



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

EPOKSİ TABANLI HİBRİT
KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE TERMAL
ÖZELLİKLERİNE FARKLI ORTAM
ŞARTLARININ ETKİSİ

Javidan GASIMOV

Nisan-2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Javidan GASIMOV tarafından hazırlanan “Epoksi Tabanlı Hibrit Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özelliklerine Farklı Ortam Şartlarının Etkisi” adlı tez çalışması 21/04/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Ülkü SOYDAL
(Selçuk Üniversitesi)

Danışman

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
(Konya Teknik Üniversitesi)

Üye

Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN
(Konya Teknik Üniversitesi)

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 231016056 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Javidan GASIMOV

Tarih: 12.05.2025

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EPOKSİ TABANLI HİBRİT KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNE FARKLI ORTAM ŞARTLARININ ETKİSİ

Javidan GASIMOV

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

2025, 53 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Doç. Dr. Ülkü SOYDAL
Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN

Endüstriyel atıklar dünyada olduğu gibi ülkemizde de küçümsenemeyecek boyutlarda çevresel problemlere neden olmaktadır. Bu atıkların çeşitli alanlarda değerlendirilmesiyle çevre kirliliğine bir miktar çözüm sağlanabileceği gibi ülke ekonomisine de girdi sağlanacağı düşünülmektedir. Kompozit malzemelerin geleneksel malzemelerle karşılaştırıldığında dayanım/yoğunluk ve elastisite modülü/yoğunluk oranlarının yüksek olması bu malzemelere talebi arttırmıştır. Atık lastiklerin termal pirolizi, malzeme ve enerji geri kazanımı için endüstriyel açıdan faydalı bir yöntemdir ve pirolitik karbon siyahı (KS) bu sürecin ikincil ana ürünü olarak kabul edilir. Bu çalışmada, pirolitik KS ve kalsiyum karbonat içeren doğal atık malzeme-yumurta kabuğu (YK) tozları epoksi tabanlı hibrit kompozitlerde dolgu olarak kullanılmıştır. Kütlece %25 hibrit dolgu içeren kompozitlerin mekanik, termal, dinamik-mekanik ve UV ışınlarına dayanıklılık özelliklerine hem KS:YK oranının (kütlece 1:1, 1:3 ve 3:1), hem de farklı çevresel ortamların (su, deniz suyu, hidrotermal ve UV ışınları) etkisi incelenmiştir. Kompozitlerin karakterizasyonunda taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA), dinamik-mekanik analiz (DMA), UV absorpsiyon, çekme ve sertlik testleri uygulanmıştır. Saf su, deniz suyu ve hidrotermal yaşlandırma koşullarında 30 gün boyunca maksimum ağırlık artışının ER ve kompozitler için %0,99-1,4, %0,86-1,18 ve %1,64-2,63 olduğu bulunmuştur. Yaşlandırılmamış kompozitin aksine, 1:3 hibrit kompozit bu yaşlandırma koşullarında daha yüksek çekme mukavemeti değerlerine sahip olmuştur. Mekanik özellikleri en fazla hidrotermal yaşlandırma etkilemiştir. Ayrıca, yaşlandırılmış 1:3 hibrit kompozit için camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerlerinde daha düşük bir azalma bulunmuştur. Bu kompozit, kompozitler arasında UV ışınlarına en dayanıklı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: epoksi reçine, hibrit kompozit, pirolitik karbon siyahı, yumurta kabuğu, yaşlandırma

ABSTRACT

MS THESIS

THE EFFECT OF DIFFERENT ENVIRONMENTAL CONDITIONS ON THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF EPOXY-BASED HYBRID COMPOSITES

Javidan GASIMOV

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Gulnare AHMETLI

2025, 53 Pages

Jury

**Prof. Dr. Gulnare AHMETLI
Assoc. Prof. Dr. Ulku SOYDAL
Assoc. Prof. Dr. Suheyla KOCAMAN**

Industrial waste causes environmental problems in our country and around the world. It is believed that by evaluating these wastes in various areas, solutions can be found to address environmental pollution, and valuable inputs can be provided to the national economy. The high strength/density and elasticity modulus/density ratios of composite materials compared to traditional materials have increased the demand for these materials. Thermal pyrolysis of waste tires is an industrially valuable method for material and energy recovery, and pyrolytic carbon black (CB) is considered the secondary main product of this process. This study utilized natural waste eggshell (ChESh) powders containing pyrolytic carbon black (CB) and calcium carbonate as fillers in epoxy-based hybrid composites. The effects of both CB: ChESh ratio (1:1, 1:3, and 3:1 wt ratio) and different environmental environments (water, seawater, hydrothermal, and UV rays) on the mechanical, thermal, dynamic-mechanical, and UV ray resistance properties of composites containing 25% hybrid filler by mass were investigated. A scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), UV absorption, and tensile and hardness tests were used for the characterization of the composites. The maximum weight gain over 30 days in pure water, seawater, and hydrothermal aging conditions was found to be 0.99-1.4%, 0.86-1.18%, and 1.64-2.63% for ER and composites, respectively. In contrast to the unaged composite, the 1:3 hybrid composite had higher tensile strength values under these aging conditions. The mechanical properties were affected the most by hydrothermal aging. In addition, a lower decrease in the glass transition temperature (T_g) values was found for the aged 1:3 hybrid composite. This composite was the most resistant to UV radiation among the composites.

Keywords: aging, epoxy resin, eggshell, hybrid composite, pyrolytic carbon black,

ÖNSÖZ

Tezimin hazırlanması ve tamamlanması sürecinde değerli katkılarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Kendisinin akademik rehberliği, engin bilgi birikimi ve teşvik edici yaklaşımı, çalışmamın her aşamasında bana yol göstererek önemli bir destek sağlamıştır.

Bu süreçte, laboratuvar çalışmaları konusunda sağladığı destek ve değerli katkılarından dolayı Doç. Dr. Süheyla KOCAMAN'a; aynı zamanda çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Nimet ÖZMERAL ve Nijat MUSAYEV'e içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışmamın yürütülmesi için finansal destek sağlayan Konya Teknik Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü'ne de ayrıca şükranlarımı sunarım. Destekleri, bu çalışmanın hayata geçirilmesinde büyük bir rol oynamıştır.

Bu süreçte emeği geçen herkese, sundukları katkılar ve destekleri için sonsuz teşekkürlerimi ifade ederim.

Javidan GASIMOV
KONYA-2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Yumurta Kabuğu Atığı ve Uygulamaları.....	1
1.1.1.Yumurta kabuğunun tıbbi uygulamaları.....	1
1.1.2.Yumurta kabuğunun biodizel üretiminde kullanımı.....	3
1.2. Epoksi reçine.....	4
1.2.1.Genel bilgi... ..	4
1.2.2.Epoksi reçinenin kürleşmesi.....	5
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	9
2.1. Çevresel koşullar.....	9
2.1.1. Hidrotermal.....	9
2.1.2. UV.....	11
2.1.3. Deniz suyu.....	12
3. MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	15
3.1.1. Epoksi reçine.....	15
3.1.2. Kürleştirici.....	15
3.1.3. Hızlandırıcı.....	16
3.2. Dolgu Maddeleri.....	16
3.2.1. Karbon siyahı (CBp).....	16
3.2.2. Yumurta kabuğu (YK).....	17
3.3.3. Hibrit kompozitlerin hazırlanması	17
3.4. Analiz ve Testler.....	18
3.4.1. XRD.....	18
3.4.2. TGA.....	18
3.4.3. SEM.....	19
3.4.4. DMA.....	19

3.4.5. Mekanik karakterizasyon.....	19
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	22
4.1. Dolgu Malzemelerinin Karakterizasyonu	22
4.1.1. FE-SEM/EDX.....	22
4.1.2. Partikül boyutu.....	23
4.2. Yaşlandırılmış Kompozitlerin Karakterizasyonu.....	24
4.2.1. SEM analiz sonuçları.....	24
4.2.2. Su, tuzlu su ve hidrotermal olarak yaşlandırılmış kompozitler için kütle artımı sonuçları.....	27
4.2.3. Yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış kompozitlerin temas açısı ölçüm sonuçları.....	29
4.2.4. Yaşlandırılmış kompozitlerin mekanik özellikleri	32
4.2.5. Yaşlandırılmamış/UV-yaşlandırılmış ER ve hibrit kompozitlerin TGA ve DMA analiz sonuçları.....	34
4.2.6. Yaşlandırılmamış/UV-yaşlandırılmış ER ve hibrit kompozitlerin UV koruma davranışı.....	39
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	43
5.1. Sonuçlar	43
5.2. Öneriler	44
KAYNAKLAR	45

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Yumurta kabuğu tabletleri ve yumurta kabuğunun hidroksilapatit nanoyapısı.....	2
Şekil 1.2. Transesterifikasyon prosesinde atık yumurta kabuklarının kalsinasyonu.....	4
Şekil 1.3. Epoksi ile farklı kütleme maddeleri arasındaki reaksiyonlar.....	6
Şekil 1.4. Amin kürleştiriciler.....	6
Şekil 3.1. Bisfenol-A tipi epoksi reçinenin (ER) kimyasal formülü.....	15
Şekil 3.2. 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol'ün kimyasal formülü.....	15
Şekil 3.3. Pirolitik karbon siyahı (KS).....	16
Şekil 3.4. Kırılmış halde ve öğütülmüş yumurta kabukları.....	17
Şekil 3.5. Kompozit numunelerinin boyutları.....	17
Şekil 3.6. TGA cihazı.....	19
Şekil 3.7. Çekme testi cihazı.....	20
Şekil 3.8. Sertlik testi cihazı.....	21
Şekil 4.1. Dolgu maddelerinin partikül boyutu dağılımı.....	23
Şekil 4.2. 30 gün boyunca %25 dolgu maddesi içeren yaşlandırılmış saf ER ve kompozitlerin SEM görüntüleri.....	26
Şekil 4.3. Yaşlandırılmış saf ER ve %25 hibrit kompozitlerin kütle artış değerleri.....	29
Şekil 4.4. Saf ER ve %25 hibrit kompozitlerin C.A. değerleri.....	31
Şekil 4.5. Yaşlandırılmış saf ER ve KS-YK kompozitlerinin TGA eğrileri.....	37
Şekil 4.6. Yaşlandırılmış ER ve kompozitlerin DMA eğrileri.....	39
Şekil 4.7. UV-vis absorban değerleri.....	40

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. ER ve %25 hibrit kompozitlerin 30 günlük yaşlandırma öncesi ve sonrası mekanik test sonuçları.....	33
Tablo 4.2 Yaşlandırılmamış ER ve hibrit kompozitlerin termal değerleri.....	35
Tablo 4.3. Yaşlandırılmış ER ve %25 ağırlık hibrit kompozitlerin termal ve azalan yüzde değerleri.....	36

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

T_g : Camı geçiş sıcaklığı

E' : Depolama modülü

°C : Santigrat derece

Hz : Hers

Kısıtlamalar

Hap : hidroksiapatit

EB : elektron ışını

UV : ultraviyole

MWCNT : çok duvarlı karbon nanotüp

CNT : karbon nanotüp

FRP : Lif takviyeli polimerler

DMA : Dinamik mekanik analiz

E-cam : Elyaf takviyeli cam

ER : Epoksi reçine

KS : Karbon siyahı

YK : Yumurta kabuğu

XRD: X-Işını kırınım yöntemi

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

TGA : Termogravimetrik analiz

FE-SEM/EDX : Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu/ Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi

EEW : Epoksi eşdeğer ağırlığı

1.GİRİŞ

1.1. Yumurta Kabuğu Atığı ve Uygulamaları

Yumurta kabukları, gıda işleme ve üretim tesislerinde yaygın olarak kullanılan yan ürünlerden biridir. Yumurtalar, kekler, salata sosları ve fast food'lar gibi çok çeşitli ürünlerde önemli bir bileşendir ve bunların üretimi dünyada günlük birkaç ton yumurta kabuğu atığına ve önemli bertaraf maliyetlerine neden olur. Dünya çapında her yıl yaklaşık 250.000 ton yumurta kabuğu atığı üretilmektedir (Verma ve diğ., 2012).

Yumurta kabuğu atıklarının çoğu şu anda herhangi bir ön işlem yapılmadan sahada biriktirilmektedir (Tsai ve diğ., 2008). Ayrıca biyolojik bozunmadan kaynaklanan çevresel koku göz önüne alındığında, bu atık malzemelerden yeni değerler yaratmak için yumurta kabuğu atıklarını dönüştürmek ekonomik bir yaklaşımdır. Yumurta kabuğu atıklarının değerli bir ürüne dönüştürülmesi için son yıllarda büyük çabalar sarf edilmektedir. Yumurta kabuğu atıkları şu amaçlarla kullanılabilir: (a) biyodizel üretiminde katı baz katalizör olarak, biyodizel kirleticilerinin azaltılması, biyodizel üretim maliyetlerinin düşürülmesi ve biyodizel üretim sürecinin tamamen ekolojik ve çevre dostu hale getirilmesi için; (b) atık sudaki ağır metallerin adsorpsiyonu için, (c) kemik dokularını değiştirmek amacıyla biyomalzeme olarak, (d) gübrelerde bitki gibi çeşitli beslenme alanlarında kalsiyum takviyesi olarak (Faridi ve Arabhosseini, 2018).

1.1.1. Yumurta kabuğunun tıbbi uygulamaları

Tarım atıkları, tıbbi uygulamalarda değerli olabilecek aktif bileşenler içermektedir. Bu özellik bağlamında, biyoyumlu malzemelerin veya biyomalzemelerin üretimi, tarım atıklarının kullanımına farklı bir boyut kazandırmıştır. Yumurta kabuğunun tarımsal bir atık olarak değerlendirilmesi, hidroksiapatit (HAp) üretimini içerir. Kalsiyum fosfat seramik malzemesi, osteofilik (kemik dostu) doğası ve kemik dokularına entegrasyonu nedeniyle önemli bir biyomalzeme olarak görülmektedir. Atılan yumurta kabukları büyük ölçüde kullanılmamakta ve dönüştürülmemektedir. Yumurta kabukları, kemik ve diş tedavilerinde kullanılan kemiklerin temel inorganik bileşeni olan HAp üretiminde faydalı bir malzeme olarak kalsiyum karbonat içermektedir. Ayrıca, yumurta

kabuğunun HAp üretiminde kullanılması, bu atığın çevresel kirlilik etkisini azaltmaya ve yüksek değerli bir ürüne dönüştürülmesine yardımcı olacaktır (Ducheyne ve diğ., 1986; Gergely ve diğ., 2010). Bu durum, kemik onarımı veya yerine koyma tedavilerinde düşük maliyetle çevre dostu bir yöntem sunar.

Yumurta kabuğunu HAp ve nano-HAp'a dönüştürme süreci çevre dostu bir yöntemdir. Wu ve diğ. (2013), yumurta kabuklarının geri dönüştürülmesini, atık yönetim gereksinimlerini azaltarak ve nanomalzemeler için faydalı bir hammadde olarak kullanarak ekosferi iyileştirmenin bir yolu olarak önermiştir. Yumurta kabuklarının ana bileşeni ve temel inorganik maddesi kalsiyum karbonattır (kalsit) ve bu, kimyasal bileşimin yaklaşık %94'ünü oluşturur. Bu, HAp üretimi için temel bir malzeme yapar.

Yumurta kabuklarından elde edilen HAp'ın, insanın sert dokularıyla olan benzerliği nedeniyle yüksek kalitede olduğu belirtilmiştir. Küçük boyut ve hücresel yapı, yumurta kabuğu bazlı HAp'ın üstün kalitesine katkıda bulunur. Bu biyomalzeme, hasarlı sert dokuların onarımı ve yerine koyulmasında kullanılan sentetik apatitler için temel bir gerekliliği karşılar. Ayrıca yumurta kabuğu, uygun maliyeti ve çevre dostu kaynağı ile dikkat çeker. Yumurta kabuğu zarının glikoproteinler ve kolajen türlerini içermesi, kozmetik üretiminde kullanımını mümkün kılar. Yumurta kabuğu ayrıca, farmasötik bir yardımcı madde, tıbbi ve diş preparatları için temel malzeme, gıda katkı maddesi, kalsiyum takviyesi, katı dozaj formlarının seyreltilmesi, tarım gübresi ve kemik implantları için bileşen olarak zengin bir mineral kaynağıdır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Yumurta kabuğu tabletleri ve yumurta kabuğunun hidroksilapatit nanoyapısı (Kumar ve Bandyopadhyay, 2006; Chakraborty, 2007)

1.1.2. Yumurta kabuğunun biodizel üretiminde kullanımı

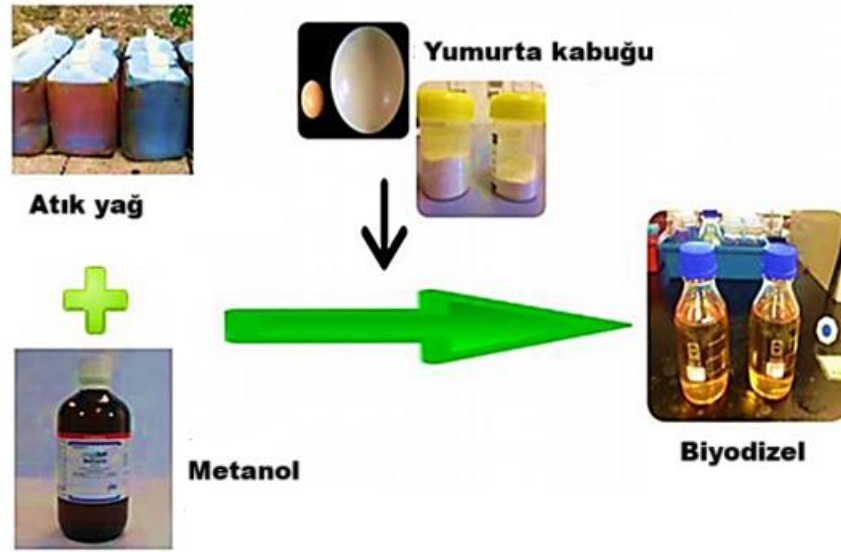
Kalsiyum oksit (CaO), yüksek bazıklığı ile biyodizel üretimi için uygun olan en umut verici alkali toprak metal oksitlerinden biridir. Deniz kabukları, yumurta kabukları ve midye kabukları, biyodizel üretiminde heterojen bir katalizör olarak kullanılabilir. Biyodizel, yenilenebilir kaynaklardan, örneğin soya fasulyesi yağından, kuvvetli bazlar veya asitler kullanılarak transesterifikasyon reaksiyonu ile ticari olarak üretilmektedir. Yumurta kabuğunun kimyasal bileşimi ağırlıklı olarak kalsiyum karbonattan (%94) oluşur ve yüzeyindeki gözenekli yapısı nedeniyle, yumurta kabuğu ince toz olarak hazırlanarak, gözenekli katı katalizör gibi uygulamalar için kullanılabilir (Syazwani ve diğ., 2015).

Yumurta kabuğu bazlı katı baz katalizörler, kalsinasyon yoluyla hazırlanabilir. Yumurta kabuğunun biyodizel üretiminde katalizör olarak kullanımı, yumurta kabuğu atıklarının geri dönüşümü, kirletici maddelerin azaltılması ve biyodizel üretim maliyetlerinin düşürülmesi açısından değerlendirilmiştir. Bu katalizörler, sürecin tamamen çevre dostu olmasını sağlamaktadır (Khemthong ve diğ., 2012).

