



**YÜKSEK MUKAVEMETLİ
POLİMER KOMPOZİT HAZIRLANMASI**

Duygu ARSLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2016

Duygu ARSLAN tarafından hazırlanan “Yüksek Mukavemetli Polimer Kompozit Hazırlanması” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye : Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 05/05/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

DUYGU ARSLAN

05/05/2016

YÜKSEK MUKAVEMETLİ POLİMER KOMPOZİT HAZIRLANMASI
(Yüksek Lisans Tezi)

Duygu ARSLAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2016

ÖZET

Polimerik kompozitlerin iç kısmına dolgu maddesi olarak karbon nanotüp eklendiğinde, düşük konsantrasyonlarda dahi yüksek elektriksel iletkenlik ve gelişmiş mekanik özellik sergilemektedir. Fakat dolgu maddesi olarak kullanılan karbon nanotüpler kimyasal olarak aktif yüzeye sahip olmadıklarından Kompozit içerisinde heterojen dağılım ve yetersiz ara yüzey etkileşimi sergilerler. Bu durum Kompozit yapıların elektriksel ve mekanik özelliklerinin azalmasına neden olur. Nanokompozit hazırlanması aşamasında karbon nanotüp dolgu maddesinin aktifleştirilmesi, yapısal özelliklerinin geliştirilmesine yardımcı olur. Ayrıca karbon nanotüplerin matris içerisinde homojen dağılmasını sağlayarak kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesinde önemli rol oynar. Karbon nanotüplerin dolgu maddesi olarak polimer nanokompozitlerde kullanılması onların sahip olduğu özellikler bakımından yüksek performanslı malzemeler olarak kullanılmasına olanak tanır. Bu malzemeler, geleneksel mühendislik malzemeleri (metaller, seramikler ve plastikler) ile karşılaştırıldıklarında farklı mekanik özelliklere sahiptirler. Bu çalışmada literatürdeki benzer çalışmalardan farklı olarak, eriyik karıştırma yöntemiyle polipropilen (PP) bazlı, çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) içeren nanokompozitler üretilerek yüksek mekanik özelliklere sahip nanokompozitlerin darbe, çekme ve yorulma testleri ile beraber, elektriksel dirençlerindeki değişimler ve termal analizler ölçülerek araştırılmıştır. Hazırlanan nanokompozitlerin karakterizasyonunda temas açısı ölçümleri (DSA), yüzey enerji hesaplamaları, morfolojik özellikleri, FTIR ve ATR spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), mekanik dayanım testleri, Termogravimetrik analizi (TGA), dinamik mekanik analizi ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır.

Bilim Kodu : 91218

Anahtar Kelimeler : Polimerik kompozit, kompozit, ÇDKNT, yüksek mukavemet, atomik kuvvet mikroskobu

Sayfa Adedi : 214

Danışman : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

PREPARATION OF HIGH STRENGTH POLYMER COMPOSITE

(M. Sc. Thesis)

Duygu ARSLAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2016

ABSTRACT

When the polymer nanocomposites fill with carbon nanotubes, it exhibits high electrical conductivity and improved mechanical properties even at low concentrations. However, carbon nanotubes which are used as a filler does not have a chemically active surface. Therefore, they cause heterogeneous distribution and insufficient interface interaction formation inside the polymer matrix. This induces a decrease in polymer nanocomposites' electrical and mechanical properties. Activation of carbon nanotubes in the preparation stage of nanocomposites help to improve the structural characteristics. It also plays an important role in the development of the properties of composites by providing homogeneous dispersion of carbon nanotubes in the polymer matrix. The use of carbon nanotubes in polymer nanocomposites allow them to use as high performance materials because of their properties. These materials have different mechanical properties when compared to other conventional engineering materials (metals, ceramics and plastics). In this study unlike the other studies in the literature, multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) containing nanocomposites produces with high mechanical and electrical properties and changes in electrical resistance and also thermal analysis were investigated. For the characterization of the prepared Nano composite, contact angle measurements (DSA), the surface energy calculations, morphological features, FTIR and ATR spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), mechanical strength tests, thermal gravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis and electrical conductivity measurements were made.

Science Code : 91218

Key Words : Polymeric nanocomposite, composite, MWCNT, high strength, atomic force microscopy

Page Number : 214

Supervisor : Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada yardım ve desteğini gördüğüm pek çok kişiye teşekkür borçluyum. İlk olarak akademik çalışmalarımın her aşamasında yardımlarıyla bana destek olan, çalışmanın oluşumu aşamasındaki görüşleri ve çok değerli geri bildirimleriyle, noktasından virgülüne kadar tezimdeki yanlışlıkları görmemi sağlayan, çok değerli hocam ve Danışmanım Prof. Dr. Nursel Dilsiz'e,

Akademik çalışmanın nasıl olması gerektiğini bana öğreten ve lisans çalışmalarımın her aşamasında düşünceleri ile bana destek olan, çok değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Erman Bengü'ye ve Bilkent Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) laboratuvarında yardımını esirgemeyen saygı değer hocam Prof. Dr. Salim Çıracı'ya araştırmalarımın katkı ve desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Temas açılı ölçümlerinde bilgi ve tecrübelerini aktaran Gözde ULTAV ve Didem Demirkaya'ya;

Bu çalışma ve yüksek lisans öğrenimim boyunca her konuda desteğini esirgemeyen Hande Muştı ve Feride Akyavaşoğlu'na;

Ve tüm yaşamım ve okul hayatım boyunca maddi manevi her konuda beni sonuna kadar destekleyen, hiçbir zaman yalnız bırakmayan sevgili annem ve babama;

Bu çalışma ile ilgili her türlü endişemi ve stresimi aşmamda yardımcı olan, her zaman sevgisini hissettiğim, hem iyi bir eş, hem iyi bir baba, hem de çok iyi bir destekçi olan sevgili eşim Baran Arslan'a gösterdiği tüm özveri ve anlayış için,

Sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez 06-/2015-11 nolu BAP projesi tarafından desteklenmiştir. Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimine teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Nanoteknoloji.....	5
2.1.1. Nanoteknolojinin tanımı ve tarihçesi.....	5
2.1.2. Nanoyapıtaşları, nanoyapılı malzemeler ve kullanım alanları	7
2.2. Karbon Nanotüpler.....	11
2.2.1. Karbon nanotüp sentezleme yöntemleri	15
2.3. Kompozit Malzemeler.....	19
2.3.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	21
2.3.2. Polipropilen (PP)	23
2.3.3. Nanokompozitler	29
2.4. Polimerik Nanokompozitlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	41
2.4.1. Kimyasal yapı karakterizasyon yöntemi.....	41
2.4.2. Yüzey karakterizasyon yöntemi	44
2.4.3. Yüzey ıslanabilirliği karakterizasyon yöntemi	47
2.4.4. Termal karakterizasyon yöntemi	50

	Sayfa
2.4.5. Mekanik özelliklerinin ölçülmesi	53
2.4.6. Elektriksel özelliklerinin ölçülmesi	60
2.5. Literatür Araştırması	62
3. DENEYSEL YÖNTEM.....	71
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	71
3.1.1. Matris sistemi	71
3.1.2. Destek sistemi.....	72
3.2. Örnek Hazırlama	72
3.3. CVD Yöntemi Kullanılarak ÇDKNT Sentezi	73
3.4. KNT HNO ₃ /H ₂ SO ₄ Kullanılarak Yüzey Modifikasyonu	75
3.5. PP/ÇDKNT Kompozit Örneklerin Hazırlanışı.....	75
3.6. Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar	77
3.6.1. Kimyasal yapı karakterizasyonu.....	77
3.6.2. Yüzey karakterizasyonu	78
3.6.3. Yüzey ıslanabilirliği karakterizasyonu	79
3.6.4. Termal karakterizasyon	79
3.6.5. Mekanik karakterizasyon.....	80
3.6.6. Elektriksel iletkenlik ölçümü.....	81
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	83
4.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu	83
4.1.1. FT-IR spektroskopisi analiz sonuçları	83
4.1.2. Raman spektroskopisi analiz sonuçları	90
4.2. Yüzey Karakterizasyonu	96
4.2.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) sonuçları	96
4.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) sonuçları	109

	Sayfa
4.2.3. Optik mikroskop	112
4.3. Yüzey Islanabilirliği Karakterizasyonu.....	120
4.3.1. Temas aç ı ölçümleri.....	120
4.3.2. Yüzey enerji hesaplamaları	125
4.4. Termal Karakterizasyon	130
4.4.1. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları.....	130
4.4.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre analiz (DSC) sonuçları	134
4.5. Mekanik Karakterizasyon	136
4.5.1. Çekme testi sonuçları.....	136
4.5.2. Eğilme testi sonuçları	147
4.5.3. İzod darbe testi sonuçları.....	148
4.5.4. Sertlik testi sonuçları	151
4.6. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	152
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	159
KAYNAKLAR	165
EKLER.....	181
EK-1. Nanokompozit yapıların örnek kodları	182
EK-2. PP FT-IR spektrumu.....	184
EK-3. 90PP10IPP FT-IR spektrumu.....	185
EK-4. 80PP20IPP FT-IR spektrumu.....	187
EK-5. 80PP20IPP1ÇDKNTCOOH FT-IR spektrumu.....	188
EK-6. 80PP20IPP1ÇDKNTOH FT-IR spektrumu	189
EK-7. 80PP20IPP3ÇDKNTCOOH FT-IR spektrumu.....	190
EK-8. 80PP20IPP3ÇDKNTOH FT-IR spektrumu	191
EK-9. 80PP20IPP5ÇDKNTCOOH FT-IR spektrumu.....	192
EK-10. 80PP20IPP5ÇDKNTOH FT-IR spektrumu	193

	Sayfa
EK-11. 80PP20IPP7ÇDKNTCOOH FT-IR spektrumu.....	194
EK-12. 80PP20IPP7ÇDKNTOH FT-IR spektrumu	196
EK-13. 80PP20IPP10ÇDKNTCOOH FT-IR spektrumu.....	197
EK-14. 80PP20IPP10ÇDKNTOH FT-IR spektrumu	198
EK-15. 80PP20IPP modifiyeli ÇDKNT içeren nanokompozit örneklerin FT-IR spektrumu.....	199
EK-16. PP modifiyeli ÇDKNT içeren nanokompozit örneklerin FT-IR spektrumu	200
EK-17. PP modifiyesiz ÇDKNT içeren nanokompozit örneklerin FT-IR spektrumu....	201
EK-18. Polipropilen Nanokompozit yapının karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları ve bu bantların pozisyonlarının yorumu	202
EK-19. AFM analizinde kullanılan tip özellikleri	203
EK-20. Saflaştırma işlemi sonrasında analiz edilen filtre kâğıdı.....	204
EK-21. ÇDKNT’lerin aglomerasyon yoğunluğunun ölçülmesi	205
EK-22. ÇDKNT’lerin aglomerasyon yoğunluğunun ölçülmesi için kullanılan mikroskop görselleri.....	206
EK-23. Örneklerin temas açısı değerleri	207
EK-24. Polipropilen (PP) matris yapısına eklenen modifiyeli/modifiyesiz ÇDKNT temas açısı karşılaştırması.....	208
EK-25. 80PP20IPP matris yapısına eklenen modifiyeli/modifiyesiz ÇDKNT temas açısı karşılaştırması	209
EK-26. Nanokompozit örneklerin matris yapılarının temas açısı karşılaştırması	210
EK-27. Karbon nanotüp çapların dağılım grafikleri	211
EK-28. Örneklerin çekme testi sonuçları.....	212
EK-29. Deney setlerinin çekme modül değerleri karşılaştırması	213
EK-30. Deney setlerinin çekme dayanım değerleri karşılaştırması.....	214
EK-31. Örneklerin sertlik test sonuçları	215
ÖZGEÇMİŞ.....	216

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Yüzey enerji hesabında kullanılan sıvıların değerleri	50
Çizelge 2.2. Çekme testi boyutlarının adlandırılması	57
Çizelge 3.1. Polipropilen matrisin özellikleri	71
Çizelge 3.2. İzotaktik polipropilen matrisin özellikleri	71
Çizelge 3.3. ÇDKNT iletken destek maddesinin özellikleri.....	72
Çizelge 3.4. Örnek gruplarının formülasyonu	76
Çizelge 4.1. Çok duvarlı karbon nanotüplerin gözlenen ve literatür spektrum değerleri	86
Çizelge 4.2. PP için fonksiyonel grup analizi	89
Çizelge 4.3. ÇDKNT örnekleri için belirlenen Raman spektroskopi değerleri	94
Çizelge 4.4. Polimerik nanokompozit örneklerin yüzey pürüzlülük değerleri	103
Çizelge 4.5. PP matris yapısına ÇDKNT katılarak hazırlanan nanokompozit örneklerin yüzey enerji değerleri;	126
Çizelge 4.6. 80PP20IPP matris yapısına ÇDKNT katılarak hazırlanan nanokompozit örneklerin yüzey enerji değerleri;	128
Çizelge 4.7. Nanokompozit yapıların kütle kayıp oranları	133
Çizelge 4.8. Nanokompozitlerin DSC analiz sonuçları	135
Çizelge 4.9. Örneklerin çekme testi sonuçları	136
Çizelge 4.10. Farklı matris yapıları örneklerin çekme testi sonuçları	140
Çizelge 4.11. PPMAG ile saf PP matris yapısının çekme test sonuçları karşılaştırması	142
Çizelge 4.12. IPP ile saf PP matris yapısının çekme test sonuçları karşılaştırması.....	143
Çizelge 4.13. PPMAG/IPP ile saf PP matris yapıları örneklerin çekme testi sonuçları karşılaştırması	145
Çizelge 4.14. PP matris yapıları örneklerin eğilme test sonuçları	147
Çizelge 4.15. Nanokompozit örneklerin izod darbe test sonuçları	149
Çizelge 4.16. Nanokompozit örneklerin sertlik değerleri	152

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu çalışma prensibi.....	45
Şekil 2.2. Katı-Sıvı arasındaki temas açısı değerleri	48
Şekil 2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre sıcaklık-ısı akışı grafiği	51
Şekil 2.4. Eğilme testi şeması	55
Şekil 2.5. Çekme testi şeması	57
Şekil 2.6. Darbe deneyinin şematik olarak gösterimi	59
Şekil 2.7. Dört nokta yöntemiyle öz direnç ölçüm düzeneği	62
Şekil 3.1. Deney stratejisi	73
Şekil 3.2. Polimer kompozit hazırlama şeması.....	73
Şekil 3.3. CVD sistemi şematik gösterimi	74
Şekil 3.4. KNT saflaştırma ve modifikasyonunun şematik gösterimi	75
Şekil 3.5. PP/KNT hazırlama aşaması şematik gösterimi.....	77
Şekil 4.1. Ticari ve CVD yöntem ile elde edilmiş ve modifiye edilmiş ÇDKNT örneklerin FT-IR spektrumları.....	83
Şekil 4.2. CVD yöntem ile elde edildikten sonra asit modifikasyonu yapılmış ÇDKNT'lerin karboksil ve hidroksil gruplarına ait FT-IR spektrumları	85
Şekil 4.3. 80PP20IPP7ÇDKNT nanokompozitlerin farklı modifiyeli örneklerinin FT-IR spektrumları	87
Şekil 4.4. Farklı yüzde oranlarında ÇDKNT-COOH (karboksil grup modifiyeli) destek elemanına sahip 80PP20IPP matris yapılı nanokompozitlerin FT-IR spektrumları.....	87
Şekil 4.5. İzotaktik ve amorf polipropilen örneklerin FT-IR spektrumları.....	89
Şekil 4.6. CVD yöntem ile üretilmiş ve 6-12 saat saflaştırma işlemi uygulanmış ÇDKNT'lerin Raman spektrumları	91
Şekil 4.7. Farklı yüzdelik değerlere sahip (1, 3, 7 ve 10 wt.%) ÇDKNT içeren polimerik nanokompozit yapıların yüksek frekanslı Raman spektrumları	95

Şekil	Sayfa
Şekil 4.8. Polimer matris yapısına sahip nanokompozitlerde gözlenen sferülitik morfoloji A) Optik mikroskop görüntüsü B) Örneğin 2 boyutlu görüntüsü C)Örneğin Gauss dağılım filtresi kullanılarak elde edilen 2 boyutlu görüntüsü.....	99
Şekil 4.9. 80PP20IPP matris yapısına sahip nanokompozit örnek	100
Şekil 4.10. IPP matris yapısına sahip nanokompozit örnek A) Örneğin 2 boyutlu görüntüsü B) Örneğin 3 boyutlu görüntüsü.....	100
Şekil 4.11. Farklı matris yapısına sahip nanokompozit örneklerin 2 ve 3 boyutlu görüntüleri A) 80PP5IPP15PPMAG 2 boyutlu görüntüsü B) 80PP5IPP15PPMAG 3 boyutlu görüntüsü C) 80PP15IPP5PPMAG 2 boyutlu görüntüsü D) 80PP15IPP5PPMAG 3 boyutlu görüntüsü	101
Şekil 4.12. 80PP5IPP15PPMAG 7ÇDKNT-COOH örneğinin 3 boyutlu görüntüsü	102
Şekil 4.13. Farklı oranlarda polipropilen ve izotaktik polipropilen içeren matris nanokompozit yapılar A) 100PP B) 100IPP C) 90PP10IPP D)80PP20IPP	103
Şekil 4.14. Aynı PP matris yapısına sahip farklı tür karbon nanotüp içeren nanokompozitler A) Ticari ÇDKNT B) CVD yöntem ile üretilen ÇDKNT	105
Şekil 4.15. Kütlece farklı yüzdelik değerlere sahip karbon nanotüp içeren 80PP20IPP matris yapısına sahip kompozit yapılar A) 80PP20IPP5ÇDKNT-COOH 2 boyutlu görüntüsü B) 80PP20IPP5ÇDKNT-COOH 3 boyutlu görüntüsü C) 80PP20IPP7ÇDKNT-COOH 2 boyutlu görüntüsü D) 80PP20IPP7ÇDKNT-COOH 3 boyutlu görüntüsü E) 80PP20IPP10ÇDKNT-COOH 2 boyutlu görüntüsü F) 80PP20IPP10ÇDKNT-COOH 3 boyutlu görüntüsü	106
Şekil 4.16. ÇDKNT'lere uygulanan saflaştırma/modifiye işlemi AFM mikro grafiklerinde gözlenen görüntüleri A) 80PP20IPP7ÇDKNT 2 boyutlu görüntüsü (5x5 μm^2) B) 80PP20IPP7ÇDKNT 3 boyutlu görüntüsü (5x5 μm^2) C) 80PP20IPP7ÇDKNT-COOH 2 boyutlu görüntüsü (2x2 μm^2) D) 80PP20IPP7ÇDKNT-COOH 3 boyutlu görüntüsü (2x2 μm^2).....	107
Şekil 4.17. Karbon nanotüplerin SEM görüntüleri A) Karbon kaynağı olarak asetilen ve katalizör olarak demir kullanılarak elde edilen karbon nanotüplerin görüntüleri B) Üretilen karbon nanotüplerin asidizasyon/saflaştırma işlemi sonrasındaki görüntüleri (6 saat uygulanan işlem için)	109
Şekil 4.18. Karbon nanotüplerin asidizasyon/saflaştırma işlemi sonrasındaki (12 saat uygulanan işlem için) SEM görüntüleri	110

