik bir araya gelerek oluşturduğu, heterojen yapılara kompozit denir. Temel olarak kompozit malzeme; lifler, partiküller gibi takviye elemanı ve bu takviye elemanını bir arada tutan matrisin uygun şartlarda ve belli kimyasal ve fiziksel koşullarda bir araya getirilmesi ile oluşturulur. Homojen yapıya sahip alaşımlar izotropik olması sebebi ile oluşturdukları malzemenin her noktasında aynı özellikleri taşırlar. Fakat kompozit malzemeler heterojen özellik gösterirler. Ancak kullanılan matris fazı sayesinde homojen yapı özelliği kazandırılabilir. Kompozit malzemelere amaçlanan doğrultuda kullanılan takviye edici malzemeler sayesinde istenen yüksek mukavemet, rijitlik, kimyasal direnç, UV dayanım vb. özellikler kazandırılabilir (Ulcay, 2002).

Kompozit malzemeler üç ana bölümden oluşur.

- Matris
- Takviye edici malzeme
- Ara yüzey

Kompozit olarak tanımlanan yapının içerdiği takviye edici malzeme gibi diğer malzemelerin istenilen yapıyı oluşturması adına bir arada tutulmasını sağlayan ana malzemeye matris malzeme denir. Matris malzemesi; kompozit malzemeyi dışarıdan gelecek kimyasal ve fiziksel bozucu etkenlere karşı yapıyı koruyucu ve bu etkenlerin takviye edici malzemelerin üzerine etkiyen yük ve kuvvetleri ara yüzey oluşturarak dağıtan ve ileten fazı oluşturur. Kompozit malzemenin üzerine etkiyen kuvvetlerin karşılanmasına yardımcı olarak, yapıya meydana gelebilecek çatlama ve kopmaları engelleyerek tok bir yapı oluşturur. Matris elemanının ıslatıcı özelliğe sahip olması gerektiğinden sıvı halde kullanılır ve matrisin viskozitesi uygulamada kolaylık sağlanabilmesi için önemlidir. Kompozit malzemelerde kullanılacak takviye edici malzemeler çok çeşitlidir. Kompozit malzemeler takviye edici malzemeye göre dörde ayrılır (Şekil 3.1). Kompozit malzemenin kullanım alanına bağlı olarak tercih edilirler.



Şekil 3.1 : Kompozit malzemenin takviye edici malzemeye göre sınıflandırılması.

Takviye edici olarak kullanılan malzemenin türüne göre kompozit malzemenin özellikleride değişmektedir. Kompozit malzemeler, yapısında kullanılan takviye edici malzemelerin türüne göre adlandırılırlar. Takviye edici malzemenin en temel görevi; ana yapıyı oluşturan matris malzemenin yapısına destek ve dışarıdan gelen yükü paylaşmak, malzemenin hacmini arttırarak malzemenin birim kütlesini azaltarak daha hafif bir yapı oluşturmak ve dışarıdan gelecek bozucu etkilere karşı kompozit malzemeyi daha dayanıklı kılmaktır.

3.1 Nanokompozit Malzemeler

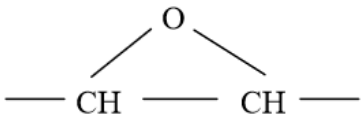
Kompozit malzeme farklı türde birden fazla birbiri içinde çözünmeyen malzemenin belirli bir amaca yönelik bir araya gelerek oluşturduğu heterojen yapılara denir. Kompozit malzeme makro boyuttadır. Nanokompozit malzemelerde ise kompozit malzemenin içeriğinde matrisin içerisine ilave edilen katkı malzemelerinin nano boyutta olması ve nanoboyutta dağılması gerekmektedir. Nanopartiküllerin yüzey alanları makro boyuttakilere göre daha geniş olduğundan matris ile etkileşimi daha fazla olacaktır. Bunun sonucunda ise malzemenin bozucu dış etkilere karşı dayanıklılığı belirgin düzeyde artacaktır. Nanokompozitler; otomotiv endüstrisindeki motor kapağı, triger kayışı kapağı ve elektrik alanındaki çeşitli konektörler gibi farklı ve çeşitli alanlarda uygun olarak kullanılmaktadır (Saeed ve Khan, 2015). Mekanik özelliklerinin iyi ve boyutsal kararlılığının olması nanokompozitleri değerli kılmaktadır. Aşındırıcı kimyasallara karşı son derece kararlıdırlar. Bu nedenle koruyucu kaplamalarda da kullanılabilirler.

3.2 Epoksi Reçine

Günümüzde uzay, havacılık ve savunma sanayisi, otomotiv sanayisi, rüzgar türbin kanatları, fiber takviyeli plastikler, endüstriyel kapmalar gibi çeşitli alanlarda kullanılan epoksi reçineler ilk olarak 1909 yılında Prileschajew tarafından keşfedilmiştir. Bisfenol A bazlı epoksi reçinenin üretimi ise ilk olarak Pierre Castan tarafından 1936 yılında gerçekleştirilmiştir (Kesavan ve Ray, 2011). Epoksi reçinelerin ticari olarak kullanımı ise 1946 yılında başlamış ve günümüze kadar birçok çeşitli endüstri alanında yer edinmiştir.

Epoksi reçine çeşitli işlemlerden geçirildikten sonra sertleşir ve böylece yüksek kimyasal ve korozyon dirence, mekanik ve termal özelliklere sahip olurlar. Bu özelliklere ek olarak; iyi elektriksel özellikleri, çok çeşitli yüzeylere iyi yapışabilirlik vb. özelliklerinin var olması sebebi ile de birçok endüstriyel alanda kullanılabilme ayrıcalığını edinmiştir.

Basitçe tanımlamak gerekirse; yapısında, tepkime verme yatkınlığına sahip iki veya daha fazla epoksit (oksiran) grubu içeren sentetik grubuna epoksi reçineleri adı verilir. Reaktif olan bu gruplara etilen oksit adı da verilmektedir (Şekil 3.2). Epoksi reçineler, çok çeşitli kür ajanları ile reaksiyon veren ve ısı ile kürleşebilen termoset malzemelerdir. Epoksi reçinelerin özellikleri; epoksi reçinesinin ve kür ajanlarının çeşitlerine ve bunların spesifik kombinasyonlarına bağlı olarak değişiklik gösterir (Jin ve diğ., 2015). Epoksit dışındaki gruplar alifatik, sikloalifatik, aromatik hidrokarbon olabileceği gibi hidrokarbonsuz polar grup veya doymamışlıkta içerebilir.

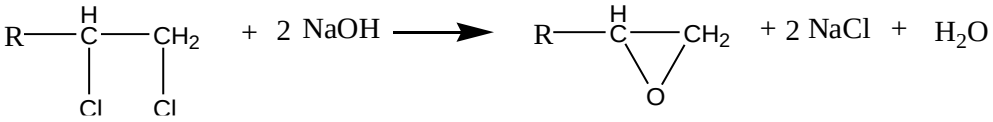


Şekil 3.2 : Epoksit (Oksiran, etilen oksit) grubu.

Çeşitli kür ajanları ile kürleşebilen epoksi reçineler; yüksek çapraz bağ yoğunluğundan dolayı iyi bir termal stabiliteye ve sürtünme direncine sahip olmakla birlikte, yüksek modül değerine ve neredeyse tüm yüzeylere iyi yapışabilme özelliğine sahiptir. Katkısız epoksi reçinelerde yüksek çapraz bağ yoğunluğu düşük kırılma tokluğuna ve düşük sünekliğe sebep olduğu için uygulama alanlarını da kısıtlamaktadır (Kinloch ve diğ., 2014). Son yıllarda daha yoğun olmakla beraber bir

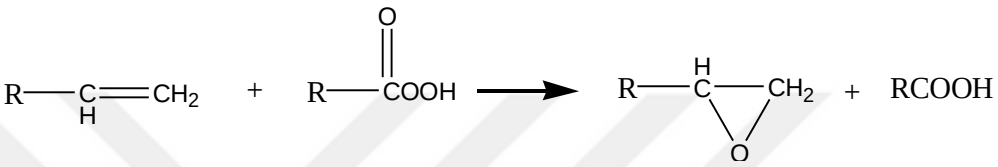
süredir epoksi reçinesinin katkı maddeleri ile iyileştirilmesi hakkında çok sayıda çalışmalar mevcuttur.

Epoksi reçineler en temelde bir halojenhidrin ile bir bazın reaksiyona girmesi ile elde edilir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 : Bir halojenhidrin ile NaOH' in tepkimesi.

Diğer bir elde ediliş reaksiyonu ise alkenlerin peroksitle tepkimesidir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 : Bir alkenin peroksitle tepkimesi.

Epoksi reçineler, fiyatlarının diğer bir çok reçineye göre daha yüksek olmasına rağmen en çok tercih edilen polimer matristir. Tercih edilme sebepleri ise şu şekilde sıralanabilir:

- Yorulma ve deformasyona iyi dayanım, mükemmel kopmazlık, sertlik ve esneklik özellikleri
- Yüksek elektiriksel dirence sahip olmaları
- Yüksek sıcaklıkta iyi mekanik ve fiziksel performans göstermeleri
- Tüm yüzeylere iyi yapışabilirlik
- Aşınmaya karşı dirençli, çekme ve darbe dayanımı yüksek
- Kürlenme sırasında kondenzasyon ürününün ve uçucu bileşenin oluşmaması ve büzülmenin azlığı
- Özelliklerinin geniş bir aralıkta değiştirilebilirliği

Etilen glikol, gliserin gibi uygun bir alifatik alkol ile epiklorohidrinin bir asidik anorganik katalizör eşliğinde tepkimeye girmesi ile alifatik alkol bazlı epoksi reçineler elde edilir. Kondenzasyon sırasında oluşan susuz katı NaOH ile deklorlaşma sonucu digilisidil eterine dönüştürülmektedir.

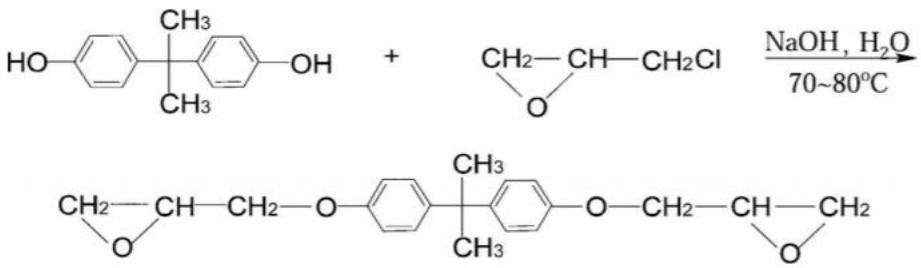
Epoksi polimeri polimerizasyon sırasında kür ajanı C-O-C halkasını ve bağlarını açar ve monomerleri üç boyutlu ağda olacak şekilde tekrar düzenler. Kürlenme sırasında

düşük büzülme ve düşük uçucu salınımı nedeniyle sıcak ve nemli ortamlarda iyi mukavemet ve dayanım gösterirler.

Sikloalifatik ve doymamış alifatik bileşiklerinin epoksi türevleri ise emaye ve lake üretiminde önemli rol oynarlar. Olefin ve sikloolefinler ile perasitlerin asidik ortamda tepkimesi sonucu yaklaşık 40-50 ºC' da oluşurlar.

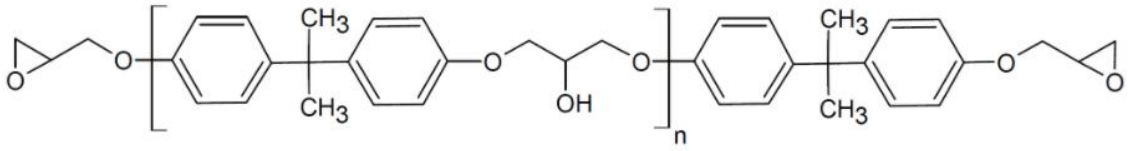
Epoksi reçineler monomerlerinin kimyasal yapısına bağlı olarak sınıflandırılırlar. En popüler epoksi monomeri BPA'dır.

Bisfenol A esaslı epoksi reçineler sodyum hidroksit varlığında BPA ve epiklorohidrinin reaksiyonundan sentezlenir. Sentez sonucu oluşan ana ürün Bisfenol A diglisidil eterdir (Şekil 3.5) (Gao, 1993).



Şekil 3.5 : DGEBA reçine sentez reaksiyonu (Chen ve diğ., 2012).

BPA esaslı epoksi reçineler (Şekil 3.6) en çok kullanılan epoksi reçine türü olması ile birlikte en çok üretilen termoset reçinedir.



Şekil 3.6 : DGEBA reçine kimyasal yapısı.

Epoksi reçinenin özellikleri dolgu maddelerinin, sertleştirici maddelerin, seyrelticilerin vb. ilavesi ile kontrol edilebilir. Bir çok ticari epoksinin içerisinde modifiye edici madde bulunmaktadır.

3.2.1 Epoksi reçine türleri

Epoksi reçineler türlerini epoksi reçineyi oluşturan monomerin kimyasal yapısına göre iki ana başlığa ayırabiliriz.

1. Glisidil epoksi reçineleri

2. Glisidil olmayan epoksi reçineleri

Glisidil epoksi reçineleri de kendi arasında;

- Glisidil-eter epoksi reçineleri
- Glisidil-ester epoksi reçineleri
- Glisidil-amin epoksi reçineleri

olarak sınıflandırmak mümkündür. Glisidil epoksi reçineleri uygun bir hidroksi bileşiği, dibazik asit veya bir diamin ve epiklorohidrinin yoğunlaşma polimerizasyon reaksiyonu ile elde edilir. Glisidil olmayan epoksi reçineler ise olefinik çift bağın peroksidasyonu ile oluşur.

3.2.2 Epoksi reçine kür ajanları

Birçok kullanım alanına sahip epoksi reçine mükemmel yapışma özelliğine sahiptir. Plastik, metal, cam, tahta gibi birçok yüzeye kuvvetle yapışabilirler. Bu özelliğinin yanı sıra mükemmel mekanik dayanımları, kimyasal ve suya karşı gösterdikleri direnç, düşük dielektrik sabiti ve ısıtmaya karşı kararlılıkları epoksi reçinelerin birçok uygulama alanı bulmasını sağlamıştır. Çeşitli kürleme ajanları ile birlikte çok farklı özellikte epoksi reçine kompozisyonları elde edilebilmektedir.

Epoksi reçineleri sıvı halden kolaylıkla sert halde olan termoset katı hale geçerek hal değiştirebilirler. Bu sertleşme reaksiyonu kimyasal bir katkı olan kür ajanının (kürleştirici) eklenmesi ile gerçekleşir. Reçineler aşağıda verilen üç reaksiyon sonucunda kürleşerek termoset bir yapı oluşturur.

1. Epoksi gruplarının birbirlerine direkt olarak bağlanması
2. Epoksi gruplarının aromatik veya alifatik hidroksillerle bağlanması
3. Çeşitli radikal gruplar ve kürleştirici arasında gerçekleşen çapraz bağlanma

Uzun yıllardan beri yapılan çalışmalar sonucunda epoksi reçineleri için çok çeşitli kürleştiriciler geliştirilmiştir. Kürleştirici seçimi de en az reçine kadar önem taşımaktadır. Reçine sistemi için seçilen kürleştirici ne kadar uygun olursa, ürün performansı da o kadar iyi olur (Ashcroft, 1993).

3.2.2.1 Aminler

Aminler; alifatik, alisiklik, aromatik ve hidrokarbon türlerine göre sınıflandırılır ve hepsi epoksi reçinesi için önemli kür ajanlarıdır. Alifatik aminler oda sıcaklığında

epoksi reçinesi ile kürleşebilen kür ajanlarıdır. Amin kürleme ajanının birincil amin içerisindeki aktif hidrojen, bir ikincil amin oluşturmak üzere bir epoksi grubu ile reaksiyona girer ve oluşan ikincil amin de iyileştirmek üzere bir epoksi grubu ile reaksiyona girer ve üçüncül amin epoksi gruplarını polimerize eder. Bu sebepten dolayı epoksi reçinelerin sertleşmesi iki kademeden meydana gelir. İkinci kademede çapraz bağlar oluşarak epoksi filmin performansı daha da yükselir (Ferdosian ve diğ., 2013).

Kür ajanları bir molekülde üçten fazla aktif hidrojen atomuna ve iki tane amino grubuna sahip olmalıdır. Epoksi gruplarının mol sayısı aktif hidrojenin sayına eşit olduğunda reçinedeki sertleşme optimum olur. Sertleşme hızı amin türüne, yüklenmesine ve epoksi reçinesinin türüne bağlıdır.

Bisfenol A'nın ve epiklorohidrinin reaksiyonu sonucu oluşan BPA'nın (DGEBA) diglisidil eteri, esasen oda sıcaklığında alifatik aminler ile iyileştirilir. Ancak, aromatik aminler tarafından yavaşça sertleştirilir ve ısıyla kürlenmeyi gerektirir.

- **Alifatik Aminler**

Epoksi reçinesinde bulunan epoksit grupları ile hızla reaksiyona giren alifatik amin, oda sıcaklığında sertleştirici bir ajandır. Bununla birlikte, hızlıca kürlenme gerçekleştiği için ısı üretir ve kısa bir kap ömrü vardır.

Alifatik aminlerle kürleştirilen epoksi reçineler alkalilere ve bazı inorganik asitlere karşı dirençlidirler. Ayrıca suya ve çözücüler için iyi direnç gösterirken pek çok organik çözücüye karşı dirençleri iyi değildir. Alifatik amin cildi tahriş eder ve toksisiteye sahiptir. Yüksek moleküler ağırlık ve düşük buhar basıncına sahip olanlar daha az toksiktirler.

- **Aromatik Aminler**

Aromatik amin, alifatik aminden daha zayıf baziktir. Aromatik halkanın sterik engeli nedeniyle epoksi reçine oda sıcaklığında yavaş yavaş sertleşir. Aromatik aminin epoksi reçinesini kürlemesi iki basamakta ısıtmayı gerektirir. İlk ısıtma, yaklaşık 80 ℃’ luk düşük bir sıcaklıkta olurken ikinci ısıtma, 150 ℃ ila 170 ℃ arasındaki yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Aromatik amin ile kürlenen epoksi reçineler iyi mekanik özelliğe sahiptir ayrıca alkalilere karşı iyi bir elektriksel dirence ve mükemmel kimyasal dirence sahiptir. Bu nedenle, çözücülere karşı oldukça dirençlidir (Klee, 2019).

- **Tersiyer amin**

Tersiyer amin bir polimerizasyon katalizörü olarak çalışır. Üçüncül amin, bir sertleştirici madde olarak daha az faydalı olmasına rağmen, asit anhidritler için bir hızlandırıcı olarak önemlidir. Poliamin ve poliamid sertleştirici ajanlar için hızlandırıcı görevi görür ya da ikisi birlikte sertleştirici madde olarak rol oynar.

3.2.2.2 Poliamid

Epoksi reçinesi için sertleştirici olarak yaygın olarak kullanılan poliamid reçinesi, dimer asit ve poliamin arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile oluşur. Moleküllerinde reaktif primer ve sekonder aminler içerir. Poliamid amin, orta derecede ısı üretimi ile normal sıcaklığın altında kürlenmek için BPA tipi epoksi reçinesiyle reaksiyona girer. Çok yavaş kürlenme sağlar, bu da uzun bir kap ömrüdür. Kürlenmiş epoksi reçine yüksek gerilme, sıkıştırma ve eğilme mukavemetlerine sahiptir (Ashcroft, 1993).

3.2.2.3 İmidazoller

İmidazoller epoksi reçinesi için bir tür anyonik polimerizasyon kürleme ajanıdır. Üçüncül amin durumunda olduğu gibi imidazoller; organik asit anhidridleri, disiyandiamit, polihidrik fenol ve aromatik amin için bir kür hızlandırıcı veya birlikte sertleştirici olarak kullanılabilir.

3.2.2.4 Sıvı merkaptan

0°C ila -20 °C arasında kürleştirme sağlayan düşük sıcaklıkta sertleştirici bir ajandır. Bir hızlandırıcı olarak üçüncül amin ilave etmeyi gerektirir. Normal sıcaklıkta, polimerkaptan 2 ila 10 dakika arasında bir kap ömrüne sahiptir ve hızlı bir şekilde kürleşme sağlar.

3.2.2.5 Polisülfür reçinesi

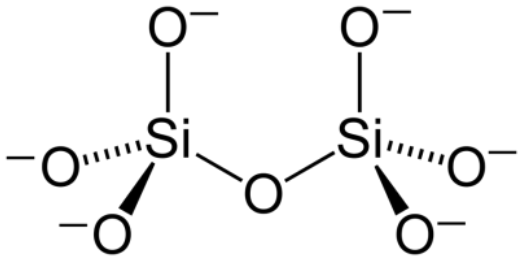
Sıvı merkaptanda olduğu gibi polisülfür reçinesinin uçlarında merkaptan grupları vardır. fakat sıvı merkaptan gibi düşük sıcaklık ve çabuk kürleme özelliklerine sahip değildir. Esnekleştirici olarak bir kür ajanı olarak kullanılır. Suya karşı iyi direnci nedeniyle yapışkanlar, sızdırmazlık maddeleri ve döküm malzemelerinde polisülfür reçinesi kullanılmaktadır.

3.2.2.6 Anhidritler

Epoksi reçinelerini kürleme ajanı olarak kullanılan anhidritler, elektrik izolasyon malzemelerinde kullanılan reçineleri kürlemede kullanılırlar. İyi elektriksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olan sertleştirilmiş reçineler oluştururlar. Aromatik anhidritler genellikle katıdır ve toz boyalarda kullanılırlar. Alisiklik anhidritler genelde epoksi reçinelerini kürlemede kullanılır. Alisiklik anhidritlere örnek olarak metiltetrahidro ftalik anhidrit, tetrahidroftalik anhidrid, metil nadik anhidrid, hekzahidroftalik anhidrid ve metilheksahidroftalik anhidrit verilebilir. Alifatik anhidritler ise diğer anhidritler ile kombinasyon olarak kullanılır (Chiang ve diğ, 2015).

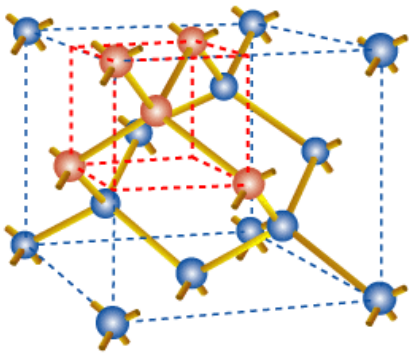
3.3 Silisyum Dioksit

Silisyumun kararlı oksit bileşiği SiO_2 silisyumun kararlı oksit bileşiğidir. Ağ örgülü kovalent bir yapıya sahip olan silisyum dioksitte; her silisyum atomu dört oksijen atomuna ve her oksijen atomu da iki silisyum atomuna bağlanır (Şekil 3.7). Grupları aynı olmasına rağmen silisyum, karbonun oksijenle yaptığı çizgisel yapıda olan karbondioksit molekülüne benzemeyen özelliklere sahiptir ve oksijenle çift bağ yapmamasından dolayı düzgün dörtyüzlü yapı oluşur. Uzayda üç boyutta birbirine bağlanarak silisyum dioksit örgüsünü oluşturur. Bu ağ örgüsünden dolayı erime ve kaynama noktaları oldukça yüksek bir katıdır.



Şekil 3.7 : Silisyum dioksitin moleküler yapısı.

Silisyum yeryüzünde ikinci en çok bulunan elementtir. Yüzey merkezli kübik kafes şeklinde kristallenir (Şekil 3.8). Yarı iletken veya yalıtkan olan silisyum elementinin en yaygın kullanımlarından biri katkı maddesi olarak kullanılmasıdır.



Şekil 3.8 : Silisyum dioksitin yüzey merkezli kübik kafes modeli.

Silisyum dioksitin diğer bazı önemli uygulamaları şöyledir;

- Kuvars, cam endüstrisinde cam üretiminde hammadde olarak kullanılır
- Silika beton üretimi için hammadde olarak kullanılır
- Sertliği ve çizilmeye karşı direnci nedeniyle verniklere silika eklenir
- Amorf silika, lastiklerin üretimi sırasında kauçuğa dolgu maddesi olarak eklenir ve aracın yakıt tüketimini azaltmaya yardımcı olur
- Silikon üretiminde kullanılır
- Silika iyi bir yalıtkan olduğundan, elektronik devrelerde dolgu malzemesi olarak kullanılır
- Piezoelektrik özellikleri nedeniyle dönüştürücülerde kuvars kullanılır
- Optik elyaf yapımında kullanılan bir maddedir
- Nemi emme kabiliyeti nedeniyle, kurutucu olarak silika kullanılır

3.4 Karbon Nanotüp

1985 yılında Rice Üniversitesi'nde bir grafit diski helyum atmosferinde ve 10 bar basınç altında lazerle ışıklandırma yapılarak gerçekleştirilen tepkimenin sonucunda küresel şekile sahip fulleren sentezlenmiştir. 60 ve daha fazla karbon atomunundan oluşan küresel şekilli fulleren molekülü Richard Smalley ve ekibi tarafından keşfedilmiştir (Kroto, 1985). Bu keşifle karbon nanotüplerin temeli oluşmuştur. Smalley ve ekip arkadaşları Robert Curl ve Harold Kroto ile fullereni oluşturan karbon yapısını buluşlarından dolayı 1996 yılında kimya dalında Nobel ödülünü kazanmıştır (Yılmazer, 2014). Karbon nanotüplerin keşfi; 1991 yılında Lijima tarafından ark buharlaştırma yöntemi kullanılarak fulleren sentezinde katot elektrodu üzerinde biriken materyalin ne olduğu hakkında araştırılması sırasında olmuştur.

Sumia Lijima'nın bulmuş olduğu bu yapı çok duvarlı karbon nanotüptür. Bu buluşun üzerine yine Lijima ve arkadaşları 1nm iç çapa sahip tek duvarlı karbon nanotüpleri de keşfetmiştir (Iijima, 1991). 1992 yılında farklı araştırma gruplarının tek duvarlı karbon nanotüplerin üstün özelliklerinin keşfedilmeye başlamasıyla sentezi, karakterizasyonu ve uygulama alanları ile ilgili çok fazla araştırma ve çalışma yapılmıştır (Yılmazer, 2014). Özellikle nanoteknoloji uygulamalarında en ön sıraları almıştır. Karbon nanotüpler nanokompozitlerin üretilmesinde kullanılan önemli bir takviye malzemesidir. Şu an karbon nanotüp alanında çalışan sayısız araştırmacı mevcuttur.

