

PAPER DETAILS

TITLE: Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş bor karbür (B₄C) nanopartiküllerinin yapısal yapıştırıcıların mekanik özellikleri üzerine etkisinin karşılaştırılması

AUTHORS: Kürsat GÜLTEKİN

PAGES: 198-206

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/1932686>



Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş bor karbür (B_4C) nanopartiküllerinin yapısal yapıştırıcıların mekanik özellikleri üzerine etkisinin karşılaştırılması

Comparison of the effect of modified and unmodified boron carbide (B_4C) nanoparticles on the mechanical properties of structural adhesives

Kürşat Gültekin^{1,*}

¹ Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 55270, Samsun, Türkiye

Özet

Nanoteknoloji ve malzeme bilimi üzerine yapılan araştırmalarda, daha üstün mekanik, termal ve fiziksel özelliklere sahip polimer matrisli malzemeler geliştirilmektedir. Bununla birlikte, epoksi matris içerisine nano boyutta ve farklı özellikte çeşitli partiküller katılarak malzemelere istenilen özellikler kazandırılmaya çalışılmaktadır. Bu kapsamda, matris içerisine eklenen bor bileşikler ile üretilen polimerik malzemeler, malzeme bilimine yeni bir bakış açısı getirmiştir. Yapılan çalışmada, hegzagonal bor karbür (B_4C) nanopartiküllerinin ve modifikasyon işleminin yapısal yapıştırıcıların mekanik özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak B_4C nanopartiküllerinin yüzeyi 3-(glycidyoxypropyl) trimethoxysilane bileşiği kullanılarak modifiye edilmiştir. Araldite 2011 yapısal yapıştırıcısı içerisine ağırlıkça %1, %2 ve %3 oranlarında modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş B_4C nanopartikülleri katılarak, yeni yapısal yapıştırıcılar üretilmiştir. Üretilen nanopartikül katkılı yapıştırıcıların mekanik özelliklerini ve modifikasyonun önemini belirlemek için çekme testi ve dinamik mekanik analiz (DMA) yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, modifiye edilmiş B_4C nanopartikül katkılı yapısal yapıştırıcıların mekanik özelliklerinin (çekme dayanımı, elastisite modülü, depolama modülü) iyileştiği gözlemlenirken, modifiye edilmemiş B_4C katkısıyla üretilen yapıştırıcılarda ise mekanik özelliklerin azaldığı gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Yapısal yapıştırıcı, Bor karbür, Yüzey modifikasyonu, Mekanik özellikler

1 Giriş

Termoset polimerler olarak bilinen epoksi yapıştırıcılar, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle, havacılık ve otomotiv endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır [1-2]. Epoksi yapıştırıcılar, aynı veya farklı malzemeleri birleştirmede güçlü bir yapışma elde edilmesi, termal kararlılık ve kimyasal direnç gibi özelliklerinin yanı sıra, kirlenme işlemi sonrasında çapraz bağlı yapısı nedeniyle düşük kırılma tokluğuna sahiptirler. Bu durum, epoksi yapıştırıcıların birçok kullanım alanında yapısal ve fonksiyonel malzeme olarak uygulamasını kısıtlamaktadır [3]. Günümüzde malzemelerin mekanik, termal ve fiziksel

Abstract

Polymer matrix materials with superior mechanical, thermal and physical properties are being developed in research on nanotechnology and materials science. In addition, it is tried to gain the desired properties to the materials by adding various particles of nano size and different properties into the epoxy matrix. In this context, polymeric materials produced with boron compounds added to the matrix have brought a new perspective to materials science. In this study, it was investigated how hexagonal boron carbide (B_4C) nanoparticles and modification process affect the mechanical properties of structural adhesives. For this purpose, firstly, the surface of B_4C nanoparticles was modified using 3-(glycidyoxypropyl) trimethoxysilane compound. New structural adhesives were produced by adding 1%, 2% and 3% by weight modified and unmodified B_4C nanoparticles into Araldite 2011 structural adhesive. Tensile test and Dynamic Mechanical Analysis (DMA) were performed to determine the mechanical properties of the produced nanoparticles doped adhesives and the importance of modification. When the results obtained from the experiments were compared, it was observed that the mechanical properties (tensile strength, elasticity modulus, storage modulus) of modified B_4C nanoparticle doped structural adhesives improved, while the mechanical properties were decreased in the adhesives produced with the unmodified B_4C nanoparticles additive.

Keywords: Structural adhesive, Boron carbide, Surface modification, Mechanical properties

özelliklerini iyileştirmek için, matris malzemesi içerisine farklı boyut ve özellikte dolgu maddeleri katılarak malzemelere istenilen özellikler kazandırılmaya çalışılmaktadır. Epoksi yapıştırıcıların kullanımını kısıtlayan fiziksel, termal ve mekanik özelliklerini geliştirmek için, matris malzeme içerisine mikro ve nano boyutta çeşitli katkı maddeleri eklenmektedir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, grafen, karbon nanotüp (KNT), fulleren, kil, grafen oksit, Al_2O_3 gibi katkı maddelerinin epoksi matris içerisine eklenmesiyle epoksilerin fiziksel, termal ve mekanik özelliklerin iyileştiği görülmektedir [4-13]. Han vd. [14] tarafından epoksi

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: kursat.gultekin@omu.edu.tr (K. Gültekin)
Geliş / Received: 19.08.2021 Kabul / Accepted: 12.10.2021 Yayınlanma / Published: 14.01.2022
doi: 10.28948/ngumuh.984658

yapıştırıcı içerisine hacimce %0.125 oranında grafen katılmasıyla çekme dayanımının yaklaşık %20, hacimce %0.25 oranında KNT katılmasıyla ise %23 oranında arttığı ifade edilmiştir. Rafiee vd. [15], epoksi içerisine ağırlıkça %1 oranında fulleren katılmasıyla üretilen epoksilerin tokluk, elastisite modülü ve çekme dayanımı değerlerinin katkısız numuneye kıyasla sırasıyla yaklaşık %89, %18.5 ve %20 oranında arttığını ifade etmişlerdir. Bazrgari vd. [16], tarafından yapılan çalışmada ise, epoksilerin eğilme mukavemeti, rijitlik ve darbe dayanımının hacimce %1 oranında nano- Al_2O_3 katkısıyla artış sergilediği, %3 oranında Al_2O_3 katılmasıyla ise oluşan aglomerasyonlar neticesinde artışın elde edilmediği bildirilmiştir. Farklı karakterdeki epoksi yapıştırıcılara, farklı killerin katıldığı bir çalışmada ise [17], hidrokarbon nanokilleri katkısıyla bulk yapıştırıcı numunelerin yük taşıma kapasitelerinin arttığı ifade edilmiştir.

Bahsedilen bu nanopartiküllerin yanı sıra, bor nitrür (BN) ve bor karbür (B_4C) gibi bor nanopartikülleri de son birkaç yılda kullanılmaya başlanmıştır. Yüksek sertlik, ergime derecesi, elastisite modülü ve termoelektrik özellikleri ile birlikte kimyasallara karşı aşınma ve korozyon direncinin mükemmel olması nedeniyle bor nanopartikülleri günümüzde ileri teknolojinin önemli bir malzemesi olarak birçok yüksek performansa sahip uygulamalarda ön plana çıkmaktadır [18-19]. Bor ve bor katkılı ürünler, kauçuk ve plastik sanayiden nükleer uygulamalara kadar birçok alanda öne çıkmaktadır. Polimer alanında ise, bor partiküllerin matris malzeme içerisine eklenmesiyle, kompozit malzemelerin mekanik, termal ve fiziksel özelliklerinde önemli iyileşmelerin sağlandığı görülmüştür [20-27].

Gültekin vd. [24] tarafından yapılan bir çalışmada, silan bileşiği ile fonksiyonelleştirilmiş BN nanopartikülleri katkılı yapısal yapıştırıcıların yapısal, termal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Yapıştırıcı içerisine ağırlıkça %3 oranında BN nanopartikülleri katılmasıyla çekme dayanımı, elastisite modülü ve statik tokluk değerlerinin sırasıyla %48, %49 ve %87 oranında arttığı ifade edilmiştir. Ayrıca, BN nanopartiküllerinin silan bileşiği ile modifiye edilmesi sonucu, partiküllerin epoksi içerisinde homojen dağıldığı ve epoksi ile arayüz etkileşiminin arttığı ifade edilmiştir. Benzer şekilde, Yan vd. [25] tarafından yapılan bir çalışmada da, BN katkısıyla epoksi polimerlerin mekanik ve termal özelliklerinin arttığını ifade etmişlerdir.

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde epoksi matris içerisine katkı malzemesi olarak B_4C kullanıldığı sınırlı çalışmanın olduğu görülmektedir. Gültekin vd. [26], modifiye edilmiş hegzagonal B_4C nanopartikülleri katkılı epoksi kompozitlerin yapısal, termal ve mekanik özelliklerini incelediği çalışmada, ağırlıkça %2 katkısının optimum değer olduğunu belirlemişlerdir. Optimum katkı değerinde, nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığının, termal kararlılığının, depolama modülünün, çekme dayanımı ve elastisite modülünün arttığını belirtmişlerdir. Wang vd. [27], epoksi kaplama ile B_4C nanopartikül arasındaki arayüzey etkileşimi artırmak ve nanopartiküllerin homojen dağılmasını sağlamak için B_4C nanopartiküllerinin yüzeyini silan bileşiği ile modifiye etmişlerdir. B_4C nanopartiküllerinin silan bileşiği ile

modifikasyon sonucunda kimyasal etkileşimin arttığını ve epoksi reçinenin antikorozyf performansını geliştirdiğini ifade etmişlerdir.

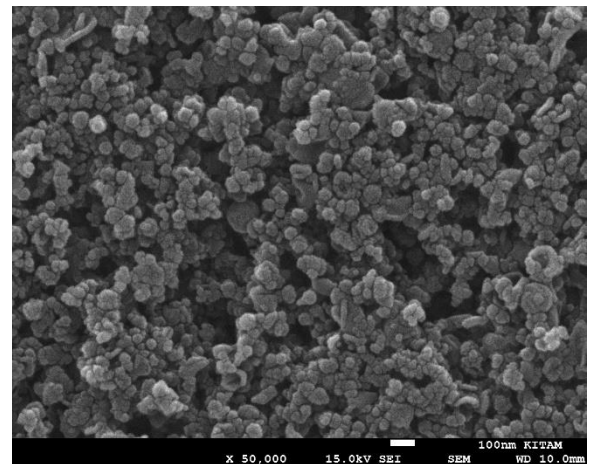
Yapılan bu çalışmada, nano boyutta hegzagonal B_4C partiküllerinin epoksi yapısal yapıştırıcıların mekanik özelliklerine olan etkisi ve nanopartiküllerin silan bileşiği ile modifikasyonun önemi incelenmiştir. Bu amaçla, h- B_4C nanopartiküllerinin yüzeyi 3-(glycidyoxypropyl) trimethoxysilane bileşiği (GPS) kullanılarak modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş B_4C nanopartikülleri, çift bileşenli yapısal yapıştırıcı Araldite 2011 içerisine ağırlıkça %1, %2 ve %3 oranlarında eklenerek yeni nesil nano yapıştırıcılar üretilmiştir. Üretilen yapıştırıcıların mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla ISO 527-1 [28] standardına göre çekme ve ASTM D4065 [29] standardına göre de dinamik mekanik analiz (DMA) testleri yapılmıştır. Yapılan testler sonucunda ise, modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş B_4C nanopartiküllerinin epoksi yapısal yapıştırıcının mekanik özelliklerine olan etkisi, çekme dayanımı, elastisite modülü, statik tokluk değeri, depolama modülü (storage modulus), camsı geçiş sıcaklığı ve çapraz bağ yoğunluğu değerleri belirlenmiş, birbiriyle kıyaslanarak değerlendirilmiş ve modifikasyon işleminin önemi ortaya konulmuştur.

2 Materyal ve metod

2.1 Materyal

Bu çalışmada, yapıştırıcı olarak çift bileşenli yapısal epoksi Araldite 2011 (Hunstman Corp, USA) yapıştırıcısı kullanılmıştır. Araldite 2011 yüksek mukavemet ve tokluğa sahip olup çeşitli metalleri, seramikleri, camları, kauçukları, sert plastikleri ve diğer birçok malzemeyi yapıştırmak için uygundur. Araldite 2011 epoksi yapısal yapıştırıcısı, ağırlıkça 1:0,8 oranında epoksi:sertleştiriciden oluşmakta ve 60 °C'de 75 dakika süre ile kürleşmektedir.

Nanopartikül olarak ise, %99,5 saflık, 0,1 g/cm³ yoğunlukta, 40-60 nm partikül boyutunda hegzagonal bor karbür (B_4C) nanopartikülü kullanılmıştır. Kullanılan bor karbür nanopartikülü Nanografi A.Ş. (Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan B_4C nanopartikülünün SEM görüntüsü Şekil 1'de, elementel analizi ise Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 1. B_4C nanopartikülünün SEM görüntüsü

Tablo 1. B₄C nanopartikülünün % elementel analizi [26]

B	C	O	N	Si	Fe	Ni
77.48	21.52	<0.1	0.08	0.1	0.1	0.01

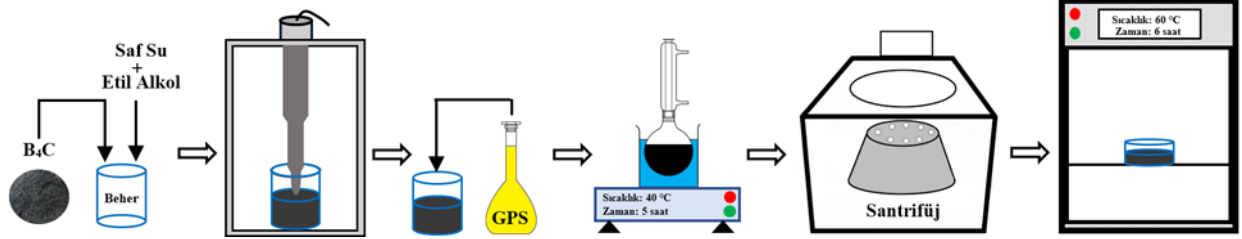
B₄C nanopartiküllerinin epoksi matris içinde adezyonunu artırmak ve homojen bir dağılım sağlamak amacıyla yapılan modifikasyon işleminde kullanılan 3-(glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPS) Evonik Industries'den (Türkiye) tedarik edilmiştir.

2.2 B₄C nanopartiküllerinin modifikasyonu

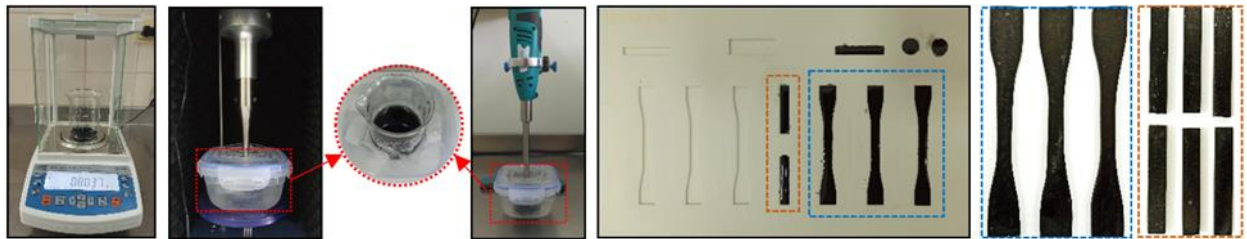
Silan bağlayıcı ajanlar inorganik nanopartiküllerin yüzeylerini modifiye etmek ve epoksi matris içerisindeki adezyonu arttırmak için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu bağlayıcı bileşikler, nanopartikül ve epoksi reçine arasında kimyasal bir köprü oluşturarak gerilme aktarımını sağlar. Ayrıca, epoksi matris içerisindeki nanopartiküllerin homojen dağılmasını sağlar. Bu amaçla, B₄C nanopartikülleri 3-(glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPS) bileşiği kullanılarak modifiye edilmiştir. Bu amaçla, modifikasyon işlemleri için aşağıdaki adımlar uygulanmıştır [26].

- 0.5 g B₄C nanopartikülü, 50 ml saf su/etanol çözeltisi (1:1) içerisinde 30 dakika boyunca ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır.
- B₄C nanopartiküllerinin eksfoliasyonu sağlandıktan sonra, B₄C+saf su/etanol karışımı üzerine 6 ml silan bileşiği ilave edilmiştir.
- Çözeltinin pH değerini 7 olarak ayarlamak için gerekli miktarda hacimce %10'luk CH₃COOH çözeltisi ilave edilmiştir.
- Çözelti bir balon içerisine alınarak, manyetik karıştırıcıda, 40 °C sıcaklıkta 5 saat boyunca karıştırılmıştır.
- Daha sonra, çözelti santrifüj yöntemiyle saf su ve etanol ile yıkanmıştır.
- Yıkama işleminin ardından, modifiye edilmiş nanopartiküller etüv içerisinde kurutulmuştur.

B₄C nanopartiküllerinin modifikasyon işlemi şematik olarak Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. B₄C nanopartiküllerinin modifikasyonu işlemi



Şekil 3. B₄C nanopartikülleri katkılı yapıştırıcıların üretilmesi

2.3 B₄C nanopartikülleri katkılı ve katkısız yapıştırıcıların üretimi

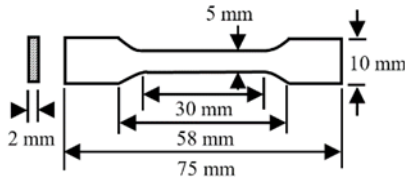
Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş B₄C katkılı yapısal yapıştırıcılar aşağıdaki adımlar izlenerek hazırlanmıştır [26].

- İlk olarak beher içerisine yapılması planlanan miktarda B₄C nanopartikülü hassas terazide tartılarak eklenmiştir.
- B₄C nanopartiküllerinin birbiri üzerinden ayrılmasını (eksfoliasyon) sağlamak için, nanopartikülleri üzerine aseton eklenerek, ultrasonik karıştırıcıda 15 dakika süre ile karıştırılmıştır.
- Daha sonra, yapılması planlanan epoksi, B₄C+aseton karışımı üzerine eklenmiş ve sırasıyla ultrasonik karıştırıcıda ve yüksek kayma mikserinde 30 dakika süre boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sırasında meydana gelen ısı, epoksi ve B₄C nanopartikülü yapısına zarar vermemesi için, karıştırma işlemi buz banyosu içerisinde yapılmıştır.
- Karıştırma işleminden sonra, karışım içerisindeki asetonun buharlaşmasını sağlamak için karışım içerisinde aseton tamamen buharlaşmaya kadar bekletilmiştir. Asetonun tamamen uçup uçmadığı, hassas terazi kullanılarak, ağırlık kontrolü ile yapılmıştır.
- Karışım içerisindeki aseton tamamen buharlaştıktan sonra, B₄C+epoksi karışımına sertleştirici eklenerek 10 dakika süre ile el ile karıştırılmıştır.

B₄C nanopartikülleri katkılı yapıştırıcıların üretilmesi aşaması Şekil 3'te gösterilmiştir.

Katkısız yapıştırıcı üretiminde ise, yapılması planlanan epoksi üzerine aseton eklenerek ultrasonik karıştırıcıda 30 dakika süre ile karıştırıldıktan sonra karışım içerisindeki aseton benzer şekilde buharlaştırılmış ve üzerine sertleştirici eklenerek 10 dakika süre boyunca elde karıştırılmıştır.

B₄C nanopartikül katkılı epoksi yapısal yapıştırıcılar hazırlandıktan sonra deney numunelerinin üretimi aşamasına geçilmiştir. Bu amaçla, özel olarak silikondan tasarlanan bir kalıp kullanılmıştır (Şekil 3). Kalıp üzerine ilk önce kalıp ayırıcı sürülerek, kürleşme işlemi sonrası numunelerin kolayca çıkması sağlanmıştır. Daha sonra üretilen nanopartikül katkılı yapısal yapıştırıcılar kalıp üzerindeki ilgili kısımlara dökülmüştür. Kalıp etüv içerisinde 60 °C’de 75 dakika bekletilerek kürleşme işlemi sağlanmıştır. Kürleşme işlemi sonrasında, numuneler oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve deneyler yapılmaya kadar desikatör içerisinde muhafaza edilmiştir. Çekme testi için ISO527-2 [30] standardında belirtilen ölçülerde numuneler üretilmiştir. Dinamik mekanik analiz (DMA) için ise, 30×5×2 mm boyutlarında numuneler üretilmiştir. Çekme testi numunesinin boyutları şematik olarak Şekil 4’te, DMA numunelerinin boyutları ise Şekil 6’da verilmiştir. Her bir numuneden 3 adet üretilmiş ve test edilmiştir. Deneysel parametreler Tablo 2’de gösterildiği gibidir. Katkısız numuneye ait DMA analiz sonuçları Gültekin vd. [24], tarafından yapılan çalışmadan alınarak kullanılmıştır.



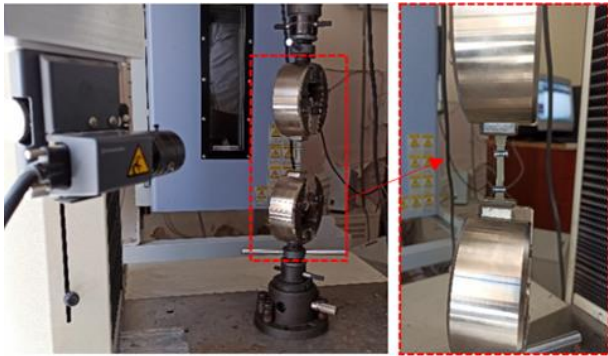
Şekil 4. Deney numunelerinin boyutları

Tablo 2. Deneysel parametreler

Nanopartiküller		% Katkı Oranı
Modifiye B ₄ C	Saf B ₄ C	
M-BC-%1	BC-%1	1
M-BC-%2	BC-%2	2
M-BC-%3	BC-%3	3

2.4 B₄C nanopartikülleri katkılı yapıştırıcıların çekme testi

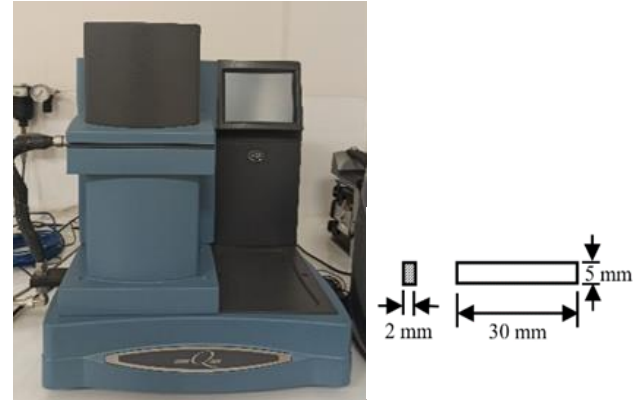
Üretilen B₄C nanopartikülleri katkılı bulk çekme numunelerinin kuvvet aralığı düşük olduğu için tüm testler 10 kN’luk yük hücresine sahip Shimadzu AG Üniversal Çekme Cihazı kullanılarak yapılmıştır. Şekil değişimlerinin doğru olarak belirlenmesi için TRviewX video ekstansometre kullanılmıştır. Tüm testler oda sıcaklığında, 10 mm/dk çekme hızında yapılmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. Çekme testi

2.5 B₄C nanopartikülleri katkılı yapıştırıcıların DMA analizi

DMA, malzemelerin üzerine belirli bir frekansta yük uygulanarak, malzemelerin viskoelastik özelliklerinin belirlendiği analiz yöntemidir. DMA yöntemi ile malzemelerin depolama modülü, kayıp modülü ve camı geçiş sıcaklığı (T_g) gibi özellikleri belirlenmektedir. B₄C katkılı numunelerin DMA analizleri, tek konsol (single cantilever) modu kullanılarak DMA Q800-TA cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 6). Numunelerin DMA analizi, salınım genliği 1 Hz, sıcaklık ise 25 °C’den 150 °C’ye 2 °C/dk’lık ısıtma hızında yapılmıştır.

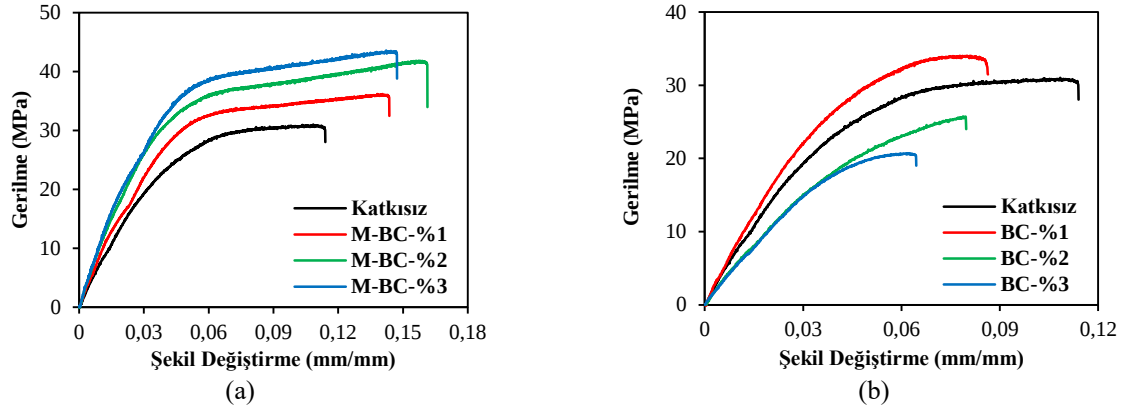


Şekil 6. DMA Q800-TA cihazı ve numune boyutları

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Çekme testi sonuçları

Silan bileşiği ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş B₄C katkılı çift bileşenli epoksi yapısal yapıştırıcıların bulk numunelerinin sergiledikleri gerilme-şekil değiştirme davranışlarını kıyaslamak için numuneler hasar gerçekleşinceye kadar yüklenmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen kuvvet-uzama eğrilerinden hesaplanan gerilme-şekil değiştirme eğrileri kullanılarak, yapıştırıcıların çekme dayanımı, elastisite modülü, maksimum şekil değiştirme ve statik tokluk değerleri belirlenmiştir. Yapıştırıcıların elastisite modülü, gerilme-şekil değiştirme eğrilerinde %0,05 ile %0,25 şekil değiştirme değerleri arasındaki eğim kullanılarak hesaplanmıştır. Statik tokluk değerleri ise gerilme-şekil değiştirme eğrileri altında kalan alan kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 7(a)’da modifiye edilmiş B₄C katkılı ve katkısız yapısal yapıştırıcıların gerilme-şekil değiştirme eğrisi verilmiştir. Şekil 7(a)’da verilen eğriler incelendiğinde epoksi yapıştırıcı içerisine modifiye edilmiş B₄C nanopartikülleri katkısının, yapıştırıcıların mekanik özelliklerinde büyük oranda iyileşmeler sağladığı görülmektedir. Modifiye edilmemiş B₄C katkılı yapıştırıcıların gerilme-şekil değiştirme eğrileri ise Şekil 7(b)’de gösterildiği gibidir. Grafik incelendiğinde, B₄C nanopartikül katkısıyla, yapıştırıcıların mekanik özelliklerinin %1 katkı oranında iyileştiği, diğer katkı oranlarında ise yapıştırıcı üzerinde olumsuz etki yarattığı görülmektedir. Katkılı ve katkısız yapıştırıcıların gerilme-şekil değiştirme eğrilerinden elde edilen mekanik özellikler Tablo 3’te verilmiştir.



Şekil 7. Yapıştırıcıların gerilme-şekil değiştirme eğrileri (a) modifiye edilmiş B₄C katkı, (b) modifiye edilmemiş B₄C katkı

Tablo 3. Katkısız ve B₄C katkıli yapıştırıcıların çekme testi sonuçları

Numune	Çekme Gerilmesi (MPa)	Şekil Değiştirme (mm/mm)	Elastisite Modülü (MPa)	Statik Tokluk (MPa)
Katkısız	31.05	0.114	1015	2.67
M-BC-%1	36.20	0.143	1125	4.09
M-BC-%2	41.86	0.161	1396	5.31
M-BC-%3	43.35	0.147	1497	5.07
BC-%1	34.05	0.086	1105	2.07
BC-%2	25.73	0.079	752	1.30
BC-%3	20.69	0.065	663	0.89

Tablo 3'te modifiye edilmiş B₄C katkıli yapıştırıcıların çekme gerilmesi değerleri incelendiğinde, katkı oranına bağlı olarak artış gerçekleştiği görülmektedir. Yapısal yapıştırıcı içerisine %1 oranında silan ile modifiye edilmiş B₄C nanopartikülü katkısıyla, yapıştırıcının çekme gerilmesi değeri, katkısız numuneye kıyasla yaklaşık %16 oranında artmıştır. Benzer şekilde %2 ve %3 oranında modifiye edilmiş B₄C nanopartikülü katkısıyla ise çekme gerilmesi sırasıyla yaklaşık %35 ve %40 oranında arttığı görülmektedir. Modifiye edilmiş B₄C katkıli yapısal yapıştırıcıların elastisite modülü sonuçları incelendiğinde ise, epoksi yapıştırıcı içerisine %1, %2 ve %3 oranında nanopartikül katkısıyla, elastisite modülü değerleri katkısız numuneye göre sırasıyla yaklaşık %11, %37 ve %47 oranında artış sergilemiştir. Şekil değiştirme ve statik tokluk değerlerinde de benzer bir trend söz konusudur. %1 oranında silan ile modifiye edilmiş B₄C nanopartikül katkısıyla, yapıştırıcıların şekil değiştirme ve statik tokluk değerleri sırasıyla yaklaşık %25 ve %53 oranlarında arttığı görülmektedir. %2 oranında B₄C nanopartikül katkısıyla da şekil değiştirme ve statik tokluk değerleri sırasıyla yaklaşık %41 ve %98 oranında artarken, %3 katkı oranında ise %29 ve %89 oranında artış göstermiştir.

Tablo 3 ve Şekil 7(b)'de verilen modifiye edilmemiş B₄C katkıli yapısal yapıştırıcıların çekme testi sonucunda elde edilen mekanik özellikleri (çekme gerilmesi ve elastisite modülü) incelendiğinde %1 katkı oranında artış olduğu görülürken, %2 ve %3 katkı oranlarında ise azalma olduğu görülmektedir. %1 oranında modifiye edilmemiş B₄C nanopartikül katkısıyla üretilen yapıştırıcıların çekme gerilmesi ve elastisite modülü değerleri katkısız yapıştırıcıya

kıyasla sırasıyla yaklaşık %10 ve %9 oranında artmıştır. %2 ve %3 oranlarında B₄C nanopartikül katkısıyla çekme gerilmesi %17 ve %33 oranların azalırken, elastisite modülü değerleri ise sırasıyla yaklaşık %26 ve %35 oranlarında azaldığı görülmektedir. Katkısız numuneye kıyasla, %1, %2 ve %3 oranlarında B₄C katkısıyla üretilen yapıştırıcıların şekil değiştirme değerleri karşılaştırılırsa sırasıyla %24, %30 ve %43 oranlarında azaldığı görülmektedir. Benzer azalış trendi statik tokluk değerlerinde de görülmektedir. Statik tokluk değerleri, %1 katkı oranında yaklaşık %22 oranında azalırken, %2 ve %3 oranlarında ise sırasıyla yaklaşık %51 ve %66 oranında azaldığı görülmektedir.

Nanopartikül katkıli yapıştırıcıların en iyi mekanik performansı, epoksi reçinesinde nanopartiküllerinin homojen şekilde dağılmasıyla elde edilebilir. Yapıştırıcı içerisine B₄C nanopartikülleri katkısıyla üretilen yapısal yapıştırıcılarda, modifikasyon işlemi neticesinde, nanopartiküller homojen bir şekilde dağılmaktadır. Nanopartiküllerin homojen bir şekilde dağılmasıyla, epoksi ve nanopartiküller arasındaki etkileşim artmakta ve bu durum yük transferinin gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Silan bağlayıcı bileşikler nanopartiküllerin yüzeylerini modifiye etmek ve epoksi matris içerisindeki adezyonu arttırmak için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu bağlayıcı bileşikler, nanopartikül ve epoksi reçine arasında kimyasal bir köprü oluşturarak gerilme aktarımını sağlamaktadırlar. B₄C nanopartiküllerinin 3-(glycidyloxypropyl) trimethoxysilane bileşiği ile yüzey modifikasyonu neticesinde, epoksi içerisinde B₄C nanopartikülleri homojen şekilde dağılmakta ve ıslanabilirliği artmaktadır [26-27]. Bahsedilen bu durum mekanik özelliklerin artışının sebebi

olarak açıklanabilir. Silan ile modifiye edilmiş B₄C katkısı ile epoksi reçine içerisinde homojen dağılım elde edilmiş ve yapısal yapıştırıcıların mekanik özellikleri nanopartikül ve epoksi matrisi arasındaki yük aktarımı nedeniyle önemli ölçüde artmıştır.

Modifiye edilmemiş B₄C katkılı yapıştırıcılarda ise, nanopartiküller ile epoksi matris arasında yeterince etkileşim olmamakta ve nanopartiküller topaklanmaktadır. Yapıştırıcı içerisinde topaklanan nanopartiküller gerilme yığılması oluşturarak mekanik özelliklerin azalmasına sebep olmaktadır. Yapıştırıcı içerisindeki nanopartikül katkı oranı arttıkça epoksinin viskozitesi artmakta ve epoksi ile nanopartiküller arasında etkileşim azalmaktadır. Ağırlıkça %1 oranında modifiye edilmemiş B₄C katkısıyla üretilen yapıştırıcının mekanik özellikleri kısmen artarken, artan katkı oranlarında ise (%2 ve %3) viskozite değerinin artmasıyla nanopartiküllerin epoksi içerisinde ıslanabilirliği ve etkileşimi azalmış ve bu durum gerilme yığılması oluşturarak nanopartikül/epoksi arasında yük transferine engel olarak mekanik özelliklerin azalmasına sebep olmuştur.

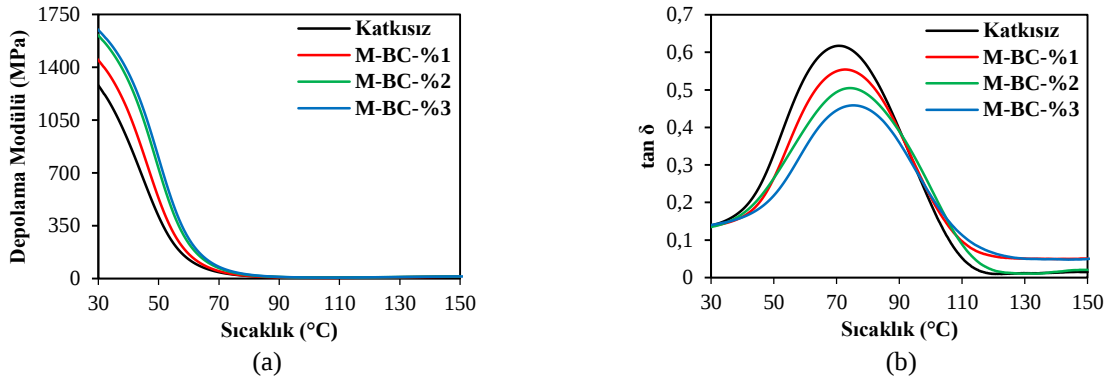
3.2 DMA sonuçları

Yapıştırıcıların viskoelastik özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan termal analiz metodlarından biri dinamik mekanik analizdir (DMA). Silan bileşiği ile modifiye edilmiş B₄C nanopartikülleri katkılı yapısal yapıştırıcılara ait DMA grafikleri (depolama modülü/sıcaklık ve tan δ -sıcaklık) **Şekil**

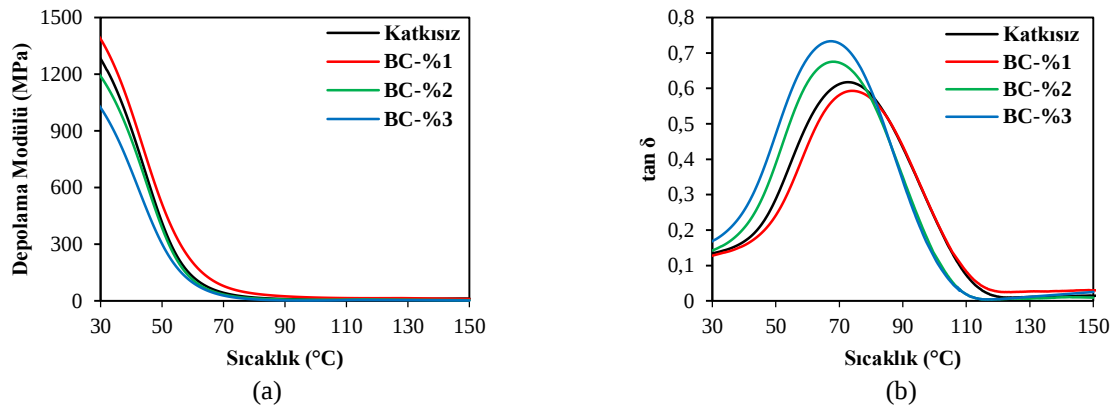
8’de, modifiye edilmemiş B₄C nanopartikülleri katkılı yapıştırıcıların DMA grafikleri ise **Şekil 9’**de verilmiştir. DMA analizi sonucunda yapıştırıcıların depolama modülü (E'), camı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve çapraz bağ yoğunlukları (ν) belirlenmiş ve **Tablo 4’**te verilmiştir. Depolama modülü değerleri, depolama modülü-sıcaklık eğrilerinde 30°C sıcaklık değerine karşılık gelen değer olarak belirlenmiştir. Camı geçiş sıcaklığı ise, tan δ -sıcaklık eğrilerinin maksimum tepe noktası değerine karşılık gelen sıcaklık olarak belirlenmiştir.

Şekil 8, Şekil 9 ve **Tablo 4’**te verilen DMA sonuçları incelendiğinde, yapıştırıcıların depolama modülü (E'), camı geçiş sıcaklığı (T_g) ve çapraz bağ yoğunluklarının B₄C nanopartiküllerinin katkı oranı ve modifikasyon yapıp yapılmamasına bağlı olarak değiştiği görülmektedir.

Şekil 8(a) ve **Tablo 4’**te verilen silan ile modifiye edilmiş B₄C nanopartikülleri katkılı yapıştırıcıların 30 °C’deki depolama modülü (E') değerleri incelenirse, katkı oranının artmasıyla depolama modülü değerlerinin arttığı görülmektedir. %1 oranında modifiye edilmiş B₄C nanopartikülü katkısıyla depolama modülü değeri yaklaşık %12 oranında artarken, %2 ve %3 katkı oranlarında ise sırasıyla %23 ve %27 oranlarında artmıştır. **Şekil 8(a)’**da verilen DMA grafiği incelenirse, artan sıcaklık değeri ile birlikte depolama modülü değerlerinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 8. Modifiye edilmiş B₄C nanopartikülleri katkılı yapıştırıcıların DMA sonuçları (a) depolama modülü (b) tan δ [24]



Şekil 9. Modifiye edilmemiş B₄C nanopartikülleri katkılı yapıştırıcıların DMA sonuçları (a) depolama modülü (b) tan δ [24]

Tablo 4. DMA sonuçları [24]

Numune	Depolama Modülü (E') (MPa)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g) (°C)	E _{min} (MPa)	Çapraz Bağ Yoğunluğu (v) (mol/m ³)
Katkısız	1260	70.66	4.71	549.25
M-BC-%1	1415	72.63	6.13	710.77
M-BC-%2	1548	73.96	8.53	985.25
M-BC-%3	1604	74.63	9.82	1132.07
BC-%1	1375	71.97	5.96	690.38
BC-%2	1188	67.97	4.86	571.21
BC-%3	1024	66.89	3.96	466.91

Sıcaklık değeri arttıkça, yapıştırıcıların viskoz özellikleri artmakta ve elastik özellikleri azalmaktadır [31-32]. Böylece, elastik özelliklerin göstergesi olan depolama modülü sıcaklık artışıyla azalma eğilimi göstermektedir. DMA analizinde, tan δ eğrisindeki tepe noktası camsı geçiş sıcaklığını vermektedir. Modifiye edilmiş B₄C katkılı yapıştırıcıların camsı geçiş sıcaklık değerleri katkısız numune ile kıyaslandığında, artan katkı oranı ile birlikte artış sergilediği görülmektedir. %1 katkı oranında camsı geçiş sıcaklığı 72.63 °C, %2 katkı oranında 73.96 °C ve %3 katkı oranında ise 74.63 °C olarak belirlenmiştir. Yapıştırıcı içerisindeki boşluklara yerleşen nanopartiküllerin, polimer zincir hareketlerini kısıtlayarak daha kararlı yapı oluşturduğu ve bu durumda T_g değerlerinin artmasına sebep olduğu söylenebilir.

Çapraz bağlanma, polimerizasyon reaksiyonu sırasında kovalent bağlar ile molekül zincirleri oluşturarak meydana gelmektedir. Çapraz bağlanma noktalarının sayısı arttıkça, polimer zincirlerin hareketliliği azalmakta ve T_g artmaktadır.

Yapıştırıcıların çapraz bağ yoğunlukları, Denklem (1)'e göre hesaplanmıştır.

$$v = \frac{E'}{3RT_g} \quad (1)$$

Bu denklem, kauçuk elastisite teorisi denklemi olarak bilinmektedir. Denklemdeki E', pastik plato bölgesindeki depolama modülüdür ve T_g değerinin yaklaşık 30 °C üzerinde belirlenmiştir. R ise gaz sabitidir (8.314 J / mol.K). Tablo 4'te verilen modifiye edilmiş B₄C katkılı yapıştırıcıların çapraz bağ yoğunluğu değerleri incelendiğinde, katkısız numuneye kıyasla tüm numunelerde arttığı görülmektedir.

Yapıştırıcı içerisine silan ile modifiye edilmiş B₄C nanopartikülleri katkısıyla, nanopartiküller matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmaktadır. Bu durum, moleküllerin hareketinin serbestliğinin kısıtlanmasına sebep olarak depolama modülü, camsı geçiş sıcaklığı ve çapraz bağ yoğunluklarının artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca, tan δ grafiklerinde pik şiddetlerinin azalması, molekül hareketinin kısıtlandığına işaret etmektedir. Şekil 8(b)'de verilen tan δ eğrileri incelendiğinde, artan katkı oranı ile birlikte pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Söz konusu bu durum, yapıştırıcı içerisine modifiye edilmiş B₄C nanopartikülleri katkısıyla, moleküller zincir hareketliliğinin azaldığının bir göstergesidir. Elde edilen tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, katkısız yapıştırıcıya kıyasla modifiye edilmiş B₄C nanopartikülleri ile güçlendirilmiş yapıştırıcıların depolama modülü, camsı geçiş sıcaklığı ve

çapraz bağ yoğunluğu değeri üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Yapıştırıcı içerisine B₄C nanopartiküllerinin katkılanması sonucunda, enerjinin polimer matrisin dışına yayılmasına izin verilecek yollar kısıtlanarak polimerde depolanan enerji miktarı artmıştır. Bu durum da, artışın ana nedenleri arasında kabul edilebilir.

Ayrıca, çapraz bağ yoğunluğunun artması yapıştırıcıların mekanik özellikleri üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Şekil 8 ve Tablo 4'te verilen DMA sonuçları ile Şekil 7(a) ve Tablo 3'te verilen çekme testi sonuçları birlikte değerlendirildiğinde sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Modifiye edilmiş B₄C katkısıyla polimer zincirlerinin segmental hareketlerinin kısıtlanması nedeniyle çapraz bağ yoğunluğunun artması, yapıştırıcıların hem gerilme hem de elastisite modülü değerinde doğrusal bir artışa neden olduğu söylenebilir [24,26].

Modifiye edilmemiş B₄C katkılı yapıştırıcıların Şekil 9 ve Tablo 4'te verilen DMA analiz sonuçları incelendiğinde, yapıştırıcı içerisine %1 oranında B₄C katkısının viskoelastik özellikler üzerinde olumlu etki yarattığı görülürken, artan katkı oranında (%2 ve %3) ise olumsuz etkiye sebep olduğu görülmektedir. Depolama modülü, camsı geçiş sıcaklığı ve çapraz bağ yoğunluğu %1 B₄C katkı oranında sırasıyla yaklaşık %9, %2 ve %25 oranlarında arttığı görülmektedir. Yapıştırıcı içerisine %2 ve %3 oranlarında modifiye edilmemiş B₄C nanopartikülleri katkısıyla ise, depolama modülü değerleri sırasıyla yaklaşık %6 ve %19 oranlarında azalırken, camsı geçiş sıcaklık değerleri ise %4 ve %5 oranlarında azalmıştır. %1 katkı oranında, nanopartiküllerin yapıştırıcı içerisinde kısmen homojen dağıldığı, artan katkı oranlarında ise etkileşimin azalarak topaklanmaların (aglomerasyon) olduğu düşünülmektedir. Oluşan bu topaklanmalar, yapıştırıcıların viskoelastik özellikleri üzerine olumsuz bir etki yaratmaktadır. Bu topaklanmalar epoksi matris içerisinde ısının iletim yollarını değiştirerek kirlenme davranışlarına ve buna bağlı olarak mekanik davranışlarına etki etmektedir [24]. DMA analizi, belirli boyutlara sahip polimer numuneler üzerine küçük bir gerilim döngüsünün uygulandığı bir yöntemdir. Bu analiz yöntemiyle, polimer malzemelerin sıcaklığa, frekansa ve gerilime karşı gösterdiği tepkiler belirlenmektedir. Depolama modülü, camsı geçiş sıcaklığı ve çapraz bağ yoğunluğu değerlerinin azalmasının sebebinin, yapıştırıcı içerisinde, homojen olarak dağılmayan nanopartiküllerden dolayı olduğu ifade edilebilir. Ayrıca, Şekil 7(b) ve Tablo 3'te çekme testine ait sonuçlar, Şekil 9 ve Tablo 4'te verilen DMA analizine ait sonuçlarla birlikte değerlendirildiğinde, sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca, sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, çalışmanın amacını

oluşturan nanopartiküllerin silan ile modifiye edilmesinin mekanik özelliklere etkisi açısından önemi açıkça ortaya konulmuştur.

4 Sonuçlar

Yapılan bu çalışmada, nano boyutta hegzagonal B₄C partikülleri üzerine uygulanan yüzey modifikasyonu işleminin yapısal yapıştırıcıların mekanik özelliklerine olan etkisi, modifiye edilmemiş B₄C nanopartikülleri ile karşılaştırılarak araştırılmıştır. Ayrıca, nanopartiküllerin yüzeyine yapılan modifikasyon işleminin önemi kıyaslanarak ortaya konulmuştur. Yapıştırıcıların mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla, hegzagonal B₄C nanopartikülleri silan bileşiği ile modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş B₄C nanopartikülleri ile kıyaslanmıştır. Çekme testi ve DMA analizi ile elde edilen sonuçlar incelendiğinde, B₄C nanopartiküllerinin yüzeyinin silan bileşiği ile modifiye edilmesi sonucunda, epoksi ile etkileşiminin artması ile birlikte yapıştırıcıların mekanik özelliklerini önemli miktarda arttırdığı görülmüştür. Modifiye edilmemiş B₄C nanopartikülleri katkılı yapıştırıcılarda ise, nanopartiküllerin yapıştırıcı içerisinde zayıf ıslatmadan kaynaklı topaklanması sonucunda, mekanik özellikler üzerine (%1 katkı oranı hariç) olumsuz etki yarattığı görülmüştür.

Yapıştırıcı içerisine %1, %2 ve %3 oranlarında modifiye edilmiş B₄C nanopartikülleri katkısıyla, çekme gerilmesi değerleri sırasıyla %16, %35 ve %40 oranlarında artarken, modifiye edilmemiş B₄C katkısında ise yalnızca %1 katkı oranında yaklaşık %10 oranında arttığı, diğer katkı oranlarında ise azalmanın gerçekleştiği görülmüştür. Benzer artış/azalış eğilimi, şekil değiştirme, elastisite modülü ve statik tokluk değerlerinde de belirlenmiştir.

Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş B₄C nanopartikülleri katkılı yapıştırıcıların viskoelastik özelliklerinin belirlendiği DMA yönteminde de, benzer bulgular elde edilmiştir. Silan bileşiği ile yüzeyi modifiye edilmiş B₄C nanopartikülleri katkılı tüm yapıştırıcılarda, artan katkı oranı ile birlikte depolama modülü, camsı geçiş sıcaklığı ve çapraz bağ yoğunluğu değerlerinde artış görülürken, modifiye edilmemiş B₄C nanopartikülleri katkılı yapıştırıcılarda ise sadece %1 oranında iyileşmenin sağlandığı, diğer katkı oranlarında ise bahsedilen bu özelliklerin azaldığı belirlenmiştir.

Ayrıca, çekme testi ve DMA sonuçlarının birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 119M939 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Çıkar çatışması

Yazar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %6

Kaynaklar

[1] F.L. Jin, X. Li and S.J. Park, Synthesis and application of epoxy resins: A review. Journal of Industrial and

- Engineering Chemistry, 29, 1-11, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.
- [2] M.O.D. Reis, L.F.M. da Silva and R.J.C. Carbas, Mechanical characterization of a modern epoxy adhesive for automotive industry. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 41, 340, 2019. <https://doi.org/10.1007/s40430-019-1844-2>.
- [3] Ş. Yazman, M. Uyaner F. Karabörk and A. Akdemir, Effects of nano reinforcing/matrix interaction on chemical, thermal and mechanical properties of epoxy nanocomposites. Journal of Composite Materials, 2021. <https://doi.org/10.1177/00219983211037059>.
- [4] A. Kumar, K. Sharma and A.R. Dixit, A review of the mechanical and thermal properties of graphene and its hybrid polymer nanocomposites for structural applications. Journal of Materials Science, 54, 5992–6026, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03244-3>.
- [5] M.K. Shukla and K. Sharma, Effect of carbon nanofillers on the mechanical and interfacial properties of epoxy based nanocomposites: a review. Polymer Science, Series A, 61, 439-460, 2019. <https://doi.org/10.1134/S0965545X19040096>.
- [6] W. Hou, Y. Gao, J. Wang, D.J. Blackwood and S. Teo, Recent advances and future perspectives for graphene oxide reinforced epoxy resins. Materials Today Communications, 23, 100883, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100883>.
- [7] L. Guadagno, M. Sarno, U. Vietri, M. Raimondo, C. Cirillo and P. Clambelli, Graphene-based structural adhesive to enhance adhesion performance. RSC Advances, 5, 27874–27886, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA00819K>.
- [8] Z. Jia, X. Feng and Y. Zou, Graphene Reinforced Epoxy Adhesive For Fracture Resistance. Composites Part B: Engineering, 155, 457-462, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.093>.
- [9] H. Khoramshad and M. Khakzad, Toughening epoxy adhesives with multi-walled carbon nanotubes. The Journal of Adhesion, 94, 15-29, 2018. <https://doi.org/10.1080/00218464.2016.1224184>.
- [10] S.N. Surip and A.H. Ismail, A Comparative Study on the Mechanical Properties of Clay Modified Epoxy Adhesive by Using Different Clay Types. Key Engineering Materials, 780, 43-47, 2018. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.780.43>.
- [11] P.K. Guchhait, S. Pradhan and K.D. Kumar, Influence of Nanoclay on the Morphology, Adhesive and Mechanical Properties of Polysulfide Modified Epoxy Resin. Polymers and Polymer Composites, 18, 123-131, 2010. <https://doi.org/10.1177/096739111001800301>.
- [12] N.Z. Khalil, M.F. Johanne and M. Ishak, Influence of Al₂O₃ nanoreinforcement on the adhesion and thermomechanical properties for epoxy adhesive. Composites Part B: Engineering, 172, 9-15, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.05.007>.

- [13] A. Kausar, Fullerene Nanofiller Reinforced Epoxy Nanocomposites—Developments, Progress and Challenges. *Materials Research Innovations*, 25, 175-185, 2020. <https://doi.org/10.1080/14328917.2020.1748794>.
- [14] S. Han, Q. Meng, S. Araby, T. Liu and M. Demiral, Mechanical and electrical properties of graphene and carbon nanotubereinforced epoxy adhesives: Experimental and numerical analysis. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 120, 116-126, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.02.027>.
- [15] M.A. Rafiee, F. Yavari, J. Rafiee abd N. Koratkar, Fullerene–epoxy nanocomposites-enhanced mechanical properties at low nanofiller loading. *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 733-737, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0073-5>.
- [16] D. Bazrgari, F. Moztarzadeh, A.S. Sabbagh-Alvani, M. Rasouljanboroujeni, M. Tahriri and L. Tayebi, Mechanical properties and tribological performance of epoxy/Al₂O₃nanocomposite. *Ceramics International*, 44, 1220-1224, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.068>.
- [17] I.A. Akpınar, K. Gültekin, S. Akpınar, A. Gürses and A. Özel, An experimental study on composite adhesives reinforced with different types of organo-clays. *The Journal of Adhesion*, 94 124-142, 2018. <https://doi.org/10.1080/00218464.2016.1255606>.
- [18] W. Meng, Y. Huang, Y. Fu, Z. Wang, and C. Zhi, Polymer composites of boron nitride nanotubes and nanosheets. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(47), 10049–10061, 2014. <https://doi.org/10.1039/c4tc01998a>.
- [19] D. Gosset, Basic properties of boron carbide. *Comprehensive Nuclear Materials*, 7, 539–553, 2020. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.11638-8>.
- [20] H. Hemmatian, M. R. Zamani, J.E. Jam, Investigation of crack resistance in epoxy/boron nitride nanotube nanocomposites based on multi-scale method. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics (Poland)*, 57(1), 207–219, 2019. <https://doi.org/10.15632/jtam-pl.57.1.207>.
- [21] G. Navaneethakrishnan, T. Karthikeyan, S. Saravanan and V. Selvam, V, Influence of boron nitride on morphological, mechanical, thermal and wear characteristics of epoxy nanocomposites. *Materials Research Innovations*, 24(5), 257–262, 2020. <https://doi.org/10.1080/14328917.2019.1641346>.
- [22] S. Bhatia, S. Angra, and S. Khan, A review on mechanical and tribological characterization of boron carbide reinforced epoxy composite. *Advanced Composite Materials*, 30, 307-337, 2021. <https://doi.org/10.1080/09243046.2020.1759482>.
- [23] S. Durairaj, P. Chandramohan, R. Rajesh, Evaluation of mechanical properties of B₄C filled glass-epoxy composites. *International Journal of ChemTech Research*, 8, 1997–1981, 2015.
- [24] K. Gültekin, G. Uğuz and A. Özel, Improvements of the structural, thermal, and mechanical properties of structural adhesive with functionalized boron nitride nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science*, 138, 50491, 2021. <https://doi.org/10.1002/app.50491>.
- [25] H. Yan, Y. Tang, J. Su, and X. Yang, Enhanced thermal-mechanical properties of polymer composites with hybrid boron nitride nanofillers. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 114(2), 331–337, 2014. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-8149-6>.
- [26] K. Gültekin, G. Uğuz, Y. Topcu and A. Özel, Structural , thermal and mechanical properties of silanized boron carbide doped epoxy nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 138, 51244, 2021. <https://doi.org/10.1002/app.51244>.
- [27] J. Wang, Y. He, Z. Xie, C. Chen, Q. Yang, C. Zhang, B. Wang, Y. Zhan, and T. Zhao, Functionalized boron carbide for enhancement of anticorrosion performance of epoxy resin. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(2), 758–766, 2018. <https://doi.org/10.1002/pat.4181>.
- [28] TS EN ISO 527-1, Plastikler-Çekme özelliklerinin tayini-Bölüm 1: Genel prensipler. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 2012.
- [29] ASTM D4065 – 20, Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020. <https://doi.org/10.1520/D4065-20>.
- [30] TS EN ISO 527-2, Plastikler-Çekme özelliklerinin tayini-Bölüm 2: Kalıplama ve ekstrüzyon plastikleri için deney şartları. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 2012.
- [31] C.W. Macosko, *Rheology: Principles, measurements and applications*. Wiley-VCH, New York, 1994.
- [32] M.E. Brown, *Introduction thermal analysis: Techniques and applications*. Chapman and Hall, London, 1988.