Şekil	Sayfa
Şekil 4.19. Nanocyl firmasından satın alınan karbon nanotüplerin TEM görüntüsü.....	110
Şekil 4.20. Nanocyl firmasından satın alınan karbon nanotüplerin TEM görüntüleri (amorfl karbon içeren bölge görüntüsü)	110
Şekil 4.21. Polipropilen matris yapısına eklenmiş ÇDKNT nanokompozit örneklerinin optik mikroskop görüntüleri A) PP1ÇDKNT B) PP3ÇDKNT C) PP5ÇDKNT D) PP7ÇDKNT E) PP10ÇDKNT	115
Şekil 4.22. Polipropilen matris yapısına eklenmiş hidroksil (–OH) grup modifiyeli ÇDKNT nanokompozit örneklerinin optik mikroskop görüntüleri A)PP1ÇDKNT–OH B)PP3ÇDKNT–OH C)PP5ÇDKNT–OH D)PP7ÇDKNT–OH E)PP10ÇDKNT–OH	116
Şekil 4.23. Polipropilen matris yapısına eklenmiş hidroksil (–COOH) grup modifiyeli ÇDKNT nanokompozit örneklerinin optik mikroskop görüntüleri A)PP1ÇDKNT–COOH B)PP3ÇDKNT–COOH C)PP5ÇDKNT–COOH D)PP7ÇDKNT–COOH E)PP10ÇDKNT–COOH.....	116
Şekil 4.24. Maleik anhidrit modifiyeli polipropilen matris yapısına eklenmiş ÇDKNT nanokompozit örneklerinin optik mikroskop görüntüleri A) 80PP15PPMAG5IPP B) 80PP15PPMAG5ÇDKNT C) 80PP15PPMAG5ÇDKNT–COOH D) 80PP15PPMAG5ÇDKNT–OH	117
Şekil 4.25. Farklı oranda ve çeşitte matris içeren nanokompozit matris yapılarının optik mikroskop altında incelenmesi A)Saf Polipropilen B)80PP15PPMAG5IPP C)Saf IPP D)90PP10IPP E)80PP20IPP.....	118
Şekil 4.26. 90PP10IPP matris içeren nanokompozit örneklerin farklı kütlece yüzde KNT destek elemanı bulunan örneklerinin optik mikroskop altında incelenmesi A)90PP10IPP1ÇDKNT B)90PP10IPP3ÇDKNT C)90PP10IPP5ÇDKNT D)90PP10IPP7ÇDKNT E) 90PP10IPP10ÇDKNT	119
Şekil 4.27. 80PP20IPP matris içeren nanokompozit örneklerin farklı kütlece yüzde KNT destek elemanı bulunan örneklerinin optik mikroskop altında incelenmesi A)80PP20IPP1ÇDKNT B)80PP20IPP3ÇDKNT C)80PP20IPP5ÇDKNT D)80PP20IPP7ÇDKNT E)80PP20IPP10ÇDKNT	119
Şekil 4.28. Matris yapıların farklı sıvılarla yaptığı temas açısı değerleri.....	120
Şekil 4.29. Saf polipropilen matris yapıya katılan farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT'lerin deiyonize su ile yapılan deney sonucunda ki temas açısı değişimleri	121

Şekil	Sayfa
Şekil 4.30. Saf polipropilen matris yapıya katılan farklı kütle yüzdelere sahip saflaştırma işlemi görmüş ÇDKNT'lerin deiyonize su ile yapılan deney sonucunda ki temas açısı değişimleri.....	122
Şekil 4.31. 80PP20IPP matris yapısına katılan farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT'lerin deiyonize su ile yapılan deney sonucunda ki temas açısı değişimleri	123
Şekil 4.32. 80PP20IPP matris yapısına katılan farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT'lerin deiyonize su ile yapılan deney sonucunda ki temas açısı değişimleri	124
Şekil 4.33. Matris yapı değişimine bağlı toplam yüzey enerji miktarlarında ki değişimler	125
Şekil 4.34. Matris yapı değişimine bağlı polar enerji miktarlarında ki değişimler.....	125
Şekil 4.35. Matris yapı değişimine bağlı disperse enerji miktarlarında ki değişimler....	126
Şekil 4.36. Modifiyeli/modifiyesiz farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT içeren saf polipropilen matris yapıları nanokompozit örneklerin disperse yüzey enerji grafiği.....	127
Şekil 4.37. Modifiyeli/modifiyesiz farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT içeren saf polipropilen matris yapıları nanokompozit örneklerin polar yüzey enerji grafiği	127
Şekil 4.38. Modifiyeli/modifiyesiz farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT içeren saf polipropilen matris yapıları nanokompozit örneklerin toplam yüzey enerji grafiği.....	128
Şekil 4.39. Modifiyeli/modifiyesiz farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT içeren 80PP20IPP matris yapıları nanokompozit örneklerin disperse yüzey enerji grafiği.....	129
Şekil 4.40. Modifiyeli/modifiyesiz farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT içeren 80PP20IPP matris yapıları nanokompozit örneklerin polar yüzey enerji grafiği.....	129
Şekil 4.41. Modifiyeli/modifiyesiz farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT içeren 80PP20IPP matris yapıları nanokompozit örneklerin toplam yüzey enerji grafiği	129
Şekil 4.42. Üretilen karbon nanotüplerin TGA termogramı	131
Şekil 4.43. PP/ÇDKNT nanokompozit örneklerin TGA termogramı.....	132
Şekil 4.44. 80PP20IPP/ÇDKNT nanokompozit örneklerin TGA termogramı	132

Şekil	Sayfa
Şekil 4.45. PP ve 80PP20IPP matris yapısına sahip nanokompozitlerin karşılaştırmalı DSC termogramı.....	134
Şekil 4.46. PP matris yapılı nanokompozitlerin çekme modülü grafiği	138
Şekil 4.47. PP matris yapılı nanokompozitlerin çekme dayanım grafiği.....	139
Şekil 4.48. Modifiyeli/modifiyesiz ÇDKNT içeren nanokompozitlerin çekme modülü karşılaştırması	139
Şekil 4.49. Modifiyeli/modifiyesiz ÇDKNT içeren nanokompozitlerin çekme dayanımı karşılaştırması	140
Şekil 4.50. Modifiyeli/modifiyesiz ÇDKNT içeren nanokompozitlerin kopma uzama miktarı karşılaştırması	140
Şekil 4.51. Farklı matris yapılı örneklerin çekme modülü grafiği	141
Şekil 4.52. Farklı matris yapılı örneklerin çekme dayanımı grafiği	141
Şekil 4.53. PPMAG ile PP matris yapısının çekme modülü grafiği	143
Şekil 4.54. PPMAG ile PP matris yapısının çekme dayanımı grafiği	143
Şekil 4.55. IPP ile PP matris yapısının çekme modülü grafiği	144
Şekil 4.56. IPP ile PP matris yapısının çekme dayanımı grafiği	144
Şekil 4.57. PPMAG/IPP ile PP matris yapısının çekme modülü grafiği	145
Şekil 4.58. PPMAG/IPP ile PP matris yapısının çekme dayanımı grafiği	146
Şekil 4.59. PP nanokompozitlerin eğilme testi sonuçları grafiği.....	148
Şekil 4.60. PP nanokompozit yapıların izod darbe testi sonuçları grafikleri.....	150
Şekil 4.61. PPMAG katkılı nanokompozit yapıların izod darbe testi sonuçları grafikleri	150
Şekil 4.62. PPMAG ile PP matris izod darbe mukavemet değerleri karşılaştırma grafiği	151
Şekil 4.63. PP matris yapılı nanokompozit örnek yüzey iletkenliğinin kütle kesrine bağlı değişimi	154
Şekil 4.64. PP matris yapılı nanokompozit örneğe eklenen uyumlaştırıcının yüzey iletkenliğinin kütle kesrine bağlı değişimi	155
Şekil 4.65. Farklı matris yapısına sahip nanokompozit örneklerin yüzey iletkenliğinin kütle kesirlerine bağlı değişim bar grafiği.....	156
Şekil 4.66. Farklı matris yapısına sahip nanokompozit örneklerin Perkolasyon eşik değerinin hesaplanmış ölçümleri.....	157

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Keithley 2400 iletkenlik ölçüm cihazı görüntüsü	81
Resim 4.1. A)Asidizasyon işlemine tabii tutulmuş ÇDKNT’lerin deiyonize suda çözünmesi B) Asidizasyon işlemi görmemiş ÇDKNT’lerin deiyonize suda çözünmesi	113
Resim 4.2. Ultrasonikasyon işlemine tabii tutulan ÇDKNT’ler A) Sonikasyon öncesi B) Sonikasyon sonrasında yer çekimi sebebi ile çöken örnek C) Hidroksil (–OH) grup fonksiyonlaştırılmış örnek D) Karboksil grup (–COOH) grup fonksiyonlaştırılmış örnek.....	113
Resim 4. 3. Farklı matris yapıların deiyonize su ile oluşturdukları temas açılı görüntüleri.....	120
Resim 4.4. PP/ÇDKNT nanokompozitlerin deiyonize su ile oluşturdukları temas açılı görüntüleri.....	122
Resim 4.5. PP/ÇDKNT-COOH nanokompozitlerin deiyonize su ile oluşturdukları temas açılı görüntüleri	122
Resim 4.6. 80PP20IPP/ÇDKNT nanokompozitlerin deiyonize su ile oluşturdukları temas açılı görüntüleri	123
Resim 4.7. 80PP20IPP/ÇDKNT-COOH nanokompozitlerin deiyonize su ile oluşturdukları temas açılı görüntüleri	124

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
μm	Uzunluk (mikrometre)
$\text{\AA}$	Uzunluk (Angström)
cm^{-1}	Dalga boyu
dmm	Sertlik
dyn	Yüzey gerilimi
ε	Uzama
eV	Elektron volt
g	Kütle (gram)
hz	Elektrik (Hertz)
J	Elektrik (Akım yoğunluğu (A/cm^2))
K	Sıcaklık (Kelvin)
m	Uzunluk (metre)
mbar	Basınç (milibar)
min	Zaman (dakika)
nm	Uzunluk (nanometre)
Pa	Mekanik (Paskal, N/m^2)
R	Elektrik (Direnç)
s	Zaman (saniye)
sccm	Akış (Dakikadaki standart kübik santimetre miktarı)
T_e	Erime sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
Torr	Basınç (Torr)
T_0	Kristalleşme sıcaklığı
W	Elektrik (Watt (1 J/s))
wt. %	Kütle (yüzdece kütle)

Simgeler	Açıklamalar
ΔH_c	Kristalleşme entalpisi
ΔH_e	Erime entalpisi
ΔT	Sıcaklık (Termodinamik sıcaklık derecesi)
σ	Eğilme dayanımı
Ω	Elektrik (ohm)

Kısaltmalar	Açıklamalar
AC	Alternatif akım
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ASTM	American Society for the Testing of Materials
CFM	Kimyasal kuvvet mikroskobu
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
ÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
DC	Direk akım
DSA	Temas açısı analizi
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	Diferansiyel ısı analiz
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
IPP	İzotaktik polipropilen
KBÇ	Kimyasal buharlı çökeltme
KKBÇ	Katalizörlü kimyasal buharlı çökeltme
KNT	Karbon nanotüp
MMC	Metal matrisli kompozitler
PMC	Polimer matrisli kompozit
PP	Polipropilen
PPMAG	Maleik anhidrit graftlanmış polipropilen
PVC	Polivinil klorür
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SPP	Sindiotaktik polipropilen
TDKNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz

1. GİRİŞ

İnsanlar ilk çağdan beri, daha iyi yaşam koşullarının yollarını araştırarak doğayı tanımaya çalışmışlardır. Günlük hayattaki mücadeleleri sonucu bilgi birikimine sahip olmuşlardır. Bu bilgi birikimleri sayesinde bilim oluşmuştur. Uygulamaya yönelik bilimsel çalışmalar sonucu, insan hayatını kolaylaştırıcı ürünler üretmeye başlanmış ve insanoğlunun kullanımına sunulmuştur.

Bilim; bazı olgu ve olayların kategorilerine ait iyi düzenlenmiş bilgiler bütünü şeklinde tanımlandığı gibi yasalara uygun ve deneysel yöntemlerle doğrulanmış belirli olgu, konu ya da olay kategorilerine ilişkin bilgileri bir araya getiren tutarlı bir bütün olarak da tanımlanabilmektedir (Ayhan, 2002).

İnsanoğlu bilim ile elde ettiği, doğruluğu kanıtlanmış yöntem, bilgi ve sonuçları iş ve uygulama alanına dönüştürmüş, kendi geliştirdiği teknoloji ile araştırmalarını sürdürmüştür. Böylece “teknoloji” olarak adlandırılan kavram ortaya çıkmıştır.

Bilimsel ilkelere bağlı olması sebebi ile teknoloji ve bilim arasında sürekli bir etkileşim bulunmaktadır. Bilim ve teknoloji arasındaki bu etkileşim orta çağdan itibaren daha çok belirgin hale gelmiştir. Fakat teknolojinin bilim temeline oturtulması ancak 19. Yüzyılda başlayan bir olgu olmuştur.

20. Yüzyılın sonlarında insanlık, evreni oluşturan maddenin en küçük yapıtaşları ile uzayın sonsuz derinliklerine gömülen gizemleri anlamaya çalışmıştır (Yalçın, 2011). Makroskobik boyutlarda üretimden mikroskobik boyutlara geçilmesi ise kuantum mekaniği sayesinde gerçekleşmiştir. Kuantum mekaniği temel bilimleri ve teknolojileri, atom ve moleküllerin doğru algılanması sağlanmıştır. Kuantum biliminin sunduğu bilgiler ışığında malzemelerin atomsal ve moleküler yapısı, mekanik, fiziksel, manyetik ve elektriksel özellikleri incelenerek yeni malzemeler oluşturulması sağlayarak imalat sanayisinde önemli gelişmelere sebep olmuştur.

Atomun doğrudan görüntülerini veren taramalı tünelleme mikroskobunun ve bu cihaz sayesinde üretilen atomik kuvvet mikroskobunun keşfi, bilim ve teknoloji tarihine “nanometre” olarak adlandırılan mikro boyutta yeni bir tanım kazandırmıştır. Bu

mikroskoplar yardımı ile nanometre ölçeklerinde çeşitli etkileşimleri, süreçleri, kimyasal reaksiyonları gözlemek ve atomları teker teker kontrollü bir şekilde istenilen yere taşıyarak özellikli malzeme oluşturmak mümkündür. Maddenin boyutlarının değiştirilmesinin yanında, kimyasal, biyolojik ve fiziksel özelliklerinin değiştirilerek yeni malzeme sentezlenmesi ise “nanoteknoloji” olarak tanımlanmıştır. Nanoteknolojinin yeni bir sanayi ve bilgi devrimi olarak 21. Yüzyıla damgasını vuracağına inanılmaktadır.

Günümüzde bilimde ve teknolojiye elde edilen bu gelişmeler ve sonuçlar ile birlikte geleneksel malzemeler gereksinimleri karşılayamaz hale gelmiştir. Gelişen teknolojiye, insanoğlunun ihtiyaçları eklenince kompozit, yarıiletkenler ve plastikler gibi yeni malzemelerin geliştirilmesi kullanılması yaygınlaşmıştır.

Plastikler, teknolojiye bu gelişmelerin bir sonucu olarak çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde hızlı bir gelişme göstererek bütün endüstri dallarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Plastiklerin özelliklerinin laboratuvar koşullarında dahi değiştirilmesi, mekanik ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesinin sınırsız olması, bunların geleceğin malzemesi olarak algılanmasına neden olmaktadır. Plastiklerin mekanik özelliklerinin metallerden düşük olması bir dezavantaj olarak görülse de, değişik katkı, dolgu ve takviye maddelerinin yapılarına katılması ile fiziksel ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi sağlanarak yeni kullanım alanları oluşturulmaktadır (Öksüz, 2002). Kompozit malzeme adı verilen bu yeni malzemelerin teknolojisi bugün hızla gelişmekte ve her gün piyasaya yeni örnekler sunulmaktadır. Artan talep ve üretim doğrultusunda maliyeti düşen kompozitler, klasik ticari malzemelere karşı sağladığı pek çok fiziksel ve kimyasal avantajlar sayesinde geleceğin malzemesi olmaya adaydırlar. Kompozit malzemelerde %90 oranında polimerler matris¹ olarak kullanılarak üretilmektedirler. Yukarıda da bahsedildiği gibi fiziksel ve mekanik özelliklerinin artırılması istenilen bu malzemelere nano boyutlara sahip tanecikler ile takviye yapılması sağlanmaya başlanmış ve elde edilen kompozit malzemeler “polimerik nanokompozitler” olarak adlandırılmıştır. Dolgu parçacıklarının nano boyutlarda olması nanokompozitlerin yüksek alan/hacim oranlarına sahip olmalarına ve çok düşük yoğunluklarda bile fazlar arası etkileşim alanının çok geniş olması sebebi ile fiziksel ve

¹ Matris ise fiberleri bir arada tutan ve fiberler arasında gerilim aktarımını sağlayarak kompozit yapının mekanik özelliklerinin oluşumunu dolaylı olarak etkileyen ve fiberleri fiziksel ve kimyasal dış etkenlerden koruyarak kompozit yapının bir sistem olarak ortaya çıkmasını sağlayan kısımdır.

mekanik özelliklerinde çok önemli artış görülmesine neden olmaktadır (Yılmazbayhan, 2006).

Polimerik nanokompozitlerde birçok farklı matris kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı termoset plastiklerdir. Termoset plastiklerin kimyasal yapısal özelliklerinin çapraz bağlı olması Tg ve ergime sıcaklıklarının olmamasına yani malzemenin ısı almasına karşın herhangi bir fiziksel değişikliği uğramamasına neden olmaktadır. Bu çeşit malzemelerin en bilinen örneği otomobil lastikleridir.

Bunun yanında termoplastikler ikincil matris malzemelerindendir. Termoplastiklerin çeşitleri çok fazla olmasına rağmen matris olarak kullanılan polimerler sınırlı sayıdadır. Bu polimerler düşük sıcaklıklarda sert halde bulunmalarına rağmen ısı uygulandığında yumuşayarak şekil değiştirirler. Üstün kırılma tokluğu, düşük yoğunluğa sahip olmaları, hammadde raf ömürlerinin uzun olması, geri dönüşüm kapasitesi ve sertleşme süreci için organik çözücülere ihtiyaç duyulmamasından dolayı güvenli çalışma ortamı sağlamaları, ısıtılarak tekrar tekrar şekillendirilebilmeleri termoplastik polimerlerin matris malzemesi olarak kullanımında avantajlar sağlamaktadır.

Ticari termoplastik ve termoset polimerlerin nanokompozitlerinin geliştirilmesi için araştırma çalışmaları, hızla artarak devam etmektedir. Günümüzde kaynakları azalan doğal malzemelere alternatif olarak sunulan polimerik kompozitlerin yaygın bir uygulama alanı mevcuttur.

Polimerin işlenme kolaylığına sahip olmaları bu malzemelerin önemli bir diğer avantajlarından. Bu doğrultuda, polimer matrisli nanokompozit malzeme üretmek amacıyla çeşitli üretim yöntemleri üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir. Bunlar, eriyik harmanlama, yerinde polimerizasyon ve diğer tekniklerdir. Bu yöntemlerden her biri amaçlanan kompozit özelliklerine ve üretim verimliliğine uygun olarak tercih edilir (Park ve Kim, 2001). Polimer matris içerisinde destek elemanı kullanılırken literatürde karşılaşılan en önemli sorunlardan biri iyi bir dağılım ve güçlü bir ara yüz oluşturmamalarıdır. Nitekim Van der Waals kuvvet etkileşimleri bu parçacıkların kolayca kümeleşmesine sebep olmaktadır. Destek elemanlarında bu etkileşimi en aza indirmek için onları matris içerisinde homojen olarak dağıtmak büyük bir avantaj olacaktır. Bu nedenle, birçok araştırmacı tarafından genellikle eriyik harmanlama, ekstrüzyon ve basınçlı kalıplama

yöntemlerinin birleşimi tercih edilmektedir. Diğer yöntemlerin aksine eriyik harmanlama yöntemi solvent-free özelliği ile çözücü kullanılmadan istenilen özellikte polimer matrisli nanokompozit örnek elde edilebilmesi ve destek elemanlarının matris içerisindeki etkileşimleri sayesinde düzenli ve homojen dağılmış yapıda olma imkânı sunmaktadır. Örneğin nanoyapıların en önemli örneklerinden nanotüplerin polimer içinde dağıtılabilmesi nedeniyle çok iyi katkı malzemesi olabilecekleri anlaşılmış ve böylece nanotüp/polimer nanokompozitlerin hazırlanması, karakterizasyonları ve özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmalar başlatılmıştır (İşçi, 2007).

1991 yılında, Tsukuba Laboratuvarlarından Sumi Iijima, yüksek çözünürlüklü “Geçirimli Elektron Mikroskobu” (TEM) kullanarak karbon nanotüplerin yapılarını gözlenmesi, nanotüp konusunda yapılacak araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur. Karbon nanotüplerin etkileyici fiziko-kimyasal özellikleri, günümüzde dahi dünya çapında araştırmaları devam eden önemli bir konu olmuştur. Özellikle, akademik ve ticari araştırmacılar bu fiber yapıların polimerlerin mekanik ve elektriksel özelliklerini geliştirmek için iyi bir aday olabileceklerini düşünmektedirler.