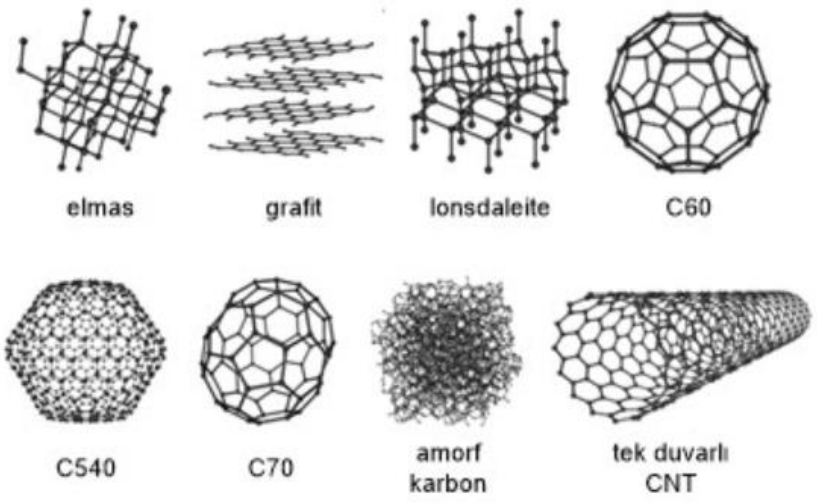
Karbon nanotüpler karbon atomunun allotroplarıdır. Silindirik karbon molekülleri; mekanik, yapısal, termal, elektrik ve elektronik, optik, biyomedikal ve diğer bilim, mühendislik ve tıp alanlarında çok çeşitli uygulamalarda potansiyel olarak yararlı olmalarını sağlayan yeni özelliklere sahiptir. Olağanüstü güç ve benzersiz elektriksel özellikler sergilerler ve verimli ısı iletkenleridir (Musaddique ve diğ., 2011).

Karbon nanotüpler (CNT) kimyasal sentez yöntemi ile türetilebilen nanoyapıların en iyi örneklerinden biridir. CNT en basit kimyasal bileşime ve atomik bağlanma konfigürasyonuna sahiptir. Yapı, yapı-özellik ilişkisinde nano malzemeler arasında en çok çeşitliliğe sahiptir (Dai, 2002).

CNT'lerin yapısnı ve özelliklerini anlayabilmek için ilk baş karbon atomunun bağlanma yapısını öğrenmek gerekir. Bir karbon atomunda 6 elektron bulunur. Bu elektronlardan 2 tanesi de 1s, 4 taneside sp^3, sp^2 ve sp hibrit orbitallerini doldurarak elmas, grafit, nanotüp ve fullerenleri oluşturur (Şekil 3.9).

CNT'ler grafen tabakalarının silindir şeklini alacak şekilde kıvrılarak oluşan yapılar olarak düşünülebilir. Aslında CNT'lerin oluşması sp^2 hibritleşmesi ile bağlanarak olur. Fakat bu bağlanma gerçekleşirken dairesel eğrilik kuantum sınırlamasına ve σ-π yeniden düzenlenmesine sebep olur. Böylece sp^2 hibritleşmesinden sp^3 hibritleşmesine doğru bir deformasyona sebep olur.

Böylece düzlemselden açısala yönelme olur. Üç tane σ bağı düzlem dışına doğru bükülürken π orbitali tüp dışında daha fazla delokalize olur. Gerçekleşen bu yönlenmeler ve delokalize olayının gerçekleşmesi karbon nanotüplerin grafitten mekaniksel olarak daha güçlü, elektriksel ve termal olarak daha iletken ve kimyasal olarak daha aktif olmasını sağlar.



Şekil 3.9 : Karbonun allotropları.

Hibritleşmenin değişmesinden dolayı CNT üzerinde yapısal bozukluklar yani altılı halkalara ek olarak beşli ve yedili halkalar da oluşur ve bu deforme yapılar bükülmüş ve sarmal gibi farklı CNT formlarının oluşumuna sebebiyet verir (Okutan, 2012). Hatasız CNT'lerin elde edilebilmesi için birçok çalışma gerçekleştirilmektedir.

3.4.1 Karbon nanotüplerin sınıflandırılması

Karbon nanotüpler duvar sayısına göre tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) olarak ikiye ayrılır. Stereokimyasal özelliklerine göre ise kendisini oluşturan grafen silindirin tüp eksenine yönelimine bağlı olan kiral vektörlerine göre zikzak (zigzag), kiral (chiral) ve koltuk (armchair) nanotüpler olmak üzere üçe ayrılırlar.

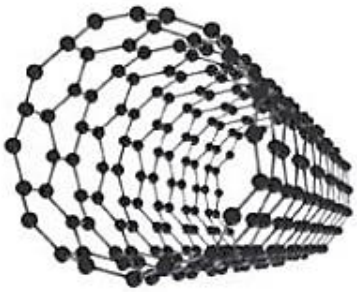
3.4.1.1 Duvar sayısına göre karbon nanotüpler

Duvar sayısına göre karbon nanotüpler tek duvarlı ve çok duvarlı olmak üzere ikiye ayrılır. SWCNT'ler silindirik yapıdadırlar ve içleri boş grafit tabakasından oluşurken MWCNT'ler ortak eksenli SWCNT'lerin eşmerkezli olarak iç içe geçerek oluşturdukları yapılar olarak düşünülebilir (Iijima ve Ichihashi, 1993).

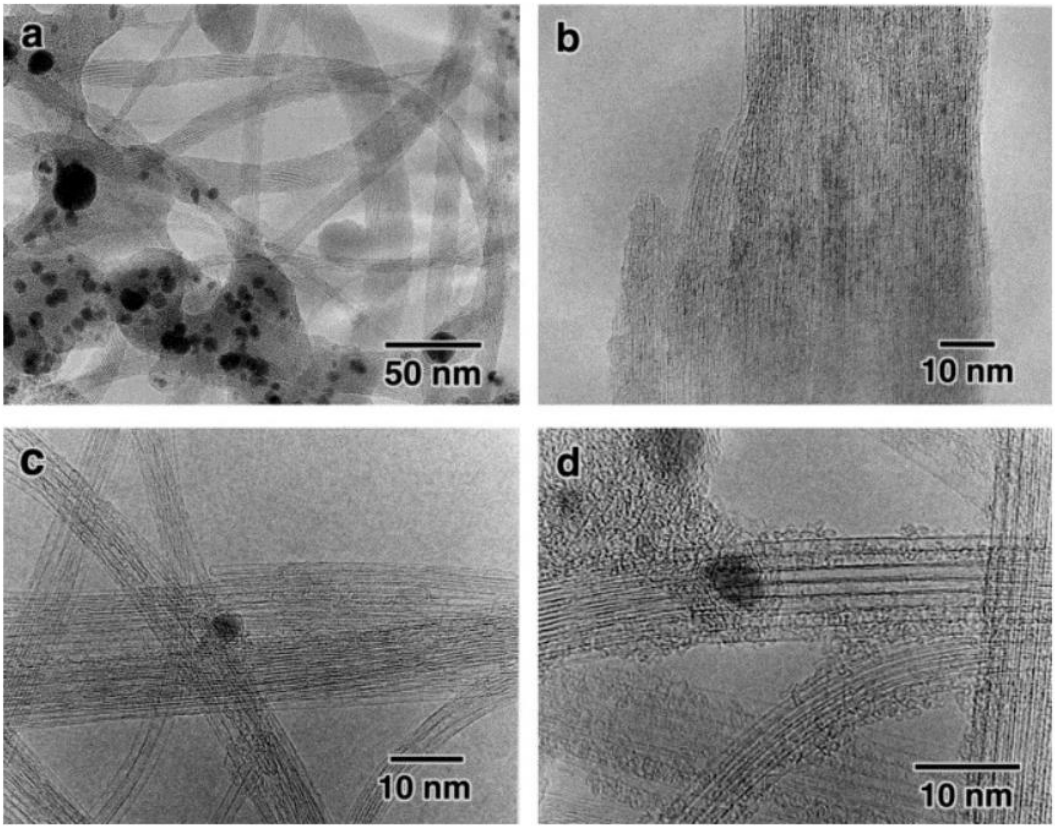
CNT'lerin çapları nanometre mertebesinde olabileceği gibi üretim yöntemi ve şartlarına bağlı olarak boyları yüzlerce μm'den cm mertebesine kadar çıkabilir. CNT'lerin boy/en oranı bugüne kadar sentezlenen ve var olan diğer malzemelerden çok daha büyüktür (Wang ve diğ., 2009).

- **Tek duvarlı karbon nanotüpler**

Tek duvarlı karbon nanotüpler tek bir grafen yapısından oluşur ve çapları 0,4-2 nm arasında değişir. Tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) boyları genellikle mikrometre olmakla beraber cm birimine kadar olabilen karbon nanotüplerdir. Üretimi meşakatli ve pahalıdır. SWCNT'ler benzen halkasına benzer şekilde altı karbonlu halkalardan oluşan grafen tabakasının sarılmış boru şeklindeki yapılardır (Şekil 3.10). SWCNT'lerin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri Şekil 3.11' de göründüğü gibidir.



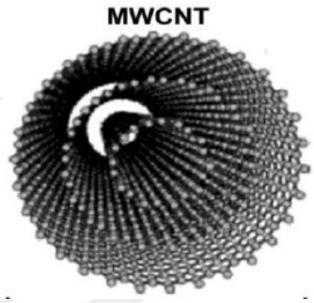
Şekil 3.10 : Tek duvarlı karbon nanotüp.



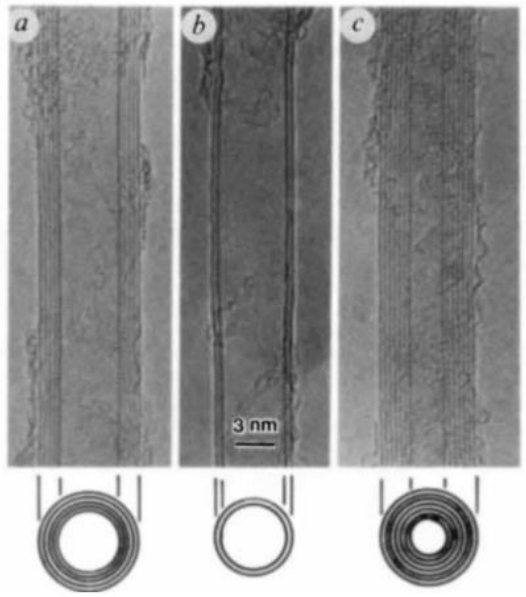
Şekil 3.11 : SWCNT'lerin yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri (Shi ve diğ., 2000).

- **Çok duvarlı karbon nanotüpler**

Çok duvarlı karbon nanotüpler iç içe geçmiş birden fazla eşmerkezli grafenden oluşurlar (Cumings ve Zettl, 2000). Bu katmanları van der Waals kuvvetleri bir arada tutar. Katmanlar arası mesafe 0,34-0,36 nm'dir. MWCNT'leri oluşturan 0,14 nm uzunluğunda olan C-C bağları elmasta daha kısadır. CNT'teki C-C bağlarının elmastakine göre daha kısa olması CNT'lerin elmastan daha güçlü bir malzeme olduğu anlamına gelir (Celep, 2007). MWCNT'lerin çapları SWCNT lerin yaklaşık olarak on katına çıkar. MWCNT yapısının basitçe görünümü Şekil 3.12' de gösterildiği gibidir. Üretimi SWCNT lere göre nispeten daha ucuz ve kolaydır. MWCNT'lerin yapılarının daha iyi anlaşılabilmesi için TEM görüntüleri Şekil 3.13' de verilmiştir.



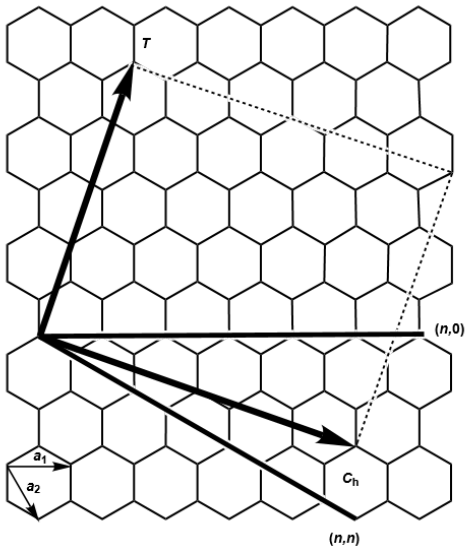
Şekil 3.12 : Çok duvarlı karbon nanotüp.



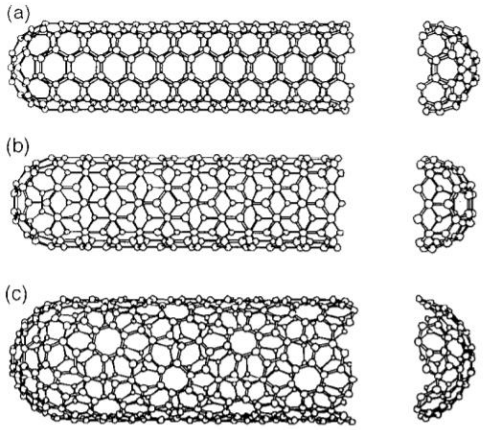
Şekil 3.13 : (a) Dış çapı 5.5nm olan beş adet grafit tabakasından oluşan MWCNT, (b) Dış çapı 5.5 nm olan iki adet grafit tabakasından oluşan MWCNT, (c) Dış çapı 6.5nm olan yedi grafit tabakasından oluşan MWCNT'nin TEM görüntüleri (Iijima, 1991).

3.4.1.2 Kiralliklerine göre karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler kendisini oluşturan grafen tabakaların Şekil 3.14' te gösterildiği gibi tüp eksenine göre yönlenimine bağlı olarak koltuk (armchair), zikzak (zigzag) ve kiral (chiral) olmak üzere üç farklı türde olabilir (Şekil 3.15).



Şekil 3.14 : 2D grafen tabakası üzerinde $\boldsymbol{a_1}$ ve $\boldsymbol{a_2}$ kafes vektörleri. $\boldsymbol{C_h}$ sarılma vektörü. Sarılma vektörünün (n,0) boyunca sarılması ile zikzak, T vektörü boyunca sarılması ile kiral, (n,n) vektörü boyunca sarılmasıyla ise koltuk CNT'ler oluşur (Hirsch, 2002).



Şekil 3.15 : (a) koltuk CNT, (b) zikzak CNT, (c) kiral CNT (Dresselhaus ve Saito, 1995).

3.4.2 Karbon nanotüplerin stereokimyasal yönlenmelerine göre özellikleri

CNT'lerin iletkenlik özellikleri elektronların serbestçe hareket edebilmesine bağlıdır. Yani CNT'lerin iletkenlikleri CNT'nin şeklinin ne kadar düzgün olup olmadığı, burkulmalarının derecesi, çaplarının boyutu ve kiralitelerine göre değişmektedir.

Kiral ve zikzak CNT'ler yarı iletken özellik gösterirken, koltuk CNT'ler metalik özellik yani iletken özellik gösterirler.

CNT'lerin σ-π hibritleşme düzenlenmeleri ve çaplarının küçüklüğü ise mekanik ve elektriksel özelliklerini etkilemektedir. Bu hibritleşme düzenlenmesi CNT üzerinde molekül adsorpsiyonuna ve yük transferine olanak vermesi CNT'lerin elektronik özelliklerinin ayarlanabilmesini sağlar. CNT'lerin 100 GPa'ın üzerinde olan gerilme dirençleri ve 1 TPa'ın üzerinde Young modülüne sahip olmaları kullanıldıkları kompozit malzemeye üstün özellik sağlamaktadır.

Günümüze kadar farklı malzemeler üzerinde yapılan ölçünlerde en yüksek termal iletkenliğe sahip maddenin CNT'ler olduğu belirlenmiştir. MWCNT'lerin sıcaklığa bağlı ısıl iletkenlik ölçümünde ısıl iletkenlik değerinin 3000 W/mK üzerinde olduğu görülmüştür. SWCNT'lerin MWCNT'lere göre daha yüksek ısıl iletkenlik değerine ulaşabileceği düşünülmektedir. Ortalama fenon serbest yolunun çok büyük olmasından dolayı CNT'lerin bu muhteşem özelliğe sahip oldukları düşünülmektedir. CNT'ler aynı zamanda oldukça iyi bir ısıl kararlılık gösterirler. Vakum altında 2800 ºC, hava ortamında ise, 750 ºC sıcaklığa dayanabilmektedirler.

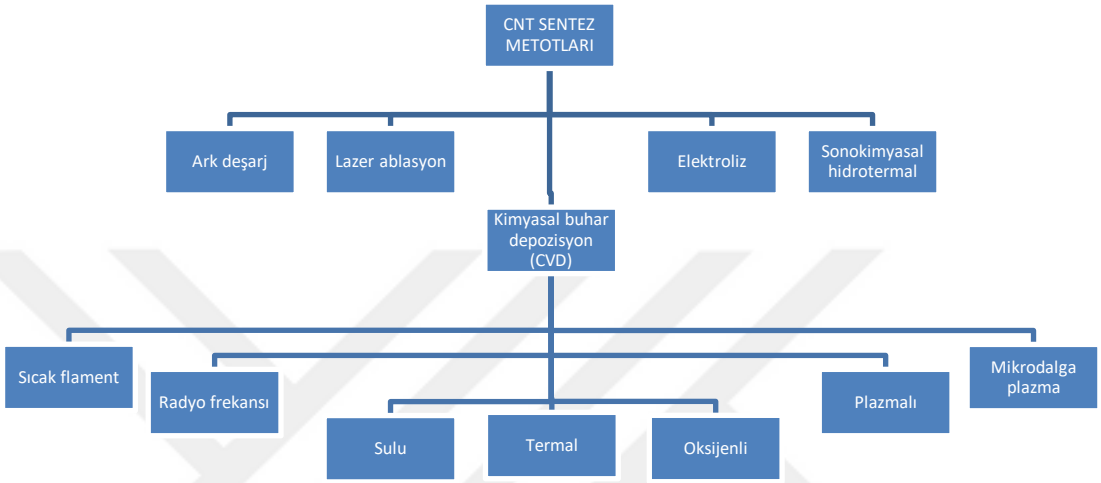
CNT'lerin nanometre mertebesinde olan boyutları onlara çok geniş spesifik yüzey alanı sağlamaktadır (Meyyappan, 2005).

3.4.3 Karbon nanotüplerin üretim yöntemleri

Karbon nanotüplerin üretiminde; çözelti içinde ark boşalım, vakumda ark boşalım (ADS), lazer ablasyon, kimyasal buhar biriktirme (CVD), elektrokimyasal biriktirme gibi kullanılan çeşitli yöntemler vardır (Şekil 3.16).

Ark deşarjı veya lazer ablasyon metodu ile üretilen CNT'ler genellikle bilinen diğer tekniklerle üretilenlerden daha az yapısal kusura sahiptir. Bunun nedeni, CNT üretiminde kullanılan boru şeklindeki grafen tabakalarındaki kusurlar yüksek sıcaklık uygulanarak giderilmesidir. Yüksek sıcaklık yöntemleriyle üretilen MWCNT'ler metal katalizli kimyasal buhar biriktirme işlemlerinde düşük sıcaklıklarda üretilen kıvrımlı tüpler ile karşılaştırıldığında mükemmel derecede düzdür. Düşük sıcaklıkta üretilen CNT kalitesi 2000 K üzerindeki sıcaklıklarda uzun süreli sentez tavlaması ile iyileştirilebilir.

Günümüzde önemli miktarda SWCNT elde etmenin en kolay ve maliyeti düşük yolu ark metodudur. Fakat ark metodu ile üretilen SWCNT'ler, lazer ablasyon metodu ile üretilenlerden daha az saftır. Birçok teorik ve deneysel olarak yapılan çalışma ark metodu kullanılarak üretilen SWCNT verimini arttırmak ve büyüme mekanizmasının geniş bir çerçeve içerisinde en ince ayrıntısına kadar anlaşılabilmesini sağlamaya çalışmaktadır.



Şekil 3.16 : Karbon nanotüp sentezi için kullanılan metotlar.

Bu çeşitli yöntemlere ve yapılan çalışmalara rağmen karbon nanotüplerin ticari kullanım ve yığın üretimi için kullanılan üç yaygın prosesi kimyasal buhar biriktirme, ark boşalım ve lazer ablasyondur (Kuchibhatla ve diğ., 2007).

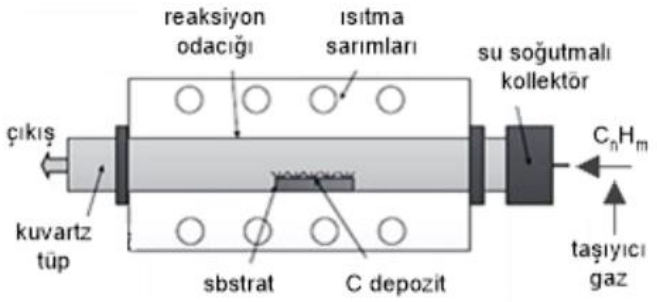
3.4.3.1 Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Dirençli veya indüktif ısıtıcı, fırın vere IR lambası gibi geleneksel bir ısı kaynağı kullanılan teknik termal CVD'dir. Literatürde CVD olarak nitelendirilen metot termal CVD'dir. Plazma kaynağının kullanıldığı metot ise PECVD'dir. CVD ve PECVD her iki yöntemde CNT yapılarını elde etmek için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

CNT sentezinde kullanılan termal kimyasal buhar biriktirme (CVD) sentez yöntemi CNT'lerin büyük ölçekli üretimi için umut verici tekniklerden biridir (Kim et al., 2003). Termal CVD yöntemi herhangi bir şekilde pompalama sistemi gerektirmez. Substrat genellikle 1 inç'ten daha küçüktür. 25 cm'lik bir tüp içerisine kuvartz tüp yerleştirilir. Termal CVD'de hidrokarbon karışımı olarak CO, metan, etan, etilen, asetilen veya başka hidrokarbon seyreltilmeden kullanılır. Reaktiyon öncesi reaktör

ilk önce argon, helyum gibi bir soygaz ile temizlenir. Daha sonra reaksiyon süresince hammadde gaz akışından geçirilir. Katalizör olarak metal nanopartiküller kullanılır. Katalizörü aktive edebilmek için belirli bir sıcaklığın altına inilmemesi gerekmektedir. Hidrokarbonların 700-900 ℃' da atmosferik basınç altında parçalanmasıyla nanotüpler elde edilir. Oluşan nanotüpler genelde silikon malzemenin üzerinde toplanır. Bu malzeme cam yada metalde olabilir.

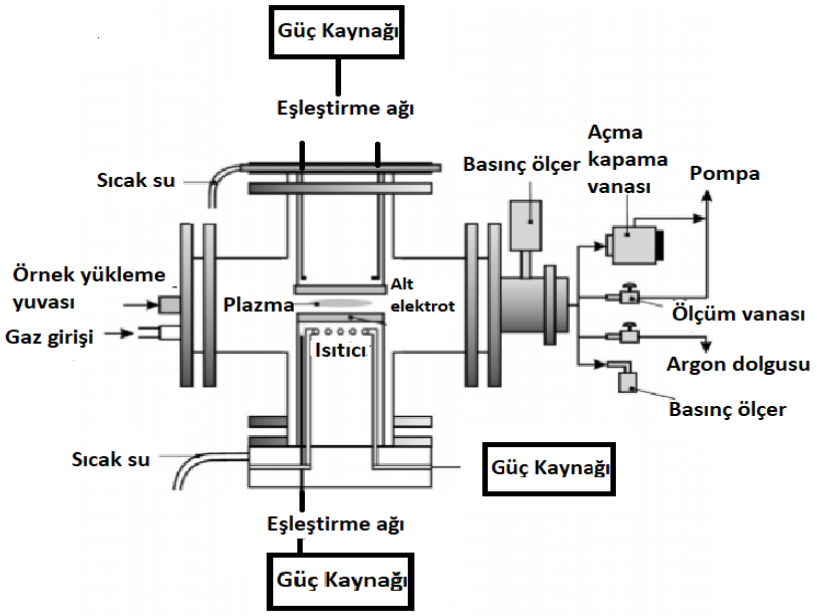
Şekil 3.17'de gösterilen termal CVD yöntemi bir termal hidrojen çıkarma prosesidir. Bu yöntem daha çok çok duvarlı karbon nanotüp üretiminde kullanılmaktadır.



Şekil 3.17 : Kimyasal buhar biriktirme metodunun şematik olarak gösterimi.

Şekil 3.18'de şematik olarak gösterilen PECVD yönteminde ise hidrokarbon olarak metan kullanıldığında 900 ℃ reaktörde metandan başka bir maddeye rastlanılmaz. Reaktörde asetilen, etilen, etan gibi kararlılığı daha yüksek hidrokarbonlarda ve çeşitli radikaller kullanıldığında partikül yüzeyinde gerçekleşecek katalitik reaksiyonlar için daha düşük aktivasyon sıcaklığına sahip olurlar. PECVD'de genellikle termal CVD'de de üretilen nanotüplere göre daha dikey olarak hizalanmış yapılara izin verir. CVD metodunda gerçekleşen hizalamalar Van der Waals etkileşimleri ile olurken PECVD'de nanotüpler birbirinden bağımsız dikey olarak hizalanırlar.

Bir DC plazma reaktörü, topraklanmış bir elektrot ve bir güç kaynağına bağlı topraklanmış bir çift elektrottan oluşur. Katota uygulanan negatif DC sapması ile besleme gazı bozunmaya uğrayarak ortaya ışıma, pozitif ve negatif iyonlar, radikaller ve atomlar çıkar. Elektrotların her birinin önünde kılıf bir gölge vardır. Bu bölge yüksek elektrik alanı ve düşük yoğunluklarla karakterize edilebilir. Nanotüpler katot veya anot üzerinde biriktirilebilir. Nanotüp biriktirilecek elektrotun altına plazma akışında asılı olacak bir tungsten teli ısıtma kaynağı olarak işlev görebilir (Meyyappan, 2005).



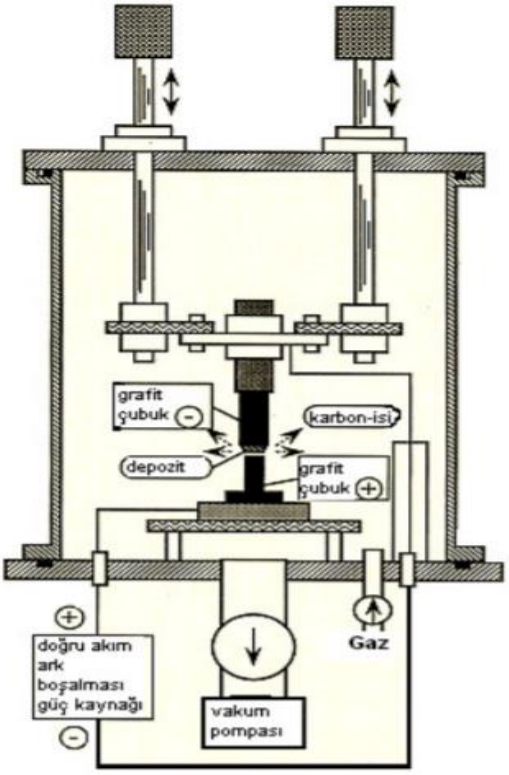
Şekil 3.18 : PECVD metodunun şematik gösterimi (Meyyappan, 2005).

3.4.3.2 Ark boşalım

Arc boşalım yöntemi ilk defa 1991 de Lijima tarafından çok cidarlı CNT (MWCNT) üretimi için kullanıldı (Sumio, 1991). Arc boşalım metodu laboratuvar koşullarında da kullanılabilen basit bir yöntem olmasına rağmen elde edilen MWCNT beklenilen saflıkta olmamasıyla beraber kullanılan Ni, Co, Fe gibi katalitik etki gösteren metallerin nanotüplerden ayrıştırılması da gereklidir.