Yumurta kabuğu atıkları, kullanılmış yemeklik yağların transesterifikasyonunda kullanılmış ve %100 biyodizel verimi elde edilmiştir. Ayrıca, yumurta kabuklarının kalsinasyon–hidrasyon–dehidrasyon işlemi ile işlenmesi sonucunda yüksek performanslı bir CaO katalizörü elde edilmiştir. Örneğin, bir çalışmada, kızartma yağı atığının transesterifikasyonu sonucunda ticari CaO için %67,57'lik bir metil ester dönüşümü, yumurta kabuğundan elde edilen CaO için ise %94,52'lik bir dönüşüm sağlanmıştır (Niju ve diğ., 2014) (Şekil 1.2).

Bir diğer araştırmada, devekuşu yumurta kabuğundan elde edilen CaO katalizörü kullanılarak palmye yağından biyodizel üretilmiştir. Bu katalizör, sekiz kez tekrar kullanıldıktan sonra bile etkinliğini büyük ölçüde korumuştur (Chen ve diğ., 2014).

Yapılan çalışmalar, atık malzemelerden türetilen katalizörlerin biyodizel üretimi için düşük maliyetli ve çevre dostu alternatifler sunduğunu göstermiştir. Yumurta kabuklarından elde edilen katalizörler, yüksek kalsiyum içeriği ve bol miktarda bulunması nedeniyle özellikle dikkat çekmektedir.



Şekil 1.2. Transesterifikasyon prosesinde atık yumurta kabuklarının kalsinasyonu (Tan ve diğ., 2015)

1.2. Epoksi Reçine

1.2.1. Genel bilgi

Genel olarak, epoksi reçineleri bir alt tabaka ile mükemmel kohezyona, düşük büzülme ve suya, asitlere, alkalilere ve diğer aşındırıcı maddelere karşı iyi geçirgenlik direncine sahiptir. Dolgu maddesinin epoksi kompozitlerin fiziksel ve mekanik parametreleri üzerindeki etkisini doğrulamak için, tekrarlanabilirliği iyileştirmek ve sonuçları doğrulamak amacıyla birkaç farklı türde epoksi reçinesi kullanılmaktadır. Epoksi reçineler sıklıkla kaplamalar, yapıştırıcılar, yüksek performanslı kompozit malzemeler ve kaplama katları olarak kullanılır. Epoksi reçineler, esas olarak reaksiyona girdiğinde çapraz bağlanabilen polimerik maddelerdir. Epoksi reçinelerin kurlenmesi sırasında, epoksi molekülleri ve kurlenme maddesinin her iki ucundaki reaktif gruplar arasında çapraz bağlar meydana gelir (Hodul ve diğ., 2021).

Epoksi reçine, doymamış polyester reçineleri, fenol-formaldehit reçineleri ve amino reçineleri de dahil olmak üzere geniş bir çapraz bağlama polimeri yelpazesini kapsayan termoset reçineler terimi altındaki polimer grubuna aittir. Termoset polimerler, kovalent olarak çapraz bağlanmış ve termal olarak kararlı bir ağ yapısının oluşumu nedeniyle ısıtıldığında erimez ve çözünmez bir kütle oluştururlar. Genellikle amorfurlar ve yüksek çekme mukavemeti ve modülü, kolay işleme, iyi termal ve kimyasal direnç ve boyutsal

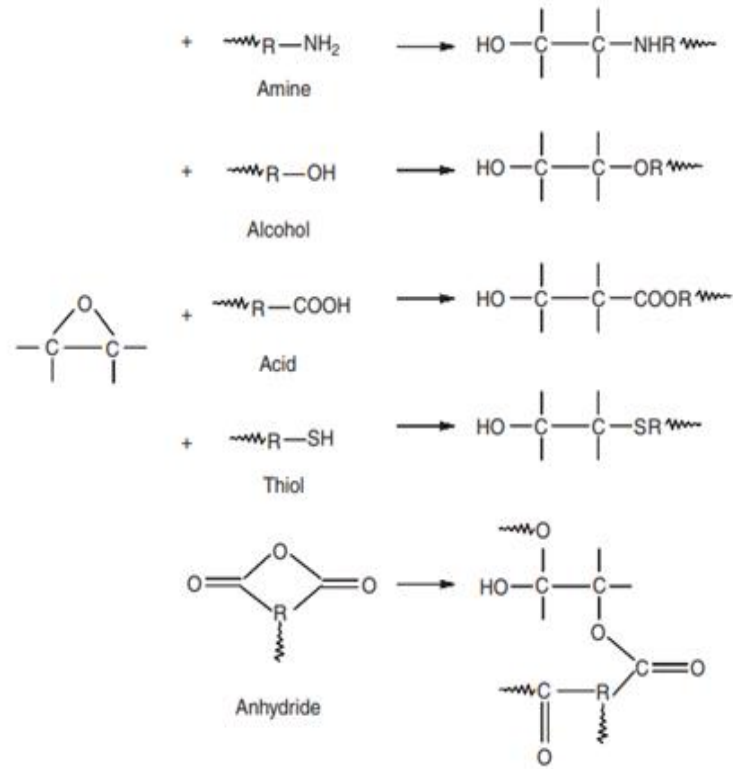
kararlılık gibi çeşitli istenen özelliklere sahiptirler. Epoksi reçine terimi hem ön polimerlere hem de kürlenmiş reçinelere uygulanır; ön polimer, epoksi, epoksit, veya oksiran grubu olarak bilinen üç üyeli bir halka ile karakterize edilir.

1.2.2. Epoksi reçinenin kürleşmesi

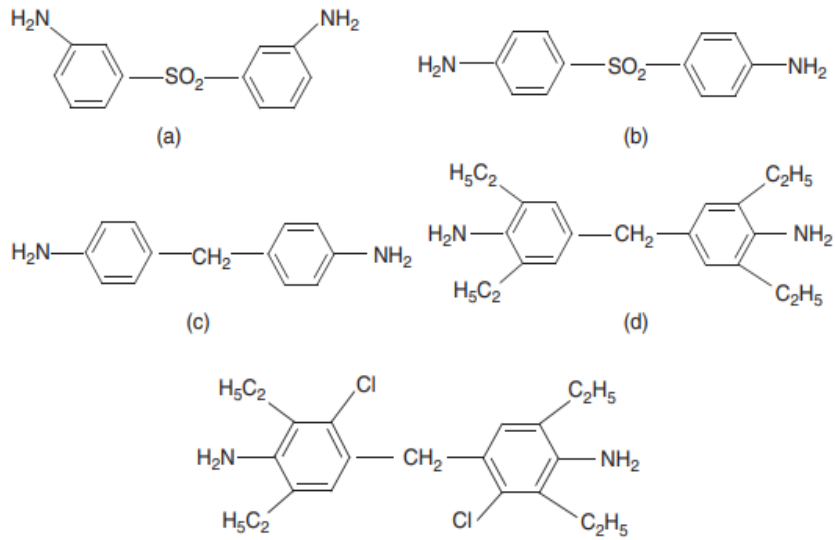
Kürlenmiş reçinelerde, tüm reaktif gruplar reaksiyona girmiş olmasına rağmen, artık epoksi grupları içermeyen bu malzemeler hâlâ "epoksi reçine" olarak adlandırılmaktadır. Ticari epoksi reçineler alifatik, sikloalifatik veya aromatik omurgalara sahip olabilir. Epoksi halkasının çeşitli substratlarla reaksiyon yeteneği, bu reçinelerin çok yönlülüğünü artırmaktadır. Kürleme maddeleri ile gerçekleştirilen işlem, çözünmeyen ve tekrar işlenemez özellikte termoset polimerler oluşturur (Şekil 1.3).

Kürlenmiş reçine özelliklerinde değişiklikler yapmak amacıyla bileşimlere dolgu maddeleri, çözücüler, seyrelticiler, plastikleştiriciler ve hızlandırıcılar gibi ek bileşenler dahil edilebilmektedir. Epoksi reçineler, üç üyeli halkalarının içerdiği yüksek gerilim nedeniyle oldukça reaktiftir ve birçok nükleofilik ve elektrofilik reaktifle reaksiyona girebilir. Bu nedenle, aktif hidrojen atomlarına sahip çok çeşitli organik bileşikler kürleme maddesi olarak kullanılabilir. Bu kürleme ajanları arasında aminler (hem alifatik/aromatik hem de birincil/ikincil), dikarboksilik asitler, poliamitler, anhidritler ve benzeri bileşikler bulunmaktadır.

Kürlenen ürünler, genel olarak, iyi yüksek sıcaklık performansına, kimyasal dirence, uzun kap ömrüne ve düşük nem emilimine sahiptir. Epoksi reçinelerle düşük uyumluluk, toksisite ve uzun kürlenme döngüleri belirli dezavantajlardır. Amin kürleştiriciler, yüksek performanslı kompozitler ve kaplamalar, filament sarma ve elektriksel kapsülleme amaçları için oldukça uygulanabilir. Amin kürleştiricilerin birkaç örneği Şekil 1.4 'de gösterilmiştir (Thomas ve diğ., 2014).



Şekil 1.3. Epoksi ile farklı kürleme maddeleri arasındaki reaksiyonlar



Şekil 1.4. Amin kürleştiriciler: (a) 3,3' -Diaminodifenilsülfon, (b) 4,4' diaminodifenilsülfon, (c) 4,4'-metilendianilin, (d) 4,4' -metilenbis(2,6-dietilanilin), ve (e) 4,4' -metilenbis (3-kloro-2,6-dietilanilin).

Farklı kürleşme metotları

Epoksi reçine sistemleri çeşitli yöntemlerle kürlenir. Bunlara kimyasal kürleme (geleneksel termal kürlemede olduğu gibi ortam sıcaklığında veya artırılmış sıcaklıkta), mikrodalga kürleme ve radyasyon kürleme (elektron ışını (EB) ve ultraviyole (UV) kürleme) dahildir. Bu yöntemlerde kürleme yöntemlerinin mekanizması farklılık gösterir.

Termal kürleşme

Termal kürleme, kürleme süreci boyunca devam eden adım polimerizasyon mekanizmasıyla gerçekleşirken, radyasyon kürleme başlatma, yayılma ve sonlandırma adımlarını içeren zincir polimerizasyonuna yol açar. Kürlenmiş matrisin mekanik özellikleri her iki durumda da farklılık gösterir.

Mikrodalgada kürleşme

Mikrodalga kürleme, epoksi reçinesinin süresini önemli ölçüde azaltabilir. Kürleme süresi, mikrodalga kürlemenin kullanımıyla dakikalardan saatlere kadar düşürülebilir.

Gama ışını ile kürleşme

Polimerik malzemelerin yüzey özellikleri, örneğin filmler, lifler, tozlar ve kalıplanmış nesneler, ışınlama kaynaklı aşılama yöntemiyle etkili bir şekilde değiştirilebilmektedir. Bu yöntem, katı, sıvı veya gaz fazında herhangi bir katalizör kullanılmaksızın ve çeşitli sıcaklıklarda kimyasal reaksiyonları tetikleyebilen çevre dostu bir tekniktir. Söz konusu teknik, karbon lifler üzerinde de uygulanmıştır.

Bu çalışmada, epoksi reçine ve kloroepoksi propan, eş-ışınlama aşılama yöntemiyle karbon liflerle reaksiyona sokulmuş; akrilik asit ise ön-ışınlama aşılama yöntemiyle lif yüzeyine aşı-polimerize edilmiştir. Araştırma sonuçları, ışınlama aşılması sonrasında karbon lif yüzeyinde pürüzlülüğün, oksijen içeren fonksiyonel grupların miktarının ve yüzey enerjisinin önemli ölçüde arttığını göstermiştir.

İşnlama aşılama sürecinin mekanizması, radikal reaksiyonlar yoluyla açıklanmıştır. Bu süreç, karbon liflerin çekme mukavemetini marjinal düzeyde artırmış; ayrıca işlenmiş

karbon fiber/epoksi kompozitlerin interlaminar kayma mukavemetinin, işlenmemiş karbon fiber/epoksi kompozitlere kıyasla en az %17,5 oranında arttığı rapor edilmiştir. Bu bulgular, karbon fiberlerin fizikokimyasal özelliklerini geliştirmek ve kompozitlerin ara yüzey yapışmasını iyileştirmek için ışınlama aşılamaasının etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır ((Thomas ve diğ., 2014).



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Çevresel koşullar, kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Kompozit malzemeler, uzun süre sıcaklık ve nem gibi çevresel koşullara maruz kaldığında, orijinal özelliklerinde geri döndürülemez değişiklikler meydana gelir. Bu süreç, kompozit malzeme özelliklerinin zamanla değişimi "yaşlanma" olarak adlandırılmaktadır. Kompozit malzemelerin dayanımını ve kullanım ömrünü belirlemek için, sıcaklık, nem, saf su, deniz suyu ve ultraviyole ışık gibi çevresel koşullar altında malzemelerin mekanik özelliklerindeki değişikliklerin iyi bir şekilde bilinmesi gerekmektedir. Çevresel koşulların kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin bilinmesi sayesinde, bu malzemelerle yapılan tasarımlar uygulama alanlarında daha güvenilir olacaktır. Bu çalışmanın amacı, çeşitli çevresel koşulların kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek ve gelecekteki bilimsel çalışmalar için toplu bir bilgi kaynağı sağlamaktır.

2.1. Çevresel koşullar

Nem, sıcaklık, ultraviyole ışık (UV), tuzlu su, dış yükler ve bunların kombinasyonu gibi başlıca çevresel yaşlanma faktörleri altında, kompozit malzemeler bozulabilir ve mekanik özelliklerinde değişiklikler meydana gelebilir. Bu değişikliklerin bir sonucu olarak, malzemenin çalışma ömründe bir azalma oluşabilir. Bu nedenle, literatürde kompozit malzemelerin yaşlanma eğilimleri üzerine birçok çalışma bulunmaktadır.

2.1.1. Hidrotermal

Sıcaklık ve nemin etkilerinin birlikte görüldüğü hidrotermal yaşlanma süreci, malzemelerin maruz kalabileceği çevresel koşullara örnek olarak verilebilir. Hidrotermal yaşlanma süreci sırasında, kompozit malzemelerde sıcaklığa bağlı olarak genleşme meydana gelir. Kompozit malzemelerde, matris ve fiberin termal genleşme katsayılarındaki farktan dolayı matris/fiber ara yüzünde gerilmeler meydana gelir. Bu gerilmeler, fiber/matris ara yüzünde ayrılmalara neden olur. Hidrotermal yaşlanmaya maruz kalan numunelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) azaldıkça, malzemenin servis sıcaklığı değişir. Bu

değişim, su/polimer etkileşimi nedeniyle matriste plastikleşmeye neden olur (Meurs ve diğ., 1996). Camı geçiş sıcaklığının altında, polimerler genellikle sert ve kırılmandır. Ancak bu sıcaklığın üzerinde, polimerler viskoelastiktir ve elastiktir. Strese maruz kalan polimerler için, malzemenin kullanıldığı sıcaklık, sürekli yükler altında sürünmeyi önlemek için camı geçiş sıcaklığının altında olmalıdır (Davies ve Rajapakse, 2014).

Vieille ve diğ. (2012), hidrotermal yaşlanmaya maruz kalan bazı kompozit malzemelerin mekanik özelliklerindeki değişimi incelediler. 120°C'da hidrotermal yaşlanmaya maruz kalan kompozit malzemelerde, hidrotermal yaşlanmanın bu malzemenin ömrünü önemli ölçüde etkilediğini buldular. Şiddetli koşullar epoksi matrisin sünek davranışını artırmaya yardımcı olmuş ancak elyaf/matris arayüzünü bozarak bunun sonucunda Q-I laminatlarda daha düşük sertlik ve mukavemet elde edilmiştir.

Starkova ve diğ. (2013), hidrotermal yaşlanmanın çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) katkılı epoksi matris nanokompozitlerinin termomekanik özellikleri üzerindeki etkilerini incelediler. Çalışmanın bir sonucu olarak, MWCNT eklenmiş numunelerin su emme kapasitesinin saf numunelere kıyasla önemli ölçüde azaldığı ve böylece hidrotermal yaşlanmaya karşı dirençlerinin arttığı gözlemlendi. MWCNT katkılı epoksinin su içeriğinin saf epoksiye kıyasla yaklaşık 3 kat azaldığını gözlemlediler.

Zhong ve Joshi (2015), su difüzyonunun karbon fiber takviyeli epoksi matris kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelediler. Çalışmalarının sonucunda, nem emiliminin matrisi yumuşattığını ve T_g'de azalmaya neden olduğunu belirttiler. Emilen nem matris reçinesini yumuşatarak ayrıca CFRP laminatların darbe tepkisinin iyileştirilmesine yol açtı.

Rocha ve diğ. (2017), hidrotermal yaşlanmanın cam elyaf takviyeli epoksi kompozit malzemenin yorulma ömrü ve kayma mukavemeti üzerindeki etkisini araştırdılar. Çalışmanın bir sonucu olarak, yaşlandırılmış cam elyaf takviyeli epoksi matris kompozit numunelerinin kayma mukavemetinin yaşlandırılmamış kompozitlerden yaklaşık %35 daha düşük olduğunu gözlemlediler. Ek olarak, yaşlandırılmış numunelerin yorulma ömrünün yaşlandırılmamış numunelerden üç kat daha kısa olduğu belirlendi.

Fitriah ve diğ. (2017) hidrotermal yaşlanmanın cam elyaf takviyeli epoksi matrisli kompozit boruların sıkıştırma davranışı üzerindeki etkisini incelemiştir. 80°C'da musluk suyunda 25, 45 ve 65°C'da 500, 1000, 1500 saat bekletilen numuneler üzerinde basınç testleri yapılmıştır. Testlerin sonunda, kompozit boru numunelerinin mukavemetinin sıcaklık ve bekleme süresiyle azaldığı görülmüştür. Akın (2018) çalışmasında, cam elyaf

takviyeli epoksi matrisli kompozit boruları 1, 2, 3 ve 4 hafta boyunca 80 °C'de saf suda bekleterek hidrotermal yaşlanma sürecine tabi tutmuştur. Yaşlandırmadan sonra kompozit numunelere çekme testi yapılmıştır. Deneyler sonucunda, numunelerin teğetsel gerilme ve maksimum mukavemet değerlerinin yaşlandırma süresine bağlı olarak azaldığı belirlenmiştir.

Arribas ve diğ. (2019) epoksi reçineye karbon nanotüp (CNT) ekleyerek numuneleri iki yıl boyunca hidrotermal yaşlanma koşullarına tabi tuttu ve numuneler üzerinde dinamik mekanik termal analiz gerçekleştirdi. Çalışmanın sonucunda, CNT eklenmiş kompozit numunelerin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve depolama modülünün (E') saf numunelere kıyasla arttığı gözlemlendi.

2.1.2. UV ışınlama

Lif takviyeli polimerlerin (FRP) bozulmasının bir diğer kaynağı ultraviyole (UV) ışıktır. Bu, reçinede meydana gelen kimyasal değişimlere bağlanmakta olup, oksijenin karakteristik karmaşık süreçleriyle ilişkilendirilmektedir (Bazli ve diğ., 2017; Ching ve diğ., 2019). Ultraviyole ışık, polimerin moleküler bağlarını kırarak kadar enerji üretebilir ve zincir kesilmesi veya çapraz bağlanma yoluyla polimerin malzeme özelliklerinin değişmesine neden olabilir (Han ve Kim, 2006; Doğan, 2019).