Bu yüksek lisans tezinin konusu, farklı polimer matris içeren nanokompozit yapılara farklı yüzdeliklere sahip ve birçok fonksiyonel grup içeren çok duvarlı karbon nanotüp destek elemanları eklenerek mekanik, termal ve elektriksel özelliklerindeki değişimi gözlemektir. Araştırmada ayrıca “Kimyasal Buhar Biriktirme” (CVD) yöntemi kullanılarak elde edilen ve farklı yöntemler ile saflaştırılan çok duvarlı karbon nanotüp destek elemanları aynı matris içerisinde kullanılarak sitemlerin fiziko-kimyasal özelliklerinin nasıl değiştiği irdelenecek, ticari ve laboratuvar koşullarında oluşturulan destek elemanlarının mekanik, termal ve elektriksel davranışa olan etkileri gözlenecektir.

Nanoteknoloji ve nanoyapılar ile birlikte polimerler ve polimerik nanokompozit malzemeler hakkında kısa bir bilgilendirme yapılmasının ardından, elektriksel özelliklerin incelenmesi için gerekli teorik bilgi, perkolasyon teorisi ve kompozit malzemeler içerisinde bulunan fiber yapıların elektriksel iletkenliği konusu incelenecektir. Daha sonra fiber destek elemanların polimerik nanokompozit yapılara olan termal ve mekanik katkıları değerlendirilecektir. Literatür araştırmaları detaylı bir şekilde ele alındıktan sonra yapılan deneysel çalışmalara ve sonuçlara yer verilerek, çalışmada elde edilen veriler geniş bir perspektifte incelenerek tartışılacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanoteknoloji

Doğada gözlemlediğimiz enerji depolama süreci olan fotosentez, biyomoleküllerde gözlemlediğimiz enerji akışı, doğal kaynağımız suyun temizlenmesini ve depolanmasını sağlayan Hindistan cevizi ağacı kadar doğal ve kullanışlı tasarımlar bilim ve teknoloji dünyası tarafından doğadan ilham alınarak farklı tasarımlara dönüştürülerek uzun zamandır insanoğlunun kullanımına sunulmuştur.

Doğanın taklit edilmesi ve bilimsel alandaki teknolojik gelişmeler moleküler makineleşme konusunda bilim insanlarına farklı ufuklar açarak insanoğlunun refahını artıran gelişmeler gerçekleşmesine neden olmuştur. Günümüzde her konuşmada geçen “nanoteknoloji” kelimesi de buradan doğmuştur.

Nanoteknoloji, gelişmekte olan yeni bir teknolojidir. Bir yandan eski teknolojilere yeni bakış açıları getirirken diğer yandan da, daha önemli ve kritik olan, imkânsız gibi gözüken yeni teknolojilere ve uygulamalara kapı aralamıştır.

2.1.1. Nanoteknolojinin tanımı ve tarihçesi

“Nanoteknoloji” kavramı, nano ve teknoloji kelimelerinin birleşiminden oluşmaktadır. “Nanoteknoloji”, “Nanobilim¹”, “Nanokompozit” gibi başında “nano” öneki bulunan terimler “nanometre” teriminden gelmektedir. Önek olan “nano” kelimesi yunanca “cüce” demektir. Nano ile tanımlanan ifadeler, temel olarak ölçüm skalaları gibi bir ölçüm belirtmektedir. Bir metrede 10^9 nanometre vardır, yani bir nanometre bir metreden bir milyar kere küçüktür (Sharifzadeh, 2006).

Nanoyapılar uzunluk olarak yaklaşık 10-100 atomlu sistemlere karşılık gelmektedir, 60 karbon atomu içeren bir molekülün boyutu bir nanometre olarak örnek gösterilebilir ya da hidrojen atomunun çapının 10 katı bir nanometre gibi ifade edilebilir. Nanobilim bu bağlamda “çok küçük maddelerin teknolojisi” olmaktadır (Özdoğan ve diğerleri, 2006).

¹ Nanometre ölçeğinde madde ve enerjiyi inceleyen bilimdir.

Parçacıklar yeterince küçük olduklarında ve nanoparçacıklar olarak nitelendirilebildiklerinde, mekanik özellikleri ve ışıkla diğer elektromanyetik ışınımın bunlarla etkileşimi değişir. Atomik ölçülere inildikçe kuantum özellikler daha belirgin bir hal almaktadır. Bunun en önemli sonuçlarından birisi atomların geometrik yapılarının ve dizilişlerinin maddenin bazı fiziksel özelliklerini etkilemesidir. Elmas ile kömürü birbirinden ayıran özellik, elmasta karbon atomlarının düzlemsel bir tabaka yerine üç boyutlu bir kristal oluşturacak şekilde dizilmeleri ve pozisyon almalarındandır. Dolayısıyla atom yapısı ve atom sayıları aynı olan bu iki maddenin fiziksel özelliklerinin tamamen farklı olmasının sebebi atom dizilişlerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı şekilde başka elementlerden oluşmuş yapıların da boyutları küçülünce benzer şekilde makro yapıya göre çok farklı özellikler göstermektedir (Niyogi ve Haddon, 2004).

Nano ölçekteki malzemeler, kütsel malzemenin özelliklerinden ya da malzemenin moleküler haldeki özelliklerinden çok farklı olan yeni özelliklere sahiptirler. Yüzey davranışı, kütsel malzeme davranışlarını baskılamaktadır. 100 nanometreden daha küçük boyutta olan malzemeler, kütsel halde olan malzemelere göre toplam hacimlerine göre çok büyük oranda yüzeye sahiptirler. Elementlerin boyutları, element atomlarının yalnızca çok küçük miktarlarının yüzeyde bulunmasına neden olmaktadır. Bu özellik sebebiyle, üç-beş nanometre aralığında olan nanoparçacıklar, katıdan çok gaz parçacıklar halindedir. Bu fazladan açıkta olan yüzey, elementlerin ve nanoparçacıkların birbirleriyle olan etkileşimini etkiler. Böylece, kompozit malzemelerde nanoparçacıkların kullanımı, bunların sertliğini arttırabilir ve/veya ağırlıklarını düşürebilir, kimyasal ve termal dayanıklılıklarını arttırabilir ve etkileşimlerini değiştirebilir (Bayındır, 2007).

Nanoteknoloji oldukça ucuz, oldukça güvenilir, oldukça temiz ve finansal kaynağı oldukça yüksek olduğu için önemlidir. Yeni teknoloji olmamakla beraber nanoteknoloji, mevcut teknolojilere yeni bir bakış açısı getirmiştir (Naschie, 2006).

Bilimsel toplumun nano-ölçeğin önemini ilk kabul edişi ise Nobel ödüllü fizikçi Richard Feynman'ın 29 Aralık 1959 yılında Amerikan Fizik Topluluğu'nun Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde (Caltech) gerçekleştirilen yıllık toplantısında verdiği konuşmaya dayandırılır. "Temelde yeterince boş yer var" başlıklı tarihsel konuşmasında Feynman, ilk kez malzemelerin ve aygıtların nanometre aralığındaki özelliklerinin, gelecekte fırsatlara olanak tanıyacağını ve başka birçok konuyla birlikte, örneğin Britannica Ansiklopedisi'nin 24

cildinin tamamını bir kalem ucuna yazıp sığdırılabileceğini ileri sürdü. Feynman ayrıca, atomları ve molekülleri manipüle etme yeteneğini elde etmek için tekrarlamalı minyatürcülükten geçmeyi önerdi (Feynman, 1959).

1980’li yıllarda peş peşe gelen Nobel fizik ödüllerine konu olan çeşitli bilimsel çalışmalar hem nanometre ölçeklerinde saklı yeni davranışları ortaya çıkardı, hem de atomu görüp onu istediğimiz yere taşıyabilmemize olanak verecek yeni gelişmelere yol açmıştır.

Nanoteknoloji alanındaki asıl gelişme, IBM Firmasında Gerd Binnig ve Heinrich Röhrer’in 1981 yılında “taramalı tünelleme mikroskopunun (TTM)” icat edilmesi olmuş, bilim insanlarına yapıları nane ölçekte manipüle etme ve yüzeyde bulunan atomların ve moleküllerin gözlenmesine, atomsal düzeyde tepkimelerin izlenmesine olanak tanıdı (Sharifzadeh, 2006).

20. Yüzyılın ilk ve ikinci çeyreğinde makine imalat sanayinde de önemli gelişmeler yaşandı. Bu gelişmelerden sonra yeni bir sanayi devrimi ortaya çıkmıştır. Klasik mekaniğin geçerli olduğu imalat sanayiinde kullanılan malzemelerin atomsal yapısı, elektronik, mekanik ve manyetik özellikleri kuantum mekanik sayesinde anlaşıldı. Bu bilgiler ışığında nanoteknoloji kullanılarak yeni malzemeler geliştirildi. Özellikle bilgisayarın ve bilişim teknolojilerinin yaygın kullanımı, mikro elektronik başta olmak üzere, foton teknolojilerinin geliştirilmesinde itici kuvvet rolü üstlenmiştir. Günümüzde bilgisayarlarda aygıt boyutları 50 nm altında inmiş, daha küçük boyutlarda elektronik aygıtların işleyişlerindeki klasik fizik kuralları geçerliliğini yitirerek, kuantum olayları önem kazanmıştır.

Yeni yüzyılda kritik bir teknoloji devrimi olarak görülen nanoteknoloji hala kuluçka dönemindedir. Bu kritik teknolojinin 2025 yılına kadar gelişmesini tamamlaması ve hayatın her alanına girmesi beklenmektedir (Bayındır, 2007).

2.1.2. Nanoyapıtaşları, nanoyapılı malzemeler ve kullanım alanları

Nanoteknolojiyi bu kadar ilginç kılan unsur, malzemelerin nanoboyutta makro dünyadan farklı davranmalarıdır. Bu yüzden, bilim adamları malzemenin nano boyuttaki hallerini araştırıp, alternatif kullanım alanları bulmaya çalışmaktadır.

Kendi kendini temizleyen boyalardan, kirlenmeyen kumaşlara, kanserli hücrelerin vücuda zarar vermeden öldürülmesinden, günlerce etkisini kaybetmeyen kremlere, tek şarbon mikrobunu bile algılayabilen sensörlerden, mikrop barındırmayan buzdolaplarına kadar hayatımıza girmeye başlayan nanoteknoloji yeni bir teknoloji devrimi olarak algılanmaktadır. Önümüzdeki yıllarda nanoteknolojinin birçok alan için vazgeçilmez olduğu daha iyi anlaşılmaya başlanacaktır.

Nano ölçekte ki malzemeler, daha az enerji gerektireceklerinden, nanoteknoloji üretim için en verimli boyutlarda çalışılabileceğinin işaretlerini vermektedir. Bununla birlikte, yeni kuşak birleşik teknolojiler, tüketiciler için daha yüksek kalite ve üreticiler için daha düşük maliyet sağlama potansiyeline sahip daha karlı gelişmeler sunabilecektir.

Günümüzde kullanılan üretim teknikleri, moleküler anlamda çok kaba tekniklerdir. Döküm, taşlama, Tornalama vs. atomların büyük kitleler halindeki hareketlerine dayanır. Yapı taşları olan atomlar tek tek alınıp istenildiği gibi, üstelik de ucuza mal olacak şekilde birleştirilebilir. Bu gelişme özellikle bilgisayar sektöründe önümüzdeki yıllarda kullanıldığında tümüyle daha temiz, daha dayanıklı, daha hafif ve daha hassas ürünlerin üretilmesi mümkün olacaktır.

Nanoteknoloji ile ilgili üretim tekniklerinde iki kavram mevcuttur; mikro montaj ve kendi kendine çoğalma. Mikro montaja olan ihtiyaç moleküler robot sanayisine olan ilgiyi arttırmaktadır. Bu nanomakineler aslında günlük hayatta kullanılan aletlerin ve sistemlerin çok küçük birer kopyaları olacaktır. Nanomakinelere en iyi örnek tüm canlıların hücrelerinde bulunan ve hemen hemen her çeşit proteini üretebilen ribozomlardır. Ribozomlar oldukça küçük organellerdir (sadece birkaç mikro metre küp boyutundadır) ve amino grup asitleri hassas çizgisel bir sırayla arka arkaya dizer ve proteinleri oluştururlar. Bu işlem için ribozomun belirli bir amino grup asidi seçebilme tekniği vardır. İşte ribozomların bu işleyiş prensibi, mühendislik alanında uygulanabildiğinde nanoteknoloji hayatımızın her yönüne hitap edecektir. Nanoteknoloji, benzeri görülmemiş özelliklerdeki yeni aygıtları üretmek için atomların ve moleküllerin bilinen özelliklerini kullanacaktır. Eğer bilim adamları bağımsız atomları ve molekülleri bir yapılanmada belli ölçülerde ve sürede bir araya getirebilirlerse, bu buluş “programlanabilir kendinden inşa ve türeyen makineler çağı’nın” başlangıcı olacaktır.

1980’lerde, moleküler imalata ait temel fikirler, K. Eric Drexler’in “Moleküler İmalata Yönelik Protein Tasarımı” adlı makalesinde ortaya konulmuştur. K. Eric Drexler daha sonraki bir çalışmasında da, kendi kendini kopyalayan bir “derleyicinin” yaratılmasıyla, aygıtları ve yapıları karmaşık atomik spesifikasyonlar şeklinde üretmenin olası yöntemlerini tarif etmiştir. Moleküllerin yerlerini belirleyerek kimyasal tepkimeleri güdümlenebilecek olan bu araç, moleküler imalat için genel amaçlı bir aygıt olacaktır. Bu evrensel “derleyici” görüşü her ne kadar tartışmalı olsa da, nano malzemelerin üretimi için aşağıdan yukarıya teknolojinin kullanımını ele alan bakış açısı, nanoteknoloji alanında önemli bir dal haline gelmiştir.

Nanoyapılı malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (optik soğurma ve flüoresans, ergime noktası, katalitik aktivite, manyetizma, elektriksel ve termal iletkenlik vs. gibi), bunlara tekabül eden kütsel malzemenin özelliklerinden tipik olarak önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir. Nanoyapılı malzemeler, nano yapıların boyutlandırılmasına göre, nanoparçacıklar (3 boyutta nano-ölçekte), nano teller/tüpler (2 boyutta nano-ölçekte) ve nano katmanlar (tek boyutta nano-ölçekte) ya da nanoporlu (nano gözenekli) olarak sınıflandırılabilirler (Luther, 2004).

Nanoparçacıklar

Nanoparçacıklar, çeşitli boyutları ve morfolojileri (amorf, kristalin, sferik, iğneli vs.)olabilen birkaç on veya yüz atomdan ya da molekülden oluşmaktadırlar. Bazı nanoparçacık türleri günümüzde ticari olarak kuru toz ya da sıvı dispersiyonlar olarak bulunabilmektedir. Değişken olmayan ve kararlı parçacık dispersiyonları oluşturmak için kimyasal katkı malzemelerinin (sürfaktanlar, seyrelticiler) kullanılması gerekli olabilir. Nanoparçacık tozları ve dispersiyonlar, kaplama malzemelerinin, kullanılan hammaddenin nano yapısını koruyabilen ya da koruyamayan bileşenlerin ve aygıtların üretilmesi için kullanılabilirler. Ticari olarak en fazla öneme sahip olan nanopartikülat malzemeler, silika (SiO_2), titan (TiO_2), alümina (Al_2O_3), demir oksit (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) gibi metal oksitlerdir. Ancak karbon siyahı ya da fullerenler gibi karbon nanoparçacıkların, kadmiyum tellür (CdTe) gibi bileşik yarı-iletken parçacıkların ya da galyum arsenit (GaAs) ve ayrıca metal nanoparçacıklarının (özellikle Ag, Au gibi değerli metaller) da gittikçe genişleyen uygulama alanları vardır.

Nanokatmanlar

Nano katmanlar, nanoteknoloji alanındaki en önemli konulardan birini oluşturlar. Yüzeylerin ve katmanların nano-ölçekteki mühendislikle, çok geniş ölçüde fonksiyonellikler ve yeni fiziksel etkiler (örneğin manyeto elektronik ya da optik) elde edilebilir. Yüzeylerin ve katmanların nano ölçekte tasarlanması, genellikle farklı malzeme sınıfları (örneğin silikon tabanları üzerindeki bileşik yarıiletkenler) arasındaki ara yüzeyleri optimize etmek ve istenilen özel nitelikleri elde etmek için gereklidir.

Nanopor malzemeler

Nanometre aralığında gözenek boyutları olan malzemeler, termal yalıtkanlık, kontrol edilebilir malzeme ayrıştırılması ve salınımı, kimya ve katalizörler için kalıp ya da dolgu olarak kullanılabilme gibi özel niteliklerinden dolayı, geniş çapta ticari uygulama alanı için önemlidirler (Luther, 2004).

Nanoteller, nanotüpler ve nanoçubuklar

Nano teller, nano tüpler ya da nano çubuklar, çeşitli malzeme sınıflarından (örneğin metaller, yarıiletkenler ya da karbondan) birkaç üretim tekniğiyle elde edilebilirler. En çok umut vadeden lineer nano yapılardan olan karbon nano tüpler, çeşitli modifikasyonlarla (örneğin tek- ya da çok-duvarlı, doldurulmuş ya da yüzeyleri modifiye edilmiş olarak) karşımıza çıkabilirler. Karbon nano tüplerin, nanoelektronik alanında (mantık, veri depolama ya da yazdırmada olduğu gibi yassı ekranlarda ve mikrodalga kuvvetlendiricilerde soğuk elektron kaynakları olarak) ve ayrıca özel nitelikleri olan malzemeler elde etmek için nanokompozitlerde dolgu olarak geniş kullanım olanakları sağlayacakları beklenmektedir. Aynı zamanda karbon nano tüpler, KBB yöntemleriyle tonlar-ölçeğinde üretilebilirler ve böylece, yakın gelecekte makul fiyatlarda kullanılmaya uygun hale gelebilirler.

Fullerenler, nanotüpler ve ilişkili yapılar

Fullerenler, grafit ve elmas ile beraber karbon molekülleri ailesine aittirler ve sferik, eliptik ya da silindirik karbon atomu konfigürasyonlarına sahiptirler. İlk fullerenler, 1985 yılında, Teksas Rice Üniversitesi'nden Richard Smalley ile Robert Curl ve İngiltere Sussex Üniversitesi'nden Harry Kroto tarafından keşfedilmiştir. Bu kişiler, bu buluşları için 1996

yılı Nobel Ödülü'nü paylaşmışlardır. Buluşları, 20 hekzagon ve 12 pentagon yardımıyla bağlanmış olan futbol topu görünüşüne benzer, 60 karbon atomundan (C60) oluşan 1nm çapında bir karbon molekülüydü. C60 sınıfı, Bukminster fuleren ya da kısaca bucky küreleri (Buckyball) olarak adlandırıldı ve bundan sonra keşfedilen herhangi bir kapalı karbon kafesi de fullerenler terimiyle isimlendirildi. Nanoteknolojinin ilk yapı taşlarından olan bucky topları, her üç boyutunda da nano ölçektedirler. Her ne kadar fullerenler doğa tarafından üretiliyor olsalar da, doğal fullerenler miktar olarak az bulunmaktadırlar. 1990 yılında, Arizona Üniversitesi'nden Donald Huffman ve Almanya'daki Max Planck Enstitüsü'nden Wolfgang Kratschmer, ilk kez lazer tekniğiyle araştırma miktarlarında C60 üretmeyi başardılar. Bundan sonra, bucky toplarını büyük miktarlarda üretmek için başka yöntemler de geliştirildi. Fullerenler, yağlama yüzeyleri için tasarlanmış, madde taşıyıcı araçlar ve elektronik devreler gibi birkaç uygulama alanı olan, olağanüstü güçlü moleküllerdir (Sharifzadeh, 2006).

Nanomalzemelerin var olabileceği ilk önce düşünce safhasındaydı, 1959 yılında Feynman'ın aşağıda daha çok yer var öngörüsü, bu çağın başlangıcı olurken, ortada henüz somut bir gelişme yoktu. Ancak bu düşüncelerden yola çıkılarak yapılan inceleme ve araştırmalarda gerçekten de böyle bir dünyanın olduğu, hatta daha önceleri yapılan gen çalışmalarının da bu ölçeklerle alakalı olduğu saptandı. En önemli gelişme olarak; 1984 yılında R.E. Smalley ve arkadaşlarının grafit kristalini lazerle eritip buharlaştırırken bu esnada tesadüfen, C60 fulerenini bulmaları ve ardından da karbon nanotüplerin deney yoluyla elde edilmesi bir çığır oldu.

