

**GRAFEN NANOTÜP VE CAM ELYAFLA GÜÇLENDİRİLMİŞ
LED İLE KÜRLenen POLYESTER KOMPOZİT ÜRETİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

AZİME SUBAŞI

**DOKTORA TEZİ
DİSİPLİNLERARASI KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MEHMET EMİROĞLU**

DÜZCE, 2023

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

GRAFEN NANOTÜP VE CAM ELYAFLA GÜÇLENDİRİLMİŞ
LED İLE KÜRLENEN POLYESTER KOMPOZİT ÜRETİMİNİN
ARAŞTIRILMASI

Azime SUBAŞI tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Disiplinlerarası Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mehmet EMİROĞLU

Sakarya Üniversitesi

Eş Danışman

Doç. Dr. Ahmet Demir

Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Mehmet EMİROĞLU

Sakarya Üniversitesi

Prof. Dr. Yılmaz KOÇAK

Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. İlhami DEMİR

Kırıkkale Üniversitesi

Dr.Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR

Düzce Üniversitesi

Dr.Öğr. Üyesi Yalçın BOZTOPRAK

Marmara Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 10.07.2023

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

10 Temmuz 2023

Azime Subaşı



TEŞEKKÜR

Doktora öğrenimimde ve bu tezin hazırlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Doç. Dr. Mehmet Emiroğlu'na en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen eş danışmanım Doç. Dr. Ahmet Demir'e de şükranlarımı sunarım. Tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren doktora tez izleme komitesi üyelerim Prof.Dr. Yılmaz Koçak ve Prof.Dr. İlhami Demir hocalarıma, moleküler yapı analizlerinin yorumlanmasındaki değerli katkılarından dolayı Dr. Doğu Ramazanoğlu'na ve Doç.Dr. Bayram Poyraz'a, laboratuvar çalışmalarında desteklerini gördüğüm Furkan Yıldırım ve Ali Murat Sürücü'ye teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım için laboratuvar imkânlarını bizlerle paylaşan Dr.Öğr. Üyesi Yalçın Boztoprak'a ve yine deneysel çalışmalarım kapsamında ihtiyaç duyduğum sarf malzemelerinin temininde desteklerini esirgemeyen Fibrobeton A.Ş.'ye ve Yönetim Kurulu Üyesi Muhammed Maraşlı'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve çalışma arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

10 Temmuz 2023

Azime SUBAŞI

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
KISALTMALAR.....	xi
SİMGELER	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
EXTENDED ABSTRACT	15
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1. KOMPOZİT MALZEMELER.....	5
2.2. KOMPOZİT TAKVİYE MALZEMELERİ.....	7
2.2.1. Takviye Malzemesi olarak Dolgu Kullanımı	7
2.2.2. Takviye Malzemesi olarak Elyaf Kullanımı	8
2.2.3. Yapraksı (Flake) Malzemelerle Güçlendirme	12
2.2.4. Laminasyon ile Güçlendirme	13
2.3. LED/UV İLE KÜRLenen POLİMERLER.....	13
2.3.1. Fotopolimerizasyon Süreci	14
2.3.2. Işık Dalga Boyları.....	17
2.3.2.1. Fotobaşlatıcılar.....	19
2.4. LED/UV İLE KÜRLenen POLYESTERLER.....	29
2.5. NANOTEKNOLOJİ – NANOMALZEME	30
2.6. CNT/GNT'LER ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI.....	31
2.3.3. Karbon Nanotüplerin Yapısı.....	32
2.3.4. CNT'lerin Özellikleri	33
2.3.4.1. CNT'lerin Elektronik Özellikleri.....	33
2.3.4.2. CNT'lerin Mekanik Özellikleri.....	34
2.3.4.3. CNT'lerin Termal Özellikleri	35
2.3.5. CNT'lerin Uygulama Alanları	36
2.3.5.1. Nano Dolgu Olarak CNT Kullanımı	36
2.3.5.2. Alan Emisyon Kaynakları Olarak Elektronik Cihazlarda CNT Kullanımı	38
2.3.5.3. Lityum İyon Pillerde CNT kullanımı	38
2.3.5.4. Süper Kapasitörlerde ve Aktüatörlerde CNT Kullanımı	39
2.3.5.5. Sensörlerde CNT kullanımı	39
2.3.5.6. Gaz ve Hidrojen Depolamada CNT Kullanımı	40
2.3.5.7. Tarama Problemlerinde CNT Kullanımı	41
2.3.5.8. CNT'lerin Elektronik Cihazlarda Kullanımı	41
2.4. LED İLE KÜRLenen POLİMERLERLE İLGİLİ LİTERATÜR	
ÖZETLERİ	42
2.5. CNT'LERİN POLİMER KOMPOZİT ÜRETİMİNDE KULLANIMI İLE	
İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETİ	47
3. MATERYAL VE YÖNTEM	52

3.1. MATERYAL	52
3.1.1. LED/UV İle Kürlenen Polyester Reçinesi	52
3.1.2. Grafen Nanotüp (GNT)	53
3.1.3. Cam Elyaf Dokuma	54
3.2. YÖNTEM	55
3.2.1. Deney Numunelerinin Hazırlanması	55
3.2.1.1. Grafen nanotüp takviyeli polyester kompozitlerin hazırlanması.....	56
3.2.1.2. Grafen nanotüp + Cam elyaf dokuma takviyeli LED ile kürlenen polyester kompozitlerin hazırlanması.....	57
3.2.2. Sertleşmemiş Polyester Kompozit Karışımları �zerinde Gerçekleştirilen Deneyler	61
3.2.2.1. Viskozite Deneyi.....	61
3.2.2.2. Reometre Deneyi.....	61
3.2.2.3. Jelleşme, pik ekzoterm sıcaklığı ve süreleri �l��m�.....	62
3.2.2.4. Kürlenme sıcaklıklarının �l��lmesi.....	63
3.2.3. Sertleşmiş Polyester kompozitler üzerinde gerçekleştirilen deneyler	64
3.2.3.1. Basınç Dayanımı Deneyi.....	64
3.2.3.2. Çekme Dayanımı ve �ekme Modülü Deneyi.....	65
3.2.3.3. Eğilme Dayanımı Deneyi	67
3.2.3.4. Charpy Darbe Dayanımı Deneyi	68
3.2.3.5. Shore-D Sertlik Deneyi	69
3.2.3.6. Termal İletkenlik Deneyi.....	69
3.2.3.7. Empedans Spektroskopisi ile Elektriksel �zelliklerin Belirlenmesi	70
3.2.3.8. TGA/DTA Analizi	72
3.2.3.9. FT-IR Analizi	73
3.2.3.10. SEM Analizi	73
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	74
4.1. VİSKOZİTE VE REOLOJİK ÖZELLİKLER	74
4.2. JELLEŞME, PİK EKZOTERM SICAKLIĞI VE SÜRESİ İLE KÜRLENME SICAKLIĞI ÖLÇÜMLERİ.....	78
4.3. BASINÇ DAYANIMI	81
4.4. ÇEKME DAYANIMI	84
4.5. EĞİLME DAYANIMI.....	95
4.6. DARBE DAYANIMI	97
4.7. SHORE-D SERTLİĞİ	100
4.8. TERMAL İLETKENLİK	103
4.9. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER.....	105
4.10. FT-IR, TGA VE DTA ANALİZ SONUÇLARI	123
4.11. SEM ANALİZİ SONUÇLARI.....	130
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	132
6. KAYNAKLAR.....	137
ÖZGEÇMİŞ	153

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Fotobaşlatıcı ile radikal oluşumu ve polimerizasyon.....	16
Şekil 2.2. Genel UV fotokürleme adımları (PI: Fotobaşlatıcı, M: Monomer, D: Donör, R: Radikal) [76].	16
Şekil 2.3. Işık dalga boyu.....	17
Şekil 2.4. Elektromanyetik spektrum (ışık tayfı).	18
Şekil 2.5. Ultraviyole ışıma türlerinin ışık emisyonu spektrumu.	19
Şekil 2.6. Fotouyarılma ile Başlama Mekanizması.	20
Şekil 2.7. Polimerizasyon mekanizması ve sonlanma türleri.	21
Şekil 2.8. Fotopolimerizasyon süreci.....	21
Şekil 2.9. MMMP I. Tip fotobaşlatıcısının bölünme mekanizması.	23
Şekil 2.10. Radikal oluşumuna yol açan tip II fotobaşlatıcının genel adımları ve ana aileleri: A: benzofenon ve B: tiyoksanton.	26
Şekil 2.11. Katyonik fotobaşlatıcı oluşum mekanizması.....	27
Şekil 2.12. Katyonik fotobaşlatıcı tipleri - onyum tuzları.	27
Şekil 2.13. Farklı ışık kaynaklarının aydınlatma gücü ve enerji tüketim miktarları.	30
Şekil 2.14. Farklı duvar sayısına sahip CNT'ler.....	32
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan LED ile kürlenene polyester reçinesi.	53
Şekil 3.2. Kompozit üretiminde kullanılan GNT nin kolay disperse edilebilir formu. ..	53
Şekil 3.3. Kompozit üretiminde kullanılan disperse edilmemiş GNT SEM görüntüsü.	54
Şekil 3.4. Cam elyaf takviyeli kompozit üretimlerinde kullanılan E-cam elyaf dokuma.	55
Şekil 3.5. GNT takviyeli LED ile kürlenene polyester reçine karışımlarının hazırlanması.	56
Şekil 3.6. Grafen Nanotüpün LED ile kürlenene polyester reçinesinin içerisinde dispersiyon prosesi.	57
Şekil 3.7. GNT takviyeli kompozit karışımların cam kalıplar arasında LED/UV kürlenme prosesi.	57
Şekil 3.8. Üretilen GNT takviyeli kompozitler ve deney örneklerinin kesilmesi.....	57
Şekil 3.9. GNT + Cam elyaf takviyeli kompozitlerin üretim prosesi.	58
Şekil 3.10. GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin üretim görselleri.	59
Şekil 3.11. Üretimi yapılan GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerden CNC ile kesilen numuneler.	60
Şekil 3.12. Ölçümlerde kullanılan viskozimetre cihazı.	61
Şekil 3.13. Reometre deney düzeneği.....	62
Şekil 3.14. LED ile Kürlenme ve Kürlenme Parametrelerinin Ölçümü.	63
Şekil 3.15. Kürlenme sıcaklıklarının ölçümü.	64
Şekil 3.16. Basınç dayanımı deney düzeneği.	64
Şekil 3.17. Çekme deneyinde kullanılan numuneler.	65
Şekil 3.18. Çekme dayanımı deney düzeneği.	66
Şekil 3.19. Eğilme dayanımı deney düzeneği.	67
Şekil 3.20. Charp darbe dayanımı deney düzeneği.....	68
Şekil 3.21. Shore-D sertlik cihazı ile ölçümlerin yapılması.	69
Şekil 3.22. Kullanılan termal iletkenlik ölçüm sistemi.....	70
Şekil 3.23. Empedans spektroskopisi ile elektriksel özelliklerin ölçüm sistemi.	71
Şekil 3.24. Kompozit numuneler üzerinde elektriksel özelliklerin ölçülmesi.	71

Şekil 3.25. Kullanılan termal analiz cihazı.	73
Şekil 4.1 GNT takviye oranına göre viskozite değerlerindeki değişim.	74
Şekil 4.2. Zamana bağlı olarak viskozite değerlerindeki değişim.	75
Şekil 4.3. Maksimum viskozite değerinin ölçüldüğü zamanı gösteren grafik.	76
Şekil 4.4. Kayma gerilmesi ve kayma hızı değerleri.	76
Şekil 4.5. Viskozite-kayma hızı ilişkisi.	77
Şekil 4.6. Farklı GNT oranına sahip karışımların kurlenme sıcaklıkları.	78
Şekil 4.7. GNT oranına bağlı olarak ölçülen Jel ve pik değerleri.	79
Şekil 4.8. Ortalama basınç dayanımı değerlerine ait grafik.	82
Şekil 4.9. Basınç dayanımı deneyine ait tipik gerilme-deformasyon grafiği.	82
Şekil 4.10. Basınç dayanımı ile GNT oranı ilişki grafiği.	84
Şekil 4.11. Ortalama çekme dayanımı değerleri.	85
Şekil 4.12. Çekme dayanımı ile GNT oranları arasındaki ilişki grafiği.	87
Şekil 4.13. Çekme deneyine ait tipik gerilme deformasyon grafiği.	87
Şekil 4.14. Ortalama elastik gerilme değerlerine ait bar grafik.	88
Şekil 4.15. GNT oranı ile elastik gerilme değerlerine ait ilişki grafiği.	90
Şekil 4.16. Ortalama elastikiyet modülü değerlerine ait bar grafiği.	91
Şekil 4.17. GNT oranı ile elastikiyet modülü değeri arasındaki ilişki grafiği.	92
Şekil 4.18. Ortalama uzama yüzdesi değerlerine ait bar grafik.	93
Şekil 4.19. Uzama yüzdesi ile GNT oranları arasındaki ilişki grafiği.	94
Şekil 4.20. Ortalama eğilme dayanımı değerlerine ait bar grafik.	96
Şekil 4.21. Eğilme dayanımı ile GNT oranı arasındaki ilişki grafiği.	97
Şekil 4.22. Ortalama darbe dayanımı değerlerine ait bar grafik.	98
Şekil 4.23. Darbe dayanımı ile GNT oranları arasındaki ilişki grafiği.	100
Şekil 4.24. Ortalama Shore-D sertliği sonuçlarına ait bar grafiği.	101
Şekil 4.25. kompozitlere ait ortalama Shore-D sertlik değerleri.	102
Şekil 4.26. Ortalama termal iletkenlik değerlerine ait bar grafik.	104
Şekil 4.27. Termal iletkenlik değerleri ile GNT oranı arasındaki ilişki grafiği.	105
Şekil 4.28. GNT’li kompozitlerin kapasitans özellikleri.	106
Şekil 4.29. GNT li kompozitlerde ölçülen reel dielektrik sabiti değerleri.	107
Şekil 4.30. GNT’li kompozitlerde sanal dielektrik sabiti değerleri.	108
Şekil 4.31. GNT’li kompozitlerde dielektrik kayıp tanjant faktörü.	109
Şekil 4.32. GNT’li kompozitlerde reel elektrik modülü.	110
Şekil 4.33. GNT’li kompozitlerde sanal elektrik modülü.	111
Şekil 4.34. GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerinin dielektrik gerçek ve sanal dielektrik sabiti ölçümleri.	112
Şekil 4.35. Kompozit örneklerine ait Cole-Cole diyagramları.	114
Şekil 4.36. (a) hesaplanan relaksasyon zamanları (10 kHz-100 kHz and 100 kHz-1 kritik frekans aralığında $\omega\tau=1$ elde edilen), (b) Denklem 4.1’den hesaplanan relaksasyon zamanları ve polarizabiliteler.	116
Şekil 4.37. Her bir kompozit için eşdeğer devre diyagramları.	118
Şekil 4.38. Elektriksel İletkenlik değerleri (S/cm).	119
Şekil 4.39. GNT takviyeli kompozitlerin gerçel ve sanal kompleks elektrik modülü değerleri.	120
Şekil 4.40. GNT takviyeli polyester kompozit numunelerin FT-IR spektrumları.	123
Şekil 4.41. GNT takviyeli polyester kompozit numunelerin TGA ve DTA spektrumları.	124
Şekil 4.42. GNT+Cam elyaf takviyeli polyester kompozit numunelerin FTIR spektrumları.	126
Şekil 4.43. GNT+Cam elyaf takviyeli polyester kompozit numunelerin TGA ve	

DTA spektrumları.	127
Şekil 4.44. Olması muhtemel polimerizasyonun şematik gösterimi Polyester reçine (a), Fosfin oksit (b) ve (c) foto polimerizasyon.	129
Şekil 4.45. GNT takviye edilmiş polyester kompozite ait SEM Analizi (a) Referans numune, b) %0,01 GNT takviyeli polyester kompozit, c ve d) %0,05 GNT takviyeli polyester kompozit.	130
Şekil 4.46. GNT+Cam elyaf takviyeli polyester kompozitlerin SEM görüntüsü.	131



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Endüstride yaygın kullanılan I.Tip fotobaşlatıcılar.....	23
Çizelge 3.1. LED küremeli polyester reçinesine ait teknik özellikler.	52
Çizelge 3.2. GNT'e ait teknik özellikler.....	54
Çizelge 3.3. E-Cam elyafına ait teknik özellikler.....	55
Çizelge 3.4. GNT ve GNT+ cam elyaf takviyeli kompozit örnekleri üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar.	60
Çizelge 3.5. Reçine karışımlarına ait fiziksel özellik testleri ve standartları.....	63
Çizelge 4.1. GNT takviye edilmiş karışımların bazı fiziksel özellikleri.	79
Çizelge 4.2. Basınç dayanımı değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.	81
Çizelge 4.3. Çekme Dayanımı değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.....	85
Çizelge 4.4. Elastik limite karşılık gelen gerilme değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.	88
Çizelge 4.5. Elastikiyet modülü değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.....	90
Çizelge 4.6. Uzama yüzdesi değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.	93
Çizelge 4.7. Eğilme dayanımı değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.	95
Çizelge 4.8. Darbe dayanımı değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.	98
Çizelge 4.9. Shore-D Sertliği değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.....	101
Çizelge 4.10. Termal iletkenlik değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.	103

KISALTMALAR

AAAP	Amino Alkali Aseto Fenonlar
ACNT	Akrilik İşlevselleştirilmiş Karbon Nanotüp
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
BDK	2-2-dimetoksi-2-fenilasetofenon
BDMB	2 benzil-2 dimetilamino-1-(4-morfidofenil)
CNT	Karbon Nanotüp
DEA	Dielektrik Analizi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DÜBİT	Düzce Üniversitesi Bilimsel Ve Teknolojik Uygulama Ve Araştırma Merkezi
DWCNT	Çift Duvarlı Karbon Nanotüp
EB	Elektron Işını
EUPIA	Avrupa Baskı Mürekkepleri Birliği
FE-SEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FET	Alan Etkili Transistör
FT-IR	Furier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
GF	Cam Elyaf
GNT	Grafen Nanotüp
ITX	İzopropitiyoksanton
LED	Işık Yayan Diyot
LED-PE	Led İle Kirlenen Polyester
Li	Lityum
MMMP	Metil-1-(4-metiltio) fenil-2-morfolinopropan-1-on
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
PA12	Poliamid-12
PAN	Poli Akrilo Nitril
PBT	Polibütlen Teraftalat
PE	Polyester Reçinesi
RBM	Radyal Bölme Modu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SL	Sitereditografi
SMA	Stiren Maleik Anhidrit
SRFP	Serbest Radikal Fotopolimerizasyon
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
UP	Doymamış Polyester
UV	Ultra Viyole
VOC	Uçucu Organik Bileşik

SİMGELER

G	İletkenlik
P	Güç (Elektrik Akımı İçin)
S	Siemens
σ	Öz İletkenlik
Ω	Ohm
σ_c	Basınç Dayanımı (Mpa)
F	Kuvvet
F_{mak}	Maksimum Kırılma Kuvveti
A	Numune Kesit Alanı
σ_{ϵ}	Çekme Dayanımı
E_{ϵ}	Çekme Elastikiyet Modülü
ϵ	Birim Deformasyon
σ_f	Eğilme Dayanımı
L	Mesnet Açıklığı
h	Kalınlık
b	Genişlik
a_{cu}	Charpy Darbe Dayanımı
E_c	Kırılma Enerjisi
K	Isı İletkenlik Değeri
q	Örnek Kesit Alanından Geçen Isı Akışı
t	Zaman
T	Sıcaklık
ϵ^*	Kompleks Elektrik Geçirgenlik
ϵ'	Gerçel Elektrik Geçirgenlik
ϵ''	Sanal Elektrik Geçirgenlik
Tan δ	Kayıp Tanjant
M^*	Kompleks Elektriksel Modül
M'	Gerçel Elektriksel Modül
M''	Sanal Elektriksel Modül
σ_{ac}	Alternatif Akım Elektrik İletkenliği
C	Kapasitans
G	İletkenlik
ω	Açısal Hız

ÖZET

GRAFEN NANOTÜP VE CAM ELYAFLA GÜÇLENDİRİLMİŞ LED İLE KÜRLENEN POLYESTER KOMPOZİT ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI

Azime SUBAŞI

Düzce Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Disiplinlerarası Kompozit Malzeme Teknolojileri

Anabilim Dalı/Doktora Tezi

Danışman: Doç. Dr. Mehmet Emiroğlu

Temmuz 2023, 152 sayfa

Gelişen teknoloji ve sanayileşme, yeni malzemelerin keşfedilmesine ve geliştirilmesine neden olmuş, yüksek mekanik, fiziksel özelliklerin yanında yüksek korozyon direnci, sertlik, sıcaklık, hafiflik ve elektrik iletkenliği gibi özelliklere sahip olan kompozitlerin üretilmesine olanak sağlamıştır. Polimer kompozit üretiminde cam veya karbon elyaf takviyesi yanında özellikle son yıllarda nano partikül katkılı kompozitlerin üretimi önemli ölçüde artmıştır. Bu kapsamda son yıllarda Grafen Nanotüp (GNT)'ler iyi sertlik, olağanüstü dayanım, elektriksel özellikleri, mükemmel optik, ultra düşük ağırlık ve termal özellikleri nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Işık Yayan Diyot (LED) ile kürlenene polimer teknolojisi belirli alanlarda kullanılmasına rağmen mühendislik uygulamalarında kullanımı çok yeni bir konudur. Fotobaşlatıcı içeren polimer matrisler belirli bir dalga boyundaki LED ışığı altında hızla sertleşmeye olanak tanımaktadır. Böylece, kompozit üretim hızları artmakta ve tehlikeli madde sınıfında olan peroksitlerin kullanımını azaltılabilmektedir. Ayrıca, LED ışığı altında polimerleşme yüzeyden başladığı için üretim sürecinde açığa çıkan stiren emisyonlarının önemli miktarda azaltılması sağlanabilmektedir.

Çalışmada matris malzemesi olarak foto başlatıcı içeren LED ile kürlenene polyester reçinesi (LED-PE), takviye elamanı olarak cam elyafı ve tek duvarlı karbon nanotüp olarak bilinen grafen nanotüp (GNT) kullanılmıştır. Kompozit üretiminde takviye malzemesi olarak dokuma cam elyafı ve %0, %0,001 , %0,003, %0,005, %0,01 ve %0,015 oranlarında GNT katılmıştır. Bu oranlara sahip GNT katkılı LED-PE kompozit ve cam elyaf dokuma takviyeli GNT'li LED-PE kompozit olmak üzere iki grup kompozit üretilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Sertleşmemiş reçine özellikleri için jelleşme süresi, jelleşme sıcaklığı, pik ekzoterm ve kürlenme sıcaklığı ile vizkozite ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Üretilen GNT'li LED-PE kompozitler üzerinde ise eğilme dayanımı, çekme dayanımı, elastikiyet modülü, elastik limit, uzama yüzdesi, basınç dayanımı, Shore-D sertliği, darbe dayanımı, termal iletkenlik deneyleri ile empedans spektroskopisi, SEM, FT-IR ve TGA analizleri uygulanmıştır.

Sonuç olarak; endüstriyel uygulamalarda kullanılabilecek LED ile kürlenene Polyester matrisli, cam elyaf ve GNT takviyeli üstün mekanik, fiziksel ve elektriksel özelliklere sahip yüksek performanslı polimer kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar sözcükler: Grafen nanotüp, Polyester, Cam elyaf, LED ile kürlenme, Kompozit.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PRODUCTION OF GLASS FIBER AND GRAPHENE NANOTUBE REINFORCED LED CURING POLYESTER COMPOSITE

Azime SUBAŞI

Düzce University

Graduate School, Department of Interdisciplinary Composite Material Technologies

Doctoral Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet Emiroğlu

July 2023, 152 pages

Developing technology and industrialization have led to the discovery and development of new materials, enabling the production of composites with high mechanical and physical properties as well as high corrosion resistance, hardness, temperature, lightness and electrical conductivity. In addition to glass or carbon fiber reinforcement in polymer composite production, the production of nanoparticle added composites has increased significantly in recent years. In this context, Graphene Nanotubes (GNT) have attracted the attention of researchers in recent years due to their good hardness, outstanding strength, electrical properties, excellent optics, ultra-low weight and thermal properties. Although polymer technology cured with Light Emitting Diode (LED) is used in certain areas, its use in engineering applications is a very new subject. Photoinitiator-containing polymer matrices allow rapid curing under LED light of a certain wavelength. Thus, composite production rates increase and the use of peroxides, which are in the dangerous substance class, can be reduced. In addition, since the polymerization starts from the surface under LED light, a significant reduction in styrene emissions during the production process can be achieved.

In the study, LED-cured polyester resin (LED-PE) containing photoinitiator was used as matrix material, glass fiber as reinforcement and graphene nanotube (GNT), known as single-walled carbon nanotube. Woven glass fiber and GNT at the rates of 0%, 0.001%, 0.003%, 0.005%, 0.01%, and 0.015% were added as reinforcement material in the composite production. Experiments were carried out by producing two groups of composites, GNT added LED-PE composite and glass fiber woven reinforced GNT LED-PE composite with these ratios. Gelling time, gelling temperature, peak exotherm and curing temperature, viscosity and rheological properties were investigated for uncured resin properties. On the LED-PE composites with GNT produced, flexural strength, tensile strength, modulus of elasticity, elastic limit, elongation percentage, compressive strength, Shore-D hardness, impact strength, thermal conductivity tests and impedance spectroscopy, SEM, FT-IR and TGA analyzes were applied.

In conclusion; High-performance polymer composite with LED-cured Polyester matrix, glass fiber and GNT reinforcement with superior mechanical, physical and electrical properties that can be used in industrial applications has been produced.

Keywords: Graphene nanotube, Polyester, Glass fiber, LED curing, Composite

EXTENDED ABSTRACT

INVESTIGATION OF PRODUCTION OF GLASS FIBER AND GRAPHENE NANOTUBE REINFORCED LED CURING POLYESTER COMPOSITE

Azime SUBAŞI

Düzce University

Graduate School, Department of Interdisciplinary Composite Material Technologies

Doctoral Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet Emiroğlu

July 2023, 152 pages

1. INTRODUCTION

The importance of composite materials has been better understood over time and the need for composite materials is increasing in parallel with this in order to meet the needs of humanity in the future [4]. Composite materials consist of two phases: matrix phase (ceramic, metallic, polymer etc.) and dispersed phase (reinforcement element) [5]. The matrix material can be thermoset or thermoplastic in polymer composites. The thermoset group includes resins such as polyester, vinylester, epoxy resin, phenolic etc. Unsaturated polyester resins, which are quite sufficient in terms of economic and mechanical properties, are increasingly used in thermoset polymers in the production of high-performance composites [10]. Polyester resins need additional substances called catalysts and accelerators to complete their polymerization processes.

These additives used cause some volatile organic compounds (VOC) to mix into the atmosphere. These compounds are harmful to human health and the environment. The use of LED/UV curable resins, which prevent the release of these harmful compounds that do not harm human health and the environment, is increasing. These resins perform their polymerization with the photoinitiators in them. There is no need to use curing agents and accelerators such as Methyl Ethyl Ketone Peroxide and Cobalt Octoate used in the polymerization of other polyester resins [12]-[14].

Nanomaterials are fundamental components of nanotechnology and in this dimension they have unique optical, magnetic, electrical, and mechanical properties. What makes nanotechnology so interesting and attractive is that materials behave differently at the

nanoscale than in their macro states. For example, conductivity, optical, magnetic, and mechanical properties can change significantly during the transition from macro to nanoscale.

Carbon nanostructures have theoretical studies and applications in many branches of science (chemistry, physics, and biology) and engineering (such as health applications) due to their robustness, electrical and mechanical properties [26]. CNTs have a number of outstanding properties such as superior electrical conductivity and strength, high temperature resistance and flexibility. They exhibit these properties by enhancing the properties of polymers even at very low working dosages. CNTs can be produced in three different types: single-walled, double-walled, and multi-walled [27].

In this thesis, the physical, mechanical, and electrical properties of single-walled carbon nanotubes, also called Graphene Nanotubes (GNT), and LED-cured polyester composites reinforced with glass fiber were investigated.

2. MATERIALS AND METHODS

Graphene nanotube and glass fiber reinforced LED-cured polyester composite samples were prepared. The mechanical, physical, and electrical properties of the samples were investigated. Within the scope of the study, 7 different ratios of GNT were added as 0%, 0.0001, 0.0003, 0.0005, 0.001, 0.0015, and 0.0020 by weight of polyester resin containing a photoinitiator. Composites were produced by applying LED curing process to the prepared mixtures. In addition, GNT+Glass fiber reinforced composites were also prepared in the same proportions.

On the prepared composite resin mixtures; Viscosity, rheometer, gelling time, gelling temperature, peak exotherm temperature and time, curing temperatures were measured. Compressive strength, tensile strength, bending strength, impact strength, Shore-D hardness, thermal conductivity, electrical properties with impedance spectroscopy and TGA, DTA, FT-IR, and SEM analyses were performed on the samples obtained from

composite plates.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The effects of GNT and glass fiber reinforcement on the properties of the composite were investigated in a versatile way. As a result of the experimental studies carried out, the following results were obtained.

Significant changes in viscosity and rheological properties occurred in the GNT reinforced LED-cured polyester matrix resin depending on the GNT reinforcement ratio. Therefore, it is seen that viscosity regulating additives will be needed in order to achieve the desired workability in different production processes. It is seen that the curing temperatures can be reduced by 3 times depending on the GNT usage rate.

There were significant changes in the compressive strength values of the cured composite samples that completed their polymerization, depending on the amount of GNT and GNT+Glass fiber reinforcement. The compressive strength values of GNT reinforced composites were greater than GNT+Glass fiber reinforced composites.

Glass fiber additives caused a significant change in the tensile strength values. Depending on the amount of GNT reinforcement, the tensile strength values of the composites changed. Elastic stress values of glass fiber reinforced composites differed significantly compared to GNT reinforced composites.

It was determined that the glass fiber reinforcement was more determinant than the GNT reinforcement in the increase of the modulus of elasticity values. Depending on the GNT reinforcement ratio, an increase in the elastic modulus values between 52% and 230% was obtained.

Flexural strength values changed significantly depending on the GNT ratio and the use of

glass fiber reinforcement; the flexural strength values of GNT+Glass fiber reinforced composites are higher than GNT reinforced composites. Impact strength and Shore-D hardness values changed depending on the GNT reinforcement ratio.

The thermal conductivity values increased depending on the GNT reinforcement ratio. It was observed that the reference samples had the smallest thermal conductivity value in both GNT and GNT+Glass fiber reinforced composites.

When the electrical properties of the composites are examined; It has been determined that the reinforcements and LED curing make a significant contribution to the conductivity mechanism. As the ratio of GNT added to the glass fiber reinforced composite increased, there was a remarkable increase in permittivity. For each composite, it was observed that the capacities increased with the decrease in resistance. The electrical conductivity increased with the contribution rate, and the relaxation and polarization mechanisms of the electrical modulus confirmed this. Therefore, it was seen that the findings obtained were compatible and reliable with each other.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK

GNTs are one of the nanomaterials that are increasingly used in the production of composite materials. It has been possible to produce composites with improved physical, mechanical, and electrical properties by reinforcing GNT into LED cured polyester resins, which have low volatile organic compound (VOC) emissions, are environmentally friendly, and provide rapid production in different production processes. It is thought that significant contributions will be made to the literature by conducting studies on the production of composites using different photoinitiators, resin, fiber and filler materials at higher GNT additive ratios. In particular, it is thought that research should be made on the use of materials and production processes for the production of more environmentally friendly, biodegradable composites.

1. GİRİŞ

Kompozit malzemeler, birbirinden farklı iki veya daha fazla bileşenin bir ara yüzey boyunca bir araya gelmesiyle oluşan, farklı mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip karma malzemelerdir [1][2]. Bu malzemeler, yüksek dayanım, yüksek korozyon direnci, sertlik, sıcaklık ve elektrik iletkenliği gibi özellikleri iyileştirmek için geliştirilmiştir. İnsanlık tarihinde saman takviyeli kerpiç bloklar gibi uygulamaları olmuştur, ancak günümüzde geleneksel malzemelerin yetersiz olduğu ya da özelliklerinin geliştirilmesi gerektiği durumlarda özel malzemeler olarak kullanılmaktadır. Malzeme bilimi açısından bakıldığında, kompozit malzemeler ileri teknoloji malzemeler olarak değerlendirilmektedir [3]. Kompozit malzemelerin önemi zamanla daha iyi anlaşılmakta ve gelecekte insanlığın ihtiyacını karşılayabilmek için insanların kompozit malzemeye olan ihtiyacı da buna paralel olarak artmaktadır [4].

Bir kompozitte, matris ve takviye fazı olmak üzere iki temel faz bulunmaktadır [5]. Matris fazı, kompozit malzemenin kullanım amacına ve üretim tekniğine göre metal, seramik veya polimer malzeme gruplarından oluşabilir. Takviye elemanına göre, kompozit malzemeler elyaf takviyeli, parçacık takviyeli, tabakalı ve karma yapıları olabilmektedirler [6]. 1900'lerin başında geliştirilen ilk modern sentetik plastiklerin ardından, 1930'ların sonunda plastik malzemelerin özellikleri diğer malzeme çeşitleriyle rekabet edebilecek düzeyde gelişmeye başlamıştır. Bu özelliklerinin arasında kolay şekil verilebilir olmaları, metallere oranla daha düşük yoğunlukta olmaları, üstün yüzey kalitesi ve korozyona karşı iyi dirençleri bulunur [7]. Bu nedenlerden dolayı, polimerler günümüzde matris malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle de kompozit malzemelerin çok büyük bir kısmı polimer esaslı matrislerden oluşmaktadır [8].

Matris malzemesi termoset veya termoplastik yapıları olabilir. Termoset grubu; polyester, vinilester, epoksi, fenolik vb. reçinelerden meydana gelmektedir. Termoplastik grup ise poliamid, polipropilen, polivinilklorür vb. olabilir [9]. Tüm diğer matris alternatifleri arasında ticari olarak en uygun olan polimer matrisler arasında ise en çok kullanılan

termoset esaslı olan polyester ve epoksi reçineleridir. Yüksek performanslı kompozit üretiminde termoset polimerlerin içerisinde ise ekonomik ve mekanik özellikler bakımından oldukça yeterli durumda olan doymamış polyester reçineleri giderek yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [10].

Matris malzemesi olarak Polyesterler, özellikle inşaat ve denizcilik alanlarında en sık kullanılan termoset yapılı reçinelerdendir. Kompozit malzemelerde kullanılan iki tür polyester reçine vardır. Bunlar, daha ekonomik olan ortoftalik ve daha iyi özelliklere sahip olan isoftalik polyesterlerdir. Polyester reçineler, polimerizasyon süreçlerini tamamlamak için katalizör ve hızlandırıcı olarak adlandırılan ek maddelere ihtiyaç duyarlar [11].

Kullanılan bu ek maddeler atmosfere bazı uçucu organik bileşiklerin (VOC) karışmasına neden olur. Bunlar insan sağlığına ve çevreye zararlı bileşiklerdir. Ancak günümüzün değişen ve gelişen teknolojisi ile birlikte, çevreci üretimin teşvik edilmesi ve yasal mevzuatlarla zorlanması neticesinde daha çevreci bir üretim tekniğine ya da matris malzemesi olarak polyesterin daha çevreci hale getirilmesine gerek duyulmaktadır. İnsan sağlığına ve çevreye zarar vermeyen bu zararlı bileşiklerin salınımını önleyen Işık Yayan Diyot/Ultraviyole (LED/UV) kürlemeli reçinelerin kullanımı giderek artmaktadır. Bu reçineler içerisinde bulunan fotobaşlatıcılar ile polimerizasyonlarını gerçekleştirirler. Diğer Polyester reçinelerinin polimerizasyonunda kullanılan Metil Etil Keton Peroksit ve Kobalt Oktoat gibi kürleştirici ve hızlandırıcıların kullanımına gerek yoktur [12], [13], [14].

LED ile Kürlenen reçinelerinin avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- ✓ Hızlı kürlenme süresine sahip olması,
- ✓ Tek bileşenli olması sebebiyle kullanımının kolay bir reçine olması
- ✓ Uzun stoklama süresine (raf ömrü) sahip olması,
- ✓ Kürlenme için düşük enerji ihtiyacına sahip olması,
- ✓ Daha az uçucu organik bileşenlerin (VOC) salınımı,

- ✓ Daha düşük polimerizasyon sıcaklıklarına sahip olması,
- ✓ Kolay ve zahmetsiz kullanımı en önemli avantajlarıdır [15], [16], [17], [18].

Reçinelerin içerisine katılan fotobaşlatıcılar, polimerizasyon işlemini etkinleştirmek için kullanılan kimyasal bileşiklerdir. Fotobaşlatıcılar, UV aralığında olmak üzere ışığın belirli dalga boylarına tepki vermek üzere tasarlanmıştır. Fotobaşlatıcı, ışığın belirli dalga boyuna maruz bırakıldığında, bir fotopolimerizasyon reaksiyonunda bağlayıcılarla (monomerler ve oligomerler) çapraz bağlanmayı başlatan serbest radikalleri serbest bırakırlar. Bu reaksiyon sertleştirilmiş (kürlenmiş) bir malzeme ile sonuçlanır [19]. Kullanılan reçine özellikleri, dolgu tipi, LED/UV ışık kaynağının dalga boyu, gerekli kürlenme hızı, diğer katkı maddeleri gibi birçok faktör foto başlatıcıların seçim sürecini ve fotopolimerizasyonu etkilemektedir [20].

Kompozit malzemelerde takviye malzemesi olarak ise genellikle elyaflar kullanılmaktadır. Amerika'da 1930'lu yıllarda cam elyafı bulunmuş ve bunun sonucu olarak modern kompozitlerin üretimine başlanmıştır. Bu sayede cam elyaf takviyeli kompozitler dünya pazarında yerini almaya başlanmıştır. Bunun yanı sıra karbon elyaf ve aramid elyaf da sıklıkla kompozit malzeme üretiminde takviye edici olarak kullanılmaktadır Geçmişten günümüze kadar kullanılan bu liflerin uygun maliyeti ve iyileştirilmiş elektriksel özellikleri nedeniyle E-cam lifi en çok tercih edilenleri arasındadır [21].

Son zamanlarda gelişen teknolojiyle birlikte takviye malzemesi olarak nano partiküllerin kompozit malzeme sektöründe kullanımı gün geçtikçe artmaktadır [22], [23]. Nanoteknoloji, giderek artan bir şekilde tüm sanayi kollarında ve sağlık alanında kullanılmakta ve insan hayatındaki sorunlara çözümler sunmaktadır. Nanoteknoloji, "nanos" sözcüğünden türetilmiş olan "nano" kelimesinden gelir. Nanoparçacıklar, 1 ile 100 nanometre arasında değişen materyallerdir [24].

Nanoteknoloji, metrenin milyarda biri boyutları olan malzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapılarını araştıran ve bu malzemelerin kullanım alanlarını inceleyen bir alandır

[25]. Nanomalzemeler, nanoteknolojinin temel bileşenleridir ve bu boyutta eşsiz optik, manyetik, elektriksel ve mekanik özelliklere sahiptirler. Nanoteknolojiyi bu kadar ilginç ve çekici kılan şey, malzemelerin nano boyutta makro hallerinden farklı davranış göstermeleridir. Örneğin, makro boyuttan nano boyuta geçiş sırasında iletkenlik, optik, manyetik ve mekanik özellikler önemli ölçüde değişebilir [4].

1974 yılında ünlü fizikçi Richard Feynman tarafından ilk adımları atılan ve o zamandan beri teori ve uygulamalarıyla bu konuya önemli katkılar sağlayan, nanoteknoloji alanında bu kadar özelliğe sahip karbon elementinin kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak kullanımı gün geçtikçe artmaktadır [23]. Karbon nanoyapılar, sağlamlıkları, elektriksel ve mekaniksel özellikleri nedeniyle birçok bilim dalında (kimya, fizik ve biyoloji) ve mühendislik alanlarında (sağlık uygulamaları gibi) teorik çalışmalara ve uygulamalara sahiptir [26].

CNT'ler üstün elektriksel iletkenlik ve mukavemet, yüksek sıcaklık direnci ve esneklik gibi bir dizi olağanüstü özelliğe sahiptirler. Bu özellikleri sayesinde çok düşük çalışma dozajlarında dahi polimerlerin özelliklerini iyileştirebilmektedirler. CNT'ler tek duvarlı, çift duvarlı ve çok duvarlı olmak üzere üç farklı türde üretilebilmektedirler [27].

Bu tez kapsamında, Grafen Nanotüp olarak da adlandırılan tek duvarlı karbon nanotüp ve cam lifiyle güçlendirilmiş LED ile kürlenmiş polyester kompozitlerin fiziksel, mekanik ve elektriksel özellikleri araştırılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit malzemeler, ilk olarak 1940'lı yılların başında bir mühendislik konusu olarak ele alındı. Ancak insanlar, bitkisel ya da hayvansal kaynaklı lifleri kırılğan malzemenin içine koyarak bu kırılğanlık özelliğini gidermeye çalışmışlardır. Bu tür uygulamalar, çok yeni olmayan liflerle yapılmıştır. Örneğin, cam liflerinin üretimi, Eski Mısır'a kadar tarihlendirilebilmektedir. Mısır'da M.Ö. 1600'lü yıllarda ince cam liflerinin yapımının bilindiği, çeşitli kalınlıklarda ve renklerde cam lifleriyle donatılmış amforalar bulunmuştur [28].

Bazen bir malzemenin aynı anda birden fazla özelliğe sahip olması gerekebilir. Ancak malzemeler, kendi başlarına istenen tüm özellikleri gösteremeyebilirler. Örneğin, yüksek performanslı bir malzeme gerektiğinde sağlamlık, aşınma direnci, rijitlik, darbe direnci ve hafiflik gibi özelliklerin hepsine ihtiyaç duyulabilir. Bu özelliklerin hepsini tek bir malzemeyle elde etmek zordur. Bu nedenle, her biri belli bir özelliği ile iyi olan malzemeler bir araya getirilerek üretilen kompozit malzemeler kullanılır. Bu kompozit malzemeler, birbirinden farklı iki veya daha fazla bileşenin bir ara yüzey boyunca bir araya gelmesiyle oluşur [29].

Kompozit malzemeler, Fransızca "composite" kelimesinden türemiş olan bir terimdir ve metal, seramik ve polimerlerden iki veya daha fazla malzemenin bir araya getirilmesiyle oluşur. Diğer bir anlatımla, kompozit malzeme, belirli bir amaç için en az iki farklı maddenin biraraya getirilmesiyle oluşan malzeme grubudur. Bu bir araya getirme işlemi, bileşenlerin hiçbirinde tek başına mevcut olmayan bir özelliğin elde edilmesine yöneliktir. Bu özelliklerin bir araya getirilmesiyle, hedeflenen doğrultuda bileşenlerinden daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretilmesi amaçlanır [30], [31].

Kompozit malzeme tasarımı, tek başına sergileyemeyeceği özelliklere sahip olan ve kendisini oluşturan malzemelerin en iyi özelliklerini birleştiren bir malzemenin üretilme

amacına yöneliktir [32].

Kompozit malzemelerde genellikle dört koşul aranır:

- İnsan yapısı olmayan doğal bir malzeme olmaması (örneğin granit kompozit değildir, çünkü quarz, mika ve feldispatten oluşur),
- Kimyasal bileşimleri birbirinden farklı ve belirli arayüzlerle ayrılmış en az iki malzemenin bir araya getirilmiş olması,
- Farklı malzemenin üç boyutlu olarak bir araya getirilmiş olması, bileşenlerin hiçbirinin tek başına sahip olmadığı özellikleri taşıması ve bu amaçla üretilmiş olması gerekmektedir.

Kompozit malzeme üretiminde genellikle mekanik dayanım, basınç, çekme, eğilme, çarpma dayanımı, yorulma dayanımı, aşınma direnci, korozyon direnci, kırılma tokluğu, yüksek sıcaklığa dayanıklılık, ısı iletkenliği veya ısıl direnç, elektrik iletkenliği veya elektriksel direnç, akustik iletkenlik, ses tutuculuğu veya ses yutuculuğu, rijitlik, ağırlık, görünüm gibi özelliklerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır [5].

Kompozit malzemeler genellikle düşük ağırlık, yüksek mukavemet, sünek, yüksek sıcaklık direnci, yüksek şok direnci, yüksek yorulma dayanımı, mükemmel aşınma direnci, çekicilik ve estetik görünüm gibi özelliklere sahiptirler. Kompozit malzemelerin üretimi, diğer malzemelere göre daha zor ve pahalıdır. Bu malzemelerin işlenmesi de diğer malzemelerden daha zordur. Ayrıca, gerekli yüzey kalitesinin elde edilememesi ve geri dönüşümü de olmayan bir malzeme grubu oluşu dezavantajlarından sayılabilir [33], [34]. Bir kompozit malzeme iki fazdan oluşur. Bunlar matris ve takviye fazıdır. Matris fazı, sürekli bir malzeme (örneğin seramik, metalik veya polimer) olup, disperse fazı (takviye elemanı) içine kaplar. Bu iki fazın özellikleri, malzemenin ihtiyaç duyduğu nitelikleri karşılamaya yönelik olarak kontrol edilebilir [35]. Faz, malzemenin içyapısındaki farklı kısımlarını ifade eder. Matris, üniform dolgu olarak adlandırılan bir malzemedir. Bu malzeme, içine yerleştirilmiş kuvvetlendirici takviye elemanlarını belli bir formda tutacak ve toplam mukavemeti arttıracak görev üstlenir [36]. Matris, kompozit malzemelerin şeklini ve dış ortamdan korunmasını sağlar. Aynı zamanda, yük

uygulandığında yükü takviye elemanına aktarır ve kompozitin mekanik özelliklerini iyileştirir (darbe, mukavemet, tokluk gibi). Takviye malzemesi matris tarafından bir arada tutulur. Bunlar matris malzemesinin görevleri olarak düşünülebilir [37].

Matrisin mekanik özellikleri, kompozit yapılarda yükü taşıyan liflerin fonksiyonlarını yerine getirirken çok önemlidir. Örneğin, yükü bir ya da birkaç lif tarafından taşıyan bir lif demeti düşünüldüğünde, matrisin varlığı yükü tüm liflere eşit olarak dağıtır. Matrisin mekanik özellikleri ve liflerle arasındaki bağ kuvvetleri, kompozit yapının mukavemetini belirleyen önemli hususlardır. Matris, liflerden daha zayıf ve daha esnektir. Bu özellik, kompozit yapıların tasarımı sırasında dikkat edilmesi gereken bir husustur [38], [39], [40].

Kompozit Malzemeleri, matrislerine göre; metal matrisli kompozitler, seramik matrisli kompozitler ve polimer matrisli kompozitler olmak üzere üç sınıfa ayırabiliriz [41]. Takviye faz, kompozitlerde yük taşıyıcı görevini üstlenir. Takviye faz, genellikle yükün %70-80'ini taşıyan kompozitlerin mukavemetini arttıran bir bileşendir. Bu mukavemet, takviye fazın matris fazıyla uyum ve bağlanma kuvvetlerine bağlıdır. Takviye faz, tanecik ya da elyaf şeklinde olabilir [42].

2.2. KOMPOZİT TAKVİYE MALZEMELERİ

Kompozit Malzemeleri takviyelendirilmelerine göre dolgu, elyaf, pul gibi yapraksı malzemelerle ve laminasyon şeklinde olmak üzere dört katagoride sınıflandırılır [31].

2.2.1. Takviye Malzemesi olarak Dolgu Kullanımı

Kullanımı artan inorganik dolgular, kompozit ürünlerin maliyetini düşürürken aynı zamanda ürün performansını da arttırmaktadır. Bu dolgular, diğer takviye ve reçine girdileriyle elde edilemeyen performans artışlarını sağlarken, aynı zamanda kompozit malzeme içindeki organik maddenin miktarını azaltarak alev dayanımı ve duman çıkışı performansını da arttırmaktadır. Dolgulu reçinelerin çekme oranı daha düşük olmasına rağmen, parçaların boyutsal stabilitesi artmaktadır. Bu da su direnci, hava etkisiyle meydana gelen değişimler, yüzey düzgünlüğü, sertlik, boyutsal stabilite ve ısı dayanımı

gibi önemli özelliklerin dolgu maddelerinin kullanımı ile arttırılmasını mümkün kılmaktadır. Termoset reçineleri kullanan kompozit sektöründe, dolgu maddeleri, uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Termoplastik endüstrisinde son zamanlarda inorganik dolguların kullanımı yaygınlaşmaktadır. Bu dolgu malzemelerinin özelliklerinde meydana gelen gelişmeler, eskiye oranla daha yüksek miktarlarda kullanımını mümkün kılmaktadır [43]. Kompozit uygulamalarında kullanılan başlıca dolgu maddeleri şunlardır;

Kalsiyum Karbonat: En yaygın olarak kullanılan inorganik dolgu malzemesi, kalsiyum karbonat dolgudur. Bu dolgu malzemelerinin çoğu, kireçtaşı veya mermerden elde edilmektedir [44].

Alüminyum Silikat ve Killer: Bu dolgu çeşidi, ikinci en yaygın kullanımdadır ve kompozit endüstrisinde kil olarak bilinir. Piyasada çok farklı partikül boyutlarında bulunabilen bu malzeme, kaolen, bentonit, arduvaz, mika ve sünger taşı gibi çeşitleri içerir [45].

Alüminyum Trihidrat: Yüksek alev dayanımı gerektiren uygulamalarda, bu dolgu malzemesi sıkça tercih edilir. Bu tür dolgu malzemeleri, yüksek ısıyla karşılaştıklarında bünyelerindeki su moleküllerini açığa çıkartır, böylece alev yayılımını ve duman oluşumunu azaltır. Örneğin, Örneğin, alüminyum trihidrat banyo küvetleri, duş kabinleri ve benzer ürünlerde kullanılmaktadır [46].

Kalsiyum Sülfat: Banyo küvetleri ve duş teknelerinde kullanılan alev/duman geciktirici bu dolgu malzemesi, düşük maliyetli bir seçenek olarak tercih edilir. Bu malzeme, alev/duman yayılmasını geciktirir [47].

2.2.2. Takviye Malzemesi olarak Elyaf Kullanımı

Mukavemetlenme, kompozit malzemelerdeki takviye malzemesi tipine, oranına, yönlenmesine ve dağılımına göre değişir. Özellikle elyaf takviyesi uygulamalarında, elyafların yönlenmesi malzeme mukavemetini önemli ölçüde etkiler. Elyafın kompozit

malzemeye mukavemet kazandırmak için, elyafın matris fazıyla ıslanması gerekir.

Elyafın, matris fazı tarafından ıslatılabilen bir sınırı vardır. Elyaf miktarı bu sınırı aştığında ıslanma sorunları ortaya çıkar ve mukavemet azalır. Ayrıca, kompozitte kullanılan elyafın oluşturacağı arayüzeyin büyüklüğü de mukavemeti etkiler. Elyafın yükleri uçları arasında taşıdıklarından, elyafın yüklerle aynı doğrultuda olması gerekir, böylece kompozit malzeme mukavim olabilir. Kompozit malzemede, elyafın dikine yüklenirse istenen mukavemeti gösteremez. Yük, çeşitli yönlerden gelecek ise, elyafın kompozitteki yönlenmesi 2 veya 3 boyutta olabilir [42], [48]. Kompozit malzemelerde kullanılan başlıca elyaf türleri; cam elyafı, karbon elyafı, aramid (Aromatic Polyamid) elyafı, bor elyafı, bazalt elyafı, yüksek yoğunluklu polyetilen elyafı, poliamid elyafı, polyester elyafı, doğal organik elyaflar ve seramik elyaflardır.

Cam Elyafı: Cam, en yaygın ve en ucuz takviye malzemesidir. Ancak yüksek maliyetli olan aramid ve karbon elyafları, hava uzay sanayi gibi geniş bir alanda kullanılır, çünkü yüksek dayanıma ve düşük yoğunluğa sahiptir. Cam elyafı, düşük alkali içerikli "E" camının, 5 ila 20 mikron çaplarında ince lifler halinde devamlı proses ile çekilmiş hali olarak, çeşitli amaçlar için kullanılır [49]. 1940'lardan beri, çeşitli cam elyafı tipleri plastiklerin takviyesinde kullanılır. Bu sayede, plastiklerin kırılma yapısına rağmen, çekme ve eğilme dayanımı, rijitlik ve darbe dayanımı gibi fiziksel özellikleri artırılır. Önceleri sadece termoset yapıdaki plastiklerin takviyesinde kullanılan cam elyafının, günümüzde termoplastiklerin takviyesinde kullanımı da hızla yaygınlaşmaktadır [50].

Fenikeliler ve Mısırlılar tarafından tarihin ilk kaydı olarak kullanılan cam elyafı, çubukların ısıtılıp yumuşatılarak akıtılması ile üretilir. İlk olarak takviye amacıyla kullanılan cam elyafı, çanak, amfora gibi ürünlerin sağlamlaştırılmasında kullanılmaktaydı [51]. Devamlı cam elyafının bugün bildiğimiz hali, 1930'lu yılların sonlarına doğru geliştirilmiştir [52]. Cam elyafı, kil, kum, kaolen, kolemanit, fluspat, dolomit ve kireç gibi hammaddelerle ve farklı eklentilerle üretilir. Farklı cam üretimleri için, bu maddelerin farklı oranlarda kullanıldığı çeşitli reçeteler mevcuttur. Cam elyafı, özel bir ocakta eritilen ve dibinde küçük delikler bulunan camdan itilerek üretilir. Bu ince lifler soğutulduktan sonra, makaralara sarılarak kompozit hammaddesi olarak nakliye

edilir [53].

Silan bazlı kimyasallar, cam elyafı ile matris arasındaki yapışma gücünü arttırmakta ve elyaf üzerinde ince filmler oluşturmaktadır. Bu sayede, cam elyafının kullanım alanları artmıştır. Cam elyafı, hala aramid ve karbon elyaflarından daha yüksek dayanıklılık özelliğine sahiptir. Elyaf kumaşları genellikle sürekli cam elyafı lifleri kullanılarak üretilir. Farklı türde cam elyafı üretimi için, üretim sırasında farklı kimyasalların eklenmesi ve bazı özel yöntemlerin kullanılması gerekmektedir.

Cam elyafı cinsleri kompozisyonlarına göre değişir. Bunlar arasında, "E" camı elyafı en önde gelir. Bu kalsiyum alüminosilikat bileşimi, elektrik ve mekanik özellikleriyle ve maliyetiyle iyi bir denge oluşturduğundan, kullanılan toplam cam elyafı takviye malzemeleri arasında %90 pazar payına sahiptir. E-CR camı, asitlere karşı dayanıklılık sağlamak amacıyla "E" camının modifiye edilmiş bir şeklidir. Kompozisyonunda bor içermeyen E-CR camı elyafı, genellikle kimyasal dayanım gerektiren tank ve boru imalatında kullanılmaktadır [54].

Yüksek mekanik dayanım gerektiren ürünler için kullanılan cam elyafı cinsleri, Amerika'da "S" camı, Avrupa'da ise "R" camı olarak adlandırılır. Bu cam elyafı cinsi, kompozitin mukavemetini ve rijitliğini arttırdığı için havacılık, uzay ve askeri alanlarda yüksek teknik performans gerektiren ürünlerde kullanılır. Ayrıca, nakliye, spor ve dinlenme alanlarında da bazı ürünlerde kullanılmaktadır [55]. Diğer cam elyafı cinsleri arasında, elektronik endüstrisinde sıkça kullanılan mükemmel dielektrik özelliklere sahip "D" camı elyafı ve özellikle yüzey tüllerinde kullanılan kimyasal dayanımlı "C" camı elyafı bulunmaktadır [56], [57].

Karbon Elyafı: Kompozit pazarının büyük bir kısmı, yüksek teknoloji ürünleri olarak karbon veya grafit elyaflarından yararlanmaktadır. Karbon lifi, ilk olarak karbonun çok iyi bir elektrik iletkeni olduğunun keşfedilmesiyle üretilmiştir. Çok yüksek ısıl işlem uygulandığında, karbon elyafları tamamen karbonlaşır ve bu elyaflara grafit elyafı denir. Ancak günümüzde, karbon ve grafit elyafları aynı malzemeyi ifade etmektedir [58]. Epoksi matrisleri ile birleştirildiğinde, karbon elyafı olağanüstü dayanıklılık ve sertlik özellikleri gösterir. Karbon fiber üreticilerinin sürekli çalışmaları nedeniyle, karbon

elyaflarının çeşitleri de sürekli değişmektedir. Karbon elyafı piyasada 4 biçimde bulunmaktadır:

- 1) Sürekli Elyaf: Dokuma, örgü ve tel bobin uygulamalarında, tek yönlü bantlarda kullanılmaktadır. Tüm reçine türleriyle birlikte üretilebilir.
- 2) Kırpılmış Elyaf: Kırpılmış elyaflar, genellikle enjeksiyon kalıplamada ve basınçlı kalıplarda makine parçaları ve kimyasal valf yapımında kullanılır. Üretilen ürünler, mükemmel korozyon ve yorgunluk dayanımına sahip olmasının yanı sıra, yüksek sağlamlık ve sertlik özelliklerine de sahiptir.
- 3) Dokuma Elyaf: Farklı dokuma teknikleriyle, sürekli karbon elyaflarından tek yönlü, çift yönlü ve çok yönlü dokunmuş karbon elyaf dokuma kumaşları üretilmektedir.
- 4) Karbon Elyaf Levha: Karbon elyaf dokuma kumaşlar, epoksi veya polyester reçineyle emdirilerek üretilmektedir.

Karbon elyafı genellikle ziftten veya poliakrilonitrilden (PAN) elde edilir. Zift tabanlı karbon elyafları, relatif olarak daha düşük mekanik özelliklere sahip olup, yapısal (taşıyıcı) uygulamalarda nadiren kullanılır. PAN tabanlı karbon elyafları ise, kompozit malzemelerinin daha sağlam ve hafif olmaları için sürekli olarak geliştirilmektedir. PAN, karbon elyafına dört aşamada dönüştürülür.

Oksidasyon: Bu aşamada, elyaf hava ortamında 300 °C' ye kadar ısıtılıp, elyaftan hidrojenin ayrılması ve daha uçucu olan oksijenin eklenmesi sağlanır. Daha sonra, karbonizasyon aşaması için elyaflar kesilerek grafit teknelerine yerleştirilir. Polimer merdiven yapısından kararlı bir halka yapısına dönüşür. Bu sırada, elyafın rengi beyazdan kahverengiye dönüşür ve sonrasında siyah olur.

Karbonizasyon: Liflerin %100 karbonlaştırılması, elyafların yanıcı olmayan bir atmosferde 3000 °C'ye kadar ısıtılmasıyla sağlanır. Karbonizasyon işleminde uygulanan sıcaklık, üretilen elyafın sınıfını belirler.

Yüzey iyileştirmesi: Bu aşama, karbonun yüzeyinin temizlenmesi ve elyafın reçineyle daha iyi yapışabilmesi için, elektrolitik banyoda işlem gördüğü aşamadır.

Kaplama: Elyafın aşınmasını önlemek için, nötr bir sonlandırma işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında, elyaf reçineyle kaplanır. Genellikle, bu işlem için epoksi kullanılır. Kompozit malzemelerde kullanılacak reçine ile elyaf arasında bir arayüzey oluşturur [59].

Karbon elyafının diğer tüm elyaflara göre en önemli avantajı, yüksek modülüs özelliğidir. Diğer tüm elyaflarla karşılaştırıldığında, karbon elyafı en sert malzeme olmasına rağmen, yüksek sıcaklıkta oksitlenmeye hassas ve pahalı olma gibi dezavantajları da vardır [60].

2.2.3. Yapraksı (Flake) Malzemelerle Güçlendirme

Kompozit malzeme üretiminde güçlendirme yöntemi olarak yapraksı şekilde olan 0,5-0,7 mm kalınlığında 5-30 mm genişliğinde ve 40-70 mm uzunluğunda olan parçacıklar kullanılmaktadır. Özellikle ağaç endüstrisinde 2. veya 3. sınıf odunların soyulması veya rendelenmesi ile elde edilen odun şeritleri kullanılarak kompozit levhalar üretilmektedir. Odun şeritleri kullanılarak 3 farklı odun kompozit levha üretilmektedir [61].

Etiket Yongalevha (Waferboard): Kavak yongalarının tutkallanarak preslenmesiyle üretilen bir levha ürünüdür [62].

Şerit Yongalı Levhalar (Flakeboard): Bu levhalar, waferboard'larla aynı kalınlık ve uzunlukta yongalar kullanılarak üretilir. Ancak, genişlikleri 9-10 mm'dir. Üretim prosesi ve kullanım alanları waferboard'larla aynıdır [63].

OSB–(Oriented Strand Board) (Yönlendirilmiş Yongalevha): OSB, yönleri özel olarak ayarlanmış yongaları kullanılarak üretilen bir yongalevha türüdür. Bu üretimde, kavak ve çam gibi hem hızlı büyüyen ve hem özgül ağırlığı düşük ağaç türleri de kullanılabilir [64], [65].

2.2.4. Laminasyon ile Güçlendirme

Aynı ya da farklı malzemelerin genellikle farklı yönlerde üst üste yerleştirilerek yapıştırılması ile laminasyon tekniği ile güçlendirilmiş kompozitler elde edilmektedir. Katman sayısı üretilmek istenen malzeme özelliklerine göre 2 ya da daha fazla olabilmektedir [66].

2.3. LED/UV İLE KÜRLenen POLİMERLER

1900'lerin başında sentetik plastiklerin ilk modern formları üretildikten sonra, 1930'ların sonunda plastik malzemelerin özellikleri diğer malzeme türleriyle rekabet edebilecek seviyeye ulaşmıştır. Bu malzemelerin kolay biçim verilebilir olmaları, metallere göre düşük yoğunlukları, üstün yüzey kalitesi ve korozyona karşı dayanımı gibi özellikleri, plastiklerin popülerliğinin artışında önemli rol oynar. Polimer esaslı kompozitler, plastik malzemelerin sertlik ve dayanıklılık özelliklerini arttırmak amacıyla üretilen malzemelerdir. Bu malzemeler, plastik malzemenin yapısına güçlendirici maddeler eklenerek üretilir. Güçlendirici maddeler genellikle lif şeklinde olabilir ve malzemeyi güçlendirirken aynı zamanda esneklik özelliğini de arttırlar. Polimer esaslı kompozitler, havacılık, uzay teknolojisi, otomotiv, elektronik, tıbbi cihazlar gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu eksikliğin giderilmesi için 1950'lilerde polimer esaslı kompozit malzemeler geliştirilmiştir.

Günümüz polimer endüstrisindeki gelişmeler sayesinde LED veya UV ile sertleşebilen polimerler üretilmektedir. Bu gerçek, araştırmacılar tarafından 1970'lerden bu yana laboratuvarlarda ve endüstride büyük bir gelişmeye yol açarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu on yıldan bu yana UV ile fotopolimerizasyon işlemi, biyouyumlu işlemlerde ve kaplamalarda, verniklerde, grafik sanatlarında, yüksek hızlı baskıda, metal dekorasyonunda, yapıştırıcılarda, laminatlarda, baskılı malzemelerde, devre kartlarında, görüntülemelerde, diş hekimliğinde ve kozmetik gibi çok çeşitli malzemelerde kullanılan yeni foto başlatıcıların geliştirilmesine olanak sağlamıştır [67], [68].

LED ile kürleşme, fotobaşlatıcı içeren bir reçinenin belirli bir dalga boyundaki LED ışığı altında hızlı bir şekilde kürleştirilmesini sağlar. Bu işlem, kompozit üretim sürecini

hızlandırır ve tehlikeli maddelerin (özellikle peroksitler ve kobalt oktoat) kullanımını azaltır. Ayrıca, LED ışığı altında kürleşmenin yüzeyde başlaması nedeniyle stiren emisyonları da azaltılmıştır. Bu teknik el yatırması, elyaf püskürtme ve filament sarma gibi birçok uygulamada kullanılabilir.

Ayrıca LED/ UV ışınması altında ulaşılan yüksek polimerizasyon oranları, sıvı reçinelerin kısa sürede katı ve çözünmeyen polimerlere dönüşmesine olanak tanır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen bir işlemdir ve klasik solvent bazlı mürekkeplerin aksine baskı işlemi göreceli olarak kalıntı yokluğunda gerçekleşir [69], [70]. Fotobaşlatıcılı polimerlerin kürleşmesi için geçmişte UV lambalar kullanılırken, günümüzde LED lamba teknolojilerinin gelişmesi, UV lambalara göre çok daha uzun ömürlü ve verimli olmalarından dolayı LED lambaların kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Işık yayan diyot (LED) kürleme teknikleri polimer kompozitlerin kürlenmesinde popüler hale gelmesine rağmen, bazı bulanık kısımların aydınlatılması gerekmektedir.

Son yıllarda, LED kürleme tekniği ile fotobaşlatıcılı polimerizasyon, ekonomik ve ekolojik beklentileri karşıladığı için yeniden canlanan bir ilgi görmüştür. 30 yılı aşkın bir süredir fotopolimerizasyon, kaplamalar, yapıştırıcılar, mürekkepler, baskı plakaları, optik dalga kılavuzları ve mikro elektronikte sayısız geleneksel uygulamanın temeli olmuştur.

2.3.1. Fotopolimerizasyon Süreci

Fotopolimerizasyon, UV ışınımının absorpsiyonuna dayalı bir işlemdir. Bu işlemde, fotonları yakalayan ve enerjiyi absorbe eden bir madde olan foto başlatıcı kullanılır (monomerler genellikle bu enerjiyi emmezler). Fotonların bu maddeye etkisiyle, foto başlatıcı polimerizasyon sürecini başlatacak reaktif türler üretir. Fotopolimerizasyon, monomerleri uyarıp polimerizasyonu başlatan bir polimerizasyon çeşididir. Bu sistemlerde, elektronlar direkt olarak veya başka bir molekülle reaksiyon sonucu uyarılır ve sonrasında monomerler de uyarılarak polimerizasyon süreci başlatılır [71].

Aşağıdaki Denklem 2.1’de ışık enerjisine maruz bırakılan fotobaşlatıcının radikal oluşumu şematize edilmiştir.

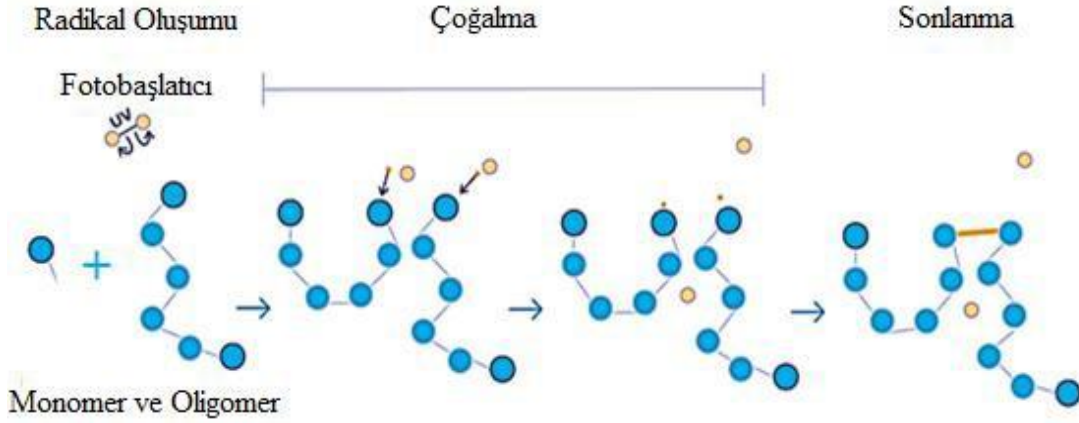


Fotopolimerizasyon, uygun ışık enerjisi varlığında bir fotobaşlatıcının radikal oluşturulması sonucu meydana gelen bir polimerizasyon sürecidir. Bu süreçte, radikal monomerdeki çift bağları açarak birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanarak polimer oluşturur. Fotopolimerizasyon, diğer tip polimerizasyonlara göre daha çok üstün özelliğe sahiptir. Örneğin oda sıcaklığında yüksek hızlı tepkimelerin gerçekleştirilebilmesi, daha az enerji tüketimi ve çözücüsüz formülasyonların hazırlanabilme imkânı sayılabilir. Ayrıca, tepkimeye girecek formülasyondaki monomer ve diğer kimyasalların düzenlenmesiyle tepkime sonrasında malzemenin sertliği, rengi, çözünürlüğü, geçirgenliği, yapışkanlığı ve elektriksel iletkenliği gibi performans özelliklerini de kolaylıkla değiştirebilir [72].

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında, radikal oluşumu (Şekil 2.1) ilk reaksiyon adımıdır. Bu fotokimyasal reaksiyon sonucu oluşan radikal oluşumu, polimerizasyona göre yüzlerce kat hızlı gerçekleşir. Bu nedenle, fotopolimerizasyon, endüstriyel olarak diğer polimerizasyon tekniklerine göre fazlasıyla tercih edilir. Radikal oluşumunun ardından, polimerizasyon, başlama, çoğalma ve sonlanma sıralamasına göre klasik polimerizasyon basamakları ile ilerleyerek polimerleşme tamamlanır [73].

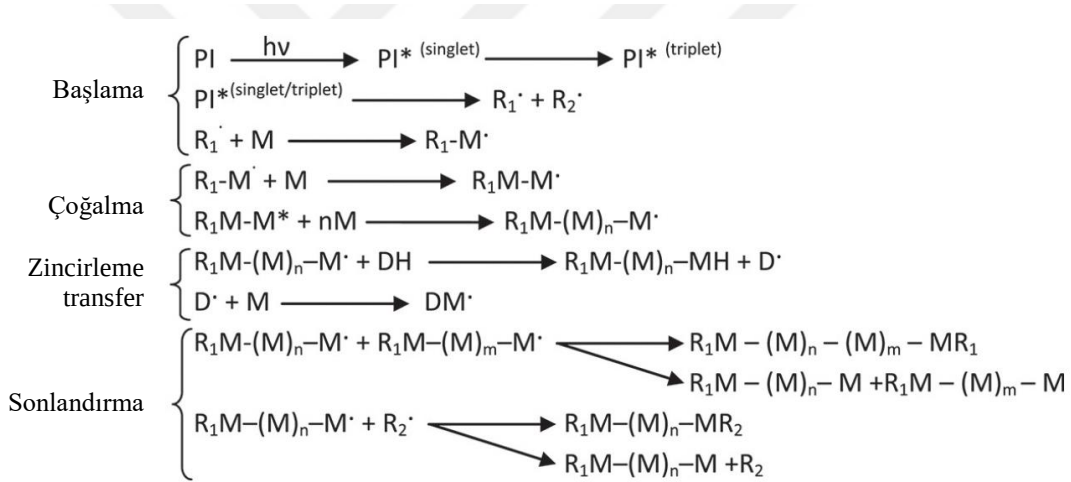
Yukarıda tanımlamada da belirtildiği gibi, fotopolimerizasyon sürecine etki eden üç önemli faktör vardır. Bunlar;

- Işık Dalga Boyları (UV ya da görünür bölge)
- Polimerizasyon Çeşitleri (Serbest radikal ya da katyonik fotopolimerizasyon)
- Fotobaşlatıcı Tipleri (1. ya da 2. Tip fotobaşlatıcılar)



Şekil 2.1. Fotobaşlatıcı ile radikal oluşumu ve polimerizasyon.

Foto başlatıcı tarafından UV enerjisinin alınmasından sonra polimerizasyonun ilerleyişi dört aşamada gerçekleşir (Şekil 2.2). Bunlar başlatma, yayılma, zincir aktarımı ve sonlandırma aşamalarıdır [74], [75].



Şekil 2.2. Genel UV fotokürleme adımları (PI: Fotobaşlatıcı, M: Monomer, D: Donör, R: Radikal) [76].

Fotobaşlatıcının doğru seçimi, fotopolimerizasyon prosesinde kritik bir adımdır, çünkü her bir fotobaşlatıcının fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin nihai polimer (yapı, polimerizasyon hızı, yan ürünler, vb.) üzerinde etkisi vardır. Bununla ilgili olarak, genel formülasyon için bir seçim yapmadan önce, fotobaşlatıcıların çeşitli özellikleri ele alınmalıdır [77].

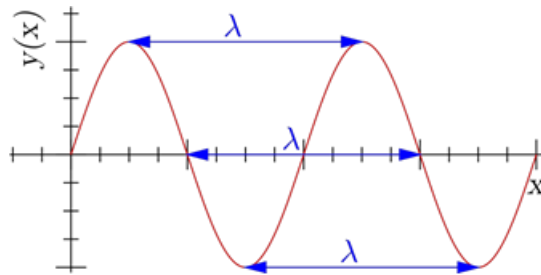
- Seçilen fotobaşlatıcı, UV lambası tarafından yayılan dalga boyunda bir maksimum absorpsiyon zirvesine ve yüksek bir kuantum verimine sahip olduğunda radikal oluşum artar.

- Fotobaşlatıcının çözünürlüğü, formülasyonun stabilitesini etkiler.
- Molekölün kolay kullanımı ve yüksek depolama kararlılığı önemlidir.
- Fotobaşlatıcı, polimerin son yüzeyinde herhangi bir sararma veya renk bozulmasına neden olmamalı ve koku, uçucu bileşikler veya toksik fotoürünlerin oluşumuna fırsat vermemelidir.
- Fotopolimerizasyon bileşenlerinin veya yan ürünlerin kullanımı ve işlemin ekonomik maliyeti en aza indirilmelidir.

Bunlar, belirli bir formülasyon için bir fotobaşlatıcı belirlerken değerlendirilmesi gereken temel hususlardır, son iki özellik fotobaşlatıcıların güvenliğini hesaba katan en önemli özelliklerdir. Bununla birlikte, oksijen inhibisyonu, film kalınlığı ve pigmentlerin kullanımı gibi fotopolimerizasyon sürecini etkileyebilecek başka etkenler de vardır.

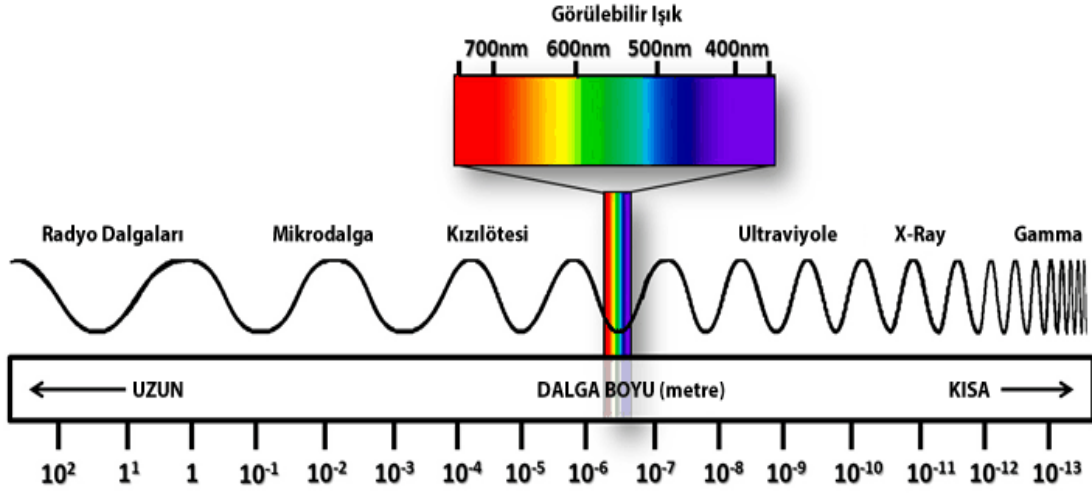
2.3.2. Işık Dalga Boyları

Işık, dalgaların iki önemli özelliği olan dalga boyu ve frekansa sahip, sabit bir hızla yayılan bir tür dalgadır. Bir ışık kaynağından yayılan ışığın art arda gelen iki dalgasının tepe noktaları arasındaki mesafeye dalga boyu (λ) denir (Şekil 2.3). Dalga boyu arttıkça, frekans düşmektedir.



Şekil 2.3. Işık dalga boyu.

Işıkların frekanslarına ya da dalga boylarına göre sıralanması ile oluşan elektromanyetik spektrum, ışık tayfı olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.4). Fotopolimerizasyon için kullanılan dalga boyu aralığı 200-700 nm'dir. Bu, ultraviyole ve görünür bölge aralığının fotopolimerizasyon için çalışma alanı olduğu anlamına gelebilir. Çünkü bu dalga boyu aralığındaki ışımaya, pi (π) bağı bulunan alkenler, karbonil grupları ve diğer kromoforları uyarmak için daha uygun olur [78].



Şekil 2.4. Elektromanyetik spektrum (ışık tayfı).

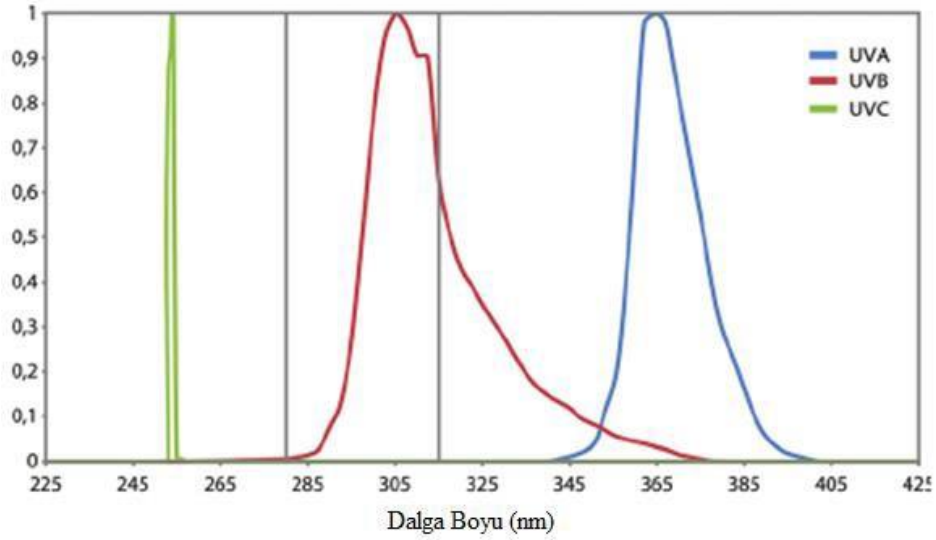
Ultraviyole ve görünür bölge dalga boyları, I. ve II. Tip fotobaşlatıcıların uyarılması için en uygun olanlarıdır. Bu nedenle, UV ve görünür bölge ışık dalga boylarını dikkatli bir şekilde incelemek faydalı olacaktır. İlerleyen kısımlarda yapacağımız deneyler sırasında, bu bilgileri kullanarak yapacağımız lambda seçimleri de önemli olacaktır.

UV A: UV ışığının 100 ile 400 nanometre arasındaki dalga boyları arasında, en yüksek dalga boyuna sahip olan, ancak en düşük enerjiye sahip ışımaya UV A ışımasıdır. UV A ışımasının dalga boyu aralığı, 340-400 nm arasındadır ve görünür bölgeye en yakın olan ışımadır.

UV B: UV B ışımasının dalga boyu aralığı 280-360 nm'dir ve ultraviyole ışınları arasında en geniş dalga boyu bandına sahiptir. Bu nedenle, çoğunlukla I. Tip fotobaşlatıcılar, UV B ışımasına maruz kaldıklarında uyarılma gösterirler ve fotopolimerizasyonu başlatırlar.

UV C: UV C, ultraviyole ışınlarında en dar dalga boyu bandına (240-250 nm) ve en düşük dalga boyuna sahip olan, aynı zamanda en güçlü enerjiye sahip olan ışımadır. Vücuda ve gözlere değmesi halinde ciddi, kalıcı hasarlar verebilir. Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında monomerler arasındaki kimyasal bağları da etkileyebileceğinden, UV C ışıması çok tercih edilmeyen bir ışımadır [79]. Şekil 2.5'te ultraviyole ışınlarının dalga

boylarına karşılık gelen ışık emilim değerleri gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Ultraviyole ışınım türlerinin ışık emisyonu spektrumu.

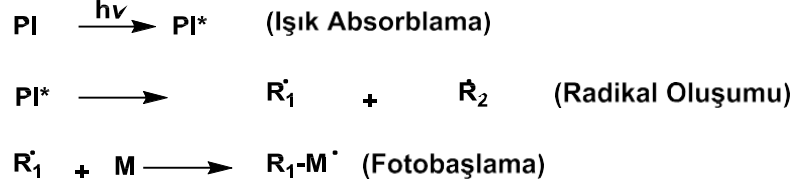
2.3.2.1. Fotobaşlatıcılar

Serbest radikal ve katyonik olmak üzere iki ana fotobaşlatıcı türü vardır. Serbest radikal fotobaşlatıcılar, en çok çalışılan ve reaksiyon mekanizmaları iyi kurulmuş olan klasik fotobaşlatıcılardır. Fotopolimerizasyon, monomerlerin polimerlere dönüşümünü içerir. Bu dönüşüm, uygun ışık dalga boyu altında uyarılan fotobaşlatıcı tarafından serbest radikal veya iyon salınımı sonucu zincir ekleme metodu ile gerçekleşir. Bu nedenle, foto-uyarılma reaksiyonlarında iki tür polimerizasyon vardır: katyonik polimerizasyon ve serbest radikal polimerizasyon. Fotopolimerizasyonda en yaygın kullanılanı, serbest radikal polimerizasyondur [80].

2.3.2.1.1. Serbest radikal fotobaşlatıcılar

Serbest radikal fotopolimerizasyon (SRFP), monomerler ile ışıkla üretilen radikal başlatıcıların etkileşimi sonucu gerçekleşen bir polimerizasyondur. SRFP, üç aşamadan oluşur: (i) başlama (fotobaşlama), (ii) çoğalma (ilerleme ve zincir transferi) ve (iii) sonlanma (orantısız veya birleşerek). Bu polimerizasyonda, kullanılan monomerlerin üzerindeki doymamış gruplar tipik zincir reaksiyonu verirler. Büyüyen polimer zincirleri, orantısız veya birleşerek sonlanma mekanizmalarıyla aktifliğini yitirerek polimerizasyonu tamamlar [81].

Fotobaşlama: İçinde kromofor grup bulunan yapı, uygun dalga boyundaki ışığı absorbe eder ve uyarılarak parçalanır. Bu parçalanma, Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, fotobaşlatıcılar tarafından homolitik parçalanma veya bağ parçalanması şeklinde gerçekleştirilir. Bu parçalanma sırasında radikal oluşur ve radikaller ile monomeler tepkimeye girerek aktif radikalik merkezler oluşur.



Şekil 2.6. Fotouyarılma ile Başlama Mekanizması.

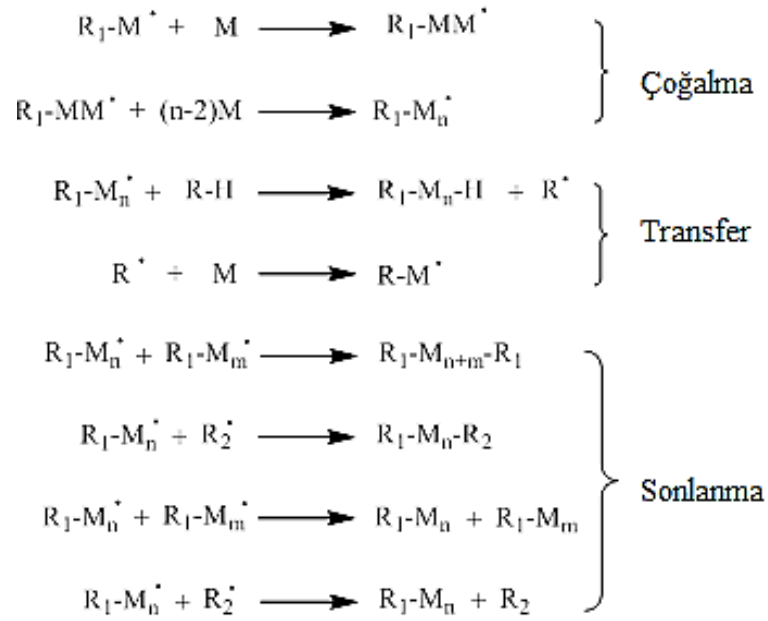
Çoğalma: Radikalik merkezler, radikalik zincirine hızlı bir şekilde etkin bir şekilde katılarak polimer ana zincirinin oluşumuna yol açar. Bu süreci sürekli tekrarlayan radikalik merkezler, yeni zincir reaksiyonlarına yol açarak büyüme ve çoğalmalarını sağlar.

Sonlanma: Polimer zinciri, çoğalarak büyür ve aktif olarak ilerlerken, polimerizasyon ortamındaki herhangi bir sonlandırıcı molekül ile etkileşir ve aktifliklerini kaybeder. Bu etkileşim sonucunda, polimer zinciri aktifliğini yitirir ve ölü polimer zincirleri haline gelir.

Sonlanma reaksiyonları iki farklı şekilde gerçekleşir:

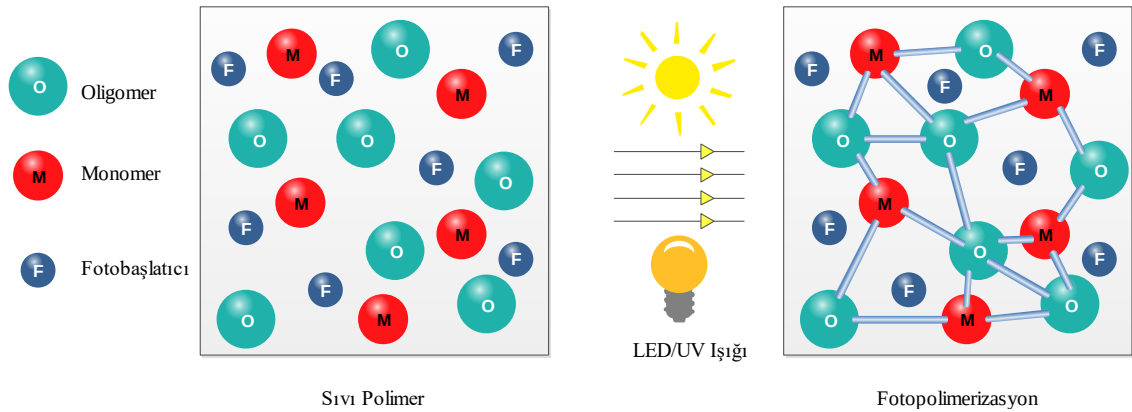
- 1) Sonlanma, birleşme ile gerçekleşir ve baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir. Bu, iki aktif radikalik uçlu polimer zincirinin birleşmesiyle olur.
- 2) Orantısız sonlanma, aktif radikalik uçlu polimer zincirinin bir hidrojen transfer etmesiyle gerçekleşir. Bu transfer, ortamda bulunan bir diğer radikalın karbon atomuna bağlı karbon atomundan gerçekleşir ve sonlanmayı ayrı ayrı iki radikalik merkezde meydana getirir. (Şekil 2.7).

Her iki sonlanma türü sonucunda, polimerler monomer dönüşümünü tamamlamış ve aktifliklerini yitirmiş ölü polimerler meydana getirir. Bu, polimerlerin sonlanmış olması anlamına gelir



Şekil 2.7. Polimerizasyon mekanizması ve sonlanma türleri.

Radikal fotobaşlatıcıların α - veya β -parçalanabilen tek bileşenli fotobaşlatıcılar olarak iki ana tipi vardır. Bunlar, Tip I ve Tip II fotobaşlatıcılarıdır. İki bileşenli foto başlatıcılar olup, bir foto başlatıcı ile bir yardımcı başlatıcı arasındaki hidrojen transfer reaksiyonuna dayanan bir polimerizasyon süreci vardır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Fotopolimerizasyon süreci.

Fotobaşlatıcı Tipleri

Fotobaşlatıcılar, fotopolimerizasyon işlemlerinde önemli bileşenlerdir. Bu bileşikler, kromofor grubu içeren yapıları sayesinde ışığı absorbe ederek serbest radikaller oluşmasını sağlar. Fotobaşlatıcılar, serbest radikal oluşum mekanizmalarına göre iki tipe ayrılır: I. Tip ve II. Tip. I. Tip fotobaşlatıcılar, ışığa maruz kaldıklarında aldıkları enerjiyle uyarılır ve homolitik bağ bölünmesiyle parçalanarak serbest radikaller oluştururlar.

Ancak bu bağ bölünmesi gerçekleşebilmesi için, ışığın enerjisinin bağ kırılma enerjisinden daha fazla olması gerekir. Eğer maruz bırakılan ışık enerjisi fotobaşlatıcının bağ kırılma enerjisinden düşükse, bağ kırılma gerçekleşmez ve radikal oluşumu gözlenemez.

II. Tip fotobaşlatıcılar, ışık altında doğrudan parçalanamazlar. Bu nedenle, serbest radikal oluşturmak için yardımcı bir fotobaşlatıcıya ihtiyaç duyarlar. Bu yardımcı fotobaşlatıcılarla birlikte, Hidrojen (H) transferi yaparak serbest radikal oluştururlar [82], [83].

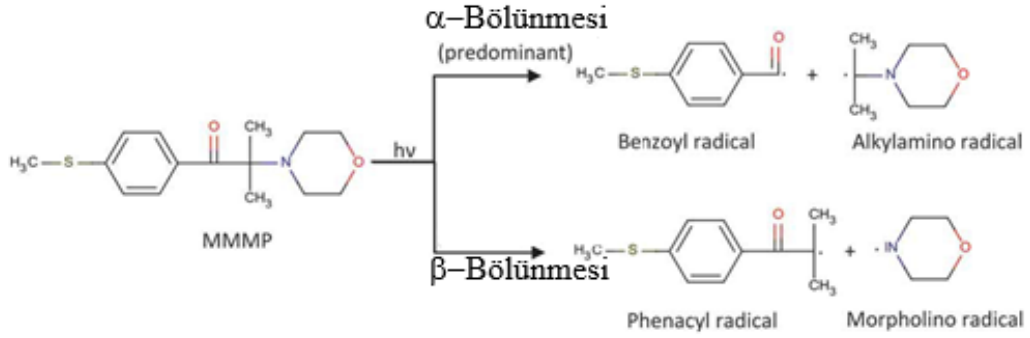
1. Tip Fotobaşlatıcılar

I. Tip fotobaşlatıcılar, ışığı absorbe ederek uyarılmış duruma geçer ve direkt serbest radikaller oluşturmak için molekül içi parçalanma yapar. Bu bileşikler, aromatik karbonil bileşikleri içeren yapıları sayesinde ışığı absorbe eder ve karbonil grubu, kromofor grubu olarak işlev görür. Eğer karbonil grubuna komşu olan bir bağ kırılırsa, α -bölünmesi gerçekleşir, yani alfa pozisyonundaki bir bağ kırılmış olur. Eğer karbonil grubuna komşu olmayan bir bağ kırılırsa, yani beta pozisyonunda kırılma gerçekleşirse, β -bölünmesi olur. Bu bölünmenin gerçekleşebilmesi için, absorbe edilen ışık enerjisinin bağ kırılma enerjisinden daha fazla olması gerekir. I. Tip fotobaşlatıcılar için, bu koşula uygun substitüentleri içeren aromatik karbonil bileşikler tasarlanmıştır.

UV ışığı, tip I fotobaşlatıcılar tarafından absorbe edildiğinde, moleküller tekli veya üçlü uyarılmış duruma ulaşır ve homolitik bölünme süreci başlar. Fotokimyasal reaksiyonlarda, α -bölünmesi olarak bilinen ve karbonil grubunun kırılarak keton radikali ve alkil veya aril radikali oluşturulması olarak görülen kırılma çok önemlidir ve bu olaya "I. Tip Norrish Reaksiyonu" denir [84]. Bu reaksiyonlar, fotokimyasal bölünme veya homoliz olarak bilinen iki serbest radikal ara üründen kaynaklanan aldehitlerin ve ketonların oluşumuna neden olur.

Bölünme herhangi bir zayıf bağda meydana gelir, ancak genellikle karbonil grubunun α -pozisyonunda genellikle α -bölünme meydana gelir. β -bölünmesi daha az olasıdır.

Sıklıkla, metil-1-(4-metiltio)fenil-2-morfolinopropan-1-on (MMMP) gibi bazı tip I fotobaşlatıcılar, α -klevaj baskınlığı ile iki tip bölünmeye maruz kalabilir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. MMMP I. Tip fotobaşlatıcısının bölünme mekanizması.

α -Bölünme reaksiyonu ile oluşan radikallerin reaktiviteleri, karbon atomuna bağlı yan gruplarına göre değişebilir. Örneğin, tersiyer karbon atomu üzerindeki radikaller, sekonder ve primer karbon atomlu radikallere göre daha yüksek reaktivite gösterir ve bu radikaller ile başlatılan polimerizasyon tepkimeleri daha hızlı gerçekleşir. Bu yüzden, I. Tip fotobaşlatıcılar, II. Tip fotobaşlatıcılarla kıyaslandığında, daha üstün avantajlara sahiptir. Örneğin, I. Tip fotobaşlatıcılar, daha kısa triplet (uyarılma) ömrüne sahip olduğundan, reaksiyon ortamında oksijen varlığı fotopolimerizasyon sürecini etkilemez [77]. Endüstride yaygın olarak kullanılan I.tip fotobaşlatıcılar Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Endüstride yaygın kullanılan I.Tip fotobaşlatıcılar.

I. Tip Fotobaşlatıcılar	Kimyasal Yapı	UV Bölgesi
Benzoin metil eter		UV-A
2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon		UV-A
Asetofenon - (Metil Fenil Keton)		UV-B
Fenil bis (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfin oksit		UV-A/ Görünür Bölge

1970'lerden beri kullanılan hidroksiasetofenonlar (HAP'ler). Bu bileşikler, 230 ile 270 nm arasında güçlü bir ışık absorpsiyonuna sahiptir ve 360 nm'ye kadar daha zayıftır. Bu maddelerin üçlü ömrü diğer tip I fotobaşlatıcılara göre daha uzundur, bu bileşiklerin söndürülebilmesinin ve sonuç olarak küçük bölünme oranlarına maruz kalmasının nedeni budur [67].

Benzilketaller, 230 ile 270 nm arasında absorbe eden, çok kısa üçlü kullanım ömrü ve yüksek oranda fotoklevaj ile çok yönlü bir madde ailesidir. Başlıca dezavantaj, kaplama yüzeyinin sararması ve bazı durumlarda, örneğin 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon (BDK) durumunda olduğu gibi, gıda ambalajı için uygun olmayan metil benzoat gibi yan ürünlerin oluşmasıdır. Bununla birlikte, metil benzoat Avrupa Baskı Mürekkepleri Birliği'nin (EUPIA) düşük migrasyonlu UV baskı mürekkepleri ve vernikleri için fotobaşlatıcıların uygunluk listesi'nde yer almıştır [68], [85], [86].

Benzoin türevleri, daha heterojen aileyi ve en çok kullanılan tip I fotobaşlatıcıları temsil eder. 300 ve 400 nm arasında güçlü bir absorpsiyona ve nispeten kısa ömürlü bir üçlü duruma sahiptirler. Bunlar arasında geçmişte yaygın olarak kullanılan bileşikler olan ve 230 ile 270 nm arasında absorbe eden benzoin eterler yer almaktadır. Benzoin eterler, esas olarak termal kararsızlıktan kaynaklanan zayıf raf ömürleri nedeniyle kademeli olarak hidroksiasetofenonlar ile değiştirilmiştir [20].

α -Aminoalkilasetofenonlar (AAAP'ler). N ikameleri onları yüksek derecede reaktif bileşikler yapar, 280-350 nm'de orta UV aralığında güçlü absorpsiyon ile yukarıda belirtilen ailelerden farklı uygulamalarda faydalıdır. MMMP gibi bazı AAAP'ler sararma ve koku üretir, ancak 2-benzil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-bütan-1-on (BDMB) gibi diğer bileşenler bu sorunu oluşturmaz. Ayrıca, BDMB gibi bu ailenin bazı maddeleri de β -bölünmesine maruz kalabilir [85], [86].

Fosfin oksitler, görünür ışığın yakınında (350-420 nm) küçük absorpsiyonlarının bir sonucu olarak derinlik kürleri için ve Ti_2O_3 varlığında kütleme prosesleri için mükemmel özelliklere sahiptir. Fosfin oksitler sarı renkli ürünler olmasına rağmen, daha önce

reaksiyona girmemiş fosfin oksitler üzerindeki UV veya gün ışığı radyasyonları ile sonradan fotoağartma nedeniyle ortaya çıkan kaplama beyaza döner [87].

2. Tip Fotobaşlatıcılar

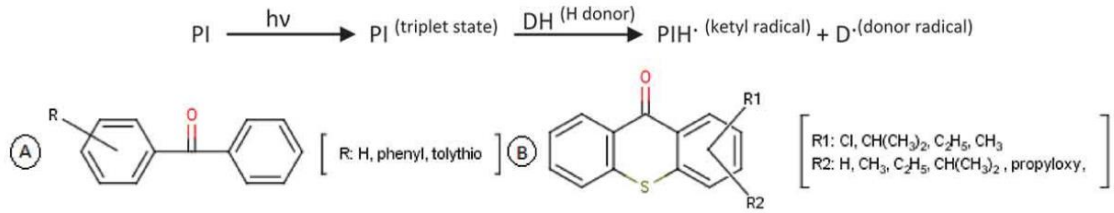
UV ışığının bu fotobaşlatıcılar tarafından absorpsiyonu, uyarılmış bir duruma yol açar ve bu durumda, bu fotobaşlatıcılar, tip I fotobaşlatıcıların aksine, kendiliğinden radikal üretmezler. Bunun nedeni, CO-aril bağ enerjilerinin UV enerjisi tarafından kırılmayacak kadar yüksek olmasıdır, bu nedenle bir yardımcı başlatıcının varlığı gereklidir. Bu sistemlerle ilgili sorun, onları söndürmeye daha duyarlı hale getiren uzun ömürlü kullanım ömründe yatmaktadır.

II. Tip fotobaşlatıcılar, ışık tarafından uyarıldıklarında, direkt olarak parçalanamazlar çünkü α kırılması için gerekli olan enerjiye sahip değildirler. Bu nedenle, II. Tip fotobaşlatıcılar, hidrojen veren bir diğer molekül (yardımcı başlatıcı) ile etkileşime girerek hidrojen kopararak radikal üretimini gerçekleştirir. Ayrıca, II. Tip fotobaşlatıcılarda alifatik karbon bulunmamaktadır ve bu nedenle, zayıf C-C bağı bulunmadığından homolitik bağ bölünmesinin gerçekleşmesi beklenemez.

Yardımcı başlatıcılar hidrojen soyutlama ve elektron transferi olmak üzere iki farklı şekilde işlev görebilmektedir. En yaygın olarak kullanılan yardımcı başlatıcılar, aynı zamanda oksijen tutucu olarak da işlev gören üçüncül aminlerdir; diğer alternatifler ise alkoller, eterler ve tiyoller içermektedir, ancak daha az verimlidirler [88], [89]. Üçüncül aminlerin etkinliği, aminin iyonlaşma potansiyeli ile ters orantılıdır, bundan dolayı en aktif radikaller, en zayıf aminlerden üretilenlerdir. Bu moleküllerin reaktivitesi ve verimliliği, zincirlerine hidroksil gruplarının dahil edilmesiyle artmaktadır [90]. Ancak, aminlerin büyük bir dezavantajı vardır: kürlenme sonrası oksidatif işlemlerden dolayı, bu formülasyonlarda foto-sararma etkisi görülür. Bu nedenle, kaliteli çalışmalarda, tip II fotobaşlatıcılar pek tercih edilmez ve tip I fotobaşlatıcılar daha sık seçilir.

II. Tip fotobaşlatıcılar, yardımcı bir başlatıcı ile reaksiyona girerek serbest radikal oluşturur. Bu başlatıcılar, UV-A ve görünür bölge dalga boylarında fotouyarıcılar

tarafından absorplanır ve serbest radikal aktif merkezleri, hidrojen transferi ya da elektron transferi ile oluşturulur. II. Tip fotobaşlatıcılar, I. Tip fotobaşlatıcılara göre daha yavaş reaksiyon verirler çünkü ışık altında direkt olarak parçalanamazlar [91]. Ayrıca, bu başlatıcılar, karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler meydana getirirler. Bir kimyasal reaksiyon olmadan diğer moleküllere enerjisini aktaran II tip fotobaşlatıcılar "sensitizer" olarak da adlandırılırlar [92]. Şekil 2.10'da tip II fotobaşlatıcıların iki ana ailesini ve bunların fotobaşlatma mekanizmalarını göstermektedir.



Şekil 2.10. Radikal oluşumuna yol açan tip II fotobaşlatıcının genel adımları ve ana aileleri: A: benzofenon ve B: tiyoksanton.

Benzofenonlar: 230 ile 260 nm arasında güçlü absorpsiyon ve 330 nm civarında zayıf absorpsiyon özellikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle dünya çapında en çok kullanılan fotobaşlatıcılardan biridir. Özellikleri, onları tek başına veya diğer foto başlatıcılarla birlikte mükemmel bir tercih nedenidir. 280-330 nm aralığında güçlü absorpsiyona ve tip I fotobaşlatıcılara benzer reaktiviteye sahip birçok türevi de bulunmaktadır.

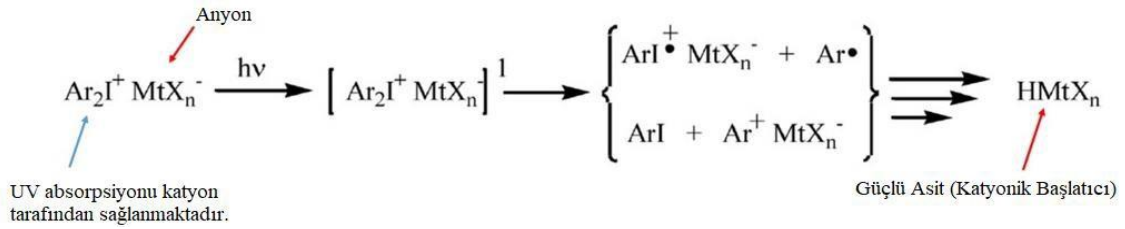
Tiyoksantonlar: 380–420 nm'de maksimum absorpsiyona ve foto-sararma üretmeme avantajına sahiptirler. Tek başlarına veya diğer foto başlatıcılarla birlikte yaygın olarak kullanılırlar.

2.3.2.1.2. Katyonik Fotobaşlatıcılar

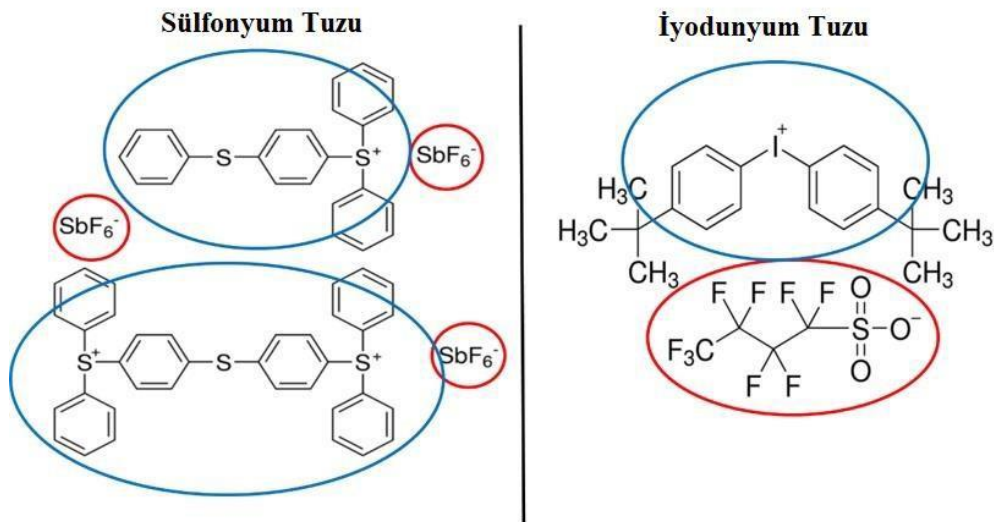
Son yirmi yılda, katyonik fotobaşlatıcılar, serbest radikal foto başlatıcılara göre avantajları nedeniyle endüstride bir artış yaşamıştır. Oksijen söndürmeye karşı duyarsızlık, çok düşük büzülme, mükemmel yapışma ve direnç gibi özellikler, daha düzgün ve kararlı polimerlerin üretilmesini sağlamıştır.

Katyonik fotopolimerizasyon, SRFP'den farklı olarak, fotobaşlatıcıların ışığa maruz bırakılmaları sonucu katyonik aktif uç oluşturdıkları bir mekanizmadır. Zincir büyüme reaksiyonları, bu aktif uç üzerinden ilerler ve polimerizasyon mekanizması ve sonlanma türleri SRFP mekanizması ile aynıdır. Katyonik fotopolimerizasyonun en önemli basamağı, fotobaşlama basamağıdır. Bu tip polimerizasyon çalışmaları, ilk olarak 1978 yılında Crivello ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarla başlamıştır ve bu çalışmada Onyum tuzları UV ışığına maruz bırakılarak parçalandırılarak güçlü asitler elde edilmiştir.

Crivello & Lam [93], iyodonyum tuzlarının [94], fotokimyasal mekanizmasını tanımladığından beri, diğer onyum tuzları da tanımlanmış ve kullanılmıştır (Şekil 2.11). Elde edilen bu güçlü asitleri de katyonik fotobaşlatıcı olarak kullanarak polimerizasyonu ilerletmişlerdir [95]. Katyonik fotobaşlatıcı olan onyum tuzları (sülfonyum veya iyodonyum) aynı zamanda günümüzde en yaygın kullanılan fotobaşlatıcı türlerindendir (Şekil 2.12).



Şekil 2.11. Katyonik fotobaşlatıcı oluşum mekanizması.



Şekil 2.12. Katyonik fotobaşlatıcı tipleri - onyum tuzları.

Günümüzde, bu tür fotobaşlatıcıların sülfonyum tuzları, iyodonyum tuzları ve

ferrosenyum tuzları gibi türleri bulunmaktadır;

Sülfonyum tuzları, genellikle triarilsülfonyum tuzlarıdır. 220-230 nm'de güçlü absorpsiyona sahiptirler ve 300-325 nm civarında zayıftırlar. Bu tuzlar, hızlı yüzey sertleşmesi ile sonuçlanan iyi bir termal stabiliteye ve reaktiviteye sahiptir. Reaktiviteyi arttırmak için, absorpsiyon modelini 300-400 nm'ye değiştiren tiyofenil ikame edilmektedir [20].

İyodonyum tuzları, genellikle diariliyodonyum tuzlarıdır. Sülfonik tuzlara benzer bir termal stabiliteye sahiptirler [96]. Ancak absorpsiyon modelleri 220-270 nm'de olduğundan daha düşük reaktiviteye sahiptirler. Sülfonik tuzların reaktivitesini elde etmek için, onları izopropiltiyoksanton (ITX) gibi diğer radikal foto başlatıcılarla duyarlı hale getirilmelidir.

Ancak iyodonyum ve sülfonyum tuzlarının ilk neslinin fotolizi ciddi bir dezavantaja sahiptir, çünkü bu foto başlatıcılar benzen veya toluen açığa çıkarırlar. Bu nedenle aşağıdaki aileler bu zayıf noktadan kaçınmak için tasarlanmıştır [89], [97]. Ayrıca, sülfonyum tuzları durumunda, bu tür katyonik foto başlatıcı, ışığa maruz kaldığında azalan bir koku kalıntısına yol açar. Toksisite ile ilgili olarak, anyonu hesaba katmak önemlidir. Çünkü antimonyum kullanımı, gösterilmiş toksisiteleri nedeniyle birçok alanda kullanımı uygun değildir [90].

Küçük etkiye sahip diğer katyonik foto başlatıcılar, ferrosenyum tuzlarıdır. Bu maddeler tüm derinlikte mükemmel kürleşme sağlar, ancak zayıf çözünürlükleri en önemli dezavantajlarıdır. Katyonik fotopolimerizasyon, SRFP ile benzer zincir büyüme reaksiyonlarına sahiptir. Ancak, fotopolimerizasyonun ilerlemesi için ışık altında olmaya gerek yoktur ve bu nedenle "karanlık tepkime" olarak da bilinir. Bu, polimerizasyon hızının düşük çekme oranı ve iyi adhezyon kuvvetleri gibi avantajlar sağlaması nedeniyle hızlı SRFP'den daha yüksektir [98].

2.4. LED/UV İLE KÜRLENEN POLYESTERLER

Kompozit Malzeme üretiminde birçok polimer kullanılmaktadır. Ancak yüksek performans gereksinimi olan kompozitler için polyester ve epoksiler vazgeçilmez polimerler olmaktadır. Epoksilerin yüksek maliyeti nedeniyle kompozit malzeme sektöründe en çok tüketilen polimer bağlayıcı polyester reçinesidir. Polimerleri kompozit oluşumlarına göre Termosetler ve Termoplastikler olmak üzere ikiye ayırabiliriz [99].

Termosetlere; epoksi, fenol polyamid yapıştırıcılar, polyester, poliüretan örnek verilebilir. Termoplastiklere ise polietilen, polisitren, poliamide ve polipropilen örnek olarak verilebilir. Kompozit üretiminde kolay işlenebilirlik, düşük viskozite, elyaflarla birlikte kolay üretim, yeterli mukavemet ve nispeten düşük maliyetleri nedeniyle polyester reçineleri en yaygın kullanılan matris malzemesidir.

Polyester reçineleri koyu kıvamlı ve zor akan, neredeyse renksiz sıvılardır. İki bileşenli bir reçine olup, sertleşmesi için katalizör olarak görev yapan organik peroksit'lerin (Metil Etil Keton Peroksit) ilavesi (% 1-2 oranında) gerekir. Sertleşme süresi, ortam sıcaklığına ve katalizörler olarak adlandırılan sertleştiricilerin karışımındaki oranına bağlıdır. Normal oda sıcaklığında reçine sertleşebilmesi için, kobalt oktoat veya kobalt naftanat gibi bir malzeme gerekmektedir [100]. Polyester reçinelerinin polimerleşme sürecinde ortaya çıkan yüksek ısı nedeniyle termal genleşme ve büzülme çatlakları oluşabilmektedir. Polyester kompozit üretiminde üretim hızını arttırmak için kobalt oktoat kullanım miktarını arttırmak veya harici bir IR kaynağı ile ısıyı arttırmak gerekmektedir.

Günümüz polimer endüstrisindeki gelişmeler sayesinde LED veya UV ile sertleşebilen polimerler üretilebilmektedir. LED ile kürleşmede prensip olarak; fotobaşlatıcı içeren reçinenin belirli bir dalga boyundaki LED ışığı altında saniyeler içerisinde kürleşmesi sağlanmaktadır. Bu, kompozit üretim hızını arttırmakta ve aynı zamanda peroksitler gibi tehlikeli maddelerin kullanımını gerektirmez. LED ışığı altında, stiren emisyonları da standart uygulamaların çok altına düşer, çünkü kürleşme yüzeyde başlar. Bu sistem, elyaf püskürtme, filament sarma gibi birçok uygulamaya uyarlanabilir, ancak reçine, dolgu veya pigment içermemelidir.

Polimerlerin kürlenmesi için çeşitli ışık kaynakları kullanılmaktadır. Bunlar Halojen lambalar, lazer, Xenon arc lambası, UV lambası ve LED (Işık yayan diyet) lambalarıdır. Lazer ve Zenon arc lambaları kürlenme zamanını azaltmaktadır. Ancak halojen, UV ve LED lambalarından ışık kütleme üniteleri oldukça büyük ve maliyetlidir [101]. LED lerin servis ömrü 10.000 saatin üzerinde iken halojen lambaların etkin ömrü ise 100 saati geçmemektedir (Şekil 2.13). Ayrıca LED ler halojen lambalara göre daha fazla aydınlatırken yarısı kadar enerji tüketmektedir [102]. Bundan dolayı polimerlerin kürlenmesinde özellikle endüstriyel uygulamalarda LED lerin kullanım potansiyeli daha yüksektir.



Şekil 2.13. Farklı ışık kaynaklarının aydınlatma gücü ve enerji tüketim miktarları.

2.5. NANOTEKNOLOJİ – NANOMALZEME

Nano partiküllerin, son yılların gelişen teknolojisiyle birlikte, kompozit malzeme sektöründe takviye malzemesi olarak kullanımı giderek artmaktadır. Nanoteknoloji, günümüzde çok sık duyulan bir terimdir ve sanayi kollarının çeşitli alanlarında ve sağlık sektöründe kullanımı artmakta ve insan hayatında çeşitli sorunlara çözümler sunmaktadır. Nano, yunanca "nanos" sözcüğünden türetilmiştir ve "cüce" anlamına gelir.

Nanopartiküller, 1 ile 100 nm arasında değişen materyallerdir [16].

Nanoteknoloji, milyarda bir ölçüsünde malzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapılarını araştıran ve kullanım alanlarıyla ilgilenen bir disiplinler arası alandır [17]. Nanomalzemeler nanoteknolojinin temel taşlarını oluştururlar ve bu ölçekte eşsiz optik, manyetik ve elektriksel özellikler taşırlar. Nanoteknoloji, malzemelerin bu ölçekte makro durumlarından farklı davranmalarının neden olduğu ilginç bir alandır. Makro ölçekten nano ölçeğe geçerken, güç/ağırlık oranı, iletkenlik, optik ve manyetik özellikler önemli ölçüde değişmektedir [15], [17].

1974 yılında ünlü fizikçi Richard Feynman tarafından ilk adımları atılan ve o zamandan beri teori ve uygulamalarıyla önemli katkılar sağlayan nanoteknoloji kavramı kapsamında bu kadar özelliğe sahip karbon elementinin kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak kullanımının önemi yadsınamaz bir gerçektir. Karbon nanoyapılar; sağlamlığı, farklı elektriksel ve mekaniksel özellikleri sayesinde fizik, kimya ve biyoloji gibi temel bilimlerin yanı sıra mühendislik alanlarından sağlık uygulamalarına kadar çok sayıda teorik çalışma ve uygulamalara sahiptir [18].

CNT Üstün elektriksel iletkenlik ve mukavemet, yüksek sıcaklık direnci ve esneklik gibi bir dizi olağanüstü özelliğe sahiptirler ve bu özellikleri, çok düşük çalışma dozajlarında polimerlerin özelliklerini arttırarak dönüştürürler [19].

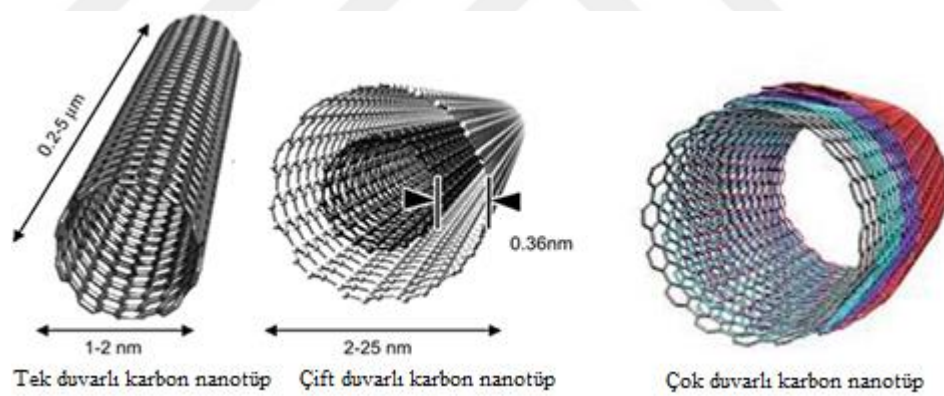
2.6.CNT/GNT'LER ÖZELLİKLERİ VE KULLANIM ALANLARI

Buckytüpler olarak da adlandırılan CNT'ler, onları çok çeşitli uygulamalarda potansiyel olarak yararlı kılan benzersiz özelliklere sahip silindirik karbon molekülleridir. Bunlar nano-elektronik, optik ve malzeme uygulamalarındaki uygulamaları içerir. CNT'ler benzersiz elektriksel, mekanik ve termal özelliklerin yanı sıra olağanüstü güç sergiler. CNT'ler, 1985'te Kroto ve arkadaşları tarafından keşfedilen fulleren ailesinin üyeleridir [103]. Buckyball'lar küresel fullerenlerdir, oysa CNT'ler silindiriktir ve en az bir ucu tipik olarak buckyball yapısına sahip bir yarım küre ile kapatılmıştır. Bir nanotüpün çapı birkaç nanometre mertebesinde olduğundan, CNT adı boyuttan türemiştir. Ujima [104], ilk

olarak 1991 yılında basit bir ark buharlaştırma yöntemi kullanarak çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWNT'ler) sentezledi. Bununla birlikte, CNT'ler, araştırmacıların karbonun böylesine çeşitli bir allotropik formda var olabileceğini hayal bile etmeden çok önce keşfedildi. 1952'de Radushkevich ve Lukyanovich [105], "kurt benzeri" karbon oluşumlarının keşfini bildirdiler. Bunlar, karbon monoksitin (CO) 600°C'de demir partikülleri üzerinde ayrışmasıyla oluşan kurumu incelerken gözlemlendi. Araştırmacılar, birçok deney ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri ve diğer karakterizasyon tekniklerine dayanarak, oluşan ürünün yaklaşık 50 nm çapında uzun filamentli veya iğne benzeri karbon kristallerinden oluştuğu sonucuna varmışlardır [106].

2.3.3. Karbon Nanotüplerin Yapısı

Tübüler fullerenler olarak da bilinen CNT'ler, sp^2 -bağlı karbon atomlarının silindirik grafen tabakalarıdır. CNT'lerde grafen tabakası, grafit, fullerenler ve CNT'ler dahil olmak üzere farklı karbon allotropları oluşturmak için kendi üzerine yuvarlanır[107]. CNT'ler, içinde bulunan tüp sayısına göre üç kategoriye ayrılabilir. CNT'ler tek duvarlı, çift duvarlı ve çok duvarlı olmak üzere üç farklı formda üretilmektedir [19], (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Farklı duvar sayısına sahip CNT'ler.

Tek duvarlı CNT'ler (SWCNT'ler), 1-2 nm çapında kendi üzerine sarılmış tek bir grafen tabakasından yapılır. Uzunluk, hazırlama yöntemlerine bağlı olarak değişebilir. Çift duvarlı karbon nanotüpler, dış borunun iç boruyu çevrelediği iki eşmerkezli karbon nanotüpten yapılmıştır. Çok duvarlı CNT'ler (MWCNTs) grafen tüplerinin sayısına bağlı olarak 2 ila 50 nm arasında değişen çaplarda kendi üzerine sarılmış çok sayıda grafen katmanından oluşur. Bu tüpler, yaklaşık olarak 0.34 nm'lik katmanlar arası mesafeye sahiptir [108].

2.3.4. CNT'lerin Özellikleri

CNT'lerin son derece yüksek yüzey alanlarına, geniş en boy oranlarına ve dikkate değer derecede yüksek mekanik dayanıklılığa sahip olduğu bildirilmektedir. CNT'lerin gerilme mukavemeti çelikten 100 kat daha fazladır ve elektriksel ve termal iletkenlikleri bakırinkine yakındır [109], [110]. Bu benzersiz özellikler, CNT'ler, arzu edilen kompozitleri üretmek için farklı polimerler ve seramiklerle birlikte dolgu maddesi olarak kullanımında iyi birer aday yapmıştır [111], [112]. CNT tabanlı alan etkili transistörlerin (FET'ler) yakında silikon tabanlı analog muadillerinin yerini alacağı da tahmin edilmektedir [113]. CNT'lerin ayrıca malzemelerin elektriksel, mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmek için iyi bir katkı maddesi olduğu bilinmektedir.

2.3.4.1. CNT'lerin Elektronik Özellikleri

CNT'ler kiral formlarda elektriksel özellikler gösterir. Araştırmacılar, CNT'lerin benzersiz iletken özellikler sergilediğini göstermiştir. Bu sonuçlar, boru şeklindeki yapının kusurları, kiralitesi, farklı çapları ve kristallik derecesi gibi geometrik farklılıkların CNT'lerin elektronik özelliklerini büyük ölçüde etkilediğini öne süren ilk çalışmalardır [114], [115]. SWCNT'ler, öz dirençleri $0,34 \times 10^{-4}$ ila $1,0 \times 10^{-4}$ ohm·cm [110] arasında değişen metallerdir. Altıgen bir kafes içinde düzenlenmiş CNT'lerdeki karbon atomlarının bağlanması göz önüne alındığında, her bir karbon atomu, sp^2 moleküler orbitalleri aracılığıyla üç komşu karbona kovalent olarak bağlanır. Böylece, dördüncü valans elektronu her birimde serbest kalır ve bu serbest elektronlar tüm atomlar üzerinde delokalize olur ve CNT'lerin elektriksel doğasına katkıda bulunur. Bu nedenle, CNT'ler, kiralitenin türüne bağlı olarak iletken veya yarı iletken tipte olabilir [116], [117]. Yarı iletken SWCNT'ler genellikle p-tipi yarı iletkenler şeklindedir [118]. MWCNT'ler birçok SWCNT tüpünden oluştukları için tek boyutlu iletkenlere benzemezler. Bu durum I–V ölçümleriyle MWCNT'lerin iletken olduklarını gösteren sonuçların elde edilmesiyle desteklenmiştir [119].

Literatürde, hem SWCNT'lerin hem de MWCNT'lerin elektriksel özelliklerinin incelendiği çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Bu alan son on yıldan beri büyük bir ilgi alanı olmuştur [120], [121]. SWCNT'ler, elektron taşınmasının balistik doğası nedeniyle kuantum telleri olarak tanımlanabilir. Öte yandan, MWCNT'lerde taşınımın oldukça

dağınık veya yarı-balistik olduğu bulunmuştur [122]. CNT'ler, elektronik yapıları nedeniyle, gelişmiş elektronikte transistörlerde ve diğer anahtarlama uygulamalarında kullanılabilir [123]. Nanotüplerin en son kullanım alanlarından birisi vericilerdir, Emisyonun daha düşük bir eşik voltajında elde edilebilmesi CNT vericilerin en önemli özelliğidir [124]. CNT'ler ayrıca sensörlerde, yüksek frekansta (>200 MHz) mikron ölçekli çip üstü triyotlarda, vakumlu mikroelektronikte ve X-ışını üretimi için kullanılabilir [125], [126].

2.3.4.2. CNT'lerin Mekanik Özellikleri

CNT'ler bu noktada doğadaki en güçlü maddeler olarak kabul edilmektedir. Literatür, CNT'lerin özellikle aksel yönde çok güçlü malzemeler olduğunu öne sürmektedir [127]. Young modülü 270 ila 950 GPa arasında değişirken, gerilme mukavemeti de 11–63 GPa aralığında çok yüksek değerlere tekabül eder. Birkaç çalışma, radyal yönde CNT'lerin oldukça yumuşak olduğunu göstermiştir [128]. Radyal esnekliğin ilk TEM gözlemi, Vander Waals kuvvetlerinin iki bitişik nanotüpü deforme edebildiğini göstermektedir [129]. Daha sonra, MWCNT'lerin radyal elastikiyetini nicel olarak ölçmek için farklı araştırmacı grupları tarafından bir atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile nano girintiler yapılmış ve son zamanlarda SWCNT'leri incelemek için dokunma/temas modu AFM kullanılmıştır [130], [131]. Sonuçlar, CNT'lerin aslında radyal yönde çok yumuşak olduğunu göstermiştir. Kompozit yapıya bir yük uygulandığında enine yönde deformasyona uğrayan gömülü tüplerde CNT'lerin radyal yön esnekliği, CNT'li nanokompozitlerin oluşumu ve mekanik özellikleri için özellikle önemlidir. Doğadaki en güçlüler arasında olan, grafitte gözlemlenen karbon-karbon bağlarından dolayı CNT'ler, bilimadamları tarafından şimdiye kadar sentezlenen en sert ve ton nanomalzemeler olarak mükemmel bir potansiyele sahiptir. CNT'lerin TEM altında incelenmesi, bu malzemelerin esnek olduğunu ve bükülerek kırılmadığını göstermiştir [132], [133].

CNT'lerin [134], mekanik özelliklerini tahmin etmek için daha önceki teorik hesaplamalar yapılmıştır. Bireysel MWCNT'ler için Young modülünü belirlemeye yönelik ilk girişim Treacy ve diğerleri tarafından gerçekleştirilmiştir [109]. TEM altında CNT'lerdeki termal titreşimlerin genliklerini ölçen, nanotüplerin, ticari olarak temin

edilebilen karbon fiberlere ($Y \geq 800$ GPa) kıyasla son derece yüksek olan $Y = 1-1.8$ TPa ortalama Young modülüne sahip olduğunu göstermişlerdir. CNT'lerin mekanik özellikleri üzerine daha fazla teorik çalışma Sinnott ve diğerleri tarafından yapılmıştır [135]. SWCNT'lerin elmasınki kadar yüksek bir Young modülü sergileyebileceğini bulan kişi olan Yakobson [136] ve Ru [137], yüksek gerilim altında bu tüplerde beşgen-heptagon kusurlarına yol açan tek eksenli bir gerilim altında CNT dönüşüm mekanizması önermiştir. Guanhua ve ark. [138], SWCNT'lerin mekanik özelliklerinin çapa bağlı olduğunu teorik olarak ifade etmektedirler. Nanotüplerin >1 nm altındaki Young modülünün $0,6-0,7$ TPa aralığında olduğunu teorik olarak tahmin etmişlerdir. Hernandez ve ark. [139], ayrıca MWCNT'ler için deneysel olarak elde edilenlerle ($1-1.2$ TPa) yakın uyum içinde olan Young modülü teorik değerlerini de elde etmişlerdir. Ayrıca çaptaki artışın mekanik özelliklerin artmasıyla orantılı olduğunu ve çap belirli bir değere yükseltirse tüplerin Young modüllerinin düzlemsel grafitinkine yaklaştığını bildirdiler. Yu ve ark. [127], 320 ila 1470 GPa arasında değerlere sahip olduğunu bildirerek ve her bir ipin çevresinde 13 ila 52 GPa arasında değişen bir SWCNT kopma mukavemeti belirleyerek bireysel SWCNT'lerin Young modülünü ölçmüştür.

2.3.4.3. CNT'lerin Termal Özellikleri

Haddelenmiş grafit yapılar olarak, CNT'ler sadece elektronik ve mekanik özellikleri için değil, aynı zamanda termal özellikleri için de büyük önem ve ilgi görmektedir. Boyutları çok küçük olmasına rağmen, kuantum etkileri önemlidir ve düşük sıcaklıktaki özgül ısı ve termal iletkenlik, CNT'lerdeki fonon bant yapısının 1-D kuantizasyonunu doğrudan kanıtlamaktadır [140], [135]. Bozulmamış ve işlevselleştirilmiş nanotüplerin farklı malzemelere dahil edilmesi, yalnızca %1'lik bir yükleme için termal iletkenliği ikiye katlayabilir, bu da nanotüp kompozit malzemelerinin endüstrilerdeki termal yönetim uygulamaları için yararlı olabileceğini göstermektedir. Kim ve ark. [141], tek tek MWCNT'lerin termal iletkenliğini ölçmüşler ve oda sıcaklığında 3.000 W/K (grafitinkinden daha yüksek) olduğunu bulmuşlardır. Bunun yanı sıra, değerlerin toplu MWCNT'ler için elde edilen büyüklüklerden iki derece daha yüksek olduğunu da belirtmişlerdir. Benzer bir çalışma SWCNT'ler için yapılmıştır ve bu sonuç SWCNT'ler için 200 W/mK'den fazla olduğu bulunmuştur [142]. Fonon aktif modların sayısı, fononlar için serbest yolun uzunluğu ve sınır yüzey saçılması [142], [143], [144] gibi termal özellikleri etkileyen birkaç faktör vardır. Bu özellikler aynı zamanda atomik

dizilime, boruların çapına ve uzunluğuna, yapısal kusurların sayısına ve morfolojiye ve ayrıca CNT'lerdeki safsızlıkların varlığına bağlıdır [145], [146].

2.3.5. CNT'lerin Uygulama Alanları

Nanoteknoloji, önemli ölçüde geliştirilmiş özelliklere sahip yeni malzemeler için birçok avantaj ve fayda sunan en son ve en gelişmiş teknolojilerden biridir. Nanoteknoloji, nano-tıp, enerji, çevre ve sensörler dahil olmak üzere çeşitli alanlarda farklı uygulamalarda kullanılabilir. Nanoteknoloji alanları çok geniş olmasına ve düzenli olarak yeni materyallerin kullanıma girmesine rağmen, CNT'lerin potansiyeli en umut verici olanıdır. 1991 yılında Ujima [104] tarafından keşfedilmelerinden bu yana, CNT'ler çeşitli uygulamaları nedeniyle nanoteknoloji alanında en hızlı büyüyen nanomalzemelerdir. Pek çok araştırmacı, nanoteknoloji ve CNT'lerin dolgu maddesi olarak kullanımına odaklanan birçok çalışma ile malzeme bilimi, tıp, elektronik ve enerji depolama gibi çeşitli alanlarda yeni özelliklerin yaratılması ve yeni uygulamaların sayısını arttırmaya yönelik büyük çaba sarf etmiştir [147]. İletkenlik ve yüksek soğurma kapasitesi gerektiren uygulamalar ve yüksek mukavemetli kompozitler, yakıt hücreleri, enerji dönüştürme cihazları, alan emisyon cihazları, hidrojen depolama cihazları ve yarı iletken cihazlar oluşturmak için CNT'lerin kullanılmasıyla CNT'lerin daha çekici uygulamaları elde edilebilir [148], [149]. CNT'lerle atık su arıtımı da adsorpsiyon çalışmaları ile ilgilenenler için hızla büyüyen bir alandır [150]. CNT'lerle ilgili en büyük sorun, yüksek maliyetleri ve yenilenemez olmalarıdır. Şu anda, CNT'ler için maliyetlerini en aza indiren belirli hazırlama yöntemlerinin geliştirilmesi için özel çabalar devam etmektedir. CNT'lerin çok önemli ve gelecek vaat eden uygulamalarından bazıları ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

2.3.5.1. Nano Dolgu Olarak CNT Kullanımı

CNT'lerin nanokompozit oluşturmak için farklı malzemelerde dolgu maddesi olarak kullanılması, nanoteknolojinin en gelişmiş alanlarından biridir. Nanokompozit alanında çalışan birçok araştırmacı, CNT'leri dolgu maddesi olarak kullanmaya çalışmıştır. CNT'leri farklı polimerik ve diğer malzemelere dahil etmenin ana fikri, bu malzemelerin özelliklerini geliştirmektir. Böylece mekanik, elektriksel ve termal özellikler neredeyse ideal bir aralığa yükseltilir. Garcia-Gutierrez ve ark. [151], eritilerek işlenmiş enjekte edilmiş kalıplanmış polibütilen tereftalat (PBT)/SWCNT nanokompozitleri hazırlamışlar ve SWCNT'lerin kesme sırasında polimer yönelimini etkilemesini ve ayrıca PBT'nin

kristalleşme davranışını şekillendirmesini araştırmışlardır. Soichia ve ark. [152], bir SWCNT/poliimid nanokompozitte SWCNT eklenmesiyle gerilme modülü ve akma dayanımının arttığını bulmuşlardır. İyi dağılımla, poliamidin mekanik özelliklerinin arttığını göstermişlerdir. Bhattacharyya ve ark. [153], konik bir çift vidalı ekstrüderde bir poliamid-12 (PA12) matrisi ile eritilerek karıştırılmış stiren maleik anhidrit (SMA) kapsüllü SWCNT'ler hazırlamıştır. SMA kopolimeri tarafından kapsülleme işlemi, SWCNT'nin daha büyük bir dağılımına yol açtığı ve böylece PA12 ile SMA ile modifiye edilmiş SWCNT arasındaki arayüzey yapışmasını geliştirdiğini göstermiştir. Bu şekilde oluşturulan ürünün geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip olduklarını tespit etmişlerdir. Saeed ve Park [154], yerinde toplu (bulk) polimerizasyon yoluyla MWCNT/naylon nanokompozitler hazırlamıştır. Bozulmamış MWCNT'leri (P-MWCNT'ler) ve saflaştırılmış asitle işlenmiş MWCNT'ler (A-MWCNT) takviye malzemesi olarak kullanmışlar ve çeşitli tekniklerle hem P-MWCNT/naylon hem de A-PMWCNT/naylon nanokompozitlerin mekanik, termal, elektriksel ve reolojik özelliklerin yanı sıra yapısal morfoloji ve kristalleşme sıcaklığını inceleyip karşılaştırdılar. A-MWCNT'lerin üzerinde fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle A-MWCNT'lerin naylon içinde P-MWCNT'lere kıyasla iyi dağılabileceği sonucuna varmışlardır. Naylonda MWCNT oranının artması ile kristalleşme sıcaklığı artmıştır. Prashantha ve ark. [155], MWCNT'ler ve polipropilen (MWCNT/PP) ve MWCNT'ler ve polipropilen aşılı maleik anhidrit (MWCNT/PP-g-MA) nanokompozitleri hazırladılar ve bu nanokompozitlerin reolojik, mekanik ve morfolojik özelliklerini MWCNT'lerin teknik aralığının çeşitli bileşimleriyle incelemişlerdir. MWCNT'lerin PP-g-MA'da PP'ye kıyasla daha iyi dağılıma sahip olduğunu ve MWCNT'ler ve PP-g-MA'nın MWCNTs/PP'ye kıyasla iyi yapışma ve güçlü arayüzey kuvvetine sahip olduğunu görmüşlerdir. MWCNT'ler/PP-g-MA'nın, yüksek mekanik özelliklere ve iyileştirilmiş bir reolojik süzülme eşiğine sahip olduklarını göstermişlerdir. Zhang ve ark. [156], poli(adipik asit-hekzametilen diamin) (PA66) ve F-MWCNT'ler ürettiği ve üretim sürecinde AminoMWCNT'ler kullanılmış ve PA66 işlevselleştirmesinden sonra formik asitte (HCOOH) A-MWCNT'lerin dağılımı arttırılmıştır. PA66 malzemeleri, A-MWCNT'lerin yüzeyine aşılacaktır. PA'nın zincir uzunluğunun A-MWCNT ilavesi ile azaldığı, PA-MWCNT'lerin termal ayrışma sıcaklığının saf PA66 kompozitinden daha yüksek olduğu ve A-MWCNT ilavesi ile storage modülünün iyileştirildiği sonucuna varılmıştır.

2.3.5.2. Alan Emisyon Kaynakları Olarak Elektronik Cihazlarda CNT Kullanımı

CNT'ler elektrikli cihazlarda alan emisyon kaynakları olarak kullanılabilir. Bu, CNT yüzeyi ile anot arasına bir potansiyel uygulandığında yapılabilir. CNT'lerde beşgen şeklinde [157], [158] bulunan eğrilik nedeniyle veya oksitlenmiş uçların varlığından dolayı [159], [160] elektronlar uçlarından kolayca yayılır. Bu ilke ile CNT'ler, düz panel ekranlar, yoğun ışık kaynakları, parlak lambalar [148], [161] ve X-ışını kaynakları [126] dahil olmak üzere çoklu elektronik cihazların [159] imalatı için kullanılabilir. CNT'ler iyi yayıcılar (emitter) olmalarına rağmen, CNT'lerin nanokompozitleri aynı zamanda vakuma dayanıklı mükemmel elektron emisyon yüzeyleridir [162]. CNT'leri elektron yayıcı olarak kullanmanın birçok avantajı vardır. Bunlar, bileşenlerin uzun ömürlerini, uzun süreler boyunca kararlı alan emisyonunu, düşük emisyon eşik potansiyellerini, ultra yüksek vakum ihtiyacının olmamasını ve yüksek akım yoğunluklarını içermektedir. 4 A/cm² kadar yüksek akım yoğunluklarının elde edilebileceği bulunmuştur.

2.3.5.3. Lityum İyon Pillerde CNT kullanımı

Lityum (Li), en düşük elektronegatifliği nedeniyle benzersiz özellikler sunduğu ve elektronların Li'den kolayca bağışlanabildiği için yararlı bir elementtir. Bu nedenle, hafif ve verimli pillerin üretimi için en iyi adaydır. Bununla birlikte, yukarıdaki avantajlara rağmen, Li'nin yüksek reaktivitesi, metal etkinliğini kaybetmesi nedeniyle onun uygulanabilirliğini sınırlar. Bu problem, CNT'ler ve Li iyonlarının CNT'lerin içine eklenmesiyle Li ve CNT'lerin birlikte uygulamasıyla çözülebilir. Bu, Li⁺ iyonlarının grafit anottan katoda geçmesini sağlar. Anot ve katot arasında genellikle poliolefin olmak üzere bir ayırma ortamı gerekir. Teorik Li depolama kapasitesinin, CNT'ler ile birleştirildiğinde 372 mAh/g olması bekleniyor. Bu pillerdeki şarj ve deşarj olayı, Li⁺ interkalasyon ve deinterkalasyon oranları tarafından kontrol edilir [110], [111]. Son zamanlarda Frackowiak ve Beguin [163], CNT'lerin Li iyon pillerde kullanılabileceğini gösterdi. Bu yazarlara göre, CNT'ler için yüksek bir tersinmez kapasite mümkündür. Meunier ve ark. [164], Li⁺ pillerdeki şarj ve deşarj olayını belirlemek için hesaplamalar yapmıştır. SWCNT malzemelerinin yüzeyine kimyasal veya mekanik olarak zarar vererek, bu pillerin elektrokimyasal depolamasının artırılabilceğini öne sürmüşlerdir. Bu tür olasılıklara dayanarak, birçok elektronik şirketi, depolama kapasitelerini ve ömürlerini artırmak için Li⁺ pillerde elektrot olarak karbon nanolifleri ve nanotüpleri kullanmaya

başlamıştır.

2.3.5.4. Süper Kapasitörlerde ve Aktüatörlerde CNT Kullanımı

Geniş yüzey alanlarının yanı sıra yüksek elektriksel iletkenlikleri nedeniyle, CNT'ler elektrokimyasal cihazlarda kullanım için mükemmel malzemelerdir. Niu ve ark. [114], ve Ma ve ark. [165], pirolitik olarak büyütülmüş MWCNT'lerin levha elektrotlarıyla, elektrolit olarak ağırlıkça %38 H₂SO₄ içeren cihazlarda tek tek hücrelerde çok yüksek spesifik kapasitanslara ulaşmanın mümkün olduğunu gösteren ilk kişilerdir. Hücreler, 8.000 W/kg'ı aşan güç yoğunluklarına ulaşabilir. Son zamanlarda benzer bir çalışma Frackowiak ve Beguin [163] ve Ma ve ark. [165], MWCNT-polipirol kompozitlerinin 163 F/g'lık spesifik kapasitanslara ulaşabildiğini göstermiştir. CNT süper kapasitörler, yüksek güç yetenekleri ve daha yüksek depolama kapasiteleri gerektiren cihazların uygulamalarında kullanılır. Güç yoğunlukları, 7 Wh/kg [163] enerji yoğunluklarında 20 kW/kg'a yaklaşmaktadır. Hibrit elektrikli araçlar için hızlı hızlanma sağlamak ve frenleme enerjisini elektriksel olarak depolamak için CNT gömülü süper kapasitörler kullanılabilir. Aktüatörler önemli cihazlardır, ancak bunlarla ilgili sorun, sıcaklığın artmasıyla verimlerinin düşmesidir. Bu nedenle, CNT ile modifiye edilmiş aktüatörler birkaç araştırmacı tarafından hazırlanmıştır. Bunlar nispeten düşük voltajlarda ve 350°C kadar yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadır [166]. Örneğin, SWCNT aktüatörlerinde gözlenen maksimum gerilim 26 MPa [167] iken bu değer, doğal kasın değerinden 100 kat daha büyük olduğu için doğal kası ile karşılaştırılabilir [158].

2.3.5.5. Sensörlerde CNT kullanımı

Sensörler, artık farklı alanlarda yaygın olarak kullanılan önemli tespit cihazlarıdır. Biyosensörlerin ve moleküler sensörlerin verimliliği, üzerlerine CNT'ler eklenerek artırılabilir. Kimyasal kuvvet mikroskobu teknikleri sayesinde Wong ve ark. [168], CNT'lerin uçlarına bağlı fonksiyonel kimyasal grupları algılamanın mümkün olduğunu gösteren ilk kişiler olmuşlardır. Böylece, gazlara karşı çok hassas olan ve kimya tesislerinde sızıntıları izlemek için kullanılabilen nanotüp kompozit peletler içeren çeşitli tipte sensörler inşa etmek mümkün olmuştur. Collins ve ark. [169], benzer bir alanda çalıştıktan sonra, SWCNT numunelerinin elektriksel direnç seviyelerinde büyük farklılıklar olduğunu belirterek, SWCNT'lerin hava ve vakum koşullarına aşırı derecede

duyarlı olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca MWCNT'lerin NH_3 , H_2O , CO_2 ve CO için verimli sensörler olarak kullanılabileceğini de belirtmişlerdir. Varghese ve ark. [170], ortam biraz değiştirildiğinde CNT'lerin direnç ve kapasitans seviyelerinde değişiklikler saptamıştır. 2002'de, SWCNT'ler veya MWCNT'ler [171] kullanılarak NH_3 'ü tespit etmek için oldukça hassas ve hızlı yanıt veren mikrodalga rezonans sensörleri hazırlanmıştır. Gaz algılamaya ek olarak, CNT'ler ve kompozitleri hassas çevresel basınç sensörleri olarak kullanılabilmektedir [172]. Wood ve Wagner, nanotüpler farklı sıvı ortamların mevcudiyetinde hafifçe deforme olduğundan, CNT'lerin sıvı daldırma veya polimer gömme işlemlerine karşı çok hassas olduğunu belirtmişlerdir [173].

2.3.5.6. Gaz ve Hidrojen Depolamada CNT Kullanımı

İçi boş silindirik yapıları nedeniyle, CNT'ler verimli gaz ve metal kaplar olarak işlev görmektedirler. Metaller, metal karbürler ve oksitler gibi birçok önemli kimyasal türün, kimyasal işlemler, ark deşarj yöntemleri, katı hal reaksiyonları ve elektrokimyasal teknikler dahil olmak üzere farklı yöntemlerle CNT çekirdeğine sokulabileceği bulunmuştur [174]. Bununla birlikte, bu tekniklerle ilgili başlıca sorunlar, CNT'lerin gaz halindeki maddeleri kapsülleyememeleri gerçeğiyle ilgilidir. Son araştırmalar, H_2 ve Ar'nun sırasıyla SWCNT'lerde [175], [176] ve MWCNT'lerde [177] depolanabileceğini ortaya koymuştur. Terrones ve ark. [178], tek adımlı bir süreç kullanarak MWCNT'lerin içine gaz halindeki nitrojeni sokmanın mümkün olduğunu deneysel olarak göstermiştir. Ayrıca, MWCNT'lerin ferrosen ve benzil amin çözeltilerinin sprey pirolizi yoluyla yüklenebileceğini de bildirmişlerdir. Benzer bir çalışma Trasobares ve ark. [179], ancak bir amonyak atmosferi altında ferrosen ve kafurun toz pirolizini kullanmışlardır. Farklı kimyasal türlerin CNT'lerde depolanması, esas olarak elektrikli araçlara güç sağlamak için kullanılacak yakıt hücrelerinin imalatı için avantajlı olabilmektedir. Ne yazık ki, hidrojenin yüksek basınçlı depolanmasıyla ilgili bazı tartışmalar vardır. CNT'lerin hidrojen depolama kapasitesinin ağırlıkça %0.1 ila %66 [180], [181] arasında değiştiğini vurgulamak önemlidir. Hirscher ve ark. [182], safsızlıkların etkisinin (CNT sentez yöntemlerinden gelen), daha önce bildirilen %7'ye kadar yüksek seviyeleri kaldırabileceğini kanıtlamıştır. Teorik bir bakış açısından, CNT'lerdeki H_2 depolama kapasitesini hesaplamak için yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılmıştır. Kimyasal soğurma, interstisyel bölgelerde adsorpsiyon ve nanotüp dizisinin şişmesi dahil olmak üzere CNT'lerin muhtemelen hidrojen moleküllerini adsorbe ettiği farklı mekanizmalar

önerilmiştir [183], [184]. Yukarıdaki durumlar, CNT'lerin hidrojeni depolamak için en iyi malzeme olmayabileceğini açıkça göstermektedir, ancak bu sonuçları açıklığa kavuşturmak için ek deneyler ve ileri hesaplamalar yapılmalıdır [185]. He, NH₃, N₂ ve SF₆ gibi diğer gazların CNT'lerde ve ayrıca karbon köpüklerde adsorpsiyonu yakın zamanda Tanaka ve diğerleri tarafından çalışılmıştır [186].

2.3.5.7. Tarama Problarında CNT Kullanımı

Tarama prob tipleri, daha iyi çözünürlüklü görüntüler elde etmek için kullanılabildikleri için büyük önem taşımaktadır. Normal bir prob yerine MWCNT'ye bağlı bir tarama probu kullanıldığı takdirde, önceki sonuçlara kıyasla daha iyi bir görüntü çözünürlüğü elde etmek mümkün hale gelmektedir [187]. Kimyasal olarak değiştirilmiş nanotüp tipleri, belirli kimyasal ve/veya biyolojik grupları tespit etmek için sensörler olarak kullanılabilmektedir [176]. Bu sensörler, ek ve hatta yasa dışı maddeleri tespit etmek için önemlilik arz etmektedir. Kim ve Lieber [188] deneysel olarak, bir prob tipine iki nanotüp bağlayarak nanotüp cımbız imal etmenin mümkün olduğunu belirlemişlerdir. Bu nano alet, iki karbon silindiri arasındaki elektrostatik etkileşimlere göre çalışmaktadır. Bu başarılar, nanotüplerin günümüz teknolojilerinde kullanımına ilişkin ilerlemeyi göstermektedir ve yakın gelecekte daha fazla ilerleme kaydedileceği açıktır.

2.3.5.8. CNT'lerin Elektronik Cihazlarda Kullanımı

CNT'ler, elektronik cihazlarda bu cihazların özelliklerini iyileştirmek için kullanılabilen önemli nanomalzemelerdir. Tans ve ark. [118], SWCNT'lere dayalı üç terminalli anahtarlanabilir bir cihaz üretmişlerdir. SWCNT molekülü yarı iletken ve metal nanoelektrotlara bağlanmıştı. Düşük kapasitans seviyesinde performans mükemmel gerçekleşmiştir. Nanotüplerle ilgili en büyük sorun, onları manipüle etmenin zorluğudur; bu nedenle, tek tek nanotüplerin uzunluğunu ve elektronik özelliklerini STM nanoyapılandırması ile kontrol etmek için başka bir yöntem tasarlanmıştır [189]. Postma ve ark. [190], SWCNT'lerle geçişlerin ve virajların AFM aracılığıyla üretilebileceğini öne sürmüşlerdir. Bu teknik, STM tiplerine uygulanan kontrollü voltajları kullanarak nanotüpleri daha kısa bölümlere ayırmamıza ve moleküler makinelerin, nano ölçekli devrelerin ve diğer nanoelektrik malzemelerin gelecekteki yapımında faydalı olabilecek küçük nanotüp cihazları üretmemize olanak tanımaktadır [189], [191]. CNT'lerin 10

A/cm²'lik akım yoğunluklarını taşıyabileceğini gösteren birçok deneysel kanıt örneği bulunmaktadır; bu değerler metallerde gözlenen değerlerden (10 A/cm²) çok daha düşüktür [163]. Bachtold ve ark. [192] ve Huang ve ark. [193], ilk kez, yüksek olumlu kazanç, büyük açma/kapama oranı ve oda sıcaklığında çalışma sergileyen alan etkili transistörlerin üretimini gerçekleştirmiştir. Araştırmacılar, bir, iki ve üç transistörlü devrelerin bir dizi dijital mantık işlemi sergilediğini göstermiştir. Örnekler arasında bir invertör, bir mantık NOR, bir statik rasgele erişimli bellek hücresi ve bir AC halka osilatörü yer almaktadır. Benzer bir şekilde bir Harvard grubu, önemli bir kazanç gösteren, anahtar OR ve NOR mantık kapısı yapıları olarak yapılandırılan çapraz nanotel pn bağlantılarını ve bağlantı dizilerini üretmiştir. Yakın gelecekte yeni bilgisayar teknolojilerinin geliştirilmesi için kullanılabilirler. Derycke ve ark. [194], CNT'lerin bir FET olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Araştırmacılar ayrıca bozulmamış CNT'lerin her zaman p-tipi transistörler gibi davrandığını, katkılı nanotüplerin ise n-tipi cihazlar gibi davrandığını göstermiştir. Her iki tip de gerilim invertörlerini [188] imal etmek için entegre edilebilmektedir. Javey ve ark. [195], elektronik özelliklerle tüplerin kiralitesini kontrol etmek zor olduğundan, p- ve n-tipi nanotüp FET dizilerini kullanarak mantık halkalarının yanı sıra NOR ve OR mantık kapıları üretmenin mümkün olduğunu göstermiştir. Collins ve ark. [196], ark deşarjlı üretilen MWCNT'lerin dış katmanlarının, dış kabuğun istenen elektronik özellikleri elde edilene kadar soyulmasının mümkün olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, seçici kiraliteler elde etmek için kontrollü büyümenin araştırılması ve daha fazla elektriksel uygulama için kullanılması gerekmektedir. Blase ve ark. [197], ayrıca benzer bir hipotez üzerinde çalışmışlar ve CNT'lerin elektronik özelliklerinin istenen elektriksel uygulamaları gerçekleştirmek için polimerik malzemeler içinde kullanılabileceğini göstermişlerdir.

2.4. LED İLE KÜRLenen POLİMERLERLE İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETLERİ

Zhou, W. Ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmalarında çok duvarlı karbonnanotüpler (MWCNTs) ile farklı oranlarda UV reaktif fonksiyonel gruplar içeren aşırı dallanmış polyester ve diğer polimer çeşitlerinin modifikasyonunu araştırmışlardır. CNT'nin benzersiz mekanik özellikleri sayesinde, MWCNT/UV-kürlenebilir reçine filminin mekanik özellikleri, Young modülü, gerilme mukavemeti ve tokluğu arttırılmış ve saf reçine filme kıyasla büyük ölçüde iyileştirilmiştir [198].

Eng, H. ve arkadaşları fotopolimerlerde iyi dağılmış nanodolgu maddeleri (CNT'ler) ve uygun son işleme ile birlikte fonksiyonel uygulamalar için 3D stereolitografi (SL) işlemiyle üretilen polimer parçaların mekanik özelliklerinde iyileştirme sağlamayı başarmışlardır. Solvent değiştirme işleminin fotopolimerdeki çok duvarlı karbon nanotüplerin dağılımını iyileştirdiği, CNT'lerin UV emici doğasının da kürleme özelliklerini etkilediğini açıklamışlardır. Termal kürleme ile birleştirilmiş uygun son işleme ile CNT'lerle doldurulmuş reçineden yapılan SL parçalarının mekanik özellikleri önemli ölçüde iyileştirilmiştir. Fotopolimere ağırlıkça %0,25 CNT eklenmesiyle, 3D baskılı parçaların çekme gerilimi ve uzaması sırasıyla yüzde 70 ve yüzde 46 artmıştır [199].

Fujigaya, T. ve arkadaşları; SWCNT kompozitleri, bir diakrilat türevinin yerinde fotopolimerizasyonu ile imal etmişlerdir ve kompozit filmlerin, diğer SWCNT/polimer kompozitleri ile karşılaştırıldığında son derece yüksek elektrik iletkenliği ve düşük süzülme eşiği sergilediğini bulmuşlardır. SWCNT/UV ile kürlenebilen monomer kompozitlerden oluşan mikrometre altı boyutta güzel iki boyutlu desenler, nanoimprint litografi kullanılarak başarıyla üretildi. Sonuçlar, ışık ışıması kullanılarak kompozitlerin yüksek işlenebilirliğini açıkça göstermektedir. Kavramsal olarak, SWCNT ve UV ile kürlenebilen monomerin kombinasyonu, mürekkep püskürtmeli baskı ve lazer stereolitografi gibi çok çeşitli litografik tekniklere uygulanabileceğini, aynı prosedürün çok duvarlı karbon nanotüpler için de geçerli olabileceğini ileri sürmektedirler [200].

Fujigaya, T. ve arkadaşları 785 nm'de Raman spektrumlarının radyal bölme modundaki (RBM) yoğunluk değişikliğine dayalı olarak SWCNT/UV ile kürlenebilir reçine kompozit filmlerde tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT'ler) dispersiyon derecelerini, uyarma ve sıcaklık dalgası analiz yöntemi kullanılarak kompozit filmlerin termal iletkenlik ölçümlerini değerlendirmişlerdir. SWCNT'lerin homojen dağılımı, SWNT yüklemesinde ağırlıkça %5.0'a kadar bir artışla termal iletkenlikte kademeli bir artış üretmiştir. Bu gözlemlenen davranış, daha önce bildirildiği gibi elektrik iletkenliklerinin ağırlıkça sadece %0.05-SWCNT yüklemesinde önemli ölçüde azaldığı, kompozit filmlerin elektrik iletkenliğinden oldukça farklı olduğu gözlenmiştir [201].

Mendes-Felipe, C. ve arkadaşları; makalelerinde tam işlevli elektronik cihazların tek adımda basılması, eklemeli imalatın ana hedeflerinden biri olduğunu, genel olarak bu yaklaşımın, ultraviyole kürlemeye dayalı eklemeli imalat proseslerindeki en önemli gelişmelerden biri olarak giderek daha fazla büyüdüğünü, UV kürleme tabanlı teknolojilere olan bu ilginin artmasının ana nedenlerinin, oda sıcaklığında hızlı kürlenme, alan ve enerji verimliliği, yüksek çözünürlüklü desenler ve solventsiz formülasyonlar gibi avantajlarının olduğunu ifade etmişlerdir. Önemli gelişmelere rağmen, UV ile kürleme işleminin iyileştirilmesi ve özellikle, birçok kez spesifik nanopartiküllerin bir UV ile kürlenebilir polimer matrisine dahil edilmesine dayanan akıllı UV ile kürlenebilir materyaller elde edilmesi ile ilgili bazı zorlukların devam etmekte olduğunu, bu nedenle, bu makalenin, hem malzemelere hem de süreçlere odaklanan baskı teknolojileri için UV ile kürlenebilen akıllı malzemelerdeki son gelişmeleri ele aldığını beyan etmişlerdir. Kürleme mekanizmaları ve UV ışıkla sertleşen reçinelerde kullanılan ana malzemeler ve bunlara dayalı olarak elde edilen ana akıllı ve çok işlevli malzemeler gözden geçirilmiştir. Son olarak, ana başarının bir özeti ve gelecekteki ihtiyaçlar belirtilmiştir. Bu inceleme, bu nedenle, yeni nesil UV ile kürlenebilen akıllı ve çok işlevli malzeme ve çözümlerin geliştirilmesi için bir dönüm noktasını temsil etmektedir [202].

Ortega, A. ve arkadaşları; ışığa duyarlı akrilik matris içinde çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) ile güçlendirilmiş kompozitleri başarıyla sentezlemiş ve bunların baskı, reolojik ve elektriksel davranışları karakterize etmişlerdir. Takviye MWCNT parçacıklarının şekli, transmisyon elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir. MWCNT, $4,26 \times 10^{-4}$ S/cm iletkenlik ile ağırlıkça %2'de süzülme eşiği belirlenene kadar artan konsantrasyonlarda akrilik polimer içinde karıştırılmıştır. MWCNT'nin eklenmesiyle viskozitedeki büyük artış, 613×10^3 cp' ye kadar çözelti dağıtabilen bir baskı sistemine ihtiyaç olduğunu göstermiştir. Çizgiler, bilgisayar kontrollü x-y-z aşamalarına monte edilmiş hassas bir dağıtma sistemi ile basılırken, mürekkep dağıtıldıktan saniyeler sonra 385 nm'lik tek bir dalga boyuna sahip entegre bir ultraviyole ışık ile kürlenmiştir. Kompozitin polyester, polietilen tereftalat, poliamid ve kağıt filmlere göre ıslanma özellikleri bir gonyometre ile analiz edilmiştir. Temas açısı, desen doğruluğu ve elektriksel iletkenlik arasındaki ilişki her bir substrat için belirlenmiştir [203].

Endruweit, A. ve arkadaşları; çalışmasında, çeşitli takviye tekstillerinin ultraviyole geçirgenliğini, kumaş düzleminde normal ışık insidansı durumu için deneysel olarak ölçmüş ve bu kumaşları içeren laminatların sertleşme davranışı ile ilişkilendirmişlerdir. Polyester reçine ile ıslatılmış cam elyaf kumaşlar için ışık, elyaf demetleri arasındaki boşluklardan ve elyaf demetleri içinden iletildiğini, kumaş geometrisinin çok ölçekli modellenmesi, yerel aktarımın tahmin edilmesini ve ortalama toplam aktarımın ölçülmesini sağladığını ifade etmişlerdir. Kürleme deneylerinin sonuçları, belirli bir kür süresinden sonra elde edilen tam kürlenme derecesinin kumaş iletimi ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Her ikisi de laminat kalınlığı, kumaş mimarisi ve lif hacmi fraksiyonu, yani lif paketleme yoğunluğu tarafından belirlenmektedir. Takviye kumaşlarının mevcudiyeti ile iletim azalırken, toplam reçine hacmi, aynı kalınlıktaki sadece reçine numunesiyle karşılaştırıldığında azaldığını, azaltılmış iletimin etkisini kısmen telafi eden daha düşük bir radyasyon dozu kürleme için yeterli olduğunu beyan etmişlerdir [204].

Perez-de-Eulate, N. Ve arkadaşları; Üretim maliyetlerini azaltmak ve diğer geleneksel malzemelerle rekabet eden nihai özellikleri güvence altına almak için, cam elyaf takviyeli polyester kompozitlerin emprenye edilmesi, birleştirilmesi ve kürlenmesi için yeni bir süreç geliştirmişlerdir. Prepreglerin ultraviyole (UV) kürlenmesine dayanan bu yeni süreç, infüzyon ve diğer işlemlere uygun bir alternatif olabileceği için, bu makalede, 3 mm kalınlığındaki cam elyaf kompozitlerin uygun fotobaşlatma sistemleri kullanılarak kolayca oluşturulabileceğini göstermişlerdir.

El yatırması ve infüzyon gibi geleneksel üretim süreçlerine uygun parametrelerin uygulanmasıyla iyileştirilmiş mekanik özellikler elde etmişlerdir. Prepreg polimerizasyonu dielektrik analizi (DEA) ile izlendi ve UV radyasyona maruz kalma süresi ile sertleşme derecesi arasındaki ilişkiyi değerlendirmişlerdir. Hem maruz kalma süresi hem de sıkıştırma basıncı, kompozitlerin elyaf içeriğini ve tabakalar arası kayma mukavemetini etkilemiştir. Deneysel sonuçlar, UV kürlenen kompozitlerin mekanik özelliklerini artırmak için 4 bar'dan daha yüksek sıkıştırma basınçlarının gerekli olduğunu göstermiş ve bu yeni işlemle üretilen kompozitlerin özellikleri, elle yatırma ve infüzyon gibi geleneksel işlemler kullanılarak üretilen kompozitlerin özellikleriyle karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada sunulan sonuçlar, uygun parametrelerle üretilen

kompozitlerin özelliklerinin geleneksel yöntemlerle üretilen kompozitlerin özelliklerinden daha iyi olması nedeniyle, bu yeni UV işlemi gelişiminin çok umut verici olduğunu göstermektedir [205].

Gyselinck, F. ve arkadaşları; Polimer disperse sıvı kristal (PDLC) filmleri, ultraviyole (UV) ve elektron ışını (EB) radyasyonu kullanarak polimerizasyon kaynaklı faz ayırma işlemleriyle üretmişlerdir. Nematik LC malzemesi E7, aromatik bir polyester akrilat ve ek monomerik akrilatların bir karışımı EB radyasyonuna maruz bırakılmıştır. UV'ye maruz kalma durumunda ilk karışıma bir foto başlatıcı dahil edilmiştir. Elde edilen PDLC filmlerin elektro-optik davranışı, seçilen radyasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. İletim-gerilim eğrilerinin büyük ölçüde sertleştirme koşullarına bağlı olarak yüksek oranda tekrarlanabilir olduğu gözlenmiştir. Eşik ve doygunluk voltajları, UV ile sertleşen filmler için artan doz değerleri ile sürekli artarken, EB ile sertleşen numuneler için plato değerlerine ulaşılmıştır. UV küremeli sistemler için küçük bir hafıza etkisi gözlenmiştir [206].

Çakır Çanak, T. ve arkadaşları çalışmalarında çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT'ler) akrilik işlevselleştirilmesinin karbon nanotüplerin/epoksi nanokompozitlerin özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmayı amaçlamışlardır. İşlevselleştirilmiş MWCNT'leri başarıyla sentezlemişler ve Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) spektrumları, Termo Gravimetrik analiz (TGA) termogramları, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu TEM görüntüleri ile doğrulamışlardır. MWCNT'lerin akrilik işlevselleştirilmesinin, epoksi kompozitlerin mekanik ve termal gibi film özellikleri üzerindeki etkileri araştırmışlardır. Akrilik moleküllerin MWCNT yüzeyine aşılmasını, Akrilik İşlevselleştirilmiş Karbon Nanotüp Monomer (ACNT) 'lerin epoksi matrisindeki dağılımını önemli ölçüde iyileştirebileceğini görmüşlerdir. Akrilik-CNT'ler içeren kompozitler, herhangi bir CNT içerenlere göre daha iyi termal kararlılık, modül ve kuvvet sergilemiştir. Sonuçların, akrilik işlevselleştirilmiş MWCNT'ler ve epoksi reçinesi arasındaki kovalent bağ nedeniyle iyileştirilmiş arayüz etkileşimlerini doğruladığını bulmuşlardır.

Çekme testi ve jel içerik testi sonuçlarına göre yüzde 0,1 ACNT içeren filmde, ACNT

içermeyen filme göre iyi sonuçlar alınmıştır. Ancak fonksiyonelleştirilmiş CNT'lerin fazla miktarda eklenmesi, modül ve çekme mukavemetinde azalmaya neden olmuş ve fonksiyonelleştirilmiş yapılarından dolayı CNT'lerin tam olarak hizalanmadığı çıkarımına varılmıştır [207].

2.5. CNT'LERİN POLİMER KOMPOZİT ÜRETİMİNDE KULLANIMI İLE İLGİLİ LİTERATÜR ÖZETİ

Seyhan, A. ve arkadaşları Çift Duvarlı ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüp / Doymamış Termoset Polyester Nanokompozitlerin üretim sürecinde önemli noktaları belirlemeye çalışmışlardır. Karbon nanotüplerin farklı türlerdeki doymamış polyester reçineleriyle işlenmesi sırasında dikkat edilmesi gereken konular ve sınırlamalar tespit edilmeye çalışılmıştır. 3 kanatlı mekanik karıştırıcı ve sonikasyon tekniklerin, amin (NH_2) fonksiyonel gruplara sahip ve sahip olmayan karbon nanotüp ve polyesterlerden yapılmış nanokompozitlerin işlenmesi incelenmiştir.

Değerlendirmeler sonucunda; Polyester reçine içerisinden stirenin buharlaşmasının nanokompozitin işlenmesi için önemli bir konu olduğu görülmüştür. CNT içeren süspansiyonların reolojik davranışı ve sonuçta oluşan nanokompozitlerin çekme dayanımı karakterize edilmiştir. Polyester reçine bağları Newtonian akışkan olarak hareket etmesine rağmen, CNT/Polyester süspansiyonları kayma incelenmesi davranışı sergilediği görülmüştür. Amin fonksiyonel gruplu nanokompozitler işlenmemiş (ham) CNT'lerle kıyaslandığında daha iyi bir çekme dayanımına sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca TEM ölçümleri ile, matris içindeki CNT'lerin dispersiyon derecesini incelenmiştir [208].

Tanoğlu, M. ve arkadaşları; E-cam lifiyle güçlendirilmiş polyester kompozitlerin mekanik ve balistik performansı üzerinde bir polyester ön şekillendirme bağlayıcının etkisini araştırmışlardır. E-cam lifi/polyester kompozit sistemlerin mekanik özellikleri ve balistik performansı üzerinde preforming bir bağlayıcının etkileri araştırılmıştır. Termoplastik polyester bir bağlayıcının çeşitli konsantrasyonlarına sahip Cam fiber preformlar tabakalar halinde üzerine sıcaklık ve basınç uygulamasıyla preslenmiştir. %0-3-6 oranlarında bağlayıcı preformların soyulma dayanımı ölçülmüştür.

En yüksek soyulma dayanımı ağırlıkça %9 bağlayıcı hazırlanmış preformlardan elde edilmiştir. Bağlayıcı ve bağlayıcısız kompozit tabakaları vakum destekli reçine transfer kalıplama tekniği kullanılarak üretilmiştir. Kompozitin mekanik özellikleri üzerinde bağlayıcının etkisi değerlendirilmiştir. %3 bağlayıcı kompozitlerde eğilmede çekme dayanımının %15, kırılma tokluğunun ise %40 oranında azaldığı görülmüştür.

Balistik testler e-camı/polyester kompozit paneller üzerinde gerçekleştirildi ve bağlayıcı miktarının darbe alan kompozitlerin hasar uzamaları üzerinde bazı önemli etkilere sahip olduğu görülmüştür. Sonuçlar preforming bağlayıcının kompozitin özelliklerini iyileştirmek için önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir [209].

Küçükyıldırım, B. ve arkadaşları; endüstriyel sınıf MWCNT ve cam lifiyle güçlendirilmiş polyester hibrit nanokompozitlerin mekanik davranışını araştırmışlardır. Bu çalışmada %85 saflıkta endüstriyel sınıfı MWCNT'ler üretimde ekonomi elde etmek için kullanılmıştır. Hem MWCNT hem cam fiber güçlendirme maliyetini azaltmak için kullanılmıştır. Polyester matrisin çekme dayanımına göre GF/Polyester kompozitin çekme dayanımı %300, MWCNT takviyeli kompozitin ise %370 oranında arttığı görülmüştür. Charpy ile yapılan darbe testinde ise sırasıyla %21 ile %44 oranında daha yüksek değerler elde edilmiştir [210].

Makki, M. Ve arkadaşları; Çok duvarlı karbon nanotüp / doymamış polyester kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini araştırmışlardır. Çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNTs) türleri kompozit oluşturma yoluyla doymamış polyesteri (UP) modifiye etmek için kullanılmıştır. Saf MWCNT'ler, polyesterler ve elde edilen karbon nanotüp/polyester kompozitler, SEM, yüzey alanı analizleri ve kızılötesi spektrokopi yöntemleri kullanılarak kimyasal ve fiziksel olarak karakterize edilmiştir. MWCNT ağırlıkça %0,0, %0,1, %0,2 , %0,3 , %0,4 ve %0,5 oranlarında katılmıştır. Saf MWCNT'ler, polyesterler ve elde edilen karbon nanotüp/polyester kompozitlerin termal ve mekanik özellikleri de araştırılmıştır. Genelde polyestere karbon nanotüp eklenmesinin termal stabiliteyi önemli ölçüde değiştirmedığı ancak mekanik özellikleri büyük oranda değiştirdiği gözlemlenmiştir. Polyester reçineye karbon nanotüp eklenmesi, ağırlıkça %0,3 oranındaki sigma MWCNT eklenmesine kadar, çekme gerilmesini %4,2,

deformasyonu %86, Young modülünü %12,7 ve maksimum kuvveti %27,9 arttırdığı gözlenmiştir [211].

Seyhan, a. ve arkadaşları; MWCNT modifiye edilmiş vinil ester / polyester hibrit nanokompozitlerin gerilme mekanik davranışı ve kırılma tokluğu üzerine etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada amin fonksiyonel gruplara sahip olan ve olmayan ve çift duvarlı CNT'li nanodolguların vinil ester/ polyester hibrit nanokompozitlerin gerilme mekanik davranışı ve kırılma tokluğu araştırılmıştır. Reçine süspansiyonlarını hazırlamak için CNT'lerin çok düşük içerikleri (%0,05 ,%0,1 ve %0,3 ağırlıkça) özel olarak sentezlenmiş stirensiz polyester reçine içerisinde merdaneli değirmen tekniği kullanarak disperse edilmiş ve hemen akabinde reçine malzemeye polimerizasyondan önce son süspansiyonu elde etmek için mekanik karıştırma yoluyla vinil ester karıştırılmıştır.

MWCNT ve MWCT-NH₂ içeren nanokompozitlerin saf hibrit polimerle kıyaslandığında daha yüksek çekme dayanımı ve modülün yanısıra daha büyük kırılma tokluğu ve kırılma enerjisine sahip olduğu bulunmuş, ancak hibrit reçine içerisine benzer içeriklerde DWCNT ve DWCNT-NH₂ katılması aynı mekanik özelliklerde benzer iyileşmeyi sağlamamıştır. Dahası deneysel olarak ölçülen DWCNT, DWCNT-NH₂, MWCNT, MWCNT-NH₂ içeren nanokompozitlerin elastik modülü HALPHİN-Tsai modeline uyum sağlamış buna en çok içerik türlerine ve foksiyonalitesine bamaksızın MWCNT'li kompozitler uyum sağlamıştır. Bununla birlikte TEM ve SEM, mekanik yükleme deneylerinden elde edilen deneysel bulgulara göre de, sonuçta ortaya çıkan nanokompozitlerin nihai mekanik performansını arttırdığı ve CNT'lerin türleri ve ara yüzeyde kimyasal etkileşimleri önemli ölçüde etkileyen CNT'lerin yüzeyinde amin fonksiyonel grupların varlığı tespit edilmiştir [212].

Ma, Y. Ve arkadaşları; yatay olarak yönlenmiş tek duvarlı karbon nanotüplerin üretimini araştırmışlardır. Bu çalışma, yönlenmiş CNT'lerin özellikle yatay yönde yönlenmiş olanlarının üretimi üzerindeki yeni gelişmeleri araştıran derleme bir makaledir. Tek duvarlı CNT'lerin yönlenmesi için iki ana yöntem kullanılmaktadır. Sentez sonrası birleştirme ve yerinde büyütme yaklaşımlarıdır. Sentez sonrası birleştirme yaklaşımı ana olarak spincoating, Langmuir-Blodget toplama, mekanik kesme ya da balon film şişirme

teknikleri kullanarak büyütme sırasında yönlenmiş CNT'lerin doğrudan üretilmesini sağlamaktadır. İkinci yaklaşım, iyileştirme sonrası yöntemler sırasında oluşan kusurlardan kaçınma avantajına sahiptir ve SWCNT'lerin yapı seçiciliği ve ölçeklendirme uygulamaları için kombine edilebilmektedir [213].

Domingues, D. ve arkadaşları; Karbon nanotüp içeren cam lifi / epoksi kompozitlerin hazırlanmasında elektrik alan kullanımını araştırmışlardır. Bu çalışmada; infüzyon işlemleri, özellik modifikasyonu ve cam fiberle güçlendirilmiş termoset kompozitlerde karbon nanotüplerin yönlenmesi için elektrik alanın kullanımı çalışılmıştır. Cam lifi/Epoksi/CNT kompozitlere CNT katkı oranı %0,1 ve %0,3'tür. Mükemmel bir dispersiyon oluşmuş, yüksek kalite infüzyonlara sebep olan lif içi mikro kanallara bile sızan nanodolgular homojen bir dağılım göstermiştir. Alan uygulaması işlem sırasında öz direnç azalmasına neden olmuş ve öz direnç azalmasını, 100-300 s aralığında relaksasyon zamanıyla birlikte üstel azalma takip etmiştir. Bu işlem bireysel nanotüplerin yönlenmesinin belirtilerini bulundururken alan yönünde tercihli topaklanmalar sağlanabilmektedir. Kompozitin kalınlık iletkenliği ağırlıkça %0,1 nanotüp eklenmesiyle $1,4 \cdot 10^{-3}$ S/m değerine ulaşan elektrik alan uygulanmasıyla, büyüklüğe göre diziliş artmıştır. Tabaka içi sertlikteki iyileşmeler nanotübün yönlenmesine bağlıyken, elektriksel özellikler üzerinde gözlemlenen etkiler alan yönündeki tercihli ağ oluşumundan kaynaklanmaktadır [214].

Hochma, E. ve arkadaşı; çalışmasında polyester matrisin alıcı olduğu ve elektronegatif çekiminin CNT'lerin p-tipi oluşturmalarını sağladığı, doymamış polyester reçine (UPR)/karbon nanotüplerden (MWCNT'ler) oluşan bir nano-kompozit kapasiteli dirençli gaz sensörünü tanıtıyorlar. Doymamış polyester reçinesinin içine ağırlıkça (%0.05) MWCNT katarak spin coating cihazıyla 1mm, 2mm ve 3mm kalınlığında film tabakası elde etmişlerdir. 500 Hz ile 10 kHz çalışma aralığında ΔR ve ΔC_p değerlerine bakılmıştır. Hem ΔR hem de ΔC_p 'nin sinyal genişliklerinin maruz kalma süresine, damlacık hacmine ve tekrarlanan ölçümlerin ortalamasına bağlı olduğu da gözlenmiştir. Kompozitteki CNT oranının ağırlıkça sadece %0.05 olduğu göz önüne alındığında, toplam kapasitanslar esas olarak polimer matrisinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Ayrıca relaksasyon süresinin frekansa, film tabakasının yüksekliğine ve hacmine bağlı olduğu bulunmuştur [215].

Battisti, A. ve arkadaşları; çalışmasında elektrik empedans spektroskopisi aracılığıyla doymamış polyester nanokompozitlerin kürlenmesi sırasında karbon nanotüp (CNT) ağ gelişimini izlenmişlerdir. Dielektrik tepkinin fenomenolojik bir modeli, eşdeğer devre analizi kullanılarak geliştirilmiştir. Model, her biri empedans karmaşık düzlem çizimlerinde yarım daire biçimli bir yaya yol açan, seri olarak bağlanmış iki paralel RC elemanı içerir. Nanokompozitlere CNT oranı ağırlıkça %0,05 ve %0,15 aralığında katılmıştır. Empedans spektroskopi ölçümleri dolgusuz reçine üzerinde 10 Hz- 1MHz aralığında, nanokompozitler üzerinde ise 100Hz- 1MHz aralığında yapılmıştır. CNT agregalarına atfedilen yüksek frekanslı süreç, kür sırasında karakteristik sürede monoton bir azalma gösterir. Buna karşılık, kümeler arası fenomene karşılık gelen düşük frekanslı işlem, iletken ağ gelişimi ve polimerin çapraz bağlanması arasındaki etkileşimle açıklanan daha karmaşık bir davranış gösterir [216].

Choi, J. Ve arkadaşları; Farklı MWCNT konsantrasyonlarında cam elyaf / MWCNTs dağılmış epoksi kompozitlerin mekanik ve dielektrik özelliklerini araştırmıştır. MWCNT'ler, radar emici yapılar olarak fiber takviyeli nanokompozitlerin hazırlanması için bisfenol A tipi epoksi reçine içinde dağıtılmıştır. Kompozitlerin çekme ve eğilme mukavemetleri universal test cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Artan MWCNT konsantrasyonuna bağlı olarak, çekme mukavemeti artmış, ancak eğilme mukavemeti kademeli olarak azalmıştır. Kompozitlerin dielektrik özellikleri, X-bandında karmaşık geçirgenlik ve yansıma kaybı (S11 parametresinin kaybı) ölçülerek incelenmiştir. Artan MWCNT konsantrasyonuna bağlı olarak, karmaşık geçirgenliğin hem gerçek hem de hayali kısımları ve kayıp tanjantının tümü artmıştır. Elektromanyetik dalganın absorpsiyon oranı, dikey gelen dalgaya karşı yaklaşık %99,99 olmuştur. 10.6 GHz civarında rezonans meydana gelmiştir. Kompozitin optimal konsantrasyonu ve kalınlığı için birinci mertebeden lineer denklemler lineer regresyon analizi kullanılarak indüklenmiştir [217].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. LED/UV İle Kürlenen Polyester Reçinesi

Matris malzemesi olarak; LED ile kürlenebilen orta düzeyde reaktivite ve viskoziteye sahip olan BOYTEK Firmasından temin edilen ortoftalik doymamış polyester reçinesi kullanılmıştır. İçerisinde ağırlığının %0.1'i oranında UV absorbe spektrumu 267, 298 ve 380 nm olan I. tip fotobaşlatıcılardan fosfin oksit bulunmaktadır. Kullanılan LED kürlemeli polyester reçinesine ait teknik özellikler  izelge 3.1'de verilmiştir. Kullanılan Polyester reçinesi şeffaf açık sarı rengindedir (şekil 3.1).

Çizelge 3.1. LED kürlemeli polyester reçinesine ait teknik özellikler.

Özellik	�l��m Birimi	Değer
Çekme Dayanımı	MPa	70
Kopmadaki Uzama	%	2,2
Çekme Mod��l�	MPa	3700
Eğilme Dayanımı	MPa	125
Eğilme Mod��l�	MPa	3900
HDT	�C	95
Sertlik	Barcol	45
Viskozite (20 �C, sp4 50/5rpm)	cp	300-600
Katı Madde İçeriği	%	55-62
Acid Değeri (Maks.)	mgKOH/g	30
Jel Süresi (20 �C, %1Co)	min	10-20
Raf �mr� (25 �C'nin altında)	ay	6



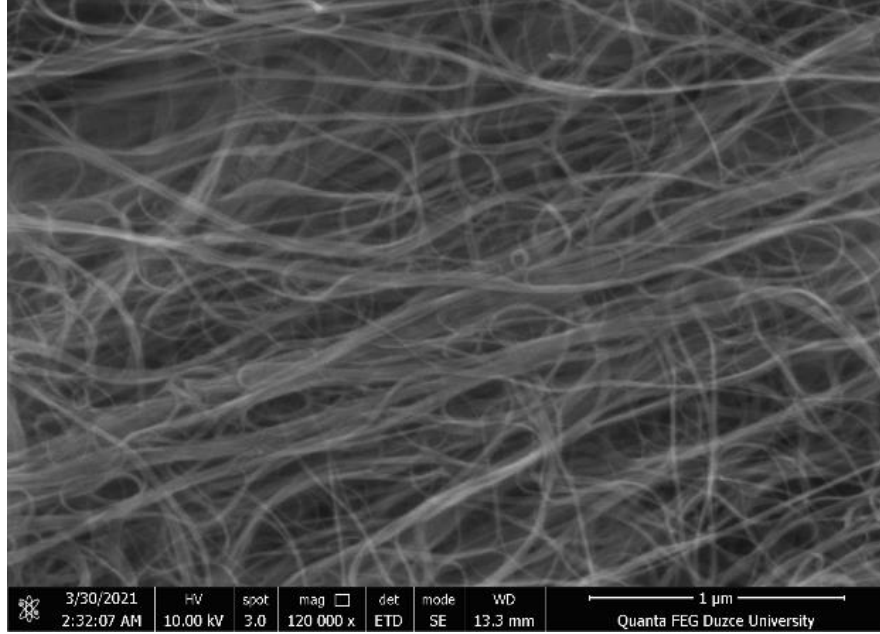
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan LED ile kürlenene polyester reçinesi.

3.1.2. Grafen Nanotüp (GNT)

Takviye Malzemesi olarak; polyester reçinesi içerisinde disperse olabilen TUBALL firmasından temin edilen MATRIX 204 kodlu GNT kullanılmıştır. GNT'ler 5µm uzunluğunda ve 1,6 nm çapındaki son derece ince tek katmanlı haddelenmiş grafen tabakalardır. Çalışmada kullanılan macunumsu doku formunda olan MATRIX 204 içerisinde %10 GNT + % 90 taşıyıcı bulunmaktadır (Şekil 3.2). Ayrıca çalışmada kullanılan GNT'ye ait SEM görüntüsü Şekil 3.3'te görülmektedir. Dispersiyonu kolaylaştırmak amacıyla Triethylene glycol dimethacrylate ve poliolefin bazlı türevlerin allyolamonyum tuzundan oluşan bir taşıyıcı kullanılmıştır. Yoğunluğu 1,09 g/cm³ olan, parlama noktası 150°C'nin altında olan bir malzemedir. Çizelge 3.2'de kullanılan GNT ye ait teknik özellikler verilmiştir.



Şekil 3.2. Kompozit üretiminde kullanılan GNT nin kolay disperse edilebilir formu.



Şekil 3.3. Kompozit üretiminde kullanılan disperse edilmemiş GNT SEM görüntüsü.

Çizelge 3.2. GNT'e ait teknik özellikler.

Özellik	Ölçüm Birimi	Değer
Carbon içeriği	Ağırlıkça %	>99±1
CNT içeriği	Ağırlıkça %	≥93
CNT katman sayısı	adet	1
GNT nin ortalama dış çapı	nm	1.6±0.4
CNT boyu	µm	>5
Boy/Çap oranı	-	100
Metal safsızlığı	Ağırlıkça %	<1
Nem içeriği	Ağırlıkça %	<5
BET Yüzey alanı	m ² /g	1080

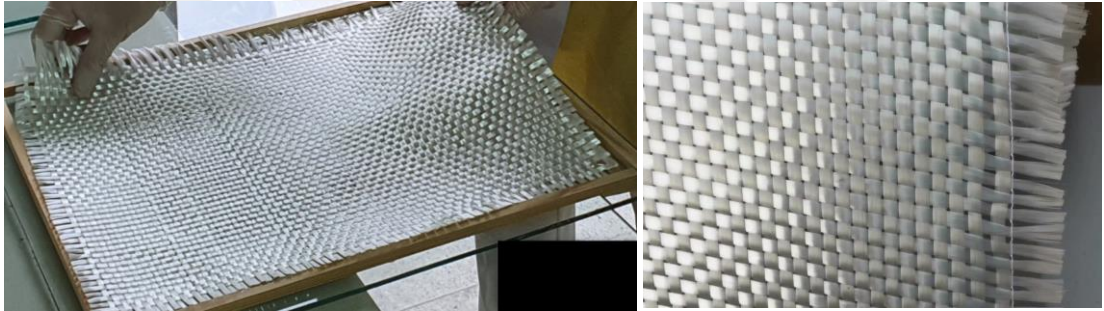
3.1.3. Cam Elyaf Dokuma

Kompozit malzeme üretimlerinde takviye malzemesi olarak CAMELYAF firmasından temin edilen WR kodlu E-cam elyaf dokuma kullanılmıştır. Kullanılan cam elyaf dokuma kumaşı tek uçlu fitillerden yapılmıştır. Elyaf, polyester, vinil ester ve epoksi reçinelerle uyumlu hale getiren bir silan bağlama maddesi ile kaplanmıştır. Kullanılan E-cam elyaf dokuma; yüksek eğilme ve darbe dayanımına, iyi kalıp uyumu, çok iyi reçine ıslanma, düşük polyester reçine tüketimi özelliklerine sahiptir. Kompozit üretiminde 3 kat olarak kullanılan E-cam elyaf dokumaya ait özellikler Çizelge 3.3' te verilmiştir. Ayrıca cam

elyaf takviyeli kompozit numune üretimlerinde kullanılan E-cam elyaf dokuma görseli Şekil 3.4'te görülmektedir.

Çizelge 3.3. E-Cam elyafına ait teknik özellikler.

Cam türü	E
Lif Çapı (μ)	12
Fitel Teksi (g/1000m)	30
Kaplama Ajanı	Silane
Reçine Uyumluluğu	Polyester, Vinilester, Epoksi
Birim Alan Ağırlığı (g/m^2)	$500 \pm \%7$
Reçine ıslatma yeteneği	Hızlı
Örgü Tipi	Düz
Elyaf demetindeki iplik sayısı	1200
Dielektrik Sabiti	~ 6.13
Özdirenç (10^{-8} ohm.m)	$1e+022$



Şekil 3.4. Cam elyaf takviyeli kompozit üretimlerinde kullanılan E-cam elyaf dokuma.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Deney Numunelerinin Hazırlanması

Deneyisel çalışmalar kapsamında GNT takviyeli kompozitler cam elyaf takviyesiz ve cam elyaf takviyeli olmak üzere 2 farklı şekilde üretilmiştir. Cam elyaf takviyeli ve takviyesiz numune üretim prosedürlerindeki farklılıklar nedeniyle deney numunelerinin hazırlık süreci aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

3.2.1.1. Grafen nanotüp takviyeli polyester kompozitlerin hazırlanması

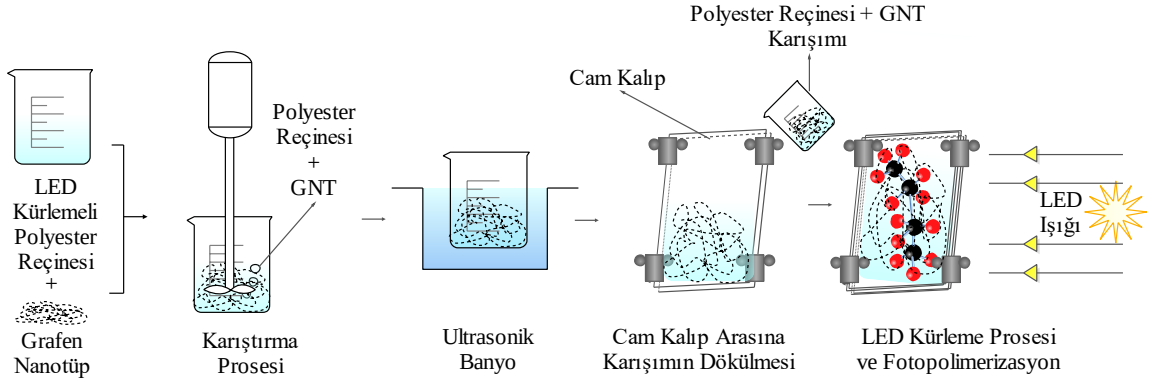
LED ile kürlenene polyester reçinelerinde kürlenmenin gerçekleşebilmesi için reçine karışımının fotobaşlatıcıları aktive edecek ölçüde ışık geçirgen olması gerekmektedir. Diğer taraftan kompozit karışımları içerisine katılan GNT ler ise reçine karışımlarını opak hale getirmektedir. Bundan dolayı gerçekleştirilen ön deneme çalışmalarıyla LED ile kürlenene polyester reçinelerinin içerisine kürlenmeyi engellemeyecek GNT oranları belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda cam elyaf ve GNT takviyeli LED ile kürlenene kompozit levha üretimlerinde GNT takviye oranlarının yüzbinde (10^{-5}) 0, 1, 3, 5, 10 ve 15 olmasına karar verilmiştir.

GNT'nin disperse edilmesi için 2000 rpm karıştırma hızına sahip çark kanatlı mekanik bir karıştırıcı kullanılmıştır. GNT dispersiyonu, cam beher içerisinde gerçekleştirilmiştir. GNT ilave edilmiş polyester karışımını yaklaşık 20 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra dispersiyonun başarısını test edebilmek için beyaz bir kağıt üzerinde cam baget yardımı ile dispersiyon başarısı test edilmiştir (Şekil 3.5). Kompozit karışımında oluşan hava kabarcıklarının giderilmesi için 5 dakika ultrasonik banyo içerisinde bekletilmiştir. Numune üretim proses şeması Şekil 3.6'da görülmektedir.

Hazırlanan GNT takviyeli reçine karışımı 4 mm kalınlığında 30x30 cm ebadında hazırlanan cam kalıplar arasına dökülmüştür. Daha sonra 390 nm dalga boyuna sahip LED lamba önünde her iki yüzeyinden 5'er dakika boyunca kürlenme işlemine tabi tutulmuştur. Cam kalıp içerisine dökülen kompozit karışımların LED/UV kürlenme sürecine ilişkin görseller Şekil 3.7'de görülmektedir. Üretilen GNT takviyeli kompozit plakalar üzerinden alınan örnekler üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir(Şekil 3.8).



Şekil 3.5. GNT takviyeli LED ile kürlenene polyester reçine karışımlarının hazırlanması.



Şekil 3.6. Grafen Nanotüpün LED ile kürlen en polyester reçinesinin içerisinde dispersiyon prosesi.



Şekil 3.7. GNT takviyeli kompozit karışımların cam kalıplar arasında LED/UV kürl em e prosesi.

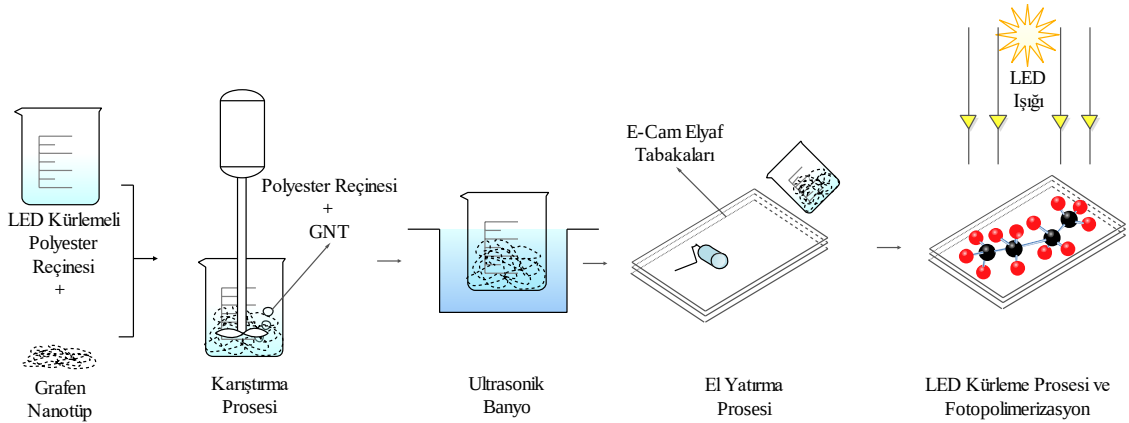


Şekil 3.8. Üretil en GNT takviyeli kompozitler ve deney örneklerinin kesilmesi.

3.2.1.2. Grafen nanotüp + Cam elyaf dokuma takviyeli LED ile kürl en polyester kompozitlerin hazırlanması

GNT takviye oranlarının yüzbinde (10^{-5}) 0, 1, 3, 5, 10 ve 15 olan Polyester reçine + GNT karışımları 3 kat cam elyaf dokuma arasına eşit miktarda dökülerek el yatırması tekniği ile üretilmiştir (Şekil 3.9). Üretim aşamaları sırasıyla aşağıdaki şekildedir.

- 1) GNT takviyeli reçine yüksek hızlı mekanik karıştırıcıda 20 dk süre ile karıştırılarak disperse edildi.
- 2) Dispersiyon 5 dak süre ile içerisindeki hava karbarcıklarının atılması için ultrasonik banyoda bekletildi.
- 3) GNT takviyeli reçine karışımı kalıp ayırıcı sürülen cam kalıp üzerine hazırlanan çerçeve içerisine her katmanda eşit kütlerde dökülerek rulo ile yayıldı.
- 4) Birinci kat cam elyaf dokuma cam yüzeye sürülen GNT takviyeli reçine üzerine yerleştirildi. Rulo ile baskı uygulayarak reçine ile cam elyafın ıslanması sağlandı.
- 5) İkinci ve üçüncü katmanda da benzer şekilde eşit kütlerde GNT takviyeli reçine dökülerek rulo ile baskı uygulandı. Böylece reçinenin yayılması ve cam elyafın ıslanması sağlandı.
- 6) Hazırlanan el yatırması kompozit rulo uygulamasını takiben üstü cam kalıp kapatılarak 10 adet maşa ile sıkıştırılmıştır. Böylece tüm kompozit üretimlerinde eşit baskı uygulanarak kompozit levhalar üretilmiştir.
- 7) Son olarak hazırlanan el yatırması cam elyaf ve GNT takviyeli kompozit levha fotopolimerizasyonun sağlanabilmesi için LED lamba üzerine 20 cm mesafede yerleştirilerek her iki yüzeye 5 dak süre ile kürleme uygulanmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.9. GNT + Cam elyaf takviyeli kompozitlerin üretim prosesi.



Şekil 3.10. GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin üretim görselleri.

GNT+cam elyaf takviyeli kompozit karışımlarından hazırlanan çekme, eğilme, basma ve darbe dayanımı deneyleri ile elektriksel özelliklerin ölçüleceği deney numunelerine ait görsel Şekil 3.11’de görülmektedir. GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozit örnekleri üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışma planı ise Çizelge 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.11. Üretimi yapılan GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerden CNC ile kesilen numuneler.

Çizelge 3.4. GNT ve GNT+ cam elyaf takviyeli kompozit örnekleri üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar.

Numune Türü	Ölçülen Özellik	GNT takviyeli LED kürelemeli Polyester Kompozit						Cam Elyaf+GNT takviyeli LED kürelemeli Polyester Kompozit					
		GNT Oranı ($\cdot 10^{-5}$)						GNT Oranı ($\cdot 10^{-5}$)					
		0	1	3	5	10	15	0	1	3	5	10	15
GNT takviyeli Polyester karışımları üzerinde gerçekleştirilen deneyler	Jelleşme Sıcaklığı, °C	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
	Jelleşme Süresi (min)	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
	Pik Ekzoterm Sıcaklığı, °C	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
	Pik Ekzoterm Sıcaklığı Süresi (min)	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
	Vizkozite, cP	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
	Reometre	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-
Sertleşmiş GNT ve GNT+Cam Elyaf Takviyeli Kompozit Deneyleri	Eğilme Dayanımı, MPa	5	5	5	5	5	5	10	10	10	10	10	10
	Çekme Dayanımı, MPa	5	5	5	5	5	5	10	10	10	10	10	10
	Basınç Dayanımı, MPa	5	5	5	5	5	5	10	10	10	10	10	10
	Shore –D Sertliği	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Darbe Dayanımı, KJ/m ²	6	6	6	6	6	6	10	10	10	10	10	10
	Empedans Spektroskopisi	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	SEM, FT-IR, TGA-DTA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Termal İletkenlik, W/mK	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

3.2.2. Sertleşmemiş Polyester Kompozit Karışımları Üzerinde Gerçekleştirilen Deneyler

3.2.2.1. Viskozite Deneyi

Reçinenin viskozitesi; matris olarak kullanıldığı kompozitlerde diğer bileşenlerin stres transferini sağlıklı olarak sağlayabilmesi açısından proses edilebilirliğini etkilemektedir. Cam behere 100 gr reçine tartılarak reçine sıcaklığı $25 \pm 0,5$ °C'ye ayarlanmıştır. Viskozimetreye 4 nolu uç takılarak, 100 rpm hızında viskozite değerleri ölçülmüştür. Viskozite ölçümleri ISO 2555 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Viskozite ölçümlerine ilişkin resim Şekil 3.12’de görülmektedir.



Şekil 3.12. Ölçümlerde kullanılan viskozimetre cihazı.

3.2.2.2. Reometre Deneyi

LED ile kürlenmiş polyester reçinelerinde GNT takviyesinin kompozit reçine karışımlarının reolojik özelliklerine olan etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Farklı oranlarda (Ağırlıkça 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20). 10^{-5} GNT takviye edilmiş LED ile kürlenmiş polyester reçine karışımlarının zamana bağlı viskozite, kayma gerilimi ve kayma hızı değerlerindeki değişim incelenmiştir. Ölçümler Brookfield marka RST-CPS Rheometer ile 37.5 mm çapındaki Cone-Plate spindle kullanılarak 25 mNm maksimum tork ile 120 s süresince ölçülmüştür. Reometre ölçümlerine ilişkin deney görselleri Şekil 3.13’te görülmektedir.



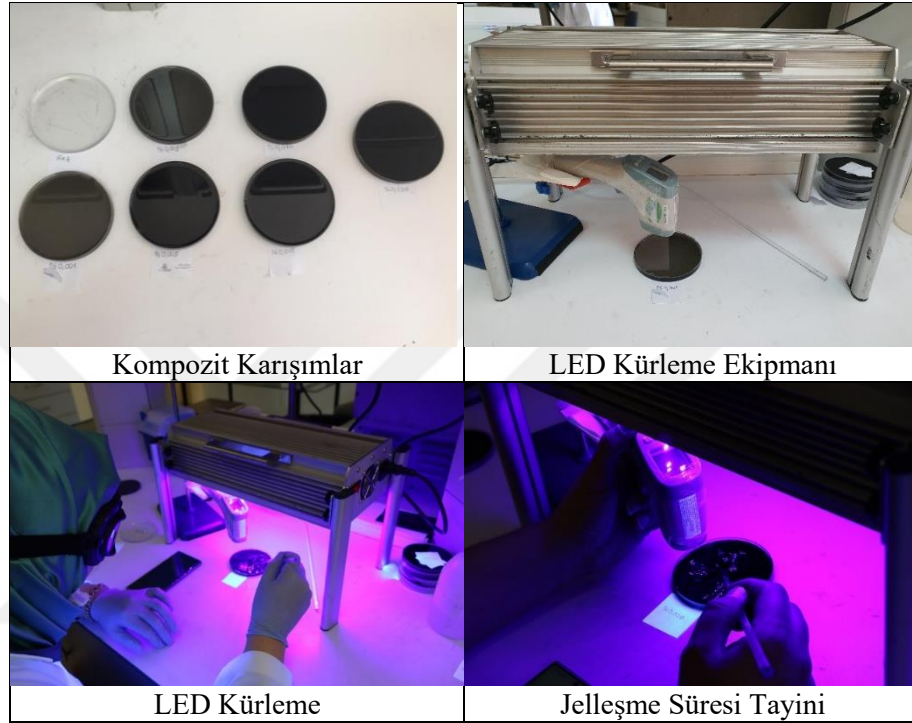
Şekil 3.13. Reometre deney düzeneği.

3.2.2.3. Jelleşme, pik ekzoterm sıcaklığı ve süreleri ölçümü

Matris malzemesi olarak kullanılan doymamış polyester reçinelerde jelleşme süresi ve pik ekzoterm sıcaklığı testlerinin gerçekleştirilmesinin amacı reçinenin sertleşme özelliklerini belirlemektir. Bu testlerde reçineyi 25°C’de koşullandırmak suretiyle, 390 nm dalga boyuna sahip LED ışık kaynağı altında jelleşme süresi, sıcaklığı ile pik ekzoterm süresi ve sıcaklıkları ölçülmüştür. Bir beher içerisinde 100 g ağırlığında tartılan reçine 25°C’de su banyosunda koşullandırılmıştır. Daha sonra petri kabına alınarak LED ışık kaynağı altında bir cam baget yardımı ile Jelleşme durumu kontrol edilmiştir. Reçine karışımları LED ışık kaynağına maruz kalmaya başladığı anda bir kronometre yardımı ile geçen süre kaydedilmeye başlanmıştır. Bir termokupl ucu reçine numunesinin orta noktasına gelecek şekilde sabitlenerek sıcaklık da aynı zamanda kaydedilmeye başlanmıştır. Geçen her 1 dakikada bir zaman ve sıcaklık kaydedilerek reçinenin jelleşmeye başladığı (katılaşma gerçekleştiğinde) jel zamanını ve sıcaklığı kaydedilmiştir. Reçine maksimum sıcaklığa ulaşıldığında ve sıcaklık düşmeye başladığında; bu maksimum değerler pik ekzoterm zamanını ve sıcaklığı olarak kaydedilmiştir. Kompozit karışımlar üzerinde yapılan kürlenme parametre ölçümlerinin yapıldığı standartlar Çizelge 3.5’te deneylerde kullanılan düzenek ise Şekil 3.14’de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Reçine karışımlarına ait fiziksel özellik testleri ve standartları.

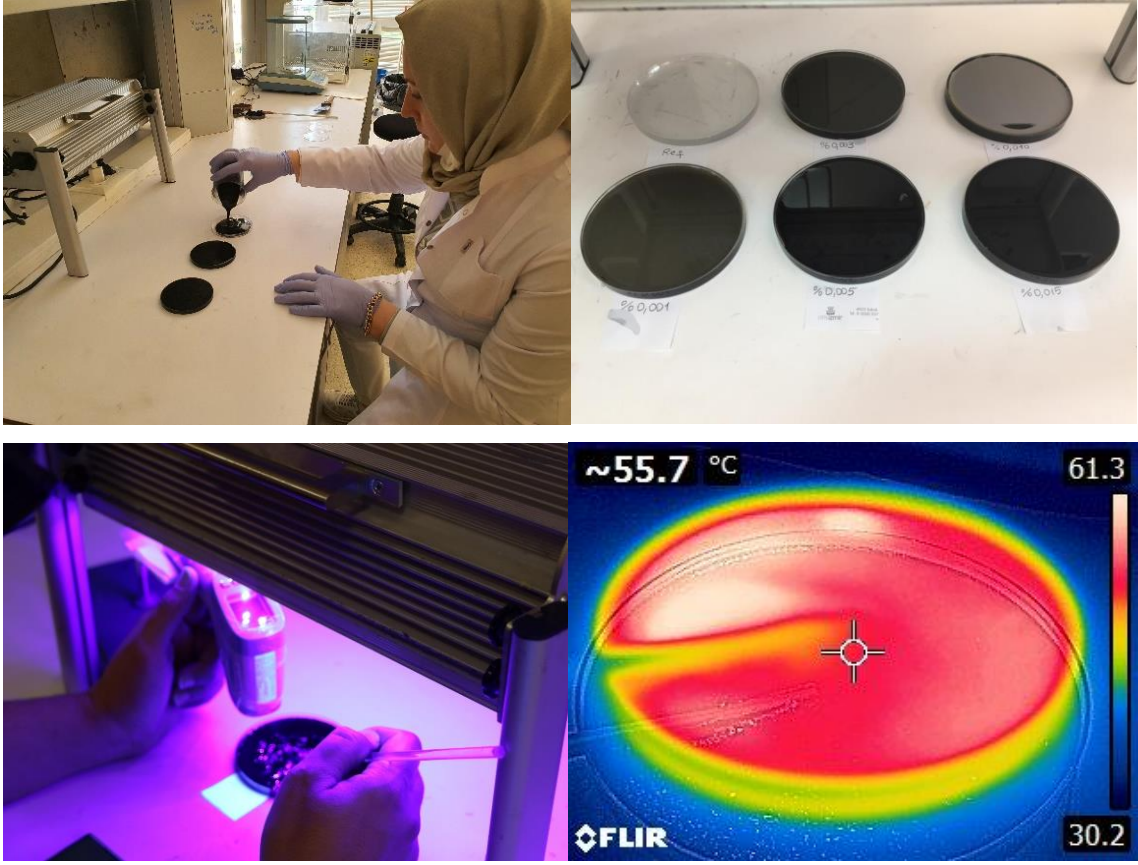
Fiziksel Özellik Test Parametreleri	Deney Standartları
Jelleşme süresi	ISO 2535
Jelleşme sıcaklığı	ASTM D 3056
Pik ekzoterm sıcaklığı	ASTM D 2471-99



Şekil 3.14. LED ile Kürleme ve Kürleme Parametrelerinin Ölçümü.

3.2.2.4. Kürleme sıcaklıklarının ölçülmesi

Matris malzemesi olarak kullanılan LED kürlemeli doymamış polyester reçinelerde jelleşme süresi ve pik ekzoterm sıcaklığı testlerinin gerçekleştirilmesinin amacı reçinenin sertleşme özelliklerini belirlemektir. Bir beher içerisinde 100 g ağırlığında tartılan reçine 25 °C'de su banyosunda koşullandırılmıştır. Daha sonra petri kabına alınarak 390 nm dalga boyuna sahip LED ışık kaynağı altında kompozit karışımları içerisine yerleştirilen k tipi termokupl ve data logger yardımı ile kürleme sıcaklıkları ölçülmüştür. Ayrıca termal kamera ile sıcaklık değişimlerini gözlemlemek için görüntü alınmıştır. Kürleme sıcaklıklarının ölçümüne ilişkin görsel Şekil 3.15'te görülmektedir.

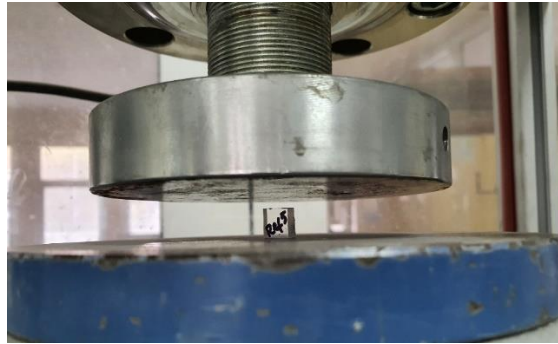


Şekil 3.15. Kurlenme sıcaklıklarının ölçümü.

3.2.3. Sertleşmiş Polyester kompozitler üzerinde gerçekleştirilen deneyler

3.2.3.1. Basınç Dayanımı Deneyi

Hazırlanan 10x10x4 mm ebadındaki kompozit örnekler üzerinde DIN EN ISO 604 standardına uygun olarak basınç dayanımı deneyi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Basınç dayanımı deney düzeneği.

Basınç dayanımının hesaplanmasında aşağıdaki Denklem (3.1) kullanılmıştır.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

Formülde:

σ = Basınç dayanımı (MPa),

F = Maksimum kırılma yükünü (N)

A = Numune kesit alanı (mm²) ifade etmektedir.

3.2.3.2. Çekme Dayanımı ve Çekme Modülü Deneyi

Kompozitler üzerindeki çekme dayanımı deneyleri Düzce Üniversitesi Gümüşova MYO Metalurji-Malzeme Laboratuvarında bulunan ALŞA marka 10 ton kapasiteli universal çekme cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çekme modülü hesaplamalarında kullanılacak deformasyon değerleri extansiyometre ile numune üzerinden alınmıştır. Çekme dayanımı deneyi TS EN ISO 527-1 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Deneyde örnekler 2 mm/min yükleme hızı ile test edilmiştir. Mekanik teste tabi tutulan tüm numunelerin kalınlık, genişlik ve uzunluk gibi boyut ölçümleri 0,01 mm hassasiyetteki dijital kumpas yardımı ile yapılmıştır. Deneyde kullanılan cam elyaf ve GNT takviyeli kompozitlere ait görüntü Şekil 3.17’de görülmektedir. Ayrıca Çekme deneyine ait görsel Şekil 3.18’de verilmiştir. Deneyde çekme dayanımı, elastikiyet modülü, Elastik Gerilme Limiti ve Kopma Uzaması değerleri elde edilmiştir.



Şekil 3.17. Çekme deneyinde kullanılan numuneler.



Şekil 3.18. Çekme dayanımı deney düzeneği.

GNT ve GNT+Cam elyafli kompozitlerin çekme dayanımı ve E-modülü değerlerinin hesaplanmasında Denklem 3.2 ve 3.3 kullanılmıştır [151].

$$\sigma_{\zeta} = \frac{F_{maks}}{A} \quad (3.2)$$

$$E_{\zeta} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3.3)$$

Formülde;

σ_{ζ} : Çekme dayanımı (MPa),

F: Maksimum çekme kuvveti (N),

A: Numune kesit alanını (mm²),

E_{ζ} : Çekme E modülünü (MPa),

ε_2 : Birim deformasyonu (0,0025),

ε_1 : Birim deformasyonu (0,0005),

σ_2 : Birim deformasyon değeri $\varepsilon_2= 0,0025$ 'a karşılık gelen gerilmeyi,

σ_1 : Birim deformasyon değeri $\varepsilon_1=0,0005$ 'a karşılık gelen gerilmeyi ifade etmektedir.

3.2.3.3. Eğilme Dayanımı Deneyi

Eğilme dayanımı deneyi hazırlanan 10x80x4 mm ebadındaki kompozit örnekler üzerinde EN ISO 178 standardına uygun olarak İnşaat Mühendisliği Bölümü Malzeme Laboratuvarında bulunan 2,5 ton kapasiteli universal test cihazında 2 mm/min yükleme hızı ile gerçekleştirilmiştir. Eğilme dayanımı deney düzeneği Şekil 3.19 da görülmektedir.



Şekil 3.19. Eğilme dayanımı deney düzeneği.

Kompozit numunelerin eğilme dayanımının hesaplanmasında Denklem (3.4) kullanılmıştır [151].

$$\sigma_f = \frac{3.F.L}{2.b.h^2} \quad (3.4)$$

Formülde;

σ_f : Eğilme dayanımı (MPa),

F: Kuvvet (N),

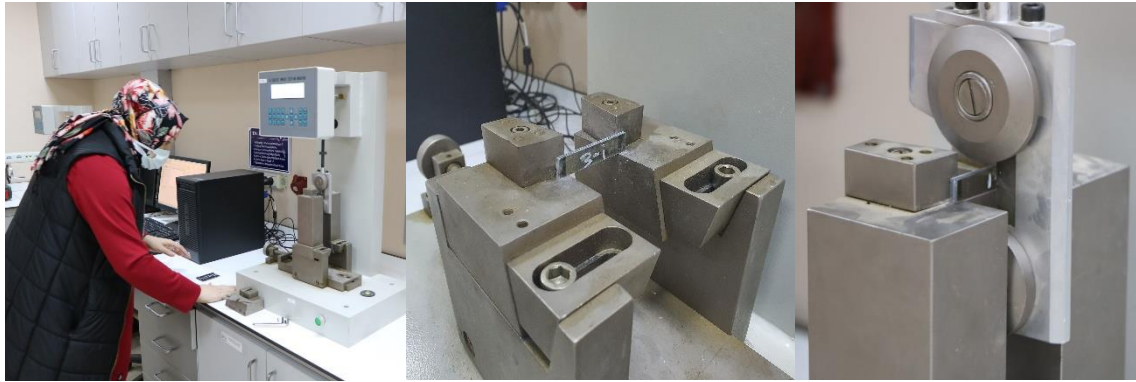
L: Mesnet uzunluğu (65 mm),

h: Kalınlık (4 mm),

b: Genişlik (10 mm) ifade etmektedir.

3.2.3.4. Charpy Darbe Dayanımı Deneyi

Darbe Dayanımı deneyleri hazırlanan yaklaşık 10x55x4 mm ebadındaki kompozit örnekler üzerinde TS EN ISO 179-1 standardına uygun olarak Düzce Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Charpy test cihazında 2,9 m/s darbe hızında, GNT takviyeli numuneler için 1 Joule enerjili pandül ile, GNT+Cam elyaf takviyeli örnekler için ise 7.5 Joule enerjili pandül ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan numunelere çentik uygulaması gerçekleştirilmemiştir. Deney öncesinde her bir numunenin ebatları 0,01 mm ölçüm hassasiyetli kumpas ile ölçülmüştür. Charp darbe dayanımı deneyine ait görseller Şekil 3.20’de görülmektedir.



Şekil 3.20. Charp darbe dayanımı deney düzeneği.

Kompozit numunelerinin charpy darbe dayanımının hesaplanmasında Denklem (3.5) kullanılmıştır [149].

$$a_{cU} = \frac{E_c}{h.b} \cdot 10^3 \quad (3.5)$$

Formülde;

a_{cU} = Charpy darbe dayanımı (kJ/m²),

h= Kalınlık (m)

b= Genişlik (m),

E_c = Test numunesinin kırılmasıyla absorbe edilen kırılma enerjisini (J) ifade etmektedir.

3.2.3.5. Shore-D Sertlik Deneyi

Üretilen kompozitlerin sertliklerinin belirlenmesinde Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında (DÜBİT) bulunan plastik ya da esnek malzemelerin sertlik değerini belirlemek için kullanılan TIME firması tarafından üretilen standlı TH-210 Dijital Shoremetre Shore-D sertlik cihazı kullanılmıştır. Ölçümler ASTM D 2240 Standardına göre gerçekleştirilmiştir. Shore-D sertlik cihazı polyester, ABS, naylon, poliüretan, poliamid, kevlar, akrilik, ahşap ve polistren gibi daha rijit malzemelerin sertliğini ölçmede kullanılmaktadır. Mühendislik plastiklerinin sertliğinin ölçümünde Shore-D yöntemi kullanılmaktadır. Kompozit numuneler üzerinde gerçekleştirilen Shore-D sertlik ölçümüne ait görsel Şekil 3.21’de görülmektedir.



Şekil 3.21. Shore-D sertlik cihazı ile ölçümlerin yapılması.

3.2.3.6. Termal İletkenlik Deneyi

Üretilen kompozitlerin termal iletkenlik ölçümleri Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında (DÜBİT), C THERM firmasına ait TCi-Termal Conductivity Analyzer model cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termal iletkenlik ölçümleri, ASTM D7984-16 (2016) standardına göre gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 25x25x4 mm boyutlarındaki örnekler üzerinde 5 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz modifiye edilmiş geçici düzlem kaynak (Modified Transient Plane Source–MTPS) tekniği prensibine göre çalışmaktadır. Cihazla 0-10 W/mK aralığında termal iletkenliğe sahip malzemelerin ölçümü gerçekleştirilebilmektedir. Ölçümü yapılacak malzemenin düz ve pürüzsüz bir yüzeyi cihazın sensörü ile temas ettirilir ve cihaz sensör ile numune arasındaki sıcaklık etkileşiminden yola çıkarak malzemenin ısı iletkenlik katsayısını W/mK cinsinden

belirlemektedir (Şekil 3.22). Kompozit numunelerine ait termal iletkenlik katsayısı değerleri Denklem (3.6) kullanılarak cihaz tarafından otomatik olarak hesaplanmaktadır.

$$k = \frac{q \cdot \ln(t_2/t_1)}{4\pi(T_2-T_1)} \quad (W \cdot m^{-1}K^{-1}) \quad (3.6)$$

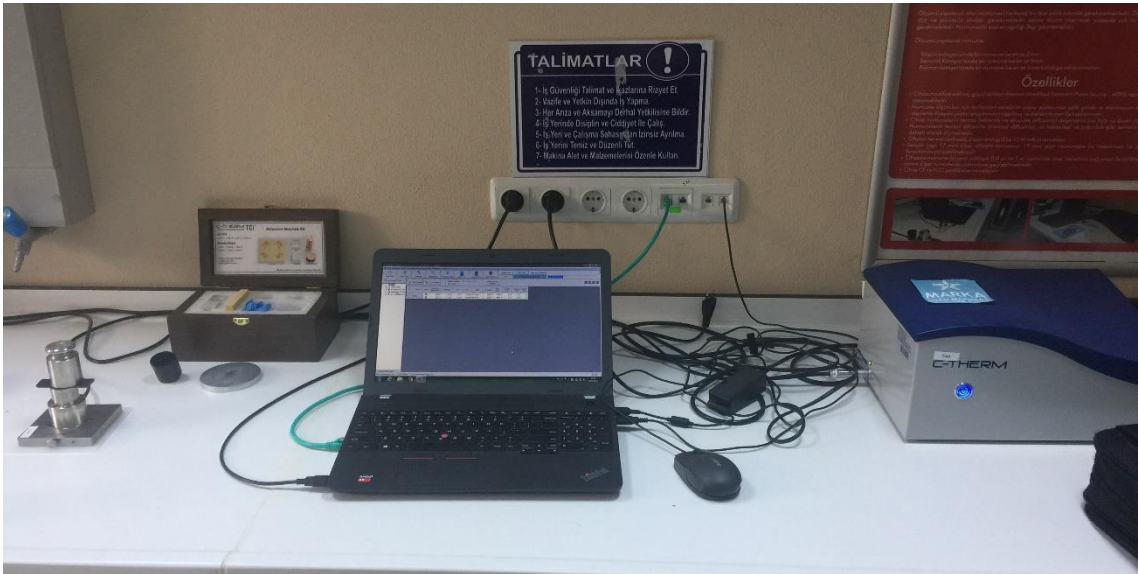
Formülde,

k= ısı iletkenlik değerini (W/mK),

q= örnek kesit alanından geçen ısı akısını,

t_2/t_1 =ölçülen zaman aralığı,

T_2-T_1 =ölçüm cihazının iki yüzeyi arasındaki sıcaklık farkını ifade etmektedir.

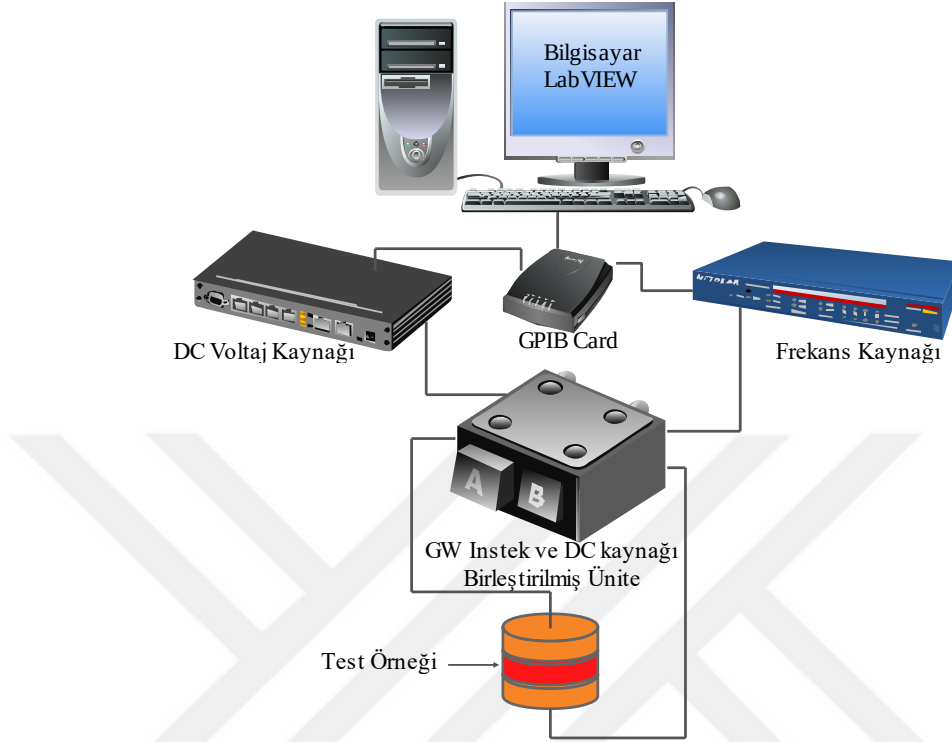


Şekil 3.22. Kullanılan termal iletkenlik ölçüm sistemi.

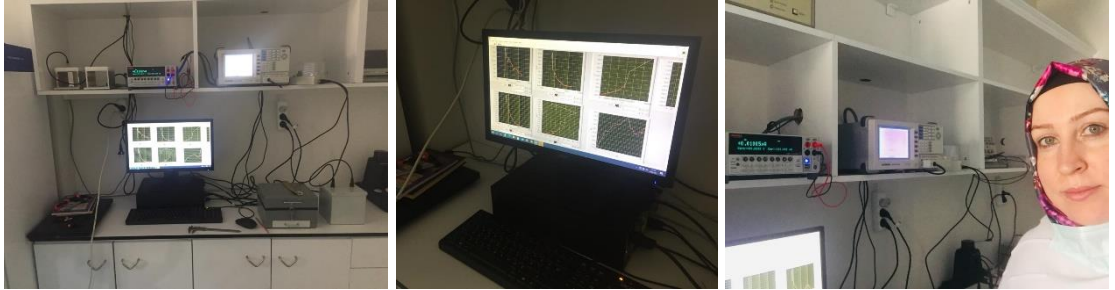
3.2.3.7. Empedans Spektroskopisi ile Elektriksel Özelliklerin Belirlenmesi

Yalnızca GNT takviyeli ve GNT+Cam elyaf takviyeli olarak üretilen kompozit plakalardan CNC kesim makinesi ile 4 mm kalınlığında 15 mm çapında örnekler kesilmiştir. Empedans ölçümleri bu örnekler üzerinde ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, hem Keithley 2400 SMU, hem de GW Instek 8105 LCR metre cihazlarının eşzamanlı olarak IEEE 488 kart yardımıyla bir bilgisayar ile haberleşmesini sağlayarak ölçüm alan Keithley 2400 SMU&GW Instek 8105 LCR elektriksel empedans ölçüm sistemiyle, malzemelerin elektrik ve dielektrik özellikleri, kutuplanma ve relaksasyon mekanizmaları 500 Hz-1 MHz aralığında 0,5 V **rms** gerilimi altında belirlenmiştir.

Elektrik empedans ölçüm sistemi Şekil 3.23'te, Düzce Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümündeki kullanılan ölçüm sistemi ise Şekil 3.24'te görülmektedir.



Şekil 3.23. Empedans spektroskopisi ile elektriksel özelliklerin ölçüm sistemi.



Şekil 3.24. Kompozit numuneler üzerinde elektriksel özelliklerin ölçümü.

GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli LED kürlenmiş polyester kompozit numunelerin dielektrik sabiti, oda sıcaklığında uygulanan elektrik alan frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür. Geçirgenliğin gerçek ve sanal kısımları (ϵ' ve ϵ''), elektrik modülünün gerçek ve sanal kısımları (M' ve M''), kayıp tanjant ($\tan\delta$) ve AC elektrik iletkenliği (σ_{ac}) gibi dielektrik özelliklerin incelenmesi GNT ve cam elyaf takviyeli LED ile kürlenen polyester kompozitlerin empedans spektroskopisiyle 300 K'da 0,5 kHz–1 MHz arasında değişen frekanslarda incelenmiştir. Dielektrik ölçümleri için tercih edilen malzemelerin iyi dielektrik özellikler ve elektrik modülü gibi önemli niteliklere sahip olması gerekir.

Bu parametrelerin tümü aşağıdaki Denklemler (3.7-3.15) kullanılarak elde edilmiştir.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (3.7)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.8)$$

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = M' + jM'' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (3.9)$$

$$\sigma_{ac} = \varepsilon_0 \varepsilon'' \omega \quad (3.10)$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.11)$$

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} \quad (3.12)$$

$$\varepsilon'' = \frac{G}{C_0 \omega} \quad (3.13)$$

$$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (3.14)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (3.15)$$

Burada ε' ve ε'' , karmaşık dielektrik geçirgenliğin gerçekte ve sanal kısımlarıdır ve M' ve M'' , elektrik modülünün gerçekte ve sanal kısımlarıdır. M^* kompleks elektrik modülüdür ve ε^* kompleks geçirgenliktir. $\tan \delta$, dielektrik geçirgenliğin kayıp faktörüdür.

3.2.3.8. TGA/DTA Analizi

GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin termal karakterizasyonunun incelenmesi amacıyla Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında (DÜBİT) bulunan Shimadzu marka DTG 60H-DSC 60 model cihaz kullanılarak DTA-TGA analizleri gerçekleştirilmiştir. TGA analizleri için yaklaşık 5 mg örnek alınmış ve 50 ml/dk azot akış oranında, 10 °C/min ısıtma hızında, oda sıcaklığından 1000 °C sıcaklığa kadar analiz edilmiştir. Termal karakterizasyonun yapıldığı cihaz Şekil 3.25'te görülmektedir.



Şekil 3.25.Kullanılan termal analiz cihazı.

3.2.3.9. FT-IR Analizi

GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin kimyasal özellikleri belirlemek ve polimerizasyon performanslarını değerlendirmek amacıyla FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında (DÜBİT) bulunan Schmadzu marka IR-Prestige 21 model FT-IR cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler 4 cm^{-1} çözünürlükte ve 20 tarama ile yapılmıştır. Kompozit numunelerin ZnSe kristalinde belli bir basınçla sıkıştırılması ile elektromanyetik spektrumun $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında bulunan bölgedeki karakteristik moleküler absorpsiyon pikleri belirlenmiştir. Numunelerin moleküler absorpsiyon pikleri değerlendirilerek, karakteristik yapıları ve polimer davranışları incelenmiştir.

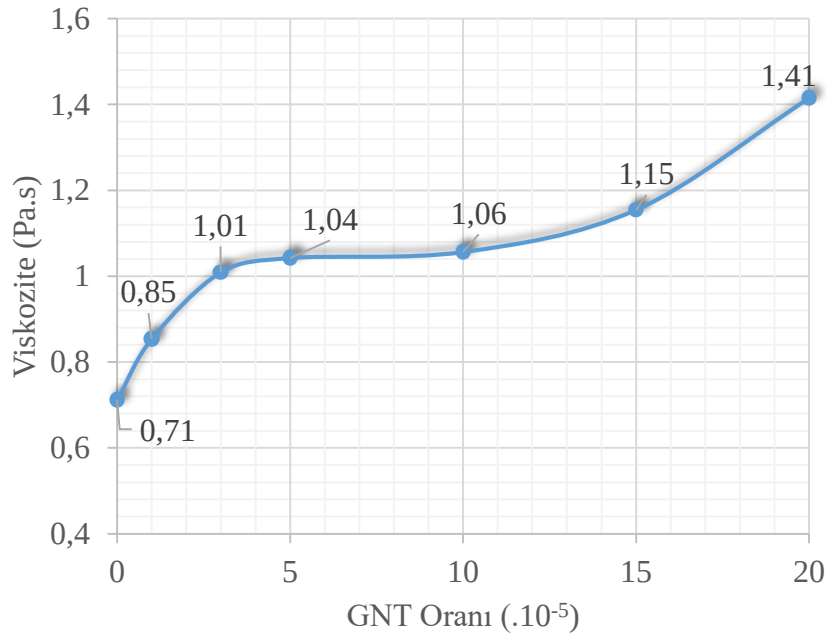
3.2.3.10. SEM Analizi

Üretilen cam elyaf takviyeli LED kurlenmiş polyester kompozitlerin morfolojik ve içyapılarının belirlenmesi için Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) analizleri yapılmıştır. FE-SEM, malzemelerin mikro yapı görüntüsünü yakalamak için kullanılan ileri bir teknolojidir. Kullanılan SEM, EDX cihazı, FEI (Field Electron and Ion Company) üreticisinin Quanta FEG 250 tipi olup, 1 milyona kadar büyütmeye sahip olan yüksek çözünürlüklü bir elektron mikroskobudur. Hazırlanan Karışımlar üzerinde reolojik özellikler test edildikten sonra LED kürlleme işlemine tabi tutulmuş ve sertleşmiş kompozit örneklerden alınan örnekler üzerinde GNT dispersiyonu SEM ile incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

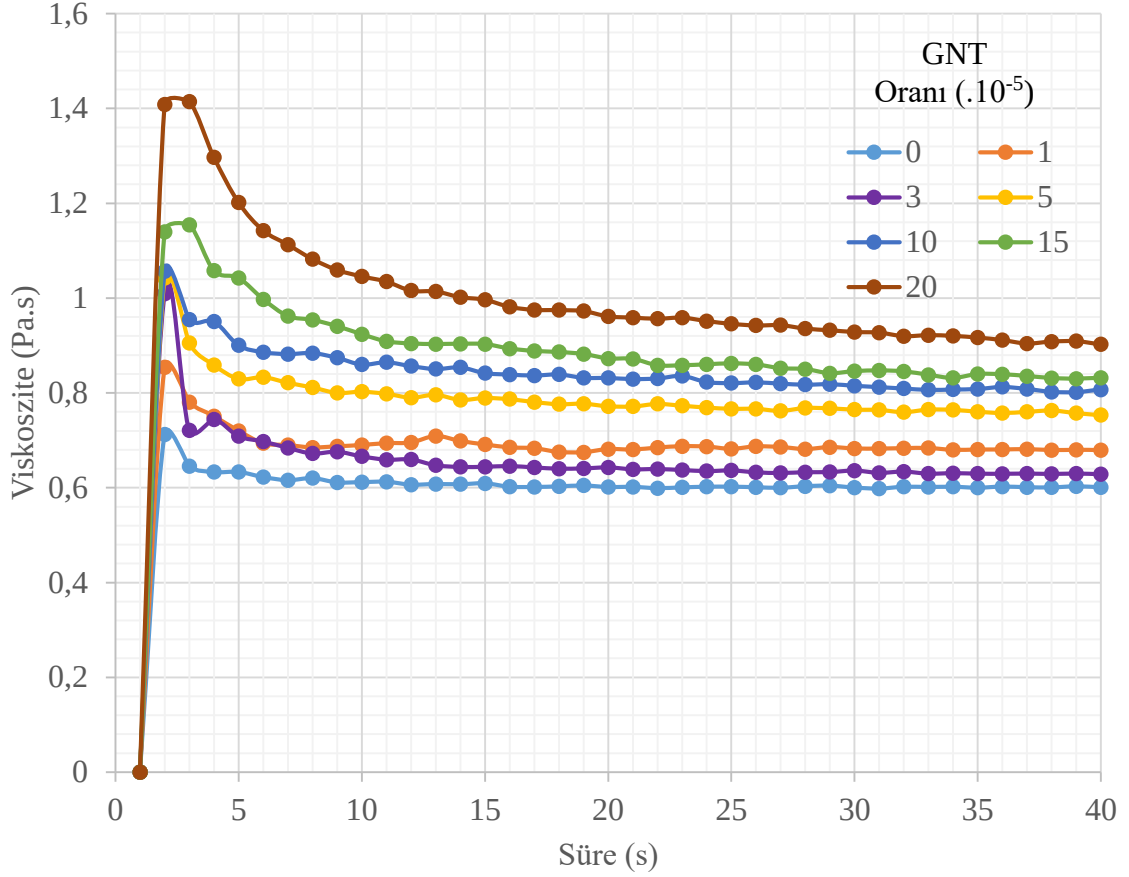
4.1. VİSKOZİTE VE REOLOJİK ÖZELLİKLER

Farklı oranlarda GNT takviye edilen polyester reçinesindeki viskozite ölçümlerine ait grafik Şekil 4.1’de görülmektedir. Viskozite değerleri incelendiğinde GNT oranındaki artışa paralel olarak viskozite değerlerinin de arttığı görülmektedir. %0.001 ve %0.003 oranlarında GNT takviye edilen karışımlarda viskozite değerlerinde belirgin bir artış olmaktadır. %0,005 ve %0,01 oranlarında viskozite değerlerindeki artış azalırken, %0,015 ve %0,020 takviyeleme oranlarında ise viskozite değerlerinde tekrar belirgin bir artış gözlenmektedir. GNT takviyesi yapılmayan referans numunede 0,71 Pa.s’lik bir viskozite değeri gözlenirken 1-3-5-10-15-20 ($\cdot 10^{-5}$) oranlarında GNT takviye edilen kompozit karışımlarında sırasıyla %20, 42, 46, 48, 62, 99 oranlarında viskozite değerlerinin arttığı diğer bir ifadeyle kompozit reçine karışımının akmaya karşı gösterdiği direncin arttığı görülmektedir. Farklı üretim proseslerinde kullanılan nanomateryal takviyeli polimer matrislerin kullanılabilmesi için viskozite düzenleyici katkılara ihtiyaç duyulacağı görülmektedir.



Şekil 4.1 GNT takviye oranına göre viskozite değerlerindeki değişim.

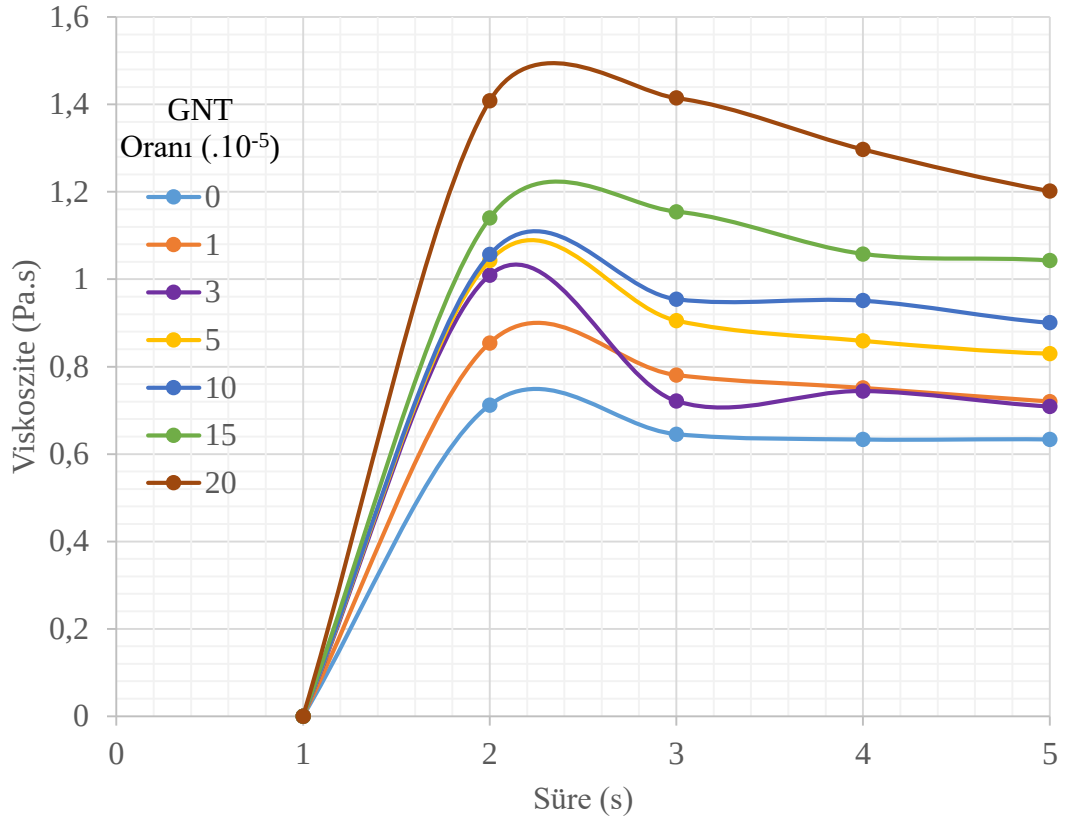
Viskozite değerlerinin zamana bağlı olarak değişimini gösteren reometre ölçüm sonuçları Şekil 4.2’de görülmektedir. Viskozite değerlerindeki değişimi daha iyi görebilmek için maksimum viskozite değerlerinin gözlemlendiği ilk 5 s lik bölüme ait grafik ise Şekil 4.3’te verilmiştir. Nanomateryal katkılı polimer karışımların viskozite değerlerinde önemli değişimlerin olduğu farklı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir [218], [219].



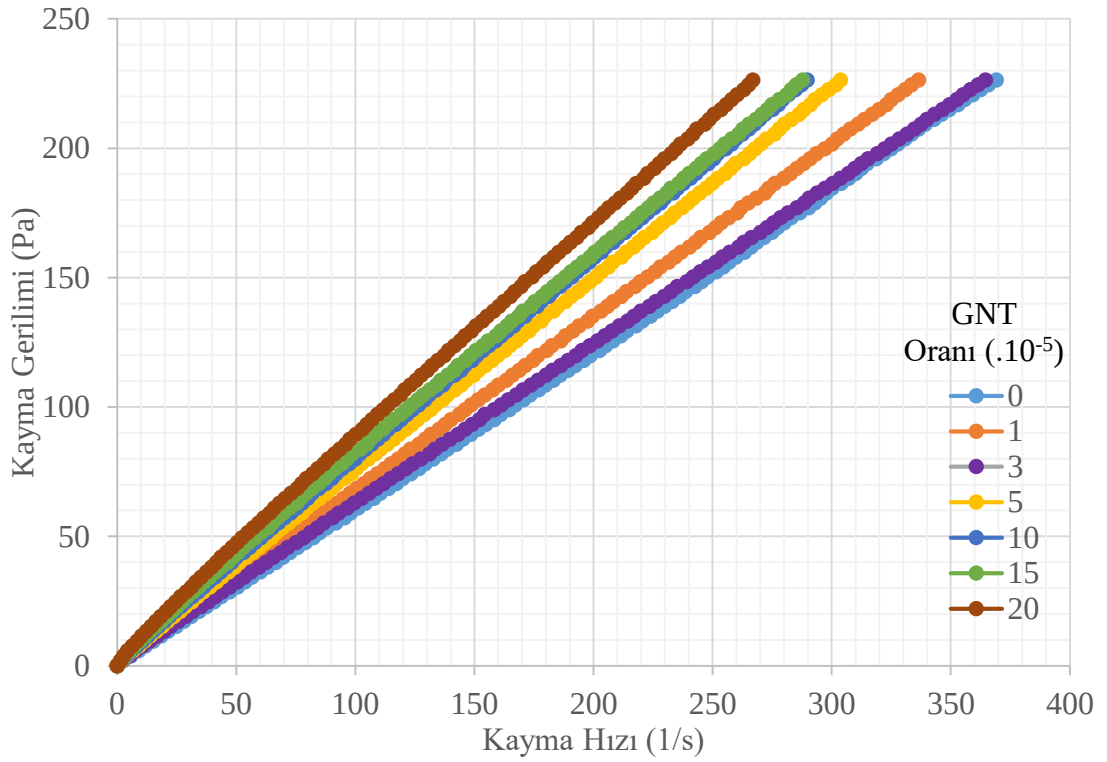
Şekil 4.2. Zamana bağlı olarak viskozite değerlerindeki değişim.

Viskozite değerlerinin GNT takviye oranına bağlı olarak artış gösterdiği, zamana bağlı olarak ise GNT oranlarındaki artışa paralel olarak azalma gösterdiği, 10 s den itibaren bir plato çizdiği görülmektedir. Zamana bağlı olarak viskozite değerlerindeki en belirgin azalmanın %0,020 oranında GNT takviye edilen kompozit karışımlarında, en düşük azalmanın ise referans numunede meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.3).

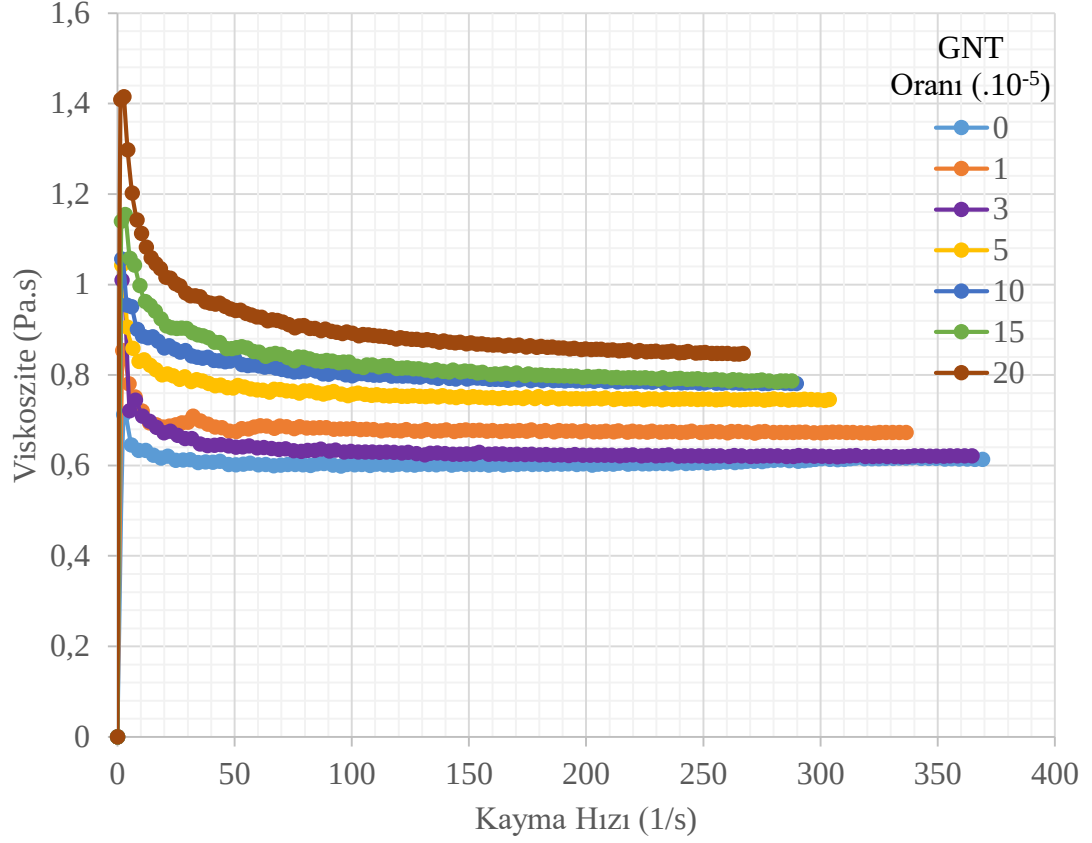
Reometre ölçümlerinden elde edilen kayma gerilmesi (Pa) ve kayma hızı (1/s) değerlerine ait grafik Şekil 4.4’te, viskozite ve kayma hızı değerlerine ait grafik ise Şekil 4.5’te verilmiştir.



Şekil 4.3. Maksimum viskozite değerinin ölçüldüğü zamanı gösteren grafik.



Şekil 4.4. Kayma gerilmesi ve kayma hızı değerleri.

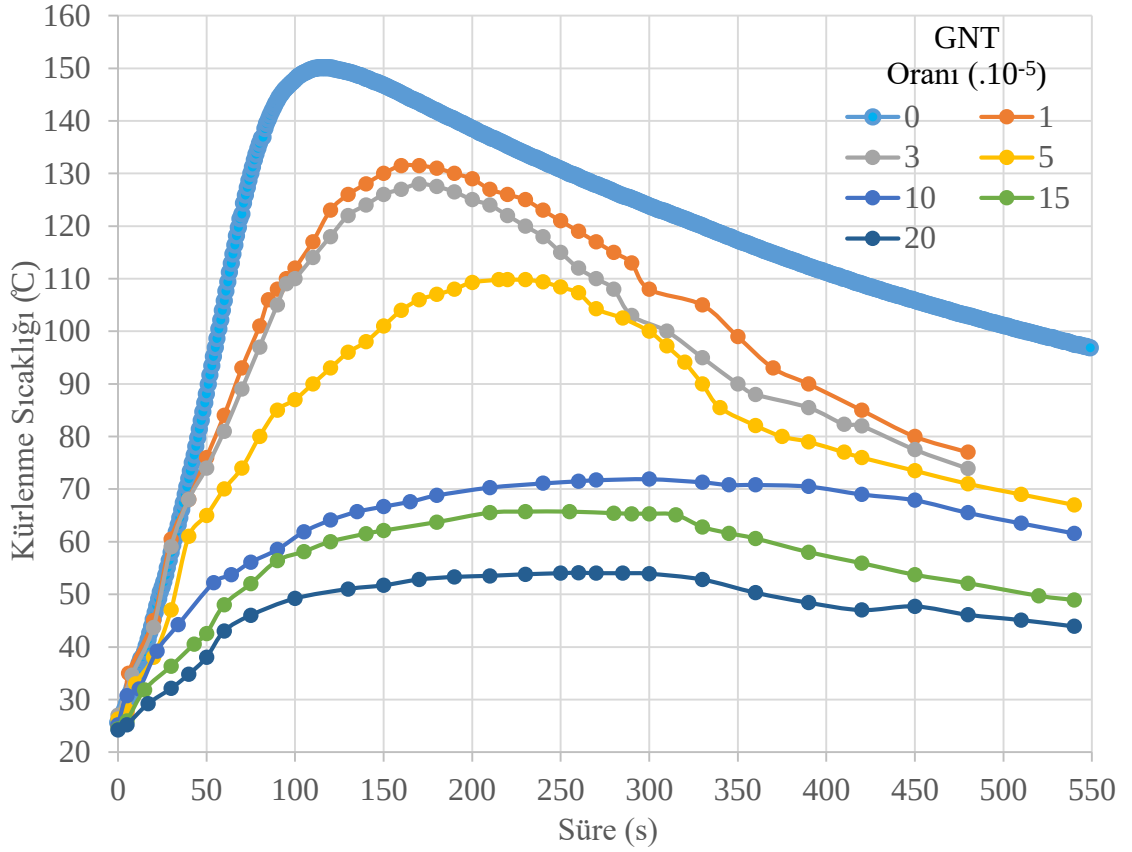


Şekil 4.5. Viskozite-kayma hızı ilişkisi.

Kayma hızı ile kayma geriliminin aynı oranlarda artmadığı ve bu nedenle viskozitelerinin kayma hızına bağlı olarak değiştiği sistemlere Newtonian olmayan akış olarak tanımlanmaktadır. Reometre ölçüm sonuçları da bu akış modeline uymaktadır. Şekil 4.5'te görüldüğü üzere kayma hızı arttıkça viskozite azalmaktadır. Bu durum kayma incilmesi (Shear thinning) olarak ifade edilmektedir. Şekil 4.5 incelendiğinde kayma hızına bağlı olarak viskozite değerlerinin azalması nedeniyle GNT disperse LED kürlemeli polyester matrisin Newtonian olmayan, psödoplastik akış gösterdiği görülmektedir. Kayma hızı arttıkça viskozitesi azalan akışkanlara psödoplastik davranış gösteren akışkan olarak tanımlanmaktadır [220]. Diğer taraftan GNT disperse polyester matris reçinesi tiksotropik davranış göstermektedir. GNT disperse yapı zamana bağlı olarak kayma incilmesi göstererek viskozitesi azalmaktadır. Bu durum genellikle disperse sistemlerde görülen ve tiksotropik davranıştır. Şekil 4.2 ve Şekil 4.5 birlikte değerlendirildiğinde GNT disperse edilen LED kürlemeli polyester reçinesinin viskozitesi zamana ve kayma hızına bağlı olarak azaldığından dolayı tiksotropik davranış gösteren psödoplastik akışkan olarak tanımlanabilir.

4.2. JELLEŞME, PİK EKZOTERM SICAKLIĞI VE SÜRESİ İLE KÜRLENME SICAKLIĞI ÖLÇÜMLERİ

Farklı oranlarda GNT takviye edilmiş kompozit karışımları üzerinde Jelleşme Süre (s), Jelleşme Sıcaklığı (°C), Pik Ekzoterm Süresi (s) ve Pik Ekzoterm Sıcaklığı (°C) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen zamana bağlı kürlenme sıcaklıkları grafiği Şekil 4.7’de verilmiştir. LED kürleme esnasında ölçülen deney verilerine ait sayısal bilgiler ise Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ayrıca jelleşme ve pik ekzoterm sıcaklıkları ve süreleri ile GNT oranının ilişkisini gösteren grafikler Şekil 4.7’de görülmektedir.

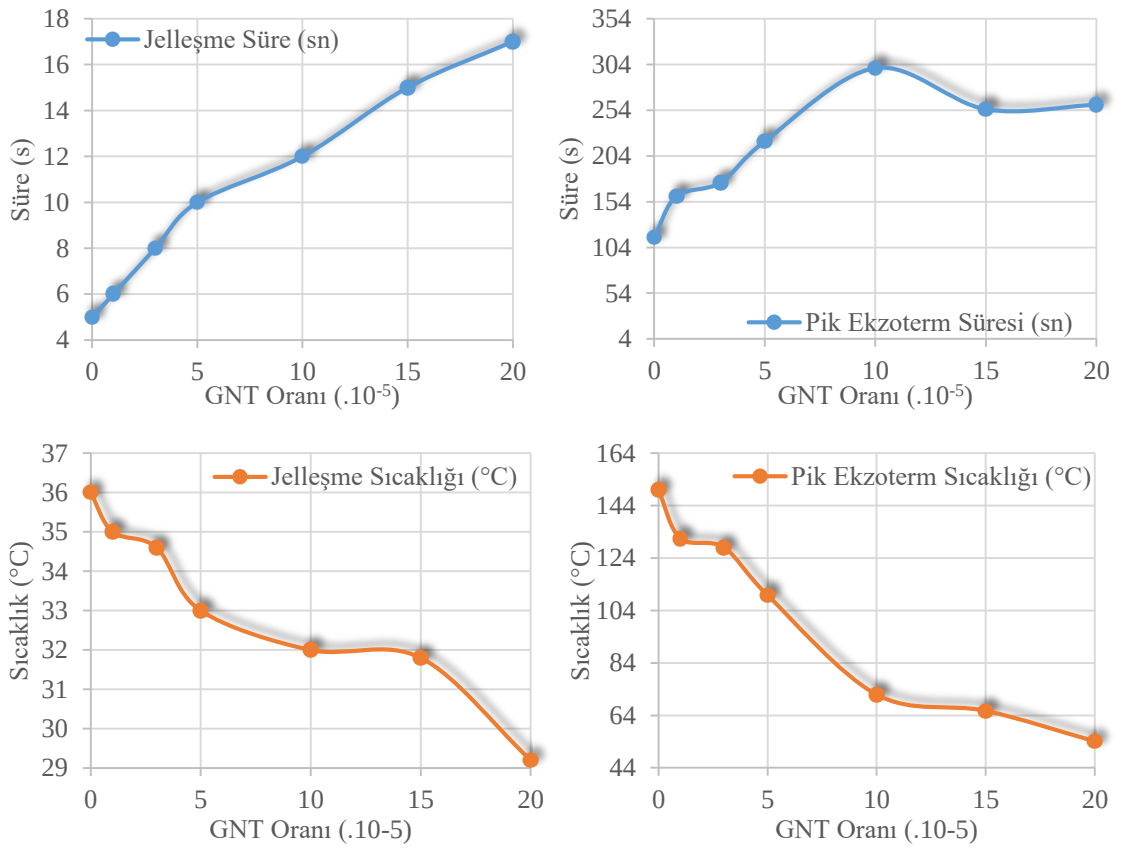


Şekil 4.6. Farklı GNT oranına sahip karışımların kürlenme sıcaklıkları.

LED kürleme sürecinde elde edilen kürlenme sıcaklıkları incelendiğinde GNT takviye oranı arttıkça kürlenme sıcaklıklarında önemli azalmaların meydana geldiği görülmektedir. En yüksek kürlenme sıcaklığının referans karışımda olduğu, en düşük kürlenme sıcaklıklarının ise %0,020 GNT takviyeli reçine karışımlarında olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. GNT takviye edilmiş karışımların bazı fiziksel özellikleri.

GNT Oranı (.10 ⁻⁵)	Jelleşme Süre (s)	Jelleşme Sıcaklığı (°C)	Pik Ekzoterm Süresi (s)	Pik Ekzoterm Sıcaklığı (°C)
0	5	36	115	150
1	6	35	160	131,5
3	8	34,6	175	128
5	10	33	220	109,8
10	12	32	300	71,9
15	15	31,8	255	65,7
20	17	29,2	260	54,1



Şekil 4.7. GNT oranına bağlı olarak ölçülen Jel ve pik değerleri.

Farklı oranlarda GNT takviyeli LED kürlemeli polyester reçinelerin jelleşme süresi kompozit karışımın işlenebilirliğini önemli derecede etkilemektedir.

- ✓ Sonuçlar incelendiğinde Jelleşme süresi ve sıcaklıklarının GNT takviye oranına bağlı olarak önemli derecede değişim gösterdiği,

- ✓ GNT takviye oranına bağı olarak jelleşme süresi ve sıcaklıklarının ters orantılı bir şekilde değıştiğı,
- ✓ Referans karışımların en küçük jelleşme süresi ve en büyük jelleşme sıcaklığına sahip olduğı,
- ✓ En büyük Jelleşme süresi ve en küçük jelleşme sıcaklıklarının ise %0,020 GNT takviye edilmiş karışımlarda olduğı,
- ✓ Jelleşme sürelerinin %0,020 GNT takviyeli karışımlarda Referans karışıma göre %340 oranında artış gösterdiği,
- ✓ Jelleşme sıcaklığının ise %20 oranında azaldığı görülmüştür.

Farklı oranlarda GNT takviyeli LED kürlemeli polyester reçinelerin pik ekzoterm sıcaklıkları ve süresi kompozit üretim prosesi ve erken dönem davranışları üzerinde etkili olduğı görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde;

- ✓ GNT takviye oranına bağı olarak pik ekzoterm süresi ile doğru orantılı, sıcaklığı ile ters orantılı bir şekilde değıştiğı,
- ✓ Referans karışımların en büyük pik ekzoterm sıcaklığına sahip olduğı,
- ✓ En küçük pik sıcaklıklarının ise %0,020 GNT takviye edilmiş karışımlarda olduğı,
- ✓ Pik sıcaklığının %0,020 GNT takviyeli karışımlarda Referans karışıma göre %64 oranında azaldığı,
- ✓ Pik sürelerinin ise referans karışıma göre %226 oranında arttığı görülmüştür.

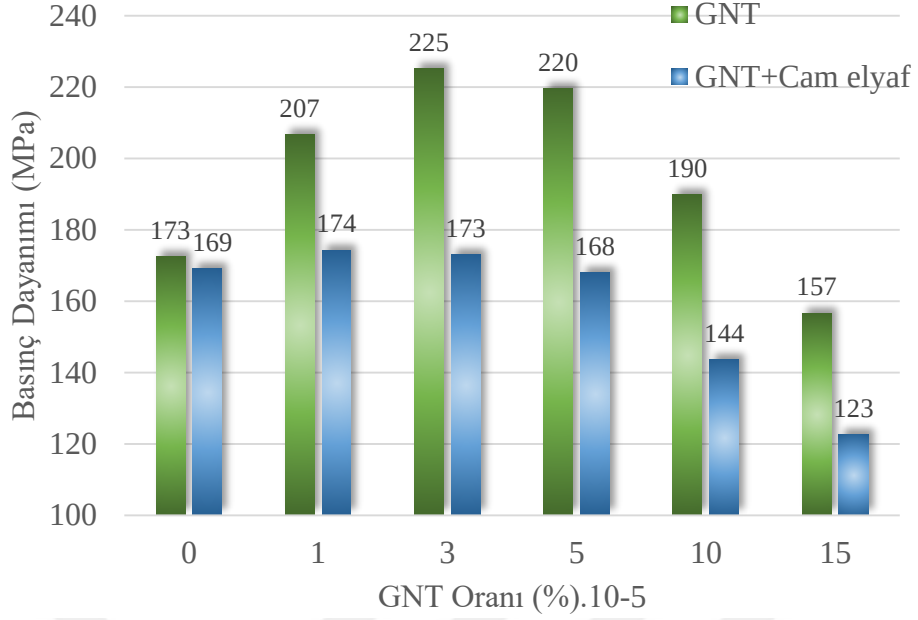
Jahan ve arkadaşlarının; doyamamış polyester reçinesi üzerinde karboksil ile fonksiyonellenmiş çok duvarlı CNT'nin etkisini inceledikleri çalışmasında, CNT katkısının polimimerizasyon reaksiyonlarını düşük sıcaklıklarda başlattığı, reaksiyonun toplam ısısını düşürdüğünü tespit etmiştir [221]. Çalışmamız kapsamında kullanılan GNT takviyesinin benzer şekilde gerek kürlenme sıcaklıklarını ve gerekse pik sürelerini azalttığı görülmüştür.

4.3. BASINÇ DAYANIMI

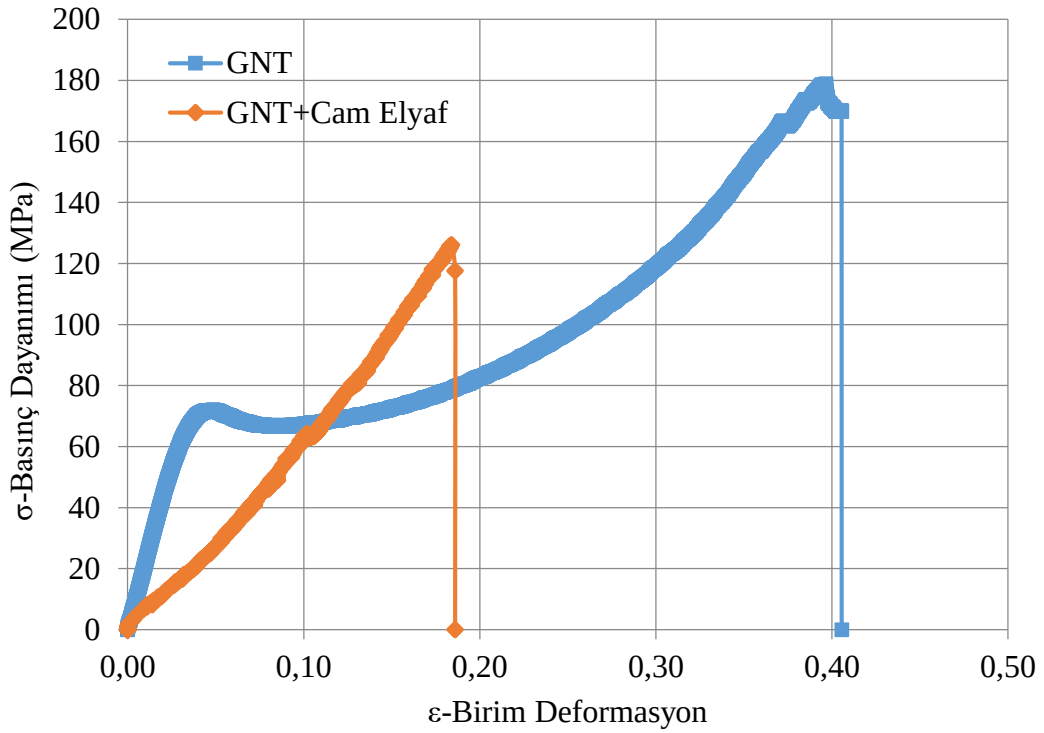
GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli LED kürlemeli polyester kompozit örnekleri üzerinde gerçekleştirilen basınç dayanımı deney sonuçlarına ait açıklayıcı istatistikler Çizelge 4.2’de verilmiştir. Ortalama basınç dayanımı değerlerinin GNT oranına bağlı olarak değişimini gösteren bar grafik Şekil 4.8’de görülmektedir. GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin basınç dayanımı deneyinden elde edilen tipik gerilme-deformasyon grafiği Şekil 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.2. Basınç dayanımı değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.

Takviye türü	GNT Takviye Oranı (10^{-5})	N	Ortalama Basınç Dayanımı (MPa)	Std. Sapma	Std. Hata	%95 Güven aralığında ortalamanın		Minimum	Maksimum
						Alt Sınırı	Üst Sınırı		
GNT	0	5	172,5865	31,50064	14,08752	133,4733	211,6998	129,55	213,05
	1	5	206,7654	16,97961	8,48981	179,7471	233,7838	188,47	223,24
	3	5	225,1308	18,53480	7,00550	207,9890	242,2726	203,04	251,71
	5	5	219,6672	11,59276	5,18444	205,2729	234,0615	207,13	236,47
	10	5	189,8264	18,16729	8,12466	167,2687	212,3841	169,85	211,85
	15	5	156,6625	9,30802	5,37399	133,5401	179,7849	147,08	165,67
GNT + Cam Elyaf	0	10	169,1613	9,92871	4,05338	158,7418	179,5809	153,15	177,23
	1	10	174,3533	10,20316	5,89080	149,0073	199,6994	163,31	183,43
	3	10	173,0333	12,01538	4,90526	160,4240	185,6427	161,45	189,92
	5	10	168,1133	17,74210	7,24318	149,4941	186,7325	148,38	196,23
	10	10	143,6800	11,24013	5,62006	125,7944	161,5656	132,29	157,62
	15	10	122,6500	14,19126	7,09563	100,0685	145,2315	104,35	136,06



Şekil 4.8. Ortalama basınç dayanımı değerlerine ait grafik.



Şekil 4.9. Basınç dayanımı deneyine ait tipik gerilme-deformasyon grafiği.

GNT ve GNT+Cam elyaf takviye miktarına bağlı olarak basınç dayanımı değerlerinde önemli değişimlerin olduğu görülmektedir. GNT takviyeli kompozitlerin basınç dayanımı değerlerinin GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlere kıyasla daha büyük olduğu, GNT takviyeli kompozitlerin basınç dayanımı sonuçları incelendiğinde;

- ✓ En büyük basınç dayanımı değerlerinin %0,001 oranında GNT takviyeli

kompozitlerde elde edildiği,

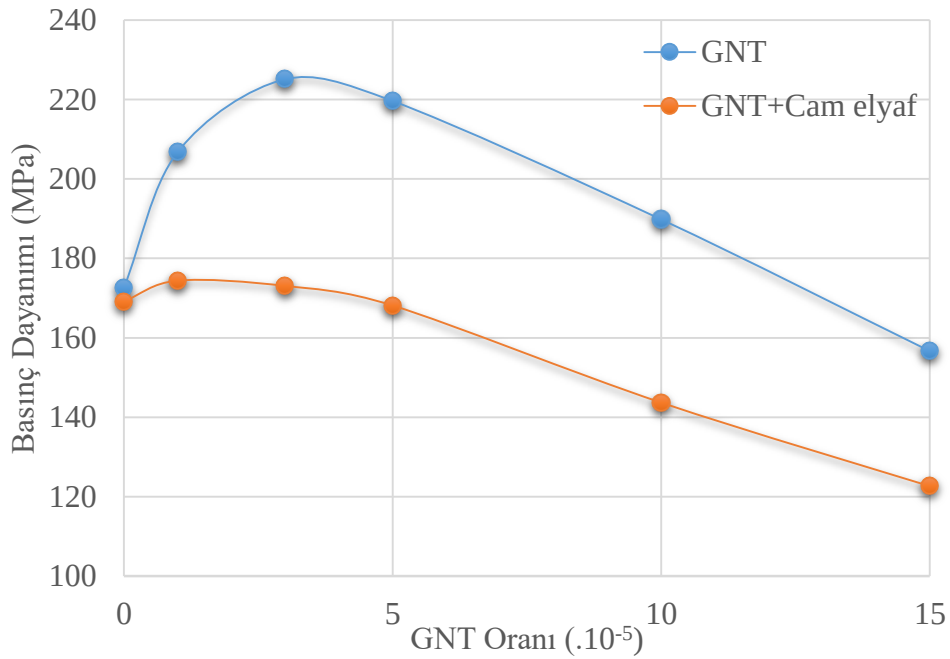
- ✓ En küçük basınç dayanımı değerlerinin ise %0,015 oranında GNT takviyeli kompozitlerde olduğu,
- ✓ %0,003 oranında GNT takviyeli kompozitlerin basınç dayanımlarının referans numuneye göre %30 oranında arttığı,
- ✓ %0,015 oranında GNT takviyeli kompozitlerin basınç dayanımlarının referans numuneye göre %10 oranında azaldığı görülmektedir.

GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin basınç dayanımı sonuçları incelendiğinde;

- ✓ En büyük basınç dayanımı değerlerinin %0,003 oranında GNT takviyeli kompozitlerde elde edildiği,
- ✓ En küçük basınç dayanımı değerlerinin ise %0,015 oranında GNT takviyeli kompozitlerde olduğu,
- ✓ %0,001 oranında GNT takviyeli kompozitlerin basınç dayanımı değerlerinin referans numuneye göre %3 oranında arttığı,
- ✓ %0,015 oranında GNT takviyeli kompozitlerin basınç dayanımı değerlerinin %15 oranında azaldığı görülmektedir.

Yalnızca GNT takviye edilen kompozitlerin basınç dayanımı değerlerinin GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerden daha yüksek değerler aldığı tespit edilmiştir. Şekil 4.9'daki grafik incelendiğinde; GNT takviyeli kompozit örneklerin sünek bir davranış gösterdiği, tüm örneklerde maksimum gerilme değerinin %40-50'si kadar lineer elastik şekil değiştirme davranışı gösterdiği, GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin ise daha gevrek bir davranış gösterdiği görülmektedir. GNT nin yapı içerisindeki homojen dağılımı, matris malzeme içerisinde basınç kuvveti altında oluşabilecek mikro çatlak yapılarını iyileştirme etkisi nedeniyle basınç dayanımı değerlerini %0,001, 0,003, 0,005 oranlarında referans numuneye göre arttırdığı, GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerde ise basınç dayanımı değerlerindeki artışın çok daha sınırlı kaldığı görülmektedir. Kompozit üretiminde kullanılan 3 kat cam elyaf dokumanın kompozit içerisinde oluşturduğu hacim, matris malzemenin ve GNT'nin birim hacim içerisindeki azlığı gibi nedenlerle cam elyaf takviyeli numunelerin basınç dayanımı değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.

Makki, M. ve arkadaşları [211]; çok duvarlı karbon nanotüp / doymamış polyester kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini araştırmışlardır. MWCNT oranındaki artışa bağlı olarak mekanik özelliklerde %4-27 oranında iyileşme tespit etmiştir. Çalışmamızda basınç dayanımı değerleri bakımından sadece GNT takviye edilen kompozitlerde %30'a varan dayanım artışları gözlenmiştir. Cam elyaf takviyeli kompozitlerde ise GNT'nin katkısı sınırlı kalmış, cam elyafın basınç dayanımını azaltıcı bir etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bu durum GNT oranına bağlı olarak basınç dayanımı değerlerindeki değişim Şekil 4.10'daki grafikte görülmektedir.



Şekil 4.10. Basınç dayanımı ile GNT oranı ilişki grafiği.

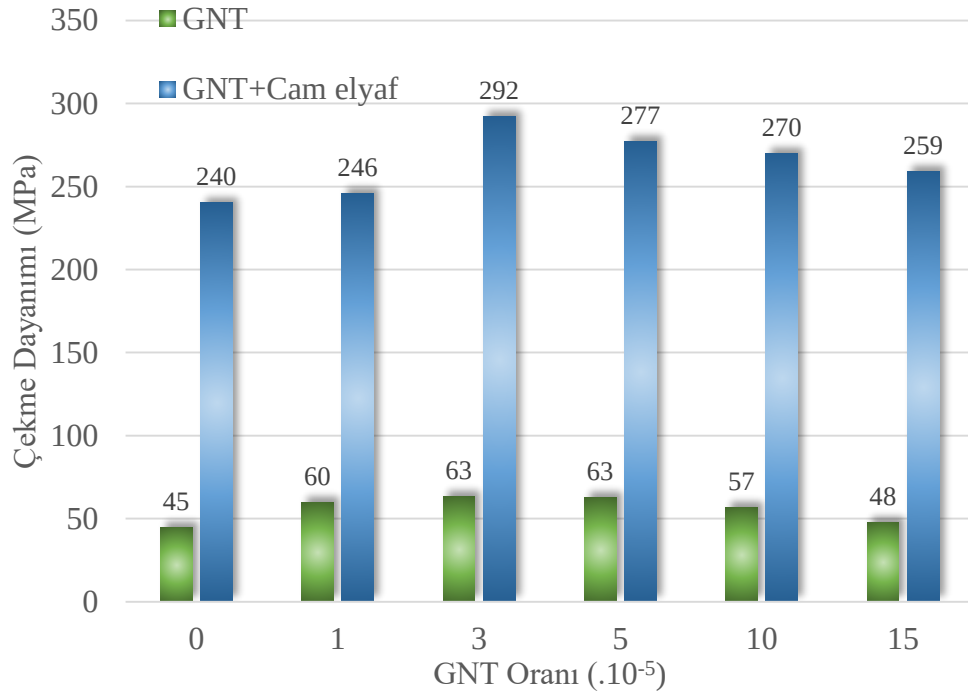
4.4. ÇEKME DAYANIMI

Deformasyon kontrollü olarak, extansiyometre ile GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli LED kürelemeli polyester kompozit örnekleri üzerinde gerçekleştirilen çekme dayanımı deney sonuçlarına ait açıklayıcı istatistikler

Çizelge 4.3'te verilmiştir. Ortalama çekme dayanımı değerlerinin GNT oranına bağlı olarak değişimini gösteren bar grafik Şekil 4.11'de görülmektedir. GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin çekme dayanımı değerleri ile GNT oranı arasındaki ilişkiyi ifade eden grafik Şekil 4.12'de görülmektedir.

Çizelge 4.3. Çekme Dayanımı değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.

Takviye türü	GNT Takviye Oranı ($\cdot 10^{-5}$)	N	Ortalama Çekme Dayanımı (MPa)	Std. Sapma	Std. Hata	%95 Güven aralığında ortalamanın		Minimum	Maksimum
						Alt Sınırı	Üst Sınırı		
GNT	0	5	44,5850	1,83624	0,91812	41,6631	47,5069	42,66	47,03
	1	5	59,8030	1,42801	0,50488	58,6092	60,9969	58,05	62,20
	3	5	63,3800	5,49172	2,07568	58,3010	68,4590	56,58	69,84
	5	5	62,5633	5,71824	3,30143	48,3584	76,7682	56,11	67,00
	10	5	56,8550	0,67005	0,33502	55,7888	57,9212	56,17	57,44
	15	5	47,9933	2,34973	1,35662	42,1563	53,8304	45,81	50,48
GNT + Cam Elyaf	0	10	240,1888	26,12470	9,23648	218,3480	262,0295	197,88	272,70
	1	10	245,9414	31,67287	11,97122	216,6489	275,2339	210,30	297,56
	3	10	291,8700	12,47058	5,09109	278,7829	304,9571	270,91	306,72
	5	10	277,2567	26,26659	10,72329	249,6916	304,8218	244,94	313,27
	10	10	270,0517	13,59562	5,55039	255,7839	284,3194	258,79	293,67
	15	10	259,0400	8,52957	3,81454	248,4491	269,6309	246,46	268,06



Şekil 4.11. Ortalama çekme dayanımı değerleri.

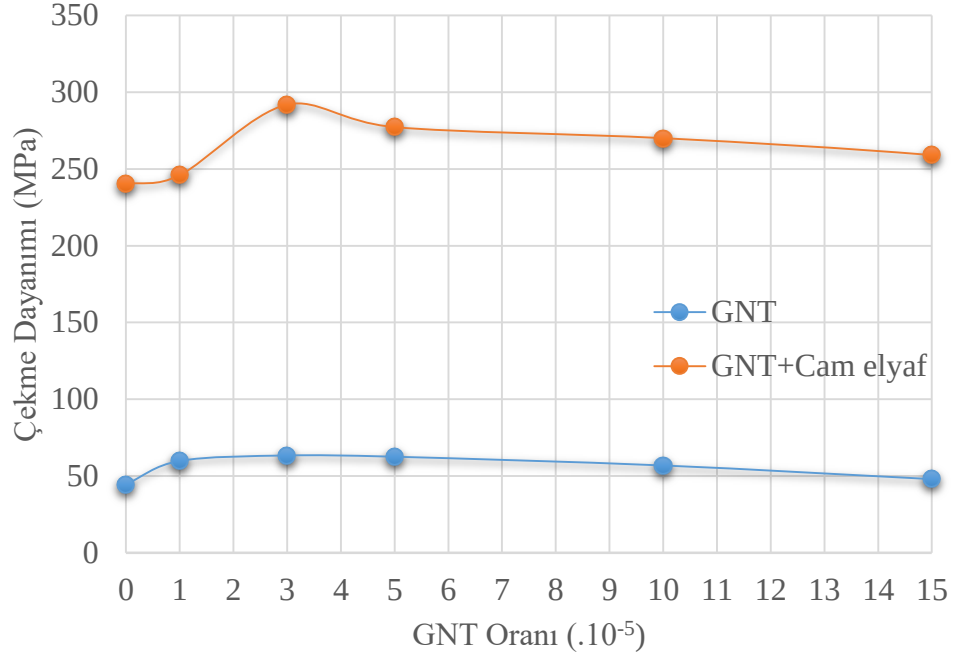
Kompozitler üzerinde gerçekleştirilen çekme dayanımı sonuçları incelendiğinde; çekme dayanımı değerleri üzerinde cam elyaf katkısının önemli değişime neden olduğu, GNT takviye miktarına bağlı olarak da kompozitlerin çekme dayanımı değerlerinin değiştiği görülmektedir. GNT takviyeli kompozitlere ait çekme dayanımı değerleri incelendiğinde;

- ✓ En büyük çekme dayanımı sonuçlarının %0,003 GNT takviye oranına sahip kompozitlerde elde edildiği,
- ✓ En küçük çekme dayanımı değerinin ise referans numunede olduğu,
- ✓ Çekme dayanımı değerleri bakımından büyükten küçüğe sırasıyla GNT3, GNT5, GNT1, GNT10, GNT15 ve GNT0 kompozitlerinde olduğu,
- ✓ %0,003 GNT takviye oranına sahip çekme dayanımı değerlerinin %33 değerinde arttığı,

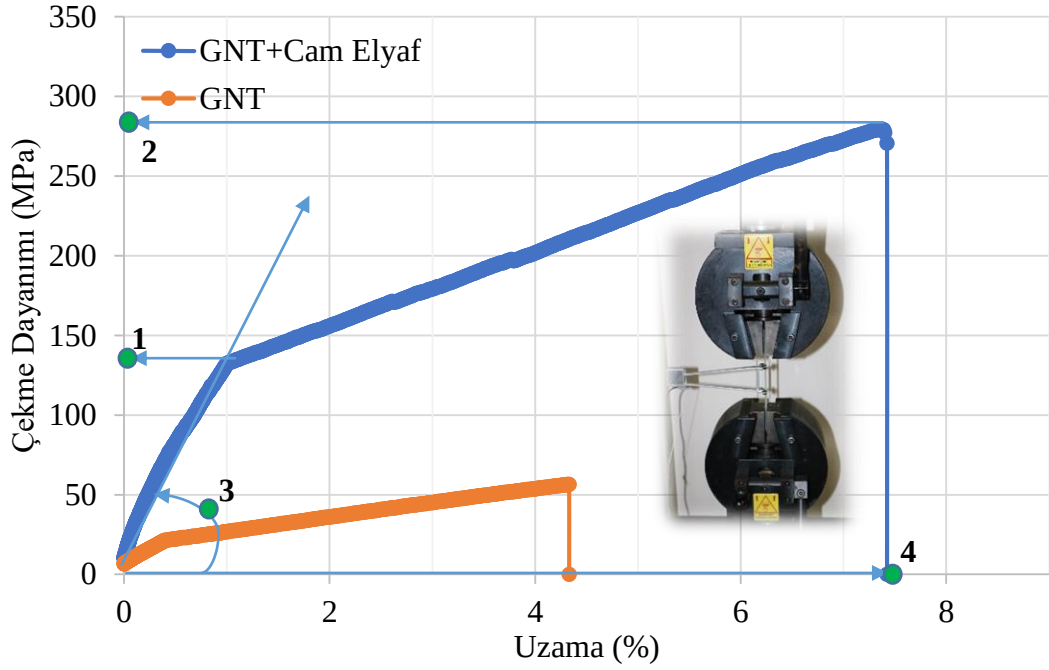
GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlere ait çekme dayanımı sonuçları incelendiğinde;

- ✓ En büyük çekme dayanımı değerlerinin %0,003 GNT takviye oranına sahip kompozitlerde olduğu,
- ✓ En küçük çekme dayanımı değerlerinin ise Referans numunelerde meydana geldiği,
- ✓ Çekme dayanımı değerlerinin büyükten küçüğe sırasıyla GNT3, GNT5, GNT10, GNT15, GNT1 ve GNT0 kompozitlerinde olduğu,
- ✓ %0,003 GNT takviye oranına sahip çekme dayanımı değerlerinin yaklaşık %22 oranında arttığı görülmektedir.

Küçükyıldırım, B. ve arkadaşları; endüstriyel sınıf MWCNT ve cam lifiyle güçlendirilmiş polyester hibrit nanokompozitlerin mekanik davranışını araştırdıkları çalışmada polyester matrisin çekme dayanımına göre GF/Polyester kompozitin çekme dayanımı %300, MWCNT takviyeli kompozitin ise %370 oranında arttığı görülmüştür [210]. Çalışmamızda elde edilen en büyük çekme dayanımı değerlerine sahip olan %0,003 oranında GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin polyester reçinenin çekme dayanımına göre 6,48 kat, diğer bir ifadeyle %648 oranında artış elde edilmiştir. Yalnız cam elyaf takviyesi ile çekme dayanımı değerlerinin polyester reçine matrisine göre %533 oranında arttığı, %0,003 oranında GNT kullanımı ile bu oranın %115 oranında daha arttırarak %648 oranına çıkardığı görülmektedir. GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin çekme dayanımı deneyinden elde edilen tipik gerilme-deformasyon grafiği Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.12. Çekme dayanımı ile GNT oranları arasındaki ilişki grafiği.



Şekil 4.13. Çekme deneyine ait tipik gerilme deformasyon grafiği.

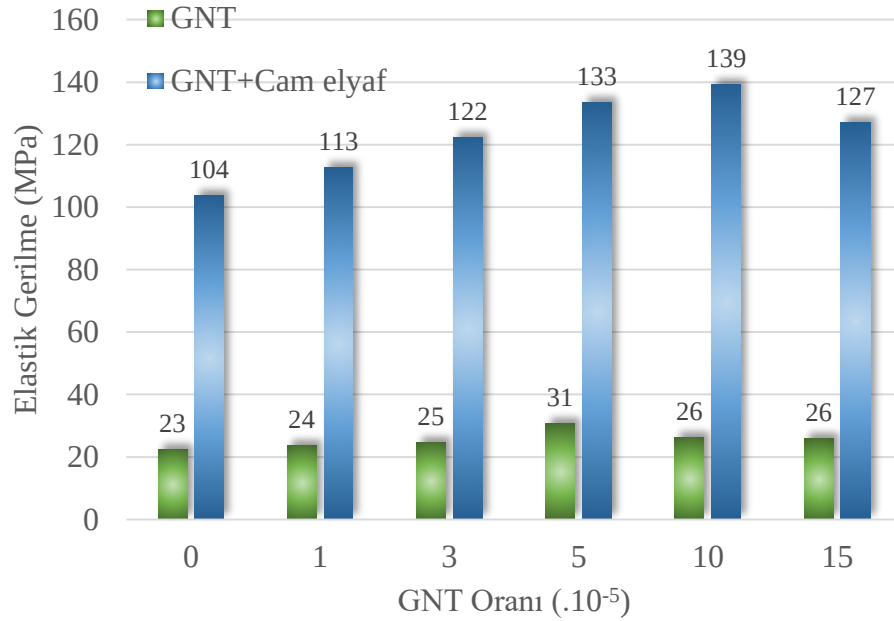
(1:Elastik limit, 2:Çekme dayanımı, 3: Elastisite Modülü, 4: Çekme Uzama Yüzdesi)

Üretilen kompozitler üzerinde gerçekleştirilen çekme deneyi sonucunda elde edilen gerilme deformasyon değerleri (Şekil 4.13) üzerinden çekme dayanımı değerlerinin yanında, elastik limit, elastisite modülü ve çekme uzama yüzdesi değerleri

hesaplanmıştır. GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli LED kürlemeli polyester kompozit örnekleri üzerinde gerçekleştirilen çekme dayanımı deneyi sonuçlarından elde edilen elastik limite karşılık gelen elastik gerilme değerlerine ait açıklayıcı istatistikler Çizelge 4.4'te verilmiştir. Ortalama elastik gerilme değerlerinin GNT oranına bağlı olarak değişimini gösteren bar grafik Şekil 4.14'te görülmektedir.

Çizelge 4.4. Elastik limite karşılık gelen gerilme değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.

Takviye türü	GNT Takviye Oranı ($\cdot 10^{-5}$)	N	Ortalama Elastik Gerilme (MPa)	Std. Sapma	Std. Hata	%95 Güven aralığında ortalamanın		Minimum	Maksimum
						Alt Sınırı	Üst Sınırı		
GNT	0	5	22,5525	4,46136	2,23068	15,4535	29,6515	16,85	27,00
	1	5	23,6300	5,59008	2,79504	14,7349	32,5251	17,66	28,50
	3	5	24,6900	1,46426	0,73213	22,3600	27,0200	23,23	25,98
	5	5	30,8033	1,64871	0,95188	26,7077	34,8989	28,90	31,79
	10	5	26,2800	2,89117	1,44559	21,6795	30,8805	22,31	29,04
	15	5	25,7700	4,22700	2,44046	15,2696	36,2704	21,47	29,92
GNT + Cam Elyaf	0	10	103,6360	19,15926	6,05869	89,9303	117,3417	71,94	120,00
	1	10	112,7230	15,95391	5,04507	101,3103	124,1357	89,84	135,00
	3	10	122,2220	2,89653	1,29537	118,6255	125,8185	120,00	126,97
	5	10	133,4633	15,32366	5,10789	121,6845	145,2421	110,00	160,00
	10	10	139,2044	15,64916	5,21639	127,1754	151,2335	120,00	160,00
	15	10	127,0000	7,88811	2,49444	121,3572	132,6428	120,00	140,00



Şekil 4.14. Ortalama elastik gerilme değerlerine ait bar grafik.

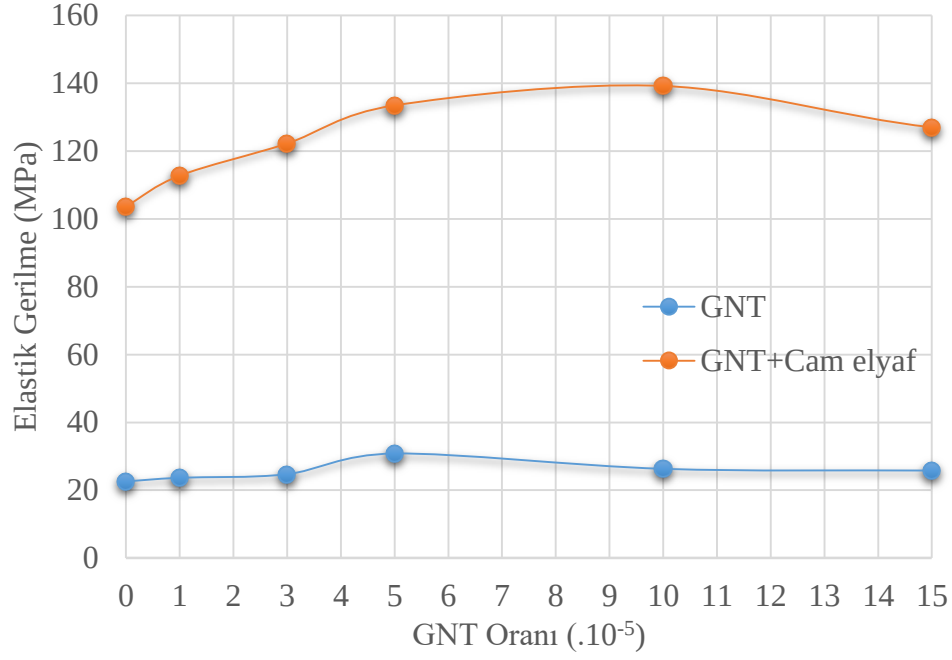
Şekil 4.14'te görülen elastik gerilme değerleri incelendiğinde; cam elyaf takviyeli kompozitlerdeki elastik gerilme değerlerinin GNT takviyeli kompozitlere göre önemli derecede farklılık gösterdiği, GNT takviye oranına bağlı olarak da değiştiği görülmektedir. GNT takviyeli kompozitlere ait elastik değerleri incelendiğinde;

- ✓ En büyük elastik gerilme değerinin 31 MPa ile %0,005 oranında GNT takviyeli kompozitlerde elde edildiği,
- ✓ En küçük elastik gerilme değerinin ise 23 MPa ile referans kompozitte elde edildiği,
- ✓ %0,005 oranında GNT takviyeli kompozitin referans numuneye göre %35 oranında artış gözlemlendiği,

GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin elastik gerilme değerleri incelendiğinde ise;

- ✓ En büyük elastik gerilme değerinin 139 MPa ile %0,01 oranında GNT takviyeli kompozit numunelerde olduğu,
- ✓ En küçük elastik gerilme değerinin ise 104 MPa ile referans kompozitte elde edildiği,
- ✓ Tüm GNT oranlarında elde edilen elastik gerilme değerlerinin referans numunelerden daha yüksek olduğu,
- ✓ %0,01 oranında GNT takviye edilen kompozitlerdeki elastik gerilme değeri referans numuneye göre %34 oranında artış gösterdiği,
- ✓ Cam elyaf kullanımı ile en büyük elastik gerilme değerinin görüldüğü %0,01 GNT oranındaki kompozitlerde, yalnızca GNT takviyeli kompozite göre 5,3 kat (%530) artış meydana geldiği görülmüştür.

Üretilen kompozitlerde GNT takviye oranı ile elastik gerilme değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 4.15'te görülmektedir. GNT kullanım oranı arttıkça elastik gerilme değerlerinin arttığı, optimum GNT oranına ulaştıktan sonra azalma eğiliminde olduğu, GNT takviyesinin GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerde elastik gerilme değerlerini sırasıyla % 35 ve %34 oranında arttırdığı, cam elyaf takviyesinin elastik limit değerlerindeki artışta GNT'ye göre çok daha etkili olduğu görülmektedir. Küçük yıldıırım, B. ve arkadaşlarının [210]; polyester matrisli MWCNT ve cam lifi takviyeli kompozitlerle gerçekleştirdiği çalışmaya benzer sonuçlar elde edilmiştir.

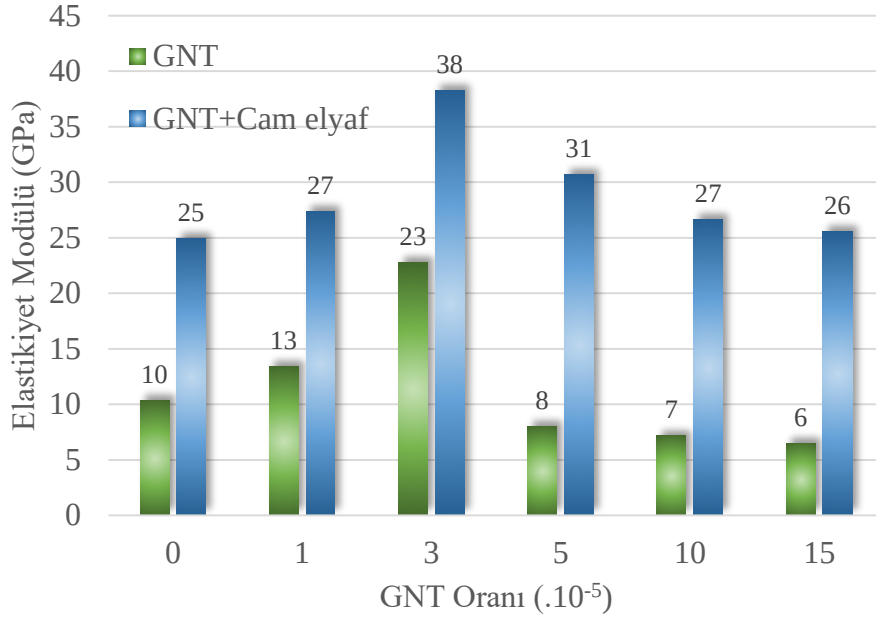


Şekil 4.15. GNT oranı ile elastik gerilme değerlerine ait ilişki grafiği.

Çekme deneyinde kullanılan ekstansiyometreden elde edilen deformasyon ve gerilme değerleri ile hesaplanan elastikiyet modülü değerlerine ait açıklayıcı istatistikler Çizelge 4.5'te verilmiştir. Ortalama elastikiyet modülü değerlerine ait bar grafik Şekil 4.16'da görülmektedir.

Çizelge 4.5. Elastikiyet modülü değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.

Takviye türü	GNT Takviye Oranı ($\cdot 10^{-5}$)	N	Ortalama Elastikiyet Modülü (GPa)	Std. Sapma	Std. Hata	%95 Güven aralığında ortalamasının		Minimum	Maksimum
						Alt Sınırı	Üst Sınırı		
GNT	0	5	10,3233	2,73701	1,58021	3,5242	17,1224	8,42	13,46
	1	5	13,4267	2,07039	1,19534	8,2835	18,5698	11,38	15,52
	3	5	22,7500	2,26430	1,13215	19,1470	26,3530	20,46	25,70
	5	5	7,9980	1,67636	0,74969	5,9165	10,0795	6,23	10,54
	10	5	7,1375	1,18379	0,59189	5,2538	9,0212	5,68	8,49
	15	5	6,4967	0,37740	0,21789	5,5591	7,4342	6,24	6,93
GNT + Cam Elyaf	0	10	24,9100	1,07362	0,53681	23,2016	26,6184	23,52	26,14
	1	10	27,3900	0,88255	0,39469	26,2942	28,4858	26,20	28,67
	3	10	38,2675	2,31821	1,15910	34,5787	41,9563	35,60	41,13
	5	10	30,7260	2,05893	0,92078	28,1695	33,2825	27,42	32,22
	10	10	26,6450	3,14626	1,57313	21,6386	31,6514	22,68	30,29
	15	10	25,5600	1,59702	0,79851	23,0188	28,1012	23,91	27,38



Şekil 4.16. Ortalama elastikiyet modülü değerlerine ait bar grafiği.

GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerdeki elastikiyet modülü değerlerinin GNT takviye oranına bağlı olarak değiştiği, cam elyaf takviyesinin GNT takviyesine göre elastikiyet modülü değerlerinin artışında daha belirleyici olduğu, yalnızca GNT takviyeli kompozitlerde optimum GNT takviyesinden sonraki oranlarda elastikiyet modülü değerlerinin referans kompozitten daha düşük değerler aldığı görülmektedir. GNT takviyeli kompozitlerin ortalama elastikiyet modülü değerleri incelendiğinde;

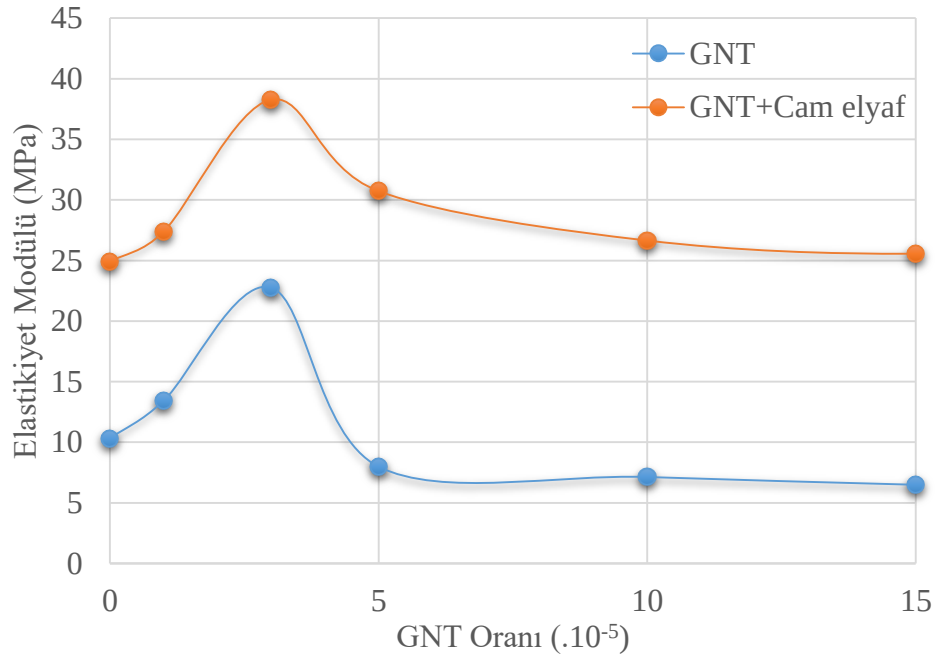
- ✓ En büyük elastikiyet modülü değerinin 23 GPa ile %0,003 GNT oranına sahip kompozitlerde elde edildiği,
- ✓ En küçük elastikiyet modülünün ise 6 GPa ile %0,015 GNT oranına sahip kompozitlere ait olduğu,
- ✓ %0,003 GNT oranına sahip kompozitlerin elastikiyet modülü değerlerinin referans numuneye göre %230 oranında arttığı,
- ✓ %0,015 GNT oranına sahip kompozitlerin elastikiyet modülü değerlerinin referans numuneye göre %40 oranında azaldığı,

GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin elastikiyet modülü değerleri incelendiğinde;

- ✓ En büyük elastikiyet modülü değerinin 38 GPa ile %0,003 GNT oranına sahip kompozitlerde elde edildiği,
- ✓ En küçük elastikiyet modülünün ise 25 GPa ile referans kompozitlere ait olduğu,

- ✓ %0,003 GNT oranına sahip kompozitlerin elastikiyet modülü değerlerinin referans numuneye göre %52 oranında arttığı,
- ✓ En büyük elastikiyet modülü değeri elde edilen %0,003 GNT oranındaki değerin aynı orandaki GNT takviyeli kompozitin elastikiyet modülü değerine göre %65 oranında daha büyük elastikiyet modülü değerine sahip olduğu görülmüştür.

GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerde elastikiyet modülü değerlerinin GNT oranına göre değişimini gösteren grafik Şekil 4.17’de görülmektedir. Makki, M. Ve arkadaşları [211]; MWCNT / doymamış polyester kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerini araştırdıkları çalışmalarında, polyester reçineye ağırlıkça %0,3 oranındaki MWCNT eklenmesiyle elastikiyet modülünün %12,7 oranında arttığı tespit edilmiştir. Çalışmamızda ise en büyük elastikiyet modülü değerlerini %0,003 GNT oranında elde edilirken değerlerde %52-%230 oranı aralığında artış elde edilmiştir.

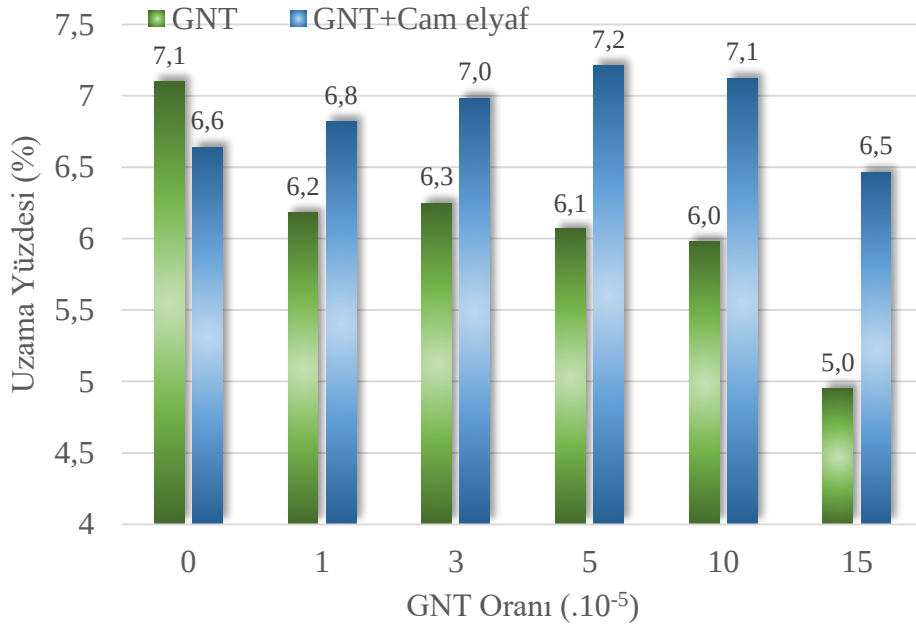


Şekil 4.17. GNT oranı ile elastikiyet modülü değeri arasındaki ilişki grafiği.

GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli LED kürlemeli polyester kompozit örnekleri üzerinde gerçekleştirilen çekme dayanımı deneyinde elde edilen uzaman yüzdesi sonuçlarına ait açıklayıcı istatistikler Çizelge 4.6’da verilmiştir. Ortalama uzama yüzdesi değerlerinin GNT oranına bağlı olarak değişimini gösteren bar grafik Şekil 4.18’de görülmektedir.

Çizelge 4.6. Uzama yüzdesi değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.

Takviye türü	GNT Takviye Oranı ($\cdot 10^{-5}$)	N	Ortalama Uzama Yüzdesi (%)	Std. Sapma	Std. Hata	%95 Güven aralığında ortalamanın		Minimum	Maksimum
						Alt Sınırı	Üst Sınırı		
GNT	0	5	7,100	0,3606	0,2082	6,204	7,996	6,7	7,4
	1	5	6,180	0,4658	0,2083	5,602	6,758	5,7	6,8
	3	5	6,250	0,3317	0,1658	5,722	6,778	5,8	6,5
	5	5	6,067	0,3215	0,1856	5,268	6,865	5,7	6,3
	10	5	5,980	0,5404	0,2417	5,309	6,651	5,2	6,6
	15	5	4,950	0,0707	0,0500	4,315	5,585	4,9	5,0
GNT + Cam Elyaf	0	10	6,643	0,7502	0,2836	5,949	7,337	5,5	7,5
	1	10	6,820	0,6907	0,3089	5,962	7,678	5,9	7,6
	3	10	6,986	0,6543	0,2473	6,381	7,591	6,2	7,7
	5	10	7,213	0,7434	0,2628	6,591	7,834	6,2	8,3
	10	10	7,125	0,4621	0,1634	6,739	7,511	6,5	7,7
	15	10	6,467	0,8548	0,3490	5,570	7,364	5,5	7,6



Şekil 4.18. Ortalama uzama yüzdesi değerlerine ait bar grafik.

Ortalama uzama yüzdesi değerleri incelendiğinde; GNT takviye oranı ve cam elyaf takviye durumuna göre uzama yüzdelерinde değişimlerin olduğu, yalnızca GNT takviyeli kompozitlerde GNT takviye oranı arttıkça uzama yüzdelерinin azaldığı, GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerde ise GNT takviye oranına bağlı olarak uzama yüzdelерinde artışların meydana geldiği görülmektedir. GNT takvileli kompozitlerin uzama yüzdesi

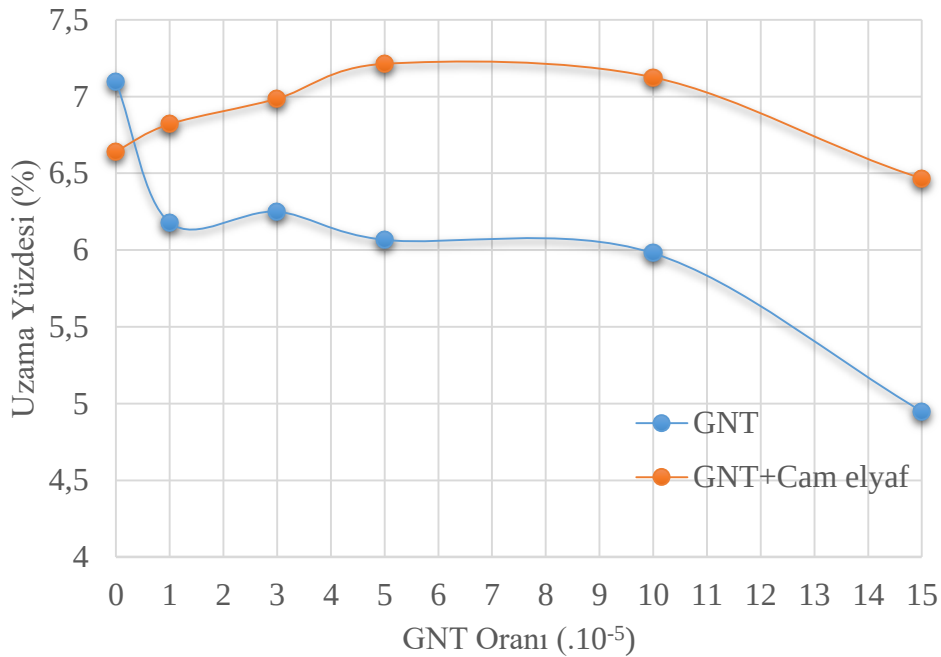
değerleri değerlendirildiğinde;

- ✓ En büyük uzama yüzdesinin %7,1 ile referans numuneye ait olduğu,
- ✓ En küçük uzama yüzdesinin ise %5 ile %0,015 GNT takviye oranına sahip kompozitlerde elde edildiği,
- ✓ Referans numuneye göre %0,015 GNT oranındaki kompozitlerin uzama yüzdesi değerlerinin %30 oranında azaldığı,

GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin uzama yüzdesi değerleri incelendiğinde;

- ✓ En büyük uzama yüzdesinin %7,2 ile %0,005 GNT oranına sahip kompozitlerde olduğu,
- ✓ En küçük değerlerin ise %6,6 ile %0,015 GNT oranına sahip kompozitlerde elde edildiği,
- ✓ %0,005 GNT oranına sahip kompozitlerin uzama yüzdesi değerlerinin referans numuneye göre %9 oranında artış meydana geldiği görülmüştür.

Uzama yüzdesi değerlerinin ile GNT oranı arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 4.19'da görülmektedir.



Şekil 4.19. Uzama yüzdesi ile GNT oranları arasındaki ilişki grafiği.

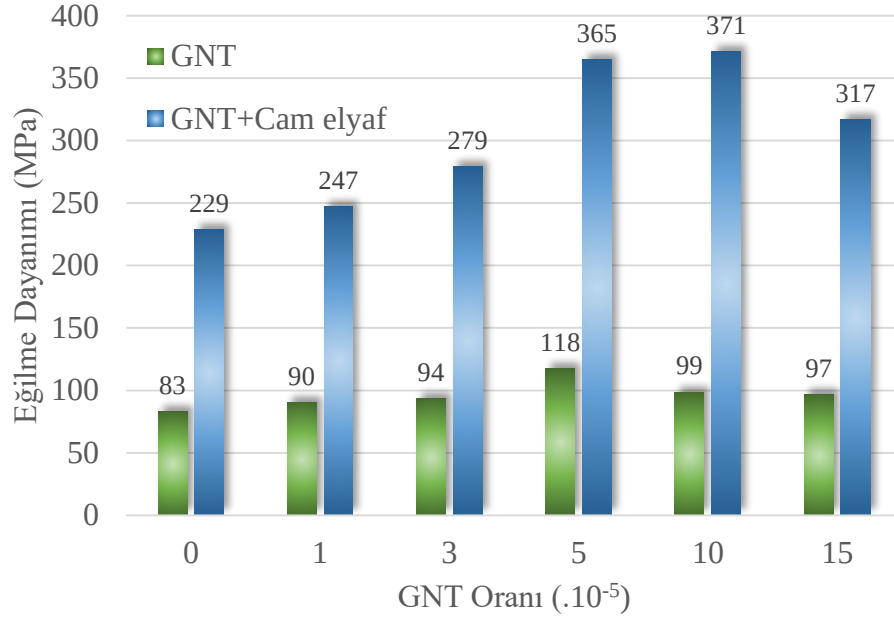
Şekil 4.19 incelendiğinde GNT takviyeli kompozitlerde GNT oranı arttıkça kompozitlerin daha gevrek hale gelerek uzama yüzdesi değerlerinin azaldığı, GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerde ise cam elyafın uzama yüzdesi değerleri üzerinde daha etkili olduğu, ancak GNT takviyesi ile beraber %9'a varan oranlarda uzama yüzdelерinde artışların elde edildiği görülmektedir.

4.5. EĞİLME DAYANIMI

Hazırlanan GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli LED kürlemeli polyester kompozitler üzerinde gerçekleştirilen eğilme dayanımı deney sonuçlarına ait açıklayıcı istatistikler Çizelge 4.7'de verilmiştir. Ortalama eğilme dayanımı değerlerinin GNT oranına bağlı olarak değişimini gösteren bar grafik Şekil 4.20'de görülmektedir.

Çizelge 4.7. Eğilme dayanımı değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.

Takviye türü	GNT Takviye Oranı ($\cdot 10^{-5}$)	N	Ortalama Eğilme Dayanımı (MPa)	Std. Sapma	Std. Hata	%95 Güven aralığında ortalamanın		Minimum	Maksimum
						Alt Sınırı	Üst Sınırı		
GNT	0	5	82,9465	3,65004	1,82502	77,1385	88,7545	78,76	86,46
	1	5	90,4230	6,66826	3,84992	73,8581	106,9879	85,37	97,98
	3	5	93,6153	8,67373	3,54104	84,5128	102,7178	84,82	107,37
	5	5	117,6363	7,20409	4,15928	99,7404	135,5323	110,02	124,34
	10	5	98,6710	10,05475	5,02738	82,6716	114,6704	86,55	107,79
	15	5	96,8740	2,31507	1,63700	76,0739	117,6741	95,24	98,51
GNT + Cam Elyaf	0	10	228,8017	14,99986	6,12367	213,0603	244,5431	208,09	250,58
	1	10	246,9525	10,74926	5,37463	229,8480	264,0570	238,06	262,45
	3	10	279,4025	7,72874	3,86437	267,1043	291,7007	272,75	288,12
	5	10	365,0157	17,43764	6,59081	348,8886	381,1428	343,25	387,12
	10	10	371,2057	25,99284	9,82437	347,1663	395,2451	330,73	403,31
	15	10	316,8700	19,48829	7,95606	296,4183	337,3217	285,01	332,89



Şekil 4.20. Ortalama eğilme dayanımı değerlerine ait bar grafik.

GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin eğilme dayanımı değerlerinin GNT oranına ve cam elyaf takviyesi kullanılma durumuna bağlı olarak önemli derecede değiştiği görülmektedir. GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin eğilme dayanımı değerlerinin GNT takviyeli kompozitlere kıyasla daha büyük olduğu tespit edilmektedir. GNT takviyeli kompozitlerin eğilme dayanımı sonuçları incelendiğinde;

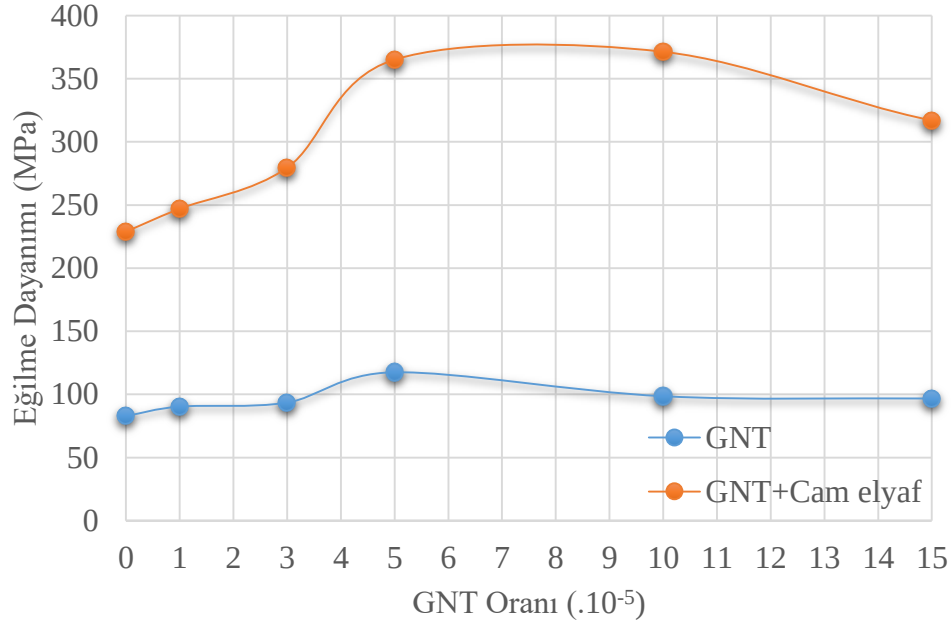
- ✓ En büyük eğilme dayanımı değerlerinin 118 MPa ile %0,005 GNT oranına sahip kompozitlerde olduğu,
- ✓ En küçük eğilme dayanımının ise 83 MPa ile referans kompozite ait olduğu,
- ✓ Tüm GNT takviye oranlarında eğilme dayanımı değerlerinin referans kompozitten daha büyük olduğu,
- ✓ %0,005 GNT oranına sahip kompozitin referans numuneye göre %42 oranında daha büyük olduğu,

GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin eğilme dayanımlarına ise;

- ✓ En büyük eğilme dayanımı değerinin 371 MPa ile %0,010 GNT oranına sahip kompozitlerde elde edildiği,
- ✓ En küçük eğilme dayanımının ise 229 MPa ile referans kompozite ait olduğu,
- ✓ %0,010 GNT oranına sahip kompozitin eğilme dayanımının referans kompozite göre %62 oranında daha büyük olduğu,

- ✓ %0,010 GNT oranına sahip GNT+Cam elyafı kompozitlerin eğilme dayanımının, %0,005 GNT oranına sahip GNT takviyeli kompozite göre %312 oranında daha büyük olduğu görülmektedir.