Ultraviyole ışık, kompozitin polimerik yüzeyini bozabilir, bu da liflerin ortaya çıkmasına ve su emiliminin artmasına yol açabilir. Nem ve ultraviyole radyasyona maruz kalan bir kompozit malzeme, özellikle elastisite modülü ve katmanlar arası kayma dayanımı gibi mekanik özelliklerinde önemli değişiklikler gösterebilir (Doğan, 2019). Lif takviyeli polimerlerin (FRP) UV radyasyonuna ve su buharı yoğunlaşmasına eşzamanlı maruz kalması, farklı şekillerde bozulma mekanizmalarını hızlandırmaktadır (Bazli ve diğ., 2019). Literatürde, UV radyasyonu ve hidrotermal yaşlanmaya maruz kalan FRP kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine bazı araştırmalar yapılmıştır (Sousa ve diğ., 2016; Ching ve diğ., 2019; Bazli ve diğ., 2020).

Shin ve diğ. (2003) çevresel koşulların lif takviyeli kompozit malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Kompozit numuneler doğal çevre koşullarına beş yıl boyunca maruz bırakılmıştır. Aynı zamanda, ultraviyole radyasyon, sıcaklık ve nemi içeren çevresel koşullarda 2000 saat boyunca hızlandırılmış yaşlanma gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda, eğilme özelliklerinin çevresel etkilere çok duyarlı

olduğu gözlemlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde, yaşlandırılmış numunelerin yüzeyinde matris çatlakları ve matris kaybı tespit edilmiştir.

Mouzakis ve diğ. (2008) sıcaklık, nem ve ultraviyole radyasyonun polimer kompozitler üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bu çalışmada çevresel yaşlanma döngüsü oluşturulmuş ve test edilmiştir. Bu döngünün sonunda çekme, üç noktalı eğilme ve dinamik mekanik analiz (DMA) gerçekleştirilmiştir. Çevresel yaşlanma süresi arttıkça çekme mukavemeti ve kopma uzamasının azaldığı gözlemlenmiştir.

Martins ve diğ. (2011) polimer kompozit malzemelerin ultraviyole radyasyon ve su buharına maruz kaldıktan sonraki davranışını incelemiştir. Bu çalışmada çekme ve sürünme testleri gerçekleştirilmiştir. Uzun süreli yaşlanma sonrasında kompozit malzemenin mekanik özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelmiştir.

Yan ve diğ. (2015) ultraviyole (UV) ışık ve hidrotermal yaşlanmanın keten takviyeli epoksi reçine kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Kompozit malzemeler 1500 saat boyunca ultraviyole ışık ve hidrotermal ortama hızlandırılmış yaşlanma koşullarında maruz bırakılmıştır. Deney sonuçlarında, yaşlandırılmış kompozitlerin çekme dayanımının yaklaşık %30 oranında azaldığı belirtilmiştir. Eğilme dayanımında ise %10'luk bir azalma gözlemlenmiştir.

Bazli ve diğ. (2020) cam elyaf takviyeli epoksi matris polimer profilleri dört farklı süre boyunca (1000, 1500, 2000 ve 3000 saat) ultraviyole radyasyon ve su buharı döngüleri ile yaşlandırmıştır. Yaşlanmanın ardından numunelere eğilme, çekme ve basma testleri uygulanmıştır. Çalışma sonucunda, numunelerin eğilme, çekme ve basma testlerindeki dayanımlarında sırasıyla %34, %28 ve %23 oranında bir azalma gözlemlenmiştir.

2.1.3. Deniz suyu

Denizlerdeki tuzluluk oranları %3,1 ile %3,8 arasında değişmektedir. Ortalama tuzluluk değeri yaklaşık %3,5 olarak kabul edilmektedir. Üç tarafı denizlerle çevrili olan ülkemizin jeopolitik konumunun önemi nedeniyle, son yıllarda denizle ilgili araştırma faaliyetleri önemli ölçüde artmıştır. Bu durum, deniz seviyesinin altındaki içme suyu iletim hatları, denizdeki sondaj çalışmaları ve petrol arama faaliyetleri gibi alanlarda, çeşitli kompozit malzemelerin tuzlu deniz suyunda kullanımının önemini artırmıştır. Deniz seviyesinin altındaki iletim hatlarında kullanılan boruların içinden çeşitli sıvılar veya

gazlar taşınırken, dış yüzeyleri yalnızca deniz suyuyla temas etmektedir. Polimer kompozit malzemelerin suyun depolanması ve taşınmasında yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir (Tsotsis ve diğ., 2001).

Deniz ve Karakuzu (2012) cam/epoksi kompozit boru numunelerini 3, 6, 9 ve 12 ay boyunca deniz suyunda yaşlanmaya maruz bırakmıştır. Yaşlandırılmış numunelere düşük hızda darbe testi uygulamışlardır. Deneylerin sonucunda, deniz suyunda yaşlanmanın kompozit malzemelerin darbe özellikleri ve hasarı üzerinde önemli bir etkisi olduğu sonucuna varmışlardır.

Deniz ve diğ. (2013) çevresel koşulların ve darbe hasarının, iç basınçlı cam elyaf takviyeli epoksi matris kompozit boruların yorulma ömrü üzerindeki etkisini incelemiştir. Boruları belirli sürelerle deniz suyuna maruz bırakmışlardır. Boruların farklı darbe enerjileri ve deniz suyunda bekleme sürelerine göre yorulma ömürlerini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda, deniz suyunun etkisi nedeniyle numunelerin yorulma ömrünün azaldığı gözlemlenmiştir.

Kim ve diğ. (2014) deniz suyunda yaşlanmanın bazalt elyaf takviyeli kompozitlerin kırılma davranışı üzerindeki etkisini araştırmıştır. Kompozitlerin kırılma davranışının deniz suyundan önemli ölçüde etkilendiği belirtilmiştir. Deniz suyunda yaşlandırılmış numunelerin ortalama kırılma tokluğu, kuru numunelere kıyasla yaklaşık %20 daha düşük bulunmuştur.

Karakuzu ve diğ. (2017) deniz suyunun cam elyaf takviyeli kompozit boruların darbe davranışı üzerindeki etkisini incelemiştir. Laboratuvar ortamında %3,5 tuz içeriğine sahip deniz suyunda bekletilen borulara 20°C ortam sıcaklığında farklı enerji seviyelerinde darbe testleri uygulanmıştır. Yaşlanma etkisini incelemek için darbe testlerinde temas kuvveti eğrisi ve absorbe edilen enerji verileri kullanılmıştır. Emilen nem, tuz içeriği, boru boyutu, maksimum darbe kuvveti ve darbe enerjisi gibi parametrelerin malzeme üzerindeki hasarı etkilediği vurgulanmıştır.

Wang ve diğ. (2017) deniz suyu çözeltisinde yaşlandırılmış bazalt, cam ve karbon elyaf takviyeli polimer çubukların katmanlar arası kayma davranışını incelemiştir. Tüm kompozit çubuklarda, deniz suyuna maruz kalma süresi ve sıcaklık arttıkça kayma dayanımlarındaki bozunma oranlarının da arttığı tespit edilmiştir.

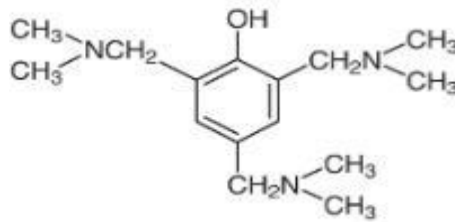
Davies ve Verbouwe (2018) bazalt elyaf takviyeli ve cam elyaf (E-cam) takviyeli epoksi kompozit numunelerin deniz suyunda farklı sıcaklıklarda yaşlandırılması sonrası katmanlar arası kayma dayanımı ile statik ve dinamik eğilme davranışlarını incelemiştir.

Sonuçlar, her iki malzemenin de deniz suyuna maruz kalmadan önce ve sonra benzer mekanik performans sergilediğini göstermiştir. Yaşlanma öncesi benzer sonuçlar, numunelerin benzer arayüz kalitesine bağlanmıştır. Deniz suyuna maruz kalma sonrasında her iki malzemenin eğilme rijitlik değerleri azalmıştır. Deniz suyu emilimi doygunluk sınırına ulaştığında, her iki kompozitte de katmanlar arasındaki kayma özelliklerinde yaklaşık %20 oranında azalma tespit edilmiştir.

Gunoz ve diğ. (2020) cam elyaf takviyeli kompozit boruları deniz suyunda 1, 2 ve 3 ay boyunca yaşlanma işlemine tabi tutarak deniz suyu emilimi davranışının çekme dayanımı üzerindeki etkilerini incelemiştir. Çalışma sonucunda, deniz suyuna maruz kalan kompozit boruların ortalama çekme dayanımının önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, kompozit boruların deniz suyundaki bekleme süresi arttıkça, ortalama çekme dayanım değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

3.1.3. Hızlandırıcı

Bu çalışmada hızlandırıcı olarak dimetilaminometil kullanılmıştır. Kimyasal formülü $C_{15}H_{27}N_3O$ şeklindedir ve yoğunluğu $25^{\circ}C$ 'de 0.969 g/cm^3 'tür. Kimyasal yapısı aşağıdaki Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol'ün kimyasal formülü

3.2. Dolgu maddeleri

3.2.1. Karbon siyahı (KS)

Kullanım ömrünü tamamlamış atık lastiklerin piroliz sonucu elde edilmiş katı maddedir. Karbon siyahı (KS) ≤ 53 mikron boyutunda elekten geçirilmiştir. Elekten geçirilmiş KS, Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Pirolitik karbon siyahı (KS)

3.2.2. Yumurta kabuğu (YK)

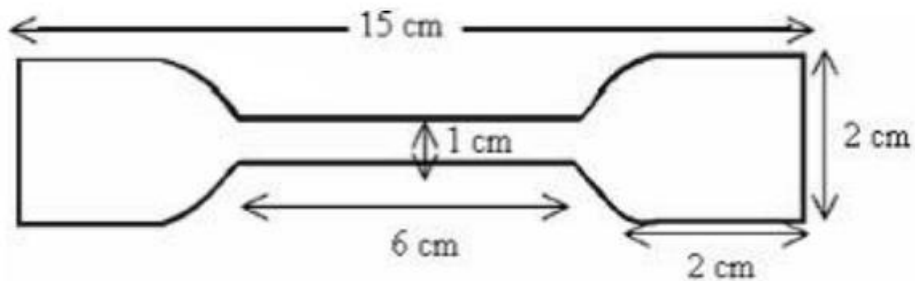
Evsel yumurta kabuğu atıkları yıkanıp, kurutulmuştur. YK'ler ≤ 53 mikron boyutunda elekten geçirilmiştir. Elekten geçirilmiş yumurta kabuğu Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Kırılmış halde ve öğütülmüş yumurta kabukları

3.3. Hibrit Kompozitlerin Hazırlanması

Kompozit numuneler, ASTM D 638 standardına göre hazırlanmış kalıplarda elde edilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Kompozit numunelerinin boyutları

Kompozit üretiminde hibrit dolgu malzemesi olarak KS ve YK, sırasıyla 3:1, 1:1 ve 1:3 kütle oranlarında kullanılmıştır. Dolgu malzemeleri, epoksi matrisine kütlece %10, %15, %20, %25, %30 ve %35 oranlarında, mekanik karıştırma yöntemiyle ilave edilmiştir. Daha sonra, karışımın homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla 60°C'de 1 saat süreyle ultrasonik banyo işlemine tabi tutulmuştur. Homojen dağılımın ardından, karışıma kütlece %40 oranında kürleştirici ve %1 ağırlık oranında epoksi hızlandırıcı eklenmiştir. Kürlenme işlemi, 80°C'da 48 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

3.4. Analiz ve Testler

3.4.1. XRD

Toz X-ışını kırınımı (XRD) analizleri, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip Cu-K α radyasyonu kullanan Bruker D8 Advance Toz Difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Tüm analizler oda sıcaklığında yürütülmüş olup, ölçüm tarama aralığı 0° ile 80° arasında belirlenmiştir.

3.4.2. TGA

Termogravimetrik analiz (TGA) ile bileşiklerin yüksek sıcaklık etkisi altında maruz kaldığı kütle kaybı incelenmiştir. Bu analizde, bileşiklerin kütledeki yüzde değişim sıcaklığa bağlı olarak kaydedilmiş ve elde edilen sonuçlar "termogram" olarak adlandırılan eğri şeklinde sunulmuştur. Kompozit malzemelerin termal özelliklerini belirlemek amacıyla Mettler Toledo TGA/DSC 2 Yıldız Sistemi kullanılmıştır (Şekil 3.6). TGA analizleri, azot atmosferi altında 25°C ile 800°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. TGA cihazı

3.4.3. SEM

Kompozitlerin yüzey morfolojisi, Zeiss EVO LS10 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. SEM analizleri, kompozit numunelerin yüzeyine altın kaplama uygulanmasının ardından gerçekleştirilmiştir.

3.4.4. DMA

Dinamik mekanik özellikler, Perkin Elmer mekanik analiz cihazı kullanılarak üç noktalı bükülme modu ile incelenmiştir. Analizler, 1.0 Hz salınım frekansı ile gerçekleştirilmiş olup, veriler 5°C/dk tarama hızıyla oda sıcaklığından 160°C'ye kadar olan sıcaklık aralığında elde edilmiştir.

3.4.5. Mekanik karakterizasyon

Mekanik testler, malzemelerin gerilme, darbe, sıkıştırma veya kırılma gibi yükleme koşulları altında gösterdiği mekanik tepkileri değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Tüm testler oda sıcaklığında uygulanmış olup, her deney seti için numuneler üçer kez test edilerek tekrarlanabilirlik sağlanmıştır.

Çekme testi

Çekme testi, kompozit malzeme numunelerinin laboratuvar ortamında dik ekseninde, belirli bir hızla kopma noktasına kadar çekilmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin mekanik özelliklerini belirlemede en yaygın kullanılan yöntemlerden biri olan bu testte, numuneler belirli standartlara uygun olarak hazırlanmış olup, dikdörtgen veya kaşık formunda şekillendirilmiştir. Çekme modülü, malzemenin deformasyona karşı dayanıklılığını değerlendirmede temel bir parametre olarak kullanılmıştır. Numunelerin çekme testleri, TST-Mares/TS mxe model bilgisayar kontrollü cihaz ile oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Test sırasında numunelerin üst ve alt kısımlarına eşit oranda yük uygulanmıştır (Şekil 3.7). Testler her bir numune için üç kez tekrarlanmış ve ortalama değerler hesaplanmıştır.

Sertlik testi

Numunelerin sertlik değerleri, Shore Durometer TH 210 sertlik ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 3.8). Her bir numunenin ön ve arka yüzeylerinden toplamda beşer ölçüm alınmış ve elde edilen verilerin ortalaması, numunelerin sertlik değerleri olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.7. Çekme testi cihazı



Şekil 3.8. Sertlik testi cihazı

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

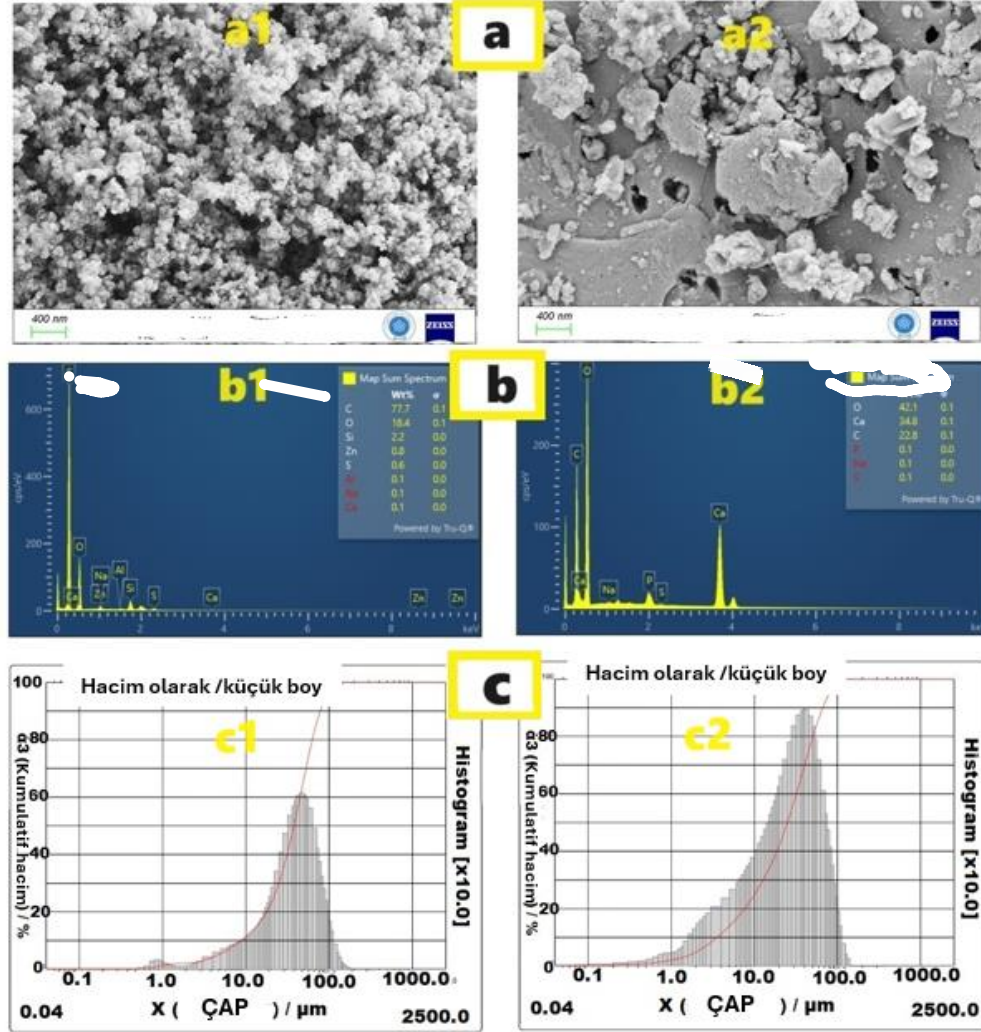
4.1. Dolgu Malzemelerinin Karakterizasyonu

4.1.1. FE-SEM/EDX

FE-SEM görüntüleri Şekil 4.1a'da gösterilmiştir ve EDX analiz sonuçları Şekil 4.1b'de verilmiştir. Şekil 4.1a'dan, pirolitik karbon siyahı (KS) ve yumurta kabuğunun (YK) yüzey morfolojilerinin farklı olduğu görülebilir. KS yüzeyi, tipik kümelenmiş küresel parçacıkları sunan kıvrıkcık yapıya benzer bir morfoloji sergiler (Şekil 4.1a1). Buna karşılık, YK yüzeyi daha az pürüzlüdür ancak küçük gözeneklere sahip düzensiz bir yüzey yapısına sahiptir. Ayrıca yumurta kabukları için bu tür görünümün saf kalsit kristalleri için bildirilenlere benzer olduğu açıklanmıştır (Minakshi ve diğ., 2019) (Şekil 4.1a2). Ek olarak, KS'de küreler neredeyse tamamı zincir veya üzüm salkımı biçimindedir ve birçok küçük kürenin bir araya gelmesi veya birikmesiyle oluşur. Ayrıca atık lastiklerden elde edilen pirolitik KS'nin aglomera çekirdeğinin daha büyük olduğu ve çevresindeki aglomeraların şeklinin ticari KS N330'dan daha düzensiz olduğu bildirilmiştir (Xu ve diğ., 2021).