2.2. Karbon Nanotüpler

Günümüzde teknoloji, insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılamak için sürekli gelişmektedir. Bu gelişmelerden biri de boyutların küçülmesiyle başlayan ve malzemelerin özelliklerini iyileştirmeye yönelik olan “nanoteknoloji”. “Mikro teknolojiden daha küçük teknoloji” olarak adlandırılan nanoteknoloji, atomik ölçekte gerçekleştirilen işleme teknolojisidir (Akdoğan ve Küçükıldırım, 2006).

Nanoteknoloji ile ilgili çalışmalar malzemelerin geliştirilmesi için de büyük önem taşımaktadır. Atomik seviyede görüntüleme, ölçme ve işleyebilme sayesinde istenilen

özellikler verilerek malzemelerin geliştirilmesi de sağlanabilir. Bu işlemler sayesinde boyutlar 1 ile 100 nm arasında değişen, gelişmiş özellikli malzemeler ortaya çıkartılabilir.

Nanoteknoloji en önemli konularından biri karbon malzemelerdir. Karbon malzemeler grafit, elmas, karbon fiber, fullerenler ve karbon nanotüpler olmak üzere birçok formda bulunabilirler. Karbonun bu kadar farklı yapı oluşturma nedeni, karbon atomunun çok farklı çeşitlerde değerlik bağı oluşturabilmesidir.

Karbon; elmas, grafit ve fuleren gibi kristalin, siyah karbon ve hidrokarbon gibi amorf formlarıyla teknolojik materyaller arasında önemli bir yere sahiptir. Karbon nanotüpler; nanometre boyutlarında oluşturulmuş oldukça küçük karbon lifleridirler ve birkaç mikron veya milimetre uzunluğunda ve çapları nanometre boyutunda olan içi boş yapılarıdır. Bir karbon nanotüp yapısı grafitte benzemektedir. Her ne kadar kimyasal bileşimleri grafitte benzese de, karbon nanotüpler çok izotropiktirler ve nanotüpleri diğer karbon yapılardan ayırt eden ve onlara eşsiz özelliklerini veren bu topolojidir (ağ yapısıdır). Bir karbon nanotüp grafitin silindirik olarak sarılmasıyla oluşmaktadır. İdeal durumda bir karbon nanotüp bir (tek katmanlı karbon nanotüp) veya birkaç tane (çok katmanlı karbon nanotüp) silindirik grafit tabakasından oluşur. Bu yapılardan tek katmanlı olanların boyutları 1 nm iken, çok katmanlı olanların ise boyutları 5-10 nm'dir ve çok katmanlı karbon nanotüplerin kullanımı tek katmanlılara oranla daha yaygındır. Nanotüplerin boyutları, genellikle 2-50 nm arasındadırlar ve en çok 1 mm'ye kadar değişmektedirler (Gogotsi, 2006).

Karbon nanotüpler genellikle küre şeklinde bir kafes yapısına sahiplerdir. Bu yapı karbon atomlarının beşgen ve altıgen yüzeyler oluşturmalarından kaynaklanmaktadır. 20 atomdan başlayarak 1000'lerle ifade edilecek atom sayısına sahip karbon nanotüpler, bu atom sayısına bağlı olarak farklı büyüklükler göstermektedirler.

Karbon nanotüpler önemli elektronik ve mekanik özelliklere sahip nano yapılardır. Nanotüp çapı büyüklüğü, bugüne kadar elde edilmiş en gelişmiş yarı iletken aletten daha küçüktür. Karbon nanotüplerin bu elverişli yapısı çok küçük boyutu ve karbon atomunun eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı yarı iletken fiziği üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilir.

Karbon nanotüpler; yüksek mukavemet, yüksek elektriksel iletkenlik, yaklaşık tek boyutlu yapı, yüksek ısı iletkenlik, düşük ağırlık, çok yüksek termal ve kimyasal dayanım gibi özellikleri bünyelerinde barındırırlar (Collins ve diğerleri, 1997).

Kiralite (chirality) olarak bilinen olası çok çeşitli sarmal geometri nedeniyle karbon nanotüplerin çok değişik çap ve kiralite elde etmesi mümkündür (Dresselhaus, 1995). Koltuk tipi, nanotüp, zikzak yapan nanotüp ve her iki tür nanotüpten farklı yapıya sahip kiralite tip nanotüp olmak üzere üç şekilde oluşum gösterirler. Ayrıca mukavemet artışı amacıyla birden fazla sarım üst üste yapılarak çok duvarlı nanotüp yapılar elde edilebilir. Karbon nanotüpün en önemli fiziksel özelliklerinden birisi de sadece geometrik yapısına bağlı olan elektronik özelliğidir. Nanotüplerin çeşitlerine yani atomların diziliş şekline göre elektriksel özellikleri de değişmektedir. Teoride metalik nanotüplerin elektrik gerilim yoğunlukları gümüş ya da bakır gibi metallere kıyasla 100 kat daha fazladır (Yu ve diğerleri, 2000).

Günümüz NASA, bakır kablolarla göre en az 10 kez daha iyi elektrik iletkenliği için, Rice Üniversitesi karbon nanotüplerden (KNT) oluşan bir enerji iletim kablosu yapmaktadır (NTVMSNBC, 2005). Bu iletim kablolarının üretimi için bir reaktöre nanotüp kaynağı yerleştirilir ve karbon monoksit kullanımıyla birlikte KNT'lerin oluşması veya büyümesi sağlanır. Uzayan bu tüplerin sarılarak kuantum kablo haline getirilmesi planlanmaktadır. NASA'nın KNT kablolar üretimindeki amacı, uzay mekiklerini ağır bakır kablolarla arındırıp, KNT kablolarla hafif bir yapı sağlanmaktadır.

Diğer kullanışlı özelliklerin keşfedilmesiyle; özellikle dayanıklılığı potansiyel kullanım alanlarını çoğaltmıştır. Çok hafif olması, yüksek elastiklik modülüne sahip olması ve bilinen en dayanıklı fiber olması ihtimalleri, karbon nanotüplerin (KNT) en önemli özelliklerindendir. Deneysel bazı çalışmalar sonucu çok cidarlı KNT'lerin 1-1,8 TPa arasında elastiklik modülüne ve TEM-esaslı çekme ve eğme testleriyle de 0,8-150 GPa arasında çekme dayanımına sahip olduğu anlaşılmaktadır (Yu ve diğerleri, 2000). Çok cidarlı KNT'lerin çekme dayanımlarının tek cidarlılardan daha düşük olduğu bilinmektedir. Bunun temel sebebi, her bir nanotüp katmanının KNT'lerin sürtünmesize yakın kinetik özelliklere sahip olmasından dolayı birbiri üzerinden kayarak sıyrılma (pull-out) olarak bilinen özelliğin görülmesidir. Yu ve arkadaşları tarafında yapılan bir başka çalışmada ise tek cidarlı KNT'lerin dış yüzeylerinde taşıdığı yükler vasıtasıyla oluşturulan gerilme-

gerinim eğrilerinden 13-52 GPa arasında kırılma dayanımına sahip olduğu belirlenmiştir (Yu ve diğerleri, 2000). Aynı yöntemle çok cidarlı KNT'ler için gerçekleştirilen çalışmada ise 11-63 GPa arasında çekme dayanımı ile 0,27-0,95 TPa mertebesinde elastiklik modülü tayin edilmiştir. Özellikle, yoğunluğu da dikkate alındığında çelikten çok daha yüksek spesifik dayanıma sahip olan KNT'ler bilinen en dayanımlı malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir.

İdeal bir nanotüp düzgün silindir yapmak için yuvarlatılmış hekzagonal karbon atom ağı olarak düşünülebilir. Nanometrik aralıkta silindir, mikronun onda biri uzunluğunda olabilir ve her uç fuleren molekülün yarısı ile kapanır. Tek katmanlı nanotüpler temel silindirik yapı gibi düşünülebilir ve bu da çok-katmanlı nanotüplerin yapı taşlarını oluşturur. Birçok teorik çalışma ile tek katmanlı nanotüplerin özellikleri tahmin edilmeye çalışılmaktadır.

Nanometrik boyutlardaki ilk karbon teli, 1970'lerde Fransa da Orleans Üniversitesinde doktora tez çalışmasının bir bölümü olarak, Morinobu Endo tarafından hazırlanmıştır.

Buhar-Geliştirme tekniğiyle karbon fiberlerin çapı 7 nm civarında geliştirilmiştir. Ancak önce bu tellerin nanotüp olduğunun farkına varılmamış ve sistemli bir şekilde çalışılmamıştır. 1991 yılında, Tsukuba Laboratuvarında Sumi Iijima, yüksek çözünürlüklü "Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)" kullanılarak karbon nanotüpleri gözlemleyince, nanotüpler konusundaki araştırmalara yoğun bir şekilde başlanmıştır.

Moskova Kimyasal Fizik Enstitüsündeki araştırmacılar, bağımsız olarak aynı anda karbon nanotüpleri ve nanotüp demetlerini keşfettiler, fakat genel olarak bunların çap uzunluğu oranları oldukça küçüktü. Sussex Üniversitesinden Harold Kroto (İngiltere) ve Rice Üniversitesinden Richard Smalley ve çalışma arkadaşlarının (Amerika) fulerenleri keşfiyle, araştırmacılar daha yoğun bir şekilde karbon malzemeleri araştırmaya başlamışlardır. Bunun yanında Iijima'nın ilk gözlemleri çok katmanlı nanotüplerdi. Tek katmanlı nanotüpleri gözlemlemesi, IBM araştırmadan (Kaliforniya) Donald Bethune ve meslektaşları tarafından ancak iki yıl sonra başarılabildi. 1996'da Smalley başkanlığında Rice Grubu sıraya konulmuş tek katmanlı karbon nanotüp demetlerini ilk kez sentezlediler. Demetler küçük bir aralıkta değişik çaplı birçok nanotüp içermektedir.

Birçok araştırma grubu tarafından, nanotüplerin özelliklerini belirlemek için deneysel ve teorik çalışmalar yoğun bir şekilde sürmektedir.

Karbon nanotüpler daha iyi bir hayat açısından beklentilerimizi yerine getirmemize yardımcı olabilir ve bu dünya oldukça umut verici görünmektedir.

2.2.1. Karbon nanotüp sentezleme yöntemleri

1996'DA Rice Üniversitesi'ndeki grubun daha verimli bir şekilde düzenli tek katmanlı nanotüp gruplarını üretmesi ile karbon nanotüpler üzerine büyük miktarda deneyler yapılmasının önü açıldı.

Büyüme ile ilgili mekanizmalar hala çok iyi anlaşılabilmiş değildir. Deneyler, çap dağılımının eni ve tepe noktasının, katalizörün kompozisyonuna, oluşum sıcaklığına ve diğer oluşum koşullarına bağlı olduğunu göstermiştir. Daha dar çap dağılımları ve daha kontrollü oluşum koşulları sağlayabilmek için halen büyük çabalar harcanmaktadır.

Uygulama açısından bakılacak olursak, önemli olan düşük maliyetli yüksek kazançlı nanotüp üretmek ve ticari ölçekte üretilebilecek sürekli bir sistemdir. Yüksek saflıkta üretim isteği, düşük sıcaklıklarda sentezleme ve üretim kapasitesinin artırılması üzerine yapılan çalışmalarla birçok değişik yöntem ortaya konulmuş ve üretimde uygulanan malzemelerin hallerinden esinlenerek katı halde karbondan ve gaz halde karbondan sentezleme şeklinde bir sınıflandırmaya gidilmiştir. Bu hallerin dışında kalan ve farklı isteklere cevap veren durumlar ise diğer sentezleme yöntemleri olarak belirtilmiştir.

Katı halde karbondan sentezlenenler

Katı halde karbondan sentezleme yöntemlerinde karbon kaynağı, katı halde bulunan grafit bir parça kullanılmaktadır. Grafit çubuğun geometrisi yöntemden yönteme değişmektedir. Bu yöntemlerde yüksek sıcaklıklar ve yüksek basınçlar söz konusu olmaktadır.

Lazer aşındırma yöntemi

Bir grafit parçanın hedef olarak kullanılması ve 500 Torr basınç altında yaklaşık 1200°C sıcaklıkta çalışan bir fırın içinde lazer ünitesiyle bombardımanı ile KNT sentezlenmesi

gerçekleştirilmektedir. Hedefi buharlaştırmak için kullanılan lazer darbeleriyle hedeften küçük miktarda geçiş metaliyle karbon karışımı meydana gelir. Akan Argon gazı nanotüpleri yüksek sıcaklıkta su ile soğuyan Cu toplayıcıya süpürüp götürür ve daha sonra fırının dışına alınır.

Lazer hedefi aşındırdıkça karbon nanotüpler oluşurlar ve soğuk bir bakır kolektör üzerine gaz akışı ile taşınırlar. Düzenli gönderilen lazer ışınları sayesinde, büyüme koşulları daha geniş bir hacim üzerinde daha uzun bir süre için oluşturulabilir. Bu daha düzenli bir buharlaşmayı ve büyüme koşullarının daha iyi kontrolünü sağlar. Çap aralığı, reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek kontrol edilebilir. Bu yöntemin dezavantajı pahalı lazerler gerektirmesidir (Bhushan, 2004).

Ark boşaltma yöntemi

Ark boşaltma yöntemi karbon nanotüp sentezlenmesinde kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Yöntemde, karbon atomunu buharlaştıran plazma haline dönüşmesi için yüksek sıcaklık üreten geleneksel araçlara ihtiyaç duyulur.

Nanotüp sentezi için, birçok değişik ark-buharlaştırma reaktörü kullanılmış, ancak görüntüleme bölümü olan paslanmaz çelik vakum odası en iyi çözüm olmuştur. Oda hem bir difüzyon pompalı vakum hattına, hem helyum kaynağına bağlı olması gerekmektedir. Genellikle durgun bir gaz basıncı yerine, basınçta sürekli helyum akışı tercih edilirdi.

Biri anot biri de katot olmak üzere hazırlanmış iki grafit çubuk arasında ark oluşacak şekilde bir mesafe oluşturularak uygulanan doğru akım sonucu nanotüp sentezlenmesi sağlanır (Bhushan, 2004). İlk defa 1992'de Ebbesen ve Ajayan ark plazma yöntemiyle gram ölçüsünde ÇDKNT üretmeyi ve saflaştırmayı başarmışlardır.

Ark boşaltma yönteminde de lazer yöntemindeki gibi saf grafit hedef ile yapılan bombardıman sonucu elde edilen nanotüpler çok duvarlı olurken; Co, Ni, Fe, Y gibi katalizör¹ içeren hedeflerden elde edilen nanotüpler, tek duvarlı yapıda olmaktadır (Doğan ve diğerleri, 2005).

¹ Katalizörler anot parçacığının merkezine yerleştirilirler.

Gaz halde karbondan sentezlenenler

Bu yöntemde kullanılan karbon kaynakları çeşitli konvansiyonel gazlar olmaktadır. Yüksek miktarlarda KNT üretmek için sıklıkla kullanılan ve günümüze özellikle üzerinde durulan kimyasal buhar çökeltme (KBÇ, CVD) yöntemleri bu grup içerisinde yer almaktadır.

Kimyasal buhar biriktirme

Genel olarak katalizörlü kimyasal buharlı çökeltme (KKBÇ) olarak bilinen, karbon gazlarının katalizör yardımıyla kırılarak karbon nanofilamentlerin üretilmesi yöntemi uzun süredir yaygın olarak ticari üretim amaçlı uygulanmaktadır. 1880’lerde akkor lamba filamentlerinin dayanıklı hale getirilmesi için, filamentlerin karbon ya da metallerle kaplanması ile başlayan uygulamalar 90’lı yıllara kadar karbon nanofilamentler, katalizörsüz kimyasal buhar çökeltme işlemlerinde kalınlaşma prensibiyle oluşturulan buharda büyütülen karbon fiberler adındaki daha büyük (mikro metrik) karbon fiberlerin üretiminde çekirdek altlığı olarak kullanılması ile devam etmiştir.

Tek duvarlı ya da çok duvarlı KNT’lerin KKBÇ yöntemleri ile üretilmesi, karbon içeren bir kaynağın küçük metalik parçalar ya da öbekler üzerinde ayrışması prensibine dayanmaktadır. Bu teknikte eğer bir katı altlık kullanımı söz konusuysa işleme heterojen işlem, eğer her şey bir gaz fazı içinde gerçekleştiriliyorsa işleme homojen işlem denmektedir. Malzeme genelde silikondur, cam ve alüminyum da kullanılabilir.

Kendiliğinden oryante olmuş nanotüplerin büyümesi için gözenekli silikon ideal bir malzemedir. Bu malzeme üzerinde nanotüplerin daha yüksek oranlarda (uzunluk/dakika) büyüdükleri kanıtlanmıştır. Düz silikon üzerinde değil de gözenekli yüzey üzerine nanotüpler daha iyi toplanırlar. Nanotüpler, malzeme yüzeyine dik olarak katalizör-yüzey etkileşiminden ve Van der Waals kuvvetlerinden dolayı birbirlerine daha paralel bir şekilde uzanırlar. Tüplerin büyüme doğrultusu gözeneklerin şablon etkilerinden dolayı gözenekler tarafından belirlenir. Malzemedeki gözenekler düzenli ve nanotüplerin düzenli bir şekilde büyümesi için yeterli küçüklükte olmak zorundadır (Doğan ve diğerleri, 2005).

Katalizörler metal nano partiküllerdir. Demir, kobalt ve nikel, silikon malzeme üzerine depolanır. Kimyasal buhar püskürtmesi prosesinde kullanılan malzemenin hazırlanışı ve

katalizör kullanımı özel ilgi gerektirir, çünkü nanotüp yapısını belirler. Bu tepkimeler için kullanılan metaller genelde Fe, Co ve Ni gibi geçiş metalleridir. Nanotüp çapı katalizör madde boyutuna bağlıdır. Katalizörün karbon nanotüp üretimindeki etkisinin anlaşılabilmesi için, katalizörün morfolojisinin de iyi anlaşılmış olması gerekmektedir. Bazı üretim yöntemlerinde bu katalizörler, karbon nanotüplerin orijinal şekillerini ve yapılarını değiştirebilecek asit işlemleri ile değiştirilirler. Ayrıca suda çözünebilen katalizör desteği ile de fuleren tüplerin büyümesi etkili bir şekilde sağlanabilmektedir (Bethune, 1993). Katalizör olarak Fe, Co, Ni gibi geçiş metalleri ayrı ayrı olarak kullanılabildiği gibi bu metallerin ikili karışımları da kullanılmaktadır. Bimetalik karışımların kullanılması durumunda KNT veriminin fazla olduğu ve bu durumda amorf karbon oluşumunun düştüğü incelenmiştir (Li ve diğerleri, 2008).

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde katalizör olarak kullanılan geçiş metalleri genellikle SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CaO , zeolit, silisyum gibi destek katılarının üzerine kaplanmaktadır.

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde katalizör görevini görmesi için en çok kullanılan geçiş metalleri Fe, Co ve Ni'dir. Bu üç metal arasında KNT sentezini katalizleme kuvveti sırasıyla $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ şeklinde belirlenmiştir (Öncel ve Yürüm, 2006). Ancak üç metal arasında kristalinitesi en yüksek olan metal ise Fe olarak belirlenmiştir (Öncel ve Yürüm, 2006). Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilen ürünün katalizör değişimi yardımıyla duvar sayısı, kalınlığı gibi özellikleri değiştirilebilmektedir.

Karbon nanotüpler için kimyasal buhar depolama (CVD) yöntemi, genel olarak karbon bileşiklerinin sıcak bir fırın içerisinde termal parçalanmasına dayanan bir yöntem olup ilk kez 1993 yılında Yacaman ve arkadaşları tarafından kullanılmış, 1998 yılında Z.F. Ren tarafından karbon nanotüp üretimi için geliştirilmiştir. Kimyasal buhar biriktirme yönteminde hidrokarbon gaz karışımı (C_xH_y), asetilen, metan veya etilen ve nitrojen karışımı reaksiyon odasına gönderilir. Gerekli olan katalizör ya katı halde ya da bir substrat yüzeyine kaplanarak sistem içine yerleştirilir ya da besleme gazları ile birlikte sisteme gaz fazında taşınabilir. Bu reaksiyon sırasında nanotüpler bir malzeme üzerinde oluşturulurlar. Hidrokarbonun $700\text{--}1200^\circ\text{C}$ 'de $300\text{--}700$ Torr basınçta parçalanmasıyla nanotüpler oluşurlar. Bu prosesin iki temel avantajı vardır: Nanotüpler daha düşük sıcaklıkta elde edilirler. Bu düşük kaliteye neden olmasına rağmen katalizörler malzeme üzerine depolanabilirler. Üretim sırasında katalizör, destek katı, reaktöre beslenen gazlar, gazların akış hızları, sentez

sıcaklığı ve basıncı gibi parametreler değiştirilerek, nanotüpün uzunluk, çap ve duvar sayısı belirlenebilir ve yeni yapıların oluşumuna izin verilebilir.