Eğilme dayanımı değerleri ile GNT oranı arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 4.21’de görülmektedir.



Şekil 4.21. Eğilme dayanımı ile GNT oranı arasındaki ilişki grafiği.

Şekil 4.21 incelendiğinde; GNT takviye oranlarının artışı ile optimum bir GNT oranına kadar eğilme dayanımı değerlerinin arttığı, optimum GNT oranından sonra eğilme dayanımı değerlerinin azaldığı anak referans kompozitlerden daha yüksek değerlere sahip olduğu anlaşılmaktadır. Her iki takviye türüne sahip olan kompozitlerin GNT takviyesine bağlı olarak eğilme dayanımlarındaki artış oranlarının %42-%62 arasında değiştiği, ancak cam elyaf takviye edildiğinde eğilme dayanımı değerlerindeki artışın %275-%374 oranları arasında olduğu, eğilme dayanımı değerleri üzerinde cam elyaf takviyesinin GNT takviyesine göre daha baskın olduğu görülmektedir.

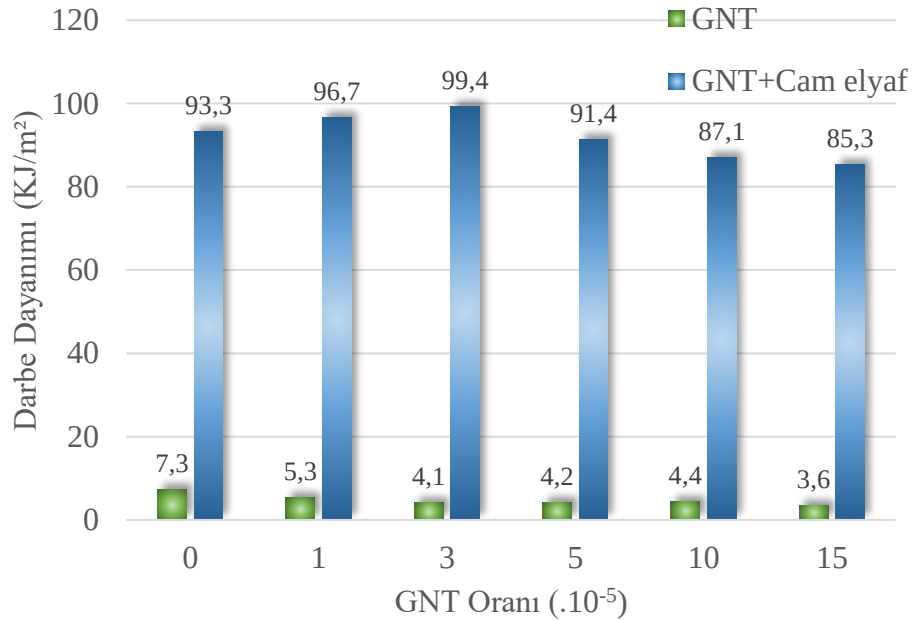
4.6. DARBE DAYANIMI

Darbe dayanımı deneyleri GNT takviyeli kompozitlerde 1 J, GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerde ise 7,5 J darbe enerjisine sahip pandüller kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cam elyaf takviyesinin darbe dayanımı değerlerinde neden olduğu artıştan dolayı daha

yüksek enerjili pandül kullanılmıştır. GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlere ait darbe dayanımı deneyi sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Ortalama darbe dayanımı deney sonuçlarını gösteren bar grafik ise Şekil 4.22’de görülmektedir.

Çizelge 4.8. Darbe dayanımı değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.

Takviye türü	GNT Takviye Oranı ($\cdot 10^{-5}$)	N	Ortalama Darbe Dayanımı (KJ/m^2)	Std. Sapma	Std. Hata	%95 Güven aralığında ortalamanın		Minimum	Maksimum
						Alt sınırı	Üst Sınırı		
GNT	0	5	7,2740	1,18484	0,83781	3,3714	17,9193	6,44	8,11
	1	5	5,2799	0,87171	0,32948	4,4737	6,0861	4,02	6,70
	3	5	4,1106	0,57716	0,23563	3,5049	4,7163	3,45	4,95
	5	5	4,2266	0,30513	0,15256	3,7410	4,7121	3,96	4,62
	10	5	4,4212	0,33361	0,19261	3,5925	5,2500	4,04	4,67
	15	5	3,5751	0,37574	0,21694	2,6417	4,5085	3,21	3,96
GNT + Cam Elyaf	0	10	93,3003	6,54154	2,92547	85,1779	101,4227	84,38	101,12
	1	10	96,7181	4,63102	2,07105	90,9680	102,4683	90,73	102,89
	3	10	99,3641	7,71761	3,45142	89,7815	108,9468	89,11	108,27
	5	10	91,3679	6,02349	3,01174	81,7832	100,9526	83,86	98,27
	10	10	87,0833	7,56017	3,08643	79,1494	95,0172	79,16	94,52
	15	10	85,2573	7,51409	3,36040	75,9273	94,5872	77,18	95,94



Şekil 4.22. Ortalama darbe dayanımı değerlerine ait bar grafik.

Ortalama darbe dayanımı deney sonuçları değerlendirildiğinde; yalnızca GNT takviyeli

kompozitlerde darbe dayanımı değerlerinin GNT takviye oranına bağılı olarak azaldığı, GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerde GNT takviyesinin darbe dayanımı değerlerinin % 0,001 ve 0,003 GNT oranlarındaki kompozitlerde bir miktar artışına neden olduğu, asıl etkiye cam elyaf takviyesinin sahip olduğu görülmektedir. GNT takviyeli kompozitlere ait darbe dayanımı değerleri incelendiğinde;

- ✓ En büyük darbe dayanımının 7,3 KJ/m² ile referans kompozite ait olduğu,
- ✓ En küçük değer ise 3,6 KJ/m² ile %0,015 GNT oranına sahip kompozitte elde edildiği,
- ✓ % 0,015 GNT takviyeli numunenin referans numuneye göre %51 oranında darbe dayanımı değerlerinin azaldığı,
- ✓ GNT oranı arttıkça darbe dayanımı değerlerinde de azalmaların meydana geldiği görülmektedir.

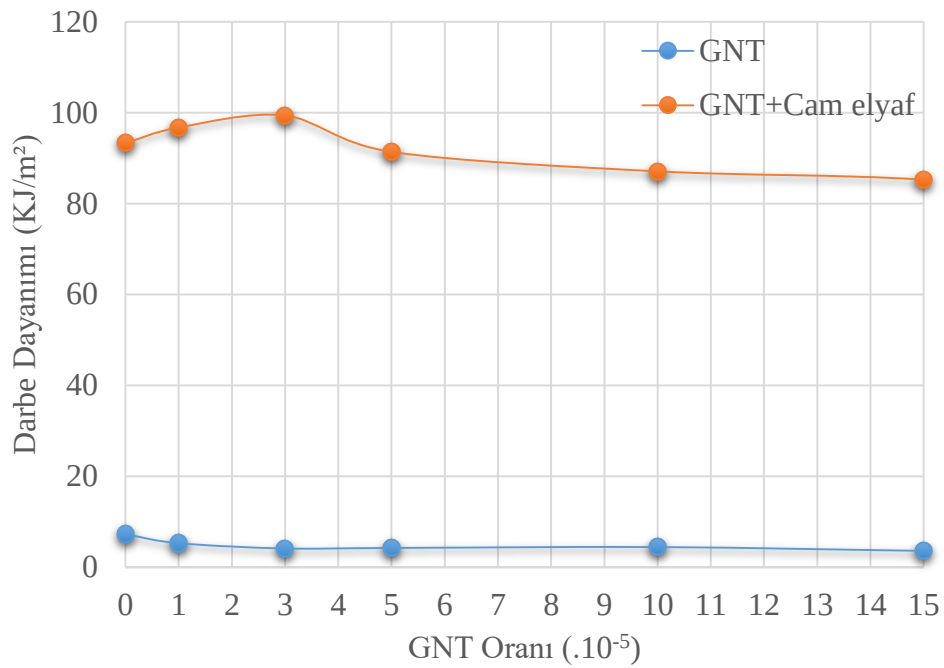
Bu azalmanın GNT miktarındaki artışa paralel olarak üretilen kompozitlerin daha gevrek ve kırılgan bir yapıya kavuşmasının neden olduğu değerlendirilmektedir. Çekme dayanımı ve uzama yüzdesi değerlerindeki azalma bu durumu desteklemektedir.

GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin darbe dayanımı değerleri incelendiğinde;

- ✓ En büyük darbe dayanımının 99,4 KJ/m² ile %0,003 GNT oranına sahip kompozitlerde elde edildiği,
- ✓ En küçük darbe dayanımının ise 85,3 KJ/m² ile %0,015 GNT oranına sahip kompozitlerde olduğu,
- ✓ %0,003 GNT oranına sahip kompozitlerin darbe dayanımı değerlerinin referans kompozite göre %7 oranında arttığı,
- ✓ %0,015 GNT oranına sahip kompozitlerin darbe dayanımı değerlerinin ise referans kompozite göre %9 oranında azaldığı,
- ✓ Kompozitlere cam elyafın takviyesi eklenmesi ile darbe dayanımı değerlerinin 12-24 kat arasında arttığı görülmektedir.

Darbe dayanımı değerleri ile GNT oranı arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 4.23'te görülmektedir. Yalnızca GNT takviyeli kompozitlerde GNT oranı ile ters orantılı bir

şekilde darbe dayanımı değerlerinin azaldığı görülmekle beraber, GNT+Cam elyafli kompozitlerde daha karmaşık bir etkileşim olduğu görülmektedir. %0,001 ve %0,003 gibi en düşük GNT takviye oranlarında sırasıyla %4 ve %7 gibi zayıf bir arttırma etkisi söz konusu ike artan GNT oranları ile ters orantılı olarak darbe dayanımı değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Küçükyıldırım, B. ve arkadaşları [210] MWCNT ve cam lifiyle güçlendirilmiş Polyester kompozitin Charpy ile yapılan darbe testinde %21-%44 oranında artış elde edildiğini ifade etmektedirler. GNT takviyesi ile ürettiğimiz kompozitlerde darbe dayanımı değerlerinde artış sağlanmakla birlikte, bu artış %4-%7 gibi daha düşük oranlarda meydana gelmiştir.



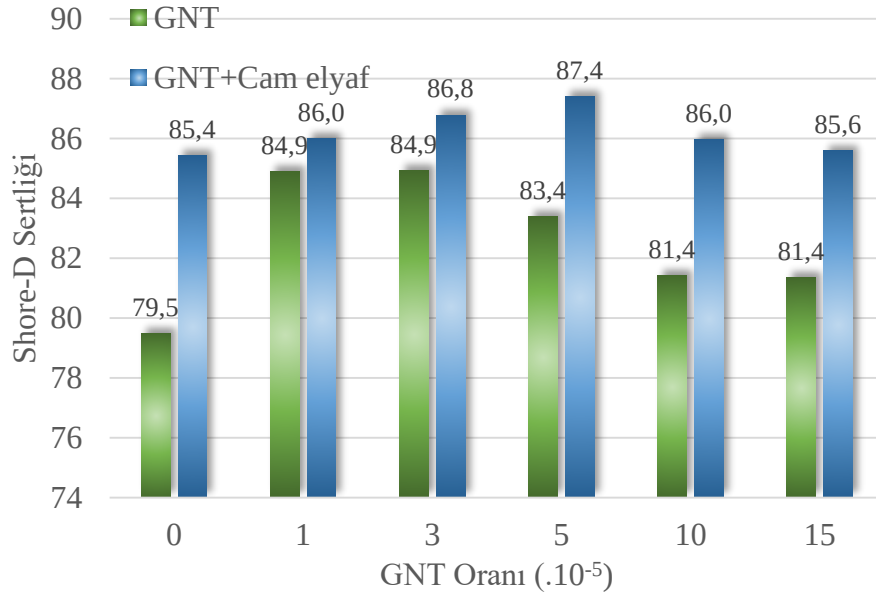
Şekil 4.23. Darbe dayanımı ile GNT oranları arasındaki ilişki grafiği.

4.7. SHORE-D SERTLİĞİ

GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitler üzerinde gerçekleştirilen Shore-D sertlik deneyi sonuçlarına ait açıklayıcı istatistikler Çizelge 4.8’de verilmiştir. Ortalama Shore-D deney sonuçlarını gösteren bar grafik ise Şekil 4.24’te görülmektedir. Ortalama Shore-D sertliği deney sonuçları değerlendirildiğinde GNT takviye oranına bağlı olarak sertlik değerlerinin değiştiği, GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin Shore-D sertlik değerlerinin yalnızca GNT takviyeli kompozitlerden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.9. Shore-D Sertliği değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.

Cam Elyaf Takviyesi	GNT Takviye Oranı ($\cdot 10^{-5}$)	N	Ortalama Shore-D Sertliği	Std. Sapma	Std. Hata	%95 Güven aralığında ortalamanın		Minimum	Maksimum
						Alt sınırı	Üst Sınırı		
GNT	0	5	79,5000	0,57735	0,28868	78,5813	80,4187	79,00	80,00
	1	5	84,9000	0,96214	0,34017	84,0956	85,7044	83,10	86,30
	3	5	84,9250	0,73630	0,26032	84,3094	85,5406	83,70	85,90
	5	5	83,4000	0,54772	0,27386	82,5285	84,2715	82,60	83,80
	10	5	81,4250	0,56789	0,28395	80,5214	82,3286	81,00	82,20
	15	5	81,3500	0,70000	0,35000	80,2361	82,4639	81,00	82,40
GNT + Cam Elyaf	0	10	85,4333	1,39284	0,46428	84,3627	86,5040	83,10	87,10
	1	10	86,0143	1,58264	0,59818	84,5506	87,4780	84,30	88,10
	3	10	86,7857	0,52735	0,19932	86,2980	87,2734	86,10	87,50
	5	10	87,4111	2,03743	0,67914	85,8450	88,9772	84,30	90,30
	10	10	85,9700	0,98663	0,31200	85,2642	86,6758	84,50	87,50
	15	10	85,5889	0,85942	0,28647	84,9283	86,2495	83,70	86,50



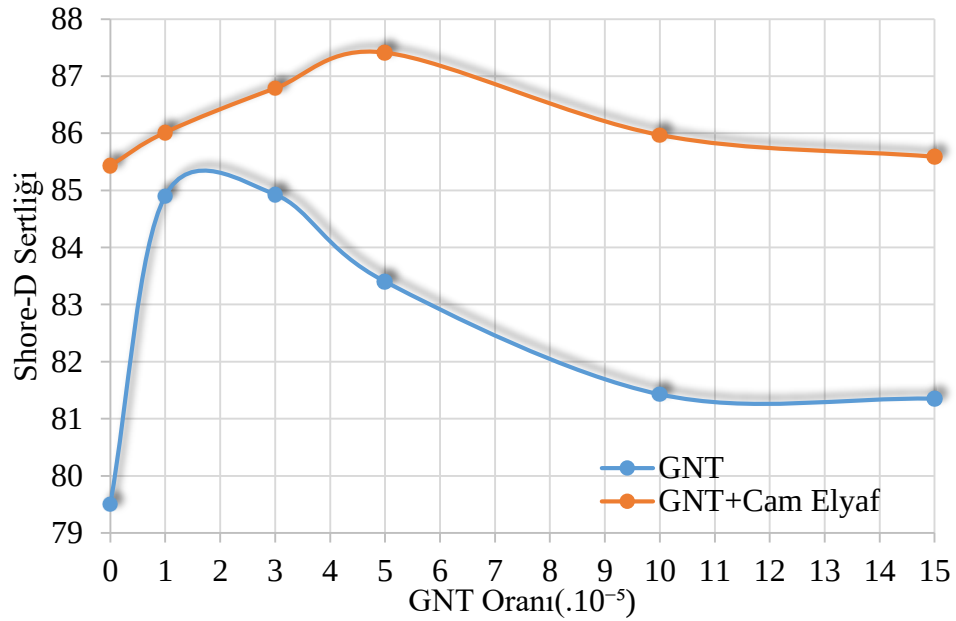
Şekil 4.24. Ortalama Shore-D sertliği sonuçlarına ait bar grafiği.

GNT takviyeli kompozitlere ait sertlik değerleri incelendiğinde;

- ✓ En büyük sertlik değerinin %0,003 GNT takviyeli kompozitlerde elde edildiği,
- ✓ En küçük sertlik değerinin ise referans kompozitte olduğu,
- ✓ %0,03 GNT takviyeli kompozitin sertlik değerinin referans numuneye göre %7 oranında arttığı,

- ✓ GNT takviyesi ile sertlik değerlerinin %2-7 aralığında değişim gösterdiği,
- GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin sertlik değerleri incelendiğinde;
- ✓ En büyük sertlik değerinin 87,4 ile %0,005 GNT takviye oranına sahip kompozitlerde elde edildiği,
 - ✓ En küçük sertlik değerinin ise 85,4 ile referans numuneye ait olduğu,
 - ✓ %0,005 GNT takviyeli kompozitlerin sertlik değerlerinin referans numuneye göre %2,4 oranında artış gösterdiği,
 - ✓ Cam elyaf takviyeli kompozitlerde GNT takviye oranının sertlik değeri üzerindeki etkisinin sınırlı olduğu,
 - ✓ Cam elyaf takviyesinin tüm GNT oranlarında %1-7 arasında sertlik değerlerini arttırdığı görülmektedir.

GNT takviye oranı ile Shore-D sertliği değerleri arasındaki ilişki grafiği Şekil 4.25'te görülmektedir.



Şekil 4.25. kompozitlere ait ortalama Shore-D sertlik değerleri.

Şekil 4.25 incelendiğinde Shore-D sertlik değerlerinin GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerde optimum GNT değerine kadar arttığı daha yüksek GNT oranlarında ise sertlik değerlerinin azaldığı, ancak tüm kompozit türlerinde referans numuneden daha büyük sertlik değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Diğer taraftan GNT ve cam elyaf

takviyelerine rağmen sertlik değerlerinin %2-7 arasında sınırlı bir artışa neden olduğu, sertlik değerleri üzerinde önemli bir değişime neden olmadığı söylenebilir.

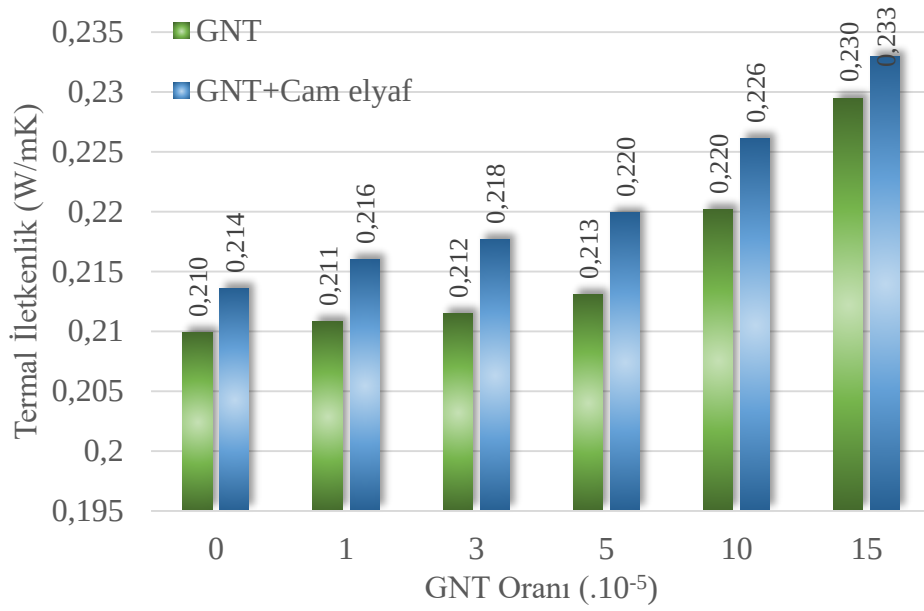
Kin-Tak Lau ve arkadaşlarının(2003) MWCNT/epoksi kompozitlerin eğilme ve mikro sertlik özelliklerini incelediği çalışmada, reçine ağırlığının %2 si oranında MWCNT eklenmesi ile Vicers mikro sertlik değerlerinin %20 oranında arttığını tespit etmişlerdir[222]. Çalışmamızda kullanılan GNT nin kullanım oranlarının en fazla onbinde 1,5 oranında olması GNT'nin sertlik değerlerindeki artışa olan katkısını maksimum %7 ile sınırlı kalmasına neden olduğu düşünülmektedir.

4.8. TERMAL İLETKENLİK

Cihaz modifiye edilmiş geçici düzlem kaynak prensibine göre çalışan TCi-Termal Conductivity Analyzer cihazında ASTM D7984-16 standardına göre GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli LED kürelemeli polyester kompozit örnekleri üzerinde gerçekleştirilen termal iletkenlik deney sonuçlarına ait açıklayıcı istatistikler Çizelge 4.10'da verilmiştir. Ortalama termal iletkenlik değerlerinin GNT oranına bağlı olarak değişimini gösteren bar grafik Şekil 4.26'da görülmektedir.

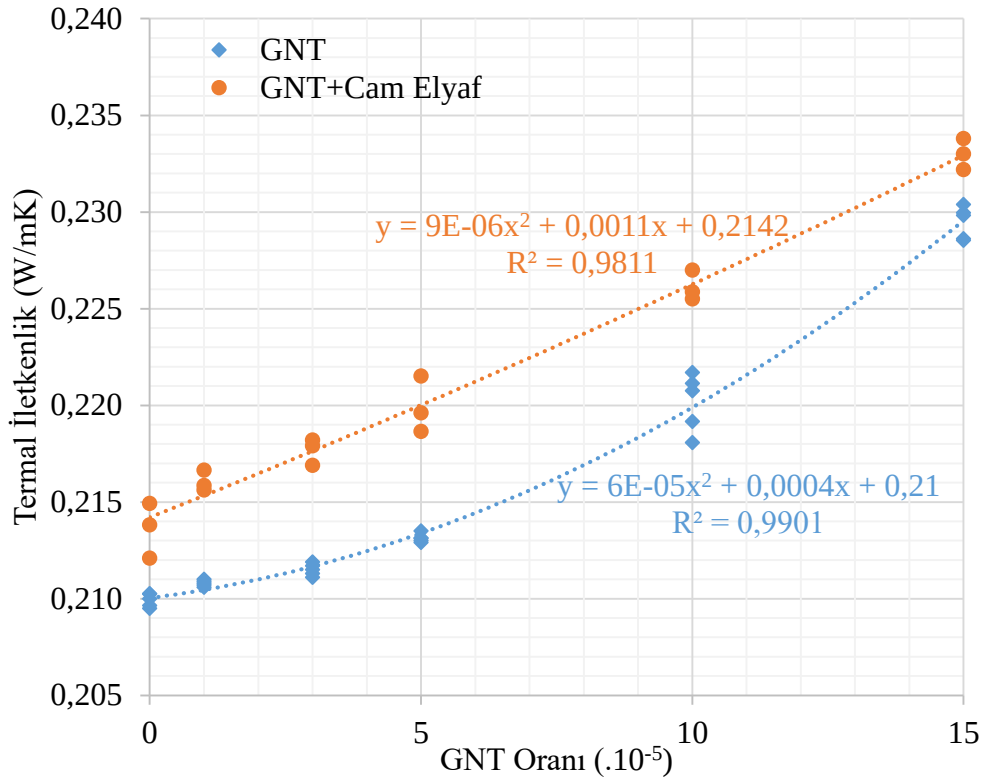
Çizelge 4.10. Termal iletkenlik değerlerine ait açıklayıcı istatistikler.

Cam Elyaf Takviyesi	GNT Takviye Oranı ($\cdot 10^{-5}$)	N	Ortalama Termal İletkenlik (W/mK)	Std. Sapma	Std. Hata	%95 Güven aralığında ortalamanın		Minimum	Maksimum
						Alt Sınırı	Üst Sınırı		
GNT	0	5	0,2099	0,00036	0,00016	0,2095	0,2104	0,21	0,21
	1	5	0,2108	0,00016	0,00007	0,2106	0,2110	0,21	0,21
	3	5	0,2115	0,00032	0,00014	0,2111	0,2119	0,21	0,21
	5	5	0,2131	0,00023	0,00010	0,2128	0,2134	0,21	0,21
	10	5	0,2202	0,00149	0,00066	0,2183	0,2220	0,22	0,22
	15	5	0,2295	0,00086	0,00038	0,2284	0,2305	0,23	0,23
GNT + Cam Elyaf	0	5	0,2136	0,00141	0,00081	0,2101	0,2171	0,21	0,21
	1	5	0,2160	0,00051	0,00030	0,2148	0,2173	0,22	0,22
	3	5	0,2177	0,00068	0,00039	0,2160	0,2194	0,22	0,22
	5	5	0,2199	0,00147	0,00085	0,2162	0,2236	0,22	0,22
	10	5	0,2261	0,00078	0,00045	0,2242	0,2281	0,23	0,23
	15	5	0,2330	0,00080	0,00046	0,2310	0,2350	0,23	0,23



Şekil 4.26. Ortalama termal iletkenlik değerlerine ait bar grafik.

Ortalama termal iletkenlik değerlerinin GNT takviye oranına bağlı olarak arttığı, hem GNT hemde GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerde referans numunelerin en küçük termal iletkenlik değerine sahip olduğu, en büyük termal iletkenlik değerinin ise %0,015 GNT takviye oranında elde edildiği, Cam elyaf takviyesi ile %1-3 arasında termal iletkenlik değerlerinin arttığı, GNT katkı oranı ile %1-9 arasında termal iletkenliklerin arttığı görülmektedir. GNT katkı oranı ile termal iletkenlik değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik Şekil 4.27’de verilmiştir. Üretilen her iki kompozit türünde GNT oranı ile termal iletkenlik değerleri arasında pozitif yönlü güçlü bir ilişkinin olduğu, bu ilişkinin ikinci dereceden $Y=a+bX+cX^2$ model denklemi ile açıklanabilen bir ilişki olduğu görülmektedir.

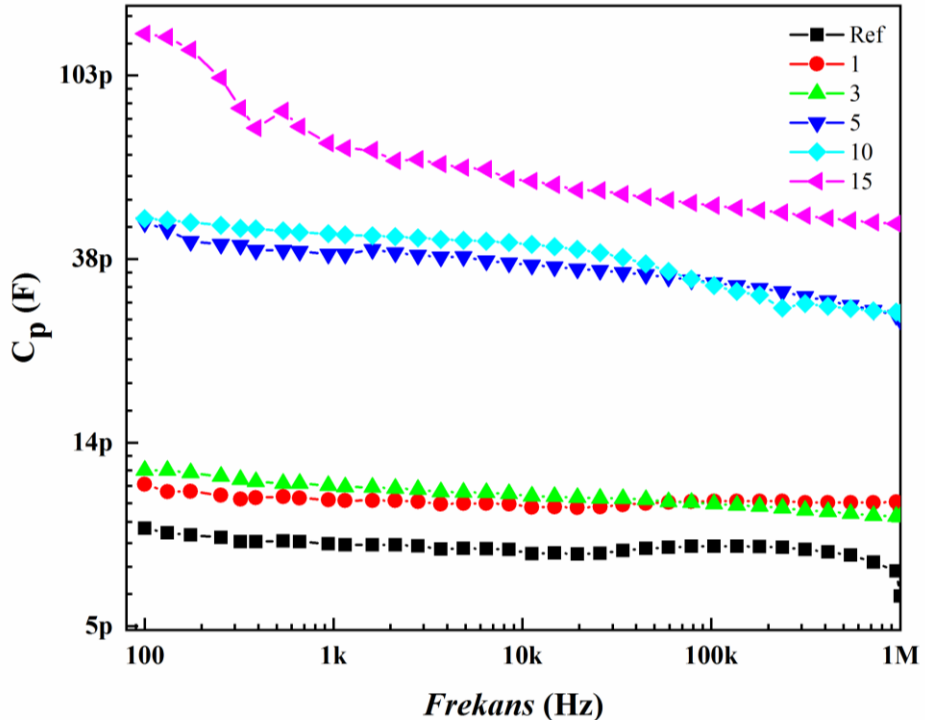


Şekil 4.27. Termal iletkenlik değerleri ile GNT oranı arasındaki ilişki grafiği.

Polimer/CNT kompozitlerinin termal iletkenliğini araştıran birçok araştırmacı CNT oranındaki artış ile orantılı bir şekilde termal iletkenlik değerlerinin arttığını rapor etmektedir. CNT konsantrasyona bağlı olarak elektriksel ve termal özelliklerde önemli değişimlerin meydana geldiği belirtilmektedir [223], [224]. Çalışmamız kapsamında kullandığımız GNT takviyesinin de literatür ile uyumlu bir şekilde GNT oranındaki artışla orantılı olarak termal iletkenlik değerlerinin arttığı tespit edilmiştir.

4.9. ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER

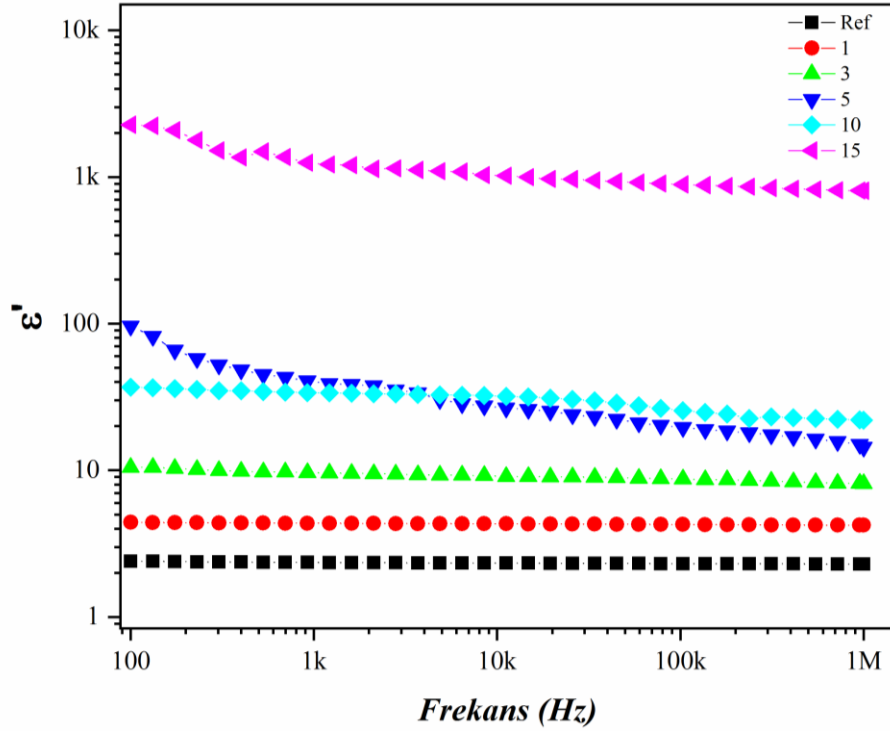
GNT ve GNT+Cam elyaf dokuma ile birlikte üretilen örnekler üzerinde gerçekleştirilen empedans spektroskopisi ölçümleri ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Farklı oranlarda GNT takviyeli kompozit örnekler üzerinde empedans spektroskopisi cihazında yapılan ölçümler sonucunda kompozitlerin; Kapasitansları, reel ve imajiner dielektrik permitivite (ε' ve ε''), reel ve imajiner elektriksel modülüsleri (M' ve M'') ve kayıp tanjant faktörleri (Tanδ) gibi önemli bazı dielektrik parametreleri ölçülmüştür. GNT'li kompozitlerin kapasitans özellikleri Şekil 4.28'de görülmektedir.



Şekil 4.28. GNT'li kompozitlerin kapasitans özellikleri.

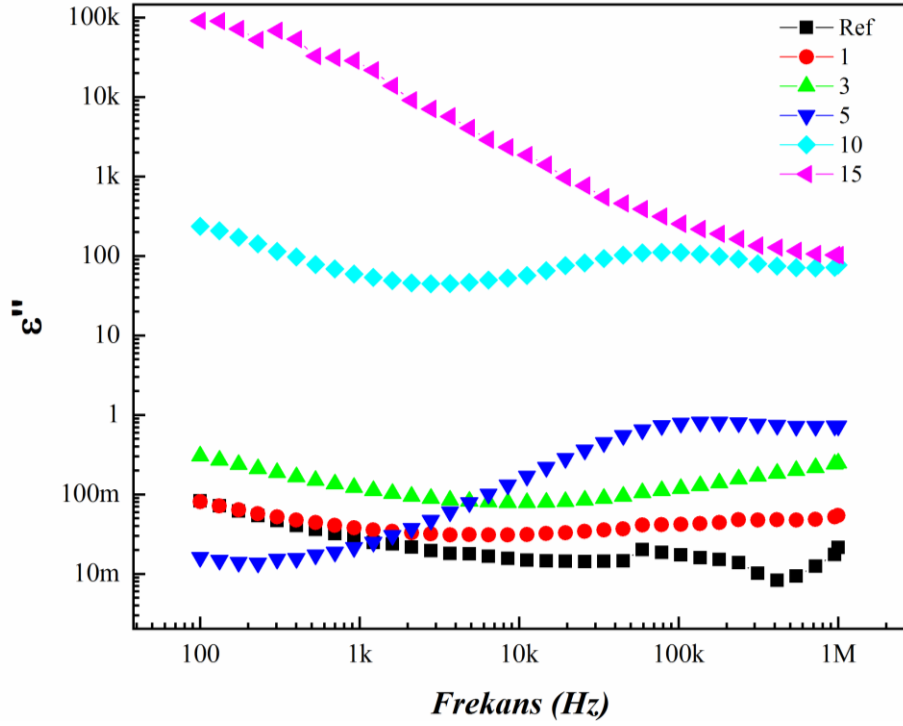
Kapasite değerleri GNT katkı oranına bağlı olarak artmıştır. Kapasitenin artması, kompozit malzeme içerisinde varolan oksijen boşluklarından veya pin-hole boşluklarından kaynaklanan tuzak enerji seviyelerine atfedilebilir. Aynı zamanda polyester malzeme içerisine, içinde serbest elektronu ya da serbest yükü bulunan bir iletken malzeme katıldığında tuzakların veya pin-hole boşluklarının bu katılan malzemelerle pasifize olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bölgeler elektriksel yükler için tuzak enerji seviyesi oluşturmakta ve yükler tuzaklar tarafından hapsedilmektedir.

Bu yüzden katkı oranına bağlı olarak sırasıyla en büyük C_p değeri GNT15 içeren numunede, en düşük C_p değerinin ise Referans numunede olduğu görülmüştür. Buna ek olarak; C_p ölçüm değerlerine ait grafik incelendiğinde C_p değerleri frekansın artmasıyla birlikte azalmaktadır. Frekansın yükselmesiyle birlikte elektriksel yükler A.C. Sinyalini takip etmekte zorlanmaya başlamakta ve bu yükler kapasiteye herhangi bir katkıda bulunamamaktadır. Bu yüzden frekansın artması ölçülen kapasiteyi minimum değerlere götürmektedir. GNT'li kompozitlerde ölçülen reel dielektrik sabiti değerleri Şekil 4.29'da görülmektedir.



Şekil 4.29. GNT'li kompozitlerde ölçülen reel dielektrik sabiti değerleri.

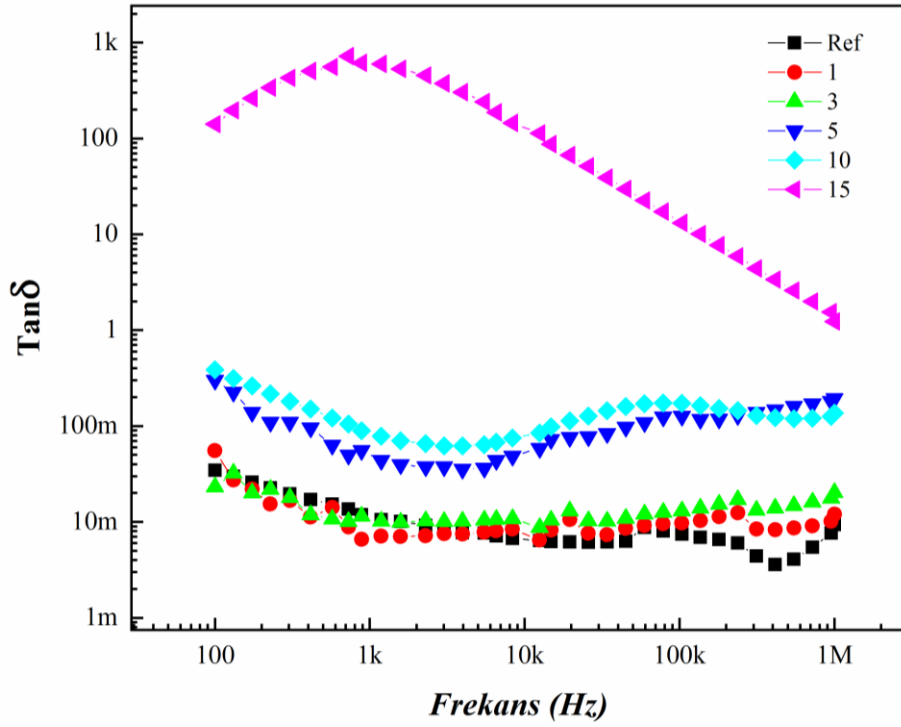
Kapasite değerlerindeki gibi katkılama oranına bağlı olarak dielektrik sabitinde bir artış görülmektedir. Bunun sebebi oksijen boşlukları veya pin-hole olarak tanımlanan yük tuzaklarıdır. Yükler bu tuzaklarda lokalize olmaktadır. Katkılama oranına bağlı olarak hapsolan yük miktarı artmaktadır. Bu da dielektrik değerine ek katkı sağlamakta ve çok yüksek değerler ölçülmektedir. GNT katkı oranı ve frekansının artmasıyla beraber elektriksel yükler polimer kompozit içerisinde öncelikle yük tuzaklarını pasifize etmektedirler. Bunun neticesinde kapasite ve dielektrik sabitinin de artışına sebep olmaktadır. Özellikle düşük frekanslarda GNT takviye oranı arttıkça dielektrik sabiti değerlerinin arttığı görülmektedir. Bununla beraber tüm GNT oranlarında frekans arttıkça dielektrik sabitinin azaldığı görülmektedir. Düşük frekanslarda GNT takviyesiyle orantılı olarak dielektrik sabiti yüksek iken, frekans arttıkça dielektrik sabiti GNT oranına göre azalmıştır. GNT'nin etkisi yüksek frekanslarda görülmektedir. GNT'li kompozitlerde sanal dielektrik sabiti değerleri ise Şekil 4.30'da görülmektedir.



Şekil 4.30. GNT'li kompozitlerde sanal dielektrik sabiti değerleri.

Dielektriğin sanal kısmı dielektrik kayıplarını ifade etmektedir. Kapasitenin iletken malzeme (GNT) katkı oranı arttıkça düşmesi gerekirken artması, enerji kaybı olduğunun bir göstergesidir. Dielektrik kaybın frekansla birlikte düşmesi beklenen bir durumdur. Ayrıca Maxwell-Wagner polarizasyonuna göre reel dielektrik sabitinde AC sinyali takip edemeyen yüklerin de enerji kaybının artmasına neden olabildiği bilinmektedir. Ölçülen numunelerin relaksasyon-polarizasyon mekanizmaları için asıl bilgi kayıp tanjant (kayıp faktörü) değerinden elde edilebilmektedir. Burada kısmen de olsa bu mekanizmalar hakkında ön bilgi edinebiliyoruz.

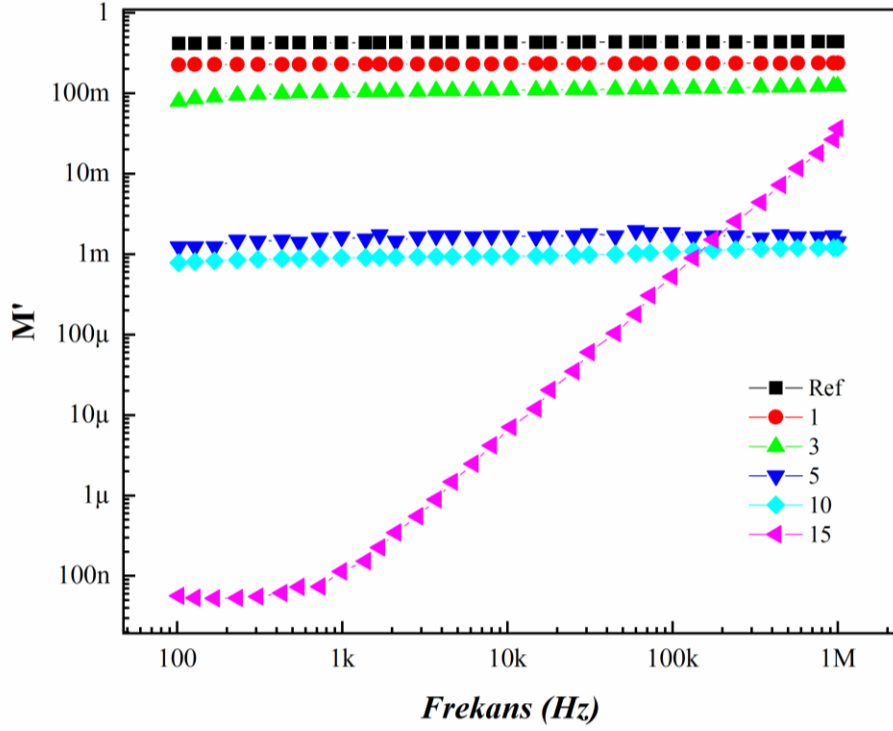
GNT1 ve GNT3'te relaksasyon ve polarizasyon mekanizmalarından kaynaklanan enerji kayıplarının birbirine yakın olduğu görülmektedir. GNT5 ve GNT10 numuneleri karşılaştırıldığında GNT10'da relaksasyon-polarizasyon olduğu, GNT5'te ise polarizasyon ve kalıcı kutuplanma olduğu görülmektedir. GNT15'te ise sadece relaksasyon oluşmuştur. GNT'li kompozitlerde dielektrik kayıp tanjant faktörü değerleri Şekil 4.31'da görülmektedir.



Şekil 4.31. GNT’li kompozitlerde dielektrik kayıp tanjant faktörü.

Dielektrik kayıpta göremediğimiz bazı mekanizmaları Tan δ ölçüm sonuçlarında daha net görebilmekteyiz. Ref, GNT1 ve GNT3 katkılı malzemelerde relaksasyon mekanizmasının olduğu ϵ'' grafiğinden görülebilirken polarizasyon mekanizması hakkında detaylı bilgi Tan δ grafiğinden elde edilebilmektedir. Tan δ grafiğine göre, GNT1, GNT3, GNT5 ve GNT10’da önceden kutuplanmış dipollerin olduğu (kendiliğinden kutuplanma) ve doğrudan relaksasyona başladığı söylenebilir.

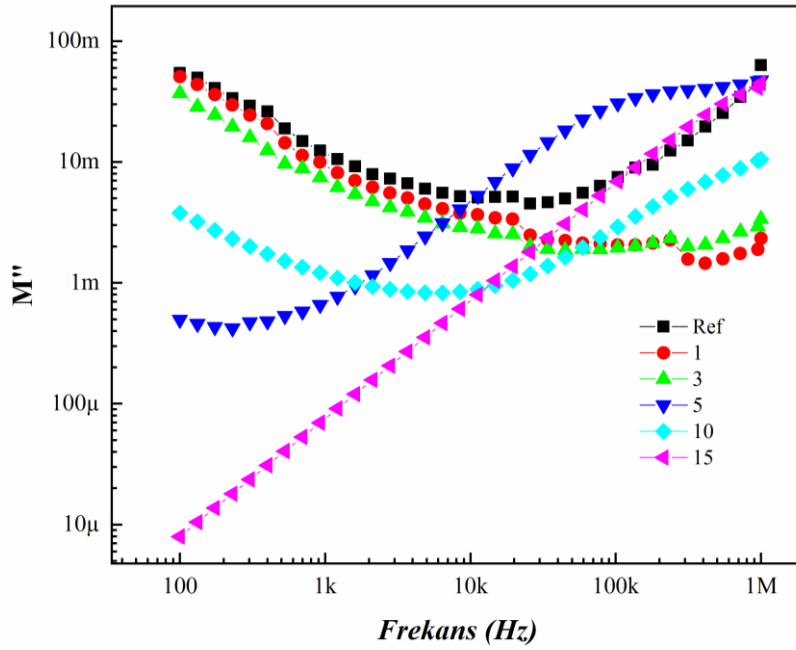
Ancak GNT1 ve GNT3 tekrar kutuplanmazken GNT5 ve GNT10 ikinci kez bu defa elektriksel olarak yaklaşık 100 kHz’de (f_c -kritik-frekans) kutuplanmaktadır. GNT15’te dielektrik kayıp değerlerinde polarizasyon görünmemesine karşılık, Tan δ değerlerinde 1kHz civarında çok net bir şekilde polarizasyon görülmektedir. GNT katkılama oranının artmasına bağlı olarak f_c ’nin düşük frekans bölgesine doğru kaydığı da görülmektedir. GNT’li kompozitlerde reel elektrik modülü değerleri Şekil 4.32’de görülmektedir.



Şekil 4.32. GNT'li kompozitlerde reel elektrik modülü.

Elektriksel Modülüsün reel kısmı (M') değerlerine ait grafik yük iletim mekanizmasını ifade etmektedir. Elektrik Modülü ($M^*=1/\epsilon^*$) dielektrik sabitinin tersi olarak değerlendirilebileceğimiz bir parametredir. Yük iletim mekanizması GNT katkı oranının artmasıyla beraber düşmektedir. GNT katkılamanın çok yüksek olduğu GNT15 numunesinde yük iletim mekanizması frekans ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu durum malzemenin elektriksel davranışı ile uyumludur. Ancak M' değerleri Ref, 1, 3, 5, 10'da düşmektedir. Bu azalmanın nedeninin ise C_p değerlerindeki artışın nedeni olan tuzak enerji seviyelerinin oluşumuna atfedilebilir. GNT'li kompozitlerde sanal elektrik modülü değerleri ise Şekil 4.33'te görülmektedir.

M'' değerleri ϵ'' değerlerine benzer bir davranış göstermektedir. M^* değerleri, dielektrik sabitiyle ters orantılı olduğundan dielektrik karakteristiğindeki relaksasyon mekanizmasının temel nedeninin M'' ölçümlerinde görülen polarizasyon mekanizmaları olduğu düşünülmektedir. M'' -f grafiğine göre yük iletim mekanizması GNT15 numunesi hariç tüm numunelerde kendiliğinden polarizasyonla başlayıp relaksasyonla devam etmektedir.

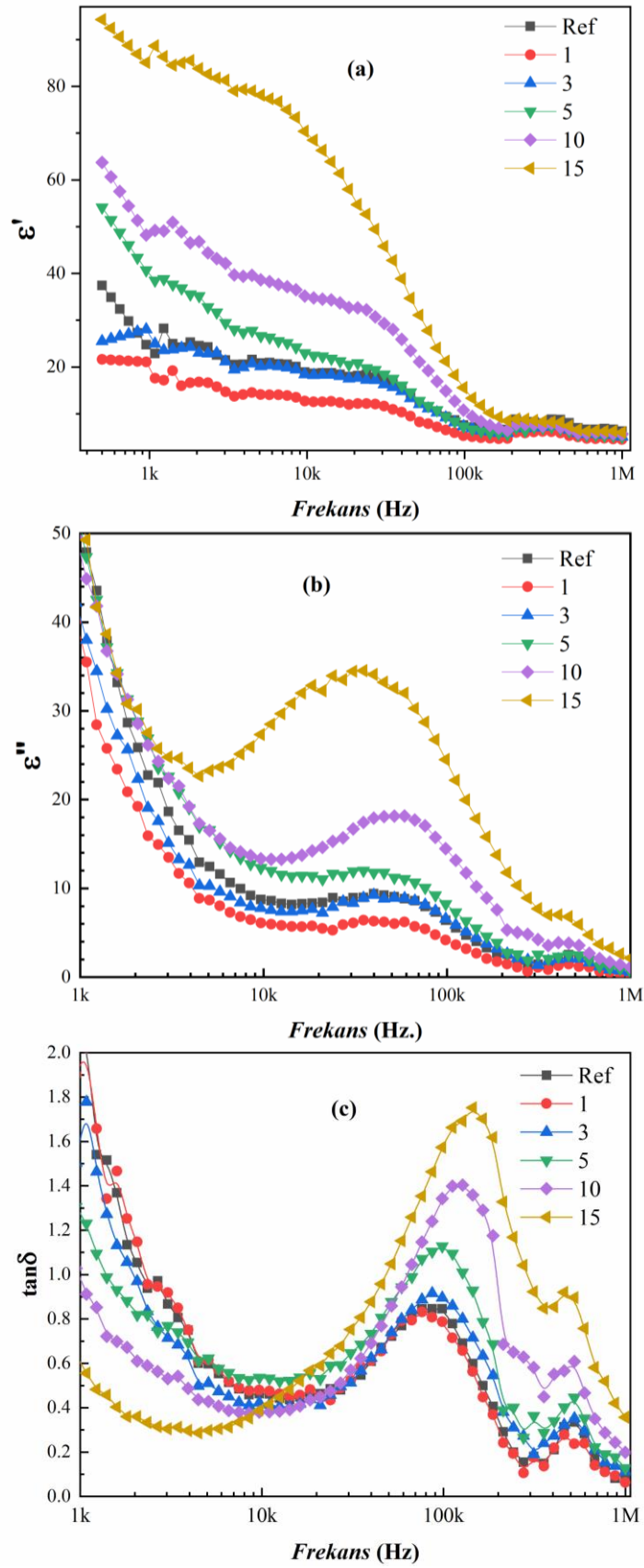


Şekil 4.33. GNT'li kompozitlerde sanal elektrik modülü.

ϵ'' değerlerine ait sonuçlarda Ref, GNT1 ve GNT3 numunelerinde net bir şekilde görünmeyen kutuplanma mekanizması M'' -f grafiğinde daha net görünmektedir. Ancak kutuplanma mekanizmasının güçlü olmadığı anlaşılmaktadır. GNT15 hariç hemen hemen tüm numunelerde kendiliğinden kutuplanma ve Maxwell Wagner polarizasyonun varlığı görülmektedir. GNT15 numunelerinde ise beklenen bir lineer artış olmuştur.

Sonuç olarak daha çevreci üretim imkânı sağlayan fotobaşlatıcılı polyester matrisli nanokompozitlerde GNT katkılama miktarına bağlı olarak dielektrik özelliklerinde önemli değişimlerin meydana geldiği, GNT kullanarak fotobaşlatıcılı polyester nanokompozitlerin elektiksel özelliklerin iyileştirilebileceği görülmüştür. Ayrıca bu çevreci malzemelerin kolay, ucuz yöntemle ve kısa sürede üretiliyor olmasının yanısıra GNT katkısından dolayı dayanıklılığının yüksek olması ile birlikte elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde ileri teknolojik yarıiletken aygıtlarda kullanılabilirliğinin olacağı kanaatindeyiz. Bu sayede daha çevreci, dayanıklı ve yüksek performanslı olan elektronik aygıtların üretimi için gelecek vaadeden bir malzeme olarak düşünülmektedir.

GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerden alınan örneklerin gerçek dielektrik sabiti (a), sanal dielektrik kaybı (b) ve kayıp faktör kısımlarını (c) gösteren ölçüm sonuçları Şekil 4.34'te görülmektedir.



Şekil 4.34. GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerinin dielektrik gerçek ve sanal dielektrik sabiti ölçümleri
(a) Dielektrik sabitinin reel kısmı, b) Dielektrik sabitinin sanal kısmı, c) Kayıp faktör ($\tan\delta$)

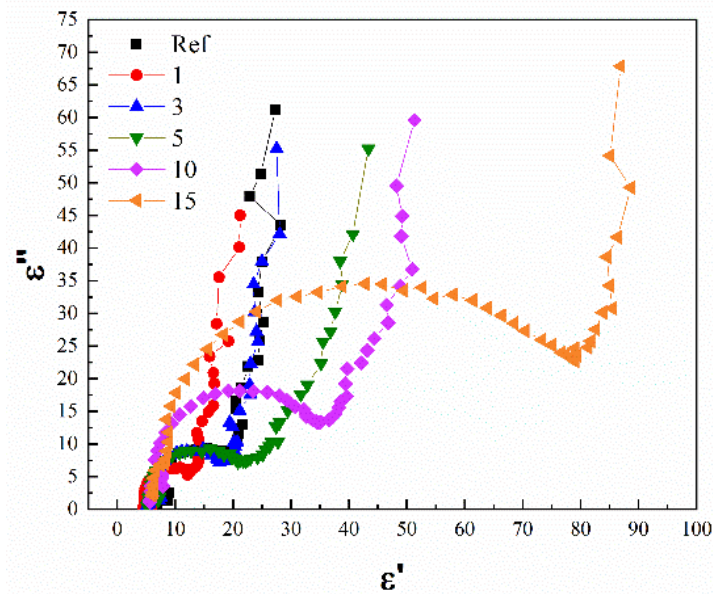
Şekil 4.34 (a), (b) ve (c), her bir kompozit malzeme için sırasıyla reel permitivitenin (ϵ'), imajiner permitivitenin (ϵ'') ve kayıp tanjantın ($\tan\delta$) frekansa karşı değişim karakteristiklerini göstermektedir. Şekil 4.34 (a)'da dielektrik sabitinin 10 kHz'e kadar yavaş bir azalma göstermesine rağmen 10 kHz ila 100 kHz arasında keskin bir azalma sergilediği görülmektedir. Ayrıca 100 kHz'den sonraki tüm frekans bölgesinde katkılama oranına bağlı olmaksızın neredeyse minimum değere ulaştığı ve hemen hemen hiç değişmediği de aşıkardır. Diğer taraftan, cam elyaf malzemelere katkılanan grafen nanotüp oranı arttıkça permitivitede dikkate değer bir artış meydana gelmektedir. Katkılama ile birlikte uygulanan AC frekans sinyalinin etkisi her iki malzemenin atomlarını dipol oluşturmaya zorlayacaklardır. Bu nedenle, düşük frekans bölgesinde (500 Hz-10 kHz) grafen nanotüp ve cam elyaf atomlarının dipol oluşturmaya karşı gösterdikleri dirençten dolayı reel permitivitede nispi azalma meydana gelecektir.

Bunun yanı sıra, düşük frekans bölgesinde dirence rağmen oluşan dipoller uygulanan AC sinyalini kolayca takip edebilecekleri için nispi azalma davranışı orta frekans bölgesine (10 kHz-100 kHz) kadar düzenli bir şekilde devam edecektir. Ancak orta frekans bölgesinde AC sinyalin takibi oldukça zorlaşacak ve keskin bir şekilde azalma meydana gelecektir. Yüksek frekans bölgesinde (100 kHz-1 MHz) ise oluşan dipollerin çoğunluğu AC sinyali hiçbir şekilde takip edemeyecek ve permitivite değerleri katkılama oranına bağlı olmaksızın hemen hemen aynı sabit değerlere sahip olacaklardır. Şekil 4.34 (b)'de ise reel dielektrik sabitinin orta frekans bölgesinde keskin düşüşünden dolayı dipollerde meydana gelen enerji kaybı kompleks permitivitede gerçek değerden sapmalara neden olacaktır.

Bu sapmalardan meydana gelen enerji kaybı imajiner kısımda açıkça görülmektedir. Özellikle orta frekans bölgesinde AC sinyalini takip etmekte zorlanan dipol yönelmeleri relaksasyona başlayacaklardır. Dipollerin relaksasyona başladıkları bu frekans değerleri malzemeler için kritik frekans değerlerini göstermektedir. Katkılama oranının arttıkça kritik frekans değerinin orta frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine doğru kaydığı görülmektedir. Katkılama ile birlikte kritik frekans değerinin azalması kendiliğinden kutuplanan dipollerin sayısının artmasına ve dolayısıyla bu dipollerin AC sinyalini takip etmeyi bırakmasına atfedilebilir. Şekil 4.34 (c)'de düşük frekans bölgesinde küçük

elektiriksel indüklemelerden dolayı düzensiz yönlendirilen dipoller oluşmaktadır. Bu düzensiz yönlendirmeler AC sinyalin orta frekans bölgesine doğru artmasıyla birlikte hızlı bir şekilde relaksasyona geçmektedirler. Orta frekans bölgesinde bütün malzemeler düzenli bir şekilde tekrar yönlenebilir başlanmaktadır. Relaksasyon mekanizmalarını daha iyi anlayabilmek için tüm dipollerin yönlendirilmesinin tamamlandığı kritik frekans değerlerinde analiz yapmak gerekir [225].

Şekil 4.34 (c)'de açıkça görüldüğü gibi tüm malzemeler orta ve yüksek frekans bölgesinde olmak üzere toplam iki adet kritik frekansa sahiptirler. Orta frekanslardaki kritik frekans bölgesinde loss factor değerlerinin yüksek frekanslardaki kritik frekans bölgesinde ortaya çıkan değerlerden daha yüksek olması yönlendirilen dipollerin AC sinyali yüksek frekanslarda kolayca takip edememelerine atfedilebilir. Ayrıca hem orta frekans hem de yüksek frekans bölgelerindeki kritik frekans değerlerinden, relaksasyon mekanizmasının Maxwell-Wagner türü kutuplanmayla oluştuğu anlaşılmaktadır [226]. Şekil 4.34 (c)'den elde edilen kritik frekans değerleri ve bu frekanslara bağlı hesaplanan relaksasyon zamanları Şekil 4.36'da gösterilmiştir. GNT+Cam elyaf takviyeli polyester kompozite ait Cole-Cole diyagramları Şekil 4.35'te görülmektedir.



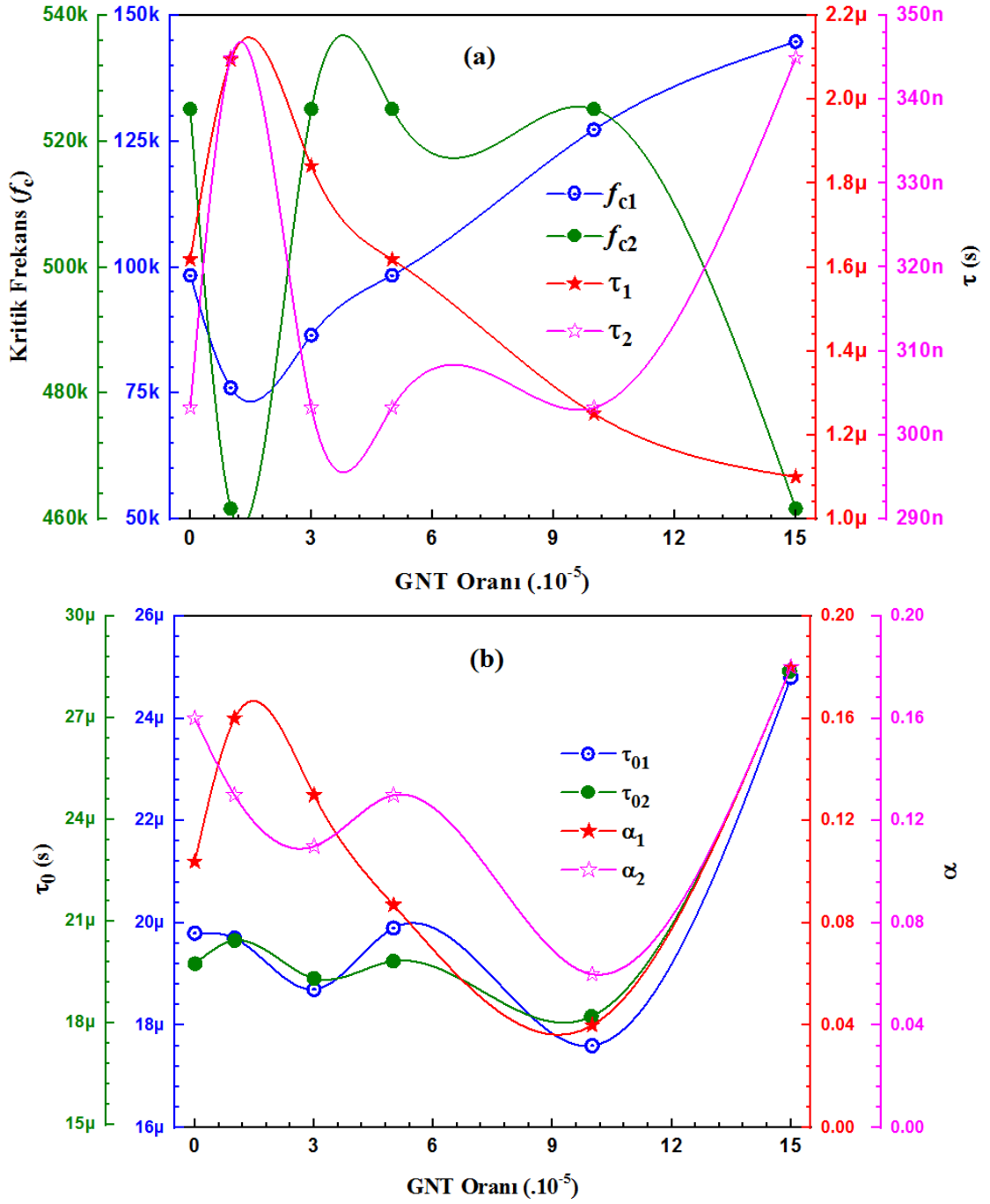
Şekil 4.35. Kompozit örneklerle ait Cole-Cole diyagramları.