>1700 °C gibi çok yüksek sıcaklıklar gerektiren, MWCNT lerin üretiminde kullanılan bu yöntemde inert bir atmosfer olan helyum veya argon kullanılır. Bir reaktör içerisinde 2 adet grafit elektrot bulunur (Şekil 3.19). Çeşitli atom yüzdelerinde Ni-Co, Co-Y veya Ni-Y gibi karışımlar katalizör olarak kullanılır (Musaddique ve diğ., 2011). Anot ve katot arasında oluşan yüksek sıcaklık ile karbon süblimleşir. Yaklaşık 50 amper akım ile karbon nanotüpler katot üzerinde toplanır (Journet ve Bernier, 1998). Bu metotta uygulanan akım anot ve katot arasında yüksek sıcaklıkta akış sağlayarak anottan reaksiyon sırasında buharlaşan karbonun bir kısmını katotta silindirik olarak tekrar yoğunlaştırır. Katotta oluşan silindirik tortu hem nanotüpler hem de nanoparçacıkları içerir. Çubukların çapı, çubuklar arası uzaklık ve gaz basıncı akımı etkileyen faktörlerdir. Plazma akımının sıcaklığın düzenli olması daha yüksek kalitede CNT elde edilmesini sağlar. Eğer iki elektrotta grafit ise elde edilen nanotüpün MWCNT olması beklenir.

Reaktörde bulunan argon-helyum gazlarının difüzyon ve termal iletkenlik katsayıları gazların bağıl konsantrasyonlarını etkiler. Nanotüp çaplarındaki değişiklikleri ise ısı transferi, kütle difüzyonu, sıcaklık ve ortamdaki karbon-metal parçacıklarının yoğunlukları etkiler (Örs, 2009).

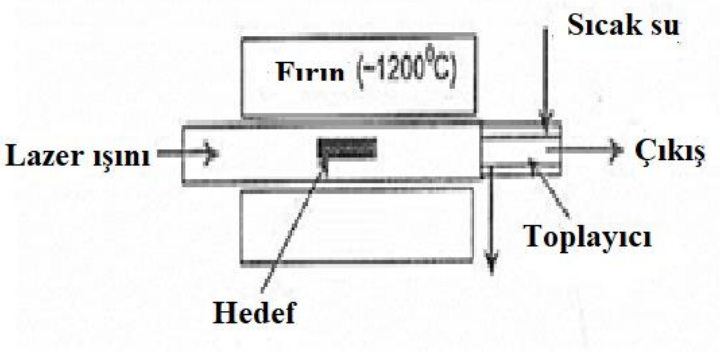


Şekil 3.19 : Ark boşalım metodunun şematik olarak gösterimi (Örs, 2009).

3.4.3.3 Lazer aşındırma

Ilk olarak fullerenlerin sentezinde kullanılan lazer ablasyon yönteminde (Şekil 3.20); karbon-nikel-kobalt karışımı yaklaşık olarak 1200 ℃ sıcaklıkta ki inert atmosfer ortamında lazer aşındırma ile buharlaştırılır. Üretilen karbon türleri süpürücü gaz yardımıyla su ile soğutulan bir kolektörde toplanır (Sokolov, 1996). SWCNT'lerin üretiminde lazer aşındırma metodunun kullanılması verimi oldukça yükseltir. Ark boşalım yöntemine göre lazer aşındırma yönteminde daha düzenli CNT yığınları oluşturulur ve yine ark boşalım metoduna göre daha az sıcaklık gerektirir. Katalizör olarak kullanılan platin, bakır, kobalt, nikel gibi elementler veya bunların karışımları CNT'lerin gelişiminine grafit bloğunu aşındırarak katkı sağlamaktadır. Lazer aşındırma yönteminde grafit tozundan, karbon çimentosundan ya da metalden oluşur. Bu kompozit bir kalıp içerisine yerleştirilir ve lazere maruz bırakılır (Celep, 2007).

Lazerin gelme doğrultusu boyunca argon gazı pompalanır. Fırın sıcaklığı 1100-1200 °C aralığında sabit tutulur. Lazer ışınları kompozit hedefi aşındırmaya başlar ve CNT'ler oluşur. Elde edilen CNT'ler toplayıcı üzerine pompalanan gaz yardımıyla taşınır (Sokolov, 1996). Elde edilmek istenen belirli aralıkta çapa sahip olan CNT sıcaklığı değiştirerek sentezlenebilir (Celep, 2007).



Şekil 3.20 : Lazer ablasyon metodunun şematik olarak gösterimi.

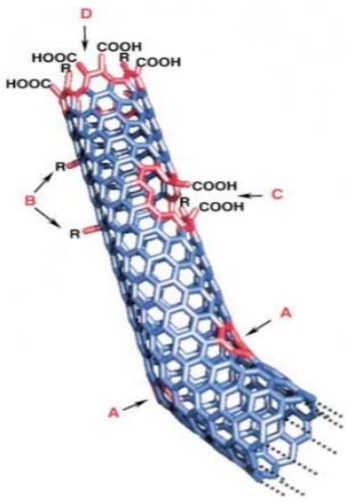
3.4.4 Karbon nanotüplerin saflaştırma yöntemleri

CNT'lerin sentez yöntemine göre seçilebilecek birçok farklı saflaştırma yöntemi vardır (Choudhary ve diğ., 2014). Literatürde saflaştırma metotları üzerine çalışılmış birçok yöntem bulunmaktadır. Bu uygulamalarda en çok tercih edilen yöntemler termal oksidasyon, hidrotermal etkileşim, H_2O plazma, asit etkileşimi, mikrofiltrasyon yöntemiyle ayırma ve HPLC metodlarıdır (Okutan, 2012). Tüm saflaştırma yöntemleri ortak birkaç ana adımdan oluşmaktadır. Bunlar kısaca, partiküllerin filtrasyonu ile bir araya getirilmesi, katalizör partiküllerinin giderilebilmesi için çözücü ile muamele edilmesi (konsantre çözücü olarak asit), fulleren ve şekilsiz karbon kümelerini ayırmal ve uzaklaştırmak için uygulanan mikrofiltrasyon ve çeşitli kromatografik yöntemler kullanılır (Choudhary ve diğ., 2014).

3.4.5 Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi

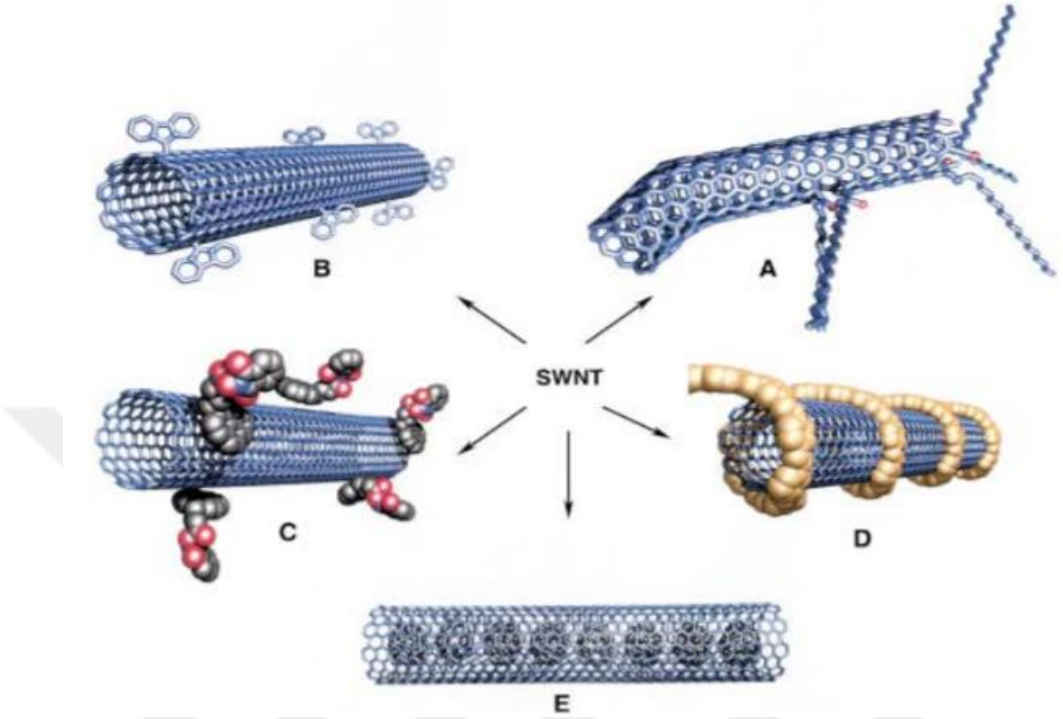
Günümüzde karbon nanotüplerin dolgu malzemesi olarak kullanımı bir diğer çalışma alanıdır. CNT'lerin farklı birçok alanda kullanılabilmesi için bu nanopartiküllerin uygulanacağı ortama uyum sağlaması için farklı özelliklerin eklenmesi gerekmektedir. Bu özelliklerin eklenebilmesi için CNT'leri fonsiyonelleştirme yöntemleri tercih edilir. Karbon nanotüplerin yüzey alanlarının büyük olması bir

matris içerisinde dispersiyonunun düşük olma sorununu ortaya çıkarmıştır. Bunun nedeni ise matris malzeme ile aralarında olan yüzeyler arası etkileşimin ve Van der Waals etkileşimlerinin az olmasıdır. Bu sebeple karbon nanotüplerin bir matris içerisinde iyi bir dispersiyon göstermesi için CNT lerin fonksiyonlandırma yoluna gidilmiştir. Fonksiyonlandırma, kovalent (kimyasal) ya da non-kovalent (fiziksel) olabilir. SWCNT'ler MWCNT'ler gibi kutuplarında yarım fullerene benzeyen yapılara sahip değildirler. Yan duvarları ise oldukça düzgün değil ve hatta kusurludur. Bu nedenle doğrudan bağlanılabilecek reaktif bölgeleri mevcut değildir. Diğer bir problem ise çözünürlükleri düşüktür. Ortamda genellikle demetler halinde bulunurlar buda çözelti içerisinde aglemerasyona sebep olur. SWCNT'lerin kovalent bağla işlevselleştirilmesi anca çok kuvvetli reaktifler kullanılırsa mümkün olabilir. Kimyasal grupların yan duvarlara bağlanması ile yan duvar fonksiyonelleştirme gerçekleşir. Mümkün olan koşullarda mükemmel kusursuz CNT'ler sentezlenemez ve bükük veya hatalara sahip olurlar ve bu bölgeler kimyasal atak için uygun bölgelerdir. Çünkü bu kusurlu alanlarda bağlar mekanik olarak oldukça gergindir. Bu mekanik gerginlik kimyasal modifikasyonun olabilmesini sağlayacak alanlar oluşturur. Fonksiyonel gruplar ise hataların ve/veya burkulmaların olduğu ya da CNT'nin uç bölgelerine yerleşirler. Bir SWCNT'deki tipik kusurlar Şekil 3.21' de verilmiştir. CNT'lerin nitrik asit ve sülfirik asit kullanılarak oksitlenmesi sonucunda, oksijen içeren gruplar tüp sonlarına, uçlarına ve kusurlu kısımlara yerleşir. Oksijen içeren gruplar CNT'lere kimyasal bağlarla bağlanırlar ve genelde bu grup –COOH gruplarıdır (Hamon ve diğ, 2002).



Şekil 3.21 : (A) 6 üyeli bir halkanın yerine 5 veya 7 üyeli halkalar, (B) sp3 melezleşme kusurları, (C) oksidatif koşullar nedeniyle hasar görmüş bölgelere bağlı -COOH grupları, (D) SWCNT'lerin -COOH grupları ile sonlandırılmış açık uçları.

Kimyasal olarak bağlanan bu gruplar bir sonraki adımda yapılabilecek ikinci bir fonksiyonelleştirme işlemi için başlangıç noktasıdır (Adamska ve Narkiewicz, 2017; Klumpp ve diğ., 2006).



Şekil 3.22 : SWCNT için olası fonksiyonlandırmalar; (a) eksik-grup, (b) kovalent yan grup, (c) yüzey aktif maddeler ile non-kovalent ekzohedral, (d) polimerlerle non-kovalent ekzohedral, (e) endohedral (ör. C60 ile), fonksiyonlandırmalar (Hirsch, 2002).

Ekzohedral fonksiyonlaştırmada CNT'nin dış duvarına kimyasal grupların bağlanmasıdır. Bu bağlanma hataların olduğu bölgelere ve CNT'lerin uç kısımlarına, yan duvarlara ya da kovalent olmayan etkileşimlerle moleküllerin CNT'leri sarmalaması olabilir (Banerjee ve diğ., 2005; Hirsch, 2002). Endohedral fonksiyonlaştırmada ise CNT'lerin iç boşluklarının farklı nano tanecikler ile doldurularak fonksiyonlaştırma işlemidir (Hirsch, 2002).

3.5 Yüzey Aktif Maddeler

Yüzey aktif maddeler, arayüzlerde adsorpsiyona ve çözücülerde birikmeye yol açan ikili özelliklere sahip moleküllerdir. Bu ikili özelliğinden dolayı yüzey aktif maddeler nanoteknoloji alanında çok sayıda uygulama alanı bulmaktadır. Nanokompozit malzemelerde dolgu maddesi olarak kullanılan CNT gibi nanoparçacıkların matris içerisindeki aglemorasyonunu engellemek için yüzey aktif

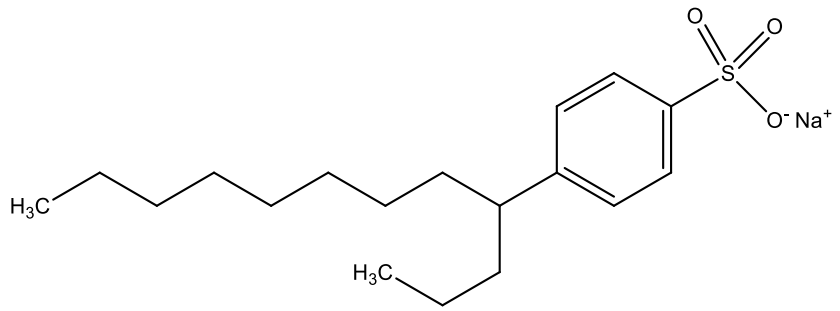
madde kullanılarak CNT fonksiyonelleştirilir. CNT'ün dış yüzeyi non-kovalent bağlarla yüzey aktif madde ile modifiye edilir. Modifikasyon prosedürünü; bekleme, mekanik olarak karıştırma, ultrasonikasyon ve çözücü kimyasalın uçurulması olarak sıralayabiliriz. Bu prosedürü uyguladıktan sonra yüzey aktif madde CNT'lerin dış yüzeylerine hidrofobik veya π–π etkileşimler yoluyla ve bazen iyonik arasındaki elektrostatik etkileşimlerle adsorbe edilir. CNT'lerin kovalent olmayan yüzey modifikasyonunda günümüze gelene kadar dodesiltrimetilamonyum bromür, sodyum dodesil benzensülfonat, dodesiltrimetilamonyum bromür, CTAB ve TX-100 gibi farklı çeşitlerde yüzey aktif madde kullanılır. Yüzey aktif maddelerin hidrofilik kafa grupları sulu faza bakarken hidrofobik zincirleri CNT'lerin yüzeyleri ile etkileşemi girerek bu yan duvarlara tutunur. Böylelikle CNT'ler yüzey aktif madde ile kaplanmış olur (Var, 2010).

3.5.1 Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması

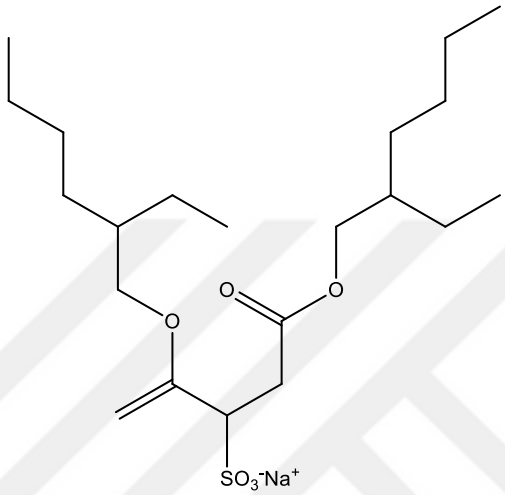
Yüzey aktif maddeler kullanıldıkları alana göre sınıflandırıldıklarında emülgatörler, köpürtücüler, ıslatıcılar, dağıtıcılar vb. alt gruplara ayrılabilirler. Fakat sadece bir yüzey aktif madde bile bu sınıflandırmadaki özelliklerin hepsine yada minimum iki tanesine tek başına sahip olabilir. yüzey aktif maddeler sahip oldukları hidrofob grubun yapısına, sudaki veya yağdaki çöznürlüklerine gibi fiziksel özelliklerine göre de sınıflandırılabilirler. Fakat bunların hiçbiri yüzey aktif maddenin kimyasal yapısı hakkında bilgi vermez. Bu nedenle tercih edilen ve en yaygın kullanılan sınıflandırma hidrofilik grubun yapısına göre olandır. Hidrofilik grubun yapısına göre yüzey aktif maddeler anyonik, katyonik, anfoterik ve iyonik olmayan olarak dörde ayrılır (Var, 2010).

3.5.2 Anyonik yüzey aktif maddeler

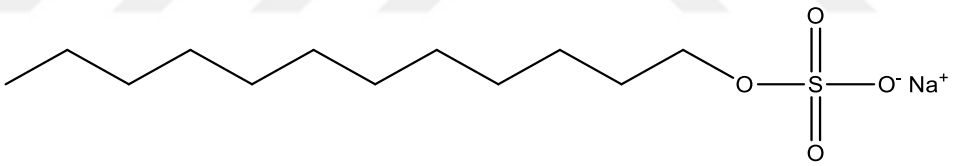
Sulu çözeltinin içerisinde YAM molekülünün büyük ve etkili kısmı anyon olarak yer alır. Günümüzde kullanılan yüzey aktif maddelerin büyük bir kısmı anyonik yüzey aktif maddelerdir. Anyonik YAM'lara örnek olarak SDBS (Şekil 3.23), AOT (Şekil 3.24), SDS (Şekil 3.25) verilebilir.



Şekil 3.23 : (SDBS) Sodyum dodesil benzen sülfonatın kimyasal yapısı.



Şekil 3.24 : (AOT) Sodyum di-2-etilhekzil sülfosüksinatın kimyasal yapısı.



Şekil 3.25 : (SDS) Sodyum dodesil sülfat kimyasal yapısı.

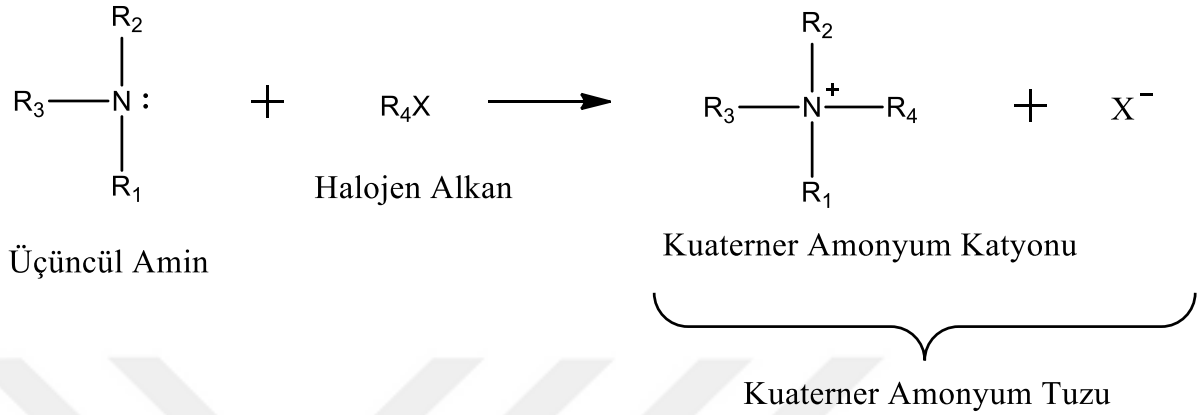
Anyonik YAM'in alt gruplarında ise;

- Sülfonatlar (R-SO3H, R-SO3X) (R: Hidrofobik grup X^+: Alkali metal iyonu ya da organik katyonu)
- Sülfatlar (R-O-SO3H, R-O-SO3X) (R: Hidrofobik grup X^+: Alkali metal iyonu ya da amonyum katyonu)
- Karboksilatlar (RCOOH, R-COOX) (R: Hidrofobik doğrusal alkil zinciri, X: Na veya K katyonu)
- Alkil aromatik sülfon asitler

yer alır. En çok kullanılanlar ise sülfonatlar ve karboksilatlardır.

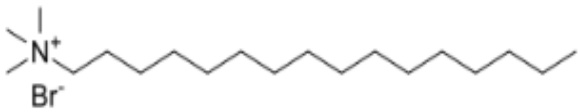
3.5.3 Katyonik yüzey aktif maddeler

Amin ve kuaterner amonyum bileşiklerinin tuzları olan katyonik YAM'ler suda çözündüklerinde hidrofob grup pozitif yük taşır. N atomuna dört grubun bağlanmasıyla N artı yüklü olur ve kuaterner amonyum tuzu oluşur (Şekil 3.26).



Şekil 3.26 : Kuaterner amonyum tuzunun sentez reaksiyonu.

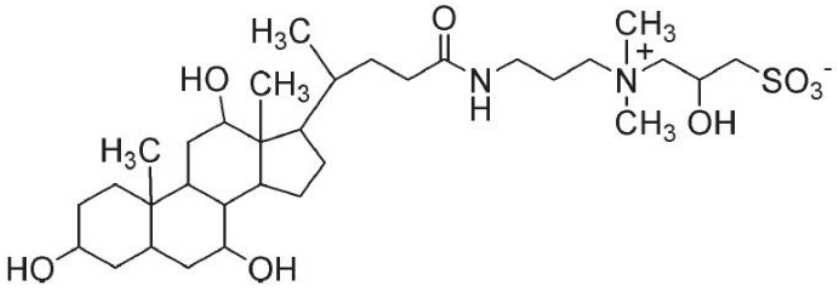
Kuaterner amonyum tuzları tüm pH'larda çözünürken birincil, ikincil ve üçüncül aminler sadece sadece asidik ortamda çözünür. Katyonik YAM'ler iyonik olmayan ve amfoterik YAM'lerle birlikte kullanılabilirler. Setil trimetil amonyum bromür (CTAB) (Şekil 3.27), dodesil amonyum klorür, dodesil trimetil amonyum klorür, katyonik YAM'lere örnek olarak verilebilir (Var, 2010).



Şekil 3.27 : (CTAB) Setil trimetil amonyum bromürün kimyasal yapısı.

3.5.4 Amfoterik yüzey aktif maddeler

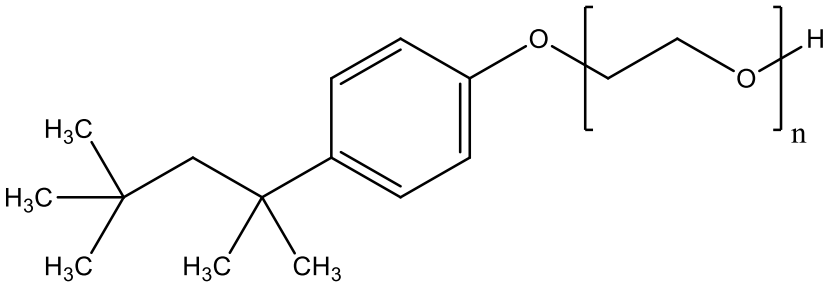
Hem anyonik hem katyonik fonksiyonel gruplar içeren YAM'lerdir. Yüksek pH'larda anyonik özellik gösterirken düşük pH'larda katyonik özellik gösterirler. Amfoterik YAM'lerde iyonik özellik arttıkça sudaki çözünürlükleri de artar. (3-[(3-Solamido propil)dimetilamonyum]-2-hidroksi-1-propansülfonat) (CHAPS) (Şekil 3.28) ve Zwittergent 3-14 amfoterik YAM'lere örnek olarak verilebilir (Aslan, 2012).



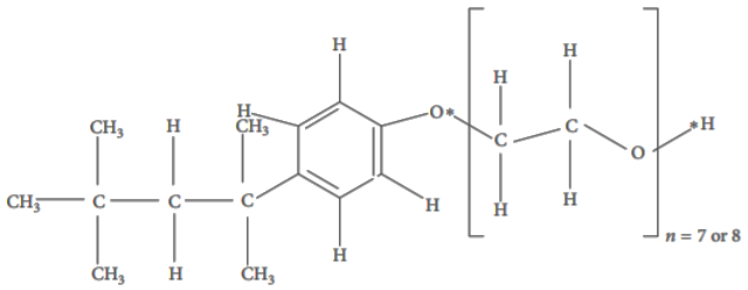
Şekil 3.28 : CHAPS kimyasal yapısı.

3.5.5 İyonik olmayan yüzey aktif maddeler

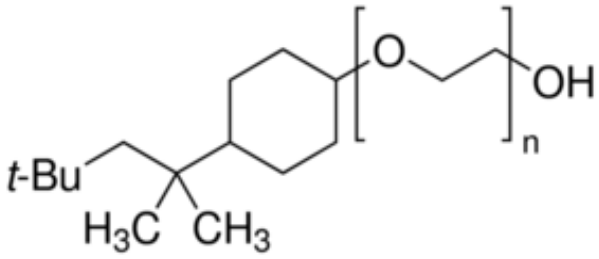
İyonik olmayan YAM'ler elektrik yükü taşımazlar. Diğer YAM türlerine göre pH değişimlerine ve tuzlu ortamlara çok daha az duyarlıdırlar. İyonik olmayan YAM'lerin çözünürlükleri molekülde bulunan hidrofilik grubun boyutuna bağlıdır. En çok bilinen hidrofil grupları ise etilen oksit zincirleridir. Etilen oksit hidrofil grubu içeren bu zincirin uzunluğu arttıkça molekülün hidrofobik özelliği de artar. Çünkü zincirin diğer ucunda ise hidrofob grup yer alır. Molekülün zincir uzunluğunun artması hidrofob kısmının büyük olması demektir. İyonik olmayan YAM'lere Triton X-100 (Şekil 3.29), Triton X-114 (Şekil 3.30), Triton X-405 (Şekil 3.31), penta etilenglikol monodesil eter (C10E5), n-dodesil penta oksietilenglikol eter (C12E5) örnek olarak verilebilir.



Şekil 3.29 : Triton X-100 kimyasal yapısı (Yarestani ve diğ., 2014).



Şekil 3.30 : Triton X-114 kimyasal yapısı (Appusamy ve diğ., 2014).



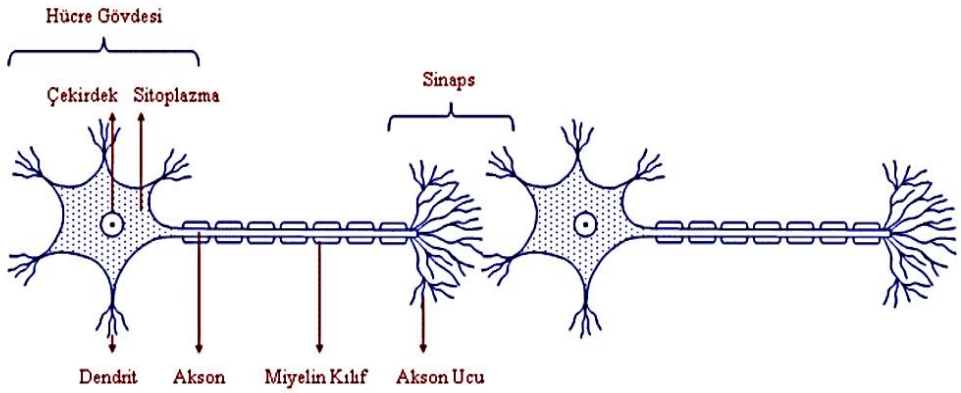
Şekil 3.31 : Triton X-405 kimyasal yapısı.