Pirolitik KS'nin sadece C (%85,84), S (%2,18), O (%4,48) ve Si (%0,12) gibi elementleri değil, aynı zamanda düşük miktarlarda Cu, Zn, Ni ve Al gibi metalik elementleri de içerdiği bildirilmiştir (Liu ve diğ., 2020). Ek olarak, pirolitik KS, daha fazla kül ve kirlilik içerdiği için ticari KS'den daha düşük karbon içeriğine ve daha yüksek kükürt içeriğine sahiptir (Zhong ve diğ., 2019). EDX analiz sonuçları Şekil 4.1b'de verilmiştir. EDX sonuçlarından, KS'nin Si (%2,2), Zn (%0,8), S (%0,6) ile C (%77,7) ve O (%18,4) içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca düşük miktarda (%0,1) Al, Na ve Ca gibi elementleri içerir (Şekil 4.1b1). Tavuk yumurtalarının %9,5-11'i kabuk (YK) olup, neredeyse tamamen kalsiyum karbonattan (CaCO_3) (%95-97) ve magnezyum karbonat (%1), kalsiyum fosfat (%1) ve organik madde (%4) gibi diğer bileşiklerden oluşmaktadır (Faridi ve Arabhosseini, 2018). Karbonat nanopartikülleri proteinler tarafından düzenli kristaller halinde düzenlenmiştir. Pirolitik KS, ticari KS'den daha büyük bir parçacık boyutuna ve daha yüksek kül içeriğine (çoğunlukla ZnS ve SiO_2) sahiptir (Yang ve diğ., 2022; Bowles ve Fowler, 2022). EDX sonuçlarından, YK'nin genellikle C (%22,8), O

(%42,1), Ca (%34,8) ve eser miktarda P, Na ve S (%0,1) içerdiği belirlenmiştir (Şekil 4.1b2).



Şekil 4.1. Dolgu maddelerinin: a) FE-SEM (a1-KS; a2-YK); b) EDX (b1-KS; b2-YK); c) partikül boyutu dağılımı (c1-KS; c2-YK)

4.1.2. Partikül boyutu

Parçacık boyut dağılım grafikleri Şekil 4.1c'de gösterilmiştir. Parçacık ve agrega boyutu, karbon siyahlarının özelliklerini belirledikleri için KS'lerdeki en önemli faktörlerdir. Dahası, üretim sürecine bağlı olarak, KS yüzeyinde oluşan farklı aktif gruplar, polimerler ile KS arasındaki ıslatma, dispersiyonun, nem adsorpsiyonunun ve yüzey yapışmasının etkiler (Martín-Martínez, 2002). Bu çalışma, pirolitik KS ve YK'nin ortalama

parçacık boyutunu sırasıyla 41,81 μm ve 30,79 μm olarak belirlemiştir. %10, %50 ve %90'a karşılık gelen parçacık boyut dağılımı D10, D50 ve D90 ile ifade edilir. KS parçacıklarının %50'si ve %90'ı sırasıyla 37,90 μm ve 78,62 μm 'nin altındadır. Bu değerler YK için 25,15 μm ve 66,79 μm olarak bulundu. Her iki dolgu maddesi de 53 mikronluk bir elekten geçirildiğinden, bu değerler KS'de daha fazla olmasına rağmen, küçük bir agregasyona işaret ediyor.

4.2. Yaşlandırılmış Kompozitlerin Karakterizasyonu

Farklı çevresel koşullarda yaşlanma, kompozitlerin hizmet performansında geri dönüşü olmayan hasarlara neden olabilir. Örneğin, hidrotermal olarak yaşlandırılmış cam elyaf takviyeli epoksi kompozit numunelerinin yorulma ömrü, yaşlandırılmamış numunelere göre üç kat daha kısadır (Rocha ve diğ., 2017). Ayrıca, epoksi esaslı kompozitlerin özellikle çelik yapılar için korozyon ve aşınma önleyici kaplamalar olarak kullanımı oldukça yaygındır ve hidrotermal ve deniz suyuna karşı uzun vadeli direnç büyük önem taşımaktadır (Tian ve diğ., 2023). Poliester, vinil ester ve epoksiler gibi termoset polimerler altyapı uygulamalarında kullanılabilmesine rağmen, poliester ve vinil ester reçineleri, kürlenme sırasında neme maruz kalmaları nedeniyle aşırı büzülme ve hızlandırılmış bozulma riski taşıdıkları için genellikle tercih edilmemektedir. Bu malzemelerle karşılaştırıldığında, epoksi reçineler daha avantajlı özelliklere sahiptir ve bu nedenle bu tür uygulamalarda daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Mays ve Hutchinson, 1992). Mekanik özellikler açısından çekme dayanımı için daha uygun olan, %25 kütle oranında 1:1, 1:3 ve 3:1 hibrit dolgu içeren kompozitler (Musayev, 2024), 30 günlük yaşlandırma deneyleri için seçilmiştir.

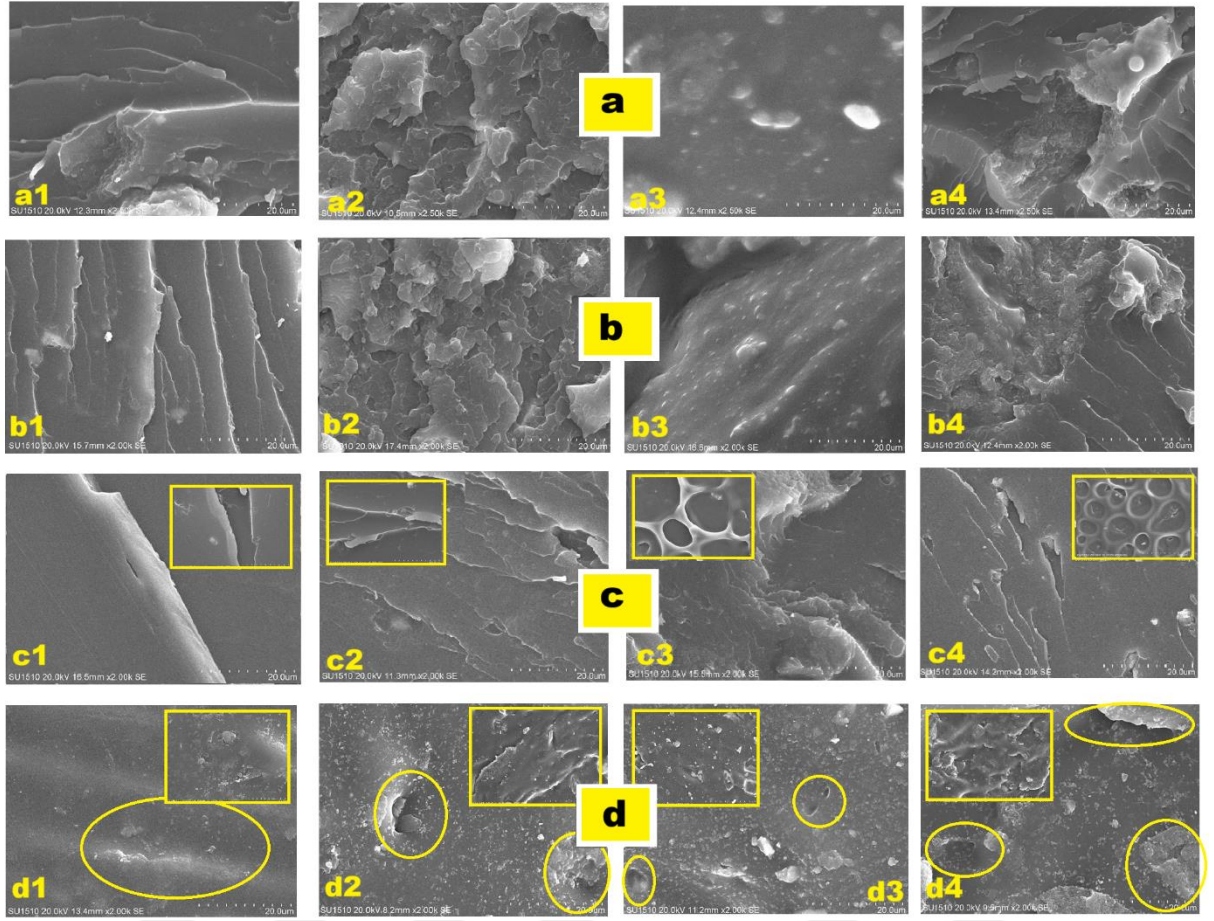
4.2.1. SEM analiz sonuçları

Kompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, tüm kompozitler, az ya da çok, yaşlandırma koşullarından etkilenmiştir. Kompozite su girişi, hidroliz ve şişmeye neden olarak polimer matrisin plastizasyonuna ve mikro çatlakların oluşumuna yol açar (Kattaguri ve diğ., 2020). Şekil 4.2a'da, saf suda yaşlandırmaya maruz kalan ER ve kompozitlerin morfolojik yapısını göstermektedir. Suya 30 gün maruz kalan ER'de şişme ve çatlak gibi kusurlar (Şekil 4.2a1), kompozitlerde ise

derin çukurlar (Şekil 4.2a2-a4) olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumda, ER'nin, 1:1 ve 3:1 hibrit dolgulu kompozitlere göre sudan daha az etkilendiği söylenebilir. Kompozitler karşılaştırıldığında, SEM görüntülerinden en az etkilenen kompozitin 1:3 hibrit dolgulu kompozit (Şekil 4.2a3), en fazla etkilenen kompozitin ise 3:1 hibrit dolgulu kompozit (Şekil 4.2a4) olduğu belirlenmiştir. Hibrit dolguda YK oranının artırılması, kompozitin suya karşı yaşlanma direncini artırma etkisi göstermiştir.

Tuzlu suda yaşlandırılmış ER ve kompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 4.2b'de verilmiştir. Numunelerde şişme ve aşınma gibi kusurlar gözlemlense de yaşlandırma sonrası ER ve kompozit yapılarının, saf suda yaşlandırmaya kıyasla biraz daha iyi durumda olduğu görülmüştür. 1:3 hibrit kompozitin morfolojik yapısından (Şekil 4.2b3), diğer numunelere kıyasla tuzlu suda yaşlanmaya daha dirençli olduğu açıkça anlaşılmaktadır. Lei ve diğ., (2022) CaCO_3 bazlı kaplamanın hafif alkali deniz ortamlarında çelik altyapıyı korozyona karşı koruyabileceğini bildirmişlerdir. 3:1 hibrit kompozit, kompozitler arasında en fazla aşınmaya uğramıştır (Şekil 4.2b4). Bisfenol A tipi ER, normal koşullarda sert ve kırılgan bir yapıya sahiptir, bu nedenle SEM mikro-grafiklerinde genellikle düzenli ve paralel kıvrım benzeri yapılar görülmektedir (Işık ve Ahmetli, 2024). Tuzlu suda yaşlandırılmış ER'nin morfolojik yapısının korunduğu ve sadece şişme olayının gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 4.2b1).

Şekil 4.2c, hidrotermal yaşlandırmaya maruz kalan ER ve kompozitlerin SEM görüntülerini sunmaktadır. ER (Şekil 4.2c1), 1:1 (Şekil 4.2c2) ve 3:1 (Şekil 4.2c3) hibrit kompozitlerde birçok çatlak ve delik olduğu belirlenmiştir. Hidrotermal çevresel koşullarda, delaminasyon, zayıf ara yüzey yapışması, matris yüzey çatlaması gibi hasar mekanizmalarının polimer kompozitlerde baskın olduğu gözlemlenmiştir (Mayandi ve diğ., 2020). Ayrıca Fang ve diğ. (2020), hidrotermal yaşlanmanın kompozit yüzeyinde deliklere neden olduğunu bildirmiştir. Hidrotermal yaşlanmada, kompozit yapısındaki bu çatlakların muhtemelen matrisin şişmesinden kaynaklandığı, boşlukların ise su moleküllerinin ara yüzeylere nüfuz etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ogunsona ve diğ., 2017). İlginç bir şekilde, 1:3 kompozitinde aşınma ve şişme olsa da bu tür çatlak ve delikler oluşmamıştır (Şekil 4.2c4). Hibrit dolguda YK oranının artırılması, kompoziti hidrotermal yaşlanmaya karşı daha dirençli hale getirmiştir. YK dolgulu vulkanizatların, dolgusuz doğal kauçuğa kıyasla termo-oksidatif yaşlanmaya karşı da daha iyi direnç gösterdiği bildirilmiştir (Sowinska-Baranowska ve Maciejewska, 2023).



Şekil 4.2. 30 gün boyunca %25 dolgu maddesi içeren yaşlandırılmış saf ER ve kompozitlerin SEM görüntüleri (büyütme: 2.00k veya 2.50k SE, 20 μ m): a) saf suya maruz bırakılmış; b) tuzlu suya maruz bırakılmış; c) hidrotermal yaşlandırılmış; d) UV yaşlandırılmış (a1, b1, c1, d1- saf ER; a2, b2, c2, d2- 1:1 hibrit dolgu içeren kompozit; a3, b3, c3, d3- 1:3 hibrit dolgu içeren kompozit; a4, b4, c4, d4- 3:1 hibrit dolgu içeren kompozit).

UV'ye maruz bırakılmış ER ve kompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Su ve tuzlu su ortamlarının aksine, UV yaşlanması büyük ve derin çukurlar veya boşluklara neden olmamış, bunun yerine yüzey aşınması ve küçük çatlak oluşumu gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinden, hibrit dolgu maddesi 1:3 ağırlık oranında olan kompozitin, UV ışınlarına diğer kompozitlere kıyasla daha dirençli olduğu tespit edilmiştir. Yani hibrit dolgu içinde CaCO_3 miktarının artırılması, UV yaşlanma direncini artırmıştır (Wang ve diğ., 2021). Karbon siyahı (KS) ayrıca tam güneş spektrumundaki ışığı emerek bir ışık stabilizatörü görevi görür ve plastik malzemelerin UV bozunmasına karşı direnci, kullanılan KS partikül boyutuna ve türüne bağlıdır (Sahu ve diğ., 2019). Hibrit dolgulu 1:1 ve 3:1 ağırlık oranına sahip diğer kompozitlerde de aşınma ve yıpranmanın daha az olduğu

gözlemlendiğinden, bu kompozitlerin 30 günlük UV radyasyonu ortamına karşı direncinin hidrotermal yaşlanmaya göre daha yüksek olduğu açıktır.

Sonuç olarak, farklı yaşlanma ortamlarının kompozit yapılar üzerindeki etkilerinin farklı olduğu gözlemlenmiştir. Su ve tuzlu su ortamında yaşlandırılan numunelerde büyük çukurlar ve boşluklar oluşurken, hidrotermal yaşlanmada uzun yüzeysel çatlaklar ve uzun şekilli çukurlar gözlenmiş, UV radyasyonu altında ise yüzeyde aşınma veya küçük çatlaklar meydana gelmiştir.

Literatürde, epoksi reçinenin UV bozunma mekanizması ve bozunma ürünlerini inceleyen çalışmalar olduğu görülmektedir. Bisfenol A tipi epoksi reçine, aromatik yapısı nedeniyle UV ışınlarını emebilir ve UV ışınlarına maruz kaldığında bozulabilir; ancak bazı dolgu maddeleri kullanılarak UV'ye karşı direnci artırılabilir. Ghasemi-Kahrizsangi ve diğ., (2015) UV radyasyonu altında epoksi/karbon siyahı kaplamanın bozunma davranışını incelemiş ve KS nanopartiküllerinin epoksi kaplamaların UV direncinde iyileşme sağladığını bildirmişlerdir. Amin ile kürlenmiş bisfenol A tipi epoksi reçinenin UV bozunma mekanizmaları ve UV yaşlanma ile oluşan karbonil bileşiklerinin ($C=O$) oluşumu üzerine yapılan çalışmalar, UV yaşlanmadan sonra karbonil grubu bandına (1741 cm^{-1}) ait pik yoğunluğunun artışı ve $-CH_2$ bandı yoğunluğunun (2921 ve 2853 cm^{-1}) azalmasının, yaşlandırılmış numunelerde olefinik bileşikler ve karbonillerin oluşumunu doğruladığını göstermiştir (Temiz ve diğ., 2023; Işık ve diğ., 2024).

4.2.2. Su, tuzlu su ve hidrotermal olarak yaşlandırılmış kompozitler için kütle artımı sonuçları

Kompozitlerde dolgu yüklemesinin artmasıyla birlikte dolgu yığınlarının oluşumu ve homojen dolgu dağılımını sağlama zorlukları, dolgu ve matris arasındaki boşluk sayısının artmasına ve numunelerin daha fazla su emmesine neden olur (Farahana ve diğ., 2015). Bunun yanı sıra, kompozit bileşenlerinin kimyasal yapıları da su emilimini etkiler. Kompozitlerde kullanılan birçok polimer, polar ve hidrofilik grupların varlığı nedeniyle suya karşı bir eğilim gösterir. Epoksi için bu hidrofiliklik, hidroksil grubundan kaynaklanır (Kattaguri ve diğ., 2020). Epoksi sistemlerinde su emilimi büyük ölçüde kimyasal formülasyona, özellikle kürleştirici tipine bağlıdır. Örneğin, amin türü kürleştiriciler kullanılan epoksilerde maksimum su emilimi yaklaşık %3'tür (Le Guen-Geffroy ve diğ., 2019; Lin ve Chen, 2005).

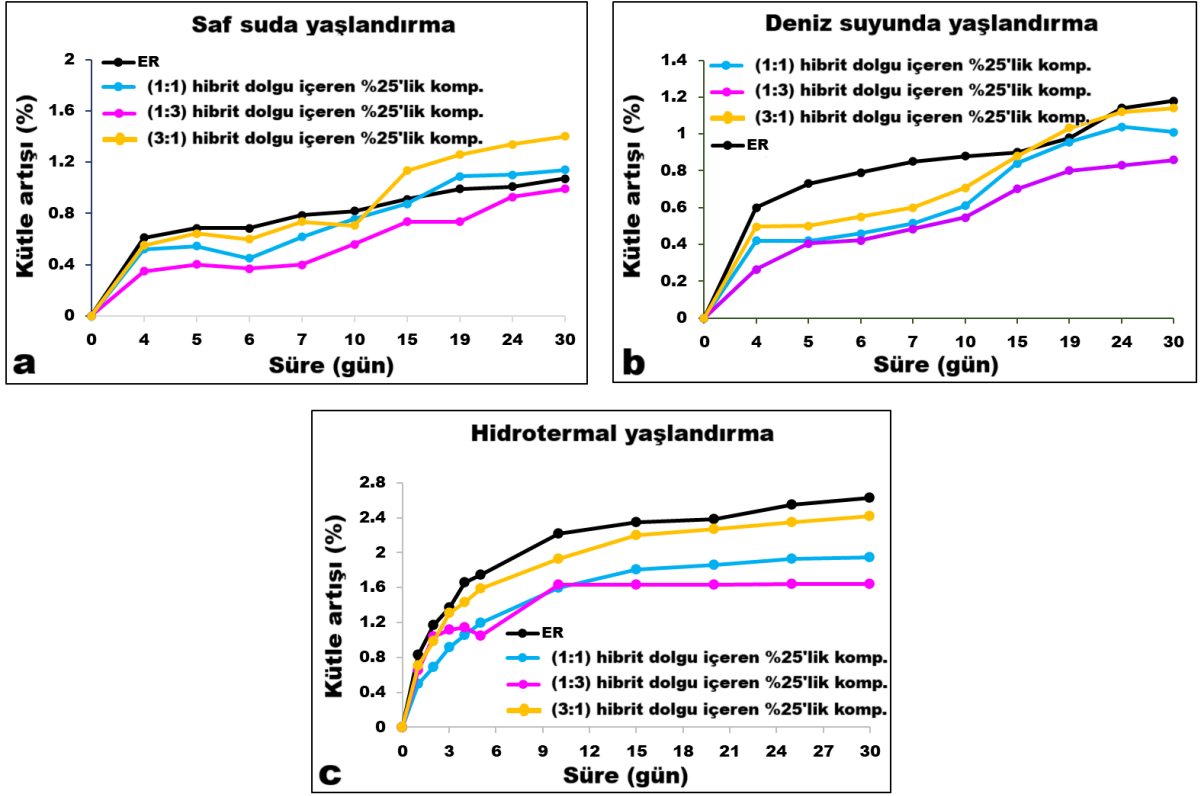
Karbon siyahı, yüzeyindeki fonksiyonel gruplar nedeniyle daha fazla nem emme eğilimindedir (P'yanova ve diğ., 2019). Schultz ve diğ. (1986) polimere karbon siyahı ilavesinin su emme kapasitesini önemli ölçüde artırdığını bildirmişlerdir. Ayrıca, denge durumunda emilen su miktarının, karbon siyahının oksijen içeriğiyle, yani oksijenli yüzey gruplarının sayısı ile doğru orantılı olduğunu belirtmişlerdir. Diğer taraftan, Sun ve diğ. (2021), termoplastik nişasta/CaCO₃ kompozitlerinin %50-80 nem koşullarında nem emme testlerini gerçekleştirmiş ve tüm test edilen ortamlarda karbonat dolgu miktarının artışıyla nem tutma miktarında azalma olduğunu gözlemlemişlerdir.

Şekil 4.3, farklı yaşlandırma koşullarında ER ve %25'lik hibrit kompozitlerin ağırlık artış yüzdelerini göstermektedir. Saf suda, deniz suyunda ve hidrotermal yaşlandırma koşullarında ER ve kompozit numunelerin kütle artış sonuçları, tüm ortamlarda arttığını ve hibrit dolgu türüne bağlı olarak farklı zamanlarda dengeye ulaştığını ortaya koymuştur. ER'nin saf su ve tuzlu sudaki kütle artışı ilk 4 günde daha hızlı olurken, bu süre saf suda kompozitler için yaklaşık 15 gün olarak belirlenmiştir (Şekil 4.3a). Kütle artış hızları incelendiğinde, en hızlı artış yaklaşık 10 günde hidrotermal yaşlandırmada (Şekil 4.3c), en yavaş artış ise yaklaşık 19 günde tuzlu suda (Şekil 4.3b) görülmüştür. Saf su, deniz suyu ve hidrotermal yaşlandırma koşullarında 30 gün boyunca maksimum kütle artışı, sırasıyla %0.99-1.4, %0.86-1.18 ve %1.64-2.63 olarak bulunmuştur. Hidrotermal yaşlandırma sürecinde daha yüksek ağırlık artış değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Benzer sonuçlar, genişletilmiş perlit kompozitleri için Kara ve diğ. (2024) tarafından da bildirilmiştir.

Daha düşük ağırlık artışı, kompozitlerin su molekülleri dışında çözeltilerde çeşitli iyonları da emebilmesiyle açıklanabilir (Yanardag ve diğ., 2022). Ayrıca, tuzlu suda bulunan sodyum iyonları (Na⁺) ve klor iyonlarının (Cl⁻) yüksek yüzdesi (> %30), ağırlık artışının azalmasında belirleyici bir etkiye sahiptir (Afaf ve diğ., 2020). Literatürdeki bazı çalışmalar da tuzlu suda su emiliminin saf sudan daha düşük olduğunu bildirmiştir (Özmeral ve diğ., 2023; Ahmetli ve diğ., 2025).

Tuzlu su ve hidrotermal yaşlandırmada ER'nin ağırlık artışı kompozitlerden biraz daha yüksek olurken, su yaşlandırmada 3:1 hibrit dolgulu kompozit daha fazla su emmiştir. Bu sonuç şu şekilde açıklanabilir: Polimer kompozitlerde su taşınımı, yalnızca kompozit bileşenlerinin suya olan eğilimine değil, aynı zamanda yapıdaki boşlukların varlığına da bağlıdır. Boşlukların varlığı polimerin yapısı, morfolojisi ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlıyken, suya eğilim, polimer matris veya dolgu içindeki hidrojen bağı oluşturabilecek

bölgelerin su molekülleriyle çekici kuvvetler yaratmasıyla ilişkilidir (Nogueira ve diğ., 2001; Zamani ve diğ., 2022). Pethrick ve diğ (1996), epoksi bileşiklerinde suyun iki şekilde bulunabileceğini öne sürmüşlerdir: epoksi polimer ağının boşluklarını dolduran serbest su ve polar gruplarla güçlü bir şekilde etkileşime giren bağlı su.



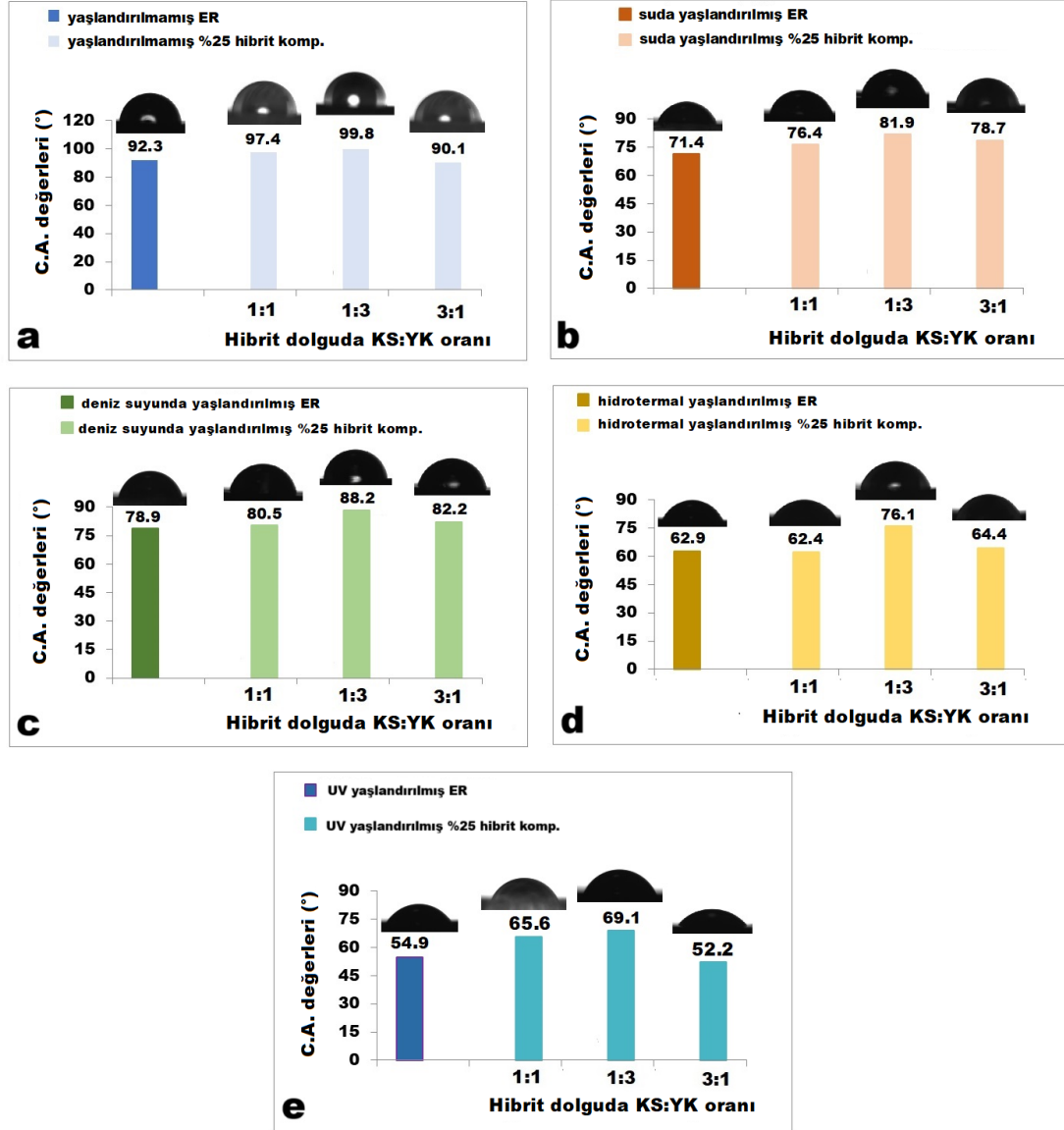
Şekil 4.3. Yaşlandırılmış saf ER ve %25 hibrit kompozitlerin kütle artış değerleri: a) saf suda yaşlandırılmış; b) deniz suyunda yaşlandırılmış; c) hidrotermal yaşlandırılmış

4.2.3 Yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış kompozitlerin temas açısı ölçüm sonuçları

Uygulanan kaplama yüzeylerinin ıslanabilirliği, birçok uygulamada, özellikle sanayi alanlarında temas açısı ile tahmin edilmektedir. Temas açısı değerine bağlı olarak yüzeyler 4 tipe ayrılabilir: süper hidrofilik ($C.A. < 5^\circ$), hidrofilik ($5^\circ < C.A. < 90^\circ$), hidrofobik ($90^\circ < C.A. < 150^\circ$) ve süper hidrofobik ($C.A. > 150^\circ$) (Wang ve diğ., 2016). Karbon malzemelerinden biri olan karbon siyahı, sulu ortamlarda sınırlı ıslanabilirliği ile nispeten hidrofiliktir. Karbon yalnızca saf aromatik karbon katmanları düşünüldüğünde

hidrofobiktir, örneğin grafit buna örnektir, ancak oksitlenmiş yüzeyler karbon siyahlarını daha hidrofilik hale getirir. İşlenmemiş karbon siyahının C.A. değerinin 80° olduğu bildirilmiştir, heteroatomlar (örneğin, azot ve oksijen) ile fonksiyonelleştirilmesinin karbon malzemesinin hidrofilikliğini 30° kadar artırdığı ifade edilmiştir (Leistenschneider ve diğ., 2018). D'Alba ve diğ. (2014) yumurta kabuklarının C.A. değerlerinin hayvan türüne bağlı olarak değiştiğini, tavuk yumurtalarının kabuk yüzeyinin $66,55^\circ$ 'lik bir değerle hidrofilik olduğunu açıklamıştır. Aksine, Kulshreshtha ve diğ., (2021) organik kutiküllerin yumurta kabuğu yüzeyini hidrofobik hale getirdiğini bildirmiştir. Sonuç olarak, geleneksel, zenginleştirilmiş, serbest alan ve serbest alan (kahverengi) sistemlerinden elde edilen yumurta kabuklarının C.A. değerleri 90° ile 106° arasında değişmektedir.

Şekil 4.4' de, ER ile yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış %25 dolgu oranına sahip kompozitlerin temas açısı ölçüm sonuçları verilmiştir. Yaşlandırılmamış ER'nin C.A. değeri $92,3^\circ$ 'dir ve bu da yüzeyinin hidrofobik olduğunu göstermektedir (Şekil 4.4a). Yaşlandırılmamış kompozitlerin C.A. değerleri, kullanılan hibrit dolgu tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Şekil 4.4a'da görüldüğü gibi, en yüksek KS oranına sahip 3:1 hibrit dolgulu kompozit en düşük C.A. değerine ($90,1^\circ$) sahipken, en yüksek YK oranına sahip 1:3 kompozit en yüksek değeri ($99,8^\circ$) göstermektedir. Yaşlandırılmış ER ve kompozit örneklerinin C.A. değerlerinden, daha yüksek YK oranına sahip 1:3 hibrit dolgulu kompozitin, UV yaşlanması hariç tüm yaşlandırma ortamlarında en yüksek C.A. değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.4b-e). Kompozitlerin C.A. değerlerine göre sıralaması, su, tuzlu su ve hidrotermal yaşlanma koşullarında şu şekildedir: 1:3 hibrit dolguya sahip kompozit > 3:1 hibrit dolguya sahip kompozit ~ 1:1 hibrit dolguya sahip kompozit. Aksine, UV yaşlanması için sıralama şu şekilde olmuştur: 1:3 hibrit dolguya sahip kompozit > 1:1 hibrit dolguya sahip kompozit > 3:1 hibrit dolguya sahip kompozit (Şekil 4.4e).



Şekil 4.4. Saf ER ve %25 hibrit kompozitlerin C.A. değerleri: a) yaşlandırılmamış; b) suya maruz bırakılmış (su yaşlandırması); c) deniz suyuna maruz bırakılmış (deniz suyu yaşlandırması); d) hidrotermal yaşlandırılmış; e) UV-yaşlandırılmış.

Yaşlanma ortamları karşılaştırıldığında, tuzlu suyun yüzey ıslanabilirliği üzerinde en az etkiye sahip olduğu, UV ışınlarının ise en fazla etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Meng ve diğ. (2022) temas açısının tuz konsantrasyonuyla neredeyse doğrusal olarak arttığını bildirmiştir. Cl⁻ iyonlarının hidrojen bağları ağını bozarak yüzeydeki suyun adsorpsiyonunu sürdürdüğünü ve bunun sonucunda hidrofobikliğin arttığını belirtmişlerdir. Rahimi ve diğ. (2020) deniz suyu tuzluluğunun karbonat kayaçlarının yüzey ıslanabilirliği

üzerindeki etkisini araştırmış ve NaCl ve CaCl₂ tuzlarının konsantrasyonunun artmasının C.A.'yı azalttığını, bunun aksine SO₄²⁻ iyonunun kayaçların ıslanabilirliğini artırdığını raporlamıştır. Güneş ışığı veya floresan ışık gibi kaynaklardan gelen ultraviyole ışık, kauçuk yüzey oksidasyonunu başlatan fotokimyasal reaksiyonları tetikler ve kauçuğun UV bozulmasını hızlandırır. Bu nedenle, UV ışınları, müdahale edilmeden ve sentetik katkı maddeleri kullanılmadan kauçuğa ciddi zararlar verebilir (Temiz ve diğ., 2023; Zhou ve diğ., 2023). Temas açısını etkileyen faktörlerden biri de temas alanını değiştiren katı yüzey pürüzlülüğüdür. Pürüzlü bir yüzey, sıvı damlası için daha fazla temas noktası sağlar ve bu da daha fazla ıslanma ve daha küçük bir temas açısına yol açar. Aksine, pürüzsüz bir yüzey, temas alanını azaltarak daha az ıslanma ve daha büyük bir temas açısına yol açar (Anonim 1). Muhtemelen UV ışınları, ER ve kompozitlerin yüzeylerini aşındırmış ve yüzey pürüzlülüğünü artırmıştır (Şekil 4.2), bu da C.A. değerlerinde bir düşüşe neden olmuştur.

4.2.4. Yaşlandırılmış kompozitlerin mekanik özellikleri

Yaşlandırılmış ER ve kompozitlerin çekme ve sertlik test sonuçları Tablo 4.1'de özetlenmiştir. Karşılaştırma amacıyla, %25 hibrit dolgu oranına sahip yaşlandırılmamış kompozitlerin çekme ve sertlik değerleri de bu tabloda verilmiştir. Sonuçlardan görüldüğü üzere, tüm yaşlandırma koşulları (su, deniz suyu ve hidrotermal) mekanik özelliklerde bir zayıflamaya neden olmuştur. Suyu maruz kalan malzeme üzerinde hidronyum (H₃O⁺) ve hidroksil (OH⁻ iyonlarının etkileşimi sonucunda mekanik parametrelerde azalma, makroskobik ve mikroskobik olarak gözlemlenen yüzey değişiklikleri gibi etkiler meydana gelir (Rudawska, 2021). Emilmiş su, matris malzemesinin sertliğini ve dayanımını bozarak plastikleştirici bir etki gösterir. Plastikleşme, suyun uzaklaştırılması ve herhangi bir kimyasal reaksiyon gerçekleşmemesi durumunda, yaşlanmanın erken evrelerinde fiziksel ve geri döndürülebilir bir bozunmadır. Ancak uzun süreli yaşlanma genellikle matris-dolgu ara yüzeyinde geri döndürülemez değişikliklere yol açar (Jiang ve diğ., 2016). Su, makromoleküler zincir hareketliliğinde bir artışa neden olur ve bu durum genellikle aminle kürleştirilmiş epoksi malzemelerde gözlemlenir (Le Guen-Geffroy ve diğ., 2019). Hidrotermal koşulların etkisi nedeniyle, yaşlandırılmamış numunelere kıyasla çekme dayanımındaki azalma, emilmiş nemin plastikleştirici etkisinden kaynaklanabilir (Lin ve Chen, 2005). Ayrıca, deniz suyu yaşlandırması sırasında hem plastikleşme hem de fiziksel

yaşlanma meydana gelir (Le Guen-Geffroy ve diğ., 2019). Epoksi bileşiklerinin yüksek nem koşullarında dayanımlarını değiştirebileceği birçok çalışmada gösterilmiş ve doğrulanmıştır (Yang ve diğ., 2008; Lettieri ve Frigione, 2012; Sugiman ve diğ., 2021). Karbon fiber takviyeli epoksi reçine kompozitlerin mekanik özelliklerinin zayıflamasının ana nedeninin, hidrotermal yaşlanma nedeniyle epoksi matrisin bozunması ve geri döndürülemez ara yüzey hasarı olduğu daha önce de belirtilmiştir (Fang ve Guo, 2023).

Tablo 4.1. ER ve %25 hibrit kompozitlerin 30 günlük yaşlandırma öncesi ve sonrası mekanik test sonuçları

Hibrit dolgu (kütlece %)	Çekme uzaması (%)	Çekme dayanımı (MPa)	E-modül (GPa)	Sertlik (Shore D)
Yaşlandırma öncesi				
ER				
-	1.105	90	7.6	80
KS:YK (1:1) hibrit kompoziti				
25	0.658	104	8.3	81
KS:YK (1:3) hibrit kompoziti				
25	0.571	91	7.8	82
KS:YK (3:1) hibrit kompoziti				
25	0.503	72	6.2	81
Saf suda yaşlandırma sonrası				
ER				
-	0.779	79	6.3	78
KS:YK (1:1) hibrit kompoziti				
25	0.755	69	4.2	75
KS:YK (1:3) hibrit kompoziti				
25	0.612	77	6.4	80
KS:YK (3:1) hibrit kompoziti				
25	0.708	51	4.8	76
Deniz suyunda yaşlandırma sonrası				
ER				
-	0.776	85	6.5	79
KS:YK (1:1) hibrit kompoziti				
25	0.681	76	7.4	80
KS:YK (1:3) hibrit kompoziti				
25	0.674	82	6.9	81
KS:YK (3:1) hibrit kompoziti				
25	0.561	63	4.2	79
Hidrotermal yaşlandırma sonrası				
neat ER				
-	0.809	54	5.8	78
KS:YK (1:1) hibrit kompoziti				
25	0.790	50	4.8	76
KS:YK (1:3) hibrit kompoziti				
25	0.699	67	5.3	79
KS:YK (3:1) hibrit kompoziti				
25	0.726	48	3.5	75

Tablo 4.1'e göre, tüm 3 yaşlandırma ortamı mekanik özelliklerde zayıflamaya neden olmuştur. Yaşlandırma sonrası çekme dayanım değerleri incelendiğinde, deniz suyunda yaşlandırılmış ER ve kompozitlerin daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Mekanik özelliklerin en çok etkilendiği ortamın hidrotermal yaşlandırma olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, yaşlandırma ER ve kompozitlerin çekme dayanımı ve elastik modül değerlerinde azalmaya neden olurken, çekme uzaması değerlerinde bir artışa yol açmıştır. Birçok çalışmada, emilmiş suyun etkisiyle çekme dayanımı ve elastik modül değerlerinde azalma gözlemlenirken, çekme uzaması değerlerinin arttığı bildirilmiştir (Aparna ve diğ., 2020; Muñoz ve García-Manrique, 2015; Hamdan ve diğ., 2019). Bu çalışmada benzer sonuçların elde edilmesi literatürle uyumludur. Shao ve diğ. (2002) su yaşlandırmasına maruz kalan kompozitlerin çekme dayanımını incelemiş ve su emilimi oranı arttıkça çekme dayanımının yaklaşık %60 azaldığını tespit etmiştir. Aminle kürlenmiş bir epoksi reçine sisteminin mekanik özellikleri üzerindeki emilmiş suyun etkileri araştırılmış ve elastik modül, çekme dayanımı, tokluk, Rockwell sertliği ve cam geçiş sıcaklığındaki azalmalar suyun plastikleştirici etkisine atfedilmiştir (Nogueira ve diğ., 2001).

4.2.5. Yaşlandırılmamış/UV-yaşlandırılmış ER ve hibrit kompozitlerin TGA ve DMA analiz sonuçları

TGA, yaşlandırılmış saf epoksi matris (ER) ve 1:1, 3:1 ve 1:3 ağırlık oranlarında oluşturulan hibrit dolgu karışımı içeren %25'lik kompozitlerin termal davranışını belirlemek için kullanıldı. Yaşlandırılmamış numunelerin termal değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir (Musayev, 2024). Yaşlandırılmış numunelerin TGA eğrileri Şekil 4.5'te gösterilmiştir ve TGA eğrilerine göre belirlenen termal değerler ise Tablo 4.3'te özetlenmiştir. Azalan yüzde değerleri de Tablo 4.3'te verilmiştir. Sonuçlar, tüm yaşlandırılmış numunelerin termal değerlerinin yaşlandırılmamış numunelere kıyasla yaşlanma etkisiyle azaldığını göstermektedir. Birkaç çalışma, nem ve sıcaklığın epoksi reçinelerinin ve kompozitlerin termal özellikleri (genellikle T_g üzerindeki) üzerindeki etkilerini incelemiş ve polimer malzemelerde genellikle termal özellikleri zayıflatan plastikleşme ve şişme meydana geldiği bildirilmiştir (Işık ve diğ., 2024; Tian ve diğ., 2023; Lettieri ve Frigione, 2012; Ahmetli ve diğ., 2024). Genel olarak, yaşlandırılmış ER'nin termal kararlılığı, yaşlandırılmış hibrit kompozitlerinkinden daha düşüktür. Bu sonuç, KS

ve YK dolgu maddelerinin kompozitlerin yaşlanması üzerinde geciktirici bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Yaşlandırma koşulları arasında, saf su ve hidrotermal yaşlanmanın hibrit kompozitlerin termal direncini en çok etkileyenler olduğu bulunmuştur. Kompozitler kendi aralarında su ve hidrotermal yaşlanma koşulları açısından karşılaştırıldığında, termal dirençleri açısından şu şekilde sıralanabilir: 1:3 ağırlık oranındaki hibrit dolgu maddesi içeren > 3:1 ağırlık oranındaki hibrit dolgu maddesi içeren > 1:1 ağırlık oranındaki hibrit dolgu maddesi içeren. Tablo 4.3'ten görüldüğü gibi, deniz suyu ortamında yaşlandırmanın, saf su ortamına kıyasla ER ve kompozitlerin termal kararlılığı üzerinde daha az etkisi olmuştur. Deniz suyunda yaşlandırılan hibrit dolgulu kompozitlerin (1:3 ve 3:1 ağırlık oranında hibrit dolgular) termal değerlerindeki düşüş diğer kompozit tiplerinden daha düşük olup birbirine çok yakın bulunmuştur. Sonuç olarak, epoksi kalıplama bileşikler veya kapsülleme malzemesi filmleri için daha fazla ısıya dayanıklı ve hidrolitik olarak kararlı özellikler gereklidir, çünkü epoksi reçineleri ısı direnci, yüksek yalıtım özellikleri, düşük dielektrik sabitleri, ekonomik maliyet vb. avantajları nedeniyle endüstride, özellikle elektronikte yaygın olarak kullanılmaktadır (Licari ve Hughes, 1990). Bu anlamda 1:3 ve 3:1 ağırlık oranında hibrit dolgulu kompozitler bu alanlarda tercih edilebilir.

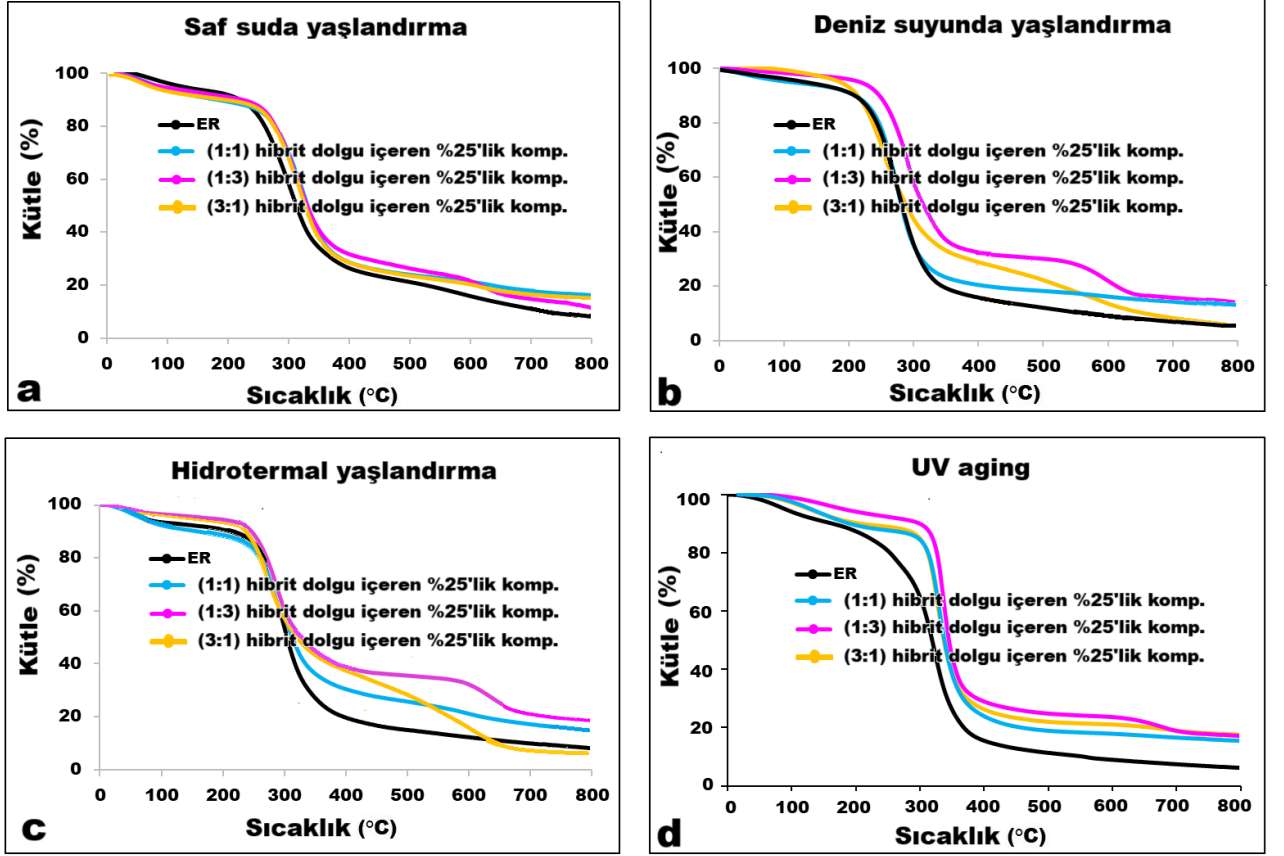
Tablo 4.2. Yaşlandırılmamış ER ve hibrit kompozitlerin termal değerleri (Musayev, 2024)

Hibrit dolgu (kütlece %)	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	Tan delta T _g
ER				
-	142	207	384	101.31
KS -YK (1:1 kütle oranında) hibrit kompozitler				
25	146	214	381	92.48
KS -YK (1:3 kütle oranında) hibrit kompozitler				
25	161	282	376	83.79
KS -YK (3:1 kütle oranında) hibrit kompozitler				
25	115	206	370	85.15

Tablo 4.3. Yaşlandırılmış ER ve %25 ağırlık hibrit kompozitlerin termal ve azalan yüzde değerleri

Yaşlanma durumu	T ₅ (°C)	T ₅ 'de azalma (%)	T ₁₀ (°C)	T ₁₀ 'da azalma (%)	T ₅₀ (°C)	T ₅₀ 'de azalma (%)	tan delta T _g (°C)	T _g ' de azalma (%)
ER								
Su	91	35.9	174	15.9	302	21.4		
Deniz suyu	112	21.1	200	3.4	308	19.8	62.37	38.4
Hidrotermal	101	28.9	188	9.2	300	21.8	87.52	13.6
UV	99	30.3	177	14.5	315	18.0		
KS -YK (1:1 wt ratio) hibrit kompozitler								
Su	99	32.2	163	23.8	329	13.6		
Deniz suyu	122	16.4	202	5.6	318	16.5	82.10	9.3
Hidrotermal	98	32.9	208	2.8	316	17.0	69.37	24.9
UV	126	13.7	212	0.9	353	7.3		
KS -YK (1:3 wt ratio) hibrit kompozitler								
Su	152	5.6	267	5.3	348	7.4		
Deniz suyu	203	-	271	3.9	342	9.0	90.08	-
Hidrotermal	164	-	246	12.8	344	8.5	76.03	9.3
UV	200	-	279	1.1	360	4.3		
KS -YK (3:1 wt ratio) hibrit kompozitler								
Su	103	10.4	200	2.9	328	11.4		
Deniz suyu	181	-	205	-	335	9.5	80.50	5.5
Hidrotermal	106	7.8	207	-	316	14.6	72.47	14.9
UV	111	3.5	196	4.9	350	5.4		

UV radyasyonu polimer zincirlerinin kırılmasına ve birçok özelliğinin bozulmasına, bir başka deyişle fotooksidatif bozunmaya, yani UV yaşlanmasına neden olur. Polimerik malzeme yüzeylerinin UV bozunmasını etkileyen bazı faktörler UV dalga boyu, maruz kalma süresi, polimerin kimyasal yapısı, katkı maddeleri vb.'dir (Kara ve diğ., 2024; El-Hiti ve diğ., 2022). Epoksi reçine yapılarındaki aromatik gruplar UV ışınlarını güçlü bir şekilde emer ve bu malzemeleri UV bozunmasına duyarlı hale getirir (Awad ve diğ., 2018). Ahmetli ve grubunun önceki çalışmasında (Işık ve diğ., 2024) su, deniz suyu, hidrotermal ve UV yaşlanmalarının kahve atığı/epoksi kompozitlerin termal direnci üzerindeki etkileri araştırılmıştı. Termal değerlerdeki yüzdelik azalmalar, incelenen yaşlanma ortamları karşılaştırıldığında saf ER'nin termal kararlılığının UV ışınlarından en çok etkilendiğini göstermiştir. Bu çalışmada da benzer sonuçlar bulunmuştur. ER'nin termal kararlılığını en çok etkileyen ortamın UV yaşlandırması olduğu gözlemlendi. Yaşlandırma ortamları arasında UV yaşlandırması, UV direnç özelliklerine sahip KS ve YK dolgu maddeleri nedeniyle hibrit kompozitlerin termal direnci üzerinde en az etkiye sahipti.

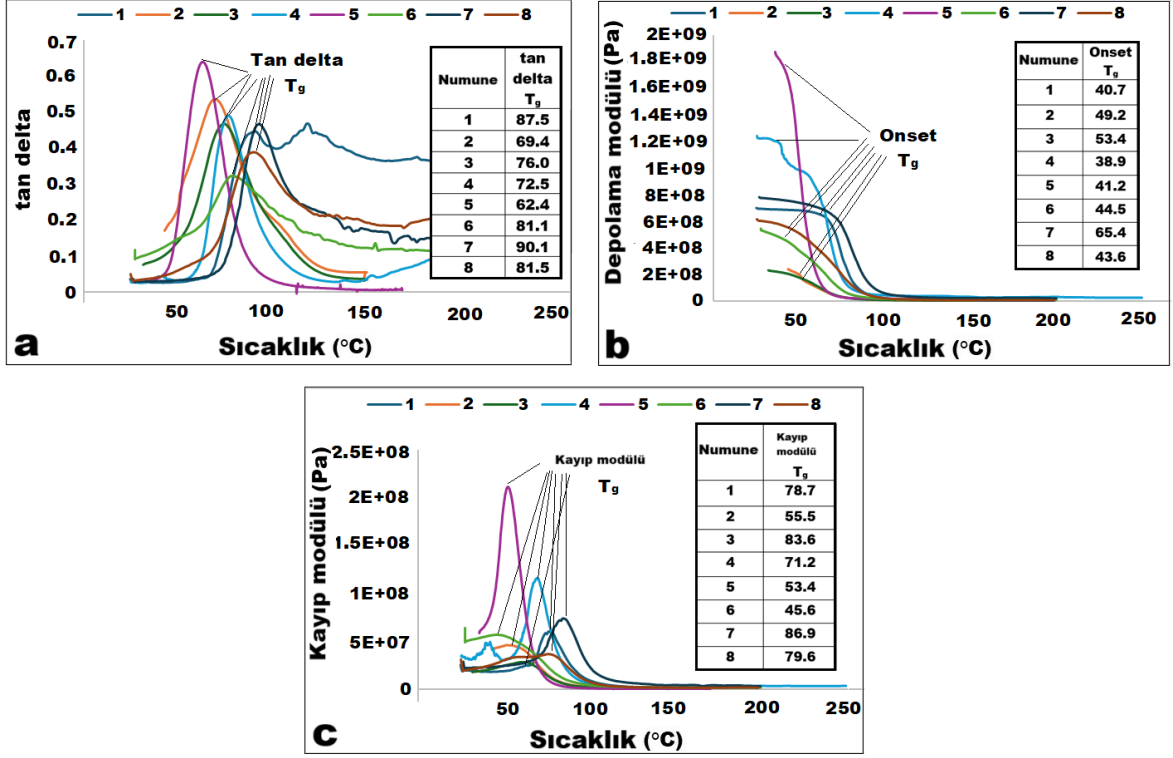


Şekil 4.5. Yaşlandırılmış saf ER ve KS-YK kompozitlerinin TGA eğrileri: a) su yaşlandırılmış; b) deniz suyu yaşlandırılmış; c) hidrotermal yaşlandırılmış; d) UV yaşlandırılmış

Deniz suyu ve hidrotermal yaşlandırılmış kompozitler için DMA analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir. Tan δ eğrisi tepe noktalarından belirlenen T_g değerleri (Şekil 4.6), ayrıca Tablo 4.3'te de özetlenmiştir. Tablo 4.3'ten görüldüğü gibi hem deniz suyu hem de hidrotermal yaşlandırmalar T_g değerlerinde bir azalmaya neden olmuştur. Literatürde %2-5 nem alımının camı geçiş sıcaklığında (T_g) önemli bir düşüşe (örneğin 150-200°C'den 60-80°C'ye) yol açtığı bildirilmiştir; bu, çoğu epoksi bazlı kompozitin uygulama sınırlarının oldukça altındadır. Diğer termal değerler gibi, T_g 'deki düşüş çoğunlukla ER için gözlenmiştir. Kompozitler arasında, hibrit dolgulu kompozit için 1:3 ağırlık oranında T_g değerlerinde daha düşük bir düşüş bulunmuştur. Öte yandan, tüm numunelerin T_g değerlerini en çok etkileyen ortamın hidrotermal yaşlanma olduğu da açıktır. Daha önceki çalışmada da T_g 'nin en çok etkilendiği ortamın deniz suyu ortamına kıyasla hidrotermal yaşlanma olduğu bildirilmiştir (Ahmetli ve diğ., 2024).

Depolama modülü (E') ve kayıp modülü (E''), sırasıyla elastik modül ve viskoz modül olarak adlandırılabilir. Başka bir deyişle, E' bir malzemenin sertlik ölçüsüdür (Wu ve diğ., 2022), yani malzemenin ne kadar sert olduğunu gösterir. Ayrıca, yüksek depolama modülüne sahip polimeri parçalamak daha zordur. Deniz suyunda yaşlandırılmış ER, tüm numuneler arasında en yüksek E' değerine sahiptir. Kompozitler arasında, 3:1 ağırlık oranında dolgu maddesi içeren hidrotermal olarak yaşlandırılmış hibrit kompozit ve 1:3 ağırlık oranında dolgu maddesi içeren deniz suyunda yaşlandırılmış kompozit en yüksek E' değerlerini göstermiştir. Bu sonuçlara göre, hibrit dolgu karışımındaki KS veya YK miktarının artırılması, sırasıyla hidrotermal ve deniz suyu yaşlandırmasından sonra daha sert bir kompozitle sonuçlanmıştır (Şekil 4.6b). Dahası, genel olarak kompozitlerin sertliği, depolama modülü değerleri ER'ye kıyasla daha düşük olduğundan her iki yaşlandırmadan sonra azalmıştır (Zhang ve diğ., 2017).

Hidrotermal yaşlanma durumunda, en yüksek kayıp modülü (E'') 3:1 ağırlık oranına sahip hibrit dolgu içeren kompozit için de gözlenmiştir. Buna karşılık, deniz suyunda yaşlanma için hibrit dolgulu kompozit için 1:3 ağırlık oranında belirlenmiştir. Bu, hibrit dolgudaki YK oranının artırılmasının deniz suyunda yaşlandırılmış kompozitin elastik geri kazanımını azalttığı, KS oranının artırılmasının ise hidrotermal olarak yaşlandırılmış kompozitin elastik geri kazanımını azalttığı anlamına gelir. Öte yandan, depolama modülü kayıp modülünden büyükse, malzeme esasen elastik kabul edilebilir. Kayıp modülü ve depolama modülü eşit olduğunda, malzemenin yarı katı halde olduğu anlamına gelir (Wu ve diğ., 2022). Bu çalışmada, tüm kompozitlerin E' değerleri E'' değerlerinden düşük olup bunun tersini göstermektedir. Ayrıca, 1:1 ve 1:3 ağırlık oranlarında hibrit dolgulu hidrotermal yaşlandırılmış kompozitlerin ve 1:1 ve 3:1 ağırlık oranlarında hibrit dolgulu deniz suyunda yaşlandırılmış kompozitlerin E'' zirve maksimumları daha düşük ve daha geniştir. Bu, mekanik stres uygulandıktan sonra şekli yeniden kazanmak için gereken özellik olan esnekliklerinin, hidrotermal yaşlandırılmış 3:1 ve deniz suyunda yaşlandırılmış 1:3 kompozitlerin esnekliğinden yoksun olduğunun göstergesiydi (Anonim 2).