Cole-cole diyagramları yarı çember şeklindeki tipik karakteristikleri ile malzemelerin relaksasyon zamanlarının belirlenmesinde en çok başvurulan grafiklerdendir. Bu diyagramlarda bir yarı çemberin temsili olarak zaman boyutunda bir RC devresini ihtiva

ettiği varsayılmaktadır. Şekil 4.35'te her bir kompozit malzemenin bir yarım daire tamamladığı ve ikinci bir yarım daire karakteristiğine başladığı ancak tamamlanamadığı görülmektedir. Her bir yarım daire için bir RC devresine karşılık bir relaksasyon zamanı bulunmakla birlikte tamamlanamamış yarım daire için RC devresinin tamamlanamadığı da anlaşılmaktadır. Yarım kalan RC devresinin kompozitlerin düşük frekanslarda gösterdikleri yüksek dirençten kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu yüzden yarım RC devresinin, kapasiteden yoksun tek bir dirençten oluştuğu varsayılmaktadır. Yarım dairenin en tepe noktasında $\omega\tau=1$ olmakla birlikte ikinci yarım dairelerde bu tepe noktalar cole-cole eğrilerinde oluşmamıştır.

Ancak dipollerin hepsi uygulanan harici alan yönünde yönlenip relaksasyonlarını tamamladıktan sonra tekrar alan yönünde yönlenip relaksasyon sürecine girme eğilimindedir. Cole-cole grafiklerinde çember yarıçapının büyümesi ya da başka bir deyişle permitivitenin reel ve sanal kısımlarının artması yüksek alan altında dipollerin AC sinyali takipde zorlandıklarını ve enerji kaybettiklerini göstermektedir.

Ancak relaksasyon mekanizmalarını Şekil 4.34 (c)'deki kayıp tanjant'dan ve Şekil 4.35'teki Cole-Cole diyagramlarından elde edilen bilgilerle açıklamak tek başına yeterli olmayabilir. Bu mekanizma hakkında daha fazla bilgi edinebilmek amacıyla Şekil 4.34 (a)'daki reel permitivite karakteristiklerinin her birini denklem 5'te verilen non-debye durumları için Raju tarafından önerilen cole-cole denkelemiyle fit etmek gerekmektedir. Şekil 4.34 (c)'den elde edilen iki bölgedeki iki kritik frekans değerleri ile elde edilen relaksasyon karakteristikleri Şekil 4.36 (a)'da verilirken, Şekil 4.34 (a)'da her bir kompozit malzeme için iki farklı frekans bölgesinde denklem 5'ten fit edilerek bulunan relaksasyon zamanları ve polarizabiliteleri Şekil 4.36 (b)'de verilmiştir.



Şekil 4.36. (a) hesaplanan relaksasyon zamanları(10 kHz-100 kHz and 100 kHz-1 kritik frekans aralığında $\omega\tau=1$ elde edilen), (b) Denklem 4.1'den hesaplanan relaksasyon zamanları ve polarizabiliteler.

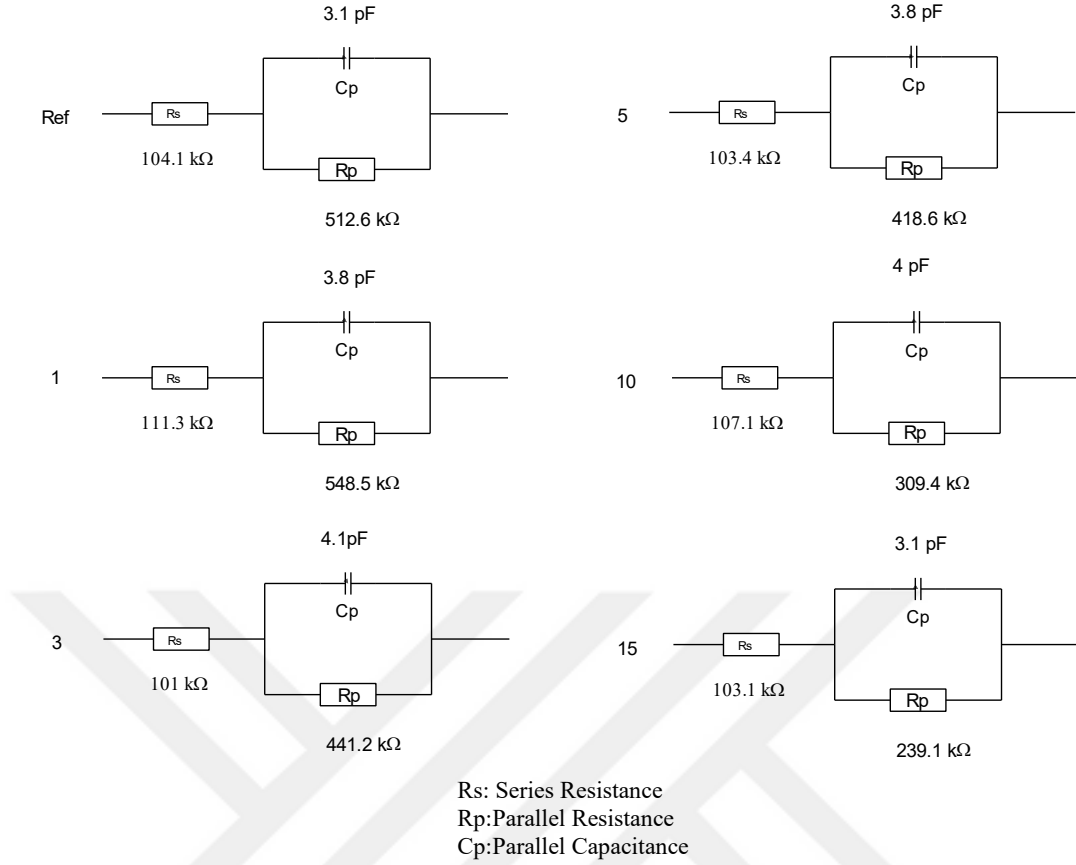
Şekil 4.36 (a), krtitik frekansları ve $\omega\tau=1$ elde edilen relaksasyon zamanını ve Şekil 4.36 (b)'de denklem 5 ile fit edilerek bulunan relaksasyon zamanları ve polarizabilitelerini göstermektedir.

Şekil 4.36 (a)'dan açıkça görüldüğü gibi orta frekans bölgesindeki kritik frekans değerlerinin GNT katılmasının artmasıyla birlikte 70 kHz ile 150 kHz arasında hafifçe ve neredeyse lineer olarak değiştiği görülmektedir. Ancak yüksek frekans bölgesindeki kritik frekans değerlerinin katkılamağa bağlı olmaksızın tüm malzemelerde hemen hemen aynı değere sahip olduğu anlaşılmaktadır. Yüksek frekanslarda kritik frekans değerlerinin neredeyse sabit olması, bu bölgede GNT'lerin iletkenliğe katkılarının daha fazla artmasından dolayı dipol yönlenmelerinin ve buna bağlı relaksasyon mekanizmalarının daha hızlı gerçekleşmesine atfedilebilir [227].

Son olarak orta frekans bölgesinde kritik frekans değerinin artması doğrudan relaksasyon zamanının azalmasına neden olacaktır. Şekil 4.36 (b)'den anlaşılaacağı üzere, katkı oranının artması ile birlikte durulma zamanının azaldığı görülmektedir. Durulma zamanının azalması malzeme içindeki katkılamanın doğrudan iletkenliğe katkı sağlamasına atfedilebilir [228]. Ayrıca Şekil 4.34 (a)'daki reel dielektrik sabitinin denklem 4.1'e göre fit edilmesi ile de durulma zamanı tahmini yapılmıştır.

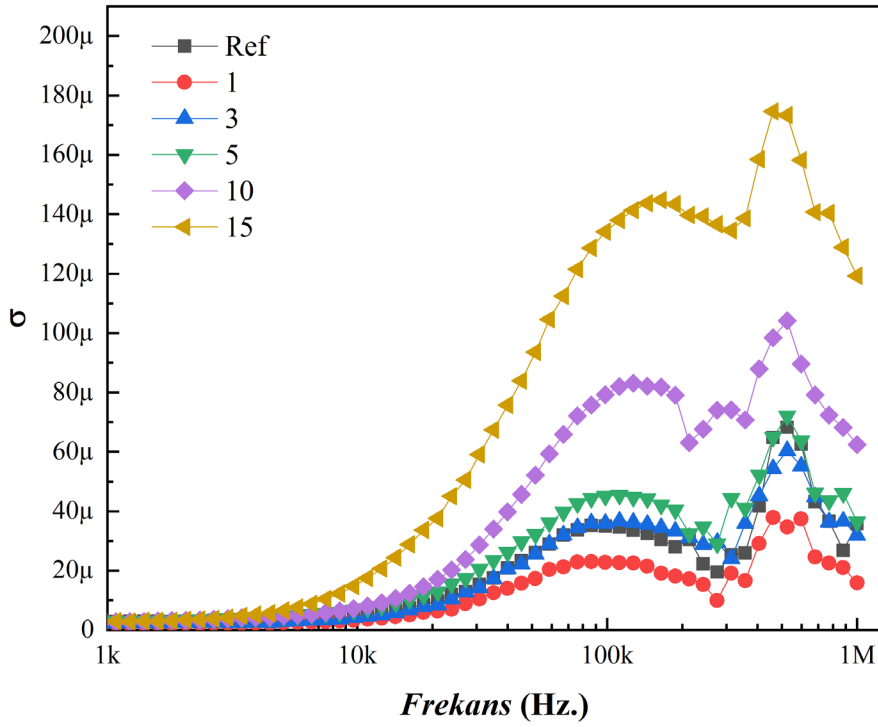
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\alpha\pi}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (4.1)$$

Denklem 5'e göre tahmini durulma zamanları ile kritik frekanslardan elde edilen durulma zamanlarının birbiri ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır. Elde edilen relaksasyon mekanizmalarından yola çıkılarak her bir numune için tahmini RC devreleri ise Şekil 4.37'de gösterilmiştir.



Şekil 4.37. Her bir kompozit için eşdeğer devre diyagramları.

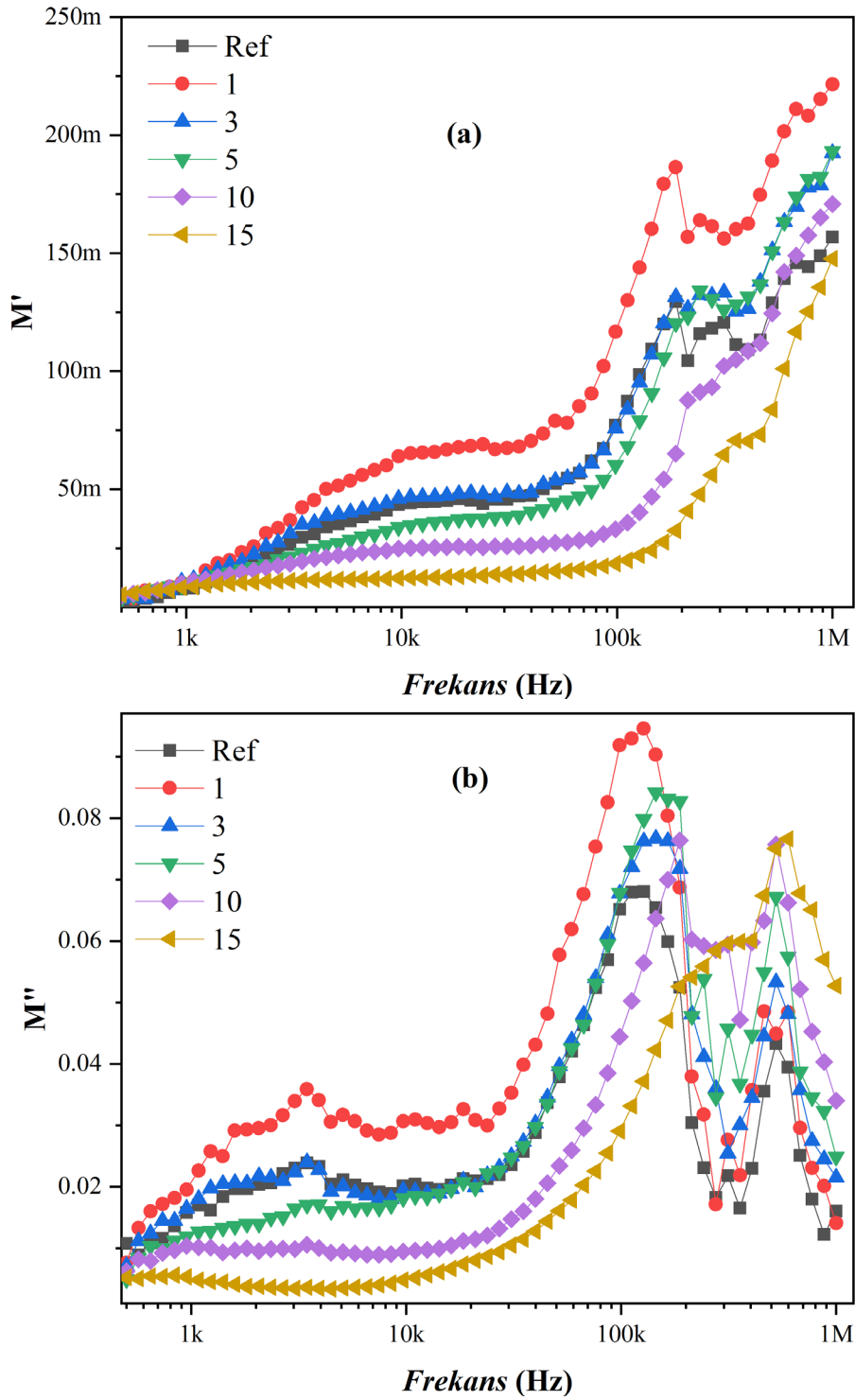
Şekil 4.37'den anlaşılabacağı üzere birinci relaksasyon sürecinde (10kHz-100kHz) kapasitenin katkılama oranıyla birlikte hemen hemen lineer bir oranda arttığı buna karşı direncin de hemen hemen azaldığı anlaşılmaktadır. Buna karşın ikinci relaksasyon sürecinde (100kHz-1MHz) kapasitenin ve direncin katkılama oranına göre daha düzensiz bir değişim gösterdiği de açıkça gözükmemektedir. 10kHz-100kHz aralığında katkılama oranına göre kapasitenin artması veya direncin azalması ve 100kHz-1MHz aralığında ise kapasite ve direncin düzensiz değişmesi, her bir kompozit malzeme için orta frekans bölgesinde yük iletim mekanizmasının yüksek frekans bölgesindeki göre daha iyi olduğunu göstermektedir. Bu durumda, katkılama oranı ile birlikte iletkenlik mekanizmasının daha aktif bir hale geldiği tahmin edilmektedir. Yüksek frekanslarda yük iletim mekanizmasının daha düzensiz bir durum alması ise dipollerin uygulanan ac sinyale orta frekans bölgesinde yüksek frekans bölgesinden daha düzgün tepki vermesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.38. Elektriksel İletkenlik değerleri (S/cm).

Şekil 4.38’de GNT takviye oranına bağlı olarak frekans arttıkça elektriksel iletkenlik değerinde önemli değişimlerin olduğu, 10 kHz’e kadar kompozitte çok fazla hareketsiz yük nedeniyle iletkenlik değerlerinde bir değişimin olmadığı, yüksek frekanslara çıktıkça yüklerdeki yer değiştirme ve rekombinasyaon nedeniyle, yük akışı oluşmakta, bu sayede dipol oluşumu ve yönlenmesi meydana gelmektedir. Bu durum kompozitteki iletkenliğin artmasına neden olmaktadır. 150 kHz’e kadar yük akışı devam etmekte, 150 kHz’den sonra ise dipoller yer değiştirdiğinden iletkenliğin azalmasına neden olmaktadır.

Durulma ve kutuplanma mekanizmalarının daha iyi ve doğru bir şekilde anlaşılabilmesi için malzemelerin kompleks permitivitelerinin yenisıra complex elektriksel modülüs ($M^*=1/\epsilon^*$) karakteristiklerinin de incelenmesi gerekmektedir [229], [230]. Şekil 4.39 (a) ve (b) sırasıyla her bir kompozit malzeme için reel ve imajiner elektriksel modülüs karakteristiğini göstermektedir.



Şekil 4.39. GNT takviyeli kompozitlerin gerçel ve sanal kompleks elektrik modülü değerleri.

Dielektrik geçirgenliğin tersi olarak düşünülen elektriksel modülüs karakteristiği, relaksasyon mekanizmalarında tam kutuplanabilirliği açıklayarak cole-cole debye relaksasyonunun daha doğru bir şekilde belirlenmesini sağlamaktadır. Şekil 4.39(a)'dan özellikle yüksek frekanslara doğru gidildikçe numunelerde ortaya çıkan kutuplanmanın

etkisiyle birlikte iletim mekanizmasının daha baskın hale geldiği ve lineer bir şekilde tırmanarak arttığı görülmektedir. Bunun yanısıra, iletim mekanizmasına düşük oranda GNT takviyesinin de katkıda bulunduğu ancak GNT takviyesinin daha da artmasıyla bu durumun az da olsa tersi yönde değiştiği de açıkça görülmektedir. Şekil 4.39 (b)'de Elektrik modül değerleri düşük frekanslarda GNT oranı ile neredeyse orantılı bir şekilde sıralanmaktadır. Şekil 4.39 (b)'den her bir kompozit için iki adet pik oluştuğu da açıkça görülmektedir. Sanal elektrik modülü değerleri incelendiğinde ilk pikin 127 kHz'de oluştuğu ve bu değerden sonra elektriksel polarizasyonun meydana geldiği anlaşılmaktadır.

Ayrıca oluşan ilk piklerde, GNT takviyelerinin oranının artmasıyla birlikte daha yüksek frekanslara doğru bir kayma olduğu görülmektedir. Bu ilk pikten sonra oluşan kutuplanma mekanizmasının yaklaşık olarak 350 kHz civarında son bulduğu ve hemen ardından kompozitlerin ikinci kez kutuplanmaya başladığı görülmektedir. İkinci kutuplanmanın meydana geldiği frekans değeri ise hemen hemen her kompozit için 550 kHz civarında oluşmaktadır. Son olarak şunu da belirtmek gerekir ki; Şekil 4.35'teki Cole-Cole karakteristiğinde net olarak anlaşılamayan ancak tahminen olduğu varsayılan ikinci kutuplanmanın oluştuğu Şekil 4.39 (b)'den açıkça görülmektedir.

Sürdürülebilir üretim teknolojileri tüm malzeme üretimlerinde olduğu gibi kompozit malzeme üretimi alanında da her geçen gün ilgi odağı haline gelmektedir. Polyester matrisli kompozit üretimlerinde de Organik Uçucu Bileşikler (VOC) salınımı minimize eden fotobaşlatıcı içeren Işık Yayan Diyot (LED) veya Ultraviyole (UV) kürlemeli polyester reçinelerinin kullanımı artmaktadır. Diğer taraftan kompozit malzeme üretiminde nanomalzemelerin kullanımıyla farklı fonksiyonlara sahip kompozit malzemeler üretmek mümkün olmaktadır. Fotobaşlatıcı içeren LED kürlemeli cam elyaf takviyeli polyester kompozitlerde Graphene Nanotube (GNT) kullanımının elde edilen kompozit malzemenin polarizasyon ve relaksasyon mekanizmalarına olan etkisi araştırılmıştır. LED ile kürlemeli polyester reçinesi ve GNT takviyeli üretilen kompozit malzemelerin elektrik ve dielektrik özelliklerinin incelenmesi sonucu elde edilen sonuçlardan, yapılan takviyelerin ve LED kürlemenin iletkenlik mekanizmasına oldukça kayda değer bir katkı sağladığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, cam elyaf malzemelere

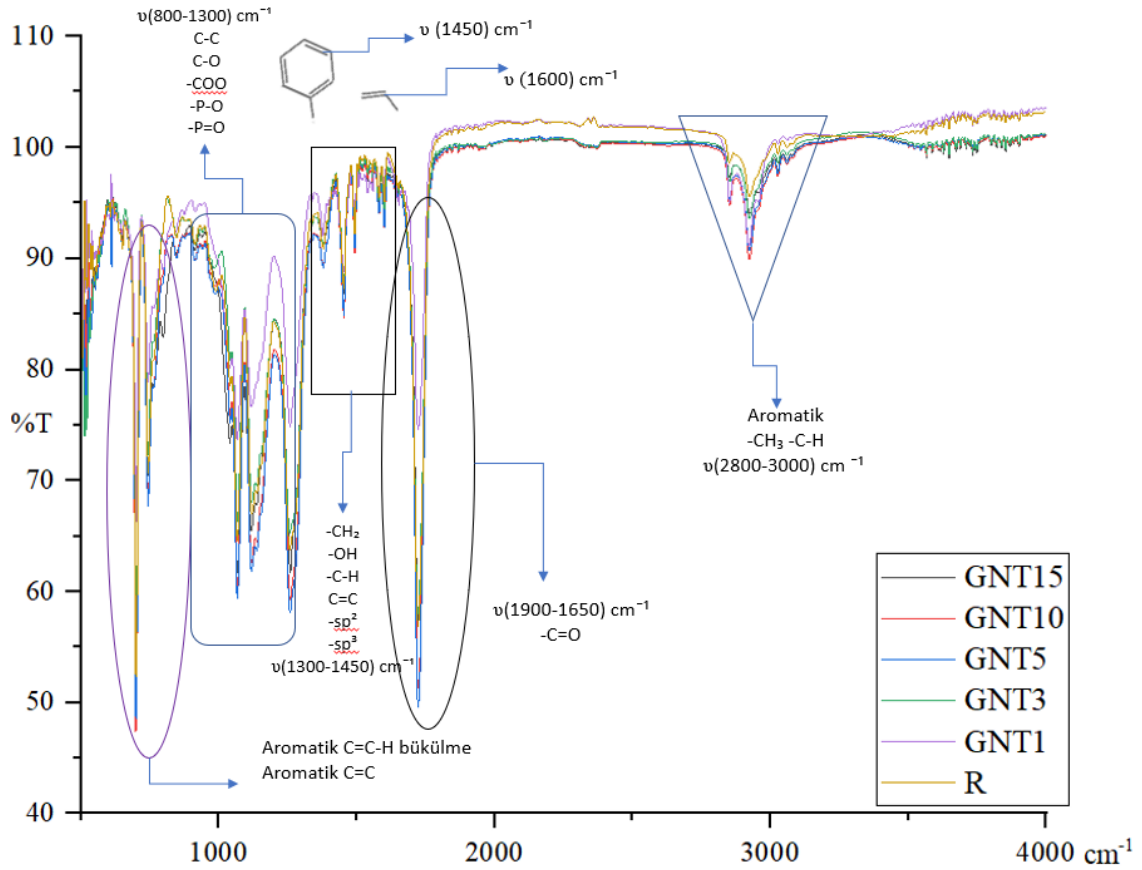
katkılanan grafen nanotüp oranı arttıkça permitivitede dikkate değer bir artış meydana gelmektedir. Bir başka deyişle; AC frekans sinyalinin etkisi her iki malzemenin atomlarını dipol oluşturmaya zorlayacaklardır. Bu nedenle, permitivitenin frekansa karşı değişiminde grafen nanotüp ve cam elyaf atomlarının dipol oluşturmaya karşı gösterdikleri dirençten dolayı reel kısımda nispi azalma görülmektedir.

Ayrıca, katkılama ile birlikte kritik frekans değerinin azalması kendiliğinden kutuplanan dipollerin sayısının artmasına ve dolayısıyla bu dipollerin AC sinyalini takip etmeyi bırakmasına atfedilebilir. Hem belirlenen kritik frekans değerleri ile hem de Debye denkelemi ile elde edilen relaksasyon ve kutuplanma mekanizmalarının kompozit malzemelerin iletim mekanizmaları hakkında verdiği bilgiler karşılaştırıldığında, her iki durumda da neredeyse birbirine uyumlu bir şekilde yakın sonuçların elde edildiği ve Maxwell-Wagner tipi kutuplanma türü davranış sergilediği anlaşılmaktadır. Dielektirik davranışlardan yola çıkılartak cole-cole karakteristikleri incelendiğinde ise her bir kompozit için bir yarım daire karakteristiğinin tamamlandığı ve buna karşılık bir RC devresini ihtiva ettiği ancak ikinci yarım dairenin tamalanamadığı ve ihtiva edeceği RC devresinin yarım kaldığı anlaşılmaktadır. Yarım kalan RC devresinin kompozitlerin düşük frekanslarda gösterdikleri yükek dirençten kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca şunu da belirtmek gerekir ki; Cole-Cole karakteristiklerinden her bir kompozit için direncin azalması ile birlikte kapasitelerinin de arttığı görülmektedir. Son olarak elektriksel iletkenliğin katkı oranı ile birlikte artması ve elektriksel modülüsün relaksasyon ve kutuplanma mekanizmalarını doğrulaması ile birlikte elde edilen bulguların birbirleri ile uyumluluğu ve güvenilirliği de sağlanmıştır.

Üretilen kompozitlere yapılan LED kürlemenin ve GNT takviyesinin kapasitif davranışı yükseltmesinin yanısıra iletken özellik sağladığı görülmektedir. Bu yüzden kompozitlerin hem iletken yüzey oluşturmada hem de yük ve enerji depolama gibi ileri teknolojik alanlarda kullanımının maliyeti azaltacağı ve üretim sürecini kısaltacağı da anlaşılmaktadır. Bu yüzden üretilen bu malzemelerin gelecek teknolojilerde büyük umut vaat eden bir çok alanda kullanım imkanı olacağı da düşünülmektedir.

4.10. FT-IR, TGA ve DTA ANALİZ SONUÇLARI

GNT ve GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitler üzerinde gerçekleştirilen FT-IR, TGA ve DTA analiz sonuçları Cam elyafı ve cam elyafsız numuneler olmak üzere ayrı ayrı değerlendirilmiştir. GNT takviyeli polyester kompozitlere ait FT-IR spektrumları Şekil 4.42’de görülmektedir.



Şekil 4.40. GNT takviyeli polyester kompozit numunelerin FT-IR spektrumları.

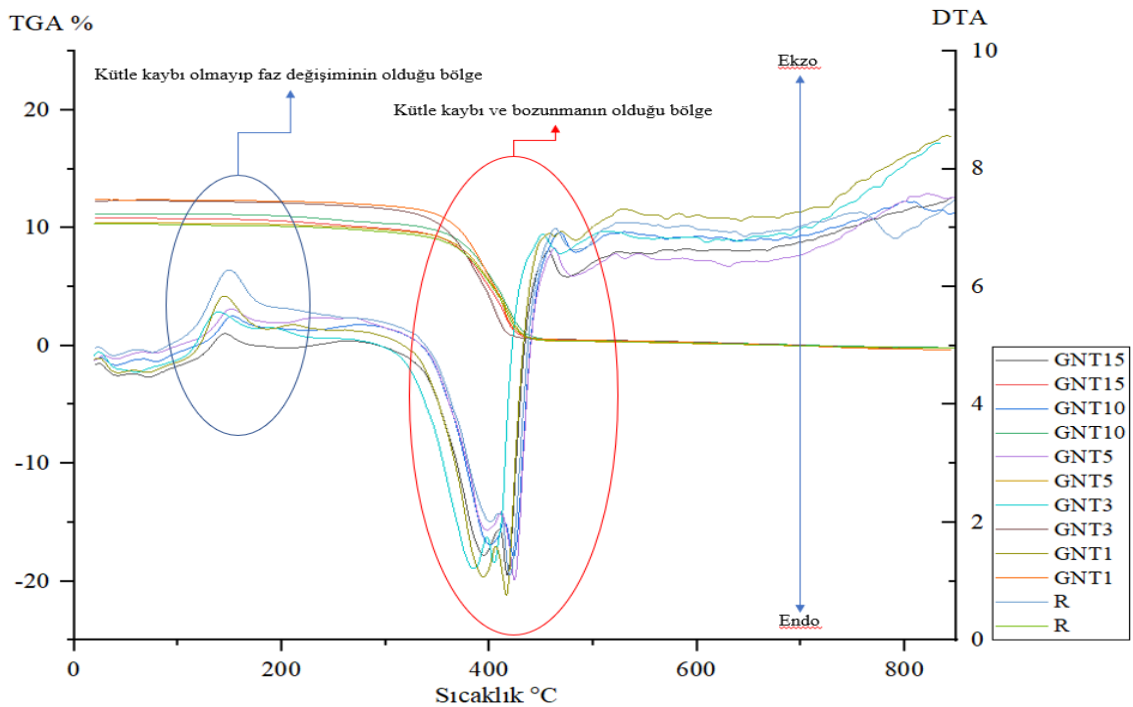
Şekil 4.42 incelendiğinde, polimerdeki ester gruplarına (-COOH) ait olan C-O titreşimlerinin $1250-1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu görülmektedir. Ayrıca, polimerdeki alifatik veya aromatik karbon-karbon bağlarına ait olan C-C uzama titreşimleri $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. Polimerdeki alifatik veya aromatik metilen grupları (-CH₂-) ait C-H eğilme pikleri ise $v(1450-1300)\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde mevcuttur. Karbonil C=O uzama titreşimi, $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gerçekleşir ve polimerdeki karboksil grupları (-COOH) ile ilgilidir. Aromatik yapıda bulunan karbon-karbon çift C=C uzama titreşimleri ise $v(1650-1550)\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Polimerdeki alifatik veya aromatik metil gruplarına (-CH₃) ait olan C-H eğme titreşimleri $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında mevcuttur.

Polimerizasyonda fotobaşlatıcı olarak kullanılan fosfin oksit polimerine ait (Şekil 4.40) P-O uzama titreşimleri ν (1000-900) cm^{-1} aralığında görülmektedir. P=O uzama titreşimleri ise ν (1200-1000) cm^{-1} aralığında tespit edilmiştir. P-O-P esnemeleri de ν (1200-1000) cm^{-1} aralığında bulunmuştur (Şekil 4.42).

Grafen nanotüpler (GNTs) için sp^2 karbon-karbon bağlarına ait pikler ν (1300-1100) cm^{-1} aralığında görülürken, sp^3 karbon-karbon bağlarına ait uzama titreşimleri ν (1600-1400) cm^{-1} aralığında ortaya çıkmaktadır. C-H eğilme titreşimlerine ait pikler ise ν (3000-2800) cm^{-1} aralığında tespit edilmiştir. Bu veriler, karbon nano tüplerin benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

GNT takviyeli kompozitlere ait FT-IR pikleri birbiri içerisinde daha iyi örtüşmekte bu da genel olarak ışık kaynağının tek bir yönden polimerizasyonu başlatarak daha homojen bir yapı sağladığı söylenebilir.

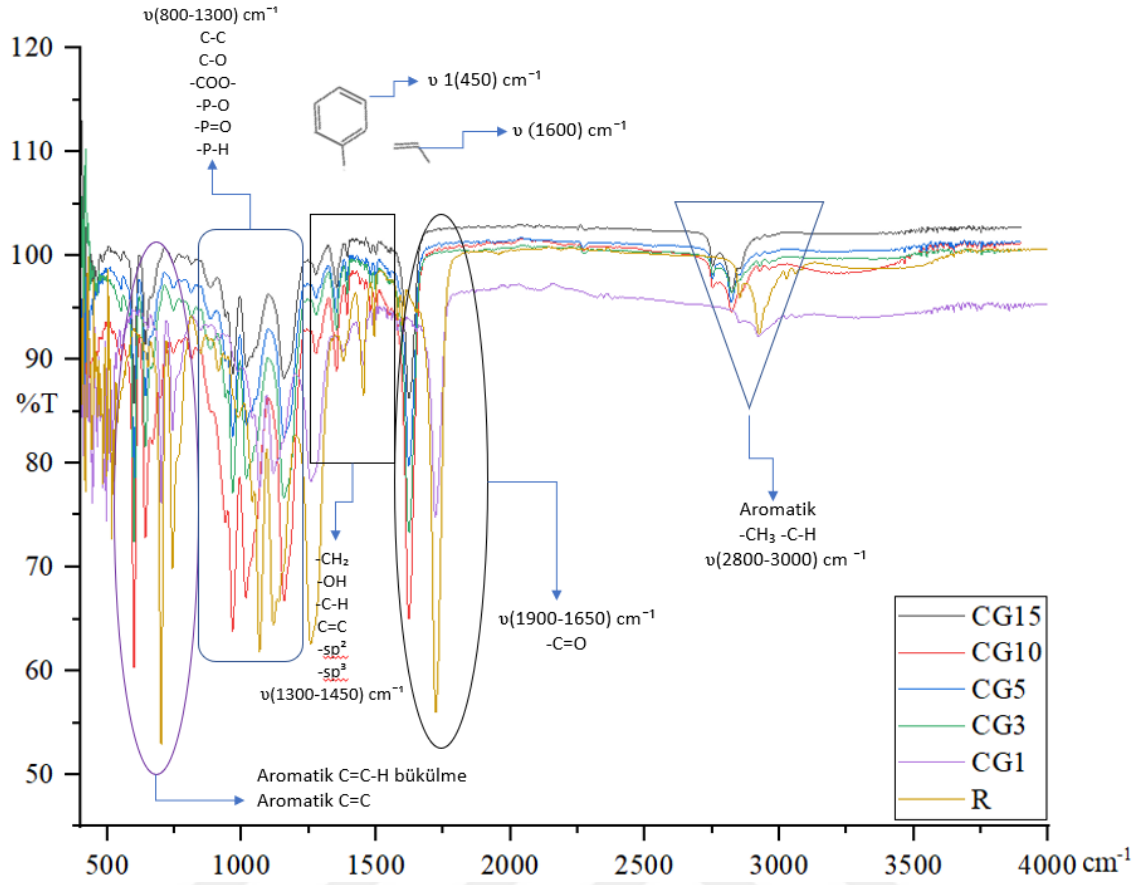
Cam elyaf içermeyen referans polimer (R) için yapılan TGA ve DTA analizlerinde, 124-149 °C sıcaklık aralığında DTA grafiğinde ekzotermik bir değişim gözlenmiştir fakat aynı sıcaklık aralığında TGA spektrumunda kütle değişimine rastlanmamıştır (Şekil 4.41).



Şekil 4.41. GNT takviyeli polyester kompozit numunelerin TGA ve DTA spektrumları.

Bu, polimer malzemenin bu sıcaklık aralığında kütle kaybına uğramadan konfigürasyonunu değiştirdiği, yapı veya faz değişimine uğradığını ifade eder[231]. 407-419 °C sıcaklıklarında ise %92 oranında büyük bir kütle kaybına uğradığı açıkça görölmektedir. Karbon nano tüp içermeyen bu referans numunesinde ikinci bir bozunma iki grafikte de rastlanmamıştır. %0,001 oranında grafen nano tüp içeren (GNT1) numunesinde ilk faz değişimi 138-151 °C sıcaklıkları arasında olup kütle kaybı, %93.179 oranında 396-422 °C sıcaklıkları arasında tespit edilmiştir. %0,003 oranında GNT içeren GNT3 numunesinde faz değişimi 132-155 °C sıcaklıkları arasında meydana gelmiş. %0,005 oranında GNT bulunan GNT5 numunesinde faz değişimi 135-153 °C sıcaklıkları arasında olup %94,5 oranında kütle kaybı 411-425 °C sıcaklıkları arasında gözlemlenmiştir. GNT oranın %0,010 olduğu GNT10 numunesinde faz değişimi 134-150 °C sıcaklıkları arasında olup kütle kaybı %89,5 oranında 392-422 °C sıcaklıkları arasında olduğu tespit edilmiştir. Son olarak, yapısında %0,015 oranında GNT bulunduran GNT15 polimerinin faz değişimi 132-150 °C sıcaklıkları arasında olup %89,3 oranında kütle kaybı 406-423 °C sıcaklıkları arasında kaydedilmiştir (şekil 4.41).

Yalnızca GNT takviye edilen kompozitlerin TGA ve DTA grafiklerinde, FTIR spektrumlarında olduğu gibi matrisin faz değişim ve bozunma bölgeleri daha düzenli görölmektedir. Cam elyaf kullanılmaması nedeniyle ışık kaynağının tek yönde olması sonucu fotokatalizör etkisi düzgün ve eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir. Değişen oranlarda GNT ierilse bile, polimerizasyon belirli bir düzen içerisinde gerçekleştiğinden, GNT’de bulunan serbest elektronlarının polimerlere ait çeşitli fonksiyonel gruplarla (şekil 4.41) olan etkileşiminin daha düzenli gerçekleştiği anlaşılmaktadır. GNT+cam elyaf takviyeli polyester kompozitlere ait FT-IR spektrumları şekil 4.42’de görölmektedir.



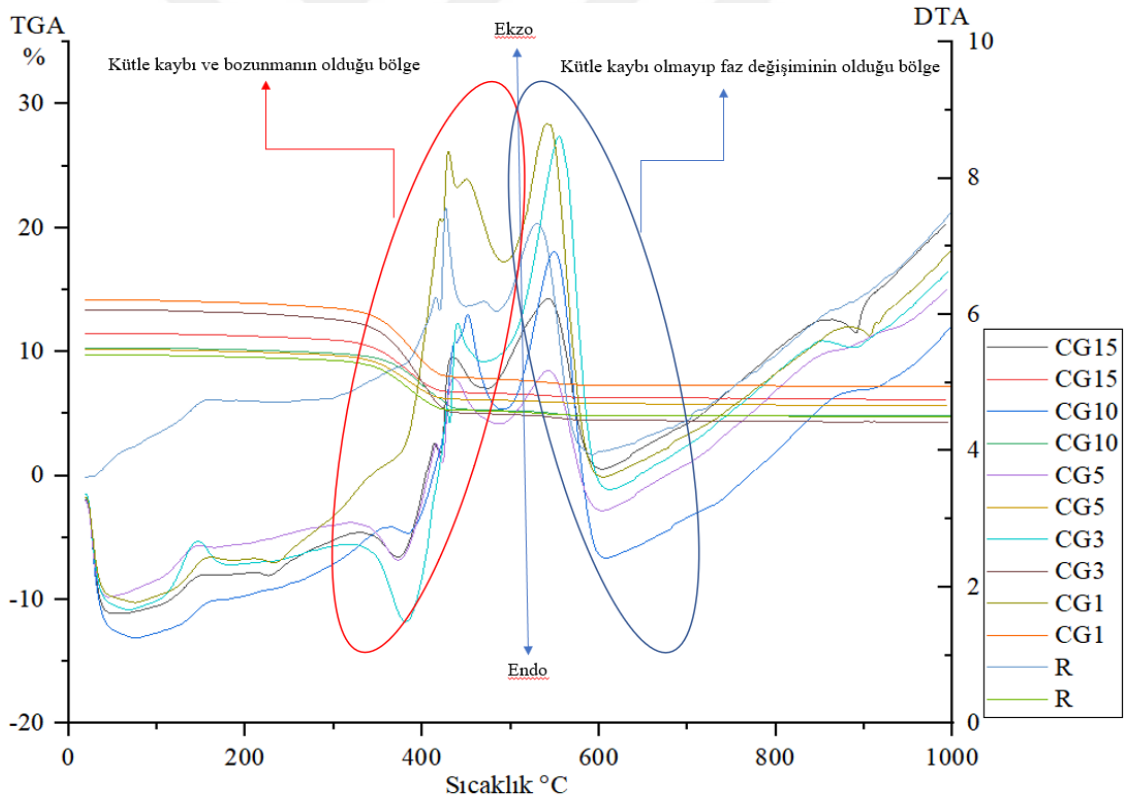
Şekil 4.42. GNT+Cam elyaf takviyeli polyester kompozit numunelerin FTIR spektrumları.

Polimerdeki ester gruplarına (-COOH) ait olan C-O titreşimleri ν (1250-1000) cm^{-1} bölgesinde görülmüştür (Şekil 4.42). 1300-1000 cm^{-1} C-C titreşimleri polimerdeki alifatik veya aromatik karbon-karbon bağlarına aittir. Polimerdeki alifatik veya aromatik metilen grupları (-CH₂) ait C-H eğilme pikleri ν (1450-1300) cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir. Yine karbonil C=O titreşimi ν (1700-1600 cm^{-1}) bölgesinde olup polimerdeki karboksil grupları (-COOH) ile ilgilidir. Aromatik yapıda bulunan karbon-karbon çift C=C titreşimleri ν (1650-1550) cm^{-1} bölgesinde görülmektedir. Polimerdeki alifatik veya aromatik metil gruplarına (-CH₃) ait olan C-H eğilme titreşimleri 2800-3000 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenmiştir.

Polimerizasyonda fotobaşlatıcı olarak kullanılan fosfin oksit maddesine ait P-O titreşimleri ν (1000-900) cm^{-1} aralığında görülmüştür. P=O titreşimleri ise ν (1200-1000) cm^{-1} aralığında tespit edilmiştir. P-O-P titreşimleri ν (1200-1000) cm^{-1} bant aralığında bulunmuştur (Şekil 4.42). Grafen nano tüplere (GNTs) ait olan sp² karbon-karbon

bağlarına ait pikler ν (1300-1100) cm^{-1} bölgesinde görülür iken, sp^3 karbon-karbon bağları ν (1600-1400) cm^{-1} bölgesinde ortaya çıkmıştır.

C-H gerilme titreşimlerine ait pikler ise ν (3000-2800) cm^{-1} bölgesinde tespit edilmiştir. Kullanılan cam lifi katkıları, aynı zamanda artan oranlarda GNT'ler içeren örneklerde, GNT'lerin polimerizasyon sırasında amorf yapıda olmasından dolayı FTIR spektrumlarında gözlenen fonksiyonel grupların piklerinde ufak kaymalar gözlemlenmiştir. Bu kaymalar, malzemenin optimum kullanım koşullarını engellemeyecek kadar ihmal edilebilir düzeydedir. Bu farklılığın asıl nedeni, kompozit yapısında kullanılan cam liflerinin ışık kaynağının farklı saçılımları ile polimer matris içerisindeki GNT'lerin yeterince disperse edilememesi ve polimer grupları ile farklı elektrostatik etkileşimlerinden kaynaklanabilir. [232],[233]. GNT+Cam elyaf takviyeli polyester kompozit numunelerin TGA ve DTA spektrumları Şekil 4.43'da görülmektedir.

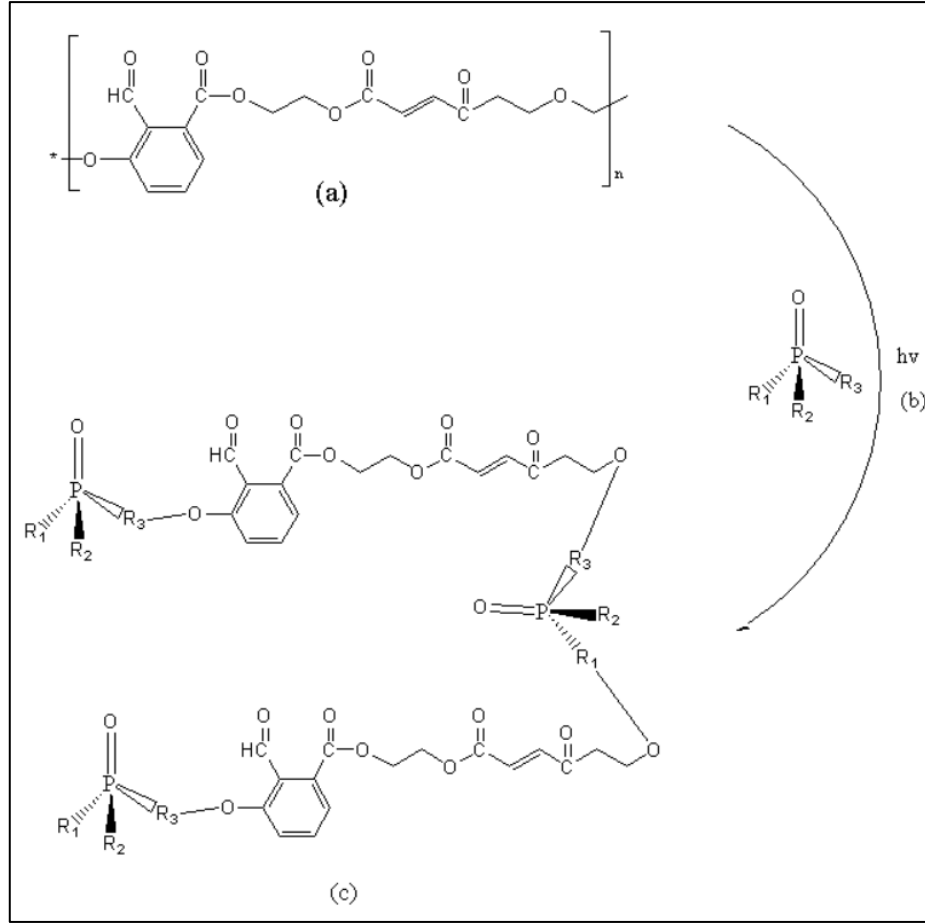


Şekil 4.43. GNT+Cam elyaf takviyeli polyester kompozit numunelerin TGA ve DTA spektrumları.

Cam elyafli referans (R) numunesinde yaklaşık 420-426 °C arasında %41.1 oranında bir kütle kaybı gözlemlenmiştir. 499-529 °C arasında ise yaklaşık %41.3 oranında iki farklı kütle

kaybı gözlemlenmiştir (Şekil 4.43). %1.00 oranında GNT içeren (CG1) örnekte ise 427-428 °C arasında %39.3 oranında ve 503-533 °C arasında ise %4.78 oranında bir kayıp görülmüştür. %3 oranında GNT içeren cam elyaf katkılı (CG3) numunesinde 123-151°C arasındaki sıcaklıklarda bir faz değişimi gözlenmiş olup, ilk kütle kaybı 358-384°C arasında %57.481 oranında gerçekleşmiştir. Aynı polimerde, CG3 ikinci kütle kaybı ise, 520-561 °C arasında %3.36 oranında tespit edilmiştir. CG5 numunesinde 122-156 °C arasında faz değişimi görülürken ilk kütle kaybı %36.3 oranında 351-378 °C arasında oluşup ikincisi %3.42 oranında 512-549 °C arasında gerçekleşmiştir. CG10 polimer kompozitinde ilk hal değişimi 139-180 °C arasında gözlemlenmiş olup, %45 oranında kütle kaybı 346-368°C arasında ikincisi ise %4.93 oranında 496-535 °C arasında meydana gelmiştir. %15 oranında GNT ihtiva eden CG15 polimerinde faz değişimi gözlenmemiş ilk kütle kaybı %38.7 oranında 358-380 °C arasında ikinci kütle kaybı ise %3.88 oranında 500-550°C arasında tespit edilmiştir.

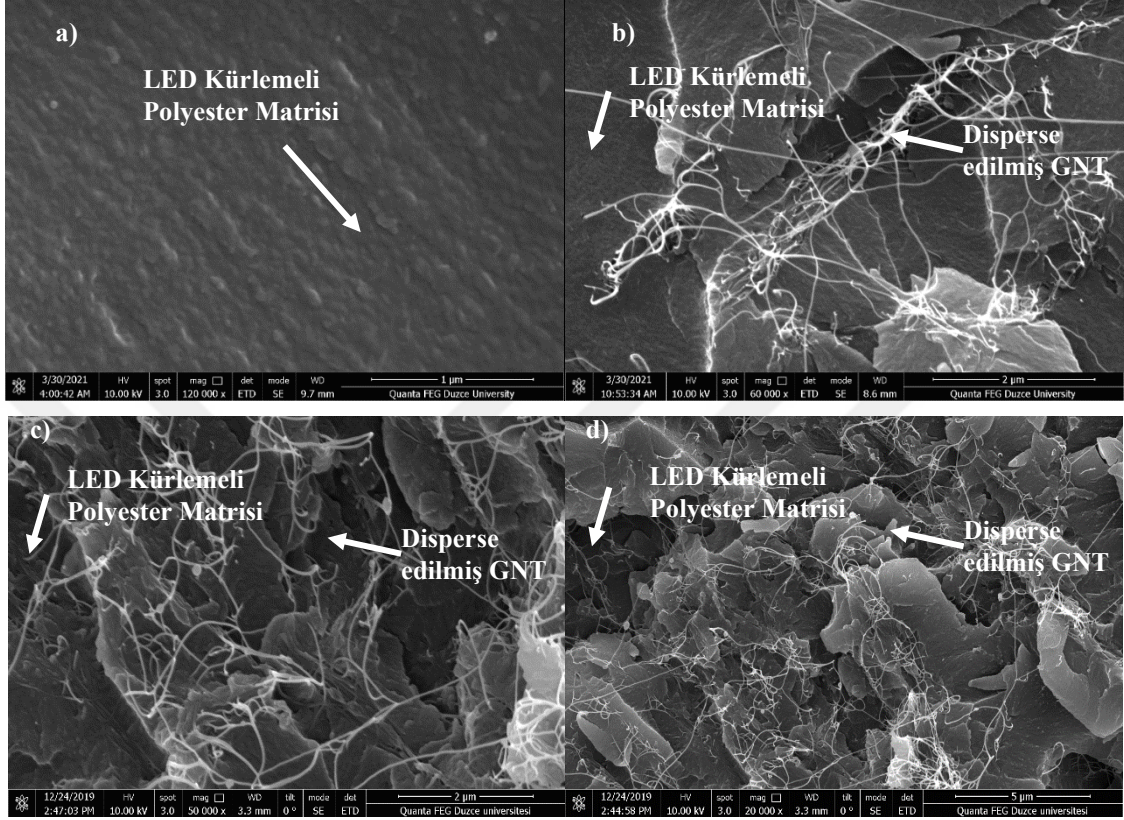
Cam elyaf katkıları kullanılan ve aynı zamanda artan oranlarda GNT ihtiva eden örneklerde, GNT'lerin polimerizasyon sırasında amorf yapıda olmalarından dolayı TGA (Termogravimetrik Analiz) ve DTA (Diferansiyel Termal Analiz) grafiklerinde bozunma ve faz değişim olaylarında ufak farklılıklar gözlenmiştir. Bu farklılıklar, GNT+ Cam elyaf içeren kompozitlerde, cam liflerinin LED ışığını kırarak farklı oranlarda GNT içeren polimerlerde farklı matris kombinasyonlarını oluşturmasından kaynaklanabilir. Fotobaşlatıcı olarak fosfin oksit içeren doymamış polyester reçinesinin LED kürleme sonrasında olması muhtemel polimerizasyonun şematik gösterimi Şekil 4.44'te görülmektedir.



Şekil 4.44. Olması muhtemel polimerizasyonun şematik gösterimi Polyester reçine (a), Fosfin oksit (b) ve (c) foto polimerizasyon.

4.11. SEM ANALİZİ SONUÇLARI

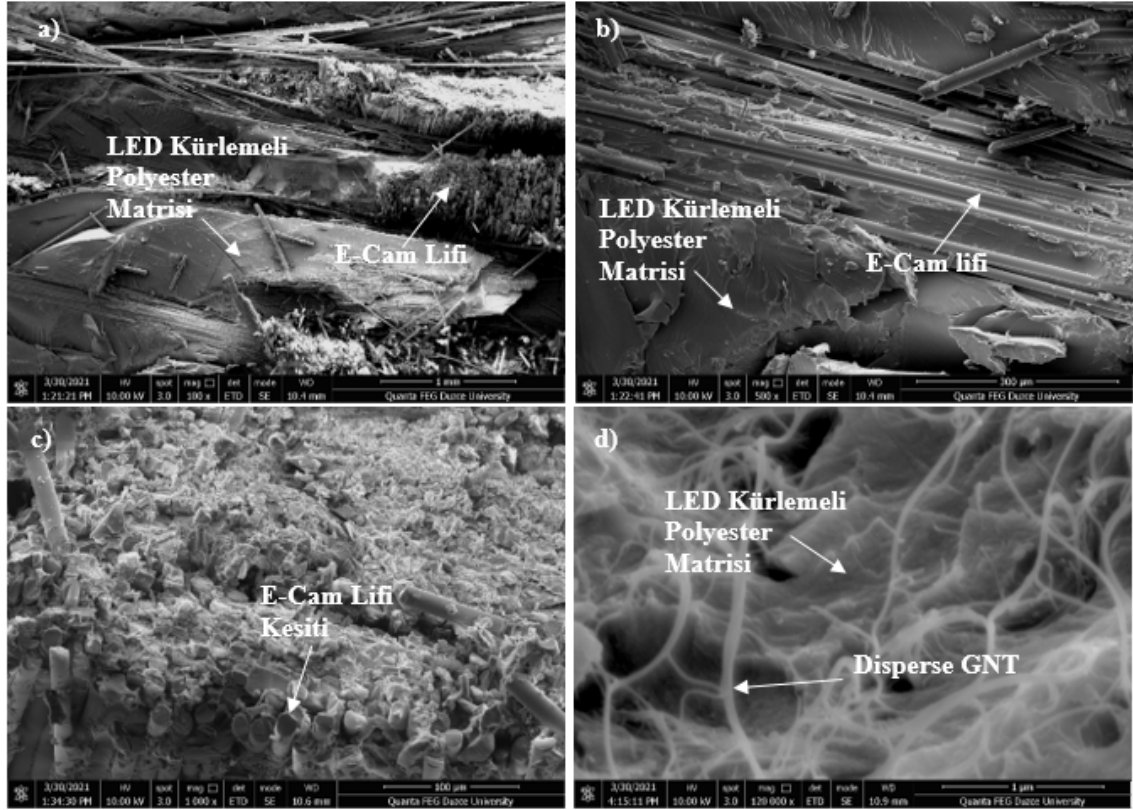
GNT takviyeli LED ile kürlenen polyester kompozit örneklerden alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.45'te gösterilmektedir.



Şekil 4.45. GNT takviye edilmiş polyester kompozite ait SEM Analizi (a) Referans numune, b) %0,01 GNT takviyeli polyester kompozit, c ve d) %0,05 GNT takviyeli polyester kompozit.

Şekil 4.45 (a)'da GNT takviye edilmeyen polyester matris yüzeyinin görünümü görülmektedir. Şekil 4.45 (b, c ve d)'de ise GNT'lerin LED kürlemeli polyester reçinesine matrisi içerisinde homojen bir dağılım gösterdiği, aglomerasyonun oluşmadığı başarılı bir dispersiyonun gerçekleştiği görülmektedir. Diğer oranlardaki GNT takviyeli kompozitler üzerinde de benzer homojen dağılımlar gözlenmiştir. Sertleşmemiş reçine karışımı üzerinde dispersiyondan sonra beyaz kağıt üzerinde cam baget ile yapılan dispersiyen testinde de reçine içerisinde GNT'lerin başarılı bir şekilde disperse edildiği gözlenmiştir. SEM görüntüleri de bu durumu desteklemektedir. GNT'lerin LED ile kürlenen polyester reçineler içerisinde dispersiyonu için kullanılan yöntemin uygun olduğu görülmektedir.

Cam elyaf ve GNT takviyeli LED kürlemeli polyester kompozit örneklerin kırılan yüzeylerinden farklı büyüklüklerde alınan scanning electron microscope (SEM) görüntüleri Şekil 4.46’da görülmektedir.



Şekil 4.46. GNT+Cam elyaf takviyeli polyester kompozitlerin SEM görüntüsü.

Gerçekleştirilen SEM analizinde cam elyaf ile matris yapı arasında iyi bir aderans sağlandığı, cam elyaf demetinin içerisine polyester reçinesinin başarılı bir şekilde girerek tüm elyaflar ile matris yapının iyi bir aderans sağladığı Şekil 4.46 (a-b ve c)’de görülmektedir. LED kürlemeli reçine içerisine disperse edilen GNT lerin matris yapı içerisinde homojen bir şekilde dağılım gösterdiği (Şekil 4.46(d)), herhangi bir aglomerasyonun oluşmadığı, GNT lerin polyester reçinesi ile iyi bir aderans oluşturduğu görülmektedir. Üretilen kompozit örneklerde GNT katkılama oranı artışı ile orantılı olarak iletkenlik değerlerindeki artış, matris yapı içerisinde GNT’lerin homojen bir şekilde disperse edildiğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Grafen nanotüp ve cam elyafla güçlendirilmiş LED ile kürlenmiş polyester kompozit örneklerin mekanik, fiziksel ve elektriksel özelliklerini araştırmak amacıyla gerçekleştirilen çalışma kapsamında, fotobaşlatıcı içeren polyester reçine ağırlığının %0, 0.001, 0.003, 0.005, 0.01, ve 0.015'i olmak üzere 6 farklı oranda GNT takviye edilmesi ile LED kürlenme prosesi uygulanarak kompozitler üretilmiştir. Ayrıca aynı oranlarda GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitler de hazırlanmıştır.

Hazırlanan kompozit reçine karışımları üzerinde viskozite, reometre, jelleşme süresi, jelleşme sıcaklığı, pik ekzoterm sıcaklığı ve süresi, kürlenme sıcaklıkları ölçülmüştür. Bu kompozit karışımlarından üretilen kompozit plaklardan elde edilen örnekler üzerinde basınç dayanımı, çekme dayanımı, eğilme dayanımı, darbe dayanımı, Shore-D sertliği, termal iletkenlik, empedans spektroskopisi ile elektriksel özellikleri ile TGA, DTA, FT-IR ve SEM analizleri gerçekleştirilerek GNT ve cam elyaf takviyesinin kompozitin özelliklerine olan etkileri çok yönlü bir şekilde incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda aşağıda belirtilen sonuçlara ulaşılmıştır.

LED kürlenmeli polyester reçinelerinin içerisine GNT takviye edilmesi ile hazırlanan kompozit karışımları üzerinde gerçekleştirilen viskozite, kayma gerilimi ve kayma hızı değerlerinin GNT takviye oranına ve zaman bağlı olan değişimleri incelenmiş, LED kürlenmeli polyester reçinesine nanomateryal olarak çok düşük oranlarda bile GNT takviye edildiğinde viskozite ve reolojik parametrelerin önemli oranda değiştiği, Viskozite değerlerinin GNT oranındaki artışa paralel olarak arttığı, GNT takviyesi yapılmayan referans numuneye göre % 20-%99 aralığında değişen oranlarda arttığı, GNT takviye edilen LED kürlenmeli polyester reçinesinin viskozitesi zamana ve kayma hızına bağlı olarak azaldığından dolayı tiksotropik davranış gösteren psödoplastik akışkan olduğu değerlendirilmiştir. GNT takviyeli LED kürlenmeli polyester matris reçinesinde GNT takviye oranına bağlı olarak viskozite ve reolojik özelliklerde önemli değişimlerin meydana gelmesinden dolayı farklı üretim proseslerinde istenilen işlenebilirliğin sağlanabilmesi için viskozite düzenleyici katkılara ihtiyaç duyulacağı görülmektedir. Bu

bağlamda farklı üretim proseslerine uygun reolojik özelliklerdeki GNT takviyeli reçinelerin elde edilmesi amacıyla viskozite düzenleyicilerin nanomateryal disperse matris reçinelerinin reolojik özelliklere etkilerinin araştırılması gerektiği düşünülmektedir.

GNT takviyeli kompozit reçine karışımları üzerinde gerçekleştirilen jelleşme sıcaklığı ve süresi, pik ekzoterm sıcaklığı ve süresi ile kürlenme sıcaklıkları deney sonuçlarına göre, GNT takviye oranı arttıkça kürlenme sıcaklıklarının düştüğü, kompozit üretimlerinde yüksek kürlenme sıcaklıkları nedeniyle kompozitlerde ortaya çıkabilecek büzülme çatlakları ve deformasyonların önlenmesinde önemli katkılar sağlanabileceği, GNT kullanım oranına bağlı olarak kürlenme sıcaklıkları 3 kat azaltılabileceği görülmektedir.

Polimerizasyonunu tamamlayan sertleşmiş kompozit örnekler üzerinde gerçekleştirilen basınç dayanımı değerlerinin GNT ve GNT+Cam elyaf takviye miktarına bağlı olarak önemli değişimlerin olduğu, GNT takviyeli kompozitlerin basınç dayanımı değerlerinin GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlere kıyasla daha büyük olduğu,

Kompozitler üzerinde gerçekleştirilen çekme dayanımı sonuçları incelendiğinde; çekme dayanımı değerleri üzerinde cam elyaf katkısının önemli değişime neden olduğu, GNT takviye miktarına bağlı olarak kompozitlerin çekme dayanımı değerlerinin değiştiği, en büyük çekme dayanımı değerlerine sahip olan %0,003 oranında GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin polyester reçinenin çekme dayanımına göre %648 oranında artış elde edildiği, yalnız cam elyaf takviyesi ile çekme dayanımı değerlerinin polyster reçine matrisine göre %533 oranında arttığı, %0,003 oranında GNT kullanımı ile bu oranın %115 oranında daha arttırarak %648 oranına çıkardığı,

Elastik gerilme değerleri incelendiğinde; cam elyaf takviyeli kompozitlerdeki elastik gerilme değerlerinin GNT takviyeli kompozitlere göre önemli derecede farklılık gösterdiği, cam elyaf kullanımı ile en büyük elastik gerilme değerinin görüldüğü %0,01 GNT oranındaki kompozitlerde, yalnızca GNT takviyeli kompozite göre %530 artış meydana geldiği,

Elastikiyet modülü değerlerinin artışında cam elyaf takviyesinin GNT takviyesine göre daha belirleyici olduğu, en büyük elastikiyet modülü değeri elde edilen %0,003 GNT oranındaki değerin aynı orandaki GNT takviyeli kompozitin elastikiyet modülü değerine göre %65 oranında daha büyük elastikiyet modülü değerine sahip olduğu, elastikiyet modülü değerlerini GNT takviye oranına bağlı olarak %52-%230 aralığında artış elde edildiği,

Uzama yüzdesi değerlerinin GNT takviye oranı ve cam elyaf takviye durumuna göre değişimlerin olduğu, yalnızca GNT takviyeli kompozitlerde GNT takviye oranı arttıkça uzama yüzdelерinin azaldığı, GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerde ise GNT takviye oranına bağlı olarak uzama yüzdelерinde artışların meydana geldiği,

Eğilme dayanımı değerlerinin GNT oranına ve cam elyaf takviyesi kullanılma durumuna bağlı olarak önemli derecede değiştiği, GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin eğilme dayanımı değerlerinin GNT takviyeli kompozitlere kıyasla daha büyük olduğu, her iki takviye türünde kompozitlerin GNT takviyesine bağlı olarak eğilme dayanımlarındaki artış oranlarının %42-%62 arasında değiştiği, ancak cam elyaf takviye edildiğinde eğilme dayanımı değerlerindeki artışın %275-%374 oranları arasında olduğu, eğilme dayanımı değerleri üzerinde cam elyaf takviyesinin GNT takviyesine göre daha baskın olduğu,

Darbe dayanımı değerlerinin yalnız GNT takviyeli kompozitlerde GNT takviye oranına bağlı olarak değiştiği, GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerde GNT takviye oranının darbe dayanımı değerleri üzerinde daha az etkiye sahip olduğu, darbe dayanımı değerleri üzerinde asıl etkiye cam elyaf takviyesinin sahip olduğu,

Shore-D sertlik değerlerinin GNT takviye oranına bağlı olarak değiştiği, GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin Shore-D sertlik değerlerinin yalnızca GNT takviyeli kompozitlerden daha yüksek olduğu, GNT ve cam elyaf takviyelerine rağmen sertlik değerlerinin %2-7 arasında sınırlı bir artışa neden olduğu, sertlik değerleri üzerinde önemli bir değişime neden olmadı,

Termal iletkenlik değerlerinin GNT takviye oranına bağlı olarak arttığı, hem GNT hemde GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerde referans numunelerin en küçük termal iletkenlik değerine sahip olduğu, en büyük termal iletkenlik değerinin ise %0,015 GNT takviye oranında elde edildiği, cam elyaf takviyesi ile %1-3 arasında termal iletkenlik değerlerinin arttığı, GNT katkı oranı ile %1-9 arasında termal iletkenliklerin arttığı

Empedans spektroskopisi yöntemi ile gerçekleştirilen elektriksel özellikler incelendiğinde GNT takviyeli kompozitlerde özellikle düşük frekanslarda GNT takviye oranı arttıkça dielektrik sabiti değerlerinin arttığı, bununla beraber tüm GNT oranlarında frekans arttıkça dielektrik sabitinin azaldığı, düşük frekanslarda GNT takviyesiyle orantılı olarak dielektrik sabiti yüksek iken, frekans arttıkça dielektrik sabiti GNT oranına göre azaldığı ve GNT'nin etkisinin yüksek frekanslarda görüldüğü, çevreci üretim imkânı sağlayan fotobaşlatıcılı polyester matrisli nanokompozitlerde GNT katkılama miktarına bağlı olarak dielektrik özelliklerinde önemli değişimlerin meydana geldiği,

GNT+Cam elyaf takviyeli kompozitlerin elektriksel özellikleri incelendiğinde; yapılan takviyelerin ve LED kürlemenin iletkenlik mekanizmasına oldukça kayda değer bir katkı sağladığı, cam elyaf takviyeli kompozite katkılanan GNT oranı arttıkça permitivitede dikkate değer bir artış meydana geldiği, her bir kompozit için direncin azalması ile birlikte kapasitelerinin de arttığı, elektriksel iletkenliğin katkı oranı ile birlikte artması ve elektriksel modülüsün relaksasyon ve kutuplanma mekanizmalarını doğrulaması ile birlikte elde edilen bulguların birbirleri ile uyumluluğu ve güvenilir olduğu görülmüştür. Üretilen kompozitlere yapılan LED kürlemenin ve GNT takviyesinin kapasitif davranışı yükseltmesinin yanısıra iletken özellik sağladığı görülmektedir. Bu yüzden kompozitlerin hem iletken yüzey oluşturmada, yarı iletken aygıtlarda, hem de yük ve enerji depolama gibi ileri teknolojik alanlarda kullanımının maliyeti azaltacağı ve üretim sürecini kısaltacağı da anlaşılmaktadır. Bu sayede daha çevreci, dayanıklı ve yüksek performanslı olan elektronik aygıtların üretimi için gelecek vaadeden bir malzeme olarak düşünülmektedir.

GNT ve GNT+Cam elyaf dokuma ile birlikte üretilen örnekler üzerinde gerçekleştirilen FT-IR, TGA ve DTA analiz sonuçlarında; cam lifi katkıları kullanılmayan kompozitlere

ait FTIR pikleri birbiri içerisinde daha iyi örtüşmekte bu da genel olarak ışık kaynağının tek bir yönden polimerizasyonu başlatarak daha homojen bir yapı sağladığı, LED küremeli kompozit karışımlarında kürlenmeye engel olabilecek GNT içerse bile, polimerizasyonun belirli bir düzen içerisinde gerçekleştiğinden, GNT’de bulunan serbest elektronlarının polimerlere ait çeşitli fonksiyonel gruplarla olan etkileşiminin daha düzenli gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

SEM analizleri sonucunda; tüm kompozitlerde GNT’lerin LED küremeli polyester reçinesine matrisi içerisinde homojen bir dağılım gösterdiği, aglomerasyonun oluşmadığı başarılı bir dispersiyonun gerçekleştiği, cam elyaf ile matris yapı arasında iyi bir aderans sağlandığı, cam elyaf demetinin içerisine polyester reçinesinin başarılı bir şekilde girerek tüm elyaflar ile matris yapının iyi bir aderans sağladığı görülmektedir.

Kompozit malzeme üretiminde kullanımları giderek yaygınlaşan nanomateriyallerden biri olan GNT’lerin, düşük uçucu organik bileşik (VOC) salımlı, çevreci ve farklı üretim proseslerinde hızlı üretim imkânı sağlayan LED küremeli polyester reçinelerinin içerisine takviye edilmesi ile iyileştirilmiş fiziksel, mekanik ve elektriksel özelliklere sahip kompozitlerin üretilmesinin mümkün olduğu, daha yüksek GNT katkı oranlarında, farklı fotobaşlatıcı, reçine, lif ve dolgu malzemelerinin kullanıldığı kompozit üretimlerine yönelik çalışmaların yapılması ile literatüre önemli katkılar sağlanacağı, özellikle sürdürülebilir ve biyobozunur kompozitlerin üretilmesine yönelik araştırmaların yapılmasının önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] S. Sharma, P. Sudhakara, S. Nijjar, S. Saini, and G. Singh, “Recent progress of composite materials in various novel engineering applications,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 14, pp. 28195–28202, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.10.063.
- [2] James F. Shackelford, *Mühendisler İçin Malzeme Bilimine Giriş*, 8. Basımda. İstanbul: Literatür Yayınevi, 2018.
- [3] Y. Doç and A. İhsan, “Kompozit malzemeler ve özellikleri,” *Putech Compos.*, no. January, pp. 38–45, 2016.
- [4] K. M. Teknolojileri and K. M. Teknolojileri, “Polyester/grafen kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesi,” *El-Cezerî J. Sci. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 472–481, 2017.
- [5] Bilsen Beşergil, *Kompozitler*. Ankara: Gazi Kitabevi Yayınları, 2016.
- [6] Callister W. D and Rethwisch D.G., *Material Sciece and Engineering*. Ankara: Nobel Yayınevi, 2014.
- [7] D. K. Hale, “Review The physical properties of composite materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 11, pp. 2015–2141, 1976.
- [8] M. Sönmez, “Polimer matrisli kompozitlerin endüstri ürünleri tasarımında önemi ve geleceği: Türkiye’den dört örnek firma üzerine bir inceleme,” İstanbul Teknik Üniversitesi, 2009.
- [9] J. D. Muzzy and S. C. Drive, “Thermoplastic vs. thermosetting structural composites,” *Polym. Compos.*, vol. 5, no. 3, pp. 169–172, 1984.
- [10] R. Hsissou, R. Seghiri, Z. Benzekri, M. Hilali, M. Rafik, and A. Elharfi, “Polymer composite materials: A comprehensive review,” *Compos. Struct.*, vol. 262, no. January, pp. 0–3, 2021, doi: 10.1016/j.compstruct.2021.113640.
- [11] S. Özkara, “Cam takviyeli polyesterin asfalt içinde geri dönüşümü,” Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [12] Ö. Kalabalıkoğlu, “Nanoparçacık İçeren UV İle Kürleştirilmiş Kaplamaların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi,” Yıldız Teknik Üniversitesi, 2008.
- [13] N. Gokce, U. Yilmazer, and S. Subasi, “Effects of Fiber and Resin Type on the Mechanical Properties of Fiber Reinforced Polyester Composite Pipes,” pp. 1–7, 2019, doi: 10.1680/jemmr.18.00093.
- [14] Ş. Eren, B. Poyraz, N. Gökçe, A. Şamandar, B. Aykanat, and S. Subaşı, “Investigation of the initiator effect on mechanical , thermal and chemical properties of polyesters used composite material production,” *J. Fac. Eng. Archit. Gazi Univ.*, vol. 33, no. 4, pp. 1383–1396, 2018, doi: 10.17341/gazimmfd.416435.
- [15] S. B. P. Kardar, M. Ebrahimi, “Study the effect of nano-alumina particles on physical–mechanical properties of UV cured epoxy acrylate via nano-indentation,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 62, no. 3, pp. 321–325, 2008.

- [16] T. H. Karaca, B. Çiçek, T. Aydoğmuş, and Y. Sun, "The effect of graphene-nanoplatelet and nano- teflon on mechanical properties of UV photo-resin 3D printer products," *Polym. Technol. Mater.*, vol. 61, no. 12, pp. 1298–1307, 2022, doi: 10.1080/25740881.2022.2061862.
- [17] B. Jiang, X. Shi, T. Zhang, and Y. Huang, "Recent advances in UV/thermal curing silicone polymers," *Chem. Eng. J.*, vol. 435, no. P1, p. 134843, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.134843.
- [18] F. Cheng, Y. Fan, N. He, Y. Song, J. Shen, and Z. Gong, "Castor oil based high transparent UV cured silicone modified polyurethane acrylate coatings with outstanding tensile strength and good chemical resistance," *Prog. Org. Coatings J.*, vol. 163, no. 106624, pp. 1–8, 2022, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106624.
- [19] A. Ribas-Massonis, M. Cicujano, J. Duran, E. Besalú, and A. Poater, "Free-radical photopolymerization for curing products for refinish coatings market," *Polymers (Basel)*, vol. 14, p. 2856, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/polym14142856>.
- [20] W. A. Green, *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*, 1st ed. CRC Press, 2010.
- [21] M. S. EL-Wazery, M. I. EL-Elamy, and S. H. Zoalfakar, "Mechanical properties of glass fiber reinforced polyester composites," *Int. J. Appl. Sci. Eng.*, vol. 14, no. 3, pp. 121–131, 2017, doi: 10.6703/IJASE.2017.14(3).121.
- [22] M. Zhong, "Carbon nanomaterials and their composites for supercapacitors," *Carbon Energy*, vol. 4, pp. 950–985, 2022, doi: 10.1002/cey2.219.
- [23] C. An *et al.*, "Nanomaterials and nanotechnology for the delivery of agrochemicals: strategies towards sustainable agriculture," *J. Nanobiotechnology*, vol. 20, no. 1, pp. 1–19, 2022, doi: 10.1186/s12951-021-01214-7.
- [24] C. N. R. Rao and A. K. Cheetham, "Science and technology of nanomaterials: Current status and future prospects," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 12, pp. 2887–2894, 2001, doi: 10.1039/b105058n.
- [25] M. C. Roco, "International strategy for nanotechnology research and development," *J. of Nanoparticle Res.*, vol. 3, pp. 353–360, 2001.
- [26] A. K. Thakur, "A review report on the applications of Nanobiology and Molecular Nanotechnology- the next generation of biology.," in *54th IETE Annual Technical Convention*, 1997, pp. 39–42.
- [27] A. Rahman, I. Ali, S. M. A. Zahrani, and R. H. Eleithy, "A review of the applications of nanocarbon polymer composites," *NANO Br. Reports Rev.*, vol. 6, no. 3, pp. 185–203, 2011, doi: 10.1142/S179329201100255X.
- [28] B. Harris, *Engineering Composite Materials*. London: The Institute of Materials, 1999.
- [29] T. W. Vinson, J R; Chou, *Composite Materials and Their Use in Structures*. John Wiley & Sons, 1975.
- [30] M. E. Deniz, "Kompozit malzemelerin üretim yöntemler ve ısıt işleme presleme tekniği kullanarak kompozit malzeme üretecek bir düzeneğin tasarım ve imalatı," Harran Üniversitesi, 2005.
- [31] Sinan Fidan, "Polimer Matrisli Kompozitlerin Darbe Davranışlarının İncelenmesi

- Ve Oluşan Hasarların Mikro Tomografi Yöntemiyle İncelenmesi,” Kocaeli Üniversitesi, 2011.
- [32] Sanjay Mazumdar, *Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering*, 1st Editio. Boca Raton: CRC Press, 2002.
- [33] P. Thori, P. Sharma, and M. Bhargava, “An approach of composite materials in industrial machinery: advantages, disadvantages and applications,” *Int. J. Res. Eng. Technol.*, vol. 02, no. 12, pp. 350–355, 2013, doi: 10.15623/ijret.2013.0212060.
- [34] F.C. Campbell, *Structural Composite Materials*, First Edit. St. Louis, Missouri: ASM International, 2010.
- [35] H. Yıldızhan, “Polimer Matrisli Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi,” Süleyman Demirel Üniversitesi, 2008.
- [36] S. V. and T. Gay, D., Hoa, *Composite materials design and applications*, 4th editio. New York: CRC Press, 2003.
- [37] İ. Türkmen, “Cam Elyaf Takviyeli Kompozit Malzemelerde Elyaf Tabaka Sayısına Bağlı Mekanik Özelliklerin Ve Darbe Dayanımının İncelenmesi,” Celal Bayar Üniversitesi, 2012.
- [38] G. İnancı, “Farklı Takviye Malzemeli Plastik Kompozitlerin Darbe Davranışına Çevrenin Etkisi,” Dokuz Eylül Üniversitesi, 2015.
- [39] E. J. Barbero, *Introduction to Composite Materials Design*, Third edit. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2018.
- [40] M. Bakkal, “*Kompozitler*”, *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, Sekizinci. Türkiye: Nobel Yayınevi, 2011.
- [41] K. . Chawla, *Composite Materials Science and Engineering*, Third Edit. New York, USA: Springer US, 2011.
- [42] Y. Şahin, *Kompozit Malzemelere Giriş*, 2. Baskı. Ankara: Seçkin Yayınevi, 2006.
- [43] Y. Eren, “Kompozit Yapıların Darbe Etkisinin İncelenmesi,” Dumlupınar Üniversitesi, 2007.
- [44] M. M. H. Al Omari, I. S. Rashid, N. A. Qinna, A. M. Jaber, and A. A. Badwan, “Calcium carbonate,” in *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*, 1st ed., vol. 41, Elsevier Inc., 2016, pp. 31–132.
- [45] G. E. Zaikov, “Polymer nanocomposites based on layer aluminum-silicates,” *Int. J. Polym. Mater.*, vol. 47, no. 1, pp. 117–137, 2000, doi: 10.1080/00914030008033340.
- [46] U. Almeida Pinto, L. L. Y. Visconte, J. Gallo, and R. C. R. Nunes, “Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) with mica and aluminum trihydrate (ATH),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 69, no. 3, pp. 257–260, 2000, doi: 10.1016/S0141-3910(00)00047-1.
- [47] M. V. Thomas and D. A. Puleo, “Calcium sulfate: properties and clinical applications,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 88, no. 2, pp. 597–610, 2009, doi: 10.1002/jbm.b.31269.
- [48] A. Demirel, “Karbon Elyaf Takviyeli Epoksi Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu,” Gazi Üniversitesi, 2007.

- [49] K. K. Chawla, "Glass fibers (GF)," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, 2001, pp. 3541–3545.
- [50] F. M. Monticeli, A. K. dos Reis, R. M. Neves, L. F. de P. Santos, E. C. Botelho, and H. L. Ornaghi, "Statistical analysis of creep behavior in thermoset and thermoplastic composites reinforced with carbon and glass fibers," *J. Strain Anal. Eng. Des.*, vol. 56, no. 7, pp. 452–461, 2021, doi: 10.1177/0309324720976637.
- [51] G. G. Gnesin, "Revisiting the history of materials science: Glass, Glaze, and Enamel over the millennia. I. Glass," *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 54, no. 9, pp. 624–630, 2016, doi: 10.1007/s11106-016-9756-5.
- [52] T. P. Sathishkumar, S. Satheeshkumar, and J. Naveen, "Glass fiber-reinforced polymer composites - A review," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 33, no. 13, pp. 1258–1275, 2014, doi: 10.1177/0731684414530790.
- [53] A. Cevahir, "Glass fibers," in *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*, Elsevier Ltd., 2017, pp. 99–121.
- [54] F. R. Jones, N. T. Huff, U. Kingdom, O. Corning, and U. States, "The structure and properties of glass fibers," in *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*, 2018, pp. 757–803.
- [55] H. Li, C. Richards, and J. Watson, "High-performance glass fiber development for composite applications," *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 65–81, 2014, doi: 10.1111/ijag.12053.
- [56] F. T. Wallenberger, "Commercial and experimental glass fibers," in *Fiberglass and Glass Technology*, Springer Science+Business Media, 2010, pp. 3–90.
- [57] M. Zhang and J. P. Matinlinna, "E-glass fiber reinforced composites in dental applications," *Silicon*, vol. 4, pp. 73–78, 2012, doi: 10.1007/s12633-011-9075-x.
- [58] Prof. W. Ruland, "Carbon fibers," *Advanced Mater.*, vol. 2, no. 11, pp. 528–536, 1990.
- [59] O. Aricasoy, "Kompozit Sektör Raporu," İstanbul, 2006.
- [60] S. Chand, "Review carbon fibers for composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, pp. 1303–1313, 2000.
- [61] J. H. R. Gnanaharan, "Comparison of the creep behavior of a basswood waferboard to that of solid wood," *WOOD FIBER*, vol. 5, no. 11, pp. 155–170, 1979.
- [62] M. Ngusya, "Aspects of Eucalyptus Waferboard," University of British Columbia, 1988.
- [63] R. M. Rowell and A. Tillman, "A simplified procedure for the acetylation of hardwood and softwood flaxes for flakeboard production," *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 6, no. 3, pp. 427–448, 1986, doi: 10.1080/02773818608085236.
- [64] G. I. Mantanis, E. T. Athanassiadou, and M. C. Barbu, "Adhesive systems used in the European particleboard , MDF and OSB industries," *Wood Mater. Sci. Eng.*, vol. 13, no. 2, pp. 104–116, 2018, doi: 10.1080/17480272.2017.1396622.
- [65] W. E. Hsu, W. Schwald, and J. A. Shields, "Chemical and physical changes required for producing dimensionally stable wood-based composites," *Wood Sci. Technol.*, vol. 23, pp. 281–288, 1989.
- [66] Ö. Kandemir, "Kompozit Kaplamalı Dış Cephe Sistemlerinin Üretimi Ve

- Uygulamasında Dikkat Edilmesi Gerekenlerin İncelenmesi,” Haliç Üniversitesi, 2017.
- [67] N. S. Allen, “Photoinitiators for UV and visible curing of coatings mechanisms and properties,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 100, pp. 101–107, 1996.
 - [68] C. Decker, “Photoinitiated crosslinking polymerisation,” *Frog. Polym Sci.*, vol. 21, no. 593, pp. 593–650, 1996.
 - [69] C. Decker, “Light-induced crosslinking polymerization,” *Polym. Int.*, vol. 51, no. October 2001, pp. 1141–1150, 2002, doi: 10.1002/pi.821.
 - [70] N. Arsu, M. Aydin, Y. Yagci, and S. Jockusch, “One component thioxanthone based Type II photoinitiators,” in *Photochemistry and UV Curing: New Trends*, vol. 661, no. 2, J. P. Fouassier, Ed. Research Signpost, 2006.
 - [71] J.-P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*. Munich, 1995.
 - [72] & M. Fisher, Dean, Engel, “Photoinitiated polymerization of biomaterials,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 31, pp. 171–181, 2001.
 - [73] Y. Yagci, S. Jockusch, and N. J. Turro, “Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities,” *Macromolecules*, vol. 43, pp. 6245–6260, 2010, doi: 10.1021/ma1007545.
 - [74] J. Lalevée, M. A. Tehfe, F. Morlet-savary, B. Graff, X. Allonas, and J. P. Fouassier, “Progress in organic coatings radical photopolymerization reactions under air upon lamp and diode laser exposure : the input of the organosilane radical chemistry,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 70, pp. 83–90, 2011, doi: 10.1016/j.porgcoat.2010.10.008.
 - [75] M. M. Arsu N, Reetz I, Yagci Y, “Photoinitiated radical vinyl polymerization,” in *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology*, M. M. Yagci Y, Ed. CRC Press, 2009, pp. 141–200.
 - [76] M. A. Lago *et al.*, “Photoinitiators: a food safety review,” *Food Addit. Contam. Part A*, vol. 32, no. 5, pp. 779–798, 2015, doi: 10.1080/19440049.2015.1014866.
 - [77] N. S. Allen *et al.*, “Photochemistry and photoinduced chemical crosslinking activity of type I & II co-reactive photoinitiators in acrylated prepolymers,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 126, vol. 126, pp. 135–149, 1999.
 - [78] R. Nomoto, “Effect of light wavelength on polymerization of light-cured resins,” *Dent. Mater. J.*, vol. 16, no. 1, pp. 60–73, 1997, doi: <https://doi.org/10.4012/dmj.16.60>.
 - [79] J. D. Mallet and P. J. Rochette, “Wavelength-dependent ultraviolet induction of cyclobutane pyrimidine dimers in the human cornea,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 12, pp. 1310–1318, 2013, doi: 10.1039/c3pp25408a.
 - [80] C. N. B. K. S. Anseth, S. M. Newman, “Polymeric dental composites : properties and reaction behavior of multimethacrylate dental restorations,” in *Advances in Polymer Science*, 1995.
 - [81] L. Jiang *et al.*, “Performance comparison of acrylic and thiol- acrylic resins in two-photon polymerization,” *Opt. Express*, vol. 24, no. 12, pp. 13687–13701, 2016, doi: 10.1364/OE.24.013687.

- [82] J. W. Petr Klan, *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*. Noida, India: WILEY, 2009.
- [83] Wolfram Schnabel, *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications*. Berlin, Germany: WILEY-VCH, 2007.
- [84] S. Keskin and N. Arsu, "Investigation of the photoinitiation of methyl methacrylate polymerization by 2-morpholino acetophenone," *Prog. Org. Coatings*, vol. 57, pp. 348–351, 2006, doi: 10.1016/j.porgcoat.2006.09.014.
- [85] J. Seguro, N. S. Allen, M. Edge, and A. McMahon, "Photoyellowing and discolouration of UV cured acrylated clear coatings systems: influence of photoinitiator type," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 64, pp. 39–48, 1999.
- [86] J. Seguro, S. Norman, M. Edge, and A. Parrondo, "Photocuring activity of several commercial, near UV activated photoinitiators in clear and pigmented systems," *J. Coatings Technol.*, vol. 71, no. 894, pp. 61–67, 1999.
- [87] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, and N. S. Allen, "Free radical macrophotoinitiators : an overview on recent advances," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 159, pp. 103–114, 2003, doi: 10.1016/S1010-6030(03)00175-8.
- [88] E. Andrzejewska, D. Zych-tomkowiak, and M. Andrzejewski, "Heteroaromatic thiols as co-initiators for type II photoinitiating systems based on camphorquinone and isopropylthioxanthone," *Macromolecules*, vol. 39, pp. 3777–3785, 2006.
- [89] J. L. Jean-Pierre Fouassier, *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency*. Cedex, France: WILEY-VCH, 2012.
- [90] W. Arthur Green, *Industrial Photoinitiators*, 1st Editio. CRC Press, 2010.
- [91] T. Scherzer, "Photopolymerization of acrylates without photoinitiators with short-wavelength UV radiation: A study with real-time fourier transform infrared spectroscopy," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 42, no. 4, pp. 894–901, 2004, doi: 10.1002/pola.11039.
- [92] Y. Y. Munmaya Mishra, "Living radical polymerization," in *Handbook of Radical Vinyl Polymerization*, USA: CRC Press, 1998.
- [93] J. V. Crivello and J. H. W. Lam, "Diaryliodonium salts: A new class of photoinitiators for cationic polymerization," *Macromolecules*, vol. 10, no. 6, pp. 1307–1315, 1977, doi: 10.1021/ma60060a028.
- [94] J. V. Crivello and J. H. W. Lam, "Photosensitive polymers containing diaryliodonium salt groups in the main chain," *J. Polym. Sci. A1.*, vol. 17, no. 12, pp. 3845–3858, 1979, doi: 10.1002/pol.1979.170171205.
- [95] J. H. W. L. J. V. Crivello, "Dye-sensitized photoinitiated cationic polymerization," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 16, pp. 2441–2451, 1978, doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1978.170161004>.
- [96] J. L. Dektar and N. P. Hacker, "Photochemistry of diaryliodonium salts," *J. Org. Chem.*, vol. 55, no. 2, pp. 639–647, 1990, doi: <https://doi.org/10.1021/jo00289a045>.
- [97] P. Xiao *et al.*, "Naphthalimide based methacrylated photoinitiators in radical and cationic photopolymerization under visible light," *Polym. Chem.*, vol. 4, no. 21, pp. 5440–5448, 2013, doi: 10.1039/c3py00766a.

- [98] M. Sangermano, S. Applicata, P. Torino, and C. Duca, "Advances in cationic photopolymerization," *Pure Appl. Chem.*, vol. 84, no. 10, pp. 2089–2101, 2012.
- [99] Valentina Grumezescu and A. Grumezescu, *Materials for Biomedical Engineering: Thermoset and Thermoplastic Polymers*. Chennai, India: Matthew Deans, 2019.
- [100] E. S. Nasr, "The effect of curing conditions on the physical and mechanical properties of styrenated polyester," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 3, no. August, pp. 407–411, 1992.
- [101] M. Larry J. Oesterle, DDS, MS,^a Sheldon M. Newman, DDS, MS,^b and W. Craig Shellhart, DDS, "Rapid curing of bonding composite with a xenon plasma arc light," *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.*, vol. 119, no. 6, pp. 610–616, 2001, doi: 10.1067/mod.2001.113652.
- [102] C. B. Staudt, A. Mavropoulos, S. Bouillaguet, S. Kiliaridis, and I. Krejci, "Light-curing time reduction with a new high-power halogen lamp," *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.*, vol. 128, no. 6, pp. 749–754, 2005, doi: 10.1016/j.ajodo.2004.08.020.
- [103] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 1985.
- [104] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [105] K. S. Ibrahim, "Carbon nanotubes-properties and applications: a review," *Carbon Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 131–144, 2013, doi: 10.5714/cl.2013.14.3.131.
- [106] A. K. T. Lau and D. Hui, "The revolutionary creation of new advanced materials - carbon nanotube composites," *Compos. Part B Engineering*, vol. 33, no. 4, pp. 263–277, 2002, doi: 10.1016/S1359-8368(02)00012-4.
- [107] Sumio Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, no. 363, pp. 603–605, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1038/363603a0>.
- [108] P. Ajayan, "Bulk metal and ceramics nanocomposites," in *Ceramic/Metal Nanocomposites*, 2003, pp. 1–75.
- [109] J. M. G. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes.pdf," *Nature*, vol. 381, pp. 678–680, 1996, doi: <http://dx.doi.org/10.1038/381678a0>.
- [110] T. T. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, "Electrical conductivity of individual carbon nanotubes.pdf," *Lett. To Nat.*, vol. 382, no. July, pp. 54–56, 1996, doi: <http://dx.doi.org/10.1038/382054a0>.
- [111] T. E. Chang, L. R. Jensen, A. Kisliuk, R. B. Pipes, R. Pyrz, and A. P. Sokolov, "Microscopic mechanism of reinforcement in single-wall carbon nanotube / polypropylene nanocomposite," *Polymer (Guildf)*, vol. 46, pp. 439–444, 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2004.11.030.
- [112] F. Jin and S. Park, "Recent advances in carbon-nanotube-based epoxy composites," *Carbon Lett.*, vol. 14, no. 1, pp. 1–13, 2013.
- [113] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, J. L. Bitter, and D. H. Fairbrother, "Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces," *Anal Bioanal Chem*, vol.

- 396, no. 2010, pp. 1003–1014, 2011, doi: 10.1007/s00216-009-3332-5.
- [114] B. Chandra *et al.*, “Molecular-scale quantum dots from carbon nanotube heterojunctions,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1544–1548, 2009.
 - [115] H. Dai, E. W. Wong, and C. M. Liebert, “Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes,” *Science (80-.)*, vol. 272, no. April, pp. 523–526, 1996.
 - [116] B.-C. K. Hungo Choo, Yeonsu Jung, Youngjin Jeong, Hvan Chul Kim, “Fabrication and applications of carbon nanotube fibers,” *Carbon Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 191–204, 2012.
 - [117] R. Saito *et al.*, “Electronic structure of chiral graphene tubules structure of chiral graphene tubules,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 18, pp. 2204–2206, 1992, doi: 10.1063/1.107080.
 - [118] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, “Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube,” *Nature*, vol. 393, pp. 49–52, 1998.
 - [119] C. Schönenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J. Salvétat, and L. Forr, “Interference and interaction in multi-wall carbon nanotubes,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 69, pp. 283–295, 1999.
 - [120] J. Hone *et al.*, “Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 5, pp. 666–668, 2000, doi: 10.1063/1.127079.
 - [121] L. J. G. & C. D. Sander J. Tans, Michel H. Devoret, Hongjie Dai, Andreas Thess, Richard E. Smalley, “Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires.pdf,” *Nature*, vol. 386, no. 3, pp. 474–477, 1997, doi: <http://dx.doi.org/10.1038/386474a0>.
 - [122] P. Delaney, M. Di Ventra, S. T. Pantelides, P. Delaney, M. Di Ventra, and S. T. Pantelides, “Quantized conductance of multiwalled carbon nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 24, pp. 3787–3789, 1999, doi: 10.1063/1.125456.
 - [123] P. R. Bandaru, C. Daraio, S. Jin, and A. M. Rao, “Novel electrical switching behaviour and logic in carbon nanotube Y-junctions,” *Nat. Mater.*, vol. 4, no. September, pp. 663–666, 2005, doi: 10.1038/nmat1450.
 - [124] Y. Cheng and O. Zhou, “Electron field emission from carbon nanotubes,” *C.R. Phys.*, vol. 4, pp. 1021–1033, 2003, doi: 10.1016/S1631-0705(03)00103-8.
 - [125] A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, and B. Wei, “Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 424, pp. 171–174, 2003.
 - [126] G. Z. Yue, Q. Qiu, B. Gao, Y. Cheng, and J. Zhang, “Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode using a carbon-nanotube-based field-emission cathode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 2, pp. 355–357, 2002, doi: 10.1063/1.1492305.
 - [127] M. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, and M. Katerina, “Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load,” *Science (80-.)*, vol. 287, no. January, pp. 637–640, 2000.
 - [128] S. S. & B. C. Rodney S. Ruoff, J. Tersoff, Donald C. Lorents, “Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces,” *Lett. To Nat.*, vol. 364, no. August,

- pp. 514–516, 1993, doi: <http://dx.doi.org/10.1038/364514a0>.
- [129] I. Palaci, S. Fedrigo, H. Brune, C. Klinke, M. Chen, and E. Riedo, “Radial elasticity of multiwalled carbon nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 175502, pp. 1–4, 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.94.175502.
 - [130] M. Yu, T. Kowalewski, and R. S. Ruoff, “Investigation of the radial deformability of individual carbon nanotubes under controlled indentation force,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 7, pp. 1456–1459, 2000.
 - [131] M. Minary-jolandan, M. Yu, M. Minary-jolandan, and M. Yu, “Reversible radial deformation up to the complete flattening of carbon nanotubes in nanoindentation Reversible radial deformation up to the complete flattening of carbon nanotubes in nanoindentation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 073516, pp. 1–6, 2008, doi: 10.1063/1.2903438.
 - [132] P. M. Ajayan, C. Colliex, and D. Trauth, “Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite,” *Science (80-.)*, vol. 265, no. August, pp. 1212–1214, 1994.
 - [133] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, and S. Iijima, “Structural flexibility of carbon nanotubes,” *J. Chem. Phys., Vol.*, vol. 104, no. 5, pp. 2089–2092, 1996, doi: 10.1063/1.470966.
 - [134] J. Tersoff, “Energies of fullerenes,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 23, pp. 546–549, 1992, doi: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.15546>.
 - [135] S. B. Sinnott, O. A. Shenderova, C. T. White, and D. W. Brenner, “Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations,” *Carbon N. Y.*, vol. 36, no. 1–2, pp. 1–9, 1998, doi: 10.1016/S0008-6223(97)00144-9.
 - [136] B. I. Yakobson, “Mechanical relaxation and ‘intramolecular plasticity’ in carbon nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 8, pp. 918–920, 1998, doi: 10.1063/1.120873.
 - [137] C. Q. Ru, “Effect of van der Waals forces on axial buckling of a double-walled carbon nanotube,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 10, pp. 7227–7231, 2000, doi: 10.1063/1.372973.
 - [138] W. A. G. Iii, G. Gao, and C. Tahir, “Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes,” *Nanotechnology*, vol. 9, pp. 184–191, 1998.
 - [139] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio, “Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 20, pp. 4502–4505, 1998, [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.4502>.
 - [140] R. S. Ruoff and D. C. Lorents, “Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 33, no. 7, pp. 925–930, 1995, doi: 10.1016/0008-6223(95)00021-5.
 - [141] J. C. B. K. Miemik, K.P Rykaczewski, C.I. Gross, R. Grzywacz, M. Madurga, D. Miller, Y. L. I.N. Borzov, N.T. Brewer, C. Iost, A. Korgul, C. Mazzocchi, A.I. Méndez n, and and E. F. Z. S.V. Paulauskas, D.W. Stracener, J. A. Winger, M. Wolinska-Cichocka, “Large ; β -delayed one and two neutron emission rates in the decay of ^{86}G ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 132502, pp. 1–5, 2013, doi: : 10.1103/PhysRevLett.111.132502.

- [142] A. Majumdar, C. Yu, D. Li, L. Shi, and Z. Yao, "Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 1842–1846, 2005, [Online]. Available: http://pubs3.acs.org/acs/journals/doi/lookup?in_doi=10.1021/nl051044e.
- [143] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, E. Dobardžić, I. Milošević, and M. Damnjanović, "Phonon dispersion of carbon nanotubes," *Solid State Commun.*, vol. 121, no. 9–10, pp. 471–474, 2002, doi: 10.1016/S0038-1098(02)00025-X.
- [144] H. Ishii, N. Kobayashi, and K. Hirose, "Electron-phonon coupling effect on quantum transport in carbon nanotubes using time-dependent wave-packet approach," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 40, no. 2, pp. 249–252, 2007, doi: 10.1016/j.physe.2007.06.006.
- [145] T. Maeda and C. Horie, "Phonon modes in single-wall nanotubes with a small diameter," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 263–264, pp. 479–481, 1999, doi: 10.1016/S0921-4526(98)01415-X.
- [146] D. M. G. Vasilios Georgakilas, Konstantinos Kordatos, Maurizio Prato and A. H. Michael Holzinger, "Organic functionalization of carbon nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 5, pp. 760–761, 2002, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ja016954m>.
- [147] A. Helland, P. Wick, A. Koehler, K. Schmid, and C. Som, "Reviewing the environmental and human health knowledge base of carbon nanotubes," *Environ. Health Perspect.*, vol. 115, no. 8, pp. 1125–1131, 2007, doi: 10.1289/ehp.9652.
- [148] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. De Heer, "Carbon nanotubes - The route toward applications," *Science (80-.)*, vol. 297, no. 5582, pp. 787–792, 2002, doi: 10.1126/science.1060928.
- [149] A. Cao *et al.*, "Hydrogen storage of dense-aligned carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 342, no. 5–6, pp. 510–514, 2001, doi: 10.1016/S0009-2614(01)00619-4.
- [150] S. Kar, R. C. Bindal, S. Prabhakar, P. K. Tewari, K. Dasgupta, and D. Sathiyamoorthy, "Potential of carbon nanotubes in water purification: An approach towards the development of an integrated membrane system," *Int. J. Nucl. Desalin.*, vol. 3, no. 2, pp. 143–150, 2008, doi: 10.1504/IJND.2008.020221.
- [151] M. C. García-Gutiérrez *et al.*, "Templating of crystallization and shear-induced self- assembly of single-wall carbon nanotubes in a polymer-nanocomposite," *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 1, pp. 341–345, 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2005.11.018.
- [152] E. J. Siochi *et al.*, "Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers," *Compos. Part B Eng.*, vol. 35, no. 5, pp. 439–446, 2004, doi: 10.1016/j.compositesb.2003.09.007.
- [153] A. R. Bhattacharyya, P. Pötschke, M. Abdel-Goad, and D. Fischer, "Effect of encapsulated SWNT on the mechanical properties of melt mixed PA12/SWNT composites," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 392, no. 1–3, pp. 28–33, 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2004.05.045.
- [154] S.-Y. P. Khalid Saeed, "Preparation of Multiwalled Carbon Nanotube/Nylon-6 Nanocomposites by In Situ Polymerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, pp. 3729–3735, 2007, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/app.26942>.

- [155] K. Prashantha, J. Soulestin, M. F. Lacrampe, M. Claes, G. Dupin, and P. Krawczak, "Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition," *Express Polym. Lett.*, vol. 2, no. 10, pp. 735–745, 2008, doi: 10.3144/expresspolymlett.2008.87.
- [156] X. X. Zhang, Q. J. Meng, X. C. Wang, and S. H. Bai, "Poly(adipic acid-hexamethylene diamine)-functionalized multi-walled carbon nanotube nanocomposites," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 923–930, 2011, doi: 10.1007/s10853-010-4836-2.
- [157] A. De Vita, J. C. Charlier, X. Blase, and R. Car, "Electronic structure at carbon nanotube tips," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 68, no. 3, pp. 283–286, 1999, doi: 10.1007/s003390050889.
- [158] J. M. Bonard *et al.*, "Field-emission-induced luminescence from carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 7, pp. 1441–1444, 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.81.1441.
- [159] S. G. K. A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou and R. E. S. D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, "Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire," 1995. doi: <http://dx.doi.org/10.1126/science.269.5230.1550>.
- [160] Y. Saito *et al.*, "Conical beams from open nanotubes," *Nature*, vol. 389, no. 6651, pp. 554–555, 1997, doi: 10.1038/39221.
- [161] Y. Saito, S. Uemura, and K. Hamaguchi, "Cathode ray tube lighting elements with carbon nanotube field emitters," *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 37, no. 3 B, pp. 3–6, 1998, doi: 10.1143/jjap.37.1346.
- [162] H. Xia, Y. Wang, J. Lin, and L. Lu, "Hydrothermal synthesis of MnO₂/CNT nanocomposite with a CNT core/porous MnO₂ sheath hierarchy architecture for supercapacitors," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 33, pp. 1–10, 2012, doi: 10.1186/1556-276x-6-595.
- [163] E. Frackowiak and F. Beguin, "Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons," *Carbon N. Y.*, vol. 40, pp. 1775–1787, 2002.
- [164] V. Meunier, J. Kephart, C. Roland, and J. Bernholc, "Ab initio investigations of lithium diffusion in carbon nanotube systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 7, pp. 075506-1–4, 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.075506.
- [165] and D. W. Renzhi Ma, Ji Liang, Bingqing Wei, Bin Zhang, Cailu Xu, "Processing and performance of electric double-layer capacitors with block-type carbon nanotube electrodes," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 72, no. 11, pp. 2563–2566, 1999, doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.72.2563>.
- [166] K. Jurewicz, S. Delpeux, and V. Bertagna, "Supercapacitors from nanotubes / polypyrrole composites," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 347, no. October, pp. 36–40, 2001.
- [167] R. H. Baughman *et al.*, "Carbon nanotube actuators," *Science (80-.)*, vol. 284, pp. 1340–1344, 1999, doi: 10.1126/science.284.5418.1340.
- [168] A. T. W. Stanislaus S. Wong, Ernesto Joselevich and C. L. C. & C. M. Lieber, "Covalently functionalized nanotubes as nanometresized probes in chemistry and biology," *Nature*, vol. 394, no. July, pp. 52–55, 1998.

- [169] P. G. Collins, "Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes," *Science* (80-.), vol. 287, no. 2000, pp. 1801–1804, 2012, doi: 10.1126/science.287.5459.1801.
- [170] O. K. Varghese, P. D. Kichambre, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey, and C. A. Grimes, "Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes," *Sensors Actuators B*, vol. 81, pp. 32–41, 2001.
- [171] S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, and A. M. Rao, "Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 24, pp. 4632–4634, 2022, doi: 10.1063/1.1486481.
- [172] J. R. Wood, H. D. Wagner, J. R. Wood, and H. D. Wagner, "Single-wall carbon nanotubes as molecular pressure sensors Single-wall carbon nanotubes as molecular pressure sensors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 20, pp. 2883–2885, 2000, doi: 10.1063/1.126505.
- [173] J. R. Wood *et al.*, "Carbon nanotubes: from molecular to macroscopic sensors," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 11, pp. 7571–7575, 2000.
- [174] F. Banhart, N. Grobert, M. Terrones, P. M. Ajayan, E. Elektronenmikroskopie, and E. Science, "Metal atoms in carbon nanotubes and related nanoparticles," *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 15, no. 31, pp. 4037–4069, 2001.
- [175] J. H. Lawton *et al.*, "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature," *Science* (80-.), vol. 286, no. November, pp. 1997–2000, 1999.
- [176] S. Park, "Hydrogen storage behaviors of carbon nanotubes / metal-organic frameworks-5 hybrid composites," *Carbon Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 19–22, 2009.
- [177] M. H. K. Mao *et al.*, "The world's smallest gas cylinders?," *Science* (80-.), vol. 277, no. August, pp. 933–936, 1997.
- [178] M. Terrones, R. Kamalakaran, T. Seeger, and M. R., "Novel nanoscale gas containers: encapsulation of N₂ in CN_x nanotubes," *Chem. Commun.*, pp. 2335–2336, 2000, doi: 10.1039/b008253h.
- [179] and D. R. M. W. S. Trasobares, O. Stephan, C. Colliex,a, G. Hug, W.K. Hsu, H.W. Kroto, "Electron beam puncturing of carbon nanotube containers for release of stored N₂ gas," *Eur. Phys. J. B*, vol. 122, pp. 117–122, 2001.
- [180] A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, and N. M. Rodriguez, "Hydrogen storage in graphite nanofibers," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 22, pp. 0–3, 1998.
- [181] P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K. L. Tan, "High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures," *Science* (80-.), vol. 285, no. July, pp. 91–93, 1999.
- [182] M. Hirscher *et al.*, "Hydrogen storage in carbon nanostructures," *J. Alloys Compd.*, vol. 330, no. 332, pp. 654–658, 2002.
- [183] P. A. Gordon and R. B. Saeger, "Molecular modeling of adsorptive energy storage : hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes," *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, vol. 38, pp. 4647–4655, 1999.
- [184] S. M. Lee, K. H. An, Y. H. Lee, G. Seifert, and T. Frauenheim, "A hydrogen storage mechanism in single-walled carbon nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 21, pp. 5059–5063, 2001.

- [185] F. L. Darkrim, P. Malbrunot, and G. P. Tartaglia, "Review of hydrogen storage by adsorption in carbon nanotubes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, pp. 193–202, 2002.
- [186] H. Tanaka, M. El-merraoui, W. A. Steele, and K. Kaneko, "Methane adsorption on single-walled carbon nanotube: a density functional theory model," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 352, no. February, pp. 334–341, 2002.
- [187] A. G. R. Hongjie Dai, Jason H. Hafner and D. T. C. & R. E. S. Smalley, "Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy," *Lett. To Nat.*, vol. 384, no. November, pp. 147–150, 1996, doi: <http://dx.doi.org/10.1038/384147a0>.
- [188] P. Kim and C. M. Lieberl, "Nanotube nanotweezers," *Science (80-.)*, vol. 286, no. December, pp. 2148–2150, 1999, doi: <http://dx.doi.org/10.1126/science.286.5447.2148>.
- [189] L. C. Venema, J. W. G. Wildöer, H. L. J. T. Tuinstra, C. Dekker, A. G. Rinzler, and R. E. Smalley, "Length control of individual carbon nanotubes by nanostructuring with a scanning tunneling microscope Length control of individual carbon nanotubes by nanostructuring with a scanning tunneling microscope," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 18, pp. 2629–2631, 1997, doi: 10.1063/1.120161.
- [190] H. W. C. Postma, M. De Jonge, Z. Yao, and C. Dekker, "Electrical transport through carbon nanotube junctions created by mechanical manipulation," *Physical Rev. B*, vol. 62, no. 16, pp. 653–656, 2000.
- [191] J. Park *et al.*, "Electrical cutting and nicking of carbon nanotubes using an atomic force microscope Electrical cutting and nicking of carbon nanotubes using an atomic force microscope," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 23, pp. 4446–4448, 2002, doi: 10.1063/1.1485126.
- [192] A. Bachtold, A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker, "Logic circuits with carbon nanotube transistors," *Science (80-.)*, vol. 294, no. November, pp. 1317–1320, 2001, doi: 10.1126/science.1065824.
- [193] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, and L. J. Lauhon, "Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks," *Science (80-.)*, vol. 294, no. November, pp. 1313–1318, 2001.
- [194] V. Derycke, R. Martel, and J. Appenzeller, "Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates," *Am. Chem. Soc.*, vol. 1, no. 9, pp. 453–456, 2001, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/nl015606f>.
- [195] A. Javey, Q. Wang, A. Ural, Y. Li, and H. Dai, "Carbon nanotube transistor arrays for multistage complementary logic and ring oscillators," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 9, pp. 929–932, 2002.
- [196] P. G. Collins, P. G. Collins, M. S. Arnold, and P. Avouris, "Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown," *Science (80-.)*, vol. 292, pp. 706–709, 2001, doi: 10.1126/science.1058782.
- [197] X. Blase, J. Charlier, A. De Vita, and R. Car, "Boron-mediated growth of long helicity-selected carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 24, pp. 5078–5081, 1999.
- [198] W. S. Wei Zhou, Jianwen Xu, "Surface modification of multi-wall carbon nanotube with ultraviolet-curable hyperbranched polymer," *Thin Solid Films*, vol. 616, no. 12, pp. 4076–4082, 2008.

- [199] H. Eng *et al.*, “Development of CNTs-filled photopolymer for projection stereolithography,” *Rapid Prototyp. J.*, vol. 23, no. 1, pp. 129–136, 2017, doi: 10.1108/RPJ-10-2015-0148.
- [200] Z. Qi, Y. Tan, H. Wang, T. Xu, L. Wang, and C. Xiao, “Effects of noncovalently functionalized multiwalled carbon nanotube with hyperbranched polyesters on mechanical properties of epoxy,” *Polym. Test.*, vol. 64, pp. 38–47, 2017, doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.09.031.
- [201] T. Fujigaya, T. Fukumaru, and N. Nakashima, “Evaluation of dispersion state and thermal conductivity measurement of carbon nanotubes / UV-curable resin nanocomposites,” *Synth. Met.*, vol. 159, pp. 827–830, 2009, doi: 10.1016/j.synthmet.2009.01.019.
- [202] C. Mendes-felipe, J. Oliveira, I. Etxebarria, and J. L. Vilas-vilela, “State-of-the-art and future challenges of UV curable polymer-based smart materials for printing technologies,” *Advanced Mater. Technol.*, vol. 4, no. 1800618, pp. 1–16, 2019, doi: 10.1002/admt.201800618.
- [203] A. Ortega, B. Park, and N. S. Kim, “Printability and electrical conductivity of UV curable MWCNT ink,” *J. Electron. Mater.*, vol. 44, no. 3, pp. 778–783, 2015, doi: 10.1007/s11664-014-3468-8.
- [204] A. Endruweit, W. Ruijter, M. S. Johnson, and A. C. Long, “Transmission of ultraviolet light through reinforcement fabrics and its effect on ultraviolet curing of composite laminates,” *Polym. Compos.*, vol. 7, no. 15480569, pp. 818–829, 2008, doi: 10.1002/pc.
- [205] N. G. Pérez-De-eulate, A. A. Iztueta, K. Gondra, and F. J. Vallejo, “Influence of the fibre content, exposure time, and compaction pressure on the mechanical properties of ultraviolet-cured composites,” *J. Compos. Sci.*, vol. 4, no. 1, 2020, doi: 10.3390/jcs4010030.
- [206] F. Gyselinck, U. Maschke, A. Traisnel, and X. Coqueret, “PDLC films prepared by electron beam and ultraviolet curing: influence of curing conditions on the electro-optical properties,” *Liq. Cryst.*, vol. 27, no. 3, pp. 421–428, 2000, doi: 10.1080/026782900202886.
- [207] T. Ç. Çanak, Ö. F. Vurur, and I. E. Serhatli, “Functionalized multiwalled carbon nanotubes for UV coating,” *Pigment Resin Technol.*, vol. 46, no. 1, pp. 1–13, 2017, doi: 10.1108/PRT-10-2015-0104.
- [208] A. T. Seyhan, F. H. Gojny, M. Tanoğlu, and K. Schulte, “Critical aspects related to processing of carbon nanotube/unsaturated thermoset polyester nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 2, pp. 374–379, 2007, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2006.11.018.
- [209] M. Tanoglu and A. Tugrul Seyhan, “Investigating the effects of a polyester preforming binder on the mechanical and ballistic performance of E-glass fiber reinforced polyester composites,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–8, 2003, doi: 10.1016/S0143-7496(02)00061-1.
- [210] B. O. Küçükyıldırım, “Mechanical behavior of industrial grade MWCNT and glass fiber reinforced polyester hybrid nanocomposites,” *Int. J. Arts Sci.*, vol. 3, no. 9, pp. 252–257, 2010.
- [211] M. S. I. Makki, M. Y. Abdelaal, S. Bellucci, and M. Abdel Salam, “Multi-walled

- carbon nanotubes/unsaturated polyester composites: Mechanical and thermal properties study,” *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 22, no. 9, pp. 820–833, 2014, doi: 10.1080/1536383X.2012.742427.
- [212] A. T. Seyhan, M. Tanoğlu, and K. Schulte, “Tensile mechanical behavior and fracture toughness of MWCNT and DWCNT modified vinyl-ester/polyester hybrid nanocomposites produced by 3-roll milling,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 523, no. 1–2, pp. 85–92, 2009, doi: 10.1016/j.msea.2009.05.035.
- [213] Y. Ma, B. Wang, Y. Wu, Y. Huang, and Y. Chen, “The production of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 13, pp. 4098–4110, 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.06.068.
- [214] D. Domingues, E. Logakis, and A. A. Skordos, “The use of an electric field in the preparation of glass fibre/epoxy composites containing carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 7, pp. 2493–2503, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.01.072.
- [215] E. Hochma and M. Narkis, “Dielectric behavior of thin films of unsaturated polyester-resin/carbon nanotube semiconductor composites,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 31, no. 10, pp. 2172–2184, 2020, doi: 10.1002/pat.4938.
- [216] A. Battisti, A. A. Skordos, and I. K. Partridge, “Dielectric monitoring of carbon nanotube network formation in curing thermosetting nanocomposites,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 15, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/15/155402.
- [217] J. Choi, I. Seo, D. Material, and E. T. Directorate, “Mechanical and dielectric properties of E-glass fiber / MWNTs dispersed epoxy composites,” in *18th International Conference on Composite Materials*, 2011, pp. 1–5.
- [218] S. W. Ko, R. K. Gupta, S. N. Bhattacharya, and H. J. Choi, “Rheology and physical characteristics of synthetic biodegradable aliphatic polymer blends dispersed with MWNTs,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 295, no. 4, pp. 320–328, 2010, doi: 10.1002/mame.200900390.
- [219] J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow, C. K. To, B. Z. Tang, and J. K. Kim, “Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 16, pp. 3207–3215, 2007, doi: 10.1002/adfm.200700065.
- [220] R. P. C. Pierre J. Carreau, Daniel C.R. De Kee, *Rheology of Polymeric Systems (Principles and Applications)*, 2nd Editio. Hanser Publications, 2021.
- [221] N. Jahan, A.-T. Narteh, M. Hosur, M. Rahman, and S. Jeelani, “Effect of carboxyl functionalized MWCNTs on the cure behavior of epoxy resin,” *Open J. Compos. Mater.*, vol. 03, no. 02, pp. 40–47, 2013, doi: 10.4236/ojcm.2013.32a006.
- [222] L.-M. Z. and H.-M. C. J. Kin-Tak Lau, San-Qiang Shi, “Micro-hardness and flexural properties of randomly-oriented carbon nanotube composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 37, no. 365, 2003, doi: 10.1177/002199839202601006.
- [223] Z. Han and A. Fina, “Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 7, pp. 914–944, 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004.
- [224] B. Zhou *et al.*, “Thermal conductivity of aligned CNT/polymer composites using mesoscopic simulation,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 90, pp. 410–416, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.07.023.

- [225] S. Boukheir *et al.*, “Polyester / graphite percolating composite : structural and dielectric analyses,” *J. Electron. Mater.*, vol. 50, no. 12, pp. 6920–6928, 2021, doi: 10.1007/s11664-021-09235-6.
- [226] S. O. Morgan, “Two types of dielectiric polarization,” in *Sixty-fifth General Meeting, held at Asheville, N. C.*, 1934, pp. 1–5.
- [227] Q. A. Alsulami and A. Rajeh, “Results in Physics Synthesis of the SWCNTs / TiO₂ nanostructure and its effect study on the thermal , optical , and conductivity properties of the CMC / PEO blend,” *Results Phys.*, vol. 28, p. 104675, 2021, doi: 10.1016/j.rinp.2021.104675.
- [228] I. T. D and R. R. M, “Dielectric relaxation, electric conductivity, and electro-optic properties of SWCNT-doped liquid crystal 5CB,” *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures*, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1080/1536383X.2020.1788543.
- [229] P. Pissis and A. Kyritsis, “Electrical conductivity studies in hydrogels,” *Solid State Ionics*, vol. 97, pp. 105–113, 1997.
- [230] B. Poyraz, A. Tozluo, Z. Candan, A. Demir, and M. Yavuz, “Influence of PVA and silica on chemical , thermo-mechanical and electrical properties of Celluclast-treated nanofibrillated cellulose composites,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 104, pp. 384–392, 2017, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.06.018.
- [231] X. Zhang, M. Han, A. Fuseni, and A. M. Alsofi, “An approach to evaluate polyacrylamide-type polymers’ long-term stability under high temperature and high salinity environment,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 180, no. April, pp. 518–525, 2019, doi: 10.1016/j.petro.2019.04.092.
- [232] S. Maeda, K. K. Kunitomo, C. Sasaki, A. Kuwae, and K. Hanai, “Characterization of microbial poly (ε-L-lysine) by FT-IR, Raman and solid state ¹³C NMR spectroscopies,” *J. Mol. Struct.*, vol. 655, no. 1, pp. 149–155, 2003, doi: 10.1016/S0022-2860(03)00218-7.
- [233] T. Kilpeläinen *et al.*, “Detecting different amorphous – amorphous phase separation patterns in co-amorphous mixtures with high resolution imaging FTIR spectroscopy,” *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 180, no. September, pp. 161–169, 2022, doi: 10.1016/j.ejpb.2022.09.011.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Azime SUBAŞI

Yabancı Dili : İngilizce

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı	Düzce Üniversitesi	2023
Y. Lisans	Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı	Düzce Üniversitesi	2014
Lisans	Fizik	Kocaeli Üniversitesi	2002
Lise	Fen	Bursa Yeşil İmam Hatip Lisesi	1995

YAYINLAR

TEZİNDEN ÇIKAN YAYINLAR

A. Uluslararası Hakemli Dergilerde yayınlanan makaleler

1. **A. Subaşı**, M. Emiroğlu, and A. Demir, “Polarization and relaxation mechanisms in glass fiber-reinforced LED-cured polyester composites incorporating graphene nanotubes,” Mater. Sci. Eng. B, vol. 295, no. March 2022, p. 116614, 2023, doi: 10.1016/j.mseb.2023.116614. (SCI-Expanded).

B. Uluslararası Bilimsel Etkinliklere Ait Kitaplarda Yayınlanan Tam Metin Bildiriler

1. **A. Subaşı** and M. Emiroğlu, “GNT takviyesinin LED ile kürlenene polyester kompozitlerde kürlenme parametrelerine etkisi,” in 4. Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi, 2021, pp. 135–147.
2. **A. Subaşı**, M. Emiroğlu, and A. Demir, “Grafen nanotüp takviyeli LED kürlemeli

polyester kompozitlerin reolojik özelliklerinin araştırılması,” in 1st International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences, 2022, pp. 2169–2178, [Online]. Available: <https://www.iceans.org/>.

C. Uluslararası Bilimsel Etkinliklere Ait Kitaplarda Yayınlanan Özet Bildiriler

1. **A. Subaşı**, A. Demir, and M. Emiroğlu, “Effect of using graphene nanotube on electrical properties on photo-initiators containing polymer matrix nanocomposites,” in 9 th International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation, 2022, p. 70.

DİĞER YAYINLAR

A. Uluslararası Hakemli Dergilerde yayınlanan makaleler

1. **A. Subaşı** and M. Emiroğlu, “Effect of metakaolin substitution on physical, mechanical and hydration process of White Portland cement,” Constr. Build. Mater., vol. 95, pp. 257–268, 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.125 (SCI-Expanded).
2. A. M. Sürücü, S. Subaşı, A. Danish, O. Gencel, **A. Subaşı**, and T. Ozbakkaloglu, “Mechanical and radiation shielding properties of SWCNT reinforced polymer/glass fiber fabric-based nanocomposite containing different filler materials: A comparative study,” J. Appl. Polym. Sci., vol. 140, no. 7, pp. 1–20, 2023, doi: 10.1002/app.53483 (SCI-Expanded).
3. **A. Subasi** et al., “Effect of carbon nanotube and microencapsulated phase change material utilization on the thermal energy storage performance in UV cured (photoinitiated) unsaturated polyester composites,” J. Energy Storage, vol. 61, no. 106780, pp. 1–16, 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.106780 (SCI-Expanded).
4. Ş. Eren, Ö. Çağlar, N. Gökçe, **A. Subaşı**, and S. Subaşı, “Effect of grain distribution on resin consumption and mechanical performance of GRP pipes,” Sak. Univ. J. Sci., vol. 25, no. 5, pp. 1136–1147, 2021, doi: 10.16984/aufenbilder.878809.
5. **A. Subaşı**, M. Zurnacı, A. Kahyaoğlu, and E. Demir, “Polyester/grafen kompozitlerin mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesi,” El-Cezerî J. Sci. Eng., vol. 4, no. 3, pp. 472–481, 2017.
6. **A. Subaşı**, M. Emiroğlu, “Using metakaolin in high strength white cementitious

composites”, El-Cezerî Journal of Science and Engineering, vol. 1, no:3, pp. 60-71, 2014.

7. S. Subaşı, Ş. Eren, **A. Subaşı**, and Ö. Güner, “The production of glass fiber reinforced polymer pipes, application areas in the sector and performance evaluation” El-Cezerî J. Sci. Eng., vol. 1, no. 3, pp. 1–18, 2014.

B. Uluslararası Bilimsel Etkinliklere Ait Kitaplarda Yayımlanan Bildiriler

1. Ş. Eren, S. Subaşı, B. Poyraz, A. Beycioğlu, **A. Subaşı**, “Research on the effect of filling distribution, resin consumption and mechanical properties in GRP pipe production”, 4th International Symposium on Composite Materials (KOMPEGE 2018), September 6-8, 2018 at Ege University, Izmir, TURKEY. (Poster)
2. D. Kaya, S. Subaşı, and **A. Subaşı**, “Effect of Resin and Glass Fiber Type on the Internal Pressure Resistance of Filament Wound Composite Pipes,” in 3rd International Symposium On Innovative Technologies In Engineering And Science (ISITES2015), 2015, pp. 2384–2393.
3. S. Subaşı, Ö. Güner, **A. Subaşı** and Ş. Eren, “Utilization Availability and Performance Evaluation of Laminated Wood Beams as Structural Bearers in Construction Sector”, 7th International Advanced Technologies Symposium (IATS’13), 10 October- 1 November 2013, Sayfa: 196-201, İstanbul, Turkey.