4. YAPAY SİNİR AĞLARI

Yapay sinir ağları insanların öğrenme şeklinden yararlanarak ilk olarak elde edilen veriler ve verilerin elde ediliş şekli arasındaki ilişkileri öğrenerek daha sonra hiç görmediği örneklerden elde edilen veriler hakkında öğrendikleri bilgileri kullanarak karar veren bilgisayar sistemleridir.

Öğrenme işlemini sisteme tanımlanan örnekler yardımı ile gerçekleştirirler. Yapay sinir ağları biyolojik bir sinir sisteminde olduğu gibi birbirine bağlı proses elemanları olan yapay sinir hücrelerinden oluşur. Her bir proses elemanının bir ağırlık değeri vardır. Bağlantıların sahip olduğu bilgi bu ağırlık değerlerinde saklı olup ağa yayılmıştır. Oluşturulacak olan ağın yapısının belirlenmesinde, ağ parametrelerinin seçiminde kullanılan belirli bir standart bulunmamaktadır. Günümüze kadar yapılan çalışmalara bakıldığında yapay sinir ağları; sınıflandırma, örüntü tanıma, sinyal filtreleme, veri sıkıştırma ve optimizasyon çalışmalarında en güçlü teknikler arasında sayılabilirler (Öztemel, 2008).

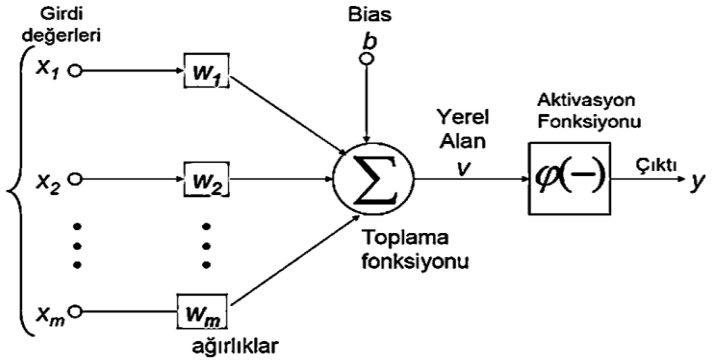
Yapay sinir ağları Şekil 4.1' de gösterilen biyolojik sinir sisteminden etkilenerek geliştirilmiştir. Biyolojik sinir hücreleri sinapsisler aracılığıyla birbirleri ile iletişim kurarlar. Bir nöron yapısında işlenen bilgiler aksonlar vasıtası ile diğer hücrelere gönderilirler.



Şekil 4.1 : Biyolojik sinir sistemini oluşturan bir nöronun yapısı.

Biyolojik sinir hücrelerine benzer şekilde yapay sinir hücreleri de dışarıdan gelen bilgileri bir toplama fonksiyonu ile toplar ve aktivasyon fonksiyonundan geçirerek çıktıyı üretir. Üretilen çıktıyı ağın bağlantılarının üzerinden diğer hücrelere (proses elemanlarına) gönderir. Değişik toplama ve aktivasyon fonksiyonları vardır. Yapay sinir ağlarını birbirlerine bağlayan bağlantıların değerlerine ağırlık değerleri denmektedir.

Şekil 4.2' de verilen yapay bir nöron modelinde x_1'den x_m'e kadar verilen değerler nörona olan girişlerdir. Öğrenmenin sağlanabilmesi için girişlerin sıfırdan farklı değerlere sahip olmaları gerekir. Bu sebeple nörona sapma (bias) değeri eklenir ve bu sapma değeri genellikle 1 olarak başlatılır. Yapay bir nöronda bulunan w_1- w_m ağırlık değerleridir. Ağırlıklar sinyal ile bağlantılı olup, ağırlık ve girdiler sinyalin gücünü belirler.

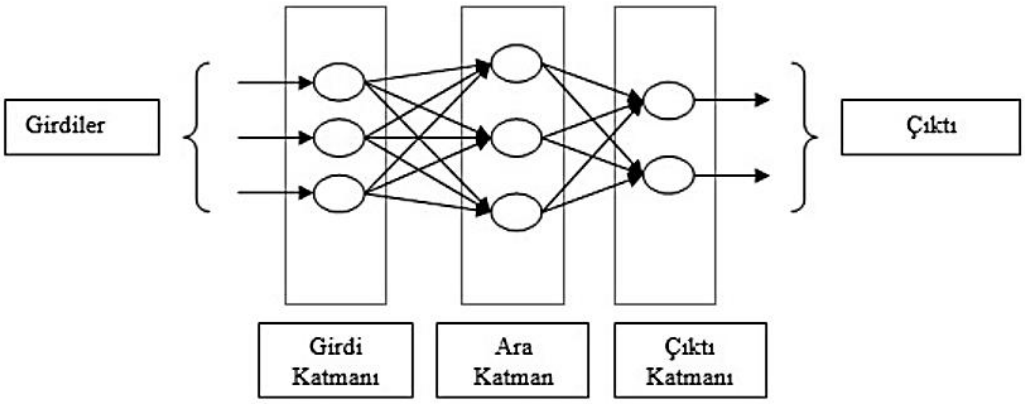


Şekil 4.2 : Yapay bir nöron modeli.

Şekil 4.3' te gösterildiği gibi proses elemanları birbirlerine paralel olarak 3 katman halinde bir araya gelerek bir ağ oluştururlar. Bunlar;

a) Girdi katmanı: Yapay sinir ağının ilk katmanı olup veri girişinin sağlandığı ve iletilmeye başlandığı proses elamanıdır.
b) Ara katmanlar: Girdi ve çıktı katmanları arasında bulunan nöronların bulunduğu bir veya birden fazla katmanın bulunabildiği proses elamanıdır.
c) Çıktı katmanı: Genellikle bir nöronu bulunur ve çıkışı 1'den küçük 0'dan büyük olur. Tek bir çıkış olabileceği gibi birden fazla çıkışa da sahip olabilir.

Yapay sinir ağında girdiler ağa giriş katmanından iletilir. Girdiler ara katmanlarda bulunan ağırlık değerleri ile işlenir ve çıktı katmanına gönderilir. Yapay sinir ağında girdiler için en uygun ağırlıkların bulunabilmesi ve oluşturulması ağın eğitim aşamasında meydana gelir.



Şekil 4.3 : Yapay sinir ağını oluşturan katmanlar.

Bu duruma karşılık ağın eğitim aşamasının başlangıcında ağırlık değerleri rastgele atanırlar. Ağın eğitimi sırasında yapay sinir ağında ağın öğrenme kuralına göre ağırlıklar değiştirilir. Bu işlemler ağa verilen eğitim verilerinin tamamı için doğru çıktılar elde edilene kadar tekrarlanır ve sonrasında eğitim tamamlanır. Test aşamasında ise test setindeki veriler ağa verilerek sonuçlar elde edilir. Tasarlanan yapay sinir ağı mimarisi test setindeki örnekleri en doğru şekilde sınıflandırdığında ağ eğitimi tamamlanmış ve ağ eğitilmiş kabul edilir (Kukreja ve diğ., 2016).

5. KOMPOZİT KARAKTERİZASYONU

5.1 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), bir maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak kalitatif ve kantitatif olarak belirlenebildiği oldukça kolay bir yöntemdir. Bu yöntemde numunenin kütlesindeki azalmanın zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı çizilen grafikleri termogram ya da ısıl bozunma eğrisi olarak adlandırılan grafikleri verir. TGA analizi sayesinde kompozit malzemenin içerisindeki karbon ve inorganik bileşenlerinin bağıl oranları da tespit edilebilmektedir.

Deney numunesi, sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Alternatif olarak, numunenin, uygun bir sabit sıcaklıkta, belli bir zaman aralığında kütle değişimi zamanın bir fonksiyonu şeklinde ölçülüp kaydedilir. Genel olarak, deney numunesinin kütlesinin değişmesine neden olan reaksiyonlar; bozunma veya yükseltgenme reaksiyonları veya bir bileşenin buharlaşmasıdır. Kütlenin zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiği TG eğrisidir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütlesindeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığının göstergesidir. TG verileri, aynı deney şartları altında elde edilen ölçümler kullanılmak kaydıyla, aynı monomerden elde edilmiş polimerler ailesinin bağıl termal kararlılıklarının değerlendirilmesinde ve polimer-polimer veya polimer-katkı maddesi etkileşimlerinin irdelenmesinde kullanılabilir (Joseph ve diğ., 2008).

5.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Isıl bir analiz yöntemi olan Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), zamana karşı sıcaklık ile analizi yapılan bir numunenin fiziksel özelliklerindeki değişimleri belirler. Fiziksel özelliklerdeki bu değişimin temel sebebi bir sıcaklık değişimi sırasında numune tarafından emilen ya da yayılan ısı miktarıdır. Bu yöntemde referans örnek ile numune arasındaki sıcaklık farkına dayanarak numune tarafından

emilen ya da yayılan ısı miktarını ölçmektedir (Gill ve diğ., 2010). Numunenin amorf ve kristalin davranışlarını, numuneye ait camsı geçiş sıcaklığı, erime, süblimleşme, faz değişimi, ısıl kararlılık ve ısı kapasitesi gibi özellikleri hakkında bilgi edinilmesi için DSC analizi yapılmaktadır.

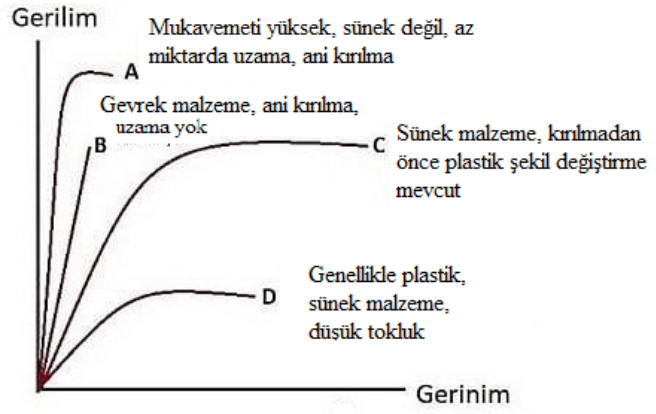
5.3 Mekanik Testler

Malzemelerin kullanım alanlarına bağlı olarak farklı mekanik özelliklere sahip olmaları beklenmektedir. Bu nedenle seçilen malzemeye ait mekanik özelliklerinin karakterize edilmesi çok önemlidir. Mekanik testler ile kristalin bir katı maddenin mekanik özellikleri, karakteristik kristal örgüsü ve yapısal kusurları kontrol edilebilmektedir. Bir kusura sahip olmayan maddenin sahip olduğu kristal örgünün içerisindeki etkileşimler bu katı maddenin elastik özelliklerini oluşturur. Maddenin üstün mukavemet özellikleri madde içerisindeki yapısal kusurların olmamasına bağlıdır. Herhangi bir yapısal kusurun bulunması ise katı maddelerin mukavemetini önemli ölçüde azaltmaktadır. Nano boyuta sahip katı maddelerde ise serbest yüzey etkilerine sahip olmalarından dolayı yapısal kusurlar mevcut olmayabilir. Buna bağlı olarak CNT gibi nano parçacık takviyeli nanokompozit malzemeler üstün mukavemet özellikleri sergileyebilmektedir (T. Chen & Cheung, 2016). CNT katkılı nanokompozitlerin sertlik, mukavemet, gerilme, uzama gibi özellikleri mekanik test sonuçları ile yorumlanabilmektedir (Papageorgiou ve diğ., 2017).

Çekme testinde numunenin iki ucu test cihazındaki alt ve üst mengenelere sıkıştırılır. Test cihazına öncesinde tanımlanan kuvvet numuneye uygulanarak numune yukarı yönde çekilir. Numune davranışı ilk önce uzama ve sonra kopma yönünde gerçekleşir. Çekme testi bize gerilme uzama yani stress- strain diagramını verir. Bu diagram malzemenin dayanıklılığını (toughness) gösteren, kırılmadan önce absorbladığı maksimum enerji miktarını da gösterir (Işık, 2005).

Bir polimer üzerine elastik stres uygulandığında polimer zincirleri yükleme yönüne doğru gerilme gösterir. Elastik gerilme kovalent bağlarla polimerin zincir omurgası boyunca var olan atomlar arasında meydana gelir. Zincirde bulunan bükülmeler uygulanan bu stresle düzleşir ve bağların gerilmesi bükülmüş zincirlere uygulanan stres sebebiyle bükülmüş zincirlerin düzleşmesi ile artar.

Termoplastik, termoset ve elastomer malzemelerin gerinim-gelirim eğrisindeki davranış biçimi Şekil 5.1' de verilmiştir. Strain-stress eğrisindeki eğim doğrusaldır. Termoset ve termoplastik malzemelerde bu eğim young modulü verir yani malzemenin sertliği hesaplamak için kullanılır. Kırılma ise termoset malzemelerde çapraz bağların uygulanan gerilme altında kopmaya başlaması ile görülür. Önce mikrometre boyutunda çatlaklar meydana gelir. Sonrasında bu çatlaklar birleşerek büyür ve numune kırılır.



Şekil 5.1 : Termoset, termoplastik ve elastomer malzemenin çekme gerilimi-gerinim eğrileri.

5.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Kimyanın, malzeme biliminin, jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak için yüzey karakterizasyonunda önemli bir teknik olarak kullanılan yöntem optik mikroskopidir. Optik mikroskopinin ayırıcılığı ışık dalga boyuna kırınımın etkisiyle sınırlıdır. Taramalı elektron mikroskopi (SEM) yüzey karekterizasyonunda kullanılan en önemli tekniklerden biridir.

Yüzey karakterizasyon tekniklerinin başında gelen SEM yönteminde numunenin incelenecek yüzeyi elektron ışını ile taranır ve yüzeyden yansıyan veya geri saçılan elektron ışınları toplanır. Toplanan bu ışınlar yansıtılarak aynı tarama oranında katot ışın tüpünün üstünde numunenin taranan kısmının görüntüsünü oluşturur. Bu yöntem kalitatif ve yarı kantitatif yüzey analizini sağlar. Analizi yapılacak numunenin yüzeyi elektriksel iletken olmalıdır ve böylelikle engellenmemiş ve yavaşlatılmamış şekilde toprağa akan elektronlar, yük birikimi nedeniyle oluşabilecek gerçek dışı yapay

verilerin alınma olasılığını en aza indirir. Optik mikroskobun kullanımını kısıtlayan çok ince veya çok küçük bazı yapı elementlerinin analizinde çok yüksek büyütme kabiliyetine sahip olan SEM yöntemi kullanılmaktadır.

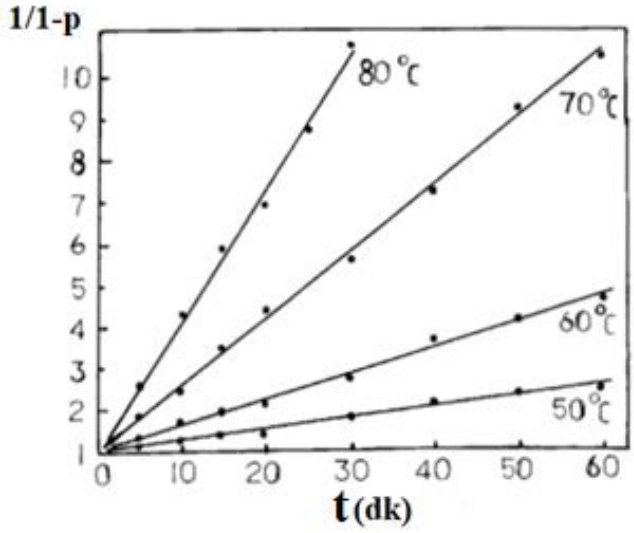
Yüzey analizi yapılacak numunenin iletken olmama durumunda ise numune yüzeyi optimum kalınlık seçilerek ince bir metalik film tabakasıyla kaplanır.

SEM de mümkün olan büyütme aralık çapı 10-50000 arasındadır ve bu büyütme bize katı yüzeyler hakkında hakkında morfolojik ve yüzeysel bilgi sağlamakla beraber kompozit malzemelerde takviye sistemi ile matris sistemi ara yüzeyi ve aralarındaki etkileşim, matris içindeki tanecik dağılımı hakkında bilgi verir (Callister, 1997).

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Literatürde CNT ve silisyum dioksit katkılı epoksi nanokompozitler hakkında birçok çalışma mevcuttur. Fakat yapılan bu çalışmalarda, CNT ve silisyum dioksit ile reaktif ve reaktif olmayan seyrelticilerin farklı oranlarda epoksi bazlı kompozit malzemede kullanılması ve sinerjik etkilerinin araştırılması, kimyasal, termal ve mekanik özelliklerinin bir arada verildiği ve deney tasarım teknikleri ile desteklendiği bir çalışma bulunmamaktadır.

1993 yılında yapılan bir çalışmada BPA ve BPS esaslı epoksi reçine sentezi yapılmıştır. Bu çalışmada 1:1:1 oranlarında kullanılan BPA ve NaOH kullanılmıştır. 0,05 mol BPA, 0,05 mol NaOH, 60 mL dioksan ve 30 mL destile su ilave edilip reksiyon hızla karıştırılıp ısıtılmıştır. Reaksiyon ısısı uygun sıcaklığa geldiğinde ise içerisine 0,05 mol ECH ilave edilmiştir. Reaksiyon farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. ECH'nin BPA ile olan reaksiyonunun 1/1-p ye karşılık t grafiği Şekil 6.1' verilmiştir. Epoksi reçinesinin farklı sıcaklıklarda yapılan sentezlerinin reaksiyon kinetiği incelenmiştir (Gao, 1993).



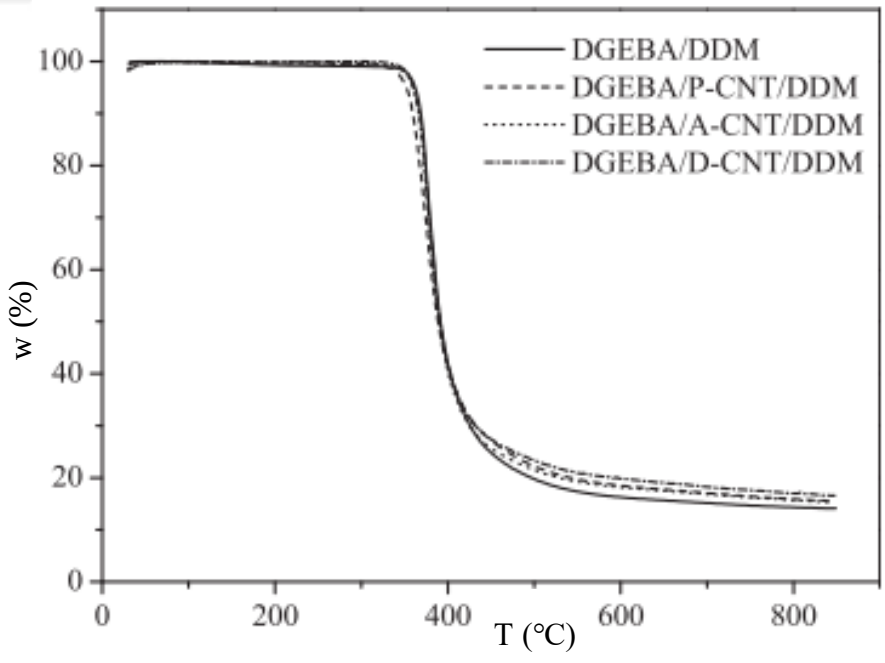
Şekil 6.1 : ECH'nin BPA ile olan reaksiyonunun 1/1-p ye karşılık t grafiği (Gao, 1993).

Jin ve arkadaşlarının 2011 yılında yapmış olduğu bir araştırmada MWCNT'ler DDA ve ayrıca sülfirik asit & nitrik asit karışımı ile muamale edilmiştir. Muamele

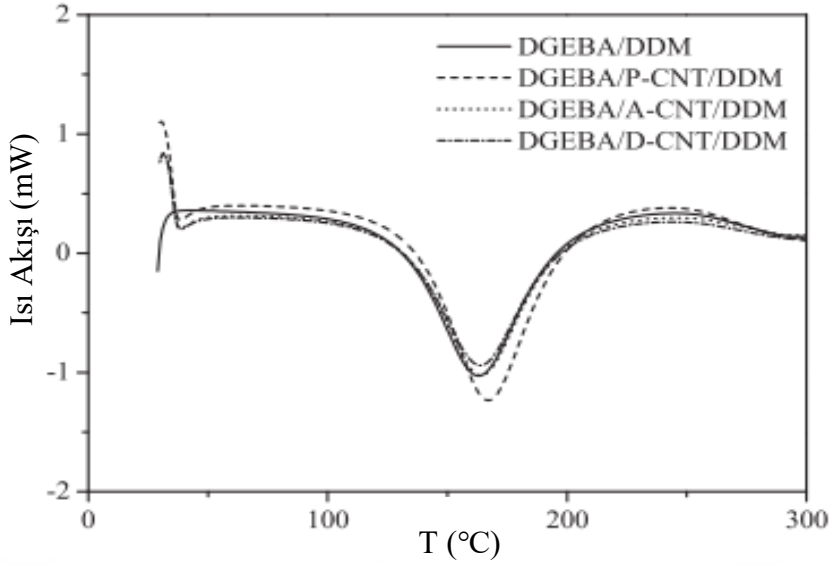
edilmemiş CNT'ler DGEBA Daha sonra farklı kimyasallarla muamele edilen MWCNT'ler DGEBA ile 80 ℃' da bir saat karışıtırılıp ultrasonik banyoda 30 dk bekletildikten sonra kür ajanı olarak DDA eklenmiştir. Hazırlanan karışım kalıba dökülüp etüvde 110 ℃' da bir saat, 140 ℃' da iki saat, 170 ℃' da 1 saat bekletilmiştir. Hiçbir kimyasal ile muamele edilmeden kullanılan CNT ile hazırlanan kompozit; DGEBA/P-CNT/DDM, asit ile muamele edilmiş CNT ile hazırlanan kompozit; DGEBA/A-CNT/DDM ve dodosilamin ile muamele edilmiş CNT ile hazırlanan kompozit DGEBA/D-CNT/DDM olarak adlandırılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin termal ve mekanik karakterizasyonu yapılmıştır. Elde eldilen malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları Çizelge 6.1' de verilmiştir. TGA ve DSC termogramları Şekil 6.2 ve Şekil 6.3' de verilmiştir (Jin ve diğ., 2011).

Çizelge 6.1 : Kompozit malzemelerin $\mathbf{T_g}$ (ºC) değerleri.

Kompozit	T_g(ºC)
DGEBA/DDM	170,4
DGEBA/P-CNT/DDM	173,5
DGEBA/A-CNT/DDM	179,4
DGEBA/D-CNT/DDM	181,6

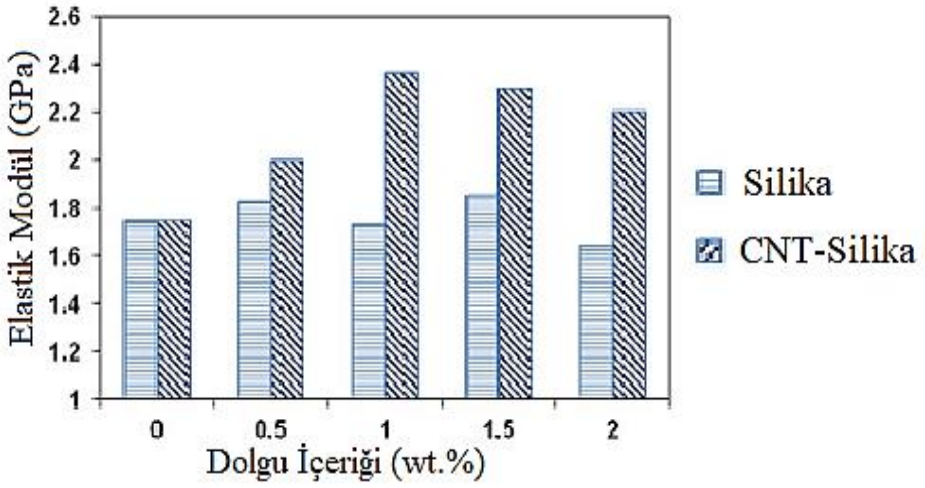


Şekil 6.2 : CNT' lü kompozitlerin TGA termogramları.

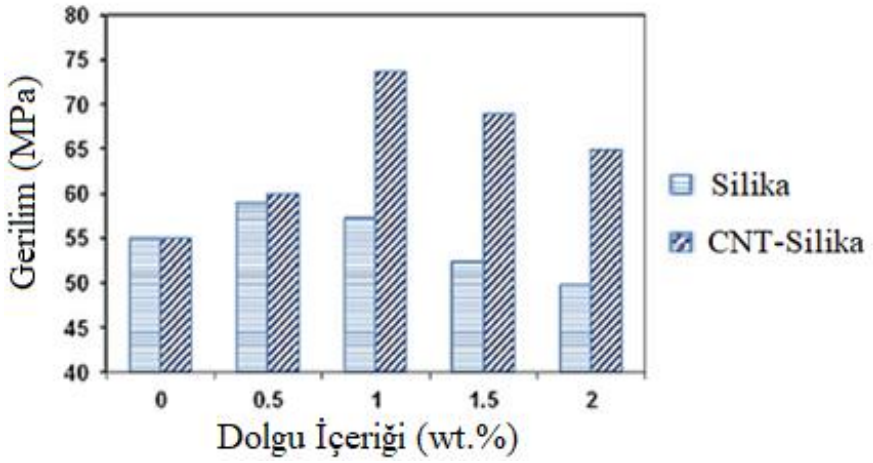


Şekil 6.3 : CNT' lü kompozitlerin DSC termogramları.

2015 yılında Rahmanian ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise katkı maddeleri katalitik CVD metodu kullanılarak silis mikropartikülleri üzerinde CNT'lerin büyütülmesi yoluyla üretilmiştir. Monometalik katalizör olarak demir ve silika katalizör kaplaması için demir-nikel ve demir-kobalt katalizör olarak seçilmiştir. CNT- silika katkı maddesi epoksi reçinesine dahil edilerek kür ajanı ile kürlenmiştir. Elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri Şekil 6.4 ve Şekil 6.5' te silis takviyeli epoksi kompozitleri ile karşılaştırılmıştır. %1 lik katkı maddesi ile hazırlanan kompozit malzemelerde elastik modülü, gerilme mukavemeti ve darbe mukavemetinde önemli gelişmeler gözlemlenmiştir (Rahmanian ve diğ., 2015).

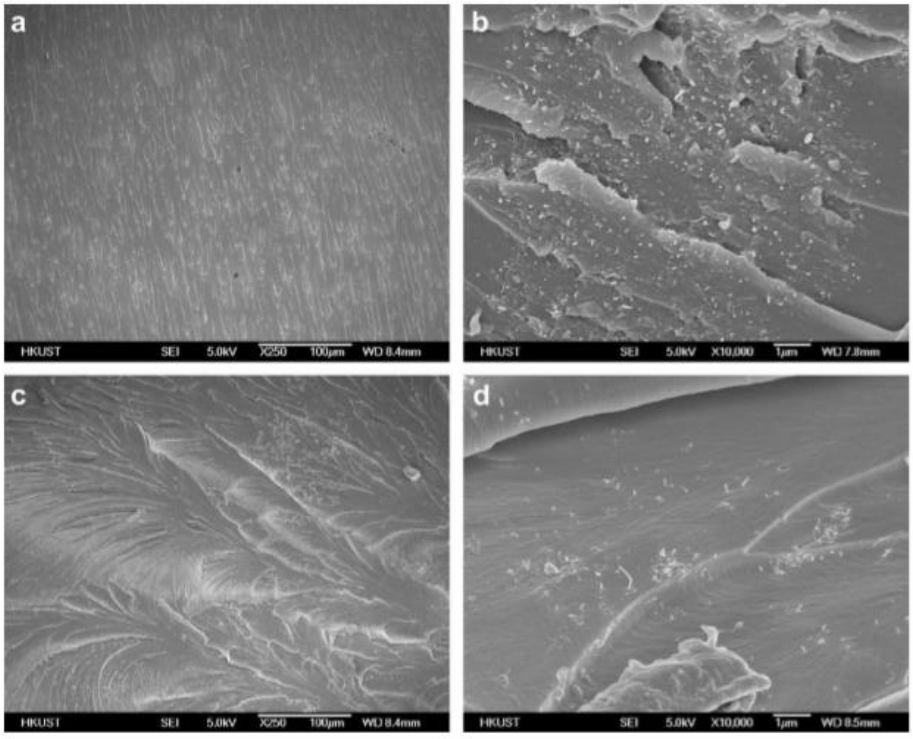


Şekil 6.4 : Kompozit malzemelerin % içeriğine karşılık gelen elastik modül değerleri.



Şekil 6.5 : Kompozit malzemelerin % içeriğine karşılık gelen gerilme değerleri.

Geng ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptığı bir araştırmada Triton X-100 yüzey aktif maddesi 0,125 mg/mL ve 1,25 mg/mL oranlarında aseton ile ve belirli oranlarda CNT ilave edilerek 6 saat oda sıcaklığında sonikatör ile karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışıma farklı yüzdelerde DGEBA eklenerek sonikatör ile 60 ℃' da 2 saat karıştırılıp bir gece saat 80 ℃' da vakumlu etüvde bekletilmiştir. Daha sonra mPDA kür ajanı ile karışıtırılıp teflon kalıba dökülmüştür. Bu karışım 3 saat 80 ℃'de etüvde bekletilmiştir. Daha sonra 150 ℃' da 2 saat post-cure uygulanmıştır.



Şekil 6.6 : (a,b) CNT/epoksi, (c,d) Triton X-100/CNT/epoksi nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.

Elde edilen nanokompozitlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

Iyonik olmayan Triton X-100 yüzey aktif maddesi kullanılması CNT'lere zarar vermeden matris içerisinde CNT'lerin iyi bir şekilde dağılmasını sağlamıştır (Şekil 6.6). Hazırlanan kompozit malzemenin mekanik, kırık, termomekanik özelliklerinin tümünün CNT'lerin yüzey aktif madde ile muamelesi sonrası iyileştiği gözlemlenmiştir (Geng ve diğ., 2008).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Materyal

Bisfenol A tabanlı epoksi sentezinde bisfenol A, epiklorohidrin, sodyum hidroksit, etanol, toluen saflaştırma yapılmaksızın kullanıldı.

MWCNT yüzeyinin kaplanmasında Triton X-405 ve metanol saflaştırma yapılmaksızın kullanıldı.

Kompozit katkı maddesi olarak diglisidil eter, gliserin, benzil alkol, fume silisyum dioksitin yanı sıra iç çapı 0,5-2 nm, dış çapı 5-15 nm, uzunluğu 30-50 µm ve > % 92 saflığa sahip MWCNT saflaştırılmaksızın kullanıldı. Kürleme ajanı olarak DETA kullanıldı.

Kimyasal test için destile su, hidroklorik asit, nitrik asit, sodyum hidroksit, sodyum karbonat, toluen ve aseton kullanıldı.

Kalıp hazırlamada RTV kalıp silikonu ve kürleştiricisi kullanıldı.

7.2 Yöntem

IR spektrum ölçümleri Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spektrofotometresinde alındı. Çekme testleri Shimadzu AGS-X serisi universal çekme basma cihazında yapıldı. ^{1}H-NMR analizi Giresun Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında; SEM ve TGA analizleri Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı' nda yapıldı.

7.2.1 Epoksi reçine sentezi

- 1 numaralı çözelti

Geri soğutucu altında iki boyunlu balon içerisine 11,4 gram (50 mmol) BPA ve 46,4 gram (0,5 mol) epiklorohidrin alındı.

- 2 numaralı çözelti

2 gram (50 mmol) NaOH behere alındı. Yaklaşık olarak 20 mL destile su içerisinde tamamen çözünene kadar karıştırıldı.

2 numaralı çözelti 1 numaralı çözeltiye 40 ℃ sıcaklıkta bir saat içerisinde damla damla eklendi. Sıcaklık 75-80 ℃ arasında olacak şekilde ısıtıldı ve bu sıcaklık reaksiyon süresince sabit tutuldu. Ekleme bittikten üç saat sonra reaksiyon sonlandırıldı (Pham ve Marks, 2000).

Oluşan çözelti ayırma hunisine alındı. 50 mL destile su + 50 mL toluen karışımı ile yıkandı. Toluen ve epoksi karışımı olan faz behere alındı. Epoksi içerisindeki toluen uçuruldu.

Sentezlenen epoksi reçineye FTIR ve ^{1}H-NMR analizi yapıldı. Reçinenin oluşumu FTIR analizi ile ispatlanırken, epoksi eşdeğer gram (EEW) değeri ^{1}H-NMR spektrumu kullanılarak hesaplandı (Garcia ve Soares, 2003).

7.2.2 RTV kalıp hazırlama

3 cm x 25 cm x 25 cm ölçülerinde kare cam havuzun içerisine 1 mm x 1 cm x 10 cm ölçülerinde kesilmiş pleksi parçalar yapıştırıldı. Satın alınan RTV kalıp silikonu belirtilen oranlarda kürleyici kimyasalı ile karıştırılarak kalıp havuzuna döküldü. Bir gece sonra 80 ℃' da altı saat post cure yapıldı.

Kompozit malzemelerin sertleşmesi için çapraz bağlayıcı kür ajanının miktarı hesaplandı.

Reçine : DGEBA

Kür ajanı : DETA

Molar kütle DGEBA : 190

Molar kütle DETA : 104,17713 g/mol^{-1}

3 N : 14,007x3= 42,0214

C : 12,011x4= 48,044

13 H : 1,008x13= 14,11213

Azota bağlı 5 Hidrojen vardır bu durumda:

104,17713/5= 20,835426

190/20,835426=9,12 gram

Eşdeğer epoksi başına 9,12 gram DETA kullanılır. DGEBA'nın eşdeğer ağırlığı ise 190 gram ise (380 g/mol/2 eq./mol) her 100 gram epoksi için 9,12 gram kür ajanı kullanılması gerekmektedir (Termoset plastiklerin el kitabı).

7.2.3 Karbon nanotüplerin yüzey aktif madde ile kaplanması

20 ml metanol, 0,25 gram CNT ve 0,25 gram Triton X-405 behere alındı. Bir gece bekletildikten sonra iki saat mekanik karışıtıcı ile karıştırıldı. dört saat ultrasonik banyoda bekletildi. Metanol uçuruldu ve numune kurutuldu.

7.2.4 Epoksi matrisli kompozitlerin malzemelerin hazırlanması

Reaktif katkı maddesi olarak diglisidil eter (DGE), reaktif olmayan katkı maddelerinden gliserin ve benzil alkol kullanıldı.

Belirli bir kütle epoksi behere alındı. Belirtilen miktarlarda katkı maddesi epoksiye eklendi. Mekanik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırıldı. Ultrasonik banyoda 30 dakika bekletildi. Karışım oda sıcaklığına geldiğinde üzerine epoksi miktarının % 10'u kadar kür ajanı olarak kullanılan DETA eklendi. Hızlıca karıştırıldı. Hazırlanan karışım RTV kalıba döküldü. Baloncukların giderilmesi için numunenin yüzeyinde alev gezdirildi. Oda sıcaklığında iki saat bekletildikten sonra 24 saat 75 ℃ de etüvde kürlenmesi için bırakıldı.

İlk olarak 10 çeşit farklı içerikte kompozit hazırlandı. Daha sonra katkı maddelerinin birbirleri ile etkileşimlerini incelemek amacıyla katkı maddelerinin beraber kullanıldıkları dokuz çeşit farklı kompozit malzeme hazırlandı.

İlk 19 çeşit kompozit malzemenin çekme testleri incelendiğinde elde edilen veriler doğrultusunda en iyi sonuç veren kompozit malzeme içerikleri belirlendi.

Silika ve CNT katkı maddeleri farklı miktarlarda kullanılarak nanokompozit malzemeler hazırlandı. Daha önce 19 faklı kompozit malzemenin arasından belirlenen en iyi çekme testi sonucunun elde edildiği kompozit malzemelerin katkı içerikleri ile silika ve CNT katkı maddeleride kullanılarak yeni içerikli nanokompozit malzemeler hazırlandı. Kompozit malzemelerin içerik miktarları Çizelge 7.1' de verilmiştir.

Çizelge 7.1 : Epoksi polimerinin kütlesine göre katkı maddelerinin kütlece % bileşimleri.

No	DGE (%)	Gliserin (%)	Benzil alkol (%)	Silika (%)	CNT (%)
1	-	-	-	-	-
2	10	-	-	-	-
3	15	-	-	-	-
4	20	-	-	-	-
5	-	2	-	-	-
6	-	5	-	-	-
7	-	10	-	-	-
8	-	-	10	-	-
9	-	-	15	-	-
10	-	-	20	-	-
11	10	2	-	-	-
12	15	2	-	-	-
13	20	2	-	-	-
14	10	10	-	-	-
15	15	10	-	-	-
16	20	10	-	-	-
17	10	-	15	-	-
18	15	-	15	-	-
19	20	-	15	-	-
20	-	-	-	2	-
21	-	-	-	5	-
22	-	-	-	10	-
23	-	-	-	-	0,05
24	-	-	-	-	0,1
25	-	-	-	-	1
26	-	-	-	-	2
27	-	-	-	2	0,1
28	-	-	-	5	0,1
29	-	-	-	10	0,1
30	-	-	-	2	1
31	-	-	-	5	1
32	-	-	-	10	1
33	10	-	-	2	0,1
34	10	-	-	2	1
35	-	2	-	2	0,1
36	-	2	-	2	1
37	-	-	10	2	0,1
38	-	-	10	2	1
39	10	2	-	2	0,1
40	10	2	-	2	1
41	10	-	10	2	0,1
42	10	-	10	2	1

7.2.5 Nanokompozitlerin hazırlanması

20-42 numaralı numunelerin hazırlanmasında belirli bir kütlede epoksi behere alındı. Epoksi miktarına göre belirli yüzdelerde katkı maddesi epoksiye eklendi. Sonikatör ile sıcaklık kontrol edilerek bir saat soğuk su banyosu içerisinde karıştırıldı. Vakumlu etüvde 24 saat bekletilerek mikro baloncuklar giderildi. Epoksi miktarının

% 10’ u kadar DETA eklenerek homojen olana kadar karıştırılarak kalıp ayırıcı sıkılan RTV kalıba dökülür ve oluşan baloncuklar alev ile giderildi. Oda sıcaklığında 2 saat bekletildikten sonra 24 saat 75 ℃ de etüvde kürlenmesi için bırakıldı.

Fume silika ve YAM ile kaplanmış MWCNT’lerin birlikte kullanımı ile nanokompozit malzeme üzerinde oluşacakları etkilerin belirlenebilmesi için Çizelge 7.1’ de belirtilen yüzdelerde katkı maddeleri kullanılarak 27-32 numaralı numuler hazırlandı.

1-32 numaralı numunelerin çekme test sonuçlarına göre elde edilen en iyi verilerin içerikleri belirlenerek aynı oranlarda katkı maddeleri kullanılarak kompozit malzeme üzerindeki sinerjik etkilerinin belirlenebilmesi için Çizelge 7.1’ de belirtilen oranlarda katkı maddeleri kullanılarak 33-42 numaralı nanokompozit malzemeler hazırlandı.

7.2.6 Kimyasal test

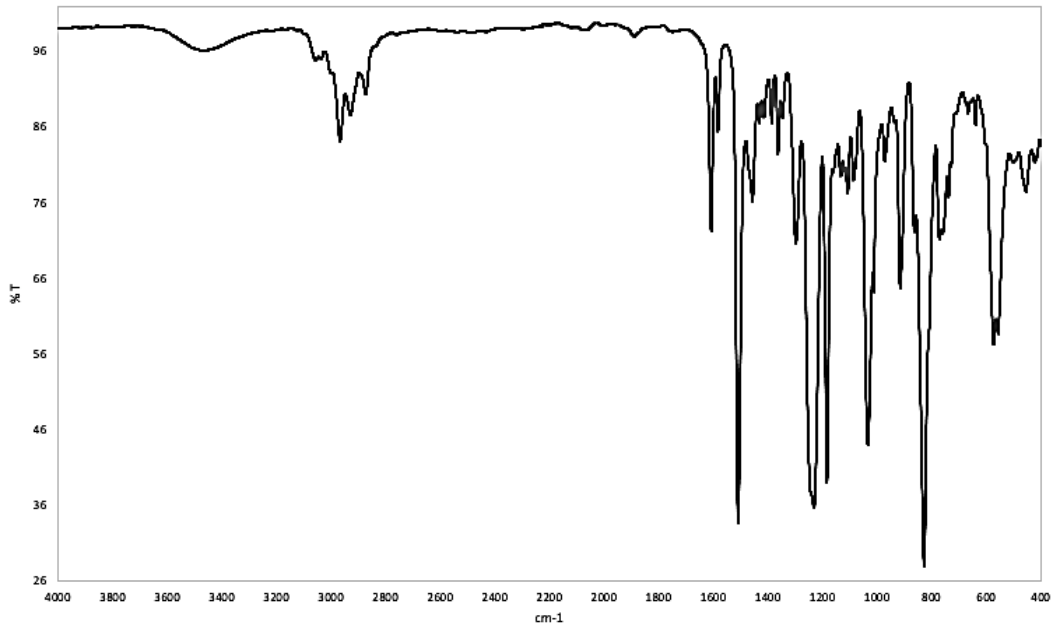
42 adet farklı numunenin kimyasal testi gravimetrik olarak yapıldı. Kimyasal test için destile su, inorganik asit, organik asit, solvent ve alkali çözeltiler kullanıldı. %10 HCl, %10 HNO_3, %10 AcOH, %10 NaOH ve %10 Na_2CO_3 çözeltileri hazırlandı. Çözücü olarak toluen ve aseton kullanıldı. Toplamda destile su dahil olmak üzere sekiz farklı kimyasal test için kullanıldı. Kimyasal test için hazırlanan kompozit malzemelerin tartımları alındı. Tartımları alınan kompozit malzemeler sekiz farklı kimyasalın içerisine atılarak yedi gün oda sıcaklığında bekletildi. Yedi gün sonrasında çözeltilerden nunmuneler çıkarılarak kuruması beklendi. Numuneler kuruduktan sonra tartımları alındı. Test öncesi ve sonrası yapılan tartımlardan kütlece % değişimler hesaplandı.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1 DGEBA Reçine Karakterizasyonu

8.1.1 FTIR

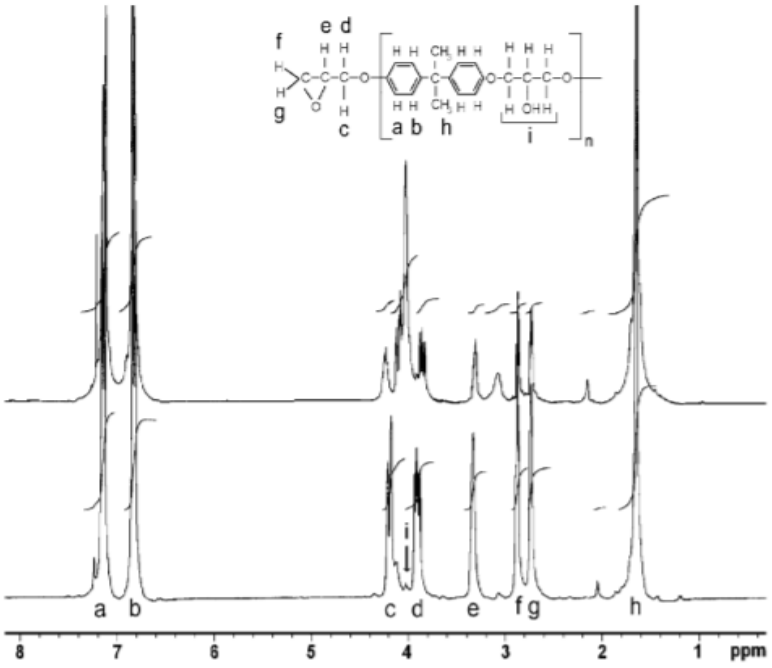
Sentezlenen DGEBA epoksi reçinesinin IR spektrumu Şekil 8.1' de verilmiştir. Elde edilen veriler literatür ile uyumlu olup IR spektrumundaki 3066 cm^{-1} deki band Ar-H bağını ve 3081 cm^{-1} deki zayıf gerilme bandı epoksit grubundaki karbona bağlı hidrojenin varlığını göstermiştir. 829 cm^{-1} ve 917 cm^{-1} deki bandlar ise epoksit grubunun varlığını doğrulamıştır. 1509 cm^{-1} de görünen çoklu gerilme bandları ise aromatik yapıdaki C-C ve C=C bağlarını, 1184 cm^{-1} ve 1244 cm^{-1} deki şiddetli iki band yapıdaki Ar-O varlığını göstermiştir (Fu ve diğ., 1999).



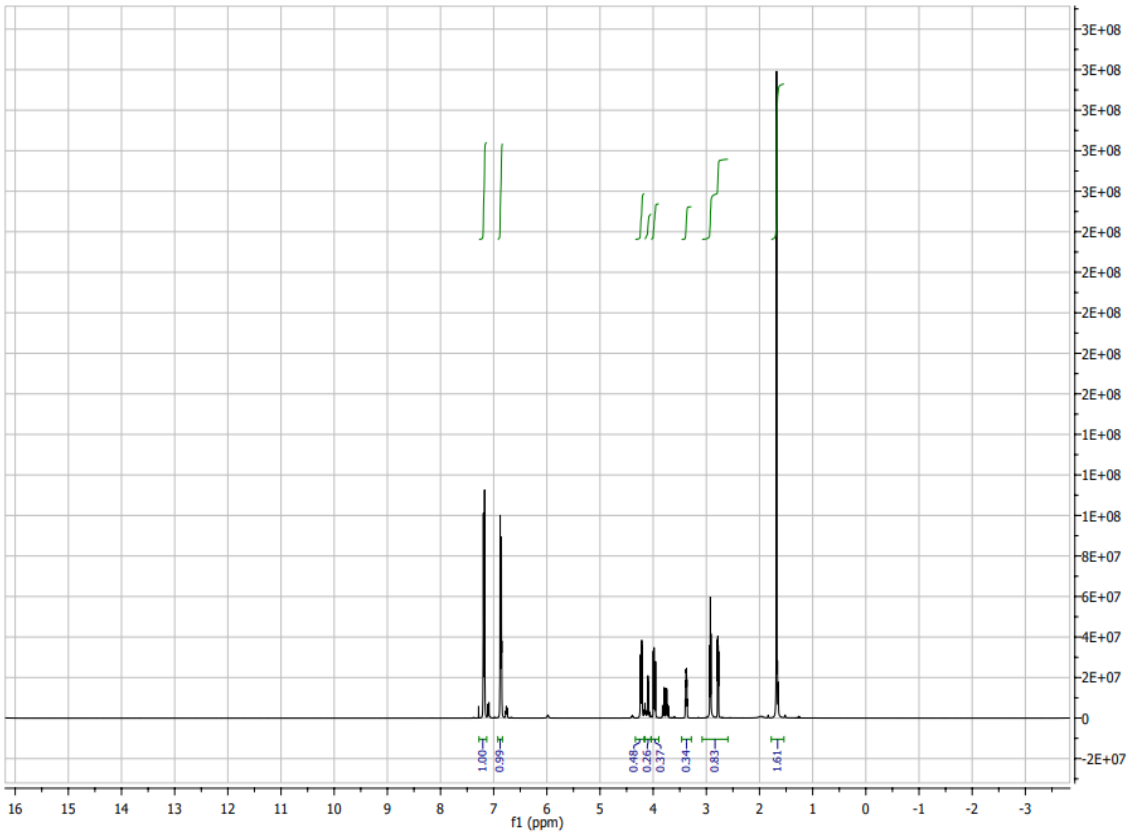
Şekil 8.1 : Sentezlenen DGEBA epoksi reçinesinin IR spektrumu.

8.1.2 ^{1}H-NMR

Sentezlenen DGEBA epoksi reçinesinin Şekil 8.2' de verilen ^{1}H-NMR spektrumu literatürle uyumlu olup 4.1 ppm de görülen pik –OH' ın bağlı olduğu karbona ait hidrojenleri temsil etmektedir (Garcia & Soares, 2003).



Şekil 8.2 : DGEBA epoksi reçinesinin ^{1}H-NMR spektrumu (Garcia ve Soares, 2003).



Şekil 8.3 : Sentezlenen DGEBA epoksi reçinesinin ^{1}H-NMR spektrumu.

Şekil 8.3' de görüldüğü üzere 4.1 de mevcut olan pik için 0,26 integrasyon gözlemlenmiştir. Buna göre sentezlenen DGEBA epoksi reçinesinin EEW değerinin

bulunabilmesi için $R_p = \frac{I_2}{I_1}$ denklemi kullanılarak ilk olarak R_p değeri 1,71 olarak hesaplanmıştır. Aromatik grupta sekiz proton ve iki adet epoksit terminalinde toplamda altı proton bulunmaktadır. Epoksit gruplarına ve aromatik gruba bağlı hidrojenlerin sayısı kullanılarak teorik olarak R_t değeri R_t= 8/6=1,33 olarak hesaplanmıştır. Polimerizasyon derecesinin hesaplanmasında R_p ve R_t değerlerinin bulunduğu $n = \frac{R_p - R_t}{R_t} = \frac{R_p - 1,33}{1,33}$ denklemi kullanılarak polimerizasyon derecesi n=0,28 olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen epoksi polimerinin EEW değeri ise EEW=142n+170 eşitliğinden yararlanılarak 206 olarak hesaplanmıştır (Garcia ve Soares, 2003).

8.2 Çekme Testi

Çekme testi Çekme testi Shimadzu AGS-X serisi universal çekme basma cihazında dakikada 2 mm hızda 1000 N'luk kuvvet uygulanarak yapıldı. Her çeşit numuneden minimum üç, maksimum beş adet olacak şekilde 42 çeşit farklı termoset malzeme hazırlandı. Hazırlanan numunelerin çekme testleri yapıldı. Her numunenin ortalama gerilme, modül ve uzama değerleri ve standart sapmaları hesaplandı. Elde edilen veriler Çizelge 8.1' de verilmiştir.

Sentezlenen saf epoksi reçineye kütlece %10 DETA ilavesi ile kürlenen termoset malzemeden elde edilen numunelerin ortalama gerilme değeri 59,69 MPa, ortalama modül değeri 1690,79 MPa ve ortalama uzama değeri %6,32 olarak hesaplanmıştır.

Katkı maddesi olarak %10 DGE eklenmesi ile kompozitin ortalama gerilme değeri 54,09 MPa olarak ölçüldü. DGE'de epoksit gruplarının saf epoksi reçinete göre daha az bulunmasından ve bu epoksit gruplarınında çapraz bağlanmaya girmesi sebebi ile gerilme değerindeki azalma yaklaşık 5 MPa gibi küçük bir değerdir (Bakar ve diğ., 2010). Buna bağlı olarak DGE'nin % miktarı arttıkça gerilme değerinde düşüş miktarı artmıştır. Buna ek olarak DGE miktarı arttıkça ortalama uzama değeride azalmıştır. DGE katkı maddesinin kullanımında en iyi sonuç 2 numaralı numune olan %10 DGE eklenmesinde gözlenmiştir.

Sentezlenen saf epoksi reçineye kütlece %10 DETA ilavesi ile kürlenen termoset malzemeden elde edilen numunelerin ortalama gerilme değeri 59,69 MPa, ortalama modül değeri 1690,79 MPa ve ortalama uzama değeri %6,32 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8.1 : Kompozit malzemelerin gerilme, modül ve % uzama verilerinin maksimum, minimum ve standart sapma değerleri.

No	DGE (%)	Gliserin (%)	Benzil alkol (%)	Silika (%)	CNT (%)	GERİLME (Mpa)				MODÜL (MPa)				% UZAMA			
						Max.	Min.	Ort.	s.s	Max.	Min.	Ort.	s.s.	Max.	Min.	Ort.	s.s.
1	-	-	-	-	-	69,03	53,74	59,70	7,30	1814,00	1669,41	1736,07	60,31	6,70	5,71	6,29	0,51
2	10	-	-	-	-	63,23	46,15	54,09	7,02	1820,20	1648,83	1720,21	72,53	4,81	3,16	4,22	0,09
3	15	-	-	-	-	41,29	35,13	38,16	3,08	1709,26	1691,67	1698,91	9,20	3,73	2,78	3,26	0,49
4	20	-	-	-	-	39,92	27,82	36,22	5,71	1693,58	1622,27	1664,68	32,09	3,58	1,99	2,97	0,33
5	-	2	-	-	-	52,70	42,08	47,33	5,31	2177,34	1724,22	1870,25	132,69	6,67	2,76	4,60	1,84
6	-	5	-	-	-	50,97	36,37	44,82	7,56	1820,15	1710,23	1781,80	62,04	3,93	2,23	3,33	0,95
7	-	10	-	-	-	44,67	36,06	41,08	4,26	1621,42	1510,07	1566,71	46,92	3,84	2,99	3,29	0,38
8	-	-	10	-	-	55,00	44,71	50,19	4,29	1751,85	1645,04	1702,44	46,41	6,06	4,46	5,23	0,66
9	-	-	15	-	-	49,38	36,77	42,41	5,87	1744,62	1443,59	1613,11	127,07	5,46	4,18	4,58	0,70
10	-	-	20	-	-	43,70	36,62	40,95	2,84	1647,69	1457,76	1556,15	72,38	5,30	3,15	4,25	0,94
11	10	2	-	-	-	51,63	44,74	47,90	2,84	1553,00	1453,33	1502,28	44,90	5,48	4,39	4,93	0,47
12	15	2	-	-	-	50,51	34,73	43,02	6,60	1571,05	1312,35	1499,09	146,45	4,39	2,69	3,50	0,71
13	20	2	-	-	-	50,80	34,80	41,01	8,58	1535,50	1461,85	1494,90	37,40	4,50	2,62	3,34	1,01
14	10	10	-	-	-	36,77	27,33	32,83	4,56	1773,84	1471,00	1466,73	6,04	2,92	1,98	2,34	0,43
15	15	10	-	-	-	36,12	27,90	30,97	3,27	1523,66	1385,12	1449,21	57,67	3,31	2,15	2,55	0,45
16	20	10	-	-	-	33,88	23,67	29,18	4,27	1444,78	1185,24	1227,72	82,79	3,60	2,39	2,89	0,46
17	10	-	15	-	-	50,63	30,69	42,78	8,97	1995,31	1618,71	1744,10	68,95	5,47	2,40	3,99	1,38
18	15	-	15	-	-	38,47	32,77	35,97	2,20	1446,77	1259,96	1382,24	72,16	5,44	3,49	4,27	1,03

Çizelge 8.1 (Devamı) : Kompozit malzemelerin gerilme, modül ve % uzama verilerinin maksimum, minimum ve standart sapma değerleri.