CVD yöntemi bahsedilen diğer temel yöntemler gibi kesikli bir yöntemdir. Katalizör üzerinde KNT oluşumunun tamamlanıp katalizörün deaktif olması ile tepkime sonlanır.

Ark ve lazer teknikleri ile karşılaştırıldıklarında daha düşük sıcaklıklarda uygulanan işlemlerdir, zira KNT'lerin oluşum 600°C ila 1000°C sıcaklıkları arasında gerçekleşmektedir. KKBC yöntemleri ile üretilen KNT'ler ark yöntemiyle üretilenlerden genellikle çok daha uzunlardır (ark yöntemindekiler birkaç mikrometre uzunluktayken, KKBC yöntemleriyle üretilen onlarca hatta yüzlerce mikrometre uzunluklarında olabilirler).

KKBC yöntemleriyle KNT'lerin daha düşük maliyetlerle seri üretimi mümkün olabilmektedir. Bu durum ticari büyüklükteki uygulamaları için kilit nokta olmaktadır.

Diğer yöntemlere göre daha ucuzdur. Bu yöntem yüzey üzerinde büyüme doğrultusunu kontrol edebilme kabiliyetine sahiptir.

2.3. Kompozit Malzemeler

Kompozit malzeme, kimyasal bileşenleri farklı birbiri içerisinde pratik olarak çözünmeyen iki veya daha fazla malzemenin kullanım yerindeki aranan özellikleri verebilecek daha uygun malzeme oluşumu için makro seviyede birleştirilmesi sonucu meydana gelen malzemelerdir. Makroskobik muayene ile yapı bileşenleri ayırt edilmesi mümkündür. Yapılarında birden fazla sayıda fazın¹ yer aldığı klasik alaşımlar ise makro ölçüde homojen olmalarına karşılık mikroskobik muayene ile mikro ölçüde heterojen olduğu görülür. Kompozit malzemelerde yapı bileşenlerinin makro boyutta oldukları kabul edildiğinden bu kavram karışıklığı, bazı kural dışı durumlar olmakla beraber ortadan kalkmaktadır (Yılmazoğlu, 2004).

Çeşitli mühendislik uygulamalarında metallerin yerine tercihen kullanılan kompozitler sadece hafiflik, mekanik dayanım gibi özellikler değil, insan dokuları ile uyum sağlayan ve sertlik derecesi ayarlanabilen yapay doku ve organlar gibi uygulamaların dışında istenildiği

¹ Bir malzemenin içyapı yönünden farklı olan kısımlarına faz denilir.

gibi işlenebilen özel sistemlerin yapımında da metal ve seramik malzemelerin yerlerine kullanılmaktadır.

Kompozit malzemelerin kullanılmasında ki bir diğer önemli noktada ekonomikliktir. Kimya endüstrisinde çeşitli reaktif veya çözeltilerin depolanmasında, taşınmasında çözeltilere karşı inert davranan, reaksiyon vermeyen malzemelerin seçilmesi gerekir. Bu iş için en uygun malzemeler paslanmaz çelikler ve plastiklerdir. Tamamen plastik bir malzeme mukavemetsiz, tamamen paslanmaz çelikten yapı ise çok pahalıdır. Paslanmaz çeliğe göre çok daha ucuz olan düşük karbonlu çeliğin kimyasal maddeyle temas yüzeyinin plastik malzeme ile kaplanması hem yüksek mukavemetli hem de ucuz bir çözüm olacaktır (Yılmazoğlu, 2004).

Malzemedeki yerine göre sağlamlık, esneklik, hafiflik, çevre şartlarına (nem, güneş ışınları, gibi) dayanıklılık, darbe dayanımı, sertlik gibi günlük yaşamda kullanılan terimlerle ifade edilen özellikler yanında daha bilimsel bir dille ısısal genleşme katsayıları, yorulma, çatlama ve kırılma, çekme, eğme dayanımları ve benzeri değerlerin uygunluğu aranır. Bütün istenen özellikleri tek bir metal, seramik veya polimer malzemedeki bulmak son derece ender rastlanan bir olaydır. 1950'lerden beri polimer kompozitler çok önemli bir boşluğu doldurmuştur. Bugün yaygın olarak uçak, roket, füze gövdeleri, yüksek kalitede spor malzemeleri, yapay kemik gibi maliyetin yüksekliğinin pek önemli olmadığı alanlarda kullanıldığı gibi lastik otomotiv sanayii, beyaz eşya, basınç dayanımlı boru ve deniz araç gövdeleri gibi geniş bir spektrumda işlev görmektedirler. Kompozit malzemelerde çekirdek olarak kullanılan bir fiber malzeme bulunmakta, bu malzemenin çevresinde hacimsel olarak çoğunluğu oluşturan bir matris malzeme bulunmaktadır. Bu iki malzeme grubundan, fiber malzeme kompozit malzemenin mukavemet ve yük taşıma özelliğini, matris malzeme ise plastik deformasyona geçişte oluşabilecek çatlak ilerlemelerini önleyici rol oynamakta ve kompozit malzemenin kopmasını geciktirmektedir. Matris olarak kullanılan malzemenin bir amacı da fiber malzemeleri yük altında bir arada tutabilmek ve yükü lifler arasında homojen olarak dağıtmaktır. Böylece fiber malzemelerde plastik deformasyon gerçekleştiğinde ortaya çıkacak çatlak ilerlemesi olayının önüne geçilmiş olur. Kompozit malzemedeki kullanılacak fiber çeşitleri karbon, cam elyafı ve aramid olmak üzere üç çeşittir. Karbon fiberler kompozit yapıdaki matris malzemesinin fiziksel olarak güçlendirilmesinde önemli rol oynamaktadırlar. Özellikle elektriksel, termal ve mekanik özellikler bakımından diğer dolgu maddelerine oranla daha çok incelenen ve son yirmi yıldır üzerinde birçok araştırma

sürdürülen karbon nanotüpler günümüzde en sık dolgu maddesi olarak kullanılan karbon fiber malzemedir (Qian ve diğerleri, 2002).

Karbon-karbon bağları doğadaki en güçlü bağlar arasında olduğundan, nanotüpler eksenleri boyunca yönlendirilmiş bu bağların mükemmel bir yapı düzeni oluşturması sonucu son derece yüksek güç-ağırlık oranına sahip malzeme üretilmesine yardımcı olur. Ayrıca oluşturdukları dolgu katmanın çok yönlü olması ve fiber sıralanmaların fiber ve matris hacim dağılımına oranına doğru yönlü olması gelişmiş kompozitlerin üretilmesi için de avantaj sağlamaktadır (Thostenson ve diğerleri, 2001).

Nanotüplerin çekme dayanımı yaklaşık 100-600 GPa ölçüldüğünden şuanda genel geçer olarak kullanılan karbon fiberlerin çekme dayanımı değerlerinden iki katı fazla olarak raporlanmıştır (Cooper ve diğerleri, 2002; Meyyappan ve Srivastava, 2000; Srivastava, 2001; Sennett ve diğerleri, 2003). Ayrıca $1,3 \text{ g/cm}^3$ olan yoğunlukları ise $1,8-1,9 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip karbon fiberlerden daha düşük olduğu belirtilmiştir (Hadijev ve diğerleri, 2001). Fiziksel dayanım artışı, aynı performansla sahip ticari karbon liflerin yerine karbon nanotüplerin kullanılmasında önemli ölçüde hacim/yoğunluk yönünden yüksek performansa sahip yapısal kompozitlerin havacılık ve uzay gibi uygulamalarda kullanılması için önem kazanmaktadır. Lourie ve diğerlerinin yaptıkları çalışmalarda karbon nanotüplerin basınç dayanımının bilinen herhangi bir lif örneğinin iki katı olduğu belirtilmiştir (Ko ve diğerleri, 2001; Li ve diğerleri, 2000). KNT şimdiye kadar yapılmış en sert yapılardan biri olarak, 750 GPa değerinde Young's modülüne sahip olan karbon lifleri ile karşılaştırıldığında bu değer 1 ile 5 TPa değerleri arasında değişmektedir (Cooper ve diğerleri, 2002; Bower ve diğerleri, 1999). En önemli özellikleri ise yüksek esneklik ve yüksek sertliğe sahip olan bu kuvvetlerin bir araya gelerek kombinasyon oluşturmasıdır, bu kombinasyon grafit lifler de bile mevcut değildir.

2.3.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

Kompozit malzemeler, içerdikleri doğal matris malzemelerin yapısına bağlı olarak sınıflandırılmaktadır. Üretim yöntemleri ise matris ve dolgu malzemesinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre belirlenmektedir.

Matris malzemesine göre sınıflandırma

Polimer matrisli kompozitler (PMC)

Matris malzemesi olarak polimerler kullanılmaktadır. Bağlayıcı olarak polimerler ve diğer kimyasal bağlayıcıların kullanımı mümkündür (Şahin, 2000). İsteğe göre termoplastikler veya termoset plastikten oluşan matris ve cam ve ya karbon elyafın uygun kompozisyonundan üretilmektedir. Kompozit malzemelerin %90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir.

Nano parçacıklar ile pekiştirilmiş polimer kompozitler endüstride çok geniş kullanma alanına sahiptir. Pekiştirici malzemelerin miktarı artıkça kompozitin mukavemeti yükselir. Polimer kompozitlerin en önemli özelliği yüksek özgül mukavemet modülüdür. Dolayısıyla bu özelliklerden dolayı diğer malzemelere üstün durumdadırlar.

Termoplastikler

"Termoplastikler" terimi "termos" (sıcak, ısı) ve "plastik" (şekil verilebilir, kalıplanabilir) kelimelerinden türetilmiştir. Termoplastikler miktarsal olarak plastiklerin en büyük bölümünü oluştururlar. (Yapar, 2002)

Termoplastikler, plastik kelimesini tam olarak karşılayan gruptur ve günlük hayatta kullanılan polimerler içerisinde en fazla pay termoplastiklerindir. Uzun zincirler halinde bulunan doğrusal ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine termoplastik denir. Termoplastikler ısıtıldığı zaman T_g üzerinden yumuşarlar ve şekillendirilebilirler, soğutulduğunda ise sertleşebilirler. Lineer polimerler grubuna dâhil olan termoplastikler tekrar tekrar kullanılabilir özelliğine sahiptir. Termoplastikler, birden fazla ısıtma ve soğutma işlemine tabii tutularak kalıplanabilir. Bunun için termoplastiği oluşturan moleküllere ait atomlar birbirleriyle bağlanarak zincirler meydana getirirler. Soğutulduğunda katılaştıran atom zincirleri yeniden ısıtıldığında birbiri üzerinden kayan zincir şeritleri meydana getirirler.

Termoplastikler lineer moleküllere sahiptirler. Lineer moleküllerde zinciri oluşturan ünitelerin arasında kovalent bağlar bulunmaktadır. Moleküller arasında ise fiziksel bir bağ bulunmamaktadır. Sadece molekülleri bir arada tutan zayıf elektrostatik çekme kuvvetleri

vardır. Bu moleküller arası kuvvet zincirlerinin birbirine göre hareketlerini engelleyen, ısıya karşı duyarlı bir kuvvettir. Dolayısıyla lineer molekül zincirlerinden oluşan bir termoplastik ısıtıldığında moleküller arasındaki kuvvet zayıflar, molekül zincirleri birbirlerine göre hareket bakımından sıvılara benzer şekilde serbest haline gelir ve malzemeye bir kalıpta kolayca şekil verilebilir. Malzeme soğutulduğunda, moleküller arası kuvvet büyür ve molekül zincirlerini verilen yeni şekilde dondurur. Ancak çok ısı verilirse molekül zincirleri kopar ve malzeme özelliklerinde bir yıpranma meydana gelir.

Termoplastiklerin kullanılma süreleri, malzemenin yorgunluğuna bağlıdır ve kendi ağırlıkları altında 54°C ile 120°C arasında, bazen de yapılarına bağlı olarak 260-270°C ye varan sıcaklıklarda bozulurlar. Bu nedenle termoplastiği işleme sırasında sıcaklık iyi kontrol edilmelidir (Aydın, 2004).

Toz, granül, çözelti şeklinde olabilirler. Katı maddelerin ısı ve basınç altında işlenmesi sonucu günlük yaşantımızda kullandığımız birçok ürün üretilir. Kolayca uygun çözücülerde çözünürler (Ersu, 2006).

Termoplastiklere; polietilen, polistiren, polipropilen örnek olarak verilebilir.

2.3.2. Polipropilen (PP)

Polipropilen Karl Ziegler ve Guilio Natta tarafından 1950 yıllarının ortalarında bulunmuştur. Polipropilen, bir gaz olan propilen monomerinin Ziegler-Natta katalizörleri ile polimerizasyonu sonrasında elde edilmektedir. Polipropilen ilk kez 1957’de “Motecatini” tarafından ticari kullanıma sunulmuştur. 1968’lere kadar kullanım alanlarının artması ve maliyetinin düşürülmesini sağlayan çalışmalar sürmüştür ve bu tarihten sonrada üretim ve kullanımı hızla artmıştır. 1980’li yıllarda metalosen katalizörlerinin geliştirilmesi ve 1991 yılında ticari bir katalizör olarak kullanılmaya başlanmasıyla üretimi daha da hızlanmıştır (Durmuş, 2001).

Polipropilen yarı şeffaf beyaz katı bir maddedir. 121°C'ye kadar sıcaklıklarda uzun süre kullanılabilir. Erime noktası 175°C’dir. Bu nedenle polipropilen malzemeler sterilize edilebilir. Soğuk organik çözücülerde çözünmez, sıcak çözücülerde yumuşar. Birçok

bükülmeden sonra dahi sertliğini korur. Antioksidan katılmadığı zaman ısı ve ışığın etkisi ile bozular. Kolay bir şekilde renklendirilmez.

İyi bir elektriksel dirence sahiptir. Düşük su absorpsiyonu ve geçirgenliği vardır. -9.4°C 'nin altında kırılmandır. Mantarlara ve bakterilere karşı dayanıklıdır. 60°C 'ye kadar kuvvetli asitlere ve bazlara dayanıklıdır. Klor, nitrik asit ve diğer kuvvetli oksitleyiciler tarafından etkilendir. Yakılabilir fakat yavaş yanar. Zehirsizdir. Gıda tüzüğüne uygundur. Uygun şekilde modifiye edildiğinde iyi bir ısı dayanımına sahiptir. Bugün dünyada 150 'den fazla polipropilen türü bulunmaktadır. Bu geniş tür dağılımının bulunması yaygın bir kullanım alanını da beraberinde getirir.

Polipropilenin yapısı ve özellikleri

Polipropilenin yapısında zincirdeki her bir karbona bağlı metil grubu (RCH-CH_2) bulunmaktadır. Propilende bulunan CH_3 grubu etilen molekülünden farklı olarak molekülün asimetric olmasını sağlar. Polipropilen yüksek saflıktaki propilen gazının basıncı altında, titan esaslı Ziegler–Natta katalizörleri ve trietil alüminyum bazlı katalizör kullanılarak polimerleştirilmesiyle üretilen polipropilen yarı kristal (stereoregüler) yapıda bir plastiktir. Son zamanlarda ürün özelliklerini daha da iyileştiren özel katalizörler de kullanılmaya başlanmıştır. Polipropilen üretiminde, çözelti fazı, gaz fazı ve bulamaç gibi temel polimerizasyon işlemlerinden yararlanılır. Yarı şeffaf, beyaz renkli ve oda sıcaklığında katı halde bulunan bir termoplastiktir. Ergime noktası 175°C civarındadır (Sivrihisar, 2008).

Polietilenler 80°C 'de, polipropilen 120°C 'de akmaya başlar. Polipropilenin su direncinin ise iyi olması neticesinde ürün buharla sterilize edilmeye uygundur. 120°C altındaki sıcaklıklarda uzun süre hizmet verir. Polipropilen oldukça iyi kimyasal dirence sahiptir. Konsantre sülfürik asit, nitrik asit, potasyum dikromat, kerosen ve karbon tetraklorür haricinde tüm kimyasallara karşı dirençlidir. Polipropilen kristalin bir malzeme olmasına rağmen polietilenlerle kıyaslandığında daha iyi berraklığa sahiptir. 1.0 mm' ye kadar parlak bir görünüme sahiptir. $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3-]_n$ formülü ile verilen ve $0,90 \text{ g/cm}^3$ yoğunluklu PP için erime noktası 176°C olarak belirlenmiştir. Polipropilenin, propilenin polimerizasyonu ile üretilen yarı sert, şeffaf, kolay şekillendirilen, pahalı olmayan bir polimerdir.

Polipropilenin özgül ağırlığı şu anda ticari olarak kullanılmakta olan tüm plastik malzemelere nazaran daha düşüktür. Aynı kalıba döküldüğünde polipropilen malzemeler daha hafiftir. MFI değeri artıkça çekme dayanımı artar. Bununla birlikte uzama ve darbe dayanımı azalır. Polipropilenin sıcaklıkla genişmesi ve soğudukça büzülmesi polietilenlere nazaran çok küçüktür. Bundan dolayı nadiren deforme olurlar veya çatlarlar.

Rijit bir termoplastik olan polipropilen yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Çekme dayanımı yaklaşık olarak 3500 N/cm^2 'dir. Mekanik özelliklerini yüksek sıcaklıklara kadar koruyabilmektedir. Darbe dayanımı yüksektir.

Elektriksel özellikleri çok iyi olan polimer, kimyasal maddelere karsıda direnç gösterir. Polipropilen bir termoplastik ürün olarak, birçok plastik işleme yöntemiyle şekillendirilebilir (Durmuş, 2001).

Polipropilen yaygın olarak kullanılan en hafif polimerdir. Polipropilenin özellikleri molekül ağırlığına bağlı olarak değişir. Molekül ağırlığı yüksek olan polipropilen yumuşaktır. Düşük molekül ağırlıklı olanı ise sert ve kırılgandır. Polipropilen yapı olarak “izotaktik”, “sindiotaktik” ve “ataktik” olmak üzere üç şekilde bulunmaktadır. İzotaktik polipropilen kristal yapıya sahip bir polimerdir.

Ataktik olan türü ise amorf yapıdadır, yani molekülleri gelişigüze'dir. Ayrıca moleküller arasında bir simetri yoktur. Her ikinci C-atomuna bağlı metil grupları zincirin her iki yanında kuralızsız sıralanmışlardır. Bu metil gruplarının konumları, polipropilenin özelliklerini belirler.

Sindiotaktik polipropilen, izotaktik polipropilen gibi kristal yapıya sahip bir polimerdir. Yapıdaki yan gruplar olan CH_3 molekülleri zincirin her iki tarafında birer atlamalı şekilde yer alırlar. İzotaktik propilenin sahip olduğu özelliklerin hemen hemen aynısına sahiptirler. Aralarındaki temel fark; sindiotaktik polipropilenin düşük sıcaklıktaki polimerizasyon ile izotaktik polipropilen ise genellikle yüksek sıcaklıktaki polimerizasyonu ile üretilmesidir (Sivrihisar, 2008).

Polipropilenin en yaygın çeşidi izotaktik yapıda olanıdır (IPP) (Corradini, 2004) ataktik polipropilenin ise plastik pazarındaki oranı hayli düşüktür. PP düşük yoğunluk, yüksek

dayanım ve 100°C'nin üzerinde seyreden ısı çarpıtma sıcaklığı özelliklerini kapsayan ve kalıplanmış plastiklerden film ve fiberlere uzanan geniş uygulama alanı ile dikkat çekici bir termoplastik malzeme olmaktadır. PP üretiminde Ziegler-Natta ve metalosen gibi yüksek stereo seçiciliğe sahip katalizörlerin kullanılması ile katalizör atıkları ve bazı stereo düzenliliği düşük, istenmeyen yan ürünlerin ve bileşenlerin oluşumu azalmış, üretim daha basit ve verimli hale gelmiştir.

Temel zincir yapısında bulunan alternatif karbon atomlarına bağlı metil grupları polimer malzemelerin özelliklerini birçok yoldan değiştirebilirler. Taktisitesi izotaktik olan polipropilen metil gruplarının sterik engellemesi sonucunda zikzak düzlemsel formda kristalleşme gerçekleştiremez, helisin bir dönüşü için gerekli olan üç molekül yapısına sahip olduğundan kristalleşme helezon şeklinde olmaktadır. Meydana gelen yapının sağ veya sol sarmallı olması kristal yapıda herhangi bir değişikliğe neden olmaz. İzotaktik molekül zincirlerinde ise değişen uzunlukta blok ya da tamamlanmış molekül yapısı gözlemlenebilir, polipropilenin stereo blok polimerleri ise aynı zamanda monomer bir blok yapının sol sarmal yönünde başarılı bir sağ el burgusu gösterdiği belirtilmiştir. Bu tür sarmal yönünde oluşturulan değişiklikler polimerlerin sıklıkla kristalleşme ve dökme özelliklerinde önemli ölçüde değişimlere sebep olmaktadır.

Son zamanlarda ticari alanda ise bu özelliklerin ortaya çıktığı belirtilen birçok çeşit polipropilen malzemesi satılmaya başlanmıştır, fakat yapılan araştırmalar sonucunda bu özelliklerin hangi tür sarmal yapı veya molekül ağırlığına sahip polipropilen de etkin olduğu belirtilememektedir. Bu nedenle bazı polimer üreticileri ürünlerinde belirli tavlama işlemleri gerçekleştirerek “izotaktik indeks” tanımı yapmışlardır. Bu tanıma göre tavlama işlemi sonrasında elde edilen polimerlerin İzotaktisite değeri çok yüksektir. İzotaktik indeksi ise n-heptan içinde çözünmeyen polimerin yüzdesi olarak adlandırılmıştır ve n-heptan içerisinde çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı ataktik yapı miktarı ile ataktik ve izotaktik blok kopolimerlerin varlığı izotaktik indeksi etkileyen faktörler olarak belirtilmiştir.

Elastomerik özellikler gösteren polipropilen, zincirler üzerinde izotaktik ve ataktik blokların peş peşe yer aldığı termoplastik elastomerdir. Bunlarda çapraz bağlar yoktur, izotaktik bloklar kendi içlerinde kristalin bir yapı oluştururlar ve yumuşak ataktik bloklar aracılığıyla birbirleriyle bağlantı kurarlar.

Ataktik polipropilen normal halde kauçuğumsu yapıdadır, ancak kuvvetli değildir. Sert izotaktik bloklar kauçuğumsu yapıları yakalayarak malzemenin daha kuvvetli olmasını, daha yüksek yumuşama noktasına sahip olmasını sağlar. Böylece sertlik, gerilme mukavemeti modülü ve sertlik miktarı artar. Tüm diğer yapısal özellikler ise aynı kalmaktadır.

Polipropilenin dökme özelliklerine molekül ağırlığının etkisi çok iyi bilinen diğer polimerlere göre genellikle terstir. Molekül ağırlığının artışı erime viskozitesi ve darbe direncinde bir artışa yol açacağından, akma mukavemeti, sertlik ve yumuşama noktasında düşüşlere neden olmaktadır. Bu etkinin nedeni olarak, yüksek molekül ağırlıklı polimerin düşük molekül ağırlıklı polimere oranla kristalleşme derecesinin daha farklı olması sonucu etkilenecek, zor olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda, molekül ağırlığında bir artış kırılma noktasında bir azalmaya sebep olmaktadır. Molekül ağırlığının polimerin karmaşık yapılarına olan etkileri hakkında sınırlı bilgi olması sebebi ile uygun molekül ağırlıklarında polimerlerde istenilen özelliklere sahip malzeme sentezlenmesi oluşturulan yapının boyutuna ve türüne bağlı olarak gerçekleştirilebilir.

Polipropilenin avantajları

Polipropilen, yüksek-hacimli eşya plastiği olarak çok popülerdir. Polipropilen, mekanik strese maruz bırakılmadığı durumlarda düşük yoğunlukta daha yüksek sertlik ve sıcaklıklara karşı direnci sergiler. Üstelik polipropilen, iyi yorgunluk direnci, iyi kimyasal direnç, iyi çevresel stresle çatlama direnci, iyi deterjan direnci, iyi sertlik ve temas saydamlığı sağlamasının yanı sıra enjeksiyonla biçimlendirme ve ekstrüzyon gibi farklı yöntemlerle üretilebilirliği konusunda kolaylık sağlar. Rengi opak ve beyaz olmasına rağmen birçok renge boyanabilir (Yayla, 2007).

PP nem tutmaz, kimyasal direnci iyidir. Bazların, asitlerin ve tuzların sulu çözeltilerinden etkilenecek, alkollere ve deterjan çözeltilerine karşı dayanıklıdır. Deniz suyundan etkileneceği için denizcilikte kullanılmaya uygundur. Aromatik ve halojen grup içeren hidrokarbonlarda, yüksek sıcaklıkta yağlarda şişer. Görünür bölge ışınlarına dayanıklı olmakla birlikte, UV ışınları PP den yapılan malzemelerin yüzeylerini bozar. Polimerlerin oksidasyonu sıcaklıkla yükselir, oksidasyonu önlemek amacıyla içlerine katılan karbon siyahı polimerlerin ısıya dayanmalarını hızlandırır.

Polipropilen sülfürik asit, nitrik asit, potasyum bikromat, krosen ve karbontetraklorür hariç tüm kimyasallara karşı dayanıklıdır. Asit, alkali ve tuz çözeltilerine dirençli olmakla beraber nitrat asidi, peroksitler, sulu aktif klor polimeri etkiler. Kolay bir şekilde renklendirilemez. Düşük su absorpsiyonu ve su geçirgenliği vardır. Bugün dünyada 150'den fazla üretilmiş polipropilen türü bulunmaktadır. Bu kadar fazla türde üretilen polipropilenin bulunması beraberinde polipropilenin kullanım alanlarını da geliştirmiştir. (Yaşar, 2001).

Elektriksel özellikleri çok iyi olan polimer, kimyasal maddelere karşı da direnç gösterir. Suya, sıradan çözücülere dirençlidir. Halojen grup içeren çözücülerde biraz şişse de hafif ısıtılarak bu çözücüler uzaklaştırıldığında yine eski halini alır.

Hava ve ışığa karşı direnci vasat derecededir. Ancak bazı dolgu maddeleriyle bu direnç daha da arttırılır. %2 oranında polimere katılan karbon siyahı ile UV ışına direnci 20 yıl korunabilir. Polipropilen bir termoplastik ürün olarak birçok biçimlendirme süreçlerine uygun düşer. Levha, film, profil ve tel haline getirilebilir. Enjeksiyonla parça yapımına da çok elverişlidir. İyi işlendiğinde parlak bir yüzey elde edilir. Kolayca kaynak edilebilir, talaşlı işlenir. Yüzey hazırlığı yapılarak uygun yapıştırıcılarla yapıştırılabilir, baskı ve markalama yapılabilir (Yaşar, 2001).

Polipropilenin kullanım alanları

Üretilen polipropilenin yaklaşık yarısından fazlası enjeksiyon kalıplama yöntemi ile şekillendirilen parçalar olarak kullanılmaktadır. Sıcak su boruları, boru bağlantı elemanları, otomobil parçaları, radyo televizyon kasaları, paketleme kutuları gibi birçok alanda kullanımı mevcuttur (Durmuş, 2001).

Polipropilenin en yaygın olarak kullanıldığı alanların başında esnek ambalajlar gelmektedir. Çift yönlü gerdirilmiş polipropilen filmlerin kullanım alanlarını üç alanda toplamak mümkündür. Bunlar; gıda başta olmak üzere, tütün ve tekstildir. Gıda ambalajlama sektöründe özellikle cips ve bisküvi ambalajı olarak kullanılan esnek polipropilen ambalajların kullanımı polipropilen filmlerin özelliklerinin geliştirilmesi ile artmıştır. Günümüzde polipropilen gıda ambalaj malzemesi olarak Şekerlemeler, kurutulmuş meyveler, kuruyemişler, unlu mamuller, kahve, kakaolu ürünler ve benzerlerinin ambalajlanmasında başarı ile kullanılmaktadır (Sivrihisar, 2008).

Polipropilen birçok makine ve beyaz eşya parçaları ile otomotiv sanayinde kopolimer olarak akümülatör gövdesi yapımında kullanılır. Sağlık hizmetleri için enjektörlerle birçok hastane araç gereçleri polipropilenden elde edilir. Elektrik alanında kablo, ayakkabı sanayinde topuk, ince ve kalın lif, halat, boru, levha ve köpük malzeme yapımında polipropilenden yararlanılır. Makine halılarında arka yüzeyde dokuyu sağlamlaştırmak için de amorf polipropilen kullanılır (Yaşar, 2001).

Polipropilen, günümüzde, pazar payı en yüksek olan ikinci plastik konumundadır, çok yönlü bir polimerdir; plastik, fiber ve elastomerik amaçlarla kullanılabilir. Plastik olarak, 160°C'nin altında erimeydiğinden bulaşık makinesinde yıkanabilir yiyecek kapları üretimine uygundur. Fiber amaçlı kullanımda en yaygın alan iç ve dış mekânlarda halı kaplamalardır; örneğin yüzme havuzları kenarlarında ve mini golf sahalarındaki yapay halılar, vs. gibi ürünler sayılabilir.

Endüstride kullanılan polipropilenin büyük kısmı izotaktik yapılıdır. Bazı uygulamalarda ataktik polistiren de kullanılmaktadır. Sindiotaktik polipropilen daha yumuşaktır, fakat daha berrak bir görünümü vardır. İzotaktik polipropilen yerine kullanılamasa da film, tıbbi gereçler, yapıştırıcılar ve ekstrüzyon ürünleri yapımında kullanılan diğer polimerlerle rekabet edebilecek özellikler içerir.

2.3.3.Nanokompozitler

Nanokompozit fikri ilk defa 1950 yılında ortaya atılmış, 1985 yılında da Toyota araştırma grubunun poliamid-kil karışımları çalışmalarıyla ilerlemeler kaydetmiştir. Grubun o zamanki hedefi, metalden daha hafif ve ısıya dayanıklı otomobil aksamı malzemesi bulmaktı. Günümüzde ise nanokompozitler polimer sanayinin her kesiminden ilgi görmektedir. Tatbikat alanları da otomotivden paketlemeye, elektronik aksama, ev aletlerine ve alev dayanıklı her çeşit ürüne uzanmaktadır.

Nanoteknolojinin özü, moleküler boyutta çalışarak, moleküler yapısı yenilenmiş büyük yapılar elde etmektir. Malzemelerin nanometrik boyuttaki özellikleri, aynı malzemenin makro boyuttaki özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Nano kompozitler, bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir. Bir taneciğin nano olarak isimlendirilmesi için en az bir boyutunun nanometre düzeyinde olması

gerekir. Nano kompozitlerin malzemeye getirdiği üstünlükler; modülü arttırması, güçlendirmesi, ısı direncini arttırması, malzemeye gaz sızmasını engellemesi, yanıcılığını azaltması olarak sıralanabilir.

Nanokompozitlerin tarihsel gelişimi ve önemi

Polimerlerin büyük ticari öneminden dolayı parçacık, fiber ve tabakalı inorganik katkı ile kuvvetlendirilen polimer kompozitlerinin araştırılmasına büyük önem verilmektedir. Özel olarak tabakalı inorganik dolgular içerisinde talk ve mika geleneksel olarak en çok ilgiyi çekmiştir. Buna rağmen polimer/kil ve polimer tabakalı silikat nanokompozit malzeme konularında meydana gelen son gelişmeler neredeyse tüm polimerler içerisinde bunların disperse edilme çabasını ortaya çıkarmıştır. Bu çalışmalarda genellikle inorganik dolgunun polimer içerisinde tamamen dağılması ile polimerin en yüksek performansına erişmesi beklenmektedir.

Uzun zamandır polimerlerin uygun şekilde modifiye edilmiş mineral ve sentetik killer ile karıştırılabildiği bilinmesine rağmen polimer/kil nano kompozitleri üzerine çalışmalar son zamanlarda büyük ivme kazanmıştır. Bu malzemenin gelişiminde iki öncü çalışma çok büyük önem taşımaktadır. Toyota Ar-Ge'sinin yayımladığı naylon-6/montmorillonit malzemesi ile ilgili raporudur. Burada çok az bir inorganik katkı ile malzemenin termal ve mekanik özellikleri belirgin bir şekilde iyileştirilmiştir. İkincisi, Giannelis'in (1996) organik çözücü kullanmadan inorganik maddeyi, polimerin eriyiğine karıştırma yöntemidir. Ticari gelişim vaat eden bu çalışmalar diğer malzemeler üzerinde tabakalı inorganik dolguların dağılmasına yönelik sayısız yeni çalışmanın ilki olmuştur (İşçi, 2007).

Nanokompozit yapısından kaynaklanan bu iyileştirmeler, genellikle çok geniş bir yelpazede polimer için uygun görölmektedir. Ayrıca, bu yeni nano ölçekli malzemelerle elde edilen bazı özellikler, örneğin; alev geciktiricilik özelliği ve bariyer özelliklerinde etkin bir iyileştirme geleneksel dolgular ile elde edilememektedir.

Nanokompozitlerin üstün özellikleri

- Metaller ve dolgu kompozitlerden daha parlaktır.
- Daha düşük maliyetle elde edilirler.

- Taşımada büyük yakıt ve enerji kazanımı sağlarlar.
- Yüksek gerilme modülü ve boyut stabilitesi gibi mekanik özellikler gösterirler.
- Nanokompozit yapıda su ve hidrokarbonlar, gaz geçirgenliği azalır.
- Termal stabiliteyi artırır ve ısı bozulma sıcaklığını yükseltir.
- Yanma dayanımı daha fazladır.
- Kimyasal etkenlere dayanıklılığı yüksektir.
- Elektrik iletkenlik daha fazladır.
- Konvansiyonel dolgulu polimerlerle kıyaslandığında optik geçirgenlik özellikleri daha iyidir (Bağcı, 2006).

Nanokompozitlerin önemli avantajlarından biri de nanoboyutlu inorganik katkı maddelerinin ısı kararlılığını arttırmasıdır. Birçok uygulamada, polimerik malzemenin farklı sıcaklıklarda ve uzun zamanlı kullanımda önemli oranda boyutunu değiştirmemesi, yani ısı kararlı olması arzu edilmektedir (Yılmazbayhan, 2006).

Polimerlerin ısı iletkenliklerinin arttırılması amacıyla uygulanan farklı yöntemler vardır. Bunlardan birisi, üretim esnasında polimerlere ısı iletkenliği yüksek olan tanecik veya lifler katılmasıdır. Bu tanecik katkıları sayesinde polimerin ısı iletkenliği artmaktadır. Fakat bazı durumlarda polimerin mekanik özelliklerinde zayıflamalar meydana gelmektedir. Gofny ve arkadaşları tarafından üretilen polimerik nanokompozit malzemelerin ısı iletim katsayılarının matris içindeki tanecik içeriğiyle değişimi gözlenmiştir. Bu çalışmada, epoksi reçine matris altı farklı tipte nano malzemeler ile takviye edilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen her bir polimerik nanokompozit malzemenin ısı iletim katsayısının, matris içerisindeki taneciklerin hacimsel oranındaki artışa bağlı olarak önemli ölçüde arttığı görülmektedir.

İletken polimer kavramı; kendi örgüsü içindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektrik iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. Bu bir elektronik iletkenliktir. Ancak iletkenliğin metaller seviyesinde olmaması, hem konjugasyonun yüksek düzeyde iletkenliğe yeterli olmadığını hem de polimerlerin yarıiletken sınıfına dâhil olduğunu göstermektedir (Oğuz, 2005).

İletken polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için, başlıca kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle; kopolimer, kompozit veya blendler hazırlanarak iletken polimerler geliştirilmektedir (Yurdagül, 2007). Bir başka ifadeyle, üretim esnasında yapılan çeşitli

işlemlerle, polimerik nanokompozitler, elektriksel özellikleri iyi malzemeler olarak üretilebilmektedir. İletken polimerlerin kullanım alanlarından birisi de, güneş ışığından elektrik enerjisi üreten yarı iletken devre elemanları olan fotovoltaiik hücrelerdir (Oğuz, 2005). Ayrıca, iletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistör, kapasitör, sensör) yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve elektroeolojik çalışmalardır (Yurdağül,2007). Gojny ve arkadaşları tarafından üretilen polimerik nanokompozit malzemelerin elektrik iletkenliğinin, matris içindeki tanecik içeriğindeki artış ile yükseltilebileceğini göstermişlerdir.

Polimerik nanokompozitler

Polimer nanokompozitler hem akademik hem de ticari alanlarda yeni bir nanokompozit ürünü olarak birçok avantajlı özelliğinden dolayı ilgi çekmektedir. İçerisinde bulunan nanopartiküllerin küçük boyutlarda olması birim hacimdeki yüzey alanlarının artmasına sebep olmaktadır. Böylece nanopartikül içeren kompozit malzemeler sertlik ve optik özelliklerini kaybetmeden tokluk ve mekanik dayanım konusunda gelişme göstermektedirler. Aynı zamanda, daha yüksek termal ve oksidatif kararlılık, daha iyi bir bariyer, mekanik özellikleri hem de kendi kendini söndüren davranış gibi eşsiz özelliklere sahiptir. Farklı bir takım nano dolgu maddeleri birbirleri ile karşılaştırıldığında, karbon nanotüplerin mükemmel mekanik ve elektrik özellikleri sahip olmaları nedeniyle ile polimer kompozit malzemeler için en ümit verici nano dolgu malzemesi olduğu ortaya çıkmaktadır (Ishikawa, 2001; Krache ve Damaschke, 2000).

Polimerik nanokompozitler genelde % 1–3 oranında nanopartikül içermektedir ve tek bileşen ve tek faz gibi davranan materyallerdir. PNC'ler saydamlık, düşük yoğunluk, yanıcılığı azaltma, düşük geçirgenlik, mekanik özelliklerinin gelişimi gibi özellikler içerir. Son yirmi yıldır yapılan çalışmalar özellikle KNT/Polimer nanokompozit geliştirilmesi ve incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır (Cai, 2000; Fiege, 1999; Gomes, 1999; Hersam, 1998; Ruiz, 1998). Karbon nanotüplerin dolgu malzemesi olarak polimer nano kompozitlerde kullanımı mekanik, elektriksel, termal ve optik özelliklerine birçok avantaj sağladığı bu çalışmalarda belirtilmiştir.

Polimerik nanokompozitlerin sınıflandırılmasında çeşitli yöntemler bulunmaktadır ve polimer matrise dağıtılan partiküllerin nanometrik düzeyde boyut sayısına göre şu şekilde sınıflandırılır:

Tek boyut: Bu boyuttaki nanopatiküller bir ya da birkaç nanometre kalınlığı ile yüzlerce ya da binlerce nanometre uzunluk ve genişliğe sahip kâğıt şeklinde maddelerdir ve bu yüzden polimer katmanlı kristal nanokompozitler olarak adlandırılırlar.

İki boyut: Bu nanopartiküllere lifler, nanotüpler ya da kil kristalleri, vb. örnek olarak verilebilir. Polimerik nanokompozitler bir-duvarlı ya da iki-duvarlı karbon nanotüpler içerirler ve bu konuda geniş çalışmalar yapılmaktadır.

Üç boyut: Genelde izo-boyutsal küresel partiküller olarak geçerler. Sol-gel ve polimerizasyon yöntemleriyle direkt olarak yüzeylerinden elde edilirler (Üner, 2007).

Polimerik nanokompozit malzemeler geleneksel mikro ve makro kompozitlere oranla nispeten yüksek özellikler gösterirler. Bu özellikler, yüksek elastiklik modülü, yüksek mukavemet, ısı kararlılık, düşük gaz geçirgenliği ve biyo bozunur polimerlerin kullanılması ile artan biyo bozunurluk özellikleridir. Bunların yanında, bu malzemelerin çok iyi elektriksel özellikleri de sağlanabilmektedir. Bu üstün özellikleri nedeni ile polimerik nanokompozitler hem ticari alanda hem de akademik olarak oldukça önemlidir. Günümüzde, polimer nanokompozitler üzerine yapılan çalışmalar daha üstün özelliklere sahip yeni malzemeler hazırlamak ve daha kısa sürede, yüksek verimle nanokompozitler elde etmek üzere iki temele ayrılabilir.

Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları

Polimer matrisli nanokompozit malzeme üretmek amacıyla çeşitli üretim yöntemleri üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir. Bunlar, eriyik harmanlama, yerinde polimerizasyon ve diğer tekniklerdir. Bu yöntemlerden her biri, amaçlanan kompozit özelliklerine ve üretim verimliliğine uygun olarak tercih edilir. Birçok araştırmacı tarafından genellikle eriyik harmanlama, ekstrüzyon ve basınçlı kalıplama yöntemlerinin birleşimi genel olarak tercih edilmektedir. İstenen özellikte polimer matrisli nanokompozit örnek elde edebilmenin ön

koşulu taneciklerin matris içerisinde düzenli dağılmış olmalarıdır. Polimer matris nano boyuttaki çeşitli malzemeler ile takviye edilebilmektedir (Yılmazbayhan, 2006).

Polimerik kompozitler daha çok elektronik elemanlar, otomotiv sanayi, uçak sanayi alanlarında kullanılmaktadır. Örneğin, elektronik elemanlarda kullanılan polimerlerin yüksek ısı iletkenliğe sahip olmaları istenmektedir, bu yüzden ısı iletken olan polimerler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Çok düşük dolgu maddesi içerikli malzemelerde geleneksel talk dolgulu kompozitlere göre 10 kat daha hafif ve 10 kat daha mukavemetli durumdadır. Bu önemli özellik bu malzemeleri otomotiv için çok uygun kılmaktadır (Şen, 2010).

Sağlık sektöründe de yoğun bir şekilde polimerik nanokompozit geliştirme ve kullanımı üzerine araştırmalar yapılmaktadır. N-İzopropil akril amit proteinler, DNA, RNA gibi biyo moleküllerin ayrılması ve saflaştırılması, çeşitli enzimlerin immobilizasyonu amacıyla da kullanılmaktadır. Ülkemizde nanoteknoloji en çok bu tür akıllı polimer olarak adlandırılabilen polimerleri geliştirme, akıllı moleküllerle tepkime türünü kontrol altında tutma şeklinde gelişmektedir. Bazı araştırmacılar da nano tanecik şeklinde polimerleri hazırlayarak gen tedavisinde kullanılabilmesini hedeflemektedirler.

Polimerik nanokompozitlerin termal özellikleri

Birçok uygulamada, polimerik malzemenin farklı sıcaklıklarda ve uzun zamanlı kullanımda önemli oranda boyutunu değiştirmemesi, yani ısı kararlı olması arzu edilmektedir. Dolayısıyla, nanokompozitlerin önemli avantajlarından biri de nanoboyutlu inorganik katkı maddelerinin ısı kararlılığını artırmasıdır. Polimerlerin ısı iletkenliklerinin arttırılması amacıyla uygulanan değişik yöntemler vardır.

Bunlardan birisi, şekillenme esnasında polimerlere ısı iletkenliği yüksek olan tanecik veya lifler katılmasıdır. Bu tanecik katkıları sayesinde polimerin ısı iletkenliği artmakta, zincirler üzerinde ısı akış tamamlandığı süre içerisinde bozulmanın azaldığı böylece termal kararlılık sağlandığı belirtilmiş; fakat bazı durumlarda polimerin mekanik özelliklerinde zayıflamalar meydana gelmektedir (Şen, 2010).

Termal stabilite yüksek sıcaklık uygulamaları için kullanılacak polimer zincirlerinin hareket ve kristalleşmesine müdahale ve birleşik sağlayacak nanotüpler mevcudiyetinde etkilenebilir. Wei ve arkadaşları, bir polimer matrisine eklenen KNT'lerin Tg sıcaklığı üzerinde kompozit yapının termal genleşme ve difüzyon katsayılarını arttırmak için klasik moleküler dinamik yöntem kullanmıştır. Bu çalışmada gösterilen özellik gelişmeleri, kaplama ve boya uygulamalarında etkili olmaktadır, Tg sıcaklığı üzerinde kompozit akışkanlığı geliştirilen bu özellikler sayesinde daha pürüzsüz ve akışkan hareketlilik gösterdiğinden nozülde çıkış kolaylaşmaktadır.

Polimerik nanokompozitlerin elektriksel özellikleri

İletken polimer kavramı; kendi örgüsü içindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektrik iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. Bu bir elektronik iletkenliktir. Ancak iletkenliğin metaller seviyesinde olmaması, hem konjugasyonun yüksek düzeyde iletkenliğe yeterli olmadığını hem de polimerlerin yarı-iletken sınıfına dâhil olduğunu göstermektedir (Şen, 2007).

İletken polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için, başlıca kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle; kopolimer, kompozit veya blendler hazırlanarak iletken polimerler geliştirilmektedir. Bir başka ifadeyle, üretim esnasında yapılan çeşitli işlemlerle, polimerik nanokompozitler, elektriksel özellikleri iyi malzemeler olarak üretilebilmektedir (Tavman ve diğerleri, 2008).

Polimerik nanokompozitlerin mekanik özellikleri

Nanokompozit malzemelerin mekanik gücü iki değişkene bağlıdır. Birincisi, matris ve nanotüpler arasındaki yük transferinin yüksek derecede olmasıdır. Fazlar arasındaki ara yüz etkileşimi zayıf olduğunda, nanotüpler nanoyapılı kusurlar gibi davranırlar ve böylece KNT özelliklerinin faydaları kaybolur. İkinci olarak, nanotüpler iyi bir şekilde dağıtılmalıdır. Yapıda kötü dağılım gözlenmekte ise, nanotüplerin gücü önemli ölçüde azaltılmış olduğu, kompozit yapıdan ziyade nanotüpün kendisinin başarısızlığı ile başarısız olunur (Harmon ve diğerleri, 2001; Bubert ve diğerleri, 2003).

Polimer kompozitlerin en önemli özellikleri yüksek özgül mukavemet ve özgül elastisite modülüdür. Dolayısıyla bu özelliklerinden dolayı diğer malzemelere oranla üstün durumdadırlar (Tavman, 2006). Örneğin yüksek mukavemetli çeliklerde özgül mukavemetin 110 Nm/g olmasına karşın cam lifi/polyesterlerde 620 Nm/g'dır. Diğer taraftan karbon lifi/epoksi de 700 Nm/g ve kevlar/epoksi de 886 Nm/g'dır. Diğer taraftan karbon liflerinin özgül elastisite modülü alüminyum oranla 5 kat kadardır. Bu üstünlüklerinden dolayı polimer kompozitler uçak ve uzay endüstrisinde alüminyum alaşımlarına tercih edilir. Matris olarak kullanılan polimerler ucuz ve kolaylıkla çalışabilir malzemelerdir. Diğer taraftan düşük elastik modüle ve düşük kullanım sıcaklığına sahiptirler (Bedir, 2006).

Mekanik testler üç nokta eğilme kullanılarak yapıldığında, modifiye edilmiş KNT'lerin epoksi kompozit gücünü arttırdığı belirtilmiştir. Polistiren örneklerine katılan %1 wt. ÇDKNT katkı maddesi, kopma gerilimini normal değerden %25 daha fazla sağladığı gözlenmiştir.

Çok küçük oranlarda bile eklenmesine karşın, nanotüplerin darbe mukavemeti önemli ölçüde arttırdığı belirtilmiştir. Cooper ve arkadaşları, bu konu hakkında yaptıkları çalışmalarda ara yüzey yapışmamasından kaynaklı dayanıklılık ve darbe gücünün arttığını belirtmişler, hacim elemanı sonlu 3D nano yapılar kullanıldığında ise kompozitlerin önemli yük taşıma kapasitelerine sahip olduğunu göstermişlerdir.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucunda dik hizalanmış bir yüzeyde oluşan çatlağın nanotüp köprüleme yüzeyleri ile karşılaştıklarında yavaşlatmanın mümkün olduğunu göstermiştir. Böylece, bu malzemeler küçük pim benzeri ve tek katmanlı matris mukavemeti arttırmak için bağlantı geçiş noktaları gibi kompozit yapıların düzlem dışı ve/veya tabakalar arası özelliklerini geliştirmek için de kullanılabilir.

Polimerik nanokompozitlerin üretim yöntemleri

Termoset ve/veya termoplastik olmak üzere polimer/KNT (nanopartikül) kompozit üretmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu teknikler yapısal olarak birbirlerinden farklılık gösterebilir bile, KNT dağılımı, liflerin çökmesi, KNT ve matris arasındaki uyum ve ara yüzey oluşumu gibi doğrudan kompozit yapısının özelliklerini etkileyen sorunları

incelemektedirler (Lozano, 2000; Thostenson ve Chou, 2002; Andrews ve diğerleri, 1999). Nanokompozit uygulamalarda karbon nanotüplerin etkin kullanımı matris malzeme içerisinde güçlü, bireysel ve homojen dağılma yeteneğine de bağlı olduğunu göstermektedir. (Andrews ve diğerleri, 2002). Ayrıca matris ve KNT arasında oluşacak iyi bir bağ yapısı kompozit malzemedeki yük transferinin iskelet içerisinde homojen olarak dağıtılmasına neden olacağından yüksek mukavemet özelliği sağlayacaktır (Kearns ve Shambaugh, 2002; Lau ve Hut, 2002; Thostenson, Ren ve Chou, 2001; Grady ve diğerleri, 2002). Eriyikte harmanlama, çözeltide harmanlama ve in-situ polimerizasyonu ana süreçleri dâhilinde, katman-katman düzeneği kullanılarak kompozit malzeme oluşturma gibi yeni tekniklerde uygulanabilmektedir.

Rijitlikleri ve yüksek izotropik olmayan özelliklerine rağmen, çoğu mevcut KNT izotropik ve kırılgan birkaç tür içermektedir. Makroskobik ölçekte işleme için öncelikle malzemeleri ön işlemlere tabii tutarak hazırlamak gerekmektedir (Vigolo ve diğerleri, 2001). Bu nedenle aşağıda açıklanan adımlar önem kazanmaktadır;

Nanotüp olmayan malzemelerin saflaştırması: Çoğu üretim süreçlerinde olduğu gibi geçiş metal katalizörleri içeren amorf karbon, fullerenler ve nano kristal grafitler gibi parçacıklar KNT üretimi sonucunda oluşmaktadır (Rao, Andrews ve Derbyshire, 1998). En sık kullanılan yöntemlerde ortaya çıkan amorf karbon yapıları ve katalizör kalıntıları ortadan kaldırmak için hava ve oksijen eşliğinde tavlama ve asit tedavisi yapılabilmektedir (Ebbesen, 1997; Moon ve diğerleri, 2001). Santrifüjle ayırma, büyüklüğe göre ayırım yapılan kromatografik yöntemler ve mikro süzme gibi mekanik testler de tatbik edilebilmektedir (Bandow ve diğerleri, 1997; Duesberg ve diğerleri, 1999; Yudasaka, 2000). Bu tekniklerin yanında daha hızlı ve daha yüksek verimlere sahip tekniklerin geliştirilmesi KNT saflaştırma işleminin ticari boyutta üretim aşamasına geçildiğinde birçok avantaj sağlayacaktır.

Nanotüp dağılımını sağlamak için deaglomerasyon: Deaglomerasyon için kullanılan en yaygın yöntem ultrasonik dispersiyondur (Sennett ve diğerleri, 2003), fakat bu işlem aynı zamanda KNT'lerin kusurlarını da ortaya çıkaracağından pek tercih edilmemektedir (Kearns ve Shambaugh, 2002). Elektrostatik plazma işlemi de, KNT'lerin diğer KNT ve kirlilik gibi yabancı maddelerden uzaklaştırılması için uygulanmaktadır. Elektrik alan manipülasyonları ve polimer sarınımı yöntemlerinin kullanımı, KNT'lerin kendi içlerinde güçlü Van der Waals bağları sayesinde dolanmalarını engellemek için önerilmiştir (McCarthy, 2002).

Bilyalı değirmen gibi mekanik yöntemler ise, KNT'ler içerisinde bulunan VGCF topraklarının kırılması için kullanılmıştır (Kim ve diğerleri, 2002).

Fiziksel teknik olarak kullanılan yöntemlerden biri olan eriyik harmanlama oransal dispersiyon sağladığı, fakat karbon nanotüpler için lokal homojen dağılımda başarılı bir teknik olmadığı belirtilmiştir.

Matris/Nanopartikül etkileşimi iyileştirilmesi için kimyasal modifikasyon: KNT'lerin yüzeylerinde yapılan kimyasal değişiklikler nihai ürün içeriğinin son derece özgün olmasını sağlamaktadır. Ajayan ve Schadler kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi kullanarak KNT yüzeylerinin pürüzlülük değerlerini arttırarak malzemelere olan tutunmalarının artırılmasında önemli rol oynamışlardır. Bu yöntem dışında ayrıca nanotüp içeren nanokompozitlere gama radyasyon yüzey kimyasının geliştirilmesi açısından TDKNT/PMMA örneklerine uygulanmıştır (Harmon ve diğerleri, 2001). Bubert ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda ise VGCF yüzey morfolojisi plazma uygulaması ile değiştirilerek yüzeyde polar grupların oluşturulması sağlanmış.

Karbon nanotüplerin yüzey kimyası ile kovalent fonksiyonlaştırılması önemli faktörler olarak günümüzde birçok işlem ve uygulamada kullanılmaktadır. Kovalent yöntem bu aşamada, nanotüp yüzeyinde bulunan delokalize olmuş σ bağ ve π elektronların fonksiyonlaştırma işlemi uygulanarak kovalent bağ kırımına gidilmesi ile dış kabuktaki grupları da dâhil ederek kullanılır.

Fonksiyonel grup oluşturulması, organik çözücülerde çözünmeyi arttırdığı gibi, oksidasyon işlemine tabii tutulacak karbon nanotüplerin dış duvarlarına olan kimyasal etkiyi arttırmaktadır. Karbon nanotüplerde bulunan dallanmış yapıların bu aşamada kırılması ile her bir tüpün çözücü içerisinde tutulma anında ki yüzey alanı artışı sağlanmaktadır. Bazı araştırmalarda, ÇDKNT'lere, katalizör aktif maddeler ve kararlı sıvı çözücüler eşliğinde gerçekleştirilen oksidatif/asit işlemlerinin oksijen içeren yüzey alanlar oluşturduğu ve böylelikle viskoelastik özellikleri yüksek, yüksek konsantrasyon yapıların oluştuğunu belirtmektedir.

Eriyikte harmanlama

Nanopartikül ile polimerin doğrudan karıştırılarak ısıtılması veya nanopartiküllerin polimer eriyiğe katılması esasına dayanan eriyikte harmanlama yöntemi kompozit ve nanokompozit hazırlamada en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemin diğer iki yönteme göre bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlardan birincisi; çözücüye ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu durum hem ekonomik açıdan hem de çevre açısından daha temiz bir yöntem olmasını sağlamaktadır. Ayrıca bu yöntem sayesinde nanopartiküller eriyik içerisinde matris ile birleştirildiğinden herhangi bir kırım ya da bozulmaya uğramazlar (Cooper ve diğerleri, 2002). Diğer bir avantajı ise çözeltide harmanlama yönteminde çözücü yardımı ile çözilemeyen polimerler için çözüm sunmasıdır. Erime işlemi özellikle termoplastik polimerler için en genel geçer alternatif olarak sunulmaktadır. Yarı kristal yapılarda yeterli yumuşama sağlanması için erime sıcaklığının üzerinde bir değere ulaşmak gerekirken, amorf yapılarda camsı geçiş sıcaklığının üzerine geçilmesi yeterli olacaktır.

Genel olarak işlem, polimer taneciklerinin eritilerek likit bir yapı oluşturması ile başlamaktadır, daha sonra nanotüp gibi herhangi bir katkı maddesinin, öğütücü ve/veya kesici karıştırma ile eriyik içerisine karıştırılması gerekmektedir (Kumar ve diğerleri, 2002). Daha sonra örnekler sıkıştırma ile kalıplama, enjeksiyon ile kalıplama ya da kalıptan çekme gibi yöntemler kullanılarak imal edilebilir. Ekstruder ve enjeksiyon gibi polimer şekillendirme için kullanılan bu yöntemler ticari proseslerde gerçekleştirilebilmektedir. Çift vidalı ekstruderler polimer ve nanopartikül harmanlamada kullanılan en yaygın prosestir. Vida tasarımı ve ekstruder de kalma süresi nanopartikülün dağılımını etkileyen parametrelerdir (Kuriger ve diğerleri, 2002). Genellikle, ekstruder de kalma süresinin artması ve geri karışımın sağlanması ile dağılım iyileşmektedir. Ancak sürekli bir sistem olan ekstruderlerde kalma süresinin azaltılması durumunda nanopartiküllerin dağılımının istenilen düzeyde sağlanamaması sorunu mevcuttur. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve nanopartikül derişiminin yüksek olduğu nanokompozitler için dağılım iyi olmadığından uygun bir yöntem değildir. Bu yöntemin diğer bir dezavantajı ise proses içerisinde uzun süreli üretimlerde polimerler için uygun sıcaklık değerleri aşıldığında kompozit malzemelerde bozulmalara sebep olmasıdır. Optimal sıcaklık değerleri sağlanmadığı sürece bu dezavantaj yanında organik yüzey modifikasyonlarının nanopartikül yüzeylerinde ki oluşumlarının olumsuz etkilendiği belirtilmiştir (Kearns ve Shambaugh, 2002).

Ferguson, Schwartz ve Bryant yaptığı çalışmalar sonucunda nanopartikül olarak kullanılan ÇDKNT'lerin matris içerisinde bulunduğu, organik ve/veya inorganik bileşenler ile güçlü bağ yapısı oluşturduğu ve böylece polimer matrislerde oluşan mekanik dayanıma katkı sağladığı belirtilmiştir. Ayrıca ÇDKNT'lerin geometrisi, çeşitleri ve boyutları göz önüne alındığında proses devam ederken hatta sonrasında bile bozulmalar ve/veya kırınımalar gözlenmediğinden elektriksel özelliklerinde bir değişim olmadığı incelenmiştir.

Ark boşaltım tekniği ile üretilen ÇDKNT ve polimerin eriyikte karıştırma yöntemi ile yapılan daha önceki çalışmalarda, Jin ve arkadaşları 200 0C sıcaklık değerinde laboratuvar karıştırma düzeneği kullanılarak daha sonra eriyik, kompozit plaka vermesi için (210 0C ve 8-9 Mpa altında) hidrolik pres ile baskı yapılarak kalıplanmıştır. Bu çalışmanın TEM görüntüleri incelendiğinde dispersiyonun daha yüksek ÇDKNT konsantrasyonlarında iyi olduğu görülmektedir.

2002 yılında Andrew ve arkadaşları yüksek darbe dayanımı olan polistiren, polipropilen ve akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) gibi ticari polimerlerden kompozit oluşturmak için CVD yöntemi ile elde edilen ÇDKNT eriyik ile karıştırmışlardır. Polimerlerden masterbatch oluşturmak için nanotüpler yüksek yükleme ve kesme hızı olan mikserlerde karıştırmışlardır. Bu masterbatch daha sonra düşük kütle oranlı örnekler elde edilmesi için saf polimerler ile karıştırılmıştır. Filmler ise basınç kalıplama yöntemi ile oluşturulmuştur. Çalışmalar sonucunda toplam karıştırma enerjisinin artırılması ile nanotüp dispersiyonun arttığı belirlenmiştir. Bu süreç masterbatch kalma süresinin artırılması ve karıştırma hızının yükseltilmesi ile sağlanabilmektedir. En iyi dağılım gösteren örnekler incelendiğinde, nanotüp uzunluklarının başlangıç değerlerinin dörtte bir değerine düştüğü gözlenmiştir. Karıştırma enerjisi arttıkça nanotüp ortalama uzunluğu azalmaktadır (Liu ve diğerleri, 2004).

Eriyikte harmanlama tekniğinin hızı, sadeliği ve standart ticari teknikler ile uyumluluğu günümüzde daha çok tercih edilme sebebidir.

2.4. Polimerik Nanokompozitlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

2.4.1. Kimyasal yapı karakterizasyon yöntemi

Kimyanın, malzeme biliminin birçok çalışma alanında katı malzemelerin kimyasal niteliği hakkında bilgi sağlamak için yapı karakterizasyonu kullanılmaktadır. KNT'ler nano boyutta malzemeler oldukları için karakterizasyonları oldukça zor malzemelerdir. Karakterizasyon için kullanılabilen analiz teknikleri de oldukça sınırlıdır. Özellikle nanokompozit yapılara katıldıklarında yapı içerisindeki varlıklarını belirleyebilmek için özel karakterizasyon teknikleri kullanılması gerekmektedir. FT-IR ve Raman spektroskopisi kimyasal yapı karakterizasyonunda kullanılan en önemli tekniklerdir.

Fourier transform spektroskopisi (FT-IR)

Fransız matematikçi Sean Fourier (1786-1830) geliştirdiği ve Fourier transformasyon (dönüşüm) olarak adlandırılan bir matematiksel işleme göre, bir dalga hareketi basit sinüs veya kosinüslü ifadelerin toplamı ile tanımlanabilir.

Polimer kompozit yapılar ve polimerik malzemelerin önemli mekanik, termal özelliklerinin yanında yapılarında oluşturulacak küçük değişim olanakları ile bu özelliklerin geliştirilmesi ve ticari açıdan kullanılabilmesi bu malzemelerin kullanımlarının avantajlı olmasına olanak sağlamaktadır. Polimer ve/veya kompozitlerinin arasında oluşan hidrojen ve dipol bağların moleküler arası etkileşimleri özellikle homojen yapılarda etkileşimlere sebep olduğu bilinmekle beraber bu etkileşimler IR spektra da gözlenebilmektedir. Birçok araştırmada, polimer moleküllerin titreşim ve dönme hareketinin diğer küçük atomlardan çok farklı olduğu ve bu aşamada önemli bir faktör oluşturduğu belirtilmektedir. Bir polimer zincirinde binlerce atom bulunmaktadır, spektrum ise gözlenen bu binlerce küçük atomun titreşim ve dönme hareketinden çok tekrarlanan radikal grupların oluşturduğu etkileşimlerdir. Birçok yapılmış araştırmada karbonil grup yapısına sahip polimerlerin ikincil uygun polimer ile oluşturduğu karışım varlığında; titreşim bantlarının spektrumda daha düşük dalga boyunda gözlemlendiğinin ve genişleme gösterdiğini incelemiştir. Bu etkileşimlerin spektrumda gözlenebilmesi için ise; Fourier self-deconvolution (FSD) türev yöntemi, faktör analizi ve en küçük kareler eğrisi yöntemi gibi data analiz yöntemleri kullanılarak polimerik kompozit

sistemlerin etki mekanizması, hidrojen, N-H ve serbest karbon bağ yapılarının incelenmektedir (Leonard ve diğerleri, 1985).

Titreşim spektrumu, polimer taktisitesi, yapılandırma, konformasyon ve zincir yapılarına duyarlı olduğu için, morfoloji karakterize etmek için kullanışlı bir yöntem olarak kullanılmaktadır. En temel düzeyde, simetri ve polimer zincir titreşimleri zincir taktisite, yapılandırma ve konformasyon tarafından belirlenmektedir. Yerel yapılandırma ve konformasyon etkilerinin yanı sıra, titreşimler, aynı zamanda tekrarlı birimlerin normal sekansları boyunca faz aşamasında da ortaya çıkmaktadır. Bu “düzenlilik bantları” sayısı, aktivite ve polarizasyon özellikleri grup teorisi kullanılarak belirli bir zincir yapısı için hesaplanabilir ve bu yaklaşım, olası polimer yapıları ayırt etmek için kullanılabilir. Kristalleşme sırasında ortaya çıkan moleküler düzenlilik de titreşim spektrumunda değişikliklere sebep olmaktadır, ancak zincir yapısındaki değişiklikler genellikle daha çok küçük ölçülerde olmaktadır.

Raman spektroskopisi

Işığın elastik olmayan saçılması olgusuna dayanan Raman spektroskopisi, moleküllerin titreşim hareketlerini belirlemek için kullanılan temel yöntemlerden biridir (Smith ve diğerleri, 2005]. Işık saydam bir ortamdan geçerken, bir kısmı tüm açılarda saçılır. Ortamdaki parçacıkların boyutu, ışığın dalga boyundan çok küçük ise, saçılan ışık gözle ayırt edilemez. Bu durum Rayleigh saçılması olarak adlandırılır. Işığın bu tip saçılmasına elastik saçılma olayı denmektedir. Elastik saçılmada, ışığın saçıldığı yön değişirken, dalga boyu (enerjisi) değişmez.

1928 yılında Chandrasekhara Venkata Raman, moleküllerden saçılan ışığın çok küçük bir kısmının dalga boyunda farklılaşmalar oluşturduğunu gözlemlemiş ve bu değişimin moleküllerin kimyasal yapısı ile ilgili olduğunu belirtmiştir (Smith ve diğerleri, 2005).

Rayleigh (elastik) saçılmadan farklı olarak, saçılma sırasında çekirdek hareketi bir molekülde söz konusu ise, elektron bulutu hareketinden farklı olarak molekülden gönderilen

fotona veya fotondan moleküle bir enerji aktarımı¹ gerçekleşecektir. Bu sebeple saçılan fotonların frekansları değişerek saçılma elastik değildir. Bu olguya Raman saçılması denilmektedir (Smith ve diğerleri, 2005).

Raman saçılmasının 1928 yılında keşfedilmesine rağmen, Raman cihazının gelişmesi ve yaygınlaşması uzun zaman almıştır. Raman FT-IR'nin tamamlayıcısı olup FT-IR'de gözlenmeyen zayıf titreşimler burada gözlenir. Ayrıca kullanılan malzeme açısından sınırlama olmayışı, UV, görünür ve yakın IR ışınların kullanılabilmesi, optik olarak ölçüm kolaylığının olması, sulu ortamda rahatlıkla çalışılabilmesi, dipol moment değişimine gerek duyulmaksızın yani simetrik gerilmelerin Raman aktif olması gibi FT-IR'ye göre bir takım avantajları vardır (Guimarães ve diğerleri, 2006).

Raman spektroskopisi, prensip olarak sulu çözeltilerin, tek kristallerin ve polimerlerin incelenmesinde kullanılır ayrıca KNT karakterizasyonunda da sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde KNT'lerin spesifik Raman piklerinden yararlanılarak örnekte KNT varlığı kesin olarak belirlenebilmektedir (Das ve Agrawal, 2011). Raman spektrumundaki modlar özellikle 1582 cm^{-1} gözlenmektedir. Bu alan G bandı olarak da adlandırılır. KNT spektrumun yorumlanmasında ÇDKNT/TDKNT'lere ait metalik veya yarıiletken özellikleri G bandı incelenerek anlaşılabilir. G bandı G^+ ve G^- pikleri olmak üzere ikiye ayrılır. Metalik ve yarıiletken KNT ayrımının yapılabilmesi için G bandının bulunan bu piklerin iyi incelenmesi gerekmektedir. G^- pik yapısı geniş bir yapıya sahiptir bunun nedeni ise, metalik karaktere sahip yapılarda bulunan serbest elektronlardır. G^+ piki KNT'nin ekseni boyunca meydana gelen gerilmelerden, G^- piki ise KNT'nin çevresi doğrultusunda meydana gelen gerilmelerden ortaya çıkmaktadır bu nedenle G^- bandının KNT çapına bağlı olduğu belirtilmektedir (Jorio ve diğerleri, 2003).

Kusur kaynaklı mod olan D bandı, amorf yapılı veya grafit yapılı maddelerden dolayı açığa çıkmaktadır. KNT'lerde bulunan kusurlar, kristal yapı kusurları, safsızlıklar ya da KNT'nin sonlu bir uzunluğa sahip olmasından dolayı olabilmektedir. D bandı, spektrumda $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ aralığında yer almaktadır. D bandının şiddetinin, G bandı şiddetinden büyük olduğu durumlarda genellikle rezonans koşullarının kötü olduğu söylenmektedir. Ayrıca bu

¹ Elastik olmayan bu saçılmada foton moleküle enerji veriyorsa Stokes saçılması; foton molekülden enerji alıyorsa Anti-Stokes saçılması söz konusudur.

durumlarda 1450 cm^{-1} değerinde görülmesi çok normaldir. Ayrıca bu şiddet farklılığı örneğin safsızlığı hakkında bize bilgi vermektedir (Jorio ve diğerleri, 2003).

Aynı kiral açıya sahip, farklı çap değerlerine sahi KNT'lerde, KNT  apı azaldıkça, D bandı frekansı azalmakta, ancak D bandı kayması artmaktadır. Bunun sebebi KNT çapının küçülmesiyle, iletim ve valans bantlarının daha çok ayrılmasıdır.

KNT'lerin yapısal özelliklerinin çok büyük bir kısmı (KNT  apı, KNT'nin kiralite açısı, KNT yönelimleri (orientation), KNT'lerin metalik ya da yarıiletken özellikleri vb.) Raman spektrumlarından elde edilebilmektedir.

2.4.2. Yüzey karakterizasyon yöntemi

Yüzey analizi kavramı genellikle, katı maddelerin yüzey tabakalarının kimyasal ve fiziksel özelliklerinin tanımlanması amacıyla kullanılır. Yüzey analizine yönelik birçok spektroskopik yöntem geliştirilmiştir. Mikroskopik yöntemler yüzeylerin görüntülenmesi amacıyla sık kullanılan yöntemlerdir. Optik mikroskoplar, büyütme miktarlarının düşük ve ayırıcılıklarının sınırlı olması nedeniyle bu amaç için tercih edilmemektedirler. Işık mikroskopları olarak da bilinen optik mikroskopların bu konudaki yetersizlikleri, bilim insanlarını çok daha yüksek ayırıcılığa ve büyütme miktarına sahip mikroskopik yöntemler ve cihazlar geliştirmeye yönelmiştir. Bu yöntemler, geçirimli elektron mikroskopi (TEM) ve taramalı elektron mikroskopi (SEM) olmak üzere iki sınıfta toplanabilir. Atomik kuvvet mikroskopi (AFM) en sık kullanılan taramalı prob mikroskopi yöntemleridir. Tüm bu geli mi  mikroskopik yüzey analiz yöntemlerinde görüntü, örnek yüzeyinin bir elektron demetiyle veya uygun bir prob ile taranmasıyla elde edilir.

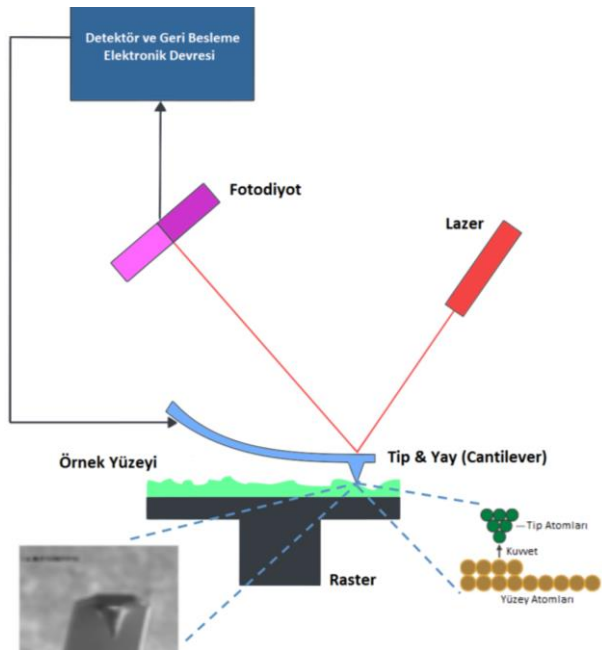
Atomik kuvvet mikroskopi (AFM)

Atomik Kuvvet mikroskobu, Binning, Quate ve Gerber keşfi ile yüzey karakterizasyonunda kullanılan en önemli teknik olmuştur (Binning ve diğerleri, 1986).

Atomik kuvvet mikroskopi (AFM), katı veya sıvı yüzeylerinin   seviyesinden $100\text{ }\mu\text{m}$ seviyesine kadar topografik görüntülenmesinde kullanılan bir taramalı prob mikroskopi yöntemidir. AFM, iletken olmayan yüzeyler için de kullanılabilen bir yöntemdir. AFM'de görüntüler, uç ve örnek arasındaki atomik kuvvetler algılanarak türetilir. Yöntem ile katı

örnek yüzeylerine ilişkin atomik boyutta çözünürlüğe sahip görüntüler elde edilebilir (Usanmaz, 2005).

Yöntemde örnek yüzeyi, ucu iğneli kaldırma yay (cantilever) ile sürekli olarak raster düzeninde taranır. İğne uç ile yüzey arasındaki nN (nanoNewton) boyutundaki etkileşim kuvvetleri, kaldırma yayın aşağı ve yukarı hareketiyle sabit tutulur ve yayın hareketi hassas optik sistemlerle algılanarak görüntüye dönüştürülür. Yay üretiminde en sık kullanılan malzemeler silisyum, silisyum oksit ve silisyum nitrittir (Wu ve diğerleri, 2012). Kaldırma yayın hareketi, parlak yay yüzeyine gönderilen ve buradan yansıyan lazer ışınının pozisyon algılayıcı fotodiyotlar üzerine düşürülmesi ile algılanır. Piezoelektrik tarayıcının hareket sahası kısıtlı olduğundan örnek ilk olarak iğne uca bir kaba yaklaştırma mekanizması ile kuvvet etkileşimlerinin başladığı noktaya kadar yaklaştırılır (Pereira, 2001). Detektör ve geri bildirim mekanizması, foto diyotlardan aldığı veriler doğrultusunda örneğin üzerinde durduğu piezoelektrik tarayıcının x, y, z eksenlerindeki hareketini kontrol ederek sivri uca uygulanan kuvvetin sabit kalmasını sağlar.



Şekil 2.1. Atomik Kuvvet Mikroskobu çalışma prensibi (Wikipedia, 2015)

AFM cihazları genel olarak iki farklı modda çalışırlar: Bunlar; statik (kontak) mod ve dinamik (titreşim) moddur. Statik modda, iğne uç belli bir yükseklikte sabitlenmiştir. Ancak, iğne ucuna aşağı doğru uygulanan kuvvetin gereğinden fazla olması durumunda örnek yüzeyinin hasar görmesine neden olacağından özellikle biyolojik örneklerle çalışılması

durumunda dikkatli olunması gerekir. Geri besleme ünitesi varlığında, çoğu AFM cihazında bu durumun önüne geçilebilir. Diğer yandan yüzeyin hasar görmesini önlemek için uygulanan dinamik modda, iğne uç, salınım hareketiyle örnek yüzeyine çok kısa sürelerle temas ettirilip uzaklaştırır. Titreşim modu olarak da bilinen bu modda, iğne ucun salınım genliği (iğne ucun örnek yüzeyine dikey z eksenindeki hareket genişliği), uç ile örnek arasındaki kuvvetlere bağlı olarak değişir. AFM’de örnek yüzeyi bir ön hazırlık işlemi olmadan, düşük sıcaklıklarda, yüksek vakumda veya farklı gaz atmosferlerinde analiz edilebilir. Ayrıca yöntemde, örnek yüksek enerjili ışınlarla maruz bırakılmadığından, özellikle biyo moleküllerin doğal ortamlarında görüntülenebilmelerine olanak sağlar.

Taramalı elektron mikroskopi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu yüzey yapıların incelenmesinde kullanılan güçlü bir yöntemdir. SEM de incelenebilir örnek alanı için oldukça büyük bir derinlik sağlamaktadır, büyütme aralığı başlangıçta düşük büyütmede taranan örnek üzerinde nispeten araştırmacı için kolay odaklanabilirlik avantajı oluşturmaktadır. Ayrıca üç boyutlu görünen görüntüler, TEM gibi sadece iki boyutlu görüntüler elde edilen mikroskopi tekniklerine göre araştırmacı için daha ilgi çekici olmaktadır (Haguenau ve diğerleri, 2003). Bu nedenle, SEM görüntülerini yorumlamak daha da kolaylaşmaktadır. SEM diğer bir avantajı ise örnek hazırlamanın daha kolay ve az zaman almasıdır.

Taramalı elektron mikroskopi (SEM) yönteminde katı örnek yüzeyi yüksek enerjili elektron demetiyle raster düzeninde taranır. Yöntem, elektron demetindeki elektronların örnek yüzeyindeki atomlar ile yaptığı fiziksel etkileşimler sonucu ortaya çıkan sinyallerin görüntüye dönüştürülmesi temeline dayanır (Stadtländer, 2007).

SEM ile en kolay incelenebilecek örnekler elektriksel olarak iletken olanlardır. Yüzeyinde biriken elektronların toprağa akışının hızlı ve sürekli olması nedeniyle iletken örnekler ait görüntüler hatasızdır. Bu tür örnekler, genellikle ısıyı da iyi iletirler ve analiz sırasında ısı olarak bozulma olasılıkları düşüktür. Diğer yandan polimerik malzemeler gibi çoğunlukla iletken olmayan örnekler analiz öncesinde mutlaka iletken bir metal film ile kaplanmalıdır.

SEM özellikle, kompozit malzemelerde kırılma yüzeylerinin incelenmesinde kullanılarak; destek sistemi ile matris sistemi ara yüzeyi ve aralarındaki etkileşim ve matris içindeki tanecik dağılımı hakkında bilgi verir.

Geçirimli elektron mikroskopi (TEM)

Geçirimli Elektron Mikroskobu, görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikro yapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel bir malzeme karakterizasyon cihazıdır. Bir başka deyişle, nanometre mertebesinde çok küçük ve ince alanlardan, milyon katı büyütmelemlerde malzemenin morfolojik bilgilerine aynı anda ulaşılmasını olanaklı kılan bir tekniktir (Voutou ve Stefanaki, 2008).

2.4.3.Yüzey ıslanabilirliği karakterizasyon yöntemi

Temas açısı ölçümü

Katı bir yüzey üzerine bir damla sıvı damlatılırsa, sıvı iyice yayılabilir veya bir damla şeklinde kalabilir. Bu durumda katı yüzeyi ile sıvı arasında etkileşim olur. İşte, katı bir yüzeyin herhangi bir sıvı ile temas ettiğinde sıvı moleküllerini fiziksel olarak absorbe etme yeteneğine katı malzemenin ıslanabilirliği olarak adlandırılmaktadır. Islanabilirlik, katı yüzeye bir damla sıvı damlatıldığında ya da bırakıldığında yaptığı davranışı incelenerek öğrenilebilir. Sıvı yüzeyde iki farklı davranış sergilemektedir; katı-sıvı ara yüzeyinde sıvı molekülleri arasında bulunan adesif kuvvetler sıvı-sıvı arasında bulunan kohesif kuvvetlerden daha zayıf ise, damla yüzeyde yayılma eğilimi gösterirken; daha güçlü adesif kuvvetlerin varlığında damla yayılımı sergileyecektir. Eğer Islanabilirlik iyi derecede ise, damla yayılımı yüzeyde film tabakası şeklinde olur.

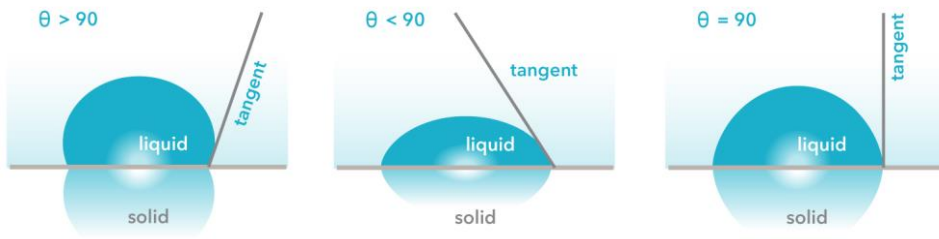
Temas açısı ölçümü yöntemi örneklerin ıslanabilirlik özelliklerini incelemeye kullanılan yöntemlerden biridir. Temas açısı; katı, sıvı ve gaz maddenin üç fazının bir arada olduğu noktadan damlaya teğet çizilen doğrunun eğimi olarak belirtilmiştir.

Sıvı ile katı yüzeyi arasındaki temas açısı sıfır derece ile 180^0 arasında olabilir. 0^0 tamamen ıslanmayı, 180^0 iç ıslanma olmadığını göstermektedir. Katı-hava ara yüzey gerilimi, katı-

sıvı geriliminden büyük ise, sıvı yüzeyi ıslatır ve temas açısı değeri 90° ile 0° arasında olduğu belirlenmiştir. Bu yüzeyler hidrofilik olarak adlandırılır.

Katı-sıvı ara yüzey gerilimi, katı-hava geriliminden büyük ise, sıvı yüzeyi ıslatmaz ve temas açısı değeri 90° ile 150° arasında olduğu belirlenmiştir. Bu yüzeyler hidrofobik olarak adlandırılır.

Temas açısının 150° den büyük olan yüzeylere ise süper hidrofobik denilir.



Şekil 2.2. Katı-Sıvı arasındaki temas açısı değerleri (Biolin Scientific, 2015)

Temas açısının büyüklüğü, sıvının katı yüzeyindeki dağılmasına bağlıdır. Sıvı ne kadar dağılmadan kalırsa o kadar büyük açı oluşur. Açının büyüklüğü aynı zamanda katı ile sıvı arasındaki etkileşmenin az olduğunu gösterir. Yüzey gerilimi, sıvının viskozitesi, sıvının katı yüzeyi ıslatma hızı, sıvının sıcