T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

CNC / CAM ELYAF / EPOKSİ HİBRİD KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatih ACER

Danışman
Doç. Dr. S. Bahar BAŞTÜRK

MANİSA–2023

FATİH ACER	**CNC / CAM ELYAF / EPOKSİ HİBRİD KOMPOZİTLERİN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**	**2023**

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Fatih ACER

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER I
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ III
ŞEKİLLER DİZİNİ IV
TABLO DİZİNİ V
TEŞEKKÜR VI
ÖZET VII
ABSTRACT VIII
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4
2.1. Selüloz Ve Selüloz Esaslı Nano Malzemeler 4
2.2. Selüloz Nano Malzemelerin Sınıflandırılması 5
2.2.1. Selüloz Nanokristal(CNC) 5
2.2.2. Selüloz Nano Fibril(CNF) 7
2.2.3. Bakteriyel Nano Selüloz(BNC) 7
2.3. Selüloz Nanomalzemelerin Kompozit Uygulamaları 9
3. KOMPOZİT MALZEMELER VE ÖZELLİKLERİ 12
3.1. Kompozitlerin Sınıflandırılması 13
3.1.1. Metal Matrisli Kompozitler(MMK) 13
3.1.2. Seramik Matrisli Kompozitler(Smk) 14
3.1.3. Polimer Matrisli Kompozitler(PMK) 16
3.2. Polimer Matrisli Nanokompozit Üretim Yöntemleri 17
3.2.1. Yerinde (IN-SİTU) Polimerizasyon 18
3.2.2. Solvent Karıştırma 18
3.2.3. Eriyik Karıştırma 19
3.2.4. Mekanik Karıştırma 19
3.3. Elyaf Takviyeli Kompozit Üretim Yöntemleri 19
4. MATERYAL VE YÖNTEMLER 21
4.1. Materyal 21
4.2. Yöntem 22
4.2.1. Partikül Takviyeli Kompozit Üretimi 22
4.2.2. Hibrid Takviyeli Kompozit Üretimi 23
4.2.3. Arşimet Yoğunluk Analizi Ve Fiber Yakma Testi 24
4.3. Mekanik Testler 26
4.3.1. Çekme Testi 26

4.3.2. 3 Nokta Eğme Testi 27
4.3.3. Laminalar Arası Kayma Gerilmesi Testi (ILSS) 28
4.4. Termal Karakterizasyon 29
4.4.1. Termogravimetrik Analiz (TGA) 29
4.5. Morfolojik Analizler 30
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 31
5.1. Elyaf Hacim Oranı Ve Boşluk İçeriği Hesabı 31
5.2. Çekme Testleri Sonuçları 34
5.3. 3 Nokta Eğme Testleri Sonuçları 38
5.4. Laminalar Arası Kayma Gerilmesi (ILSS) Testi 40
5.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları 42
5.6. Morfolojik Karakterizasyon 45
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 50
7. KAYNAKLAR 53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CNC	Selüloz Nano Kristal
CNF	Selüloz Nano Fibril
BNC	Bakteriyel Nano Selüloz
NC	Nano Selüloz
TGA	Termogravimetrik Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
ILSS	Laminalar Arası Kayma Gerilmesi
MMK	Metal Matrisli Kompozit
SMK	Seramik Matrisli Kompozit
PMK	Polimer Matrisli Kompozit
ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
CETP	Cam Elyaf Takviyeli Polimer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Selüloz nano takviye elemanını gösteren şematik…….....4
Şekil 2.2. Farklı nanoselüloz çeşitlerinin tem gösterimi……5
Şekil 2.3. BNC'nin nano ölçekte fiber morfolojisini gösteren sem görüntüleri…….8
Şekil 2.4. Nanoselülozun farklı endüstri uygulamaları……10
Şekil 2.5. Nanoselüloz araç – ncv……10
Şekil 3.1. Takviye ve matris kullanılarak oluşturulan kompozit malzeme…….…12
Şekil 3.2. Matris türlerine göre kompozitlerin sınıflandırılması……..13
Şekil 3.3. MMK'den yapılmış alüminyum silindir bloğu……14
Şekil 3.4. C/SiC Smk'dan yapılmış fren diski…….…15
Şekil 3.5. El yatırma yöntemi şematik gösterimi…….20
Şekil 4.1. Kullanılan materyaller…….21
Şekil 4.2. Partikül takviyeli kompozit üretim süreci……22
Şekil 4.3. Partikül ve elyaf takviyeli kompozit üretim süreci şematik gösterimi…..…23
Şekil 4.4. Arşimet düzeneği…….…24
Şekil 4.5. Fiber hacim oranı hesabı için hazırlanan numuneler……...25
Şekil 4.6. Çekme test düzeneği……26
Şekil 4.7. Çekme testi yapılmış cnc epoksi kompozit numuneleri…….……..27
Şekil 4.8. Çekme testi yapılmış hibrid kompozit numuneleri…….…….27
Şekil 4.9. Partikül ve hibrid takviyeli kompozit 3 nokta eğme testleri gösterimi…..…28
Şekil 4.10. ILSS testinin örnek gösterimi……29
Şekil 4.11. Taramalı elektron mikroskobu ve au/pd kaplama cihazı gösterimi……30
Şekil 5.1. Elyaf hacim oranı ortalamaları grafiği…….…31
Şekil 5.2. Farklı konsantrasyonlara ait boşluk içerikleri grafiği……...32
Şekil 5.3. CNC/epoksi kompozitlerin çekme testi ortalaması temsili grafikleri.....34
Şekil 5.4. CNC/epoksi/e-cam elyaf hibrid kompozitlerin çekme testi ortalaması temsili grafikleri…….…35
Şekil 5.5. 3 Nokta eğme testi uygulanmış kompozit numuneler…….……39
Şekil 5.6. Farklı konsantrasyonlarda ortalama ılss grafiği…….…….40
Şekil 5.7. ILSS test düzeneği……..……...……..41
Şekil 5.8. CNC/epoksi kompozitlerin tga sonuçlarını temsil eden grafik…….……44
Şekil 5.9. CNC ve cam elyaf takviyeli hibrid kompozitlerin tga sonuçlarını temsil eden grafik……..……...……..44
Şekil 5.10. CNC tozu sem görüntüleri……..……..46
Şekil 5.11. Saf epoksi sem görüntüsü……..……46
Şekil 5.12. %0,5 CNC/epoksi kompozit sem görüntüsü…….…46
Şekil 5.13 %1,0 CNC/epoksi kompozit sem görüntüsü…….…….…47
Şekil 5.14 %1,5 CNC/epoksi kompozit sem görüntüsü…….…….…47
Şekil 5.15. Epoksi cetp sem görüntüsü……..……..48
Şekil 5.16. %0,5 CNC/CETP sem görüntüsü……..…….48
Şekil 5.17. %1,0 CNC/CETP sem görüntüsü…….……..49
Şekil 5.18. %1,5 CNC/CETP sem görüntüsü…….…….49

TABLO DİZİNİ

Tablo 2.1. Kaynaklar ve yöntemlere göre selüloz nanokristal boyutları…….....……6
Tablo 3.1. Termoset özellikleri…….....…….17
Tablo 4.1. Dte 1200 + Dte 2110 epoksi reçinenin mekanik özellikleri…….....…21
Tablo 4.2. Selüloz nanokristal(CNC) mekanik özellikleri…….……...….21
Tablo 5.1. CNC/epoksi kompozitlerin çekme testi sonuçları……..…….37
Tablo 5.2. CNC/ cetp kompozitlerin çekme testi sonuçları…….……37
Tablo 5.3. CNC/epoksi kompozitlerin 3 nokta eğme testi sonuçları……..……..39
Tablo 5.4. CNC/cetp kompozitlerin 3 nokta eğme testi sonuçları…….……..40
Tablo 5.5. CNC takviyeli numune ölçüleri ve ortalama Ilss sonuçları……...……..41
Tablo 5.6. CNC takviyeli epoksi kompozitlerin kütle bozunma sıcaklıkları…....….43
Tablo 5.7. CNC ve cam elyaf takviyeli hibrid kompozitlerin kütle bozunma sıcaklıkları……...…43

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda konunun belirlenmesi, planlanması, araştırılması ve yürütülmesinde ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin deneyimi ile çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren ve değerli zamanlarını esirgemeyerek büyük bir özveriyle yardımcı olan sayın Doç. Dr. Suat Bahar BAŞTÜRK'e, teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, aydınlatan ve desteğini esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Seçil ÇELİK ERBAŞ'a teşekkürü borç bilirim. Dr. Öğr. Üyesi İlyas TÜRKMEN, Arş. Gör. Kürşat KANBUR, Arş. Gör. Nail ASLAN ve Yüksek Mühendis Gökhan Eyici'ye ve Manisa Celal Bayar Üniversitesi personeline teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca maddi ve manevi olarak hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 2022-066 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

Fatih ACER

Manisa, 2023

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Fatih ACER

Manisa Celal Bayar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. S. Bahar BAŞTÜRK

Bu çalışmada, farklı konsantrasyon oranlarında (%0,5-%1-%1,5) selüloz nanokristal(CNC) nanomalzemenin epoksi matrisi içerisinde dağıtılması ile kompozit yapılar geleneksel termoset döküm yöntemi ile hazırlanmıştır. İlaveten 0°/90° elyaf yönelimine sahip cam elyaf takviyesi ile hibrid kompozit levhalar el yatırma tekniği ile üretilmiştir. Mekanik özelliklerin incelenmesi hususunda CNC/epoksi kompozitlere çekme ve üç nokta eğme testleri, CNC/E-cam elyaf/epoksi hibrid kompozitlere ise çekme, üç nokta eğme, laminalar arası kayma gerilmesi testleri uygulanmıştır. Termal karakteristiklerinin belirlenmesinde ise termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılmıştır. Tüm kompozit yapıların çekme testi sonrası kırılma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılarak incelenmiş ve takviye faz(lar)ı ile matris arasındaki uyumun belirlenmesi amaçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Selüloz Nano Kristal(CNC), Cam Elyaf, Epoksi, Hibrit Kompozitler, Mekanik Özellikler

2023, 61 Sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

Fatih ACER

Manisa Celal Bayar University
Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. S. Bahar BAŞTÜRK

In this study, composite structures were prepared by conventional thermoset casting method by dispersing cellulose nanocrystal (CNC) nanomaterial in epoxy matrix at different concentration ratios (0,5%-1%-1.5%). Furthermore, hybrid composite sheets with glass fiber reinforcement of 0°/90° fiber orientation were produced by hand lay-up technique. In terms of mechanical properties, tensile and three-point bending tests were conducted on CNC/epoxy composites while the ILSS test was additionally applied to CNC/E-glass fiber/epoxy hybrid composites. Thermal characteristics of all samples were evaluated via thermogravimetric analysis (TGA) method. The fracture surfaces of whole tensile test specimens' were examined by scanning electron microscope (SEM) to determine the compatibility between the reinforcement phase(s) and the matrix.

Keywords: Cellulose nanocrystals (CNC), Glass Fiber, Epoxy, Hybrid Composites, Mechanical Properties

2023, 61 Pages

1. GİRİŞ

Kompozit malzemeler makro boyutta bir araya getirilen ve birbiri içerisinde çözünmeyen iki ya da daha fazla bileşenden oluşan yapısal malzemelerdir. İlk bileşen takviye bileşenidir ve içerisinde gömülü bulunduğu bileşen ise matris bileşenidir. Takviye bileşeni elyaflar ve partiküller gibi farklı şekillerde olabilir. Matris malzemeleri ise sürekli yapıdadır ve takviye bileşenlerini çevresel etkenlerden korumanın yanısıra takviye – matris bileşenleri arasında yük iletimini sağlamaktadır[1]

İleri kompozit malzemelerin çoğunlukla uzay, havacılık, otomotiv, savunma sanayii ve enerji gibi birçok farklı sektörde çeşitli uygulamaları mevcuttur. Kompoziti meydana getirmek için en az iki ya da üzeri rakamlarda takviye malzeme bileşenini bir araya getirmek gereklidir. Geleneksel metal esaslı imalat yöntemleri ile kıyaslandığında kompozit malzeme imalat süreçleri çok daha fazla işçilik gerektirmektedir. Ancak metal ve metal alaşımları, endüstrinin isterlerini karşılamak konusunda problem yaşatabilmektedir. Kompozit malzemelerde ise söz konusu isterler, farklı sinerjistik özelliklere sahip birkaç malzemenin birleştirilmesi ile karşılanabilmekte ve daha verimli sonuçlar elde edilebilmektedir.[2]

Kompozit malzemelerin tercih edilmesinin en büyük nedeni ise, kompozit tasarım süreçlerinde gerekli dikkat ve özen gösterilmesi durumunda matris ve takviye bileşenlerinin en iyi ve güçlü özelliklerini gösterebilmesidir. Söz konusu özellikler genellikle her iki bileşenin de ayrı ayrı sahip olamayacağı kadar yüksektir.[1] Kompozit malzeme kullanımı ile geliştirilebilecek bazı özellikler şunlardır[3];

- Ağırlık Kazanımı
- Korozyon direnci,
- Yorulma ömrü,
- Akustik izolasyon
- Yarı saydam yapı,
- Renklendirilebilir
- Mukavemet, sertlik, termal ve elektriksel direnç tasarımı,
- Form, malzeme ve süreç özgürlüğü,

Bahsi geçen karakteristik özellikler sadece tek bir belirli malzeme için geçerlidir. Her kompozit malzeme tasarımı için seçimler önem arz etmektedir, bazı karakteristikler bazı durumlarda uygulanamayabilir. Örnek olarak, tasarım maliyeti ve kullanım ömrü her zaman dikkate alınmalı, sürdürülebilir olmalıdır. Karbon elyaf üretim süreçleri yüksek miktarda enerji tüketimine ihtiyaç duymasına rağmen toplamda daha düşük bakım maliyeti içermesi ve karbon elyafının rüzgâr türbini imalat proseslerinde kullanılması nedeni ile toplam kullanım maliyetleri tarafından telafi edilebilmektedir[3].

En az iki farklı takviye elemanının tek bir matris malzeme içerisinde birlikte konumlandırılması ile çok daha güçlü özelliklere sahip olarak meydana getirilmesi, hibrid kompozit malzeme tanımını oluşturmaktadır. Birçok farklı takviye bileşeni bulunmaktadır ve şekil, konsantrasyon, boy/en (aspect oranı) ve geometrik düzenlerine göre sınıflandırılır.

Sürekli fiber takviyesi düzlem yönüne paralel olarak yapıldığı durumda güçlü mekanik özellikler göstermektedir. Partikül takviyesi ise mekanik ve fiziksel özelliklerinde heterojen bir yapıya sahip olmasına rağmen izotropik davranış göstermektedir. Süreksiz(kısa fiber) takviyeli kompozitler ise sürekli fiber takviyeli kompozitler ile kıyaslandığında daha düşük mukavemet ve sertlik değer artışları sunmaktadır. Ayrıca hiçbir takviyenin bulunmadığı durumlar ile kıyaslandığında tokluk gibi önemli yapısal özelliklerde ise önemli iyileşmeler saptanmıştır. Fakat işleme zorlukları ve oluşturduğu sağlık tehditleri nedeni ile geniş ölçüde kullanımı sınırlandırmaktadır. Polimer esaslı matrislerde partikül takviyesi sertlik, aşınma, kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerin gelişiminde istenilen artışı meydana getirmektedir.[4]

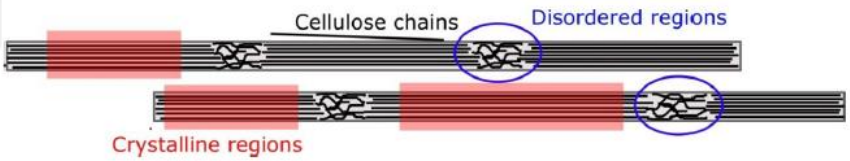
Selüloz, birçok doğal lifin ve partikülün temel kimyasal bileşeni olarak bitkilerde oldukça yüksek miktarda bulunur. Biyolojik olarak parçalanabilmesi ve yenilenebilir olması ile diğer geleneksel nano takviye malzemeleri ile kıyaslandığında sağladığı olumlu ekolojik, çevresel etkiler nedeni ile doğa dostu bir ham madde olarak endüstrinin ihtiyaçlarını karşılamaktadır. Yüksek kristallik, yüksek termal denge, düşük yoğunluk ve düşük maliyet gibi sunduğu birçok karakteristik özellik ile CNC polimer matrisli kompozitlerde iyi bir takviye elemanı olarak kullanılmaktadır.[5,6]

Çalışmamızın öncelikli motivasyon kaynağı, çevre sorunlarına dair artan kaygılar ile geri dönüştürülebilir, ekolojik, doğa dostu malzemelerin endüstriyel kompozit üretim süreçlerinde kullanılmasına yönelik olarak tamamen biyo-esaslı doğal kaynaklardan elde edilen selüloz nanokristal (CNC) malzemenin, epoksi matrise takviye edilerek mekanik ve termal özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesidir. Ek olarak 0°/90° yönelimli E-cam elyaf malzemenin de takviye edildiği CNC / cam elyaf / epoksi hibrid kompozit yapıların performanslarının değerlendirilmesi diğer bir motivasyonumuzdur. Mekanik özelliklerin test edilmesi sürecinde çekme testi, 3 nokta eğme testi, laminalar arası kayma gerilmesi(ILSS) testi uygulanmıştır. Termal özellikler ise TGA (Termogravimetrik analiz) ile değerlendirilerek, karakterize edilmiştir. CNC, saf epoksi, CNC/epoksi kompozit ve CNC/cam elyaf/epoksi hibrid kompozit yapıların çekme testi sonrası kırılma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılarak incelenmiş ve takviye faz ile matris arasındaki uyumun belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

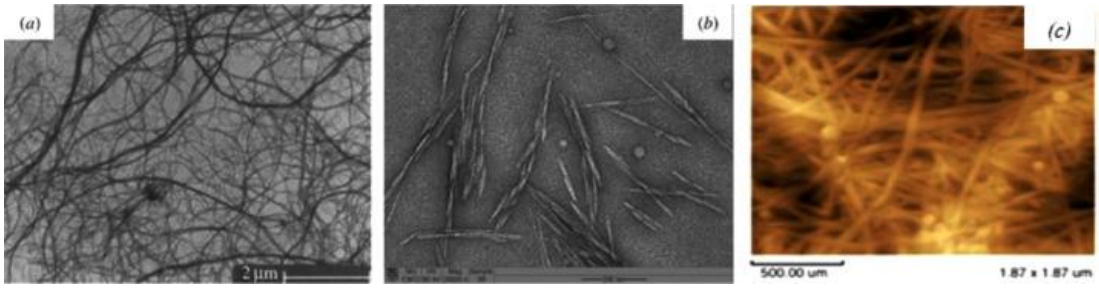
2.1.Selüloz ve Selüloz Esaslı Nano Malzemeler

Selüloz, yeşil bitki hücre duvarlarının temel yapı taşlarından biri olması sebebi ile doğada en çok bulunan biyopolimer malzemedir. Selüloz terimi ilk olarak 1839 yılında fransız akademisyen payen tarafından kullanılmıştır. Fakat bu keşiften binlerce yıl önce, antik mısırdan itibaren ahşap, pamuk, papirüs gibi birçok farklı lif kullanılmaktaydı. Bu malzeme bitki ve alg hücre duvarları ile bakterilerden elde edilmektedir. Hücre duvarının sağladığı mekanik mukavemet, selüloz ile doğrudan ilişkilidir. Aynı zincir üzerinde bulunan oksijen atomlarının oluşturduğu hidrojen bağları ile zincirleri bir arada tutan çoklu hidroksil gruplarına sahip yüksek molekül ağırlığında biyolojik esaslı bir malzemedir. Moleküllerin barındırdığı molekül içi hidrojen bağları Van der Waals etkileşimleri ile takviye edilen uzun ve düz zincir yapıda kristal yapılar oluşturmak amacı ile bir araya toplanır. Yapısı nedeni ile yüksek kristalli lifler oluşturmaya yönelik eğilim göstermektedirler.[7-12]



Şekil 2.1. Selüloz nano takviye elemanını gösteren şematik.[9]

Nanoselüloz(NC) ifadesi, nano boyutta bir selülozu tanımlamaktadır. Doğal kaynaklardan elde edilen nanoselüloz, baz olarak bakteriler, bitkiler ve hayvanlarda üç temel biçimde bulunmaktadırlar. Bunlar fibril nanoselüloz(CNF), selüloz nanokristal(CNC) ve bakteriyel nanoselüloz(BNC) olmak üzere 3'e ayrılmaktadır. Bahsi geçen üç nanoselüloz çeşidi temel olarak benzer özellikler göstermektedir. Elde edilme ve saflaştırma süreçlerinde uygulanabilecek farklı yöntemler sebebi ile farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilmektedir. Nanoselülozlar optimize edilebilir yüzey uyumluluğu, yüksek hidrofilite, iyi mekanik dayanım ve ekolojik-doğa dostu özellikler sunmaktadır.[11]



Şekil 2.2. Farklı nanoselüloz çeşitlerinin TEM gösterimi
(a) Selüloz nanofiber (b) Selüloz nanokristal (c) Bakteriyel selüloz mikroskop görüntüsü[13]

Selüloz esaslı malzemeler gösterdikleri yüksek biyouyumluluk, yüksek çekme mukavemeti, yüksek modül ve termal kararlılık gibi endüstri tarafından talep edilen karakteristik özellikler sebebiyle önemli ve ekolojik bir malzeme olarak değerlendirilebilir. Endüstriyel anlamda birçok farklı sektörde uygulamaları mevcuttur ve günden güne yaygınlaşmaktadır. [10]

2.2.Selüloz Nano Malzemelerin Sınıflandırılması

2.2.1. Selüloz Nanokristal(CNC)

Selüloz nanokristaller, asit hidrolizi gibi kimyasal yöntemler ve diğer enzimatik ekstraksiyon çıkartım süreçleri ile doğal selüloz liflerinden şekillenme kabiliyetleri ve yüksek rijitlik, mukavemet özellikleri korunarak elde edilmektedir. Kaynakları farklı olsa da çubuk benzeri yapıda bulunan CNC'ler sahip oldukları büyük yüzey alanları ve hidroksil grupları yüksek saydamlık, saflık, rijitlik, mukavemet ve yüksek young's modülü gibi bazı ek özellikler kazanmaktadır[14, 15]. Bitki selülozlarından elde edilen çubuk biçimli CNC partiküllerinin ortalama olarak çapları 3-50 nm, uzunlukları ise 100-300nm aralığındadır. Elde edildiği kaynaklara bağlı olarak nano partikül boyutları değişkenlik göstermektedir. Selüloz nano partiküllerinin takviye yeteneklerinin açıklanması hususunda aspect oranı önem arz etmektedir. Bu oran kristal uzunluğun, çapa oranı olarak tanımlanmaktadır, yüksek boy/çap aspect oranına sahip CNC'ler daha yüksek takviye özellikleri göstermektedir.