No	DGE (%)	Gliserin (%)	Benzil alkol (%)	Silika (%)	CNT (%)	GERİLME (Mpa)				MODÜL (MPa)				% UZAMA			
						Max.	Min.	Ort.	s.s.	Max.	Min.	Ort.	s.s.	Max.	Min.	Ort.	s.s.
19	20	-	15	-	-	31,07	24,93	29,50	2,58	1208,34	1005,06	1128,28	83,92	5,81	3,72	4,67	0,86
20	-	-	-	2	-	54,88	43,93	48,26	4,68	2264,41	2033,51	2169,61	97,56	3,51	2,31	2,76	0,53
21	-	-	-	5	-	48,25	41,29	44,40	3,30	2098,61	1994,42	2041,58	49,42	2,94	2,39	2,64	0,24
22	-	-	-	10	-	41,62	34,51	39,03	3,93	2055,23	1972,29	2014,08	41,47	2,35	1,91	2,17	0,23
23	-	-	-	-	0,05	52,84	51,87	52,35	0,48	1958,00	1866,09	1904,77	47,65	3,63	3,48	3,51	0,10
24	-	-	-	-	0,1	66,27	60,75	64,34	3,11	1855,61	1793,13	1826,25	31,41	5,32	4,68	5,02	0,32
25	-	-	-	-	1	78,06	69,68	74,21	4,23	2609,81	1958,78	2272,90	326,11	5,78	5,15	5,44	0,32
26	-	-	-	-	2	51,21	43,69	47,96	3,86	2307,67	1825,85	2078,14	241,71	3,53	2,43	2,93	0,56
27	-	-	-	2	0,1	86,73	76,94	81,64	4,91	2237,11	1966,19	2119,36	138,89	6,58	5,02	5,80	1,10
28	-	-	-	5	0,1	76,95	68,76	74,18	4,70	2305,75	1961,49	2182,07	191,50	5,17	4,25	5,74	1,84
29	-	-	-	10	0,1	78,66	61,04	69,69	8,82	2232,65	1889,84	2057,47	171,53	5,08	4,13	4,59	0,48
30	-	-	-	2	1	82,44	75,49	79,29	3,52	2351,59	2129,58	2229,54	112,64	5,23	3,93	4,58	0,65
31	-	-	-	5	1	51,17	48,42	50,39	1,98	2329,27	2318,67	2324,25	5,32	3,24	3,01	3,13	0,12
32	-	-	-	10	1	41,07	31,50	37,82	5,48	2500,84	2181,34	2349,36	160,39	1,85	1,54	1,71	0,15
33	10	-	-	2	0,1	59,84	43,75	51,57	8,08	2153,02	1799,69	1997,73	142,29	4,89	3,01	3,77	0,98
34	10	-	-	2	1	59,03	47,09	53,06	8,45	2900,92	2661,68	2780,86	119,62	3,08	2,08	2,58	0,50
35	-	2	-	2	0,1	87,96	65,08	74,15	12,10	2611,49	2087,09	2306,85	272,31	4,92	4,14	4,54	0,39
36	-	2	-	2	1	69,37	61,91	65,85	3,75	2389,04	2274,73	2343,84	60,79	4,84	4,15	4,53	0,35

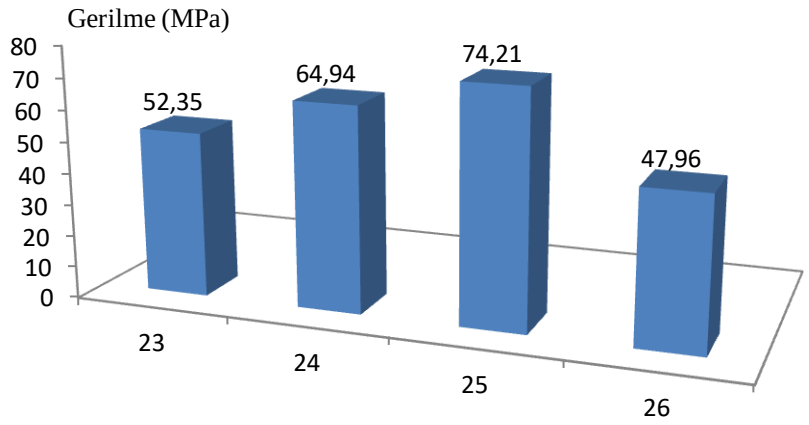
Çizelge 8.1 (Devamı) : Kompozit malzemelerin gerilme, modül ve % uzama verilerinin maksimum, minimum ve standart sapma değerleri.

No	DGE (%)	Gliserin (%)	Benzil alkol (%)	Silika (%)	CNT (%)	GERİLME (Mpa)				MODÜL (MPa)				% UZAMA			
						Max.	Min.	Ort.	s.s.	Max.	Min.	Ort.	s.s.	Max.	Min.	Ort.	s.s.
37	-	-	10	2	0,1	64,25	57,71	60,33	3,46	2877,43	2252,71	2876,68	44,70	4,43	3,14	4,44	1,11
38	-	-	10	2	1	92,39	66,36	75,15	14,90	2921,46	2832,07	2376,80	114,18	5,63	3,44	3,89	0,67
39	10	2	-	2	0,1	67,94	63,87	65,94	2,04	2238,24	1965,08	2098,02	136,73	4,94	4,67	4,80	0,14
40	10	2	-	2	1	80,84	72,47	75,73	4,48	2781,77	2357,05	2401,48	239,48	5,04	4,27	5,46	0,81
41	10	-	10	2	0,1	69,06	54,05	60,21	7,86	2231,33	1923,24	1984,04	154,05	4,94	4,75	4,50	0,60
42	10	-	10	2	1	48,78	47,92	48,78	6,56	2260,17	2129,15	2081,72	92,65	3,79	2,39	2,94	0,75

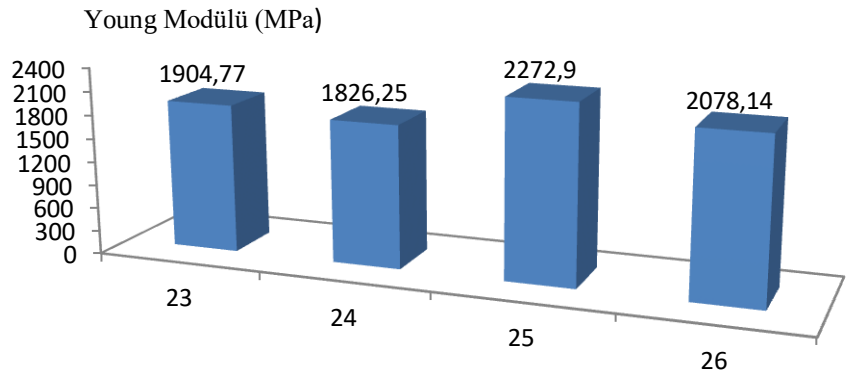
Katkı maddesi olarak %10 DGE eklenmesi ile kompozitin ortalama gerilme değeri 54,09 MPa olarak ölçüldü. DGE'de epoksit gruplarının saf epoksi reçinete göre daha az bulunmasından ve bu epoksit gruplarınında çapraz bağlanmaya girmesi sebebi ile gerilme değerindeki azalma yaklaşık 5 MPa gibi küçük bir değerdir (Bakar ve diğ., 2010). Buna bağlı olarak DGE'nin % miktarı arttıkça gerilme değerinde düşüş miktarı artmıştır. Buna ek olarak DGE miktarı arttıkça ortalama uzama değeride azalmıştır. DGE katkı maddesinin kullanımında en iyi sonuç 2 numaralı numune olan %10 DGE eklenmesinde gözlenmiştir.

Benzil alkolün katkı maddesi olarak kullanımında en iyi sonuç %10'luk ilavesinde alınmıştır. 8 numaralı numunede ortalama gerilme değeri 50,19 MPa olarak hesaplanmıştır. İlave edilen benzil alkolün miktarı arttıkça ortalama gerilme değerinde azalma olmuştur. Buna karşılık olarak modül değeri de azalmıştır (Riemenschneider ve Bolt, 2005).

Yüzey aktif madde ile kaplanmış karbon nanotüplerin dolgu malzemesi olarak %0,05, %0,1, %1 ve %2 oranlarında kullanıldığı sırasıyla 23, 24, 25 ve 26 numaralı numunelerin gerilme değerleri karşılaştırıldığında en iyi sonucun literatür ile karşılaştırıldığında epoksi matrise CNT'nin iyi yüklenebilmiş olması sebebi ile en yüksek gerilme değeri %1 oranında MWCNT kullanılmasında elde edilmiştir (Ma ve diğ, 2010). Şekil 8.4'de görüldüğü gibi max. MWCNT'nin kullanım miktarı %1 olarak belirlenmiştir. MWCNT'nin %2 oranında kullanılması gerilme değerini ve modül değerini düşürmüştür. Bunun nedeni MWCNT' lerin matrise aşırı miktarda yüklenmesi ve çapraz bağların kompozite uygulanan kuvvet karşısında yükü dağıtamamasıdır (Rafique ve diğ., 2016).

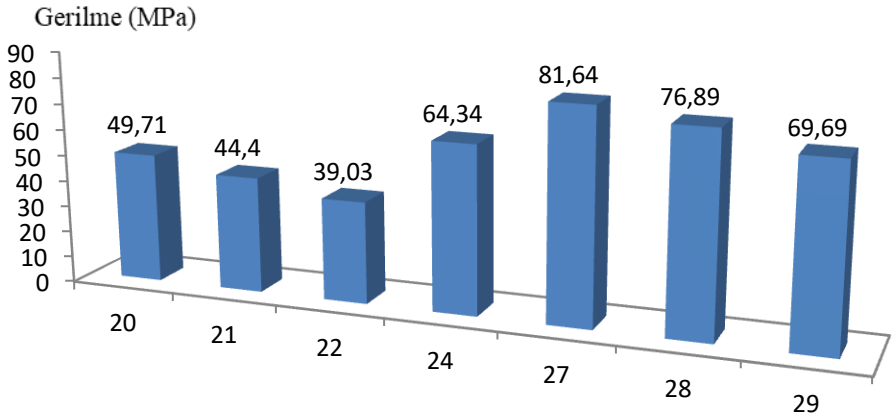


Şekil 8.4 : 23, 24, 25 ve 26 numaralı numunelerin gerilme (MPa) değerleri.

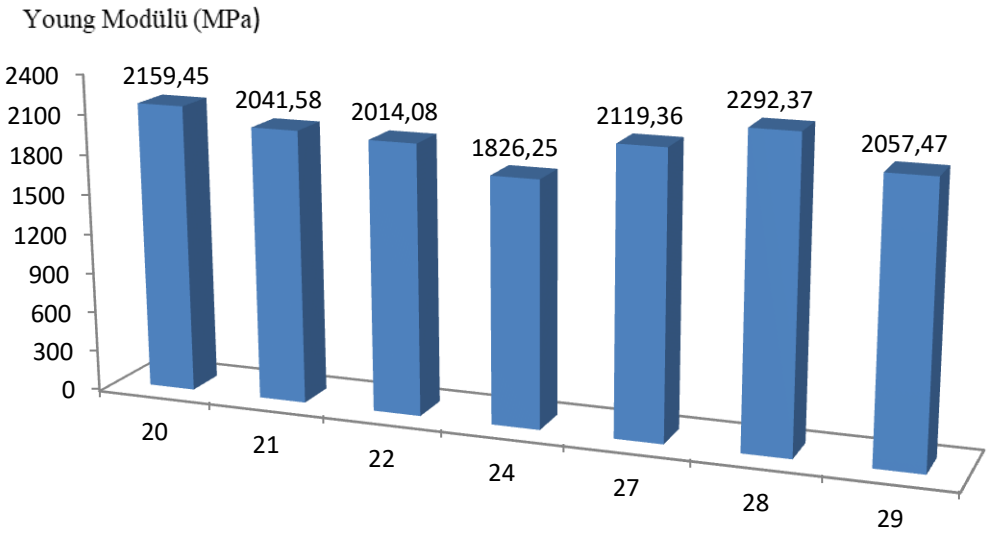


Şekil 8.5 : 23, 24, 25 ve 26 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri.

Katkı maddesi olarak sadece fume silikanın kullanıldığı 20, 21, 22 numaralı kompozit malzemelerde gerilme değeri 1 numaralı numuneye göre bir miktar düşüş göstermesine rağmen numunelerin modül değeri artmıştır (Battistella ve diğ, 2008). % 0,1 YAM/MWCNT' nin dolgu maddesi olarak kullanıldığı 24 numaralı numunenin gerilme değeri 64,34 MPa, modül değeri ise 1826 MPa'dır. Katkı maddesi olarak fume silikanın ve YAM/MWCNT lerin beraber kullanıldığı nanokompozit malzemelerde ise Şekil 8.6' da görüldüğü gibi en iyi gerilme değeri 27 numaralı numune olan %2 fume silika ve %0,1 YAM/MWCNT kullanımında 81,64 MPa olarak elde edilmiştir. 20, 21, 22, 24, 27, 28, 29 numaraları numunelerin modül değerleri karşılaştırıldığında Şekil 8.7' de görüldüğü üzere en yüksek modül değeri 28 numaralı numunede elde edilmiştir.

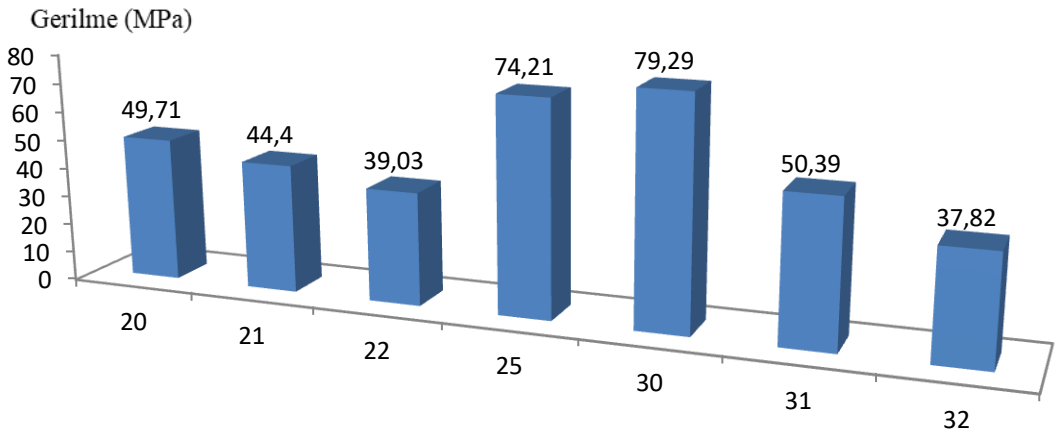


Şekil 8.6 : 20,21, 22, 24, 27,28 ve 29 numaralı numunelerin Gerilme (MPa) değerleri.

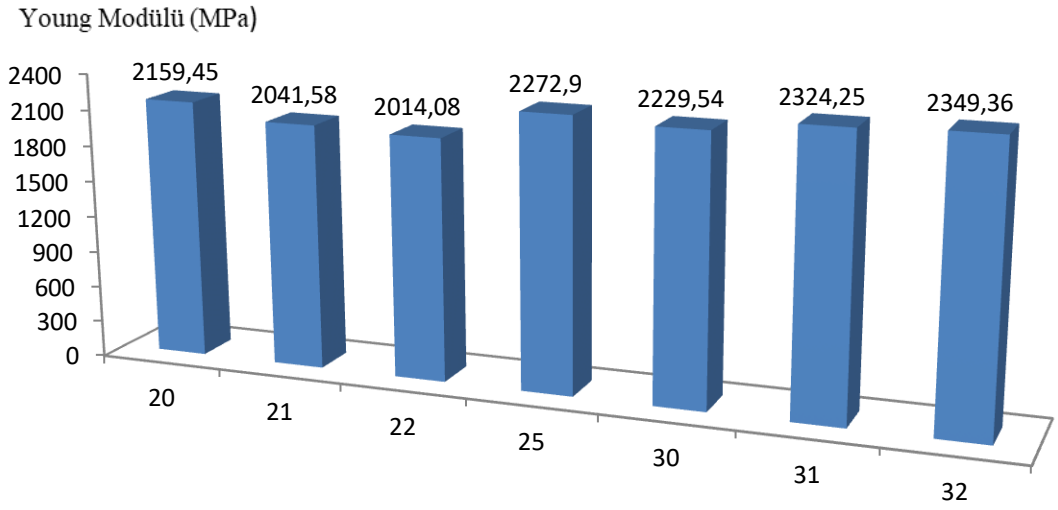


Şekil 8.7 : 20,21, 22, 24, 27,28 ve 29 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri.

%1 YAM/MWCNT'nin katkı maddesi olarak kullanıldığı numunenin gerilme değeri 74,21 MPa olarak hesaplanmıştır. Buna karşılık katkı maddesi olarak %2 fume silikanın kullanıldığı 20 numaralı numunenin gerilme değeri 49,71 MPa'dır. %1 YAM/MWCNT ve %2 fume silikanın beraber kullanımı gerilme değerinde artışa sebep olurken modül değerine olan etkisi göz ardı edilebilecek kadar küçük olduğu Şekil 8.8 ve Şekil 8.9' da görülmüştür.

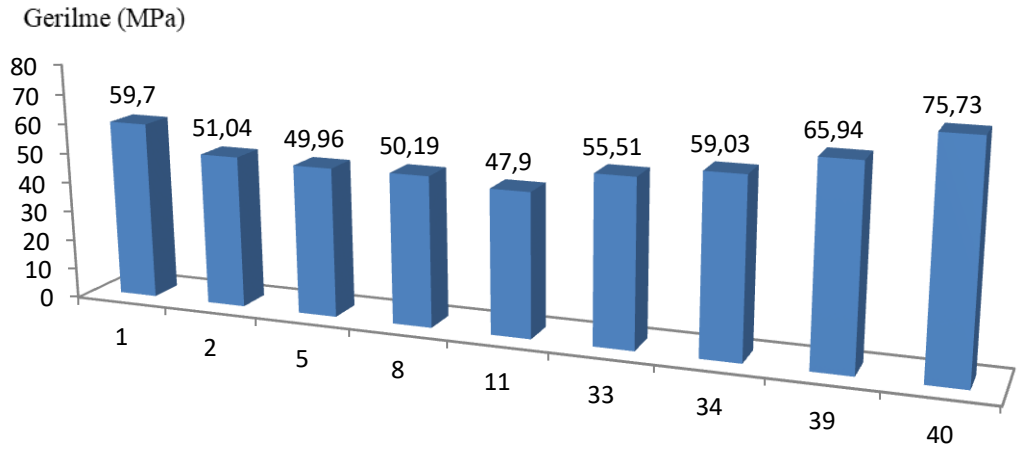


Şekil 8.8 : 20,21, 22, 25, 30, 31 ve 32 numaralı numunelerin Gerilme (MPa) değerleri.

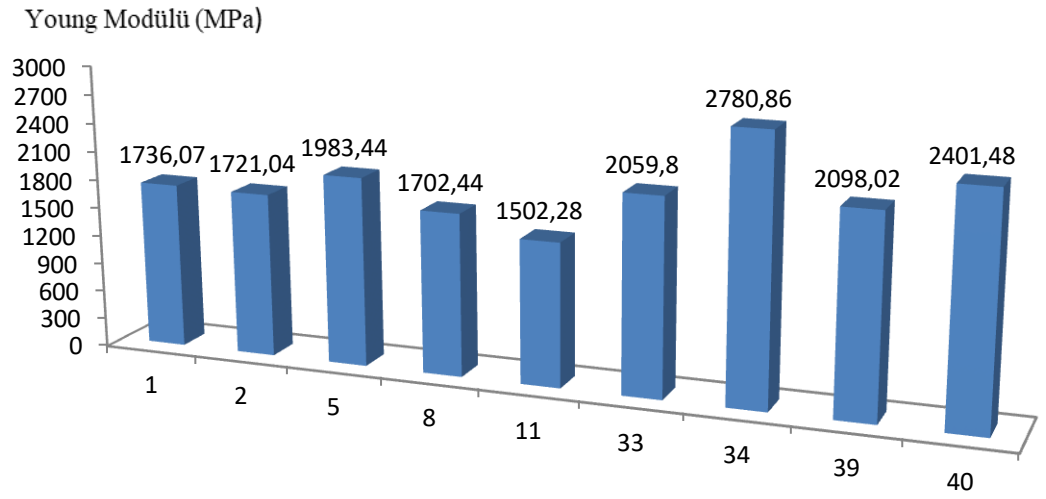


Şekil 8.9 : 20,21, 22, 25, 30, 31 ve 32 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri.

Saf epoksi reçineden hazırlanan kompozit malzeme ile katkı maddesi olarak %10 DGE, %2 gliserin ve benzil alkolün kullanıldığı kompozit malzemeler karşılaştırıldığında ise Şekil 8.10 ve Şekil 8.11' deki veriler elde edilmiştir. En yüksek gerilme değerleri DGE ile beraber gliserin, fume silika ve YAM/MWCNT' nin kullanılmasıyla 39 ve 40 numaralı numunelerde elde edilmiştir. Modül değeri ise 33, 34, 39 ve 40 numaralı numunelerde dikkate değer şekilde iyileştiği görülmüştür.

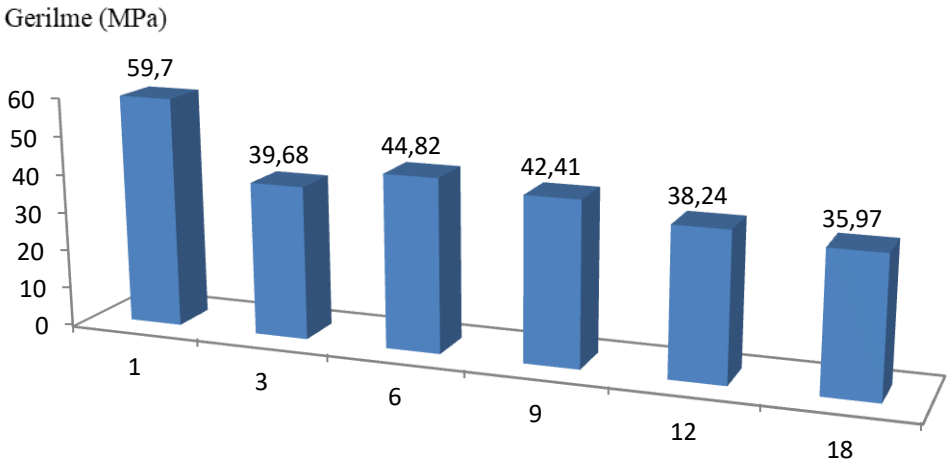


Şekil 8.10 : 1, 2, 5, 8, 11, 33, 34, 39, 40 numaralı numunelerin Gerilme (MPa) değerleri.

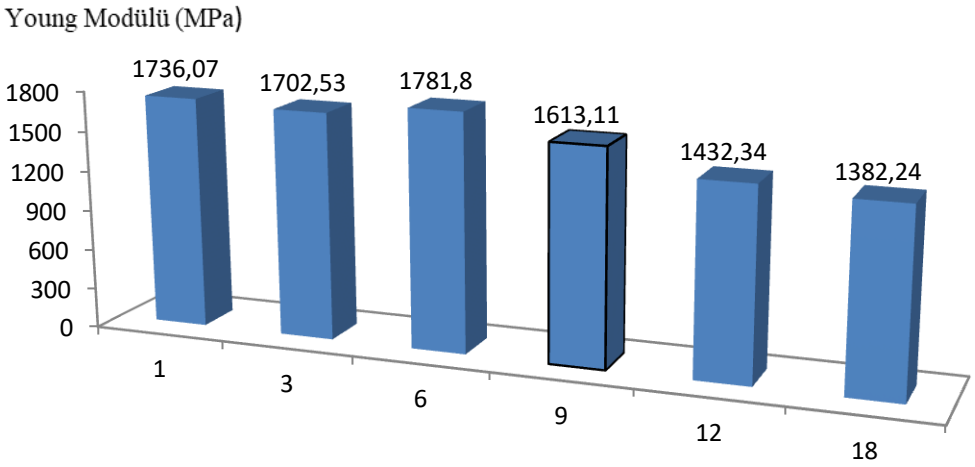


Şekil 8.11 : 1, 2, 5, 8, 11, 33, 34, 39, 40 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri.

Katkı maddelerinin kullanım yüzdeleri arttıkça kompozit malzemelerin gerilme değerleri 1 numaralı numunenin gerilme değeri ile karşılaştırıldığında azaldığı görülmüştür (Şekil 8.12). %5 oranında gliserinin kullanıldığı 6 numaralı numunenin gerilme değeri azalırken modül değeri 1 numaralı numuneye göre artış göstermiştir (Şekil 8.13).

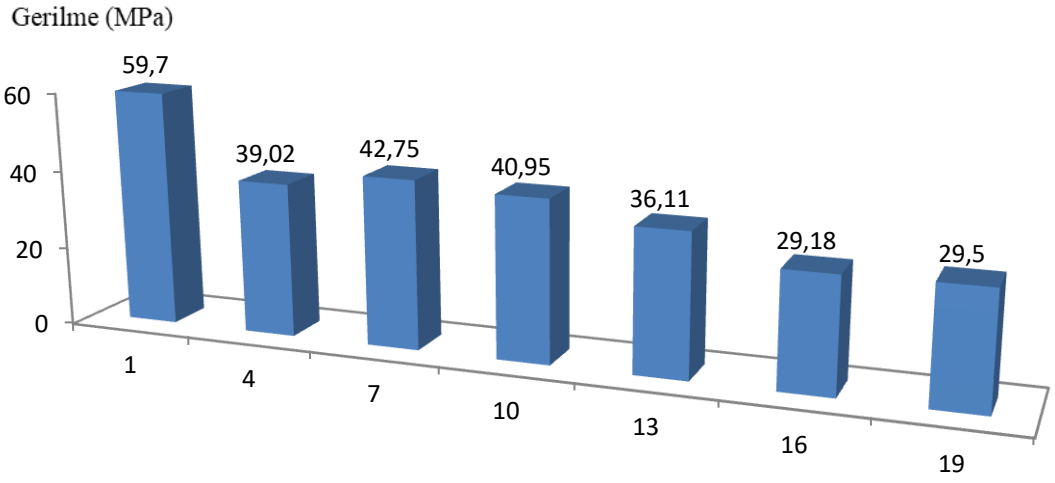


Şekil 8.12 : 1, 3, 6, 9, 12 ve 18 numaralı numunelerin Gerilme (MPa) değerleri.

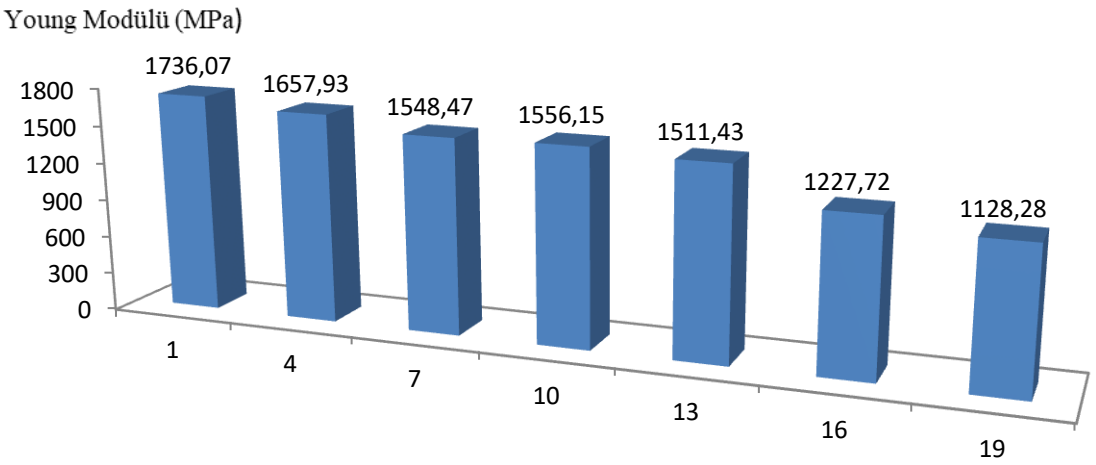


Şekil 8.13 : 1, 3, 6, 9, 12 ve 18 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri.