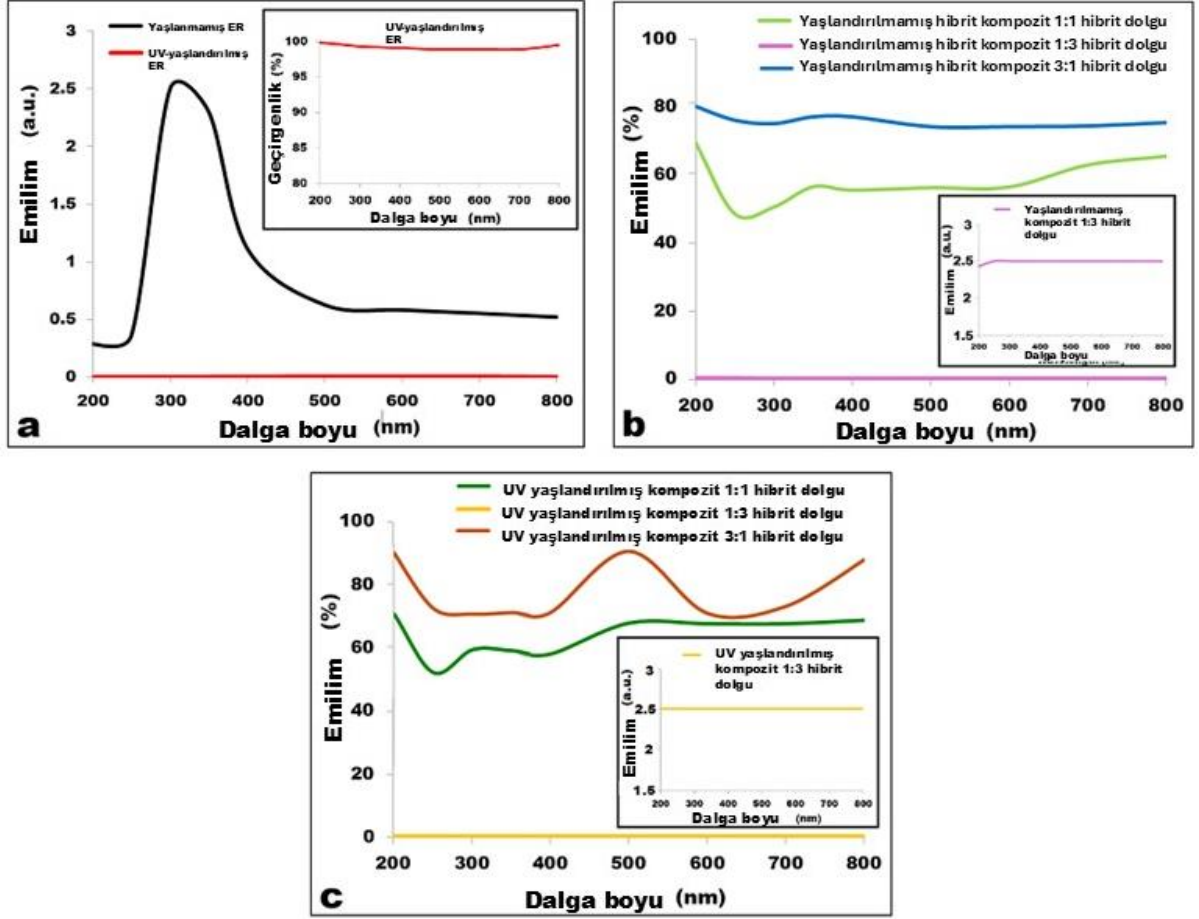
Şekil 4.6. Yaşlandırılmış ER ve kompozitlerin DMA eğrileri: a) tan delta; b) depolama modülü; c) kayıp modülü

((1-4) hidrotermal olarak yaşlandırılmış: 1- saf ER; 2- %1:1 ağırlık oranında hibrit dolgu maddesiyle komp.; 3- %1:3 ağırlık oranında hibrit dolgu maddesiyle komp.; 4- %3:1 ağırlık oranında hibrit dolgu maddesiyle komp.; (5-8) deniz suyunda yaşlandırılmış: 5- saf ER; 6- %1:1 ağırlık oranında hibrit dolgu maddesiyle komp.; 7- %1:3 ağırlık oranında hibrit dolgu maddesiyle komp.; 8- %3:1 ağırlık oranında hibrit dolgu maddesiyle komp.)

4.2.6. Yaşlandırılmamış/UV-yaşlandırılmış ER ve hibrit kompozitlerin UV koruma davranışı

Şekil 4.7'de, yaşlandırılmamış/UV-yaşlandırılmış ER ve hibrit kompozitlerin 200–800 nm dalga boyu aralığındaki UV-görünür (UV-Vis) absorbans veya geçirgenlik eğrileri verilmiştir. Şekil 4.7a, yaşlandırılmamış ve UV-yaşlandırılmış ER'nin absorbans ve geçirgenlik eğrilerini göstermektedir. Bu şekilden görüldüğü üzere, ER, UVC bölgesinde (250–280 nm) oldukça geçirgen olmasına rağmen, UVB (280–320 nm) ve UVA (320–400 nm) bölgelerinde geçirgenlikte bir azalma gözlemlenmiştir. Bu azalmanın, ER'nin aromatik halkalarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Nguyen ve diğ., 2021). 400 nm'nin

ötesinde, ER düşük absorpsiyon göstermekte, yani oldukça görünür şekilde şeffaf olup, çok az ışık saçılmaktadır. Saf ER'nin absorbans değerlerine dayanarak görünür bölgedeki (400–800 nm) ışığın yaklaşık %69,9–92,3'nün ER'den geçtiği bildirilmiştir (Ahmetli ve diğ., 2024). UV yaşlandırma sonrasında, ER 200–800 nm bölgesinde neredeyse %100 geçirgenlik (0.001-0.005 a.u.) göstermiştir.



Şekil 4.7. UV-vis absorbans değerleri: a) Yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış ER; b) %25 oranında hibrit dolgu içeren 1:1, 1:3 ve 3:1 ağırlık oranlarına sahip yaşlandırılmamış kompozitler; c) %25 oranında hibrit dolgu içeren 1:1, 1:3 ve 3:1 ağırlık oranlarına sahip yaşlandırılmış kompozitler

Asmatulu ve diğ. (2011) tarafından yapılan açıklamaya göre, polimerlerdeki C–C, O–O, H–O ve C–N gibi kimyasal bağların enerjisi UV ışığının enerjisinden daha düşüktür; bu nedenle UV ışınlarının etkisi altında kırılmaya eğilimlidirler. Sonuç olarak, epoksi reçineler UV bozunmasına karşı hassas hale gelir. UV radyasyonu, polimer zincirlerini

kırarak radikallerin oluşumuna neden olur; bu durum birçok özelliğin bozulmasına ve kullanılamaz malzemelerin, yani foto-oksidatif bozunmanın oluşmasına yol açar (Kara ve diğ., 2024). Daha önceki bir çalışmada, amin türü kürleştirici/bisfenol A tipi epoksi reçine sisteminin UV ışınlarının etkisi altındaki bozunma mekanizmaları ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır (Işık ve diğ., 2024). Buna göre, bozunma ürünleri çoğunlukla aromatik olmayan bileşenlerdir ve bu durum UV geçirgenliğinde artışa neden olabilir.

Zhevtun ve diğ., (2024) tarafından CaCO_3 , en radyasyon dirençli malzemelerden biri olarak rapor edilmiştir. CaCO_3 bazlı kaplamanın, UV yaşlanma bozunmasına karşı üstün bir direnç sergilediği belirtilmiştir (Lei ve diğ., 2022). Ayrıca CaCO_3 asfalt bağlayıcıların oksidasyon yaşlanma direncini önemli ölçüde artırmıştır (Huang ve diğ., 2023). Öte yandan, KS'ler (karbon siyahı), bazı polimerlerde UV radyasyonuna karşı stabiliteyi artırmak için ışık stabilizatörü katkı maddesi olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır. KS'nin bu özelliği, türüne, parçacık boyutuna ve konsantrasyonuna bağlıdır (Ghasemi-Kahrizsangi ve diğ., 2015).

Şekil 4.7b ve c, sırasıyla %25 oranında hibrit dolgu içeren yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış kompozitlerin UV-vis absorbands değerlerini göstermektedir. Bu hibrit kompozitler, 0.129 ile 2.5 a.u. arasında absorbands değerleri sergilemiştir. Absorbans değeri 2 olan bir malzemenin % geçirgenlik (T) değeri %1 iken, absorbands değeri 3 olan bir malzemenin % geçirgenlik değeri %0,1'dir (Ahmetli ve diğ., 2024). Örneğin, 1:3 ağırlık oranında KS ve YK hibrit dolgu karışımı içeren yaşlandırılmamış ve UV yaşlandırılmış kompozit için belirlenen 2,5 absorbands değerine karşılık gelen %T değeri %0,3'tür. Bu da, ilgili dalga boyundaki ışığın %99,7'sinin absorbe edildiği anlamına gelir. Başka bir deyişle, hibrit dolgu içerisinde YK oranının en yüksek olduğu bu kompozit UV ışınlarına maruz kaldığında direncini korumuş ve kompozitler arasında UV ışınlarına karşı en dirençli olanı olmuştur. 1:3 ağırlık oranına sahip hibrit dolgu ile oluşturulmuş kompozitin aksine, 1:1 ve 3:1 ağırlık oranlarındaki hibrit dolguya sahip kompozitlerin UV yaşlandırma sonrasında UV ışınlarına karşı direncinde bir azalma gözlemlenmiştir. Diğer kompozit türleri karşılaştırıldığında, 1:1 ağırlık oranında KS-YK hibrit dolgu içeren kompozitin, özellikle UV bölgesinde (200-400 nm), yaşlandırma öncesi ve sonrası 3:1 hibrit dolgu içeren kompozitten daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir. UV radyasyonun yansımalarının, KS partiküllerinin yüzdesinin artmasıyla azaldığı rapor edilmiştir. Düşük yüzdelerde, KS partikülleri UV radyasyonuna maruz kalan tüm yüzeyleri kaplayamaz ve bu ışınlar epoksi matris tarafından emilerek matrisin bozunmasına yol açar. Öte yandan, daha yüksek

konsantrasyonlarda, KS partiküllerinin yığılaşması veya kümelenmesi UV direncini azaltabilir çünkü bu yığınlar kolayca dağılmaz (Ghasemi-Kahrizsangi ve diğ., 2015). 1:1 KS-YK hibrit dolgu içeren kompozitteki KS miktarının, 3:1 ağırlık oranına sahip hibrit dolguya kıyasla daha düşük olması, bu kompozitin UV ışınlarına daha dayanıklı olmasını açıklayabilir. Ayrıca, SEM sonuçları da KS-YK ağırlık oranının 3:1 olduğu durumda hibrit dolguda yığınların oluşumunu doğrulamaktadır.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Yapılan çalışmada yumurta kabuğu (YK) ve atık lastiklerin pirolizinden elde edilen karbon siyahı (KS) ilk kez hibrit dolgu olarak epoksi reçinede kullanılmış, hibrit dolgudaki KS:YK oranının (1:1, 1:3 ve 3:1 kütle oranları) kütlece %25 yaşlandırılmış hibrit kompozitlerin mekanik, termal, dinamik-mekanik ve UV ışınlarına dayanıklılık özelliklerine etkisi incelenmiştir.

- Yaşlandırılmış hibrit kompozitlerin morfolojisi SEM ile incelenmiş, en az etkilenen kompozitin 1:3 hibrit dolgulu kompozit, en fazla etkilenen kompozitin ise 3:1 hibrit dolgulu kompozit olduğu belirlenmiştir. Hibrit dolguda YK oranının artması, kompozitin suya karşı yaşlanma direncini artırma etkisi göstermiştir. Su ve tuzlu su ortamlarının aksine, UV yaşlanması büyük ve derin çukurlar veya boşluklara neden olmamış, bunun yerine yüzey aşınması ve küçük çatlak oluşumu gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinde, hibrit dolgu maddesi 1:3 ağırlık oranında olan kompozitin, UV ışınlarına diğer kompozitlere kıyasla daha dirençli olduğu tespit edilmiştir.
- Tuzlu suda, saf suda ve hidrotermal yaşlandırma koşullarında ER ve kompozit numunelerin kütle artış sonuçları, tüm ortamlarda arttığını ve hibrit dolgu türüne bağlı olarak farklı zamanlarda dengeye ulaştığını ortaya koymuştur. Hidrotermal yaşlandırma sürecinde daha yüksek ağırlık artış değerlerinin elde edildiği görülmüştür.
- Yaşlandırılmış ER ve kompozit örneklerinin C.A. değerlerinden, daha yüksek YK oranına sahip 1:3 hibrit dolgulu kompozitin, UV yaşlanması hariç tüm yaşlandırma ortamlarında en yüksek C.A. değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Yaşlanma ortamları karşılaştırıldığında, tuzlu suyun yüzey ıslanabilirliği üzerinde en az etkiye sahip olduğu, UV ışınlarının ise en fazla etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.
- Tüm yaşlandırma koşulları (su, deniz suyu ve hidrotermal) mekanik özelliklerde bir zayıflamaya neden olmuştur. Deniz suyunda yaşlandırılmış

ER ve kompozitlerin daha yüksek değerlere sahip olmuştur. Mekanik özelliklerin en çok etkilendiği ortamın hidrotermal yaşlandırma olduğu anlaşılmıştır.

- ER'nin termal kararlılığını en çok etkileyen ortamın UV yaşlandırması olduğu gözlemlenmiştir. Yaşlandırma ortamları arasında UV yaşlandırması, UV direnç özelliklerine sahip KS ve YK dolgu maddeleri nedeniyle hibrit kompozitlerin termal direnci üzerinde en az etkiye sahip olmuştur.
- Hidrotermal yaşlanma durumunda, en yüksek kayıp modülü (E'') 3:1 ağırlık oranına sahip hibrit dolgu içeren kompozit için de gözlenmiştir.
- Hibrit dolgulu kompozit için 1:3 ağırlık oranında T_g değerlerinde daha az bir düşüş bulunmuştur.
- Kompozitler arasında, 3:1 ağırlık oranında dolgu maddesi içeren hidrotermal olarak yaşlandırılmış hibrit kompozit ve 1:3 ağırlık oranında dolgu maddesi içeren deniz suyunda yaşlandırılmış kompozit en yüksek E' değerlerini göstermiştir.
- Hibrit kompozitler, 0.129 ile 2.5 a.u. arasında absorpsiyon değerleri sergilemişlerdir. Kompozitler arasında 1:3 dolgulu kompozit, UV ışınlarına karşı en dirençli olmuştur.

5.2. Öneriler

Kompozit yapımında özellikle atık malzemelerin kullanımı çevre kirliliğini azaltmaya katkıda bulunacağı gibi kompozit maliyetini de düşürmeye yardımcı olmaktadır. Farklı polimer matrislerin farklı hibrit dolgularla takviyelendirilmesi, kompozitlere istenilen özellikleri kazandırmak için yapılacak çalışmaları çeşitlendirecektir.

KAYNAKLAR

- Afaf, K., Boualem, S., Khacem, K., Moamed, B., 2020, Experimental analysis of the physical degradation of polymers–the case of polymethyl methacrylate, *Frattura ed Integrità Strutturale*, 53, 66-80.
- Ahmetli, G., Kocaman, S., Soydal, U., Koçak, B., Özmeral, N., Musayev, N., 2025, Appraisal of inorganic and lignocellulosic organic shell wastes as a green filler in epoxy-based hybrid composites, *International Journal of Biological Macromolecules*, 284, Part 1, e137975.
- Ahmetli, G., Soydal, U., Kocaman, S., Özmeral, N., Musayev, N., 2024, New biobased chitosan-modified peach kernel shell composites and examining their behavior in different environmental conditions, *International Journal of Biological Macromolecules*, 280, Part 2, e135832.
- Akın, Y., 2018, Effect of hydrothermal ageing on the mechanical properties of GRP composite tubes, Master's Thesis, *Selçuk University Institute of Science*, Konya, Türkiye.
- Anonim 1. Contact angle. <https://www.sciencefacts.net/contact-angle.html>
- Anonim 2. Characterization of polymers using dynamic mechanical analysis (DMA). <https://www.eag.com/app-note/characterization-of-polymers-using-dynamic-mechanical-analysis-dma/>
- Aparna, S., Purnima, D., Adusumalli, R.B., 2020, Effect of short carbon fiber content and water absorption on tensile and impact properties of PA6/PP blend based composites, *Polymer Composites*, 41, 5167–5181. <https://doi.org/10.1002/pc.25784>
- Arribas, C., Prolongo, M. G., Sánchez-Cabezudo, M., Moriche, R., Prolongo, S.G., 2019, Hydrothermal ageing of graphene/carbon nanotubes/epoxy hybrid Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 170, e109003.
- Asmatulu, R., Mahmud, G.A., Hille, C., Misak, H.E., 2011, Effects of UV degradation on surface hydrophobicity, crack, and thickness of MWCNT-based nanocomposite coatings, *Progress in Organic Coatings*, 72, 553–561.
- Awad, S.A., Fellows, C.M., Mahini, S.S., 2018, A comparative study of accelerated weathering of epoxy resins based on DGEBA and HDGEBA, *Journal of Polymer Research*, 25, e103.
- Bazli, M., Ashrafi, H., Oskouei, A.V., 2017, Experiments and probabilistic models of bond strength between GFRP bar and different types of concrete under aggressive environments, *Construction and Building Materials*, 148, 429-443.
- Bazli, M., Ashrafi, H., Jafari, A., Zhao, X.L., Raman, R.K., Bai, Y., 2019, Effect of fibers configuration and thickness on tensile behavior of GFRP laminates exposed to harsh environment, *Polymers*, 11(9), e1401.

- Bazli, M., Jafari, A., Ashrafi, H., Zhao, X. L., Bai, Y., Raman, R.S., 2020, Effects of UV radiation, moisture and elevated temperature on mechanical properties of GFRP pultruded profiles, *Construction and Building Materials*, 231, 117137.
- Bowles, A.J., Fowler, G.D., 2022, Assessing the impacts of feedstock and process control on pyrolysis outputs for tyre recycling, *Resources, Conservation and Recycling*, 182, e106277.
- Chakraborty M.A., 2007, Chicken eggshell as calcium supplement tablet, *International Journal of Innovative Research in Science*, 5, 3520–3525.
- Chen, G., Shan, R., Shi, J., Yan, B., 2014, Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts, *Bioresource Technology*, 171, 428–432.
- Ching, Y.C., Gunathilake, T.U., Ching, K.Y., Chuah, C.H., Sandu, V., Singh, R., Liou, N.S., 2019, Effects of high temperature and ultraviolet radiation on polymer composites, In: *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, Woodhead Publishing.
- D’Alba, L., Jones, D.N., Badawy, H.T., Eliason, C.M., Shawkey, M.D., 2017, Antimicrobial properties of a nanostructured eggshell from a compost-nesting bird, *Journal of Experimental Biology*, 217, 1116–1121.
- Davies, P., Rajapakse, Y.D., 2014, *Durability of composites in a marine environment* (1st ed.), Springer, New York.
- Davies, P., Verbouwe, X., 2018, Evaluation of basalt fibre composites for marine applications, *Applied Composite Materials*, 25, 299–308.
- Deniz, M.E., Karakuzu, R., 2012, Seawater effect on impact behavior of glass–epoxy composite pipes, *Composites Part B: Engineering*, 43(3), 1130–1138.
- Deniz, M.E., Ozdemir, O., Ozen, M., Karakuzu, R., 2013, Failure pressure and impact response of glass–epoxy pipes exposed to seawater, *Composites Part B: Engineering*, 53, 355–361.
- Doğan, A., 2019, The effect of gelcoats on hydrothermal and ultraviolet light induced aging of polymer composites, Doctoral Dissertation, *Dokuz Eylül University Institute of Science*, İzmir, Türkiye.
- Ducheyne, P., Van Raemdonck, W., Heughebaert, J., Heughebaert, M., 1986, Structural analysis of hydroxyapatite coatings on titanium, *Biomaterials*, 7, 97–103.
- El-Hiti, G.A., Ahmed, D.S., Yousif, E., Al-Khazrajy, O.S.A., Abdallah, M., Alanazi, S.A., 2022, Modifications of polymers through the addition of ultraviolet absorbers to reduce the aging effect of accelerated and natural irradiation, *Polymers*, 14, e20.

- Fang, M., Zhang, N., Huang, M., Lu, B., Lamnawar, K., Liu, C., Shen, C., 2020, Effects of hydrothermal aging of carbon fiber reinforced polycarbonate composites on mechanical performance and sand erosion resistance, *Polymers*, 12(11), e2453.
- Fang, W., Guo, W., 2023, Deterioration mechanism of hydrothermal aging on the properties of carbon fiber/epoxy composites in various media, *Journal of Composite Materials*, 57(11), 1235–1246.
- Farahana, R.N., Supri, A.G., Teh, P.L., 2015, Tensile and water absorption properties of eggshell powder filled recycled high-density polyethylene/ethylene vinyl acetate composites: Effect of 3-aminopropyltriethoxysilane, *Journal of Advanced Research in Materials Science*, 5(1), 1–9.
- Faridi, H., Arabhosseini, A., 2018, Application of eggshell wastes as valuable and utilizable products: A review, *Research in Agricultural Engineering*, 64(2), 104–114.
- Fitriah, S., Majid, M.A., Ridzuan, M., Daud, R., Gibson, A., Assaleh, T., 2017, Influence of hydrothermal ageing on the compressive behaviour of glass fibre/epoxy composite pipes, *Composite Structures*, 159, 350–360.
- Gergely, G., Wéber, F., Lukács I., Tóth A.L., Horváth Z.E., Mihály J., Balázs C., 2010, Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell, *Ceramics International*, 36, 803–806.
- Ghasemi-Kahrizsangi, A., Neshati, J., Shariatpanahi, H., Akbarinezhad, E., 2015, Improving the UV degradation resistance of epoxy coatings using modified carbon black nanoparticles, *Progress in Organic Coatings*, 85, 199–207.
- Gunoz, A., Kepir, Y., Kara, M., 2020, Tensile strength alteration of GFRP composite pipes under seawater-dominated conditions, *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 20(4), 1426–1430.
- Hamdan, M.H.M., Siregar, J.P., Cionita, T., Jaafar, J., Efriyohadi, A., Junid, R., Kholil, A., 2019, Water absorption behaviour on the mechanical properties of woven hybrid reinforced polyester composites, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 104, 1075–1086.
- Han, J.-H., Kim, C.-G., 2006, Low Earth orbit space environment simulation and its effects on graphite/epoxy composites, *Composite Structures*, 72(2), 218–226.
- Hodul, J., Mészárosová, L., Drochytka, R., 2021, Recovery of industrial wastes as fillers in the epoxy thermosets for building application, *Materials*, 14, e3490.
- Huang, W., Huang, C., Xiao, Z., Deng, W., Zeng, X., Cai, X., Wu, K., 2023, Enhanced oxidation aging resistance of asphalt binder with slow-release porous calcium carbonate microspheres loaded with asphalt rejuvenator, *Materials & Design*, 226, e111659.

- Işık, M., Ahmetli, G., 2024, Nanocomposites based on MWCNT and nanoclay: Effect of acrylated epoxidized soybean oil on curing and composite properties, *Industrial Crops and Products*, 221, e119421.
- Işık, M., Özmeral, N., Ahmetli, G., Sogancioglu Kalem, M., 2024, Effect of various aging conditions and treatment methods on thermal degradation of coffee waste/epoxy composites, *Industrial Crops and Products*, 220, e119115.
- Jiang, X., Song, J., Qiang, X., Kolstein, H., Bijlaard, F., 2016, Moisture absorption/desorption effects on flexural property of glass-fiber-reinforced polyester laminates: Three-point bending test and coupled hygro-mechanical finite element analysis, *Polymers*, 8(8), e290.
- Kara, A. S., Ahmetli, G., Karaman, M., Kocaman, S., Işık, M., Gürsoy, M., 2023, Implementation of the PECVD process to produce a novel range of filler-polymer-coated perlites for use in epoxy composites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 133, 379–393.
- Karakuzu, R., Çalık, İ.C., Deniz, M.E., 2017, Investigation of seawater effect on impact behavior of laminated composite plates, *Batman University Journal of Life Sciences*, 7(2/2), 1-13.
- Kattaguri, R., Fulmali, A.O., Prusty, R.K., Ray, B.C., 2020, Effects of acid, alkaline, and seawater aging on the mechanical and thermomechanical properties of glass fiber/epoxy composites filled with carbon nanofibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 137(33), e48434.
- Khemthong, P., Luadthong, C., Nualpaeng, W., Changsuwan, P., Tongprem, P., Viriya-Empikul, N., Faungnawakij, K., 2012, Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production, *Catalysis Today*, 190, 112–116.
- Kim, M.T., Rhee, K.Y., Jung, I., Park, S.J., Hui, D., 2014, Influence of seawater absorption on the vibration damping characteristics and fracture behaviors of basalt/CNT/epoxy multiscale composites, *Composites Part B: Engineering*, 63, 61-66.
- Kulshreshtha, G., Benavides-Reyes, C., Rodriguez-Navarro, A.B., Diep, T., Hincke, M.T., 2021, Impact of different layer housing systems on eggshell cuticle quality and salmonella adherence in table eggs, *Foods*, 10(11), e2559.
- Kumar, U., Bandyopadhyay, M., 2006, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Bioresource Technology*, 97, 104–109.
- Le Guen-Geffroy, A., Le Gac, P-Y., Habert, B., Davies, P., 2019, Physical ageing of epoxy in a wet environment: Coupling between plasticization and physical ageing, *Polymer Degradation and Stability*, 168, e108947.
- Lei, M., Liu, Z., Wang, F., Hu, S., 2022, Development of calcium carbonate-based coatings by the carbonation of Gamma-C2S (γ -C2S), *Materials*, 15(15), e5088.

- Leistenschneider, D., Zürbes, K., Schneidermann, C., Grätz, S., Oswald, S., Wegner, K., Klemmed, B., Giebeler, L., Eychmüller, A., Borchardt, L., 2018, Mechanochemical functionalization of carbon black at room temperature, *C-Journal of Carbon Research*, 4, e14.
- Lettieri, M., Frigione, M., 2012, Effects of humid environment on thermal and mechanical properties of a cold-curing structural epoxy adhesive, *Construction and Building Materials*, 30, 753-760.
- Licari, J.J., Hughes, L.A., 1990, Handbook of Polymer Coatings for Electronics; Chemistry, Technology and Applications, 2nd Ed., *Noyes Publications*, New Jersey.
- Lin, Y.C., Chen, X., 2005, Moisture sorption–desorption–resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system, *Polymer*, 46(26), 11994–12003.
- Liu, Q., Li, H., Li, J., 2020, Basic properties of pyrolysis carbon black of waste tyres and application of pyrolysis carbon black in transition layer rubber of all steel radial tire, *Research and Application of Materials Science*, 2(1), 39–42.
- Martins, S., Borges, L., D’Almeida J.R., 2011, Effects of accelerated ageing in a PTFE matrix polymer composite, *Macromolecular Symposia*, 299-300, 92-98.
- Martín-Martínez, J.M., 2002, Rubber base adhesives, in: Dillard, D.A., Pocius, A.V., Chaudhury, M. (Eds.), *The Mechanics of Adhesion*, Vol. 2, Surfaces, Chemistry & Applications, Chapter 13, *Elsevier Science*, Amsterdam.
- Mayandi, K., Rajini, N., Ayirilmis N., Devi, M.P.I., Siengchin, S., Mohammad, F., Al-Lohedan, H.A., 2020, An overview of endurance and ageing performance under various environmental conditions of hybrid polymer composites, *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 15962-15988.
- Mays, G.C., Hutchinson, A.R., 1992, Adhesives in Civil Engineering, *Cambridge University Press*, Cambridge, UK.
- Meng, J., Li, C., Yan, S., Zhang, S., Zhang, H., Wang, G., Yang, X., 2022, Atomic-level insights into the mechanism of saline-regulated montmorillonite (001)-salt droplet interface wetting: A molecular dynamics study, *Applied Clay Science*, 224, e106513.
- Meurs, P.F.M., Schreurs, P.J.G., Peijs T., Meijer, H.E.H., 1996, Characterization of interphase conditions in composite materials, *Composites Part A*, 27, 781-786.
- Minakshi, M., Higley, S., Baur, C., Mitchell, D.R.G., Jones, R.T., Fichtner, M., 2019, Calcined chicken eggshell electrode for battery and supercapacitor application, *RSC Advances*, 9(47), 26981–26995.

- Mouzakis, D.E., Zoga, H., Galiotis, C., 2008, Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites, *Composites: Part B*, 39, 467-475.
- Muñoz, E., García-Manrique, J.A., 2015, Water absorption behaviour and its effect on the mechanical properties of flax fibre reinforced bioepoxy composites, *International Journal of Polymer Science*, 2015, e390275.
- Musayev, N., 2024, Atık lastikten elde edilen karbon siyahı esaslı epoksi hibrit kompozitler ve özelliklerinin araştırılması, *Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Konya Teknik Üniversitesi, Konya.
- Niju, S., Meera, K., Begum, S., Anantharaman, N., 2014, Modification of eggshell and its application in biodiesel production, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 702–706.
- Nguyen, T.T., Nguyen, T.-T.T., Tran, T.V., Tan, L.V., Danh, L.T., Than, V.T., 2021, Development of antibacterial, antioxidant, and UV-barrier chitosan film incorporated with *Piper betle* Linn oil as active biodegradable packaging material, *Coatings*, 11(3), e351.
- Nogueira, P., Ramirez, C., Torres, A., Abad, M.J., Cano, J., Lopez, J., Barral, L., 2001, Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system, *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 71–80.
- Ogunsona, E.O., Misra, M., Mohanty, A.K., 2017, Accelerated hydrothermal aging of biocarbon reinforced nylon biocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 139, 76–88.
- Özmeral, N., Işık, M., Sogancioglu Kalem, M., Ahmetli, G., 2023, Lignocellulose coffee waste-based epoxy composites: effect of various treatment methods on composite properties, *Cellulose*, 30, 3589–3609.
- Pethrick, R.A., Hollins, E.A., Mc Ewan, L., Pollock, A., Hayward, D., Johncock, P., 1996, Effect of cure temperature on the structure and water absorption of epoxy/amin thermosets, *Polymer International*, 39, 275-288.
- P'yanova, L.G., Kornienko, N.V., Astashina, S.O., 2019, Astashina, Influence of the physicochemical properties of carbon black of different grades on moisture absorption, *AIP Conference Proceedings*, 2143, e020040.
- Rahimi, A., Honarvar, B., Safari, M., 2020, The role of salinity and aging time on carbonate reservoir in low salinity seawater and smart seawater flooding, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 187, e106739.
- Rocha, I., Raijmaekers, S., Nijssen, R., van der Meer, F., Sluys, L., 2017, Hygrothermal ageing behaviour of a glass/epoxy composite used in wind turbine blades, *Composite Structures*, 174, 110-112.
- Rudawska, A., 2021, Mechanical properties of epoxy compounds based on bisphenol a aged in aqueous environments, *Polymers*, 13, e952.

- Sahu, A.K., Sudhakar, K., Sarviya, R.M., 2019, Influence of U.V light on the thermal properties of HDPE/Carbon black composites, *Case Studies in Thermal Engineering*, 15, e100534.
- Sowinska-Baranowska, A., Maciejewska, M., 2023, Potential utilization of ground eggshells as a biofiller for natural rubber biocomposites, *Materials*, 16, e2988.
- Schultz, J., Papirer, E., Jacquemart, C., 1986, Mechanism of diffusion of water in carbon black filled polymers, *European Polymer Journal*, 22(6), 499–503.
- Shao, Y.X., Kouadi, S., 2002, Durability of fiberglass composite sheet piles in water, *Journal of Composites for Construction*, 6, 280–287.
- Shin, K.B., Kim, C.G., Hong, C.S., 2003, Correlation of accelerated aging test to natural aging test on graphite-epoxy composite materials, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 22 (9), 849-866.
- Sousa, J.M., Correia, J.R., Cabral-Fonseca, S., 2016, Durability of glass fibre reinforced polymer pultruded profiles: comparison between QUV accelerated exposure and natural weathering in a Mediterranean climate, *Experimental Techniques*, 40(1), 207-219.
- Starkova, O., Chandrasekaran, S., Prado, L.A.S.A., Tölle, F., Mülhaupt, R., Schulte, K., 2013, Hydrothermally resistant thermally reduced graphene oxide and multi-wall carbon nanotube based epoxy nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 98(2), 519-526.
- Sugiman, S., Salman, S., Anshari, B., 2021, Hydrothermal ageing of hydrophobic nano-calcium carbonate/epoxy nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 191, e109671.
- Sun, K.Q., Li, F.Y., Li, J.Y., Li, J.F., Zhang, C.W., Jiab, M.C., Guo, Z.Y., 2021, CaCO₃ blowing agent mixing method for biomass composites improved buffer packaging performance, *RSC Advances*, 11, 2501–2511.
- Syazwani, O.N., Rashid, U., Yap, Y.H.T., 2015, Low-cost solid catalyst derived from waste *Cyrtopleura costata* (Angel Wing Shell) for biodiesel production using microalgae oil, *Energy Conversion Management*, 101, 749–756.
- Tan, Y.H., Abdullah, M.O., Nolasco-Hipolito, C., 2015, The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with an emulsification technique: A review on the emission reduction and engine performance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47, 589–603.
- Temiz, M., Kocaman, S., Ahmetli, G., 2023, Evaluation of EPDM waste in environmentally friendly epoxy hybrid composites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 126, 224-238.

- Thomas, R., Sinturel, C., Thomas, S., El Akiaby, E.M.S., 2014, Introduction, in: Thomas, S., Sinturel, C., Thomas, R. (Eds.), *Micro- and Nanostructured Epoxy/Rubber Blends*, Chapter 1, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.*
- Tian, J., Li, C., Qi, X., Xian, G., 2023, Hygrothermal aging behavior and mechanism of multi-filler reinforced epoxy composites for steel structure coatings, *European Polymer Journal*, 184, e111780.
- Tsai, W.T., Hsien, K.J., Hsu, H.C., Lin, C.M., Lin, K.Y., Chiu, C.H., 2008, Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 99, 1623–1629.
- Tsotsis, T. K., Keller, S., Lee, K., Bardis, J., Bish, J., 2001, Aging of polymeric composite specimens for 5000 hours at elevated pressure and temperature, *Composites Science and Technology*, 61(1), 75-86.
- Verma, N., Kumar, V., Bansal, M.C., 2012, Utilization of egg shell waste in cellulase production by *Neurospora crassa* under Wheat bran-based solid state fermentation, *Polish Journal of Environmental Studies*, 21, 491–497.
- Vieille, J., Aucher, J., Taleb, L., 2012, Comparative study on the behavior of woven-ply reinforced thermoplastic or thermosetting laminates under severe environmental conditions, *Materials and Design*, 35, 707-719.
- Wang, Z., Elimelech, M., Lin, S., 2016, Environmental applications of interfacial materials with special wettability, *Environmental Science and Technology*, 50, 2132-2150.
- Wang, Z., Zhao, X. L., Xian, G., Wu, G., Raman, R.S., Al-Saadi, S., 2017, Durability study on interlaminar shear behaviour of basalt-, glass-and carbon-fibre reinforced polymer (B/G/CFRP) bars in seawater sea sand concrete environment, *Construction and Building Materials*, 156, 985-1004.
- Wang, Z., Li, Y., Fang, Y., Feng, G., Xu, J., 2021, Aging behavior of nano-CaCO₃-modified polypropylene nonwoven fabric composites, *Polymers and Polymer Composites*, 29, 87–95.
- Wu, S.C., Tsou, H.K., Hsu, H.C., Hsu, S.K., Liou, S.P., Ho, W.F., 2013, A hydrothermal synthesis of eggshell and fruit waste extract to produce nanosized hydroxyapatite, *Ceramic International*, 39, 8183–8188.
- Wu, Y., Li, X., Wang, Y., Shi, Y., Wang, F., Lin, G., 2022, Research progress on mechanical properties and wear resistance of cartilage repair hydrogel, *Materials and Design*, 216, e110575.
- Xu, J., Yu, J., He, W., Huang, J., Xu, J., Li., G., 2021, Recovery of carbon black from waste tire in continuous commercial rotary kiln pyrolysis reactor, *Science of the Total Environment*, 772, e145507.

- Yan, L., Chouw, N., Jayaraman, K., 2015, Effect of uv and water spraying on the mechanical properties of flax fabric reinforced polymer composites used for civil engineering applications, *Materials & Design*, 71, 17-25.
- Yanardag, D., Ahmetli, G., Karaman, M., Kocaman, S., 2022, PECVD application to obtain polymer coated graphene nanoplatelets and development of new epoxy nanocomposites, *Express Polymer Letters*, 16, 2-20.
- Yang, Q., Xian, G., Karbhari, V.M., 2008, Hygrothermal ageing of an epoxy adhesive used in FRP strengthening of concrete, *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 2607–2617.
- Yang, F., Liang, S., Wu, H., Yue, C., Yan, H., Wu, H., Chen, X., Zhang, J., Yan, S., Duan, Y., 2022, Upgrading the pyrolysis carbon black from waste tire by hybridization with cellulose, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 61(19), 6512–6520.
- Zamani, K., Kocaman, S., Işık, M., Soydal, U., Özmeral, N., Ahmetli, G., 2022, Water sorption, thermal, and fire resistance properties of natural shell-based epoxy composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 139, e52835.
- Zhang, C., Li, H., Zhuo, Z., Dugnani, R., Xue, W., Zhou, Y., Chen, Y., Liu, H., 2017, Characterization of the damping and mechanical properties of a novel (ZnSnO₃/PVDF)@PPy nanofibers/EP composite, *RSC Advances*, 7, e37130.
- Zhevtun, I.G., Mikhailov, M.M., Gordienko, P.S., Kulchin, Y.N., Yarusova, S.B., Lapin, A.N., Yuryev, S.A., Subbotin, E.P., 2024, Reflectivity and radiation resistance of calcium carbonate (calcite), *Optical Materials*, 157, e116040.
- Zhong, R., Xu, J., Hui, D., Bhosale, S.S., Hong, R., 2019, Pyrolytic preparation and modification of carbon black recovered from waste tyres, *Waste Management & Research*, 38, 35-43.
- Zhong, Y., Joshi, S.C., 2015, Impact behavior and damage characteristics of hygrothermally conditioned carbon epoxy composite laminates, *Materials & Design*, 65, 254-264.
- Zhou, M.-Z., Wang, H.-R., Guo, X., Wei, Y.-C., Liao, S., 2023, Synergistic effect of thermal oxygen and UV aging on natural rubber, *e-Polymers*, 23, e20230016.