Nano malzemeler ile takviye edilmiş polimer kompozitlerin mekanik karakterlerinin anlaşılmasında boy/en aspect oranı önemlidir. Kaynak ve yöntemine göre bazı CNC boyutları **Tablo 2.1**'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Kaynaklar ve Yöntemlere göre Selüloz Nanokristal Boyutları[15]

Kaynak	Yöntem	Uzunluk (nm)	Genişlik (nm)	Boy / En (L/D)
Odun	H_2SO_4 Hidrolizi	100–300	3–5	20–100
Pamuk	HCl Hidrolizi	100–150	5–10	10–30
Rami	H_2SO_4 Hidrolizi	70–200	5–15	∼12
Sisal	H_2SO_4 Hidrolizi	100–300	3–5	∼60
Su Yosunu	H_2SO_4 Hidrolizi	1,000–2,000	10–20	50–200
Tulumlular	H_2SO_4 Hidrolizi	1,000	10–20	∼100
Bakteriler	H_2SO_4 Hidrolizi	100–1,000	10–50	2–100
Bakteriler	HCl Hidrolizi	160–420	15–25	7–23

Selüloz nanokristal(CNC) takviyesi polimer kompozit malzemenin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi üzerinde çeşitli önemli etkiler göstermektedir. Selüloz nanokristal malzemenin farklı eksenlerde gösterdiği mekanik özelliklerinin değişkenlik göstermesi sebebi ile söz konusu özelliklerin tespitini zorlaştırmaktadır. Kaynak sınırsızlığı ve sahip olduğu yüksek özgül yoğunluk(modül/yoğunluk) gibi özellikleri ile selüloz nanokristal'in polimer kompozitlerde kullanılması rijitlik ve dayanımda dikkat çekici özellikler sunmaktadır[16].

Gösterdiği yüksek ve farklı takviye özelliklerine rağmen sahip olduğu polar yapısı, hidrofil yüzey karakteristikleri ve polimer matris içerisinde topak oluşturmaya meyilli davranışı nedeni ile endüstriyel anlamda büyük hacimli CNC takviyeli uygulamaları bir miktar sınırlı kalmaktadır. 2000'li yıllar sonrasında endüstriyel hacmini arttırmaya ve bahsi geçen kullanımı sınırlandıran etkenleri elimine etmeye yönelik birçok farklı mekanik süreç ve yüzey uyumluluğunu attırmaya dair modifikasyon yöntemleri geliştirilmiştir.[13]

2.2.2. Selüloz Nano Fibril(CNF)

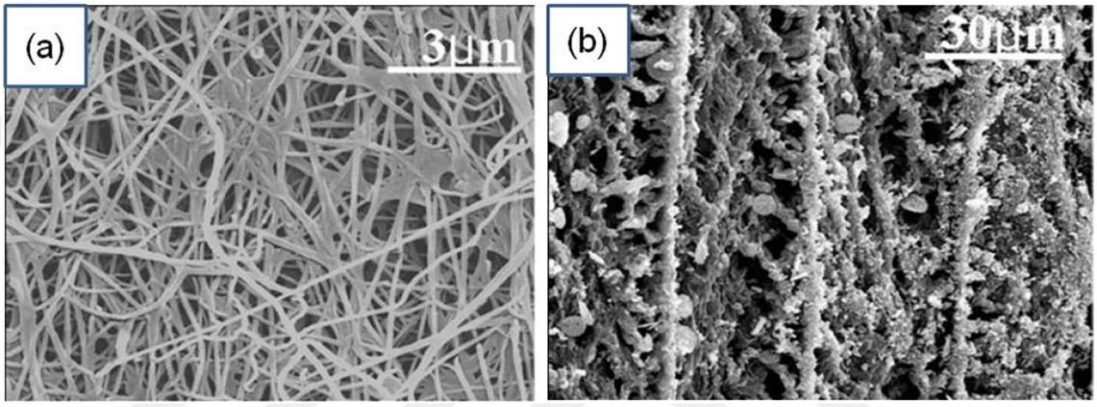
1980'li yıllarda Turbak ve arkadaşları homojenizasyon prosesi ile odun liflerini parçalayabilmek için yeni bir prosedür geliştirmiş ve bu prosedür sonucunda selüloz içerisindeki nano boyuttaki liflerin, lifli matris içerisinden ayrıldığını tespit edilmiştir. Bu yöntem sonucunda elde edilen nihai malzeme, selüloz nanofibril(CNF) olarak tanımlanmaktadır. Yapı olarak 10-100nm genişlikte olup uzunlukları ise birkaç mikrometre civarındadır. Kristal yapıda olan CNC'ler ile kıyaslandığında CNF'ler amorf ve kristal yapıyı bir arada bulundurmaktadır.[17] Rijitlik ve mukavemet özellikleri elde edildiği odunsu bitki özelliğine bağlı olmakla beraber %40-80 arasında değişkenlik göstermektedir. Yapısal olarak anizotropiktir. Elastik modülü yaklaşık olarak düşey eksende 150 GPa, yatay eksende ise 18-50 GPa aralığındadır[18]. Yenilenebilir biyokütleden elde edilen selüloz nano fibriller doğal ve ekolojik bir takviye malzemesi olarak önemli özellikler göstermektedir.

Günümüzde ise selüloz nanofibriller yüksek basınçlı homojenizasyon, arıtım ve öğütme gibi birçok farklı mekanik yöntem ile üretilmektedir. Üretim süreçlerinin barındırdığı en büyük dezavantaj ise yüksek enerji ihtiyacıdır, bu sebeple birçok kimyasal ve enzimatik ön işlem süreçleri uygulanmaktadır.[19] Bu sayede üretim sürecinin ihtiyaç duyduğu enerji talebi azalırken, selüloz nano fibrillerden istenilen kimyasal yüzey özellikleri elde edilebilmektedir. Selüloz nano fibrillerin takviyesi, mekanik özelliklerin geliştirilmesine katkı sağladığı belirlenmiştir[18]. Selüloz nano fibriller her ne kadar iyi özellikler gösteriyor olsa da fiber uzunluğunun nano boyutta olması nedeni ile yüksek mukavemetli ve ekolojik kompozitlerde takviye bileşeni olarak kullanımı sınırlıdır[17].

2.2.3. Bakteriyel Nano Selüloz(BNC)

Bakteriyel nanoselüloz(BNC) kimyasal yapı olarak doğal kaynaklardan, bitkilerden elde edilen selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile benzer özellikler göstermektedir[20]. BNC nano liflerinin uzunluk ve çap değerleri 20 ila 100nm arasında değişmektedir. **Şekil 2.3**'te BNC nano liflerinin sem görüntüleri gösterilmektedir. Doğal selüloz nanolifleri ile kıyaslandığında çok daha ince yapıdadır. Fiziksel morfolojisi ve saflık gibi özelliklerinde önemli farklılıklar göstermektedir. Doğal kaynaklardan elde edilen

selüloz ile BNC arasındaki en temel fark hemiselüloz, pektin ve lignin içermemesi sebebi ile gösterdiği yüksek saydamlıktır. Kolajen ile morfolojik olarak benzer özellikler göstermektedir. Doğal selüloz ile kıyaslandığında optimum düzeyde bir polimerizasyon ve kristalizasyon sunmaktadır[21]. Bakteriyel nanoselüloz kullanımı ile zaman ve maliyet açısından daha ekonomik üretim süreçleri gerçekleşmektedir. Gösterdiği fizikokimyasal özellikleri ile eczacılık, tarım, gıda, tekstil, kâğıt, madencilik, enerji, elektronik ve özellikle biyomedikal endüstri uygulamalarında kullanılmaktadır[23].



Şekil 2.3. BNC'nin Nano Ölçekte Fiber Morfolojisini Gösteren SEM Görüntüleri (a) Üst Yüzey Görünümü (b) Kesit Görünümü[22]

Yapı olarak %90 oranı üzerinde su içeriyor olmasına rağmen, bakteriyel nanoselülozlar yüksek mekanik özellikler sunduğu gösterilmiştir. Biyouyumluluk, yüksek saydamlık, yüksek esneklik, doğada bozunabilirlik, emicilik, gözeneklilik ve yüksek mukavemet gibi karakteristik özellikleri bulunmaktadır.

BNC malzemeler yüksek oranda su tutma kabiliyeti, nano yapısı ve toksik etki oluşturmaması sebebi ile biyomedikal endüstri uygulamalarında membran, izolasyon elemanı olarak kullanılmaktadır. Ciltte oluşan yanıkların tedavi sürecinde yanmış derinin yenilenme sürecinde pansuman elemanı olarak kullanılması ile literatürde bu nanomalzemenin kullanımına dair çok sayıda makale yayımlanmıştır.[24] BNC nanomalzemenin diğer bir güçlü yanı ise selüloz ile benzer şekilde doğada biyolojik olarak parçalanarak herhangi bir atık oluşturmamasıdır. Gelecek uygulamalar ile diğer sektörlerde de kullanımının ivme kazanması beklenmektedir.[25]

2.3. Selüloz Nanomalzemelerin Kompozit Uygulamaları

Selüloz esaslı nanomalzemelerin polimer kompozit uygulamalarında kullanımı hızlı bir gelişim göstermektedir. Nano takviyelerin etkisi polimerlerin katkısız hali kıyaslandığında çok daha iyi anlaşılmaktadır. Selüloz nano malzemeler gösterdikleri yüksek boy–çap oranı, doğada çözünebilirlik, iyi dağılım ve düşük takviye oranlarında dahi mekanik özelliklere katkıda sağlaması gibi yapısal özellikleri ile farklı endüstri kollarındaki polimer kompozit uygulamalarında kullanım potansiyeli göstermektedir[26].

Selüloz nanokristallerin polimer nanokompozit uygulamalarında takviye bileşeni olarak kullanılmasındaki en önemli etken sağladıkları elverişli modül ve mukavemet değerleridir. Uygulamalara bağlı olarak selüloz nanokristal takviyesinin etkin dağılabileceği birçok farklı elastomer, doğal – biyopolimer ve sentetik polimer matrisler de kompozit imalat süreçlerinde kullanılmaktadır.[15]

Söz konusu selüloz nanomalzemenin optimum verim sağlayabilmesindeki en önemli kriter, polimer matris içerisinde nanopartiküllerin eş bir biçimde dağılımı ve matris bileşen – takviye bileşen arasındaki ilişkinin uygun şekilde sağlanmasıdır. Takviye malzemesi partiküllerin homojen olmayan biçimlerdeki dağılımı, mekanik özellikler noktasında beklenen sinerjistik etkiyi göstermemesine sebep olmaktadır. Ek olarak, CNC partiküllerinin çok iyi bir biçimde dağıtılması durumunda matris malzeme içerisinde çeşitli selüloz nanokristal ağ yapılarının oluşmasına yol açmaktadır[15, 27] Nanoselülozun sahip olduğu nano boyutlara rağmen sergilediği mukavemet ve sertlik gibi yetenekleri ile, takviye bileşeni olarak kullanılarak kompozitlerin mekanik özelliklerinde sağlanan gelişim birçok farklı alanda kullanımını sağlamaktadır[28].

Şekil 2.4'te nanoselülozun farklı endüstri uygulamalarına yönelik görsel gösterilmektedir. Selüloz esaslı nano kompozit malzemelerin biyomedikal, inşaat, otomotiv, elektrik – elektronik, gıda, kâğıt, paketleme, eczacılık, enerji ve kozmetik sektörlerinde farklı endüstri uygulamaları mevcuttur[29].



Şekil 2.4. Nanoselülozun Farklı Endüstri Uygulamaları[29]

Otomotiv endüstrisinin sahip olduğu yüksek hacimli üretim adetleri nedeni ile taşıtlarda düşük yakıt tüketimi, maliyet azaltımı, emisyon değerleri, yenilenebilirlik ve birim parçaların geri dönüştürülebilirliği gibi konular sektörün sürdürülebilir olmasına dair ciddi önem arz etmektedir. Selüloz nanomalzemeler sahip oldukları düşük maliyet ve yüksek takviye özellikleri ile endüstrinin ilgisini çekmektedir. Kapı, bagaj, iç – dış trim, yapısal bileşenler ve yakıt sistemi gibi diğer alt bileşenlerde kütlece %20 oranında nanoselüloz takviyeli kompozitlerin kullanımı ile ekolojik olmayan polimerlerin sebep olduğu negatif etki üzerinde azalmaya imkân sağlamaktadır.[30] **Şekil 2.5**'te gösterilen ve Kyoto üniversitesi öncülüğünde toplam 22 üniversite, araştırma enstitüleri ve otomotiv şirketleri tarafından yürütülen nanoselüloz araç projesi(NCV) ile selüloz nanomalzeme kullanılarak taşıt ağırlıklarının azaltımı hedeflenmektedir.[31]

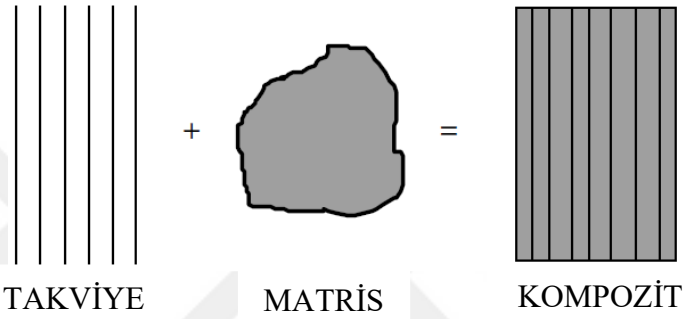


Şekil 2.5. Nanoselüloz Araç – NCV[31]

Selüloz nanomalzemelerin birçok farklı alanda uygulamaları olmasına rağmen, selüloz nanokristal ve selüloz nanofibril varyasyonlarının aynı sektör içerisindeki uygulamaları ile nadiren karşılaşılmaktadır. Otomotiv endüstrisinde CNC takviyesinin polimer matrisli dış panel bileşenlerinde uygulamaları bulunur iken, CNF nanomalzeme ile daha çok kozmetik, biyomedikal, tekstil ve kâğıt endüstrilerinde karşılaşılmaktadır. Endüstride bulunan uygulamaların %70'ten fazlasının teknolojik olgunluk seviyesine ulaşması, söz konusu endüstri ürünlerinin ticari olarak da başarıya ulaştığını göstermektedir. Fortune Business Insigths 2019 verilerine göre nanoselüloz küresel pazar değerinin 291.53 M$ olduğu ve 2027 yılında 1,053.09 M$ seviyelerine ulaşacağı öngörülmektedir.[32]

3. KOMPOZİT MALZEMELER VE ÖZELLİKLERİ

Kompozit malzemeler, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip biri matris diğeri de takviye olmak üzere minimum iki malzemenin makro boyutta bir araya getirilmesi esasına dayanır. Örnek gösterim **Şekil.3.1.** Oluşan kompozit malzeme, bileşenlerin tekil olarak gösterdiklerinden daha yüksek performans göstermektedir. Çoğunlukla anizotropik yapıdadır. Kompozit malzemeler farklı takviye bileşenlerinin kullanımına imkân sağlamaktadır, bu sayede kompozitler kullanılacağı uygulamaya özel olarak tasarlanarak optimum özelliklere sahip duruma gelmektedir[33, 34].



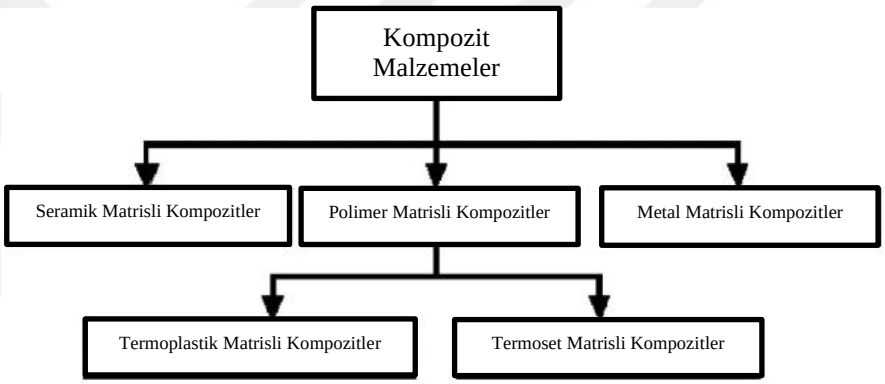
Şekil 3.1. Takviye ve matris kullanılarak oluşturulan kompozit malzeme[35]

Takviye fazı, kompozit malzemelere istenilen mukavemet, sertlik ve dayanım sağlar. Genellikle takviye bileşeni matris bileşen ile kıyaslandığında çok daha rijit, sert ve katı yapıya sahiptir. Takviye bileşeni partikül veya sürekli/süreksiz fiber olmaktadır. Her iki takviye bileşenin de bir arada bulunduğu hibrid kompozit yapıları da mevcuttur[33]. Kompozitlerin monolitik malzemelere göre çok daha hafif olup korozif dayanımları oldukça yüksektir.

Günümüzde kompozit malzemeler, endüstriyel anlamda yaygın olarak kullanılan önemli mühendislik malzemelerinden biri haline gelmiştir. Havacılık, otomotiv, inşaat, enerji, denizcilik, ulaşım, elektrik - elektronik ve daha birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır[36]. Ağırlık azaltımı, yakıt verimliliği, mekanik özelliklerin optimizasyonu, yorulma dayanımı, darbe dayanımı ve korozyon direnci gibi çeşitli özellikler sunması nedeni ile endüstri tarafından tercih edilmektedir.[37]

3.1. Kompozitlerin Sınıflandırılması

Takviye bileşenin çeşidine göre fiber ya da matris içerisinde dağıtılması gibi süreçlere ek olarak matris malzemenin kendisi de bir kompozit karakterinin belirlenmesinde kullanılabilir. Kompozit malzemeler matris malzemelerinin türüne göre metal matrisli kompozitler(MMK), polimer matrisli kompozitler(PMK) ve seramik matrisli kompozitler(SMK) olmak üzere 3 başlık altında sınıflandırılabilir(**Şekil.3.2**). Metal ve Polimer matrisli kompozitlerde takviye bileşeni matris malzemesinin dayanımının ve rijitliğinin gelişimine katkıda bulunur. Seramik matrisli kompozitlerde ise takviye bileşeni, çatlak durumlarında bile tokluk ve içsel mukavemetini sürdürmesine katkı sağlar[38, 39].

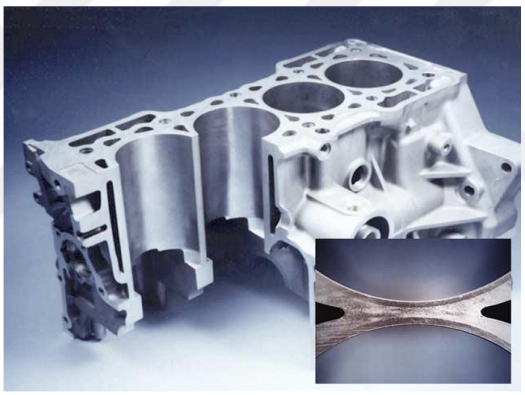


Şekil 3.2. Matris türlerine göre kompozitlerin sınıflandırılması[39]

3.1.1. Metal Matrisli Kompozitler(MMK)

Metal matrisli kompozitler(MMK)'in içerdiği yüksek metalik alaşımlar matris görevi sağlar, seramik ya da metalik fazlar ile takviye edilerek kompozit meydana getirilir. Matris malzemesi olarak genellikle alüminyum, çelik, bakır, nikel, magnezyum ve titanyum kullanılmaktadır. Alüminyum ve titanyum alaşımlarının matris olarak kullanıldığı MMK kompozitler otomotiv ve havacılık uygulamalarında sağladıkları ağırlık kazanımları ile sıklıkla tercih edilmektedir. Metal matrisli kompozitten imal edilmiş alüminyum silindir bloğu **Şekil 3.3**'te görülmektedir. Bakır, nikel ve çelik alaşımlı MMK kompozitler ise genellikle ağır sanayi uygulamalarında kullanılmaktadır.[40]

Metal matrisli kompozitlerde takviye bileşenlerinin eklenmesi ile matris malzemenin mekanik ve termal özelliklerine gelişmesine katkıda bulunur. Takviye fazları, gösterdiği yüksek sertlik ve termal dengenin yanı sıra yüksek elastisite modül değeri de sunmaktadır. Takviye bileşenleri sürekli ve süreksiz olarak sınıflandırılabilir. En sık tercih edilen sürekli takviye bileşeni ise seramik ve karbon fiberlerdir. Fiber boyutları kompozit özelliklerini doğrudan etkilemektedir, fiber uzunluğu arttıkça mukavemet artmaktadır. Metal matrisli kompozitlerin, polimer matrisli kompozitlere göre çeşitli avantajları vardır. Daha yüksek çalışma sıcaklığı, neme karşı dayanıklılık, çok daha iyi aşınma ve yorulma dayanımı, gelişmiş termal ve elektriksel iletkenlik gibi özellikler örnek olarak sayılabilir. Dezavantaj olarak ise imalat süreçlerinde daha yüksek enerjiye ihtiyaç duyulması ve yüksek yoğunluk değerleri gösterilebilir. Metal matrisli kompozitler otomotiv, havacılık, savunma sanayi, elektrik – elektronik ve enerji gibi farklı endüstri alanlarında kullanılmaktadır.[2]



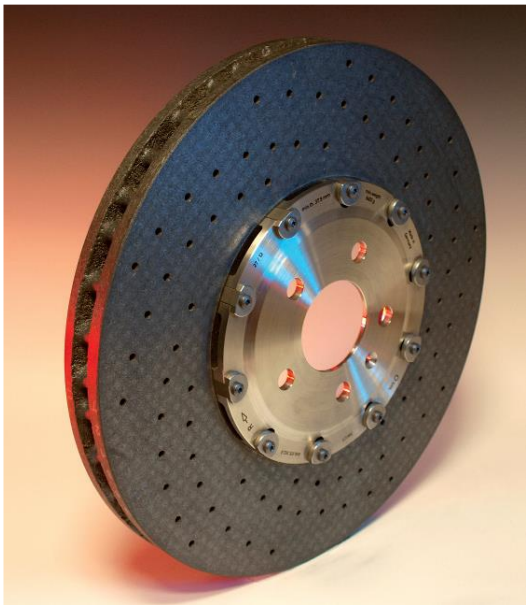
Şekil 3.3. MMK'dan yapılmış alüminyum silindir bloğu[41]

3.1.2. Seramik Matrisli Kompozitler(SMK)

Seramik malzemeler ilk olarak neolitik dönemde ortaya çıkmıştır, ilk olarak yapı malzemesi olarak kullanılan seramikler zamanla oluşan know – how, bilgi birikimi ile endüstriyel tarafta da mühendislik seramiklerinin oluşmasına zemin hazırlamıştır. Çoğunlukla kristalleşmişlerdir ve kristal yapıları karmaşıktır, inorganik yapıdadırlar ve üretim süreçlerinde yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Mekanik özellikleri sıcaklık ile doğrudan ilişkilidir, düşük sıcaklıklarda kırılgan karakteristik sergilerler. Bu durumun temel nedeni ise yüksek olmayan sıcaklıklarda gösterdiği düşük tokluk, yetersiz darbe direnci ve kopma gerilmesidir. Bazı sıcaklıklara kadar özellikleri sabit kalır.(Örnek. SiC = 1400/500°C) Ayrıca düşük ısı iletkenlik özelliği ile yalıtkan olarak da kullanılmaktadır[42].

Seramik matrisli kompozitler ise çoğunlukla takviye elemanı olarak refrakter liflerden ve seramik bir matristen oluşmaktadır. Bu SMK malzemeler gösterdikleri hafiflik, mekanik dayanım, yüksek sıcaklıklara karşı termal dayanım ve kimyasal kararlılıkları gibi ilgi çekici özellikleri nedeni ile tercih edilmektedir. Takviye elemanı olarak ise partiküller ve fiberler kullanılmaktadır, partiküller termal ve elektriksel iletkenlik gibi özelliklerin gelişimine katkıda bulunur. Fiberler ise sürekli ve süreksiz fiberler olmak üzere ikiye ayrılır. Süreksiz fiberler çatlak oluşumundaki gerilmenin azalmasını sağlarken, tokluğun artmasına sebep olur. Sürekli fiberler ise mekanik gerilmelerin çoğunluğunu karşılayarak yüksek kırılma mukavemeti ve iyi düzeyde rijitlik sunarlar. Seramik matrisli kompozitlerde en sık kullanılan fiber takviye elemanları ise karbon fiber ve silisyum karbür fiberdir.[43, 44]

Seramik matrisli kompozitler çok yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda sahip oldukları yüksek sürünme ve termal şok dirençi gibi özellikleri sayesinde kullanılmaya uygundur. SMK'ların bazı yüksek sıcaklık uygulamaları arasında yüksek fırınlar, enerji santralleri, ısı eşanjörleri, gaz valfleri ve çeşitli otomotiv uygulamaları örnek gösterilebilir.[45] Gösterdikleri yüksek sürtünme ve aşınma direnci ile rulmanlar, debriyaj/kavrama plakası ve fren diski uygulamaları mevcuttur.(**Şekil 3.3)** Taşıtlarda kullanılan karbon ve silisyum karbür fren diskleri uzun kullanım ömrüne sahip olmasının yanısıra, geleneksel yöntemler ile üretilmiş fren bileşenleri ile kıyaslandığında taşıt ağırlığını azaltıcı etkisi de bulunmaktadır[43].



Şekil 3.4. C/SiC Smk'dan yapılmış fren diski[43]

3.1.3. Polimer Matrisli Kompozitler(PMK)

Kompozit malzeme türleri içerisinde, matris fazı polimer içeren birleşimler polimer matrisli kompozitler(PMK)olarak adlandırılır. Polimer bileşeni cam, karbon, aramid ya da diğer polimerler ile takviye edilmesiyle benzersiz özelliklere ve kombinasyonlara sahip PMK tasarımları elde edilebilmektedir. Polimer malzemelerin kullanılmasının iki temel nedeni vardır. İlk olarak, diğer kompozit malzeme türleri ile mukayese edildiğinde daha ekonomik ve kolaylıkla ulaşılabilir olmasıdır. İkincil olarak, sunduğu gelişmiş mekanik özellikler, geri dönüştürülebilirlik, rijitliktir.[46, 47]

Polimer matrisli bir kompozit içerisindeki takviye malzemelerinden istenen özellikler uygulamalara göre değişkenlik göstermesi ile genellikle karbon elyaf takviyeli polimer(KETP) gibi hafif ve sağlam özellikler sunmasıdır. Matrisin ve takviye bileşeninin bir araya getirilmesi sürecinde iki bileşen arasındaki yüzey etkileşiminin sağlanması oldukça önemlidir ve ortaya çıkan kompozitin mekanik özelliklerini, davranışlarını belirler. Polimer matris kovalent bağlar ile birbirine bağlı monomer birimlerinden oluşur, söz konusu bağlar kürleme olarak da adlandırılan kimyasal polimerizasyon sürecinde oluşur. Kürleme için monomerlerin kimyasal yapısı önemlidir, camsı geçiş sıcaklığını ve ısı dayanımını kontrol etmeye olanak tanır. Mekanik özellikler ise oluşan nihai polimer ağının yapısına bağlıdır.[48]

Termoset polimer matrisli kompozitler, uzun ömür döngüleri ile endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Termoset polimerlere epoksi, poliamid, vinil ester, doymamış polyester ve poliüretan örnek gösterilebilir. Kullanıldıkları uygulamalarda kimyasal tepkimelere karşı dayanım, termal dayanım, yüksek rijitlik ve boyutsal kararlılık gibi özellikler sunmaktadır. Çoğunlukla kırılgandır ve sıcaklığa duyarlıdır. Kürleme reaksiyonları tersinmezdir, yapıları değiştirilemezdir ve geri dönüştürülebilir değillerdir. **Tablo 3.1** farklı türlerdeki termoset polimerlerin mekanik özelliklerini göstermektedir, genellikle doğal ya da sentetik elyaflar ile takviye edilerek uygulamalarda kullanılır.[49, 50, 51]

Tablo 3.1. Termoset Özellikleri[49]

Termoset	Yoğunluk (g/cm3)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Young Modülü (GPa)	Uzama (%)
Epoksi	1.1–1.4	35–90	2.1–6	1.9–3.5
Fenolik	1.3	55–55	2.7–4.1	-
Polyester	1.2–1.5	61–63	1–4	2.5–4.7
Poliimid	1.46	120	3.5–4.5	-
Vinil Ester	1.2–1.4	80–120	2.9–11.9	3–5

Termoplastik polimer matrisli kompozitler ısı karşısında eriyebilir veya hallerini değiştirebilir. Takviye bileşen ise matris malzeme eriyik halde iken takviye edilir, termoset matrisli malzemeler gibi uzun kürleme zamanına ihtiyaç yoktur soğutulduktan sonra dakikalar içinde kullanıma hazır hale gelir. Üretim süreçlerinde yüksek işleme sıcaklıklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Termoplastikler yüksek darbe tokluğu, kimyasal tepkimelere karşı dayanım, hızlı imalat, uzun kullanım ömrü, geri kazanılabilir, kaynaklanabilir, yeniden şekillendirilebilme gibi özellikler göstermektedir. Termoplastik bir matris kullanarak kompozit oluşturmak için yüksek sıcaklık ve basınç gerekir[52]. Moleküler durumlarına bağlı olarak sahip oldukları yüksek viskozite ile elyaf takviyeleri için çoğunlukla uygun değillerdir. Bu durum, termoplastik matrisin takviye edilen elyaflara emdirilmesini önler oluşan kompozit istenen özellikleri gösterememektedir.[3] Endüstriyel anlamda en sık karşılaşılan kompozit matrisler ise Akrilonitril bütadien stiren(ABS), Polivinil klorür(PVC), Poliamid(PA), Polikarbonat(PC), Polipropilen(PP)dir. Otomotiv, havacılık, denizcilik, enerji, elektrik – elektronik gibi sektörlerde uygulamaları mevcuttur.[53]

3.2. Polimer Matrisli Nanokompozit Üretim Yöntemleri

Polimer matrisli nanokompozitlerin üretiminde fiziksel ve kimyasal yöntemler uygulanabilmektedir. Üretim sürecinin en büyük zorluklarından birisi ise polimer matris içerisinde nano boyutta bir takviye bileşenin homojen olarak eş biçimde dağıtılmak istenmesidir. Nanopartiküllerin sahip oldukları yüksek yüzey enerjileri nedeni ile topaklanma eğilimindedirler, matris içerisinde homojen dağıtılabilmesi için ek süreçlerin uygulanması gerekmektedir. Nano takviye malzemenin çeşitli kimyasal

ve polimerizasyon reaksiyonlar ile yüzey modifikasyonuna uğratılması sonucu yüzeyleri uyumlu hale getirilir. Böylelikle de kullanılan takviye nanomalzeme, polimer matris içerisinde homojen olarak dağıtılması sağlanır. Hangi üretim yöntemi ile hazırlandığına bakılmaksızın homojen bir dağılım elde edebilmek için takviye ve matris bileşen arasında iyi bir uyumun yakalanması zorunludur. Nano takviyeli malzemelerin uyumlaştırılmasına yönelik birçok farklı uygulama bulunmaktadır[54]. Bu bölüm içerisinde en sık kullanılan 3 yöntem açıklanmıştır.

3.2.1. Yerinde (IN-SİTU) Polimerizasyon

Genellikle takviye nanomalzemenin saf monomer ya da monomer çözeltisi içerisinde karıştırılması ile sağlanır. Oluşturulan karışıma radyasyon, ısı verilerek ya da farklı bir organik başlatıcı dahil edilerek polimerizasyon süreci başlatılır ve karışım polimerize edilir. Bu süreçte ara katmanlar içerisinde polimerleşen monomerler, iki farklı faz arasındaki dağılımı geliştirmek için ara katkılı kompozitler oluşturur. Bu yöntemin avantajı olarak takviye elemanın monomer içerisinde iyi düzeyde dağıtılması sayılabilmektedir. Dezavantajı ise yüksek sıcaklık sentezi durumunda polimerin ayrışmasına neden olmaktadır. Ayrıca bu işlemde nano takviye elemanın organik modifikasyona uğratılması da gerekmektedir[54, 55].

3.2.2. Solvent Karıştırma

Çok daha yüksek moleküler ağırlığa sahip polimer nano kompozitlerin üretiminde en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde nano takviye elemanı ve polimer malzeme uygun sıcaklıkta ve çözücü içerisinde karıştırılmaktadır. Üretim süreci yaklaşık olarak üç aşamadan oluşmaktadır. İlk olarak ayrıştırma işlemi için uygun çözücü içerisinde nano takviye eleman sonikasyon yapılır, ardından oda sıcaklığında ya da yüksek sıcaklıkta karıştırılarak polimer çözeltisi ile karıştırılır. Nihai karışım döküm yöntemi ile ya da film halinde çöktürülerek nano takviyeli polimer kompozit elde edilir. Bu yöntemin sunduğu düşük viskozite ile nano takviyenin polimer içerisindeki dağılımı gelişmektedir. Dezavantaj olarak ise yüksek miktarda kullanılan çözücünün buharlaşıp çevreye zarar vermesi sayılabilir[54, 56].

3.2.3. Eriyik Karıştırma

Endüstriyel anlamda en sık kullanılan ve tercih edilen yöntemdir. Nano takviye elemanı yüksek ergime sıcaklığındaki matris malzeme içerisine karıştırılır. Nispeten yüksek üretim kapasitesine sahip tesislerde gerçekleşen enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon gibi üretim süreçlerinde uygulanabilmektedir. Toz halinde bulunan polimer matris yüksek sıcaklıkta ergitilerek içerisine nano boyutta takviye elemanları eklenir ve akışkan hale gelmiş çözelti içerisinde her iki bileşende homojen olarak dağıtılmış olur. Eriyik karışım daha sonrasında nihai ürün halini almak üzere enjeksiyon kalıplama ya da presli kalıplama süreçlerine tabi tutulur. Diğer üretim yöntemleri ile kıyaslandığında eriyik karıştırma yöntemi, endüstri tarafında çok daha yüksek üretim kapasiteli üretimlerin çok daha ekolojik olarak üretilmesine imkân tanımaktadır[54, 56].

3.2.4. Mekanik Karıştırma

Polimer karışımlarının hazırlanmasında en çok kullanılan ve diğer üretim yöntemleri ile kıyaslandığında en düşük maliyete sahip olanıdır. Teknolojik açıdan basit ve ekipman gerekliliği az olan bir yöntemdir. Üretim süreçleri oldukça basittir, temel mantık nano boyuttaki takviye elemanlarının hareketli karıştırıcı içerisinde homojen olarak karıştırılarak dağıtılmasıdır[57]. Takviye nano toz boyutu çok küçük olduğunda ya da takviye malzeme yoğunluğunun polimer malzemeden yüksek olması durumunda takviye polimer içerisinde homojen olarak dağılamayabilir. Bu durumda oluşan çözeltiden istenilen performansın alınamayabilir, sonikasyon uygulanması nano takviye topaklanmalarının dağıtılması hususunda faydalı olmaktadır.

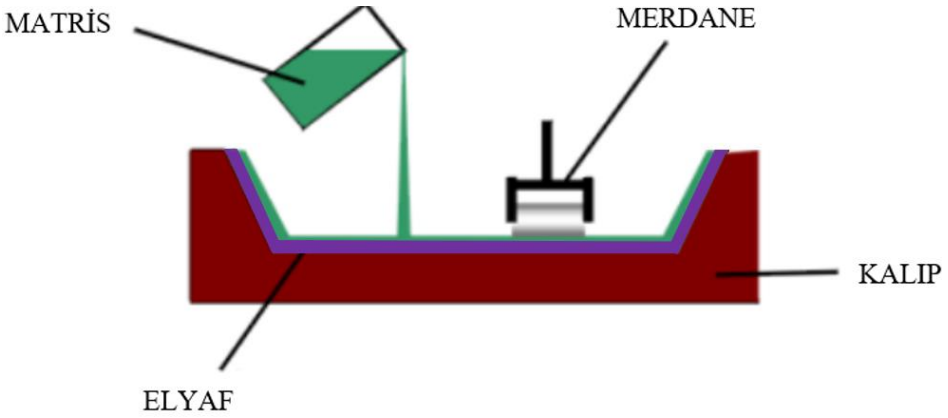
3.3.Elyaf Takviyeli Kompozit Üretim Yöntemleri

Kompozit üretim yöntemi belirlenirken matris ve takviye bileşenlerin geometrisi, boyutları, üretim ölçeği, maliyeti ve elde edilecek kompozitten istenilen mekanik özellikler ele alınarak belirlenir. Üretim yönteminin doğru olarak seçilmesi ürünün kalitesi için oldukça önemlidir. Üretim süreçlerinde karşılaşılan zorluklarının giderilmesi amacı ile üretim yöntemleri sürekli olarak gelişmektedir. Bu sebeple standart bir üretim prosedürü belirlemek oldukça güçtür.[58, 59] Elyaf takviyeli

kompozit üretimi için birçok farklı yöntem uygulanmaktadır. Bunlara el yatırma yöntemi, sprey püskürtme, elyaf sarım, vakum torbalama, vakum infüzyon, reçine transfer kalıplama, pultrüzyon, otoklav ve preste kalıplama örnek gösterilebilir[59]. Bu çalışmadaki kompozit üretim süreçlerinde el yatırma (Hand layup) yöntemi kullanıldığı için aynı başlık içerisinde yalnız bu yöntemin detaylarına yer verilmiştir.

El yatırma yöntemi, elyaf takviyeli polimer matrisli kompozit üretimi için kullanılan en ilkel yöntemlerden biridir. Üretilecek kompozitler için herhangi bir boyutsal sınır yoktur. Düşük ilk yatırım maliyetleri, hızlı uygulanabilirlik, tasarım değişikliklerine hızlı yanıt verebilmesi ve karmaşık üretim ekipmanlarına ihtiyaç olmaması nedeni ile düşük hacimli kompozit üretimleri için sıklıkla tercih edilmektedir. Üretim süreci tamamen manuel olarak gerçekleşmektedir. Üretim sürecinin manuel olması nedeni ile kompozit içerisinde boşluk oluşması ihtimali üretim sürecine dair dezavantaj olarak sayılabilir. Bu sebeple üretimi gerçekleştirecek personelin iyi bir teknik donanıma ve beceriye sahip olması nihai ürün kalitesini doğrudan etkilemektedir.[59, 60]

Takviye elyaf liflerinin yerleştirileceği kalıp yüzeyi ilk olarak kalıp ayırıcı ile kaplanır. Ardından kalıp yüzeyine ilk kat matris uygulanır, takviye elyaf kalıp içerisine serilir üzeri tekrar matris malzeme ile kaplanır. Merdane yardımı ile matris malzeme elyaf'a emdirilir. İstenilen kalınlık elde edilinceye kadar elyaf, matris serim işlemi ve rulolama tekrarlanır[58].Rulolama sayesinde kompozit içerisinde oluşabilecek boşluklar önlenmektedir. El yatırma yönteminin şematik gösterimi ve kullanılan ekipmanlar **Şekil 3.5**'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. El Yatırma Yöntemi Şematik Gösterimi[58]

4. MATERYAL VE YÖNTEMLER

4.1.Materyal

Bu tez kapsamında, 10-20 nm genişlik, 300-900 nm uzunluk, 1,49g/cm^3 yoğunluk değerlerine ve %92 kristalliğe sahip selüloz nanokristal(CNC) nanopartikül ve her iki eksende yönelime sahip E-cam elyaf (0°/90°) malzemeler takviye bileşeni olarak kullanılmıştır. Matris bileşeni olarak ise ağırlıkça %80 DTE 1200 epoksi reçine ve %20 DTS 2110 sertleştirici kullanılmıştır. Kullanılan materyaller **Şekil 4.1**'de görülmektedir. Materyallere ilişkin mekanik özellikler ise **Tablo 4.1** ve **Tablo 4.2**'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Kullanılan Materyaller
(a)Selüloz nanokristal(CNC), (b)Epoksi Reçine, (c)E-Cam Elyaf

Tablo 4.1. DTE 1200 + DTS 2110 Epoksi Reçinenin Mekanik Özellikleri

Çekme Dayanımı	75 – 80 N/mm^2
Maksimum Uzama	%4,6 – 5,1
Çekme E-Modülü	3,6 – 4,1 kN/mm^2
Eğilme Mukavemeti	112 – 117 N/mm^2
Eğilme E-Modülü	2,5 – 2,8 kN/mm^2
HDT	93 – 98°C
Su Emilimi	35 – 40 mg

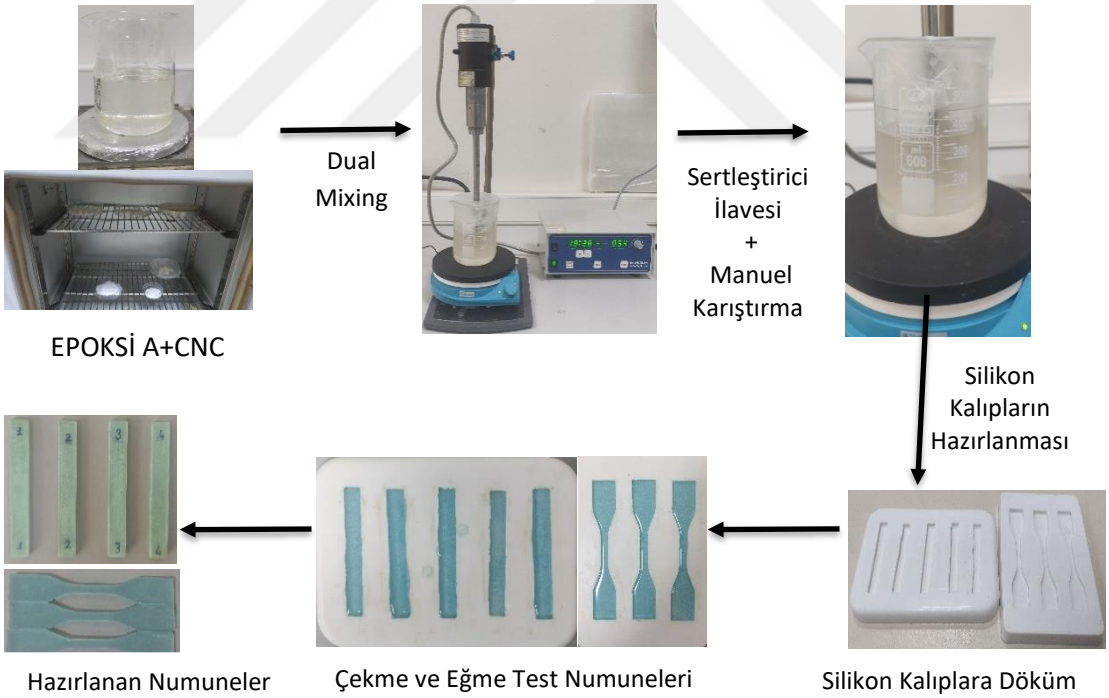
Tablo 4.2. Selüloz Nanokristal(CNC) Mekanik Özellikleri

Renk	Beyaz
Şekil - Form	Kuru Toz (% ~4 wt. Nem)
Ortalama Partikül Boyutu	10-20nm Genişlik / 300-900nm Uzunluk
Kristallik (XRD)	92%
CNC Bozunma Sıcaklığı	349°C
Yoğunluk	1.49 g/cm3