Saf epoksi reçinesinden elde edilen termoset kompozit malzeme olan 1 numaralı numune ile 4, 7, 10, 13, 16 ve 19 numaralı; katkı içeren kompozit malzemelerin gerilme değerleri karşılaştırıldığında katkı maddesi olarak %10 gliserin kullanılan 7 numaralı numune ve %20 benzil alkol kullanılan 10 numaralı numunenin gerilme değeri 4, 13, 16 ve 19 numaralı numuneye göre daha az düşüş göstermiştir (Şekil 8.14). 16 ve 19 numaralı numunelerin modül değerlerinde ise belirgin şekilde azalma meydana gelmiştir (Şekil 8.15).

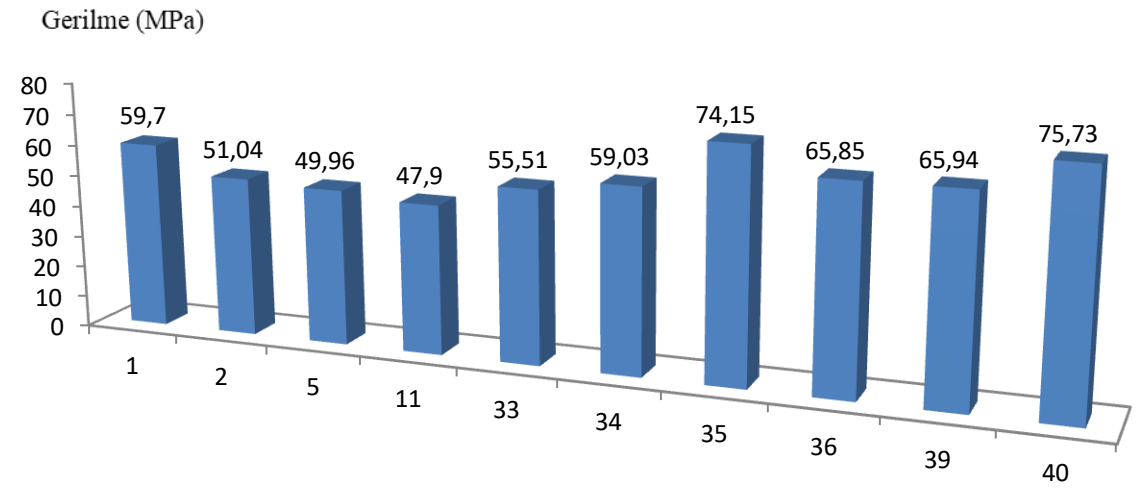


Şekil 8.14 : 1, 4, 7, 10, 13, 16 ve 19 numaralı numunelerin Gerilme (MPa) değerleri.

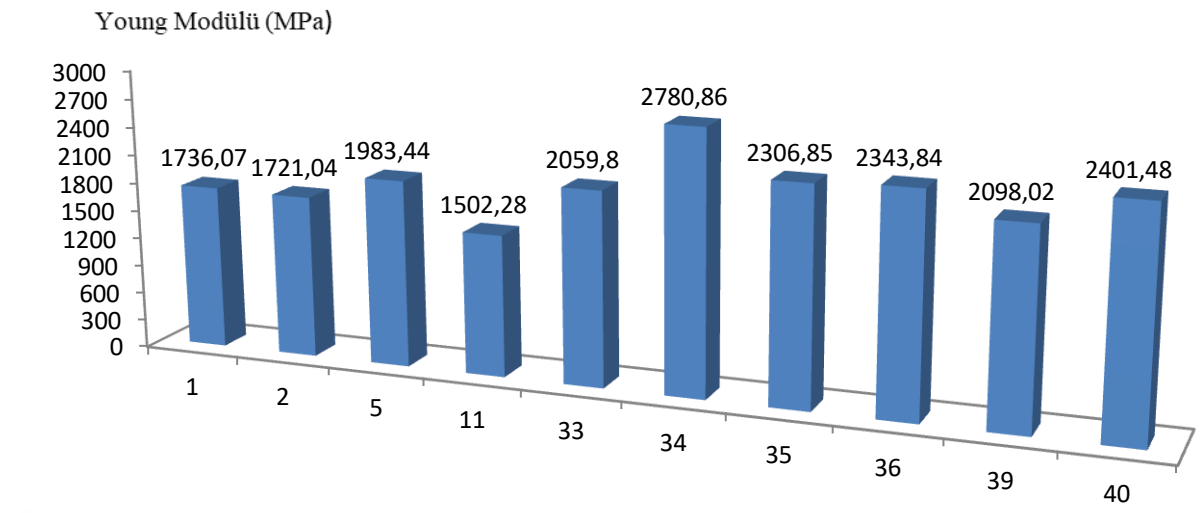


Şekil 8.15 : 1, 4, 7, 10, 13, 16 ve 19 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri.

Katkı maddesi olarak DGE, gliserin ve benzil alkolün tek başına kullanılması ile elde edilen kompozit malzemelerin gerilme değerleri saf epoksi reçinesinden elde edilen kompozit mazlemenin gerilme değerine göre düşüş göstermiştir. Fakat bu katkı maddelerinin yanında fume silika ve YAM/MWCNT kullanımı kompozit malzemelerin gerilme değerlerinde belirgin şekilde iyileşmeye sebep olmuştur (Şekil 8.16). Gerilme değerlerindeki bu iyileşmeye benzer olarak kompozit malzemelerde kullanılan CNT, silika ve gliserin miktarı ile doğru orantılı olarak modül değerlerinde de artış meydana gelmiştir (Şekil 8.17).

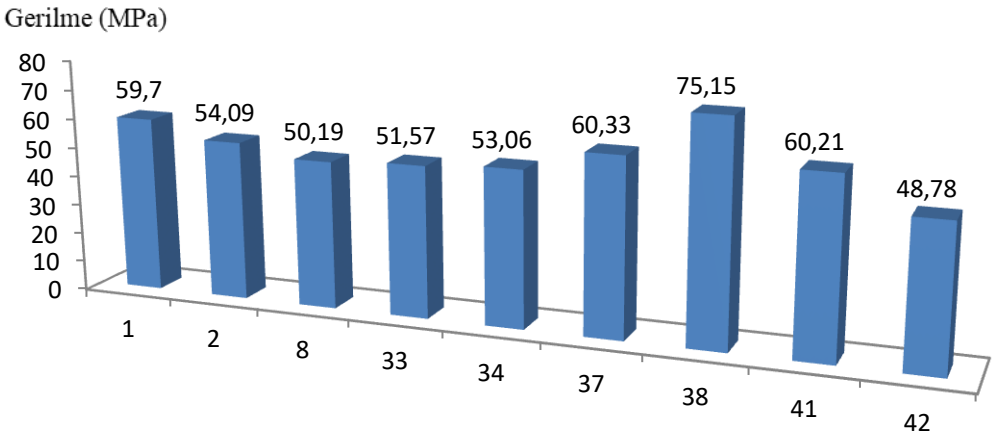


Şekil 8.16 : 1, 2, 5, 11, 33, 34, 35, 36, 39 ve 40 numaralı numunelerin gerilme (MPa) değerleri.

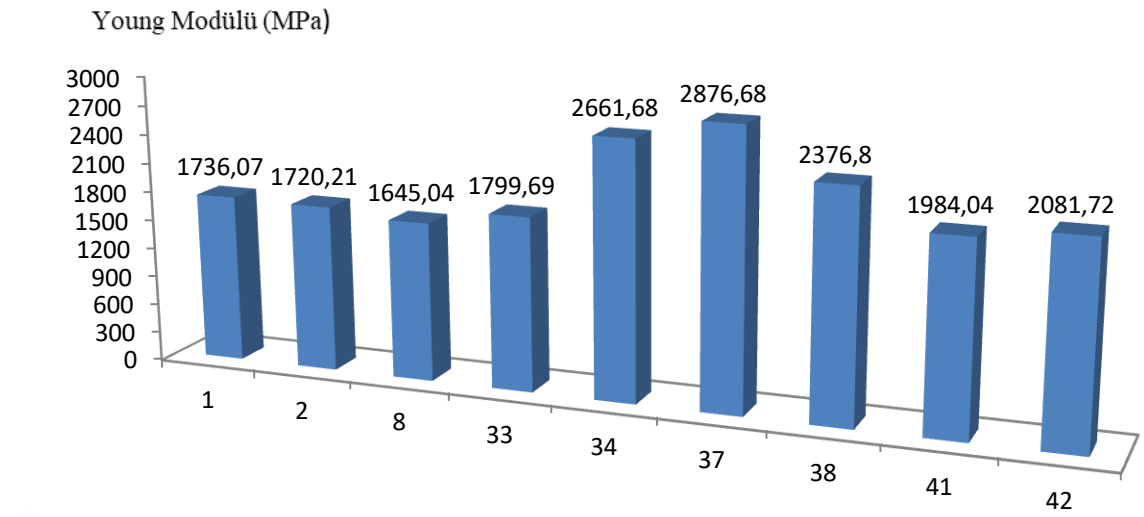


Şekil 8.17 : 1, 2, 5, 11, 33, 34, 35, 36, 39 ve 40 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri.

Şekil 8.18 ve Şekil 8.19' da gösterilen verilere göre benzil alkol ve DGE'nin tek başına katkı maddesi olarak kullanımı kompozit malzemeye ait gerilme ve modül değerlerinde azalmasına sebep olmuştur. YAM/MWCNT ve fume silikanın DGE ve benzil alkolün yanında katkı maddesi olarak kullanımı kompozit malzemenin gerilme ve modül değerlerini iyileştirmiştir.



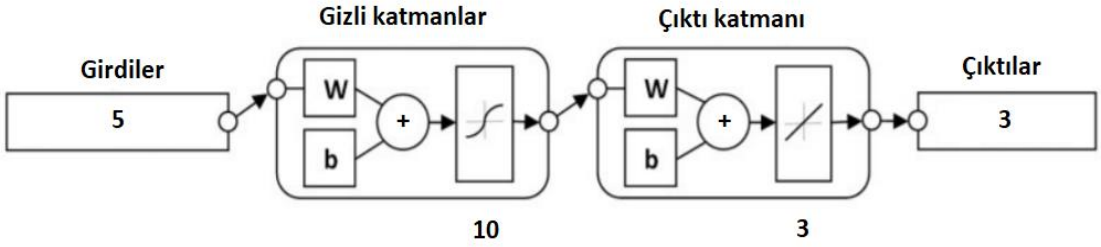
Şekil 8.18 : 1, 2, 8, 33, 34, 37, 38, 41 ve 42 numaralı numunelerin gerilme (MPa) değerleri.



Şekil 8.19 : 1, 2, 8, 33, 34, 37, 38, 41 ve 42 numaralı numunelerin Young Modül (MPa) değerleri

8.3 Yapay Sinir Ağlarıyla Deneysel Tasarım

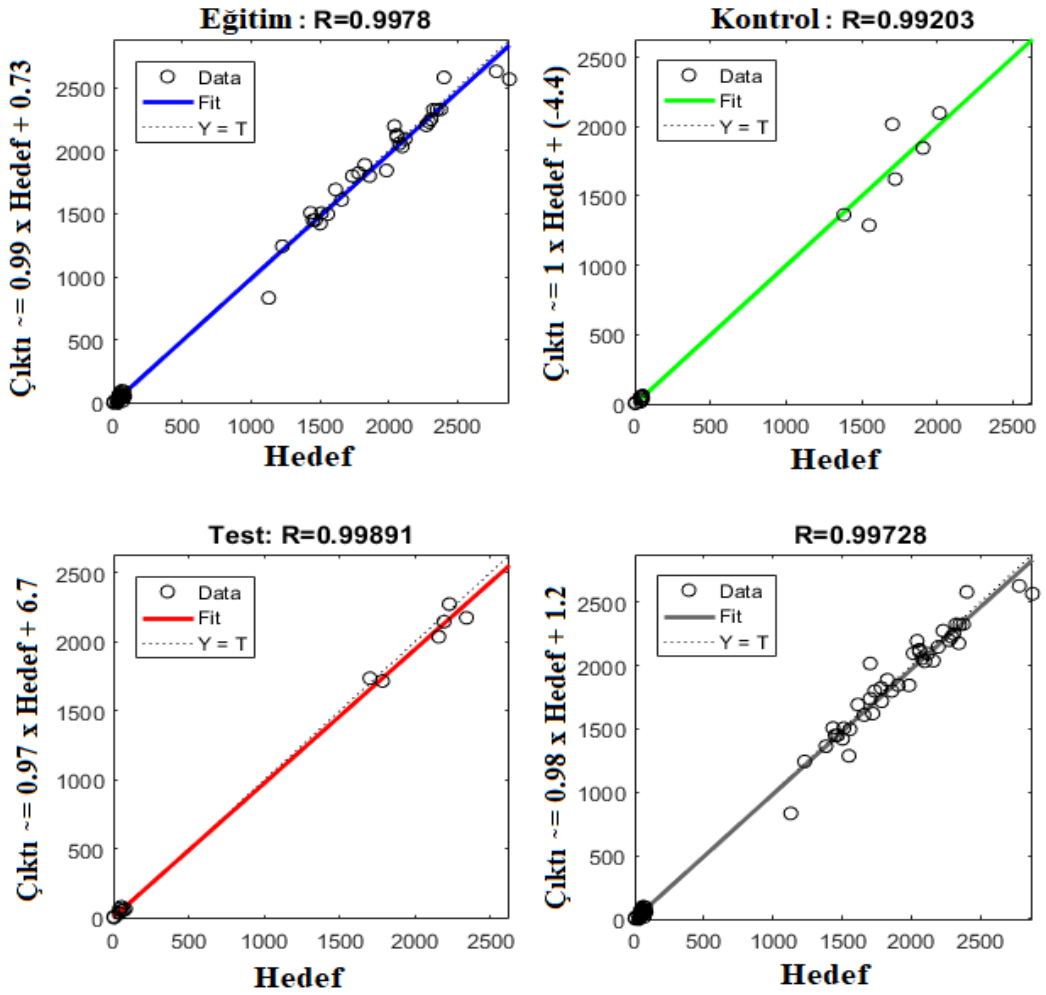
Yapay sinir ağlarına Şekil 8.20'de gösterildiği gibi 5 farklı değişken girdi olarak verilmiştir. Girdiler katkı maddesi olarak kullanılan DGE, gliserin, benzil alkol, fume silika ve YAM/MWCNT' dir. Gizli katmanlarda ise 10 adet nöron bulunmaktadır. Yapay sinir ağ modelinden 3 farklı çıktı elde edilmiştir.



Şekil 8.20 : Yapay sinir ağlarının şematik gösterimi.

Şekil 8.21' de eğitim, test, ve ikinci test olan kontrol için 'R' ile gösterilen Pearson katsayılarının değerleri verilmiştir. Y ekseni yapay sinir ağları tarafından tahmin edilen çıktı değerlerini, x ekseni ise beklenen gerçek değerler olan hedefleri gösterir.

Yapılan modellemede R değerinin 1' e yakın bulunması sonucu bu değerlerin yeterince iyi yakınsama gösterdiği tespit edilmiştir.

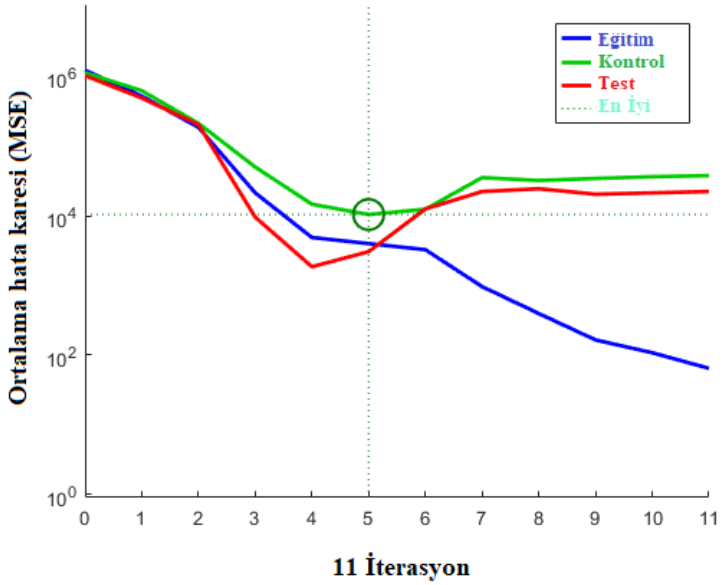


Şekil 8.21 : Değerlendirilen sinir ağlarının regrasyon grafikleri.

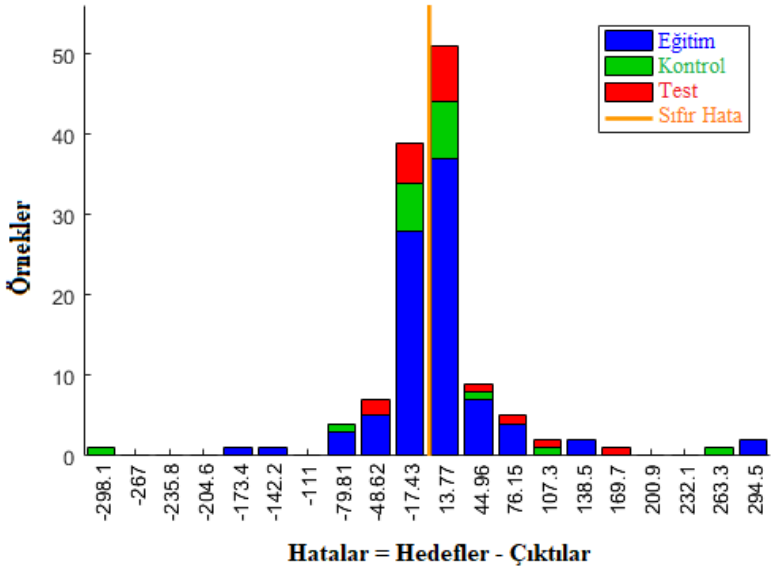
Şekil 8.22' de iterasyon sayısına karşılık gelen ortalama hata karesi olan MSE değerleri verilmiştir. Eğitim, test ve ikinci test olan kontrolün ortalama hata karesi değerinin yakınsamaya ulaşılmadan azaldığı gösterilmiştir. Kontrol ve testin ortalama hata karesi yakınsama üzerindeyken artışa devam ederken eğitimin ortalama hata karesi azalmaya devam etmiştir. Yakınsamadaki hata değeri ortalama hata karesinin hesaplanması için kullanılan kriterdir.

Test ve ikinci test olan doğrulama (kontrol) testinin ortalama hata karesi eğrisinin yakınsama noktasında artışları çok keskin değilse yapay sinir ağının performansı geçerli kabul edilir. 5. İterasyonda bulunan yakınsama noktasında test ve kontrolün ortalama hata karesindeki artışın keskin olmadığı görülmüştür.

Şekil 8.23' de eğitim, kontrol ve test adımlarının hata histogramı verilmiştir.



Şekil 8.22 : Eğitim prosedürüne devam edilmesi.

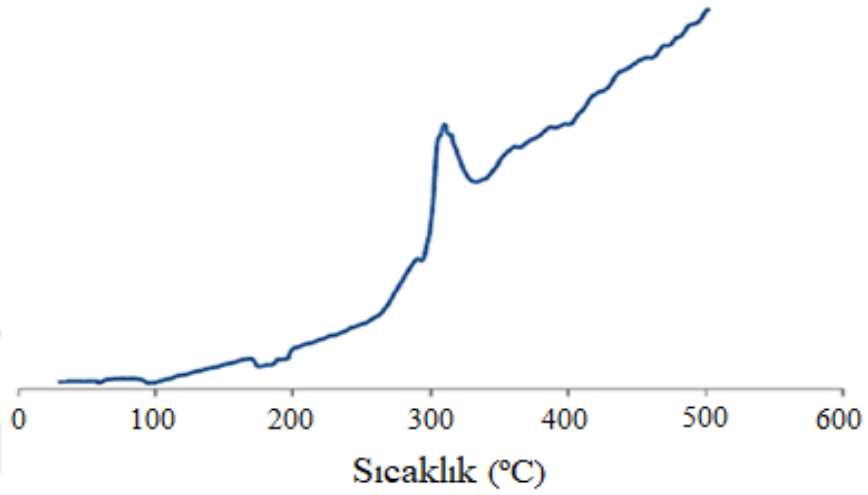


Şekil 8.23 : Hata histogramı.

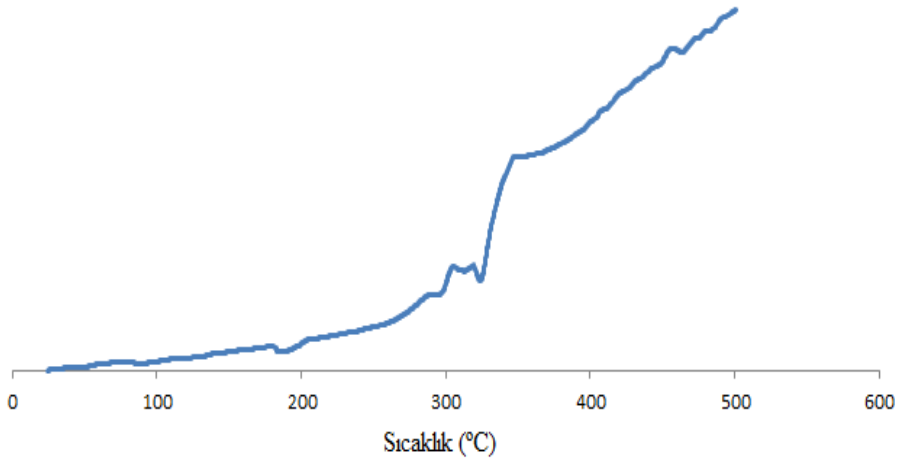
8.4 Termal Analiz

1 ve 27 numaralı kompozit malzemelerinin termal stabilitesi TGA analizi ile belirlenmiştir. Dakikada 2 °C sıcaklık artışı olacak şekilde 500 °C' ye kadar ölçümleri alınmıştır. Numunelerde köpürmeler meydana geldiği için daha yüksek sıcaklıklara çıkılamamıştır. DGEBA reçinesinin DETA ile kürlenerek hazırlandığı 1 numaralı kompozit malzemenin T_g(ºC) ve T_m(ºC) değeri Şekil 8.24' te verilen HDSC

termogramından 175,5 ºC ve 304 ºC olarak bulunmuştur. 81 MPa gerilme değerine sahip 2% fume silika ve 0,1% MWCNT/YAM kullanılarak hazırlanan 27 numaralı nanokompozit malzemenin T_g(ºC) ve T_m(ºC) değerleri Şekil 8.25' te verilen HDSC termogramından 192,22 ºC ve 333,27 ºC olarak bulunmuştur (Jin ve diğ., 2011).

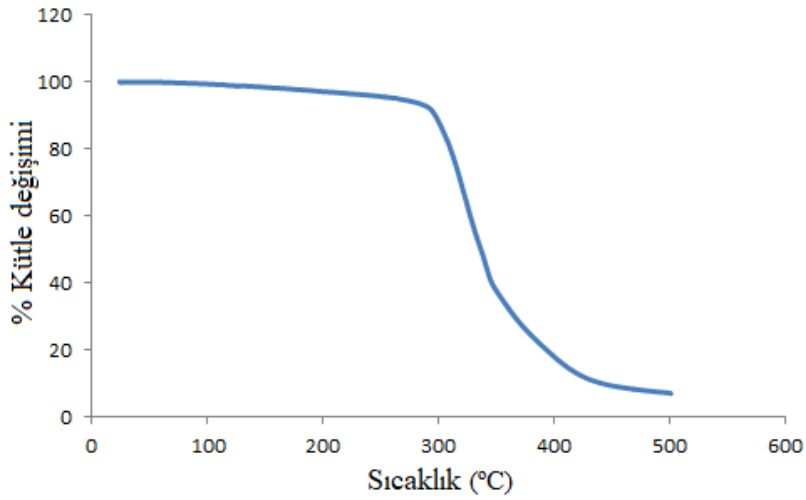


Şekil 8.24 : 1 numaralı numunenin HDSC termogramı.

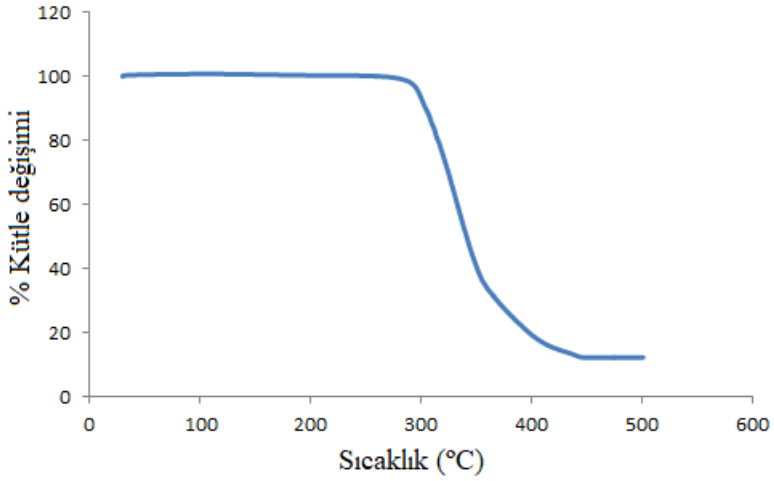


Şekil 8.25 : 27 numaralı numunenin HDSC termogramı.

Şekil 8.26 ve Şekil 8.27' de verilen 1 ve 27 numaralı numunelerin TGA termogramına göre 500 ºC de kütle kaybı % 92,99 ve % 88,05' tir. Elde ettiğimiz verilere göre katkı maddesi olarak fume silika ve YAM/MWCNT kullanımı kompozit malzemenin termal stabilitesini iyileştirildiği görülmüştür.



Şekil 8.26 : 1 numaralı numunenin TGA termogramı.



Şekil 8.27 : 27 numaralı numunenin TGA termogramı.

8.5 Kimyasal Test

Oda sıcaklığında yedi gün süre ile kompozit malzemelerin sekiz farklı çözelti içerisinde bırakılması sonucunda elde edilen gravimetrik olarak kimyasal test sonuçları Çizelge 8.2' de verilmiştir. Saf epoksi polimerinin DETA kür ajanı ile kürlenmesi ile elde edilen termoset malzemenin kimyasal testi sonucu ile farklı katkı maddelerinin ilave ile hazırlanan diğer kompozit malzemelerin sonuçları karşılaştırıldığında en iyi sonuçlar YAM/MWCNT ve fume silikanın katkı maddesi olarak kullanılması ile elde edilen kompozit malzemelerde görülmüştür. Bu iki katkı maddesinin kullanılması kompozit malzemenin kimyasallara karşı daha dayanıklı hale getirdiği gözlemlenmiştir. Bu iki kimyasal haricinde gliserinin kullanılması özellikle çözücülere karşı direnci arttırmıştır.

Çizelge 8.2 : Epoksi matrisli hazırlanan kompozit malzemelerin % bileşimleri ve bu numunelerin kimyasal test sonrası kütlece % değişimleri.

No	DGE (%)	Gliserin (%)	Benzil Alkol (%)	Silika (%)	CNT (%)	Su	HCl	HNO_3	AcOH	NaOH	Na_2CO_3	Toluen	Aseton
1	-	-	-	-	-	1,16	0,86	0,12	0,07	2,64	2,21	0,43	6,18
2	10	-	-	-	-	0,98	0,75	2,17	1,57	2,49	1,47	0,04	9,49
3	15	-	-	-	-	0,59	1,08	2,26	1,63	2,22	0,35	1,18	15,95
4	20	-	-	-	-	0,92	0,98	2,27	2,48	2,66	2,36	2,98	17,47
5	-	2	-	-	-	0,68	0,71	1,39	1,23	2,49	2,09	0,21	3,81
6	-	5	-	-	-	1,14	0,83	1,17	1,69	3,80	1,45	-	2,57
7	-	10	-	-	-	1,50	0,98	2,76	2,14	2,41	1,50	0,16	3,65
8	-	-	10	-	-	0,77	0,72	2,43	1,91	4,56	1,85	2,21	11,98
9	-	-	15	-	-	0,43	1,41	3,44	5,72	2,29	2,48	9,45	13,32
10	-	-	20	-	-	0,95	-	1,63	2,57	3,30	2,98	-0,07	14,45
11	10	2	-	-	-	0,39	1,07	4,03	3,51	1,73	1,07	2,56	9,37
12	15	2	-	-	-	0,27	0,78	1,85	1,84	1,36	1,82	-0,37	13,79
13	20	2	-	-	-	0,09	0,71	0,76	1,78	0,12	1,00	-0,79	13,52
14	10	10	-	-	-	0,19	-0,55	-	0,17	1,87	0,81	-1,97	0,79
15	15	10	-	-	-	0,94	0,91	1,55	1,30	2,58	4,01	-0,27	4,01
16	20	10	-	-	-	1,08	1,35	1,65	2,84	1,95	1,62	-0,44	10,01
17	10	-	15	-	-	0,91	1,52	2,41	3,08	2,13	2,43	-0,51	9,18

Çizelge 8.2 (Devamı) : Epoksi matrisli hazırlanan kompozit malzemelerin % bileşimleri ve bu numunelerin kimyasal test sonrası kütlece % değişimleri.

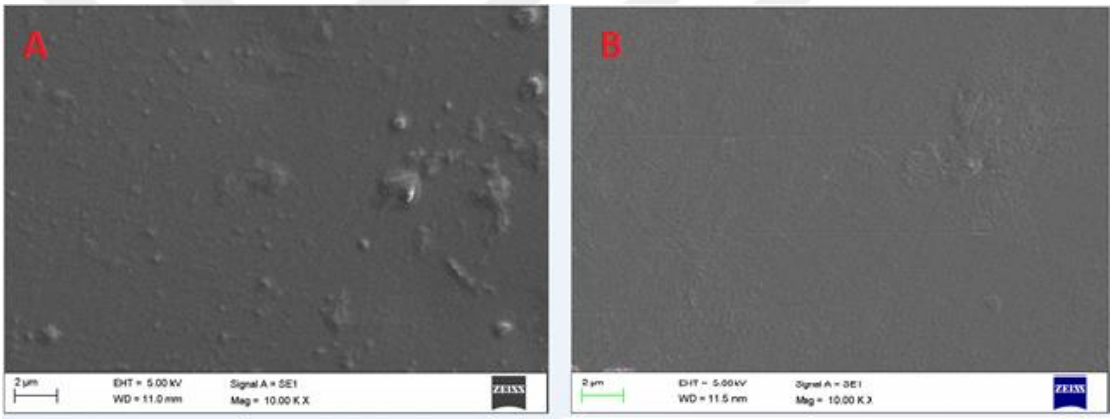
No	DGE (%)	Gliserin (%)	Benzil Alkol (%)	Silika (%)	CNT (%)	Su	HCl	HNO_3	AcOH	NaOH	Na_2CO_3	Toluen	Aseton
18	15	-	15	-	-	1,28	0,85	2,05	3,43	1,46	1,34	0,98	9,61
19	20	-	15	-	-	0,20	0,55	1,10	2,71	0,84	1,15	-0,50	6,65
20	-	-	-	2	-	0,36	-	0,86	0,34	1,19	3,29	-	3,50
21	-	-	-	5	-	-	2,21	-0,77	-	-	1,25	-	-1,64
22	-	-	-	10	-	0,28	0,67	0,42	1,02	-0,84	0,74	-0,86	-0,36
23	-	-	-	-	0,05	0,44	0,59	1,20	1,16	1,84	1,90	0,95	0,98
24	-	-	-	-	0,1	0,35	0,56	1,26	0,85	1,67	2,61	-	0,65
25	-	-	-	-	1	0,32	0,45	1,25	1,04	2,07	1,77	0,73	1,48
26	-	-	-	-	2	0,69	-	1,41	0,77	2,25	2,30	1,23	0,28
27	-	-	-	2	0,1	0,30	0,40	0,92	0,93	1,98	1,29	0,45	0,61
28	-	-	-	5	0,1	-	0,42	-	-	0,52	1,26	-	-
29	-	-	-	10	0,1	0,21	0,32	0,83	0,78	-	1,11	-	-
30	-	-	-	2	1	0,12	-	0,87	0,39	1,01	1,03	-	1,99
31	-	-	-	5	1	-	0,54	0,10	-	0,19	1,22	-	-0,06
32	-	-	-	10	1	-	0,09	0,39	1,02	0,16	0,77	-	-
33	10	-	-	2	0,1	0,21	0,12	0,73	0,94	1,01	1,57	-	3,36
34	10	-	-	2	1	0,33	-	0,72	1,02	1,23	0,81	0,09	4,39
35	-	2	-	2	0,1	0,18	0,35	0,78	0,45	2,00	1,77	0,19	1,00

Çizelge 8.2 (Devamı) : Epoksi matrisli hazırlanan kompozit malzemelerin % bileşimleri ve bu numunelerin kimyasal test sonrası kütlece % değişimleri.

No	DGE (%)	Gliserin (%)	Benzil Alkol (%)	Silika (%)	CNT (%)	Su	HCl	HNO_3	AcOH	NaOH	Na_2CO_3	Toluen	Aseton
36	-	2	-	2	1	0,19	-	0,95	0,53	1,11	1,17	-	1,98
37	-	-	10	2	0,1	0,21	0,55	0,75	-	1,03	0,87	-	-
38	-	-	10	2	1	0,13	0,03	0,45	0,49	-	1,00	-	1,07
39	10	2	-	2	0,1	0,22	0,91	2,58	1,97	1,76	1,09	1,99	2,79
40	10	2	-	2	1	-	-	2,43	0,94	1,12	0,87	0,98	1,76
41	10	-	10	2	0,1	0,33	0,75	1,12	0,76	1,87	1,12	1,12	3,98
42	10	-	10	2	1	0,14	0,52	0,98	1,14	1,02	1,04	1,09	4,55

8.6 SEM Analizi

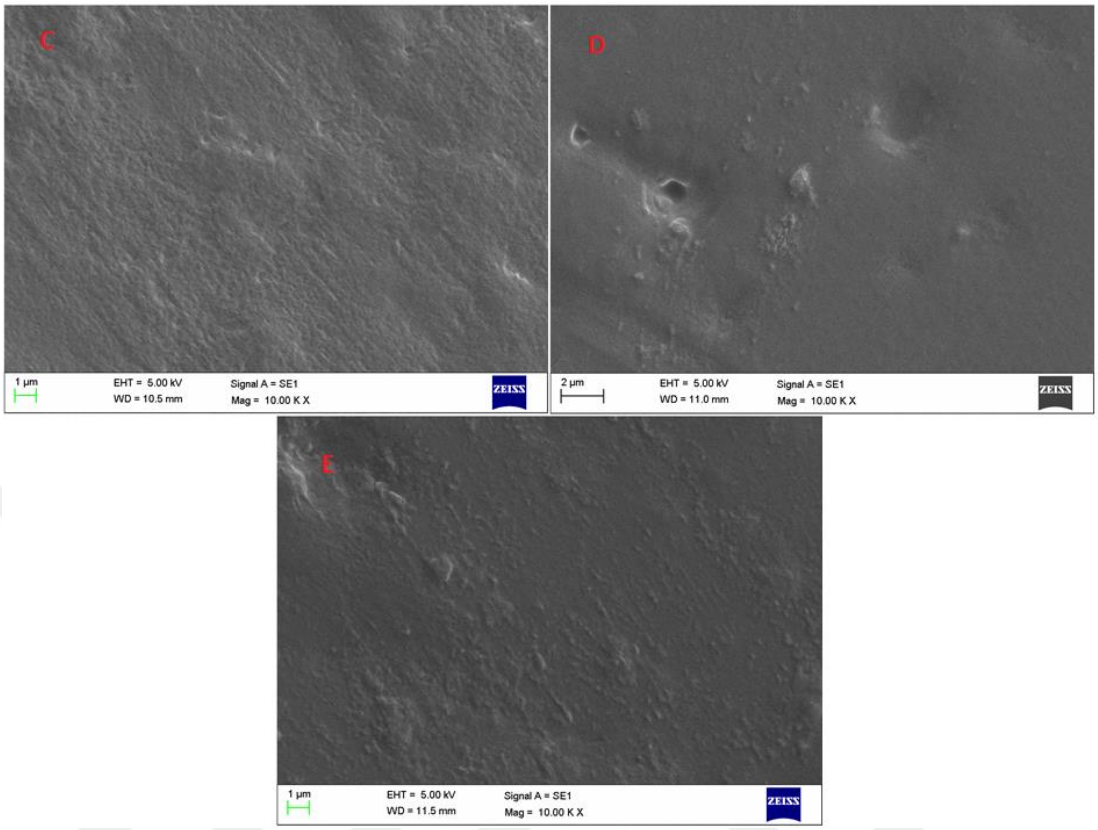
Kompozit malzemeler görüntülemenin daha iyi olabilmesi için Au ile kaplanarak analize hazırlanmıştır. Kompozit malzemelere 10.00 K büyütme uygulanarak 1 µm ve 2 µm' lik alanda SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Triton X-405 yüzey aktif maddesi ile kaplı olmayan MWCNT' lerin katkı maddesi olarak kullanıldığı kompozit malzemede MWCNT' lerin epoksi matris içerisinde iyi dağılmadığı Şekil 28' de SEM görüntüsü ile görülmüştür (Soliman ve diğ, 2012). Triton X-405 ile kaplanmamış MWCNT' lü kompozit malzemenin SEM görüntüsü ile Triton X-405 ile kaplanmış MWMWCNT' lü kompozit malzemenin SEM görüntüsünü karşılaştırdığımızda MWCNT' lerin kompozit malzeme içerisinde etkin bir şekilde dağıtılabildiği görünmüştür (Geng ve diğ., 2008).



Şekil 8.28 : (A) MWCNT-epoksi nanokompozit malzemenin, (B) YAM/MWCNT-epoksi nanokompozit malzemenin SEM görüntüsü.

Çekme testi verilerine göre en iyi sonuç veren 27 numaralı numunenin SEM görüntüsü Şekil 8.29'da verilmiştir. Kompozit malzemeye katkı maddesi olarak YAM/MWCNT ile beraber fume silikanın eklenmesi YAM/MWCNT' lerin matris içerisinde ki dağılımını olumsuz etkilememiştir (Guo ve diğ., 2015). Çekme testi verilerine göre saf epoksiye göre daha iyi sonuç veren 10% DGE, 2% gliserin, 2% fume silika ve 1% YAM/MWCNT'ün katkı maddesi olarak kullanıldığı 40 numaralı nanokompozit malzemenin SEM görüntüsünde ise bir miktar aglemerasyonun meydana geldiğini göstermiştir. 38 numaralı numune olan 10% benzil alkol, 2% fume silika ve 1% YAM/MWCNT takviyeli nanokompozit malzemenin SEM görüntüsü Şekil 8.29'da verilmiştir. Fume silika ve MWCNT'ün yanısıra benzil

alkolün katkı maddesi olarak kullanılması matris içerisinde katkı maddelerinin dağılmasına negatif yönde etkilememiştir.



Şekil 8.29 : (C) 27, (D) 38, ve (E) 40 numaralı nanokompozit malzemelerin SEM görüntüleri.

9. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Tez çalışması kapsamında DGEBA epoksi reçinesi sentezlenmiş ve sentezlenen epoksi reçinenin karakterizasyonu FTIR ve ^{1}H-NMR analizi ile yapılmıştır.

Sentezlenen DGEBA epoksi reçinesinin IR spektrumundaki 3066 cm^{-1} deki band Ar-H bağını ve 3081 cm^{-1} deki zayıf gerilme bandı epoksit grubundaki karbona bağlı hidrojenin varlığını göstermiştir. 829 cm^{-1} ve 917 cm^{-1} deki bandlar ise epoksit grubunun varlığını doğrulamıştır. 1509 cm^{-1} de görünen çoklu gerilme bandları ise aromatik yapıdaki C-C ve C=C bağlarını, 1184 cm^{-1} ve 1244 cm^{-1} deki şiddetli iki band yapıdaki Ar-O varlığını göstermiştir.

Sentezlenen DGEBA reçinesinin ^{1}H-NMR spektrunumundan yararlanılarak EEW değeri 206 olarak bulunmuştur.

Epoksi reçinesinin matris malzemesi olarak kullanıldığı 42 farklı çeşit kompozit malzeme hazırlanmıştır. Takviye malzemesi olarak DGE, gliserin, benzil alkol, MWCNT ve fume silika kullanılmıştır.

MWCNT'lerin epoksi matris içerisinde iyi dağılmama sorununu MWCNT'lerin yüzey aktif madde ile kaplanması ile ortadan kalkmıştır. Triton X-405 yüzey aktif maddesi ile MWCNT'lerin kaplanması sonucu aglemerasyonun engellendiği SEM analizi ile tespit edilmiştir.

Hazırlanan kompozit malzemelere çekme testi ve kimyasal test uygulanmıştır. Saf epoksi reçinesinin DETA ile kürlenerek hazırlanan kompozit malzeme ile kıyaslandığında en yüksek çekme mukavemeti değerine sahip olan numunenin Triton X-405 iyonik olmayan yüzey aktif madde ile kaplı MWCNT ve fume silika takviyeli nanokompozit malzemede elde edildiği görülmüştür.

Gravimetrik olarak yapılan kimyasal test sonuçlarına göre yine MWCNT ve fume silikanın takviye edici malzeme olarak kullanılması ile kimyasal direnç arttırılmıştır.

Sentezlenen DGEBA reçinesinin DETA ile kürlenerek hazırlandığı 1 numaralı kompozit malzemenin T_g(ºC) ve T_m(ºC) değeri 175,5 ºC ve 304 ºC olarak

bulunmuştur. 81 MPa gerilme değerine sahip 2% fume silika ve 0,1% MWCNT/YAM kullanılarak hazırlanan 27 numaralı nanokompozit malzemenin T_g(ºC) ve T_m(ºC) değerleri 192,22 ºC ve 333,27 ºC olarak bulunmuştur. Elde edilen veriler karşılaştırıldığında camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı ve bozunma sıcaklığının takviye edici malzemeler ile iyileştirildiği görülmüştür.

Bu çalışmada termal ve kimyasal dayanımlı, iyi dispersiyona sahip ve çekme mukavemeti yüksek nanokompozit malzemeler elde edilmiştir. Daha sonraki çalışmalarda istenilen özelliklere sahip kompozit malzemeler, kullanım miktarları değiştirilerek farklı katkı maddeleri ile katyonik ve anyonik yüzey aktif maddeler kullanılarak elde edilebilecektir.

KAYNAKLAR

Adamska, M., & Narkiewicz, U. (2017). Fluorination of Carbon Nanotubes − A Review. *Journal of Fluorine Chemistry*, 200(6), 179–189. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.06.018.

Ashcroft, W. R. (1993). Curing agents for epoxy resins. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, 37–71. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2932-9_2.

Aslan, S. (2012). *Trimethoprimin anyonik yüzey aktif maddelerle etkileşiminin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Babayevsky, P. G., Gillham, J. K., & Program, P. M. (1973). Epoxy Thermosetting Systems : Dynamic Mechanical Analysis of the Reactions of Aromatic Diamines with the Diglycidyl Ether of Bisphenol A. *Journal of Applied Polymer Science*, 17, 2067–2088. https://doi.org/10.1002/app.1973.070170709.

Bakar, M., Szymanska, J., Rudecka, J., & Fitas, J. (2010). Effect of reactive diluents and kaolin on the mechanical properties of epoxy resin. *Journal of Polymers and Polymer Composites*, 18(9), 503–510. https://doi.org/10.1177/096739111001800905.

Banerjee, S., Hemraj-Benny, T., & Wong, S. S. (2005). Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Advanced Materials*, 17(1), 17–29. https://doi.org/10.1002/adma.200401340.

Battistella, M., Cascione, M., Fiedler, B., Wichmann, M. H. G., Quaresimin, M., & Schulte, K. (2008). Fracture behaviour of fumed silica/epoxy nanocomposites. Composites Part A: *Applied Science and Manufacturing*, 39(12), 1851–1858. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.09.010.

Celep, Ş. (2007). *Nanoteknoloji ve tekstilde uygulama alanları* (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Chen, C., Li, B., Kanari, M., & Lu, D. (201 C.E.). Epoxy Adhesives. *Journal of The Royal Society of Chemistry*, 3. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.014.

Chen, T., & Cheung, R. (2016). Mechanical properties of graphene. In *Graphene Science Handbook: Mechanical and Chemical Properties* (pp. 3–15). CRC Press.

Chiang, T. H., Liu, C. Y., & Lin, Y. C. (2015). The effect of an anhydride curing agent, an accelerant, and non-ionic surfactants on the electrical resistivity of graphene/epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(20), 1–10. https://doi.org/10.1002/app.41975.

Choudhary, N., Hwang, S., & Choi, W. (2014). Handbook of Nanomaterials Properties. In Handbook of Nanomaterials Properties. https://doi.org/10.1007/978-3-642-31107-9.

Cumings, J., & Zettl, A. (2000). Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes. *Journal of Science*, 289(5479), 602–604. https://doi.org/10.1126/science.289.5479.602.

Dai, H. (2002). Carbon Nanotubes : Synthesis , Integration , and Properties. *Accounts of Chemical Research*, 1035–1044. https://doi.org/10.1021/ar0101640.

Ferdosian, F., Ebrahimi, M., & Jannesari, A. (2013). Curing kinetics of solid epoxy/DDM/nanoclay: Isoconversional modelsversus fitting model. *Thermochimica Acta*, 568, 67–73. https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.06.001.

Fu, Y. R., Ma, Y. Z., Di, G. Bin, Guo, S. Q., & Jin, H. P. (1999). HRV series viscosity-reducers for recovering viscous crude oil in south Jizhong region. *Oilfield Chemistry*, 16(3), 208.

Gao, J. (1993). Kinetics of epoxy resins formation from bisphenol-A, tetrabromobisphenol-A, and epichlorohydrin. *Journal of Applied Polymer Science*, 49(11), 2003–2007. https://doi.org/10.1002/app.1993.070491117.

Garcia, F. G., & Soares, B. G. (2003). Determination of the epoxide equivalent weight of epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) by proton nuclear magnetic resonance. *Polymer Testing*, 22(1), 51–56. https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00048-X.

Geng, Y., Liu, M. Y., Li, J., Shi, X. M., & Kim, J. K. (2008). Composites : Part A Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT / epoxy nanocomposites. *Composites* Part A, 39(12), 1876–1883. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.09.009.

Gill, P., Moghadam, T. T., & Kanjbar, B. (2010). Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. *Diabetic Medicine*, 21(4), 167–193. https://doi.org/10.1111/dme.13173.

Guo, Q., Zhu, P., Li, G., Huang, L., Zhang, Y., Lu, D. D., Sun, R., & Wong, C. (2015). One-pot synthesis of bimodal silica nanospheres and their effects on the rheological and thermal-mechanical properties of silica-epoxy composites. *RSC Advances*, 5(62), 50073–50081. https://doi.org/10.1039/c5ra06914a.

Hamon, M. A., Hui, H., Bhowmik, P., Itkis, H. M. E., & Haddon, R. C. (2002). Ester-functionalized soluble single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 74(3), 333–338. https://doi.org/10.1007/s003390201281.

Hirsch, A. (2002). Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 41(11), 1853–1859. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020603)41:11<1853::AID-ANIE1853>3.0.CO;2-N.

Hoerhold, Hans-Heinrich & Klee, Joachim. (1986). Linear Addition Polymers and Telechelic Prepolymers from Primary Amines and Diglycidyl Ether of Bisphenol A. Part II. Non-Crosslinked Epoxide-Amine Addition Polymers.31.87-92. https://www.researchgate.net/publication/298149894_Linear_Addition_Polymers_and_Telechelic_Prepolymers_from_Primary_Amines_and_Diglycidyl_Ether_of_Bisphenol_A_Part_II_Non-Crosslinked_Epoxide-Amine_Addition_Polymers.

Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, 56–58. https://doi.org/10.1038/354056a0.

Jin, F., Li, X., & Park, S. (2015). Journal of Industrial and Engineering Chemistry Synthesis and application of epoxy resins : A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026.

Jin, F., Ma, C., & Park, S. (2011). Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes. *Materials Science &Engineering A*, 528(29–30), 8517–8522. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.08.054.

Joseph D. Menczel, & R. Bruce Prime. (2008). *Thermal analysıs of polymers Fundamentals and Applications.* Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey Published simultaneously in Canada.

Journet, C., & Bernier, P. (1998). Production of carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 67(1), 1–9. https://doi.org/10.1007/s003390050731.

Kesavan Pillai, S., & Ray, S. S. (2011). *Epoxy-based carbon nanotubes reinforced composites*. IntechOpen.

Kim, Y. A., Hayashi, T., Osawa, K., Dresselhaus, M. S., & Endo, M. (2003). Annealing effect on disordered multi-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 380(3–4), 319–324. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.09.027.

Kinloch, A. J., Lee, S. H., & Taylor, A. C. (2014). Improving the fracture toughness and the cyclic-fatigue resistance of epoxy-polymer blends. *Polymer*. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.018.

Klumpp, C., Kostarelos, K., Prato, M., & Bianco, A. (2006). Functionalized carbon nanotubes as emerging nanovectors for the delivery of therapeutics. *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes*, 1758(3), 404–412. https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2005.10.008.

Kroto. (1985). C60: Buckminsterfullerene. *Advances in Systems Science and Applications*, 318(14), 162–163.

Kuchibhatla, S. V. N. T., Karakoti, A. S., Bera, D., & Seal, S. (2007). One dimensional nanostructured materials. *Progress in Materials Science*, 52(5), 699–913. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.08.001.

Kukreja, H., Bharath, N., Siddesh, C., & Kuldeep, S. (2016). An introduction to artificial neural network. *Appita Journal*, 1(5). https://doi.org/10.2514/6.1994-294.

Ma, P. C., Mo, S. Y., Tang, B. Z., & Kim, J. K. (2010). Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. *Carbon*, 48(6), 1824–1834. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.028.

Meyyappan, M. (2005). Carbon nanotubes : Science and Applications Edited By. In New York. ISBN 0-8493-2111-5.

Mouritz, A. (2012). Polymers for aerospace structures. I*n Introduction to Aerospace Materials*. https://doi.org/10.1533/9780857095152.268.

Musaddique, M., Rafique, A., & Iqbal, J. (2011). Production of Carbon Nanotubes by Different Routes — A Review. 2011(June), 29–34. https://doi.org/10.4236/jeas.2011.11004.

Njuguna, J., Pielichowski, K., & Fan, J. (2012). Polymer nanocomposites for aerospace applications. *In Advances in Polymer Nanocomposites: Types and Applications*. Woodhead Publishing Limited. https://doi.org/10.1533/9780857096241.3.472.

Okutan, E. (2012). *Poli(organofosfazen) içeren karbon nanotüp nanokompozitlerinin hazırlanması ve özelliklerinin belirlenmesi* (Doktora Tezi). Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

Örs, A. (2009). *Karbon nanotüplerin polimerler ile fonksiyonlaştırılması* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul.

Öztemel, E. (2008). Yapay Sinir Ağlari. http://papatyabilim.com.tr/PDF/yapay_sinir_aglari.pdf.

Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., & Young, R. J. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 90, 75–127. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.

Pham, H. Q., & Marks, M. J. (2000). Epoxy resins. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.

Rafique, I., Kausar, A., Anwar, Z., & Muhammad, B. (2016). Exploration of Epoxy Resins, Hardening Systems, and Epoxy/Carbon Nanotube Composite Designed for High Performance *Materials: A Review. Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 55(3), 312–333. https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1070874.

Rahmanian, S., Suraya, A. R., Roshanravan, B., Othman, R. N., Nasser, A. H., Zahari, R., & Zainudin, E. S. (2015). The in fl uence of multiscale fi llers on the rheological and mechanical properties of carbon-nanotube – silica-reinforced epoxy composite. *JMADE*, 88, 227–235. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.149.

Riemenschneider, W., & Bolt, H. M. (2005). Epoxy resins. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 8676–8694. https://doi.org/10.1002/14356007.a09.

Saçak, M. (1998). Polimer Kimyası. In Polimer Kimyası. https://dspace.ankara.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/20.500.12575/9148/Polimer Kimyasına Giriş.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

Saeed, K., & Khan, I. (2015). Characterization of clay filled poly (butylene terephthalate) nanocomposites prepared by solution blending. *Polimeros*, 25(6), 591–595. https://doi.org/10.1590/0104-1428.2039.

Soliman, E., Al-Haik, M., & Taha, M. R. (2012). On and off-axis tension behavior of fiber reinforced polymer composites incorporating multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Composite Materials*, 46(14), 1661–1675. https://doi.org/10.1177/0021998311422456.

Sumio, L. (1991). Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Journal of Nature*, 354(7), 56-58.

Ulcay, Y. (2002). Polimer Esaslı Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Arabirim Mukavemeti Üzerine. Uludağ University *Journal of The Faculty of Engineering*, 7(1), 93–116. https://doi.org/10.17482/uujfe.96326.

Var, Ü. (2010). *Fenotiyazin grubu ilaç etken maddelerinin yüzey aktif madde çözeltilerindeki davranışlarının incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Yarestani, M., Khalaji, A. D., Rohani, A., & Das, D. (2014). Hydrothermal synthesis of cobalt oxide nanoparticles: Its optical and magnetic properties. *Journal of Sciences*, Islamic Republic of Iran, 25(4), 339–343.

Yılmazer, M. (2014). Elektro döndürme yöntemi ile elde edilen karbon nanolif ve karbon nanotüplerin karakterizasyonu ve işlevselleştirilmesi. *Implementation Science*, 39(1), 1–24. https://doi.org/10.4324/9781315853178.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : İNCİ YAŞAROĞLU
Doğum Tarihi ve Yeri : BURSA 14.04.1992
E-posta : inciyasaroglu@ohu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU :

Lisans : 2017, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya
Yüksek Lisans : 2020, Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya

MESLEKİ DENEYİM :

Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya ABD
Araştırma Görevlisi 2020-