4.2.Yöntem

4.2.1. Partikül Takviyeli Kompozit Üretimi

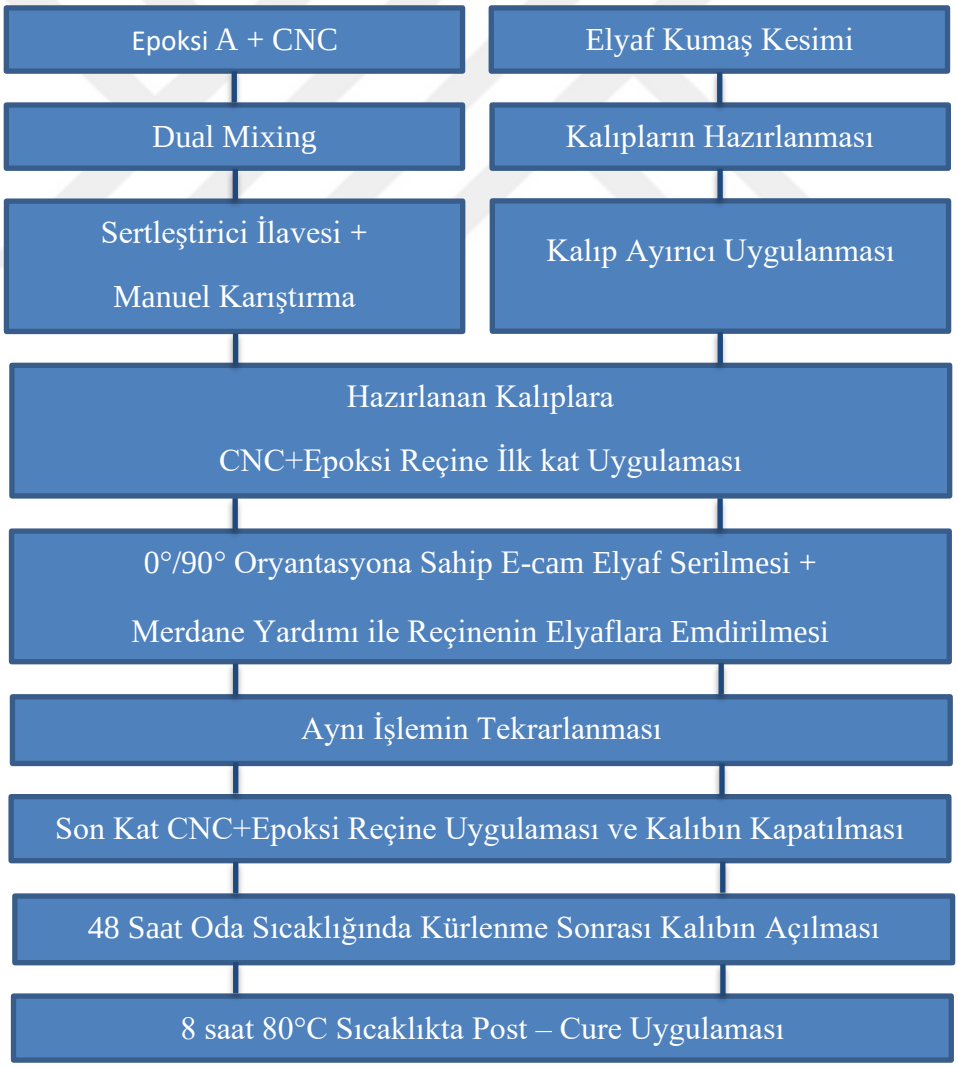
Farklı konsantrasyon oranları için kütlece uygun oranlarda hazırlanan CNC nanopartikülleri, etüv fırın içerisinde 2 saat 80°C sıcaklıkta bekletilerek nem giderme işlemi uygulanmıştır. Nemi giderilen CNC partikülleri dual mixing(çiftli karıştırma) prosesi ile epoksi reçinenin A bileşeni içerisinde %50 güç değeri/oranıyla 30 dakika süresince sonikasyon ve manyetik karıştırıcı kullanılarak homojen biçimde dağıtılması amaçlanmıştır. Elde edilen çözeltiye epoksinin B bileşeni de eklenip, 10 dakika manuel karıştırma uygulanmıştır. CNC+epoksi kompozit çözeltisi silikon kalıplar içerisine eş biçimde aktarılarak 48 saat kürlenmeye bırakılmıştır. 48 saat sonunda kalıplardan çıkarılan kompozitler, 8 saat 80°C sıcaklıkta etüv fırında bekletilerek ikincil bir kürleme(post-curing) gerçekleştirilmiştir. **Şekil.4.2**'de partikül takviyeli kompozit üretim süreci şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Partikül Takviyeli Kompozit Üretim Süreci

4.2.2. Hibrid Takviyeli Kompozit Üretimi

Elyaf takviyeli kompozitler el yatırma(hand lay-up) yöntemi ile üretilmiştir. Üretim sürecinin şematik gösterimi **Şekil 4.3**'te verilmiştir. Kullanılan cam kalıplara ilk olarak kalıp ayırıcı jel uygulanmıştır. Ardından cam yüzey üzerine epoksi reçine fırça ile uygulanmış ve üzerine 300x300mm^2 ölçülerinde hazırlanan 0°/90° oryantasyona sahip E-cam fiber kumaş serilmiştir. Merdane ile hem epoksi reçinenin fiberlere emdirilmesi hem de hava kabarcıklarının giderilmesi sağlanmıştır. Aynı işlem 6 kat E-cam fiber kumaş için tekrarlanmış ve son katmana epoksi reçine uygulanarak kalıp kapatılmıştır. Oda sıcaklığında kürlenmeye bırakılan elyaf takviyeli kompozit 48 saat sonra kalıptan çıkartılmış etüv fırın içerisinde 8 saat süresince 80°C sıcaklıkta post-curing işlemi uygulanmıştır. Elde edilen kompozitlerin kalınlık değeri 3.04(±0.09) mm olarak ölçülmüştür. Post-curing sonrası kompozit paneller gerekli ASTM standartlarına uygun kesilmiş ve mekanik testler için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 4.3. Partikül ve Elyaf Takviyeli Kompozit Üretim Süreci Şematik Gösterimi

4.2.3. Arşimet Yoğunluk Analizi ve Fiber Yakma Testi

Üretimleri tamamlanan kompozitlerin deneysel yoğunlukları ASTM D1895 standardına göre farklı konsantrasyonlar için hazırlandı ve denklem(4.1) ile hesaplandı.

$$\rho_{exp} = \frac{m}{v}\, x\, 100\% \tag{4.1}$$

Üretimleri tamamlanan kompozit numunelerinin yoğunlukları Arşimet yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu yöntemde sıvı içerisine daldırılan kompozite etki eden kaldırma kuvveti ağırlığınca sıvı yer değiştirmektedir. Bu yöntemin diğer hesaplama yöntemleri ile kıyaslandığında avantajı, düzensiz ölçülü – şekilli parçaların hesaplanmasında oluşan hataları minimuma indirgemektedir. Sıvı olarak oda sıcaklığında saf su kullanılmıştır. Yüksek hassasiyete sahip terazi üzerinde Arşimet düzeneği hazırlanmıştır. Hazırlanan düzenek **Şekil 4.4**'te görülmektedir.



Şekil 4.4. Arşimet Düzeneği

Kompozit numunelerin teorik (ρ_{teorik}) *ve* ($\rho_{deneysel}$) yoğunlukları ve sahip oldukları hacimsel boşluklar denklem(4.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$boşluk\ içeriği\ (\%)\ \frac{(\rho_{teorik} - \rho_{deneysel})}{\rho_{teorik}}\ x\ 100\% \tag{4.2}$$

Hibrid kompozitlerin ağırlık ve her bir takviye bileşenine bağlı olarak teorik yoğunluğu denklem(4.3) ile hesaplandı.

$$\rho_{teorik}\left(\frac{g}{cm^3}\right) = \frac{1}{\left(\frac{W_E}{\rho_E}+\frac{W_{GF}}{\rho_{GF}}+\frac{W_{CNC}}{\rho_{CNC}}\right)} \qquad (4.3)$$

Epoksi matris, E-Cam elyaf ve selüloz nanokristalin ağırlık fraksiyonları W_E , W_{GF} ve W_{CNC} olarak gösterilmiştir. Yoğunluk değerleri ise ρ_E = 1.1g/cm^3, ρ_{GF}= 2.55g/cm^3 ve ρ_{CNC} = 1.49g/cm^3 olarak tedarikçi firma dokümanlarından alıntılanmıştır.

Fiber hacim oranı çoğunlukla, kompozit numunelerin yakımı ve matris malzemenin uçurulması sonucu kalan elyafların tartılması ile hesaplanır. Kalan elyafın ilk kompozit ağırlığına oranı, fiber hacim oranını verir. Hacim, kütle fraksiyonlarının belirlenmesi, mekanik özelliklerin tayin edilmesinde önemli bir etkendir. Takviye oranı polimer matrisli kompozitler için toplam hacmin %50si civarındadır. Matris malzemede bulunan boşluklar nedeni ile %90 üzerinde olması olanaksızdır.

Fiber takviyeli kompozitlerin içerdiği fiber oranının tespit edilmesi amacı ile uluslararası kabul edilen ASTM D3171-99 standardında belirtilen ikincil yönteme uygun olarak belirlenen kalınlık değerinde, her farklı konsantrasyondan 3 adet örnek alınarak ağırlıkları hesaplanmıştır. Kompozit örnekleri endüstriyel fırın içerisine **Şekil 4.5**'te gösterildiği gibi yerleştirilmiştir, 600°C sıcaklıkta 2 saat süresince tutularak epoksi reçinenin uçurulması sağlanmıştır. Yakım işlemi sonrasında krozeler içerisinde kalan E-cam elyaf örneklerinin ağırlıkları yeniden tartılarak fiber hacim oranları hesaplanmıştır.



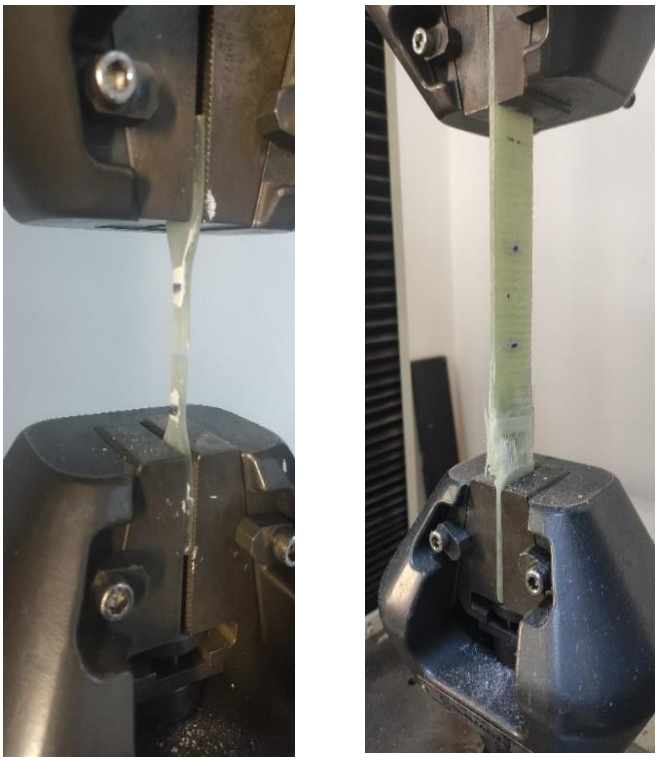
Şekil 4.5. Fiber Hacim Oranı Hesabı İçin Hazırlanan Numuneler

4.3. Mekanik Testler

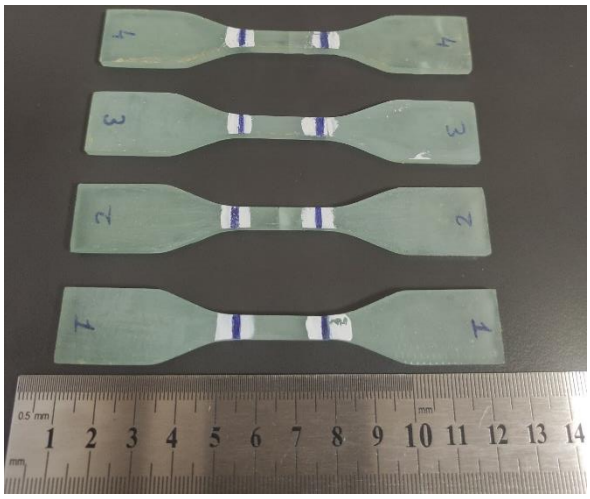
Üretimleri tamamlanan %0, %0,5, %1,0, ve %1,5 CNC partikül takviyesine sahip epoksi kompozit, E-cam elyaf ve CNC takviyeli hibrid kompozitler oda koşullarında çeşitli mekanik testlere tabi tutulmuştur. Farklı konsantrasyon oranlarına sahip selüloz nanokristal takviyesine sahip hibrid ve partikül takviyeli kompozitlerin testleri ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

4.3.1. Çekme Testi

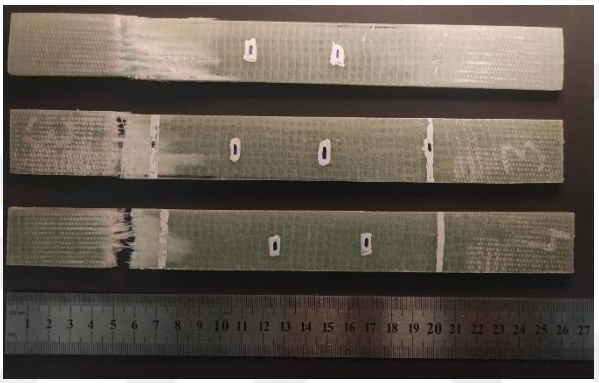
Polimer matrisli kompozit malzemelerin çekme karakteristiklerinin ve çekme dayanımının yanı sıra elastisite modülünün tespit edilebilmesi amacı ile; partikül takviyeli epoksi kompozitler için ASTM D638 standartlarına göre, elyaf takviyeli epoksi kompozitler için ise ASTM D3039M standartlarına göre testler gerçekleştirilmiştir. Partikül takviyeli kompozitler için 1mm/dk, elyaf takviyeli kompozitler ise 2mm/dk hız ile birim parçalarda kopma meydana gelene kadar testler devam ettirilmiştir. **Şekil 4.6**'da uygulanan çekme testleri gösterilmiştir. **Şekil 4.7** ve **Şekil 4.8**'de ise test sonrası kompozit numuneleri gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Çekme Test Düzeneği



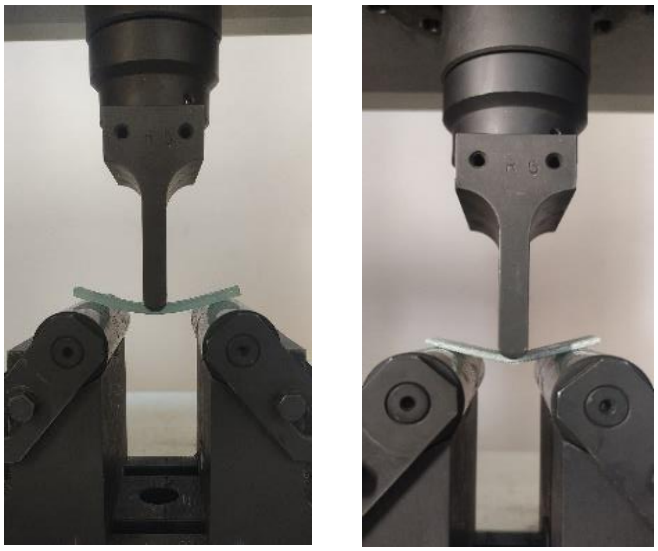
Şekil 4.7. Çekme Testi Yapılmış CNC Epoksi Kompozit Numuneleri



Şekil 4.8. Çekme Testi Yapılmış Hibrid Kompozit Numuneleri

4.3.2. 3 Nokta Eğme Testi

Polimer matrisli kompozitlerin eğme mukavemeti ve eğme modül değerleri 3 nokta eğme aparatı kullanılarak belirlenmiştir. Yük, kompozitin orta kısmından uygulanır ve kompozitin üst yüzeyi basınç altındayken alt yüzeyinde ise gerilme oluşmaktadır. Testler oda koşullarında ASTM D790 ve ASTM D7264 standartlarına uygun olarak sırasıyla CNC/epoksi ve CNC/e-cam elyaf/epoksi kompozit numuneler için gerçekleştirilmiştir. Partikül takviyeli kompozitler için her farklı konsantrasyonda 3 adet örnek test edilirken, hibrid takviyeli kompozitler için 5 adet test yapılmıştır. Testler sabit 2mm/dk hızda yapılmıştır. **Şekil 4.9'**da uygulanan 3 nokta eğme testi gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Partikül ve Hibrid Takviyeli Kompozit 3 Nokta Eğme Testleri Gösterimi

Test numunelerinin eğilme mukavemet değerleri denklem(4.4) ile hesaplanmıştır:

$$\sigma_f = 3PL / 2bd^2 \quad (4.4)$$

P: maksimum Kuvvet(MPa), L: destekler arası mesafe (mm), b: genişlik(mm), d: kalınlık(mm)

Test numunelerinin elastisite modülü denklem(4.5) ile hesaplanmıştır:

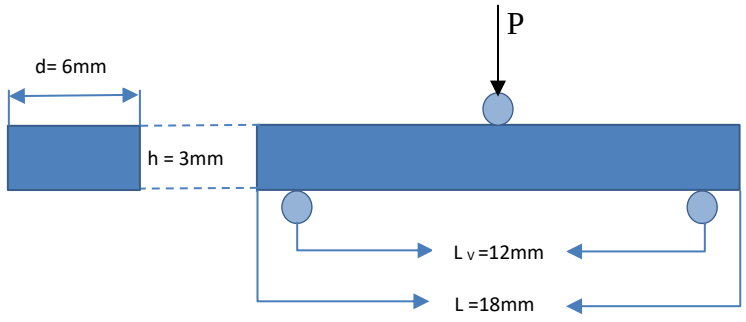
$$E_B = L^3m / 4bd^3 \quad (4.5)$$

E_B elastisite modülü(MPa), L destekler arası mesafe(mm), m yük sapma eğrisi eğimi(N/mm), b: genişlik(mm), d: kalınlık(mm)

4.3.3. Laminalar Arası Kayma Gerilmesi Testi (ILSS)

Elyaf takviyeli kompozit malzemelerin hasara uğramasının en temel nedenlerinden biri, delaminasyon olarak adlandırılan kompoziti meydana getiren tabakalarının birbirinden ayrılmasıdır. ILSS, elyaf takviyeli kompozit katmanları arasında oluşacak kayma gerilmelerine ne kadar dayanım gösterebileceğini tanımlamaktadır. Laminalar arası kayma gerilmesi değerlerinin belirlenebilmesi amacı ile E-cam elyaf takviyesi içeren hibrid kompozit numuneleri ASTM D2344'e uygun olarak hazırlanmıştır. Standart uyarınca belirtilen ölçülerde numuneler hazırlanmıştır. CNC ve E-cam elyaf takviyeli hibrid kompozit numunelerinin kalınlık, genişlik, uzunluk ve mesnetler arası

mesafesi sırasıyla 3mm, 6mm, 18mm ve 12mm olarak standarda göre belirlenmiştir. Kompozit numuneleri sabit 1mm/dk hızda laminalarda hasar meydana gelene dek yüklenmiştir ve P_{max} değeri elde edilmiştir. **Şekil 4.10**'da test düzeneği şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.10. ILSS Testinin Örnek Gösterimi

$$F = 3*P_{max}/(4*d*h) \quad (4.6)$$

Hibrid kompozitlerin ILSS değerlerinin hesaplanmasında denklem(4.6) kullanılmıştır. P_{max} yükleme sırasındaki maksimum kuvvet, d genişlik, h ise numune kalınlığına karşılık gelmektedir.

4.4.Termal Karakterizasyon

4.4.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA, bir malzemenin yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldığı zamandaki ağırlık kazanımı ya da kayıplarını ele alır. Malzemenin kütlesi sürekli olarak ölçülmektedir. Eğer söz konusu malzeme hidrojen, karbon ve oksijen gibi elementler içeriyor ise ısıtıldıktan sonra gaz halinde karbondioksit ve su olarak ayrışmaktadır. Isıtma sürecinde meydana gelen reaksiyonlar ile meydana geldikleri sıcaklık aralıkları tanımlanabilmektedir. Malzemeye dair elde edilen TGA profili polimerlerin bozunma mekanizmaları ile ilgili bilgi edinmeye olanak tanır. TGA analizleri Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi(DEFAM)'nde yapılmıştır.

4.5.Morfolojik Analizler

Selüloz nanokristal(CNC) katkılı hibrid ve partikül takviyeli kompozitlerin mekanik test operasyonlarındaki kırılma/kopma yüzey morfolojilerinin belirlenmesi ve elyaf/partikül takviyeler ile matris bileşen arasındaki uyumun makro düzeyde tespiti amaçlanarak Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi(DEFAM) bünyesinde bulunan Zeiss Gemini 500 cihaz ile Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır. Analiz öncesi numunelerin SEM görüntülerinin izlenebilmesi için numunelerin kırılma yüzeyleri altın-paladyum ile kaplanmıştır. **Şekil 4.11** DEFAM 'da bulunan SEM ve Au/Pd kaplama cihazlarını göstermektedir.



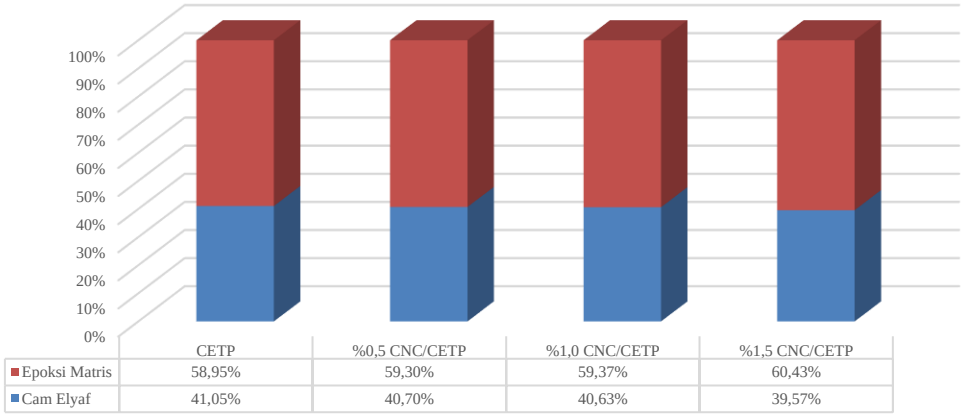
Şekil 4.11. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Au/Pd Kaplama Cihazları Gösterimi

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu kısımda selüloz nanokristal(CNC) nano partikül takviyesine sahip epoksi kompozit ve CNC partikülüne ek olarak E-cam elyaf takviyesi de içeren hibrid kompozitlerin test sonuçlarına yer verilmiştir. Mekanik olarak çekme, 3 nokta eğme ve laminalar arası kayma gerilmesi(ILSS) testleri yapılmıştır. Termal açıdan ise termogravimetrik analiz(TGA) yapılmıştır. Yapılan testler sonrası partikül ve hibrid takviyeye sahip kompozitlerin kırılma bölgeleri incelenerek test sonuçları tartışılmıştır. Ulaşılan sonuçlar, yapılan morfolojik analizler(SEM) ile mukayese edilerek sonuçlar yorumlanmıştır.

5.1. Elyaf Hacim Oranı ve Boşluk İçeriği Hesabı

Şekil 5.1'de farklı oranlarda CNC içeren hibrid kompozitlerin içerdiği hacimce cam elyaf-epoksi oranları görülmektedir. Sonuçlar ele alındığında CNC takviyesine sahip numunelerin, CNC takviyesiz epoksi matris ile kıyaslandığında daha yüksek matris oranı içeriğine sahip olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Hibrid kompozitlerin elyaf-hacim oranındaki azalış nedeni olarak 349°C bozunma sıcaklığına sahip CNC'nin epoksi matris içerisinde sistemden buharlaşarak uzaklaşması açıklanabilmektedir.

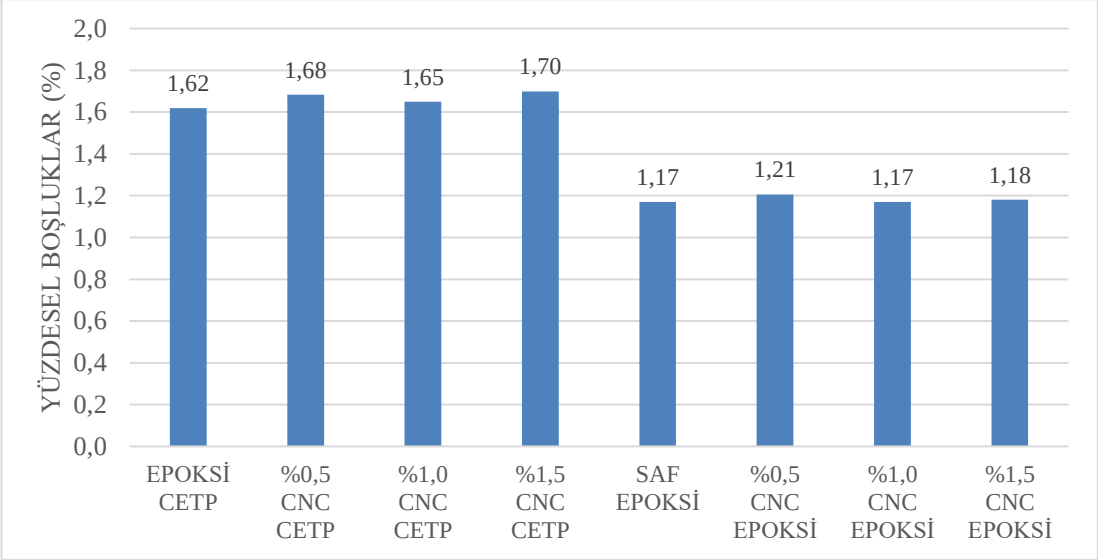


	CETP	%0,5 CNC/CETP	%1,0 CNC/CETP	%1,5 CNC/CETP
Epoksi Matris	58,95%	59,30%	59,37%	60,43%
Cam Elyaf	41,05%	40,70%	40,63%	39,57%

Şekil 5.1. Elyaf Hacim Oranı Ortalamaları Grafiği

Fiber oranının matris oranından daha yüksek olması durumunda kompozit malzeme daha yüksek oranda mukavemet sağlamaktadır. Bu durum, elyaf malzeme mukavemetinin matris malzeme ile kıyaslandığında çok daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.[61]

Farklı konsantrasyondaki numunelerden 3'er adet test edilerek, hesaplamaları yapılmıştır[62, 63]. Test numune sayılarının fazla olması sayesinde üretim ve numune hazırlama süreçlerinde oluşabilecek hatalar, kesim operasyonu sırasında laminaların ayrılması(delaminasyon) tespit edilebilmektedir. Tam dağılmamış matris ve partikül takviyeleri, test öncesi ya da sonrasında takviye bileşen ağırlığındaki değişiklikler gibi yapısal kusurlar boşluk içeriğinin doğru olarak tespit edilmesini zorlaştırmaktadır[64]. Kompozit malzeme içerisindeki mikro ve makro düzeydeki bütün boşlukların hesabı mümkün değildir, boşlukların biçim ve ölçülerine dair bilgi vermemektedir[65].



Şekil 5.2. Farklı Konsantrasyonlara Ait Boşluk İçerikleri Grafiği

Partikül ve hibrid takviyeye sahip kompozitlerin içerdiği yüzdesel boşluklar, **Şekil 5.2**'de gösterilmiştir. Grafikten anlaşılabileceği üzere %1.5 CNC partikül ve E-cam elyaf takviyeleri içeren hibrid kompozit yüzdece en fazla(%1,69), %1 CNC takviyesi içeren epoksi kompozit ise en düşük(%1,16) boşluk içeriğine sahiptir. Bu durum göstermektedir ki CNC ve E-cam elyaf takviye oranlarının artması ile boşluk içeriği de artmaktadır. Hibrid takviyeli kompozitlerdeki boşluk oranı, yalnızca cnc partikül takviyesine sahip epoksi kompozitler ile kıyaslandığında daha yüksektir.

Boşluk içeriği oranının artma nedeni, matris ve takviye bileşen arasında ıslatılma ile ilgili zorluklardan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

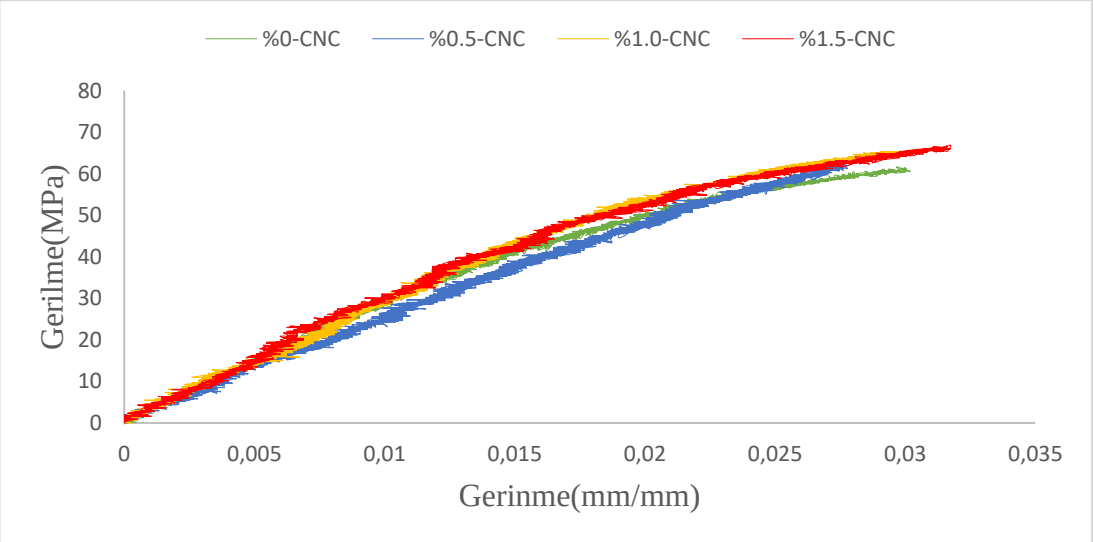
Diğer bir sebep ise hibrid takviyeye sahip kompozitlerde boşluk içeriğinin yüksek olmasının temel nedeni, epoksi matris malzemenin kürleme sırasında e-cam elyaf lifleri yüzeyinde bulunan havayı uzaklaştıramaması olabilir. Benzer boşluklar, matris epoksi içerisinde bulunan hava kabarcıkları ve üretim sürecindeki laminasyon aşamasından kaynaklanabilmektedir.[66] Polimer matrisli kompozitlerin üretim sürecinde takviye elyafın eklenmesi ile matris reçinenin emilimi sırasında ağırlıkça boşluk içeriğinin arttığına ve mekanik özelliklerinin düşüşüne dair benzer bulgulara rastlanmaktadır. Azhary ve arkadaşları yaptıkları çalışmada %1 selüloz içeren hibrid kompozitin epoksi matris içerisinde en iyi dağılım ve en düşük boşluk içeriğine sahip olduğunu belirlemişlerdir. %2 selüloz içermesi durumunda ise partiküllerde matris içerisinde zayıf etkileşim, topaklanma ve en yüksek boşluk içeriği sonucuna ulaşmışlardır[67]. Jawaid ve arkadaşları ise epoksi matrisli 3 katmanlı palm elyaf ve jüt elyaf takviyeli hibrid kompozitlerin kimyasal direnci, boşluk içeriği ve çekme özelliklerini inceledikleri çalışmada palm elyafın, jüt elyaf takviyeli kompozitler(2,6%) ile kıyaslandığında yüksek oranda boşluk içerdiğini(8,6%) belirlemişlerdir. Bu durumun ise epoksi reçine ve palm elyaf arasındaki uyumsuzluktan kaynaklandığını tespit etmişlerdir[68]. Yukarıda bahsedilen literatür çalışmaları mevcut tez ile paralellik göstermekte olup yoğunluk ile ilgili karşılaştırmalı sonuçlar içermektedir.

5.2. Çekme Testleri Sonuçları

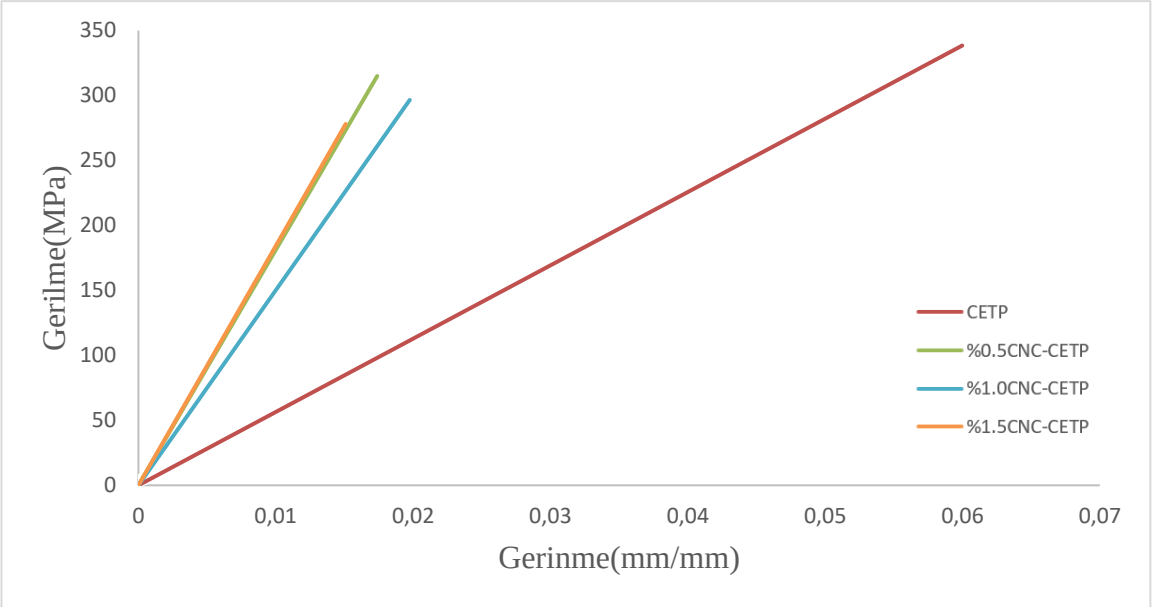
Selüloz nanokristal (CNC) içeren partikül ve hibrid kompozitlerin çekme dayanımı ve elastisite modül değerini belirlemek için kompozit örnekler çekme testine maruz bırakılmıştır. CNC konsantrasyonu arttıkça kırılganlık özelliğinin arttığı grafiklerde **(Şekil 5.3** ve **Şekil 5.4)** görülmektedir. Partikül ve hibrid takviyeye sahip kompozitlerin çekme test sonuçları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir, çekme dayanımları ve elastisite modülleri hesaplanmıştır. **Tablo 5.1** ve **Tablo 5.2**'de sonuçlar görülmektedir. Tablolara ek, gerilme –gerinme (σ- ε) grafikleri de verilmektedir.

CNC miktarının artması ile mukavemet değerlerinde değişen artışlar gözlenmiştir. Artış oranları saf epoksi ile kıyaslandığında %1.0 ve %1.5 oranlarında CNC ilaveli kompozitler iyileşme sağlayıp sırasıyla %2 ve %6 daha yüksek ortalama çekme mukavemeti elde edilmektedir. Elastisite modül değerleri için ise %0.5 ve %1.0 konsantrasyonda düşme gözlemlenirken %1.5 konsantrasyonda %4 artış gözlenmiştir.

CNC takviyesi içermeyen cam elyaf takviyeli polimer matrisli kompozitin ortalama mukavemet değeri 333.2 MPa ve ortalama elastisite modül değeri 20.7 GPa olarak belirlenmiştir. CNC takviye edilmesi ile hibrid kompozitin ortalama mukavemet değerleri azalmakta olup %1.5 konsantrasyonda %22 düşüşle 257.5 MPa olarak bulunmuştur. Benzer biçimde yalnızca cam elyaf takviyesi içeren kompozit numunelerin ortalama elastisite modülü 20.7 GPa iken CNC partikül takviyesi ile bu değer azalmaktadır. Tek CETP kompozit ile kıyaslandığında elastisite modülü ise maksimum %13 azalarak %1.5 konsantrasyon için 17.9 GPa olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.3. CNC/Epoksi Kompozitlerin Çekme Testi Ortalaması Temsili Grafikleri



Şekil 5.4. CNC/Epoksi/E-Cam Elyaf Hibrid Kompozitlerin Çekme Testi Ortalaması Temsili Grafikleri

Test sonuçları ve grafikler ele alındığında hibrid kompozitlerin çok daha yüksek yükleme değerlerine yanıt verebildiği doğrulanmıştır. Matris ve takviye malzemelerin doğal özellikleri, partikül dağılımının kalitesi, konsantrasyon oranları, matris ve takviye bileşen arasındaki yüzey etkileşimleri, üretim yöntemi gibi birçok faktör nanokompozitin mekanik özelliklerine doğrudan etki etmektedir.[6]

Test sonuçlarında partikül takviyeli kompozitlerin çekme mukavemetleri ve elastisite modülleri artış eğilimindedir. Bu durum, selüloz nanokristal partiküllerinin karakteristik olarak sahip olduğu yüksek yüzey ile açıklanabilir. Selüloz nanokristal ve epoksi reçine moleküllerinin yüksek yüzey etkileşimi sayesinde matris ve takviye malzeme arasında gelişmiş mekanik özelliklere olanak tanır. Takviye oranının artması ile genelde rijitlik etkisi yükselmektedir.[69] Dolayısıyla, selüloz nanokristaller ile epoksi reçinesi arasında oldukça iyi bir yüzey etkileşimi meydana gelmektedir. Bu sebeple çekme mukavemet değerlerinde genel bir artış gözlenmek ile beraber elastisite modülü için sadece en yüksek konsantrasyon değeri olan %1,5 CNC içeriğinde maksimum rijitlik görülmüştür. Yüksek rijitlik için %0,5 ve %1,0'lik konsantrasyon değerlerinin yeterli gelmediği söylenebilir.

Elyaf ve partikül takviyesine sahip hibrid kompozit üretim süreçlerinde ağırlıkça ~%40 E-cam elyaf ve %0,5 - %1 - %1,5 CNC olacak şekilde takviye edilmiştir. %40'lık elyaf oranını ortalama değer olarak belirlenmiştir.[70, 71] CNC oranının artması ile hibrid kompozitlerin ortalama çekme mukavemeti ve ortalama elastisite modül değerleri düşüş eğilimi göstermektedir. Selüloz nanokristalin sahip olduğu takviye özelliklerini gösterememesi iki farklı neden ile açıklanabilir. İlk olarak CNC'ler sahip oldukları katı hal ve rijit yapıları ile epoksi matris içerisinde topaklanma eğilimindedir. Hibrid kompozit içerisindeki CNC konsantrasyonunun artmasına paralel olarak mukavemet ve elastisite modül değerlerinin azalması sonucu, topaklanmanın arttığı göstermektedir.[72-75] Diğer bir neden ise CNC'nin hidrofilik yapıya rağmen epoksi matrisin hidrofob yapısı içerisinde dağılmasındaki zorluklardır. Uyum probleminin giderilmesi amacı ile hidrofil takviye elemanı için yüzey uyumluluğunu arttırmaya yönelik ikincil işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır[73]. Bizim çalışmamızda bu türden bir modifikasyon, uyumlaştırıcı olmadığı için hidrofil yapıdaki CNC ile epoksi bileşen arasında zayıf yüzey etkileşimi oluşmaktadır ve CNC partikül takviyesi beklenen takviye etkisini gösterememektedir.

Hibrid kompozit üretim sürecinde kullanılan geleneksel el yatırma yönteminin zorluklarından biri olarak, matris reçine malzemenin takviye elyaf tarafından yeterli düzeyde emilip emilemediği kontrol edilememekte ve kompozit içerisinde hava kabarcıkları oluşabilmektedir. Takviye elyafın yeterince ıslanamamasının sonucu olarak düzlem içi yüklemeye maruz bırakıldığı çekme testlerinde mukavemet değerleri düşüş eğilimindedir. Bu durumun üstte bahsedilen el yatırma yönteminden kaynaklı olduğu düşünülmektedir ve morfoloji incelemelerinde detaylı olarak açıklanacaktır.

Tablo 5.1. CNC/Epoksi Kompozitlerin Çekme Testi Sonuçları

Numune	Çekme Mukavemeti (MPa)	Elastisite Modülü (Gpa)	Ort.Çekme Mukavemeti (MPa)	Ort. Elastisite Modülü (GPa)
Saf Epoksi -1	58,084	3,38	62,15±4,6	3,19±0,30
Saf Epoksi -2	61,644	2,89		
Saf Epoksi -3	66,706	3,32		
%0.5CNC/Epoksi-1	61,026	2,52	61,71±0,69	2,55±0,04
%0.5CNC/Epoksi-2	61,792	2,53		
%0.5CNC/Epoksi-3	62,295	2,59		
%1.0CNC/Epoksi-1	62,413	2,70	63,59±1,7	2,79±0,14
%1.0CNC/Epoksi-2	63,071	2,75		
%1.0CNC/Epoksi-3	65,314	2,93		
%1.5CNC/Epoksi-1	64,835	3,32	65,61±1,28	3,33±0,26
%1.5CNC/Epoksi-2	65,107	3,59		
%1.5CNC/Epoksi-3	66,889	3,11		

Tablo 5.2. CNC/ CETP Kompozitlerin Çekme Testi Sonuçları

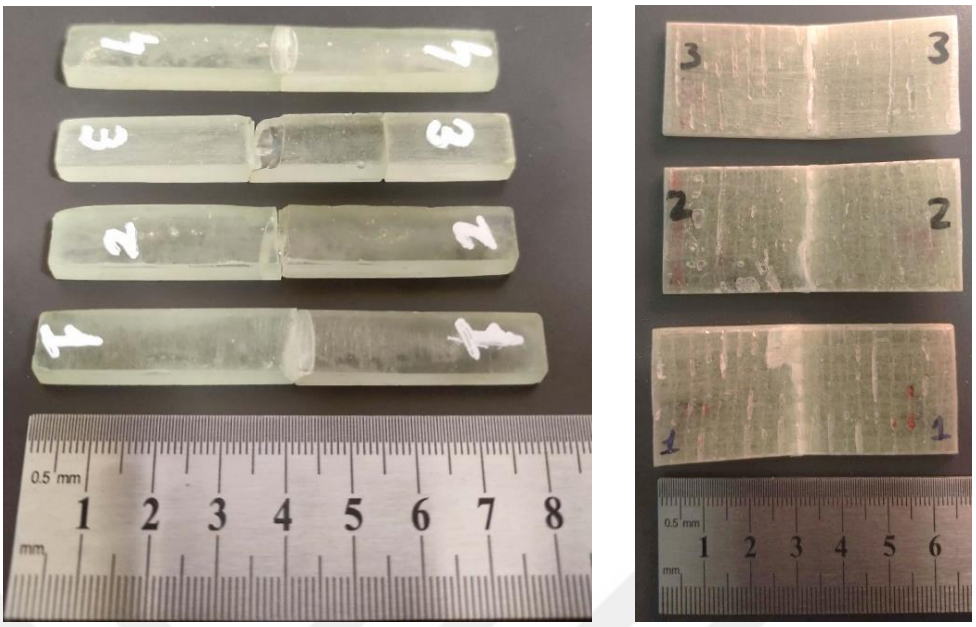
Numune	Çekme Mukavemeti (MPa)	Elastisite Modülü (Gpa)	Ort.Çekme Mukavemeti (MPa)	Ort. Elastisite Modülü (GPa)
CETP-1	319,662	20,7	333,2±28,1	20,7±1,8
CETP-2	361,243	19,0		
CETP-3	318,528	22,5		
%0.5CNC/CETP-1	309,424	17,4	299,2±13,5	17,2±0,9
%0.5CNC/CETP-2	302,489	18,1		
%0.5CNC/CETP-3	285,640	16,3		
%1.0CNC/CETP-1	281,613	15,0	269,8±11,8	16,1±0,1
%1.0CNC/CETP-2	263,827	17,3		
%1.0CNC/CETP-3	263,968	16,1		
%1.5CNC/CETP-1	258,811	18,6	257,5±18,2	17,9±1,0
%1.5CNC/CETP-2	275,620	18,2		
%1.5CNC/CETP-3	237,974	16,9		

5.3. 3 Nokta Eğme Testleri Sonuçları

Saf epoksi, CNC/epoksi kompozit ve CNC/cam elyaf/epoksi hibrid kompozitlere eğme mukavemet ve modül değerlerinin hesaplanması amacı ile ASTM D790 ve ASTM D7264 standartlarındaki süreçlere uygun olarak 3 nokta eğme testleri yapılmıştır. Ortalama eğme mukavemeti ve ortalama modül değerlerinin bulunması için her konsantrasyona ait kompozitlerden 3'er adet test numunesinin testleri yapılmıştır. Test edilen kompozitler **Şekil 5.5**'te görülmektedir. Yapılan testlere ait eğme mukavemeti ve eğme modülü değerleri ile ilişkin sonuçların ortalamaları, standart sapmaları **Tablo 5.3** ve **Tablo 5.4**'te gösterilmiştir. Hibrid takviyeye sahip epoksi kompozitlerin eğme mukavemet değerleri, yalnız CNC partikül takviyesine sahip kompozitlerden yaklaşık 4 kat daha büyüktür.

Saf epoksi ve CNC/epoksi kompozitlerin ortalama eğme mukavemeti değerleri ele alındığında saf epoksiye kıyasla %0,5 CNC takviyeli örneklerde %20,5'lik bir artış belirlenmiştir. %1,0 CNC takviyeli örneklerde kayda değer bir değişiklik tespit edilmezken, %1,5 CNC takviyeli örneklerde ise %2,8'lik bir artış belirlenmiştir. ise 0,5, %1,0, %1,5 CNC takviyesi içeren CNC/cam elyaf/epoksi hibrid kompozitlerde sırası ile %40, %15,2 ve %8,71'lik azalış tespit edilmiştir. CNC takviyeli saf epoksi kompozitlerin eğme mukavemet değerlerinde artış gözlemlenirken, hibrid takviyeli kompozitlerde ise tek başına cam elyaf takviyeli muadiline göre azalış tespit edilmiştir.

Selüloz nanokristal(CNC) takviyesinin polimer matris içerisindeki selüloz partikül boyutu, biçimi, dağılımı ve selülozik malzemelerin termal bozunmaları selüloz nanotakviyeli kompozitlerin eğilme mukavemeti performansını farklı şekillerde etkileyebilmektedir.[76]. Çekme karakteristiklerine benzer biçimde görülen eğme karakteristiklerindeki azalışın nedeninin, artan CNC konsantrasyonu ile görülen topaklanmaların artması ve hidrofob bir matris içerisinde hidrofil bir takviye elemanı kullanılmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Takviye elyafın istenilen şekilde ıslatılamaması sebebi ile düzlem dışı yükleme uygulanan eğme testlerinde mukavemet değerleri beklenilen değerin altında kalmıştır. Üretim süreçlerinde uygulanan ve diğer yöntemler ile kıyaslandığında daha basit bir yöntem olan el yatırma operasyonu sırasında oluşan boşluklar ve matris – takviye fazlarının yeterince karışamaması da eğilme testi performansına etki etmiş olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.5. 3 Nokta Eğme Testi Uygulanmış Kompozit Numuneler

Tablo 5.3. CNC/Epoksi Kompozitlerin 3 Nokta Eğme Testi Sonuçları

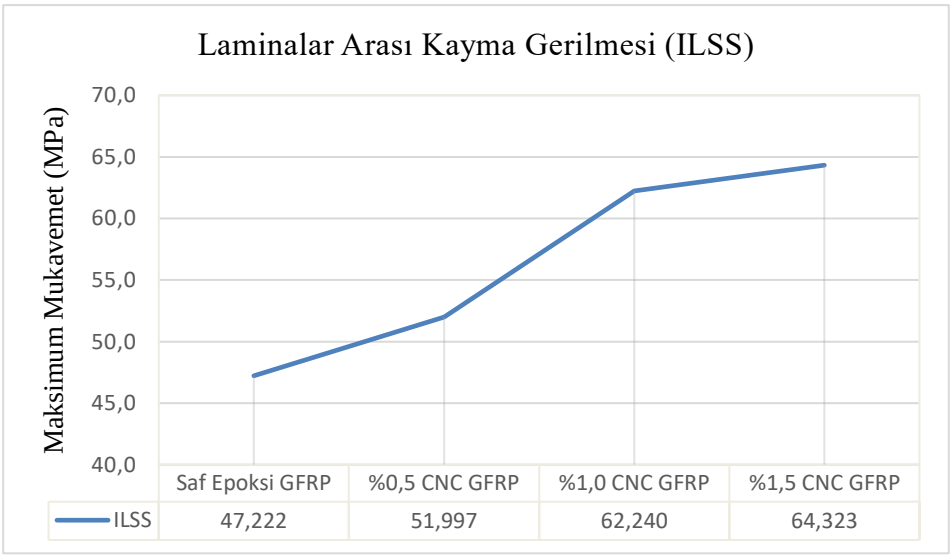
Numune	Eğme Mukavemeti (MPa)	Eğme Modülü (GPa)	Ortalama Eğme Mukavemeti (MPa)	Ortalama Eğme Modülü (GPa)
Saf Epoksi -1	93,767	3.37	117,62±23,86	3,73±0,36
Saf Epoksi -2	130,832	3.95		
Saf Epoksi -3	128,284	3.86		
%0.5CNC/Epoksi-1	137,897	4.09	141,697±6,62	3,73±0,42
%0.5CNC/Epoksi-2	138,869	3.80		
%0.5CNC/Epoksi-3	148,325	3.30		
%1.0CNC/Epoksi-1	95,888	3.51	117,290±21,4	3,87±0,49
%1.0CNC/Epoksi-2	122,889	3.75		
%1.0CNC/Epoksi-3	133,093	4.37		
%1.5CNC/Epoksi-1	117,395	4.02	120,856±5,15	4,02±0,02
%1.5CNC/Epoksi-2	119,181	4.01		
%1.5CNC/Epoksi-3	125,994	4.04		

Tablo 5.4. CNC/CETP Kompozitlerin 3 Nokta Eğme Testi Sonuçları

Numune	Eğme Mukavemeti (MPa)	Eğme Modülü (GPa)	Ortalama Eğme Mukavemeti (MPa)	Ortalama Eğme Modülü (GPa)
Saf Epoksi CETP-1	569,807	20,60	594,45±48,16	22,46±1,86
Saf Epoksi CETP-2	570,925	23,33		
Saf Epoksi CETP-3	642,617	23,45		
%0.5CNC/CETP-1	316,137	17,10	356,540±42,99	17,13±0,88
%0.5CNC/CETP-2	353,947	18,02		
%0.5CNC/CETP-3	399,535	16,29		
%1.0CNC/CETP-1	479,417	15,12	503,814±47,35	15,64±0,51
%1.0CNC/CETP-2	480,857	15,77		
%1.0CNC/CETP-3	551,170	16,03		
%1.5CNC/CETP-1	497,061	17,86	542,649±45,58	19,63±1,77
%1.5CNC/CETP-2	561,614	20,98		
%1.5CNC/CETP-3	569,272	20,05		

5.4.Laminalar Arası Kayma Gerilmesi (ILSS) Testi

Testler ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Maksimum kuvvetlere ilişkin sonuçlar kayıt altına alınmıştır. Farklı konsantrasyonda CNC içeren, E-cam elyaf takviyeli kompozitlerin ILSS değerleri **Şekil.5.6**'da görülmektedir.

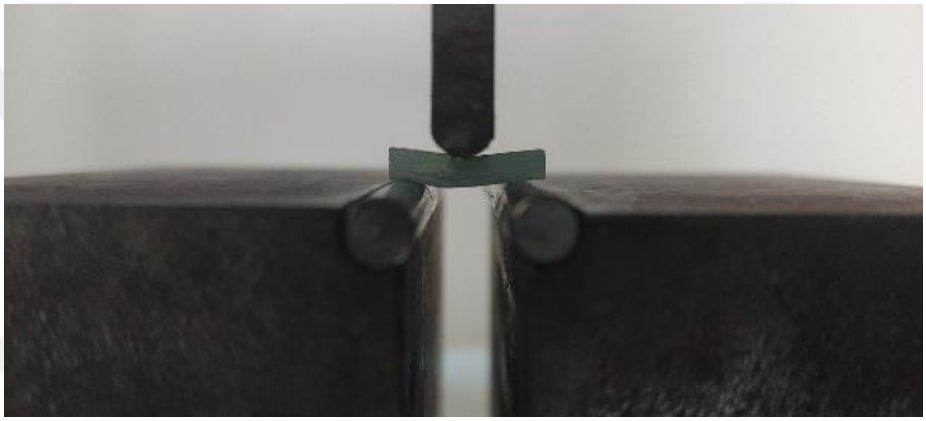


Şekil 5.6. Farklı Konsantrasyonlarda Ortalama ILSS Grafiği

Farklı CNC konsantrasyonlarına ait kompozit ölçüleri ve her konsantrasyon için ortalama ILSS ve maksimum kuvvet değerleri **Tablo 5.5**'te verilmiştir.

Tablo 5.5. CNC Takviyeli Numune Ölçüleri ve Ortalama ILSS Sonuçları

Numune	Genişlik d (mm)	Kalınlık h (mm)	Uzunluk L (mm)	Maks. Kuvvet P_{max} (N)	ILSS F (MPa)
Saf Epoksi CETP	6,00±0,08	3,01±0,06	18,00±0,13	1133,33±161,45	47,222
%0.5CNC/CETP	6,13±0,07	3,02±0,05	18,00±0,10	1247,92±164,58	51,997
%1.0CNC/CETP	6,08±0,04	3,06±0,07	18,00±0,08	1493,75±165,61	62,240
%1.5CNC/CETP	6,11±0,05	2,98±0,03	18,08±0,07	1543,75±59,37	64,323



Şekil 5.7. ILSS Test Düzeneği

ILSS test sonuçları ele alındığında, sonuçlar göstermektedir ki E-cam elyaf laminaları arasında selüloz nanokristal – CNC takviyesi kullanılması laminalar arası kayma gerilmesini büyük ölçüde geliştirmektedir. E-cam elyaf ile takviye edilen saf epoksi kompozite %0,5, %1,0, %1,5 oranında CNC takviye edilmesi durumunda, ILSS değerlerinde sırası ile %10, %32 ve %36'lık artış meydana gelmektedir.

%0,5, %1,0 ve %1,5'lik CNC takviyelerinin kırılma mukavemet değerini geliştirdiği ve ağırlıkça %1,5 oranda en yüksek değere ulaşıldığı sonucuna varılmıştır. Ilss test düzeneği **Şekil.5.7**'de görülmektedir. Test sonrası numuneler incelendiğinde matris kırılması, elyafların matristen ayrılması gibi farklı kırılma türleri tespit edilmiştir.[77,78] Elyaf ve partikül takviyesinin laminalardaki konumu, içerik oranları kompozit mukavemetinin yanısıra laminalar arası kayma mukavemet değerini de doğrudan etkilemektedir.[79] Test sonuçları ve numunelerin test sonrası incelenmesi

ile elde edilen bulgulara bakıldığında selüloz nanokristal partikül takviyesinin cam elyaf kompozit laminaları arasındaki kayma mukavemetini ve kırılma davranışını geliştirdiği sonucuna ulaşılmaktadır.

5.5.Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Selüloz nanokristal takviyesine sahip partikül ve hibrid takviyeli kompozitlerin termal karakterinin belirlenmesi amacı ile termogravimetrik analiz (TGA) uygulanmıştır. Selüloz esaslı malzemelerin termal davranışları ilk olarak malzemenin kimyasal yapısına, kimyasal bileşimine ve kristallik derecesine bağlıdır[80, 81].

Tablo 5.6 ve **Tablo 5.7** termal analiz sonuçlarını detaylı olarak göstermektedir. Kompozit numunelerinin ağırlıkça %10'unun bozunduğu sıcaklık $T_{10\%}$ olarak belirtilmiştir. Epoksi kompozitler için $T_{50\%}$ ve $T_{90\%}$, CETP hibrid kompozitler için ise $T_{10\%}$, $T_{20\%}$, $T_{30\%}$ değerleri de belirtilmiştir. Termal bozunma sıcaklıkları ve sıcaklıklara ilişkin kütlelerde meydana gelen değişimler TGA eğrilerinde **Şekil 5.8** ve **Şekil 5.9**'da verilmiştir. Grafiklerden de görülebileceği üzere 100°C sıcaklıktan itibaren kütlelerde azalış meydana gelmeye başlamaktadır. Bütün numunelerde 300°C'ye kadar sıcaklıktaki toplam ağırlık azalışı %2 civarındadır. Azalış hibrid takviyeli kompozitlerde bulunan e-cam elyaf lifleri arasında bulunan nemin uzaklaşmasından, buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.[82,83]

Oluşturulan TGA eğrileri ele alınarak bozunma sıcaklıkları hesaplandığında ise saf epoksi için 346°C, %0,5, %1,0, %1,5 CNC/epoksi için sırası ile 343°C, 339°C ve 338°C. Epoksi/cetp için 344°C, %0,5, %1,0, %1,5 CNC/cam elyaf/epoksi hibrid kompozitlerde ise sırası ile 343°C, 340°C ve 346°C olarak hesaplanmıştır.

300°C üzerindeki sıcaklıklara çıkıldığında ise ikincil ve sürekli bir ağırlık azalışı gerçekleşmektedir. Sürekli bozunmanın başladığı sıcaklıklar tablolarda gösterilmiştir CNC-epoksi kompozitler 338°C'de bozunmaya başlamaktayken, CNC ve E-cam elyaf içeren kompozitlerde bu değer 340°C'de başlamaktadır. 350°C ve 470°C sıcaklık aralıklarında diğer bir bozunma gerçekleşerek toplam kompozit ağırlığının yaklaşık %80'inin kaybedildiği görülmektedir. Bu kayıp, epoksi yapısında bulunan polimer zincirlerin bozunmasından kaynaklanmaktadır.[84, 85] 470°C

üzerinde herhangi yeni bir bozunma görülmemektedir ve 600°C sıcaklığa kadar ağırlıkça %10 düzeyinde kompozit kalmaktadır. CNC'nin 348-350°C bozunduğu tedarikçi firma tarafında da ifade edilmektedir. Test sonuçları ile tedarikçinin belirtmiş olduğu teorik bozunma sıcaklık değeri ile paralellik göstermektedir[86].

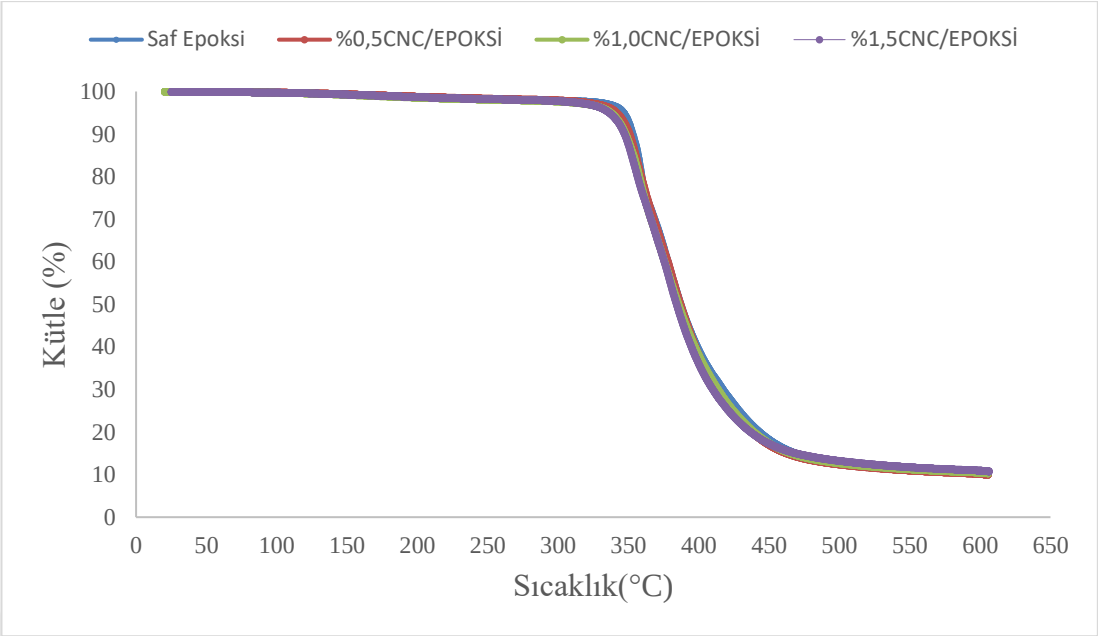
Sonuçlar ele alındığında CNC'nin partikül ve hibrid takviyeye sahip kompozitlerin termal özellikleri üzerinde önemli değişimler meydana getirmediği belirlenmiştir. TGA grafikleri incelendiğinde yalnız partikül takviyesi içeren kompozitlerin oluşturduğu eğriler benzerlik göstermektedir.

Tablo 5.6. CNC Takviyeli Epoksi Kompozitlerin Kütle Bozunma Sıcaklıkları

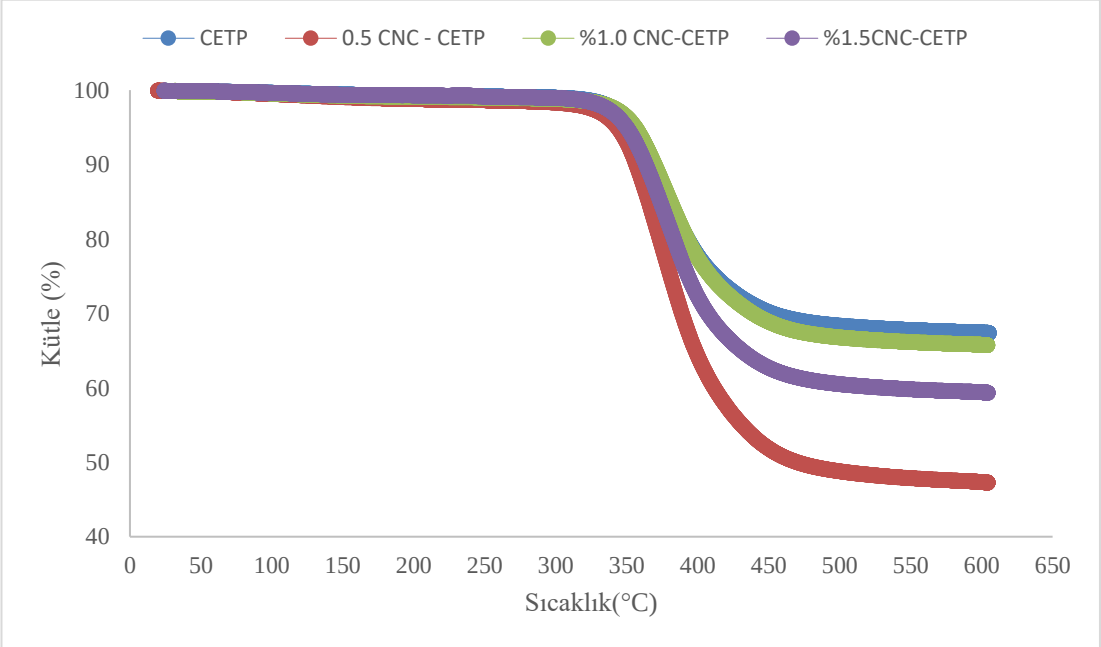
Numune	Bozunma Sıcaklıkları			600°C Kalan Kütle Miktarı(%)
	$T_{10\%}$(°C)	$T_{50\%}$(°C)	$T_{90\%}$(°C)	
Saf Epoksi CETP	352	386	578	10,44
%0.5CNC/EPOKSİ	349	386	548	10,06
%1.0CNC/ EPOKSİ	346	384	563	10,38
%1.5CNC/ EPOKSİ	345	383	597	10,87

Tablo 5.7. CNC ve Cam Elyaf Takviyeli Hibrid Kompozitlerin Kütle Bozunma Sıcaklıkları

Numune	Bozunma Sıcaklıkları			600°C Kalan Kütle Miktarı(%)
	$T_{10\%}$(%C)	$T_{20\%}$(°C)	$T_{30\%}$(°C)	
Saf Epoksi CETP	365	390	440	67,45
%0.5CNC/CETP	354	371	387	47,35
%1.0CNC/CETP	367	390	431	65,79
%1.5CNC/CETP	361	381	403	59,42



Şekil 5.8. CNC/Epoksi Kompozitlerin TGA Sonuçlarını Temsil Eden Grafik



Şekil 5.9. CNC ve Cam Elyaf Takviyeli Hibrid Kompozitlerin TGA Sonuçlarını Temsil Eden Grafik

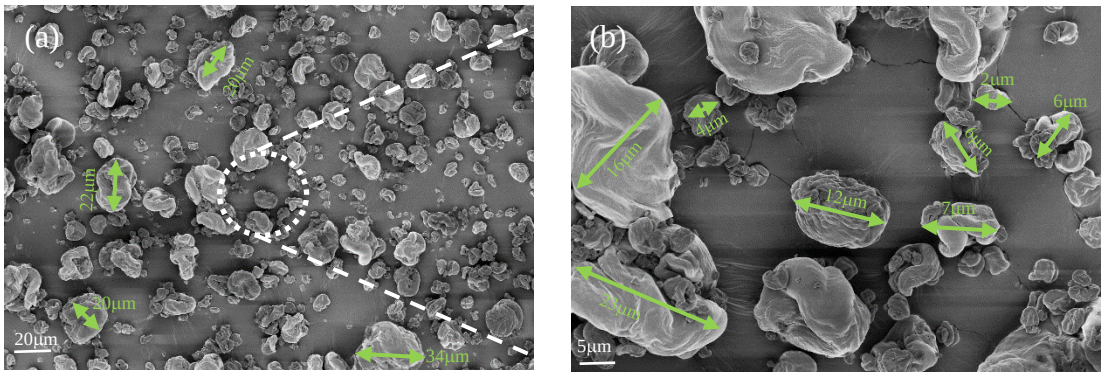
5.6.Morfolojik Karakterizasyon

CNC, saf epoksi, CNC/epoksi kompozit ve CNC/cam elyaf/epoksi hibrid kompozit yapıların çekme testi sonrası kırılma yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılarak incelenmiş ve takviye faz(lar)ı ile matris arasındaki uyumun belirlenmesi amaçlanmıştır. CNC, epoksi ve değişken oranlarda CNC içeren kompozitlerin fraktografik görüntüleri **Şekil 5.10** ile **Şekil 5.18** arasında gösterilmiştir.

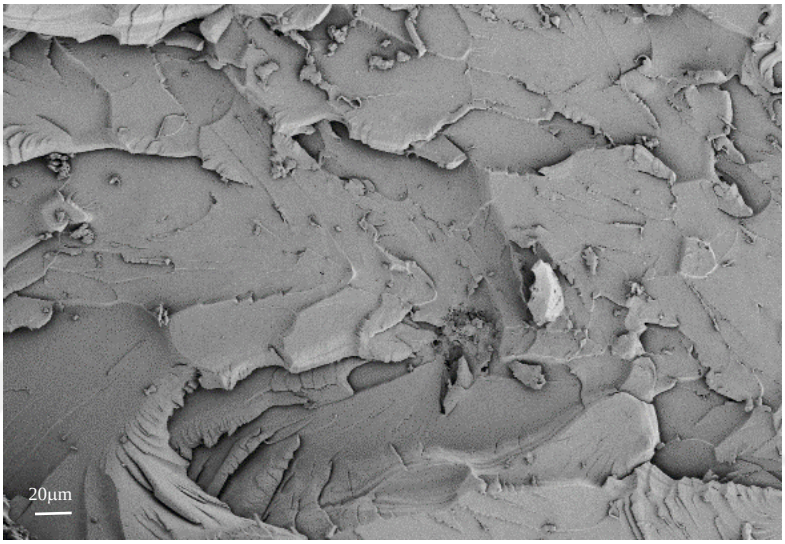
Saf CNC yapıya ait SEM görüntüsü **Şekil 5.10**'da görülmektedir. Materyal ve Metotlar kısmında ifade edildiği gibi CNC nano-partikül özelliği gösteren bir malzeme olup 300-900 nm arasında değişen uzunluk değerleri sergilemektedir. Bununla beraber görüntüleme analizi için hazırlanan CNC tozun homojen dağıtılması oldukça güç bir işlemdir[87-89]. Bu sebeple CNC partikülleri SEM fotoğraflarında topaklı (aglomere) segmentler halinde görülmektedir. Mevcut imajlar göz önüne alınarak partiküller üzerinden yaklaşık bir boyut analizi yapıldığında 2-34 μm arasında değişen parçacık boyut dağılımı saptanmıştır.

Şekil 5.11'de yer alan saf epoksi numuneye ait SEM resimlerinde görülen pürüzsüz kırılma yüzeyi ile literatürdeki çalışmalarda benzer örneklerine rastlanılan nehir benzeri kanallı yapıların ve kalıntı epoksi parçacıkların varlığı, matrisin göstermiş olduğu kırılmanın gevrek tipte bir kırılma olduğunu açıklamaktadır [90].

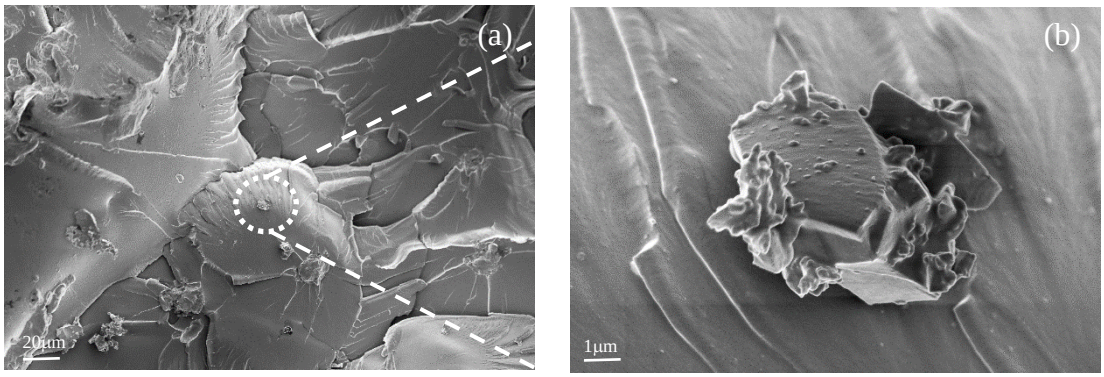
%0,5, %1,0 ve %1,5 oranlarında CNC katkılı saf epoksi kompozitlerin SEM görüntüleri incelediğinde artan takviye oranı ile birlikte matris malzeme içerisinde CNC nanomalzemenin topaklanma eğilimine girdiği gözlenmiştir. Kompozit numunelerde birbirine benzer kanallı kırılma yüzeyleri ve lokal olarak görülen topaklanmış partiküller bulunmaktadır. Bu sebeple CNC/epoksi kompozit örneklerde çok daha pürüzlü kırılma bölgeleri mevcuttur (bkz. **Şekil 5.12- Şekil 5.14**). Eş biçimde dağılamamış ve aglomere olmuş CNC partikülleri matris ve takviye fazları arasındaki stres transferinin azalmasına sebep olmaktadır [72, 90-93]. Artan pürüzlü yüzeylerin varlığı ise çatlak ilerlemesi durumunda çatlak ucunun takviye CNC malzeme ile karşılaşarak çatlak ilerlemesini daha zor hale getirmektedir [91-93].



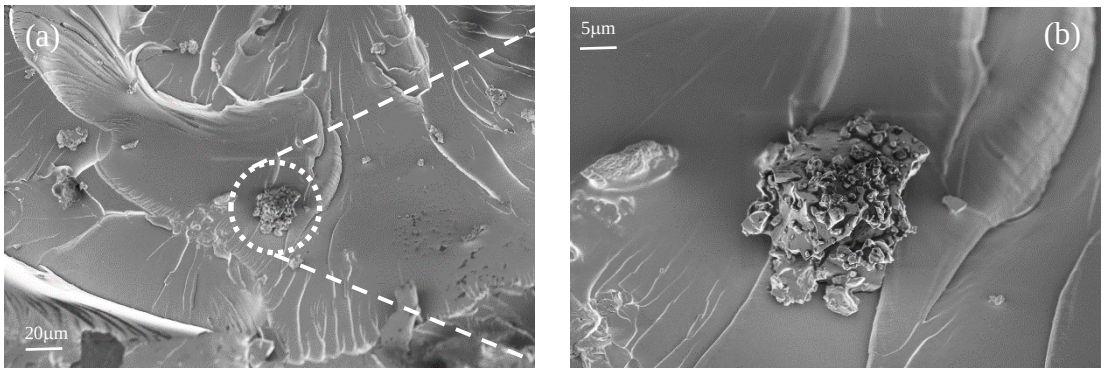
Şekil 5.10. CNC tozu Sem görüntüleri (a) (ölçek:20µm), (b) (ölçek:5µm),



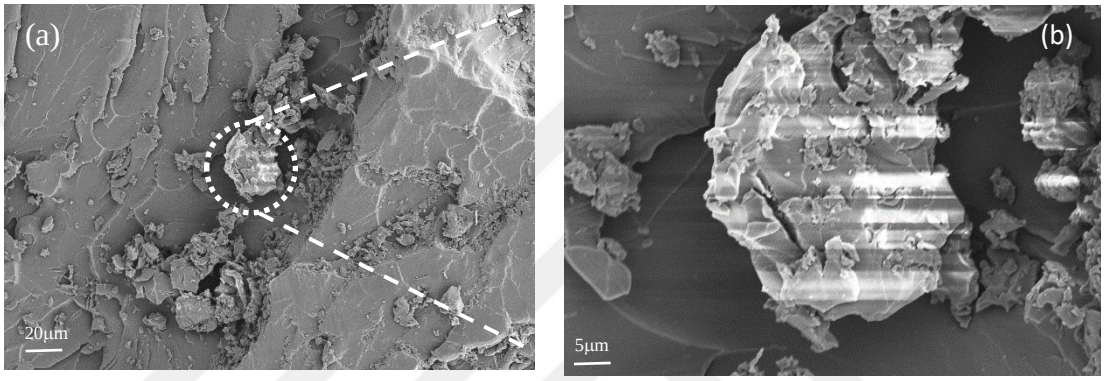
Şekil 5.11. Saf epoksi sem görüntüsü (ölçek:20µm)



Şekil 5.12. %0,5 CNC/epoksi kompozit sem görüntüsü a) ölçek:20µm, b) ölçek:1 µm



Şekil 5.13 %1,0 CNC/epoksi kompozit sem görüntüsü a) ölçek:20μm, b) ölçek:5 μm



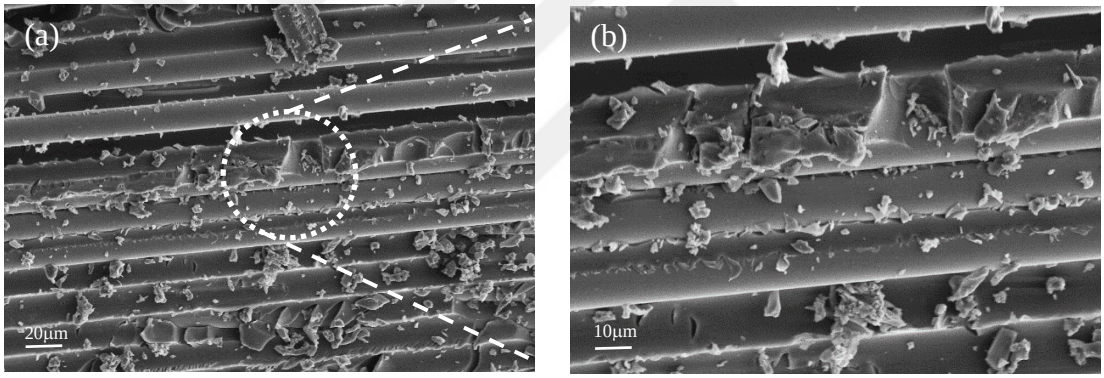
Şekil 5.14 %1,5 CNC/epoksi kompozit sem görüntüsü a) ölçek:20μm, b) ölçek:5 μm

Takviye CNC nanomalzemenin sahip olduğu yüzey karakteristiği, diğer bir takviye olan E-cam elyaf ile matris epoksi reçine arasındaki ara yüzey bağının gelişmesine olanak tanımaktadır [94]. Yapılan mikroyapı incelemeleri takviye ve matris arasındaki ilişkinin belirlenmesi ile doğrudan ilgilidir. Düşük konsantrasyonlarda yapılan partikül takviye katkısının elyaf ve epoksi arasındaki ara yüzey bağlarını güçlendirdiğine dair literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır[95-97].

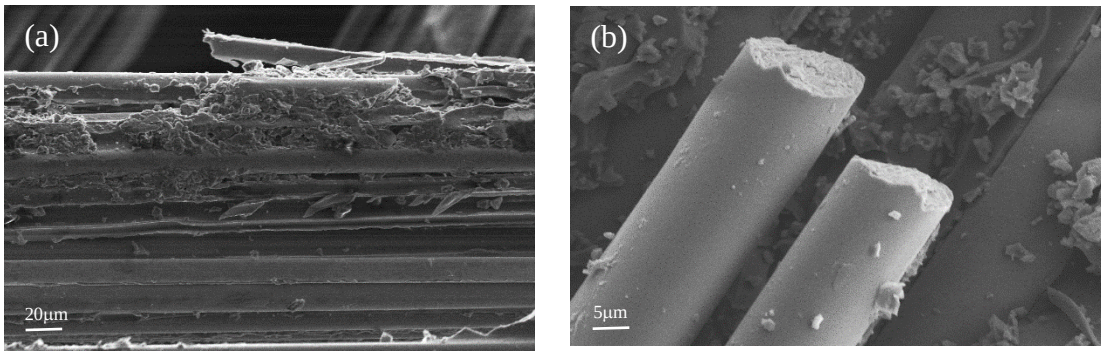
E-cam elyaf takviyeli kompozit üzerinde farklı oranlarda CNC katkısının kompozit üzerinde oluşturacağı etkinin belirlenmesi amacı ile yapılan SEM incelemeleri görülmektedir. SEM resimlerinden (**Şekil 5.15 - Şekil 5.18**) anlaşılabileceği gibi, görüntüler incelendiğinde yer yer çok daha homojen ve iyi yapışmış olan elyaf lifleri bulunmaktadır. Elyaf-matris arasında görülen bazı boşluklar, bağlanmanın mükemmel olmadığını ve/veya zayıf ara yüzey etkileşimi olduğunu göstermektedir. Elyaflar arasında bulunan "boşluk kusurları" düzlem içi

ve/veya düzlem dışı yüklemelerde (çekme ve eğme testlerinde) olumsuz etki oluşturmaktadır [98-100]. Bu durumun da üretim yöntemi olarak kullanılan ve göreceli olarak daha basit/primitif bir yöntem olan el yatırma tekniğinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir [101]. Üretim sürecinde vakum infüzyon gibi diğer üretim yöntemlerinde bulunan bir vakum/sıkıştırma prosesi olmadığı için elyaf lifleri arasında istenen bağlanmanın gerçekleşmesi çok daha zor olmaktadır. Kopma bölgelerinin çoğunluğu elyaf kırılmaları ve matrisin zayıf ara yüzey etkileşimi sonucu ayrılması ile gerçekleşmiştir.

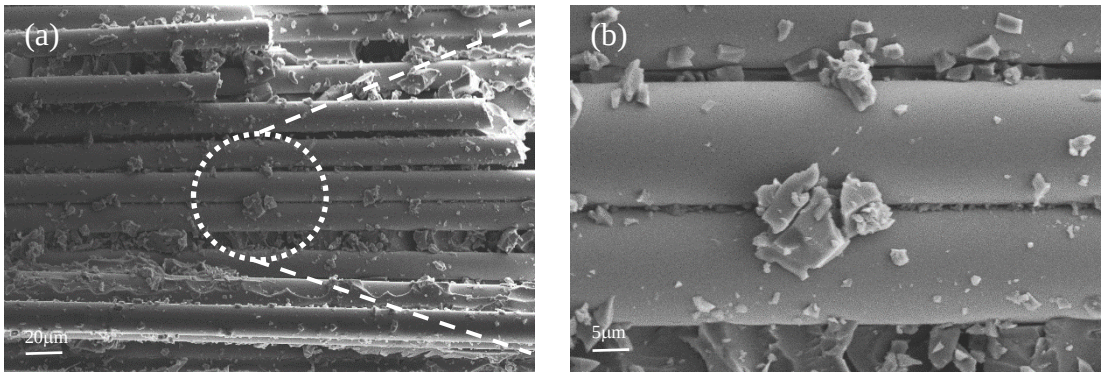
E-cam elyaf ve CNC partikül takviyesine sahip hibrid kompozitlerde, CNC takviyesinin %0,5, %1 ve %1,5 oranlarında olmasının farkını sadece SEM görüntülerini ele alarak ayırt etmek mümkün olmamaktadır. SEM görüntüleri yalnızca kırılma modları hakkında ve matris elyaf arasındaki bağlanmanın ne kadar uyumlu olduğuna dair bilgiler vermektedir.



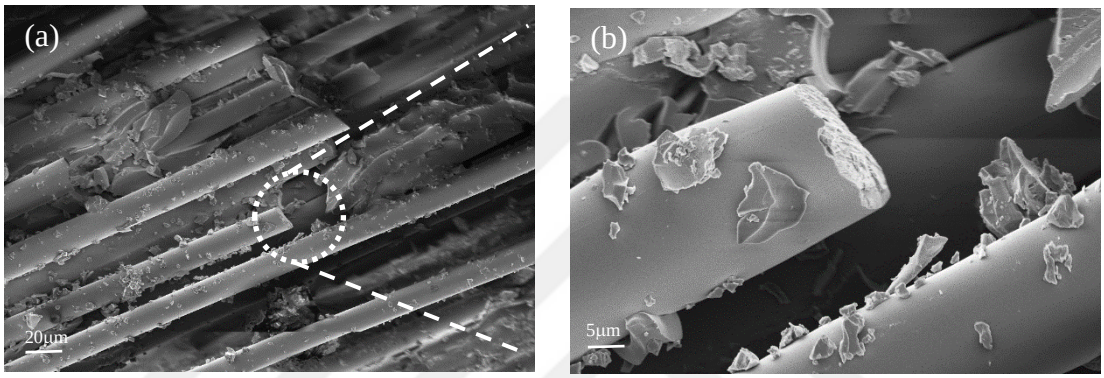
Şekil 5.15. Epoksi cetp sem görüntüsü a) ölçek:20µm, b) ölçek:10 µm



Şekil 5.16. %0,5 CNC/CETP sem görüntüsü a) ölçek:20µm, b) ölçek:5µm



Şekil 5.17. %1,0 CNC/CETP sem görüntüsü a) ölçek:20µm, b) ölçek:5µm



Şekil 5.18. %1,5 CNC/CETP sem görüntüsü a) ölçek:20µm, b) ölçek:5µm

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İlgili tez çalışması kapsamında, selüloz nano kristal (CNC) ve/veya E-cam elyaf faz(lar)ı'nın takviye bileşeni ve termoset esaslı bir polimer olan epoksinin de matris bileşeni olarak kullanıldığı kompozit sistemler hazırlanmıştır. Güncel literatür çalışmaları dikkate alınarak CNC/epoksi polimer kompozit yapısında bulunan partikül konsantrasyon değerleri ağırlıkça %0,5, %1,0 ve %1,5 olarak belirlenmiş olup, test numuneleri konvansiyonel döküm tekniği ile üretilmiştir. Matris ve parçacık komponentlerini daha homojen şekilde entegre edebilmek ve topaklanmayı önleyebilmek amacıyla ikili karıştırma (dual mixing) prosesi uygulanarak eş zamanlı manyetik karıştırma ve sonik uygulaması gerçekleştirilmiştir. CNC/epoksi polimer sisteminin aynı partikül konsantrasyon değerleri korunarak cam elyaf takviye bileşenine nüfuziyeti el yatırma tekniği ile sağlanmış ve böylelikle CNC/cam elyaf/epoksi polimer (CNC/CETP) hibrid kompozit panelleri hazırlanmıştır.

Farklı CNC içeriğine sahip ve epoksi ile birleştirilen kompozit örneklerin mekanik performansları çekme ve üç nokta eğme testleri ile belirlenmiştir. Cam elyaf ilave edilerek oluşturulan hibrid lamina yapılar ise yukarıda bahsedilen mekanik testere ek olarak laminalar arası kayma mukavemet testi (ILSS) uygulanarak da karakterize edilmiştir. Termal davranış özellikleri ve morfolojik değişimler ise sırasıyla TGA ve SEM ile analiz edilmiştir. Bahsi geçen kompozit numunelere ait genel sonuçlar aşağıdaki gibi yorumlanabilir:

- CNC/epoksi kompozit malzemelerde CNC miktarı %1,0 ve %1,5 olduğunda çekme mukavemet değeri saf epoksiye göre sırasıyla %2 ve %6 daha yüksek çıkmış olup %0,5 ilavesinde minimal bir düşüme gözlenmiştir. Elastisite modülü parametresinde ise %1,5 konsantrasyonda %4'lük bir yükselme olduğu saptanmakla beraber diğer toz konsantrasyonları için bir miktar azalma gözlemlenmiştir. Yapılan eğme testi sonuçlarına göre ise ağırlıkça %0,5 CNC içeriği %20'lik maksimum bir mukavemet artışı gösterirken %1,0 ve %1,5 CNC varlığı belirgin bir değişime yol açmamıştır. Buna karşın eğme modül değeri partikül miktarı arttıkça yükselme eğilimine girmiş ve maksimum değerini %1,5 CNC/epoksi kompozitinde sergilemiştir (%7↑). Düzlem içi ve düzlem dışı yükleme yapılan mevcut testlerde farklı oranlarda olsa da CNC

ilavesi mukavemet değerlerinde belirli bir artışı sağlamıştır. Bu durum CNC ve polimer matris arasında gelişmiş stres transferi ile açıklanabilir.

- CNC/cam elyaf/epoksi (CNC/CETP) hibrid kompozit plakalarında partikül varlığı hem çekme hem de eğme özelliklerini değişen oranlarda düşürmüştür. Fiber hacim oranı yaklaşık olarak %40 olarak tespit edilen tabakalı kompozit örneklerinde CNC konsantrasyonu arttıkça çekme mukavemeti kademeli olarak azalmıştır. Örneğin %1,5 CNC içeren CETP kompozit numunelerinde %23'lük bir dayanım düşüşü gözlenmiştir. Çekme modülü için de benzer bir durum geçerli olup aynı oranda bir azalış %1 CNC katkılı laminar kompozit için saptanmıştır. Eğme testi yapılan CNC/CETP kompozitlerinde de benzer parametreler için düşme trendi gözlenmiştir. Bununla bereber partikül miktarı arttıkça eğme mukavemetinin saf CETP'nin mukavemet değerine yaklaştığı görülmüştür. %1,5 CNC/CETP için dayanım değeri %8,5'lik azalma ile üretilen kompozitler arasında en iyi performansı sergilemiştir. Aynı CNC konsantrasyonu eğme modülü açısından da en iyi sonucu vermiştir. Tekil CNC varlığı, kompozit yapılarda eğme ve çekme özelliklerini göreceli olarak arttırmakta ve/veya değiştirmemektedir. Ancak cam elyaf ilaveli hibrid sistemlerde tam tersi bir etki gözlenmektedir. Bu durumun sebebinin hidrofilik CNC ve hidrofobik epoksinin homojen karışamaması ya/ya da fiberleri yeterince ıslatamaması olduğu öngörülmektedir.
- Testin doğası gereği oluşan kayma gerilmeleri malzemede hasara yol açmaktadır. CNC/CETP hibrid kompozitlerin laminalar arası kayma mukavemet (ILSS) değerleri CNC partikül konsantrasyonu arttıkça yükselmiştir. Maksimum ILSS, %1,5 CNC içeren hibrid örneklerde gözlenmiş olup yaklaşık %36 oranında bir iyileşme saptanmıştır. Dolayısıyla kayma kuvvetleri tarafından domine edilen uygulamalarda CNC/CETP hibrid kompozit plakaların oldukça iyi bir performans sergileyebileceği söylenebilir.
- TGA sonuçları göz önüne alındığında, CNC varlığının CNC/epoksi veya CNC/CETP kompozit yapılarının termal karakteristikleri ve özellikle bozunma (degredation) sıcaklığı üzerinde belirgin/majör değişimler meydana getirmediği belirlenmiştir.
- Elektron mikroskobu (SEM) örnek hazırlık aşamalarında, CNC tozun homojen dağıtılmasının oldukça güç bir işlem olduğu görülmüştür. Bu sebeple CNC partikülleri SEM fotoğraflarında topaklı (aglomere) segmentler halinde

gözükmektedir. Özellikle CNC katkılı epoksi kompozitlerin çekme yüzeyi kırılma fotoğrafları incelediğinde artan takviye oranı ile matris malzeme içerisinde CNC parçacıklarının aglomere olma eğiliminde olduğu görülmektedir. CNC/CETP kompozelerine ait SEM görüntülerinde ise daha homojen ve iyi yapışmış olan elyaf lifleri bulunmaktadır. Bununla birlikte bazı elyaf lifleri arasında görülen boşluklar, bağlanmanın mükemmel olmadığını ve/veya zayıf ara yüzey etkileşimi olduğunu göstermektedir. Yüzey morfolojisi ele alındığında karşılaşılan matris ve takviye elyaf bileşen arasında görülen bu boşluklar çekme ve eğme gibi mekanik performans değerlerinde düşüşe neden olduğu düşünülmektedir.

Mevcut mekanik, termal ve morfolojik incelemeler ışığında hidrofilik CNC partiküllerinin hidrofobik özellik gösteren epoksi ile daha uyumlu bir bağlanma sağlaması için yüzey modifikasyonuna gereksinim olduğu sonucuna varılmıştır. Özellikle çekme ve eğme özelliklerinin gelişmesi açısından CNC tozunun silan gibi ajanlarla modifiye edilmesi oldukça kritiktir. Cam elyaf ilaveli ve CNC katkılı kompozit yapılar ise yukarıda sözü edilen testlerde beklenen performansı sağlamamaktadır. Bununla beraber partikül varlığı kayma gerilmelerine karşı pozitif bir katkı sağlamıştır. Yüzey modifikasyonunun cam elyaf malzemesine uygulanmasının da olumlu bir etki yaratacağı öngörülmektedir.

7. KAYNAKLAR

[1] Jones, R. M., & Millard, R. (1999). MECHANICS OF COMPOSITE MATERIALS MECHANICS OF COMPOSITE MATERIALS SECOND EDITION Library of Congress Cataloging-in-Publication Data.

[2] Kaw, A.K. (2005). Mechanics of Composite Materials (2nd ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420058291

[3] R.P.L. Nijssen, Composite Materials: an Introduction, 2015.

[4] Prabhuram, T., Somurajan, V., & Prabhakaran, S. (2010). Hybrid composite materials. Proceedings of the International Conference on Frontiers in Automobile and Mechanical Engineering - 2010, FAME-2010, 27–31. https://doi.org/10.1109/FAME.2010.5714794

[5]https://ir.library.oregonstate.edu/concern/graduate_thesis_or_dissertations/0r967679w

[6] Nascimento, N. R. do ., Pinheiro, I. F., Alves, G. F., Mei, L. H. I., Macedo Neto, J. C. de ., & Morales, A. R.. (2021). Role of cellulose nanocrystals in epoxy-based nanocomposites: mechanical properties, morphology and thermal behavior. Polímeros, 31(3), e2021034. https://doi.org/10.1590/0104-1428.20210057

[7] Ding, F. (2011). Fiber Engineering of Regenerated Cellulose Fibers https://hdl.handle.net/20.500.12380/156060

[8] Kumar Gupta, P., Sai Raghunath, S., Venkatesh Prasanna, D., Venkat, P., Shree, V., Chithananthan, C., … Geetha, K. (2019). An Update on Overview of Cellulose,Its Structure and Applications.IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.84727

[9] Marina SCARPA, A., & of Cecilia Ada MAESTRI, T. (2017). International PhD Program in Biomolecular Sciences Centre for Integrative Biology XXXI st Cycle Cellulose-based BioNanoMaterials: Structure and Properties.

[10] Baghaei, B., & Skrifvars, M. (2020). All-Cellulose Composites: A Review of Recent Studies on Structure, Properties and Applications. Molecules, 25(12), 2836. MDPI AG. Retrieved from http://dx.doi.org/10.3390/molecules25122836

[11] Randhawa, A., Dutta, S. D., Ganguly, K., Patil, T. V., Patel, D. K., & Lim, K.-T. (2022). A Review of Properties of Nanocellulose, Its Synthesis, and Potential in Biomedical Applications. Applied Sciences, 12(14), 7090. MDPI AG. Retrieved from http://dx.doi.org/10.3390/app12147090

[12] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. and Bohn, A. (2005), Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. Angewandte Chemie International Edition, 44: 3358-3393. https://doi.org/10.1002/anie.200460587

[13] Shojaeiarani, J., Bajwa, D. S., & Chanda, S. (2021). Cellulose nanocrystal based composites: A review. In Composites Part C: Open Access (Vol. 5). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100164

[14] Xie, S., Zhang, X., Walcott, M. P., & Lin, H. (2018). Applications of cellulose nanocrystals: A review. In Engineered Science (Vol. 2, pp. 4–16). Engineered Science Publisher. https://doi.org/10.30919/es.1803302

[15] George, J., & Sabapathi, S. N. (2015). Cellulose nanocrystals: Synthesis, functional properties, and applications. Nanotechnology, Science and Applications, 8, 45–54. https://doi.org/10.2147/NSA.S64386

[16] Lin, N., & Dufresne, A. (2014). Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect. In European Polymer Journal (Vol. 59, pp. 302–325). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025

[17] Ahola, S., & Picaset). (2008). Properties and interfacial behaviour of cellulose nanofibrils. Helsinki University of Technology.

[18] Kafy, A., Kim, H. C., Zhai, L., Kim, J. W., Hai, L. Van, Kang, T. J., & Kim, J. (2017). Cellulose long fibers fabricated from cellulose nanofibers and its strong and tough characteristics. Scientific Reports, 7(1). https://doi.org/10.1038/s41598-017-17713-3

[19]_Hussain, C.M. Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018.

[20]_Feldmann E-M, Sundberg J, Bobbili B, Schwarz S, Gatenholm P, Rotter N. Description of a novel approach to engineer cartilage with porous bacterial nanocellulose for reconstruction of a human auricle. Journal of Biomaterials Applications. 2013;28(4):626-640. doi:10.1177/0885328212472547

[21] Barja, F. (2021). Bacterial nanocellulose production and biomedical applications. Journal of Biomedical Research, 35(4), 310–317. https://doi.org/10.7555/JBR.35.20210036

[22] Sharma, C., & Bhardwaj, N. K. (2019). Bacterial nanocellulose: Present status, biomedical applications and future perspectives. In Materials Science and Engineering C (Vol. 104). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109963

[23] R, R., Philip, E., Thomas, D., Madhavan, A., Sindhu, R., Binod, P., Varjani, S., Awasthi, M. K., & Pandey, A. (2021). Bacterial nanocellulose: engineering, production, and applications. In Bioengineered (Vol. 12, Issue 2, pp. 11463–11483). Taylor and Francis Ltd. https://doi.org/10.1080/21655979.2021.2009753

[24] de Oliveira Barud, H. G., da Silva, R. R., Borges, M. A. C., Castro, G. R., Ribeiro, S. J. L., & da Silva Barud, H. (2021). Bacterial Nanocellulose in Dentistry:

Perspectives and Challenges. In Molecules (Vol. 26, Issue 1). MDPI. https://doi.org/10.3390/MOLECULES26010049

[25] Stanisławska, A. (2016). Bacterial Nanocellulose as a Microbiological Derived Nanomaterial. Advances in Materials Science, 16(4), 45–57. https://doi.org/10.1515/adms-2016-0022

[26] Tavares, M. I. B., Silva, E. O. da, Silva, P. R. C. da, & Menezes, L. R. de. (2017). Polymer Nanocomposites. In Nanostructured Materials - Fabrication to Applications. InTech. https://doi.org/10.5772/intechopen.68142

[27] Hubbe, M., Rojas, O. J., Lucia, L. A., & Sain, M. (2008). Cellulosic nanocomposites: A review Article in Bioresources https://www.researchgate.net/publication/26526522

[28] Kalia, S., Dufresne, A., Cherian, B. M., Kaith, B. S., Avérous, L., Njuguna, J., & Nassiopoulos, E. (2011). Cellulose-based bio- and nanocomposites: A review. In International Journal of Polymer Science (Vol. 2011). Hindawi Limited. https://doi.org/10.1155/2011/837875

[29] Sharma, A., Thakur, M., Bhattacharya, M., Mandal, T., & Goswami, S. (2019). Commercial application of cellulose nano-composites – A review. In Biotechnology Reports (Vol. 21). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00316

[30] Nurazzi, N. M., Jenol, M. A., Kamarudin, S. H., Aisyah, H. A., Hao, L. C., Yusuff, S. M., Amira, M. R. N., Harussani, M. M., Norrrahim, M. N. F., Ilyas, R. A., & Norli, A. (2022). Nanocellulose composites in the automotive industry. In Industrial Applications of Nanocellulose and its Nanocomposites (pp. 439–467). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89909-3.00011-0

[31] https://www.groovyjapan.com/en/ncv-moe/

[32] https://www.fortunebusinessinsights.com/nanocellulose-market-104565

[33] Umair, S. (2006). Environmental Impacts of Fiber Composite Materials : Study on Life Cycle Assessment of Materials used forShip Superstructure (Dissertation). Retrieved from http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:kth:diva-46483

[34] Carlson, T. (2013). Multifunctional composite materials : Design, manufacture and experimental characterisation (PhD dissertation). Retrieved from http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:ltu:diva-26038

[35] R. M. Ibarra, 'Carbon Fiber Recovery using Subcritical and Supercritical Fluids for Chemical Recycling of Thermoset Composite Materials', 2014.

[36] https://compositeslab.com/

[37] Maria, M. (2013). Advanced composite materials of the future in aerospace industry. INCAS BULLETIN, 5(3), 139–150. https://doi.org/10.13111/2066-8201.2013.5.3.14

[38] Murr, L.E. (2015). Chemical and Electrochemical Degradation and Failure of Materials. In: Handbook of Materials Structures, Properties, Processing and Performance. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-01815-7_54

[39] Felix Sahayaraj, A., Muthukrishnan, M., Prem Kumar, R., Ramesh, M., & Kannan, M. (2021). PLA based Bio Composite reinforced with natural fibers – Review. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1145(1), 012069. https://doi.org/10.1088/1757-899x/1145/1/012069

[40] Seetharaman, S. (2021). OBSOLETE: Fundamentals of Metal Matrix Composites. In Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.00001-1

[41] Miracle, D. B. (2005). Metal matrix composites - From science to technological significance. Composites Science and Technology, 65(15-16 SPEC. ISS.), 2526–2540. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.05.027

[42] Liegaut, C. (2014). Alternative Process for Ceramic Based Composite Materials Elaboration (Dissertation). Retrieved from http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:ltu:diva-45974

[43] Ceramic Matrix Composites in Ceramic Applications Raether (2013).

[44] Jones, R., Henager, C., Lewinsohn, C., & Windisch, C. (2001). Ceramic Matrix Composites. https://doi.org/10.1201/9780203908129.ch13

[45] Cho, J., Boccaccini, A. R., & Shaffer, M. S. P. (2009). Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes. In Journal of Materials Science (Vol. 44, Issue 8, pp. 1934–1951). https://doi.org/10.1007/s10853-009-3262-9

[46] Ravichandran, M., Balasubramanian, M., Anand Chairman, C., Pritima, D., Dhinakaran, V., & Stalin, B. (2020). Recent developments in Polymer Matrix Composites - A review. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 988(1). https://doi.org/10.1088/1757-899X/988/1/012096

[47] Alberto, M. (2013). Introduction of Fibre-Reinforced Polymers − Polymers and Composites: Concepts, Properties and Processes. In Fiber Reinforced Polymers - The Technology Applied for Concrete Repair. InTech. https://doi.org/10.5772/54629

[48] Rudyak, V. Y., Efimova, E. A., Guseva, D. V., & Chertovich, A. V. (2019). Thermoset polymer matrix structure and properties: Coarse-grained simulations. Polymers, 11(1). https://doi.org/10.3390/polym11010036

[49] Radzi, A. M., Zaki, S. A., Hassan, M. Z., Ilyas, R. A., Jamaludin, K. R., Daud, M. Y. M., & Aziz, S. A. (2022). Bamboo-Fiber-Reinforced Thermoset and Thermoplastic Polymer Composites: A Review of Properties, Fabrication, and Potential Applications. In Polymers (Vol. 14, Issue 7). MDPI. https://doi.org/10.3390/polym14071387

[50] Kausar, A. (2017). Role of Thermosetting Polymer in Structural Composite. Issue 1 Kausar A. American Journal of Polymer Science & Engineering, 5, 1–12. http://www.ivyunion.orghttp://www.ivyunion.org/index.php/ajpse/http://www.ivyunion.org

[51] Morici, E., & Dintcheva, N. T. (2022). Recycling of Thermoset Materials and Thermoset-Based Composites: Challenge and Opportunity. In Polymers (Vol. 14, Issue 19). MDPI. https://doi.org/10.3390/polym14194153

[52] Minchenkov, K., Vedernikov, A., Safonov, A., & Akhatov, I. (2021). Thermoplastic Pultrusion: A Review. https://doi.org/10.3390/polym

[53] Polat, B (2019). Cam takviyeli polimer matrisli termoplastik kompozitlerin mekanik özelliklerinin araştırılması. Yüksek lisans tezi. İskenderun Teknik Üniversitesi. Hatay

[54] Aldosari, Haia (2018) STRUCTURE- PROPERTIES RELATIONSHIPES IN GRAPHENE-REINFORCED POLYMER NANOCOMPOSITES. PhD thesis, University of Sheffield.

[55] Arman, N., Tekay, E., & Şen, S., (2019). SEBS/Halloysit nanokompozitlerin üretilmesi ve uyumlaştırıcı kullanımının etkileri. Journal Of Thermoplastic Composite Materials , vol.33, no.10, 1336-1357.

[56] Amin, M.N. (2013). METHODS FOR PREPARATION OF NANO-COMPOSITES FOR OUTDOOR INSULATION APPLICATIONS.

[57] Yan, Zhaoqing, L., Wen, S., & Wei, Q. (2021). Selective laser sintering additive manufacturing technology. Academic press.

[58] Reddy, H. N., & Ganta, N. (2019). Overview of Manufacturing PMC's. In International Journal of Recent Research in Civil and Mechanical Engineering (IJRRCME) (Vol. 6, Issue 7). www.paperpublications.org

[59] Bader, M.G. (2002). Selection of composite materials and manufacturing routes for cost-effective performance. Composites Part A-applied Science and Manufacturing, 33, 913-934.

[60] Kaçmaz, A. D. (2017). NANOPARTICLE REINFORCED HYBRID COMPOSITE MATERIAL PRODUCTION PROCESS OPTIMIZATION A MASTER'S THESIS.

[61] Ali, M. I., & Anjaneyulu, J. (2018). Effect of fiber-matrix volume fraction and fiber orientation on the design of composite suspension system. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 455(1). https://doi.org/10.1088/1757-899X/455/1/012104

[62] Mcdonough, W. G., Dunkers, J. P., Flynn, K. M., & Hunston, D. L. (2004). A Test Method to Determine the Fiber and Void Contents of Carbon/Glass Hybrid Composites. In Journal of ASTM International (Vol. 1, Issue 3). www.astm.org

[63] KORKMAZ, N., ÇAKMAK, E., & DAYIK, M. (2016). Dokuma Karbon Elyaf Takviyeli Karbon Nano Tüp-Epoksi Kompozit Malzemelerin Mekanik ve Termal Karakterizasyonu. SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 20(2). https://doi.org/10.19113/sdufbed.44928

[64] Elkolali, M., Nogueira, L. P., Rønning, P. O., & Alcocer, A. (2022). Void Content Determination of Carbon Fiber Reinforced Polymers: A Comparison between Destructive and Non-Destructive Methods. Polymers, 14(6). https://doi.org/10.3390/polym14061212

[65] Madra, A., Hajj, N. El, & Benzeggagh, M. (2014). X-ray microtomography applications for quantitative and qualitative analysis of porosity in woven glass fiber reinforced thermoplastic. Composites Science and Technology, 95, 50–58. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.02.009

[66] Mallick, P.K. (2007). Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition (3rd ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420005981

[67] Azhary, T., Kusmono, Wildan, M. W., & Herianto. (2022). Mechanical, morphological, and thermal characteristics of epoxy/glass fiber/cellulose nanofiber hybrid composites. Polymer Testing, 110. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107560

[68] Jawaid, M., Khalil, H. P. S. A., Bakar, A. A., & Khanam, P. N. (2011). Chemical resistance, void content and tensile properties of oil palm/jute fibre reinforced polymer hybrid composites. Materials and Design, 32(2), 1014–1019. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.07.033

[69] Zhang, Y., Xu, C., Wei, W., Deng, Y., Nie, S., & Zha, J. (2022). Preparation and thermal-mechanical property evaluation of cellulose insulation paper with differing nano-SiC contents. High Voltage. https://doi.org/10.1049/hve2.12271

[70] Lee, B. H., Kim, H. J., & Yu, W. R. (2009). Fabrication of long and discontinuous natural fiber reinforced polypropylene biocomposites and their mechanical properties. Fibers and Polymers, 10(1), 83–90. https://doi.org/10.1007/s12221-009-0083-z

[71] Yasemin BULUT, Ümit Halis ERDOĞAN.(2011).Selüloz esaslı doğal liflerin kompozit üretiminde takviye materyali olarak kullanımı.Tekstil ve Mühendis

[72] Dasan, Y. K., Bhat, A. H., & Ahmad, F. (2017). Polymer blend of PLA/PHBV based bionanocomposites reinforced with nanocrystalline cellulose for potential application as packaging material. Carbohydrate Polymers, 157, 1323–1332. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.012

[73] Ferreira, F. V., Mariano, M., Rabelo, S. C., Gouveia, R. F., & Lona, L. M. F. (2018). Isolation and surface modification of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse waste: From a micro- to a nano-scale view. Applied Surface Science, 436, 1113–1122. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.137

[74] Inai, N. H., Lewandowska, A. E., Ghita, O. R., & Eichhorn, S. J. (2018). Interfaces in polyethylene oxide modified cellulose nanocrystal - polyethylene matrix composites. Composites Science and Technology, 154, 128–135. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.11.009

[75] Rehman, M. M., Zeeshan, M., Shaker, K., & Nawab, Y. (2019). Effect of micro-crystalline cellulose particles on mechanical properties of alkaline treated jute fabric reinforced green epoxy composite. Cellulose, 26(17), 9057–9069. https://doi.org/10.1007/s10570-019-02679-4

[76] Peng, Y., Gardner, D. J., & Han, Y. (2015). Characterization of mechanical and morphological properties of cellulose reinforced polyamide 6 composites. Cellulose, 22(5), 3199–3215. https://doi.org/10.1007/s10570-015-0723-y

[77] Fan, Z., Santare, M. H., & Advani, S. G. (2008). Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 39(3), 540–554. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.11.013

[79] Monjon, A., Santos, P., Valvez, S., & Reis, P. N. B. (2022). Hybridization Effects on Bending and Interlaminar Shear Strength of Composite Laminates. Materials, 15(4). https://doi.org/10.3390/ma15041302

[78] KAYBAL, H. B. (2021). Tabakalararası kayma mukavemeti ve kırılma tokluğu üzerine deneysel bir çalışma: CaCO3 nanoparçacıkları ile iyileştirilmiş karbon fiber takviyeli epoksi kompozitler. Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi. https://doi.org/10.28948/ngumuh.838807

[80] Fisher, T.S., Hajaligol, M.R., Waymack, B.E., & Kellogg, D.S. (2002). Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 62, 331-349.

[81] Rosli, N. A., Ahmad, I., & Abdullah, I. (2013). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from agave angustifolia fibre. BioResources, 8(2), 1893–1908. https://doi.org/10.15376/biores.8.2.1893-1908

[82] Ermeydan, M. A., & Aykanat, O. (2019). Bambudan nanofibril selüloz eldesi. Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 118–124. https://doi.org/10.17474/artvinofd.487025

[83] Bellani, C. F., Pollet, E., Hebraud, A., Pereira, F. V., Schlatter, G., Avérous, L., Bretas, R. E. S., & Branciforti, M. C. (2016). Morphological, thermal, and mechanical properties of poly(ε-caprolactone)/poly(ε-caprolactone)-grafted-cellulose nanocrystals mats produced by electrospinning. Journal of Applied Polymer Science, 133(21). https://doi.org/10.1002/app.43445

[84] El-Sharkawy, R. M., Allam, E. A., El-Taher, A., Shaaban, E. R., & Mahmoud, M. E. (2021). Synergistic effect of nano-bentonite and nanocadmium oxide doping concentrations on assembly, characterization, and enhanced gamma-rays shielding properties of polypropylene ternary nanocomposites. International Journal of Energy Research, 45(6), 8942–8959. https://doi.org/10.1002/er.6427

[85] Mahmoud, M. E., Khalifa, M. A., Youssef, M. R., & El-Sharkawy, R. M. (2022). Influence of MgO and ZnO as nano-additives on the mechanical, microstructural and thermal performance of high-density polyethylene. Journal of Applied Polymer Science, 139(31). https://doi.org/10.1002/app.52705

[86] https://nanografi.com/popular-products/cellulose-nanocrystal-nanocrystalline-cellulose-cnc/

[87] Abdallah, W., & Kamal, M. R. (2018). Influence of process variables on physical characteristics of spray freeze dried cellulose nanocrystals. Cellulose, 25(10), 5711–5730. https://doi.org/10.1007/s10570-018-1975-0

[88] Song, K., Zhu, X., Zhu, W., & Li, X. (2019). Preparation and characterization of cellulose nanocrystal extracted from Calotropis procera biomass. Bioresources and Bioprocessing, 6(1). https://doi.org/10.1186/s40643-019-0279-z

[89] Santos, R. M. dos, Flauzino Neto, W. P., Silvério, H. A., Martins, D. F., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. Industrial Crops and Products, 50, 707–714. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.08.049

[90] Qu, T., Yang, N., Hou, J., Li, G., Yao, Y., Zhang, Q., He, L., Wu, D., & Qu, X. (2017). Flame retarding epoxy composites with poly(phosphazene-: Co -bisphenol A)-coated boron nitride to improve thermal conductivity and thermal stability. RSC Advances, 7(10), 6140–6151. https://doi.org/10.1039/c6ra27062j

[91] Xu, C., Qu, T., Zhang, X., Qu, X., Wang, N., Zhang, Q., Abdel-Magid, B., & Li, G. (2019). Enhanced toughness and thermal conductivity for epoxy resin with a core-shell structured polyacrylic modifier and modified boron nitride. RSC Advances, 9(15), 8654–8663. https://doi.org/10.1039/c8ra10645b

[92] Satapathy, S., Mohanty, G.C., & Nayak, P.L. (2012). Synthesis and characterization of layered silicate/epoxy nanocomposite. Advances in Applied Science Research, 3.

[93] Zarina, S., and Ahmad, I. (2015). "Biodegradable composite films based on K-carrageenan reinforced by cellulose nanocrystal from kenaf fibers," BioRes. 256-271.

[94] Rahimi Kord Sofla, M., Brown, R. J., Tsuzuki, T., & Rainey, T. J. (2016). A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 7(3). https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/3/035004

[95] BALBAY, A., YILMAZ, Y., & BALBAY, Ş. (2021). Characterization of E-glass/epoxy Modified with Recycled Rubber Particles and Multi-walled Carbon Nanotubes. European Journal of Science and Technology. https://doi.org/10.31590/ejosat.848319

[96] Tesfaye, B., Wogaso, D., & Mulugeta, E. (2023). Synthesis of crystalline nanocellulose and its effect on the mechanical properties of E-glass fiber/epoxy composite for prosthetic shank applications. Journal of Composite Materials, 002199832311623. https://doi.org/10.1177/00219983231162359

[97] Tuncer, C., & Canyurt, O. E. (2022). CaCO3 ve SiO2 nano parçacıkların reçineye ilavesi ile cam elyaf kompozit malzemelerin mukavemeti. Pamukkale University Journal of Engineering Sciences, 28(4), 493–498. https://doi.org/10.5505/pajes.2022.05860

[98] KURAM, E. (2018). Cam Elyaf Katkılı Poli(oksimetilen) Kompozitinin Laboratuar Ortamında ve Suda Yaşlandırılması Sonucunda Mekanik, Reolojik ve Morfolojik Özelliklerindeki Değişimler. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji. https://doi.org/10.29109/gujsc.351383

[99] Karadağ, Cam Elyaf/Kalsit Dolgulu Polietilen ve Geri Dönüşüm Pet Polimer Hibrit Kompozit Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi.Yıldız Teknik Üniversitesi. İstanbul.

[100] Sivakumar, M., Ranjith, M., Sasikumar, S., Prabhu, D., Sabarish, C., & Sengottaiyan, P. (2016). Mechanical properties and sem analysis of glass/nylon/jute reinforced epoxy hybrid composites. International Journal of Mechanical Engineering & Technology, 7, 194-207.

[101] https://kompozit.org.tr/wp-content/uploads/2017/05/Bitirme-Tezi.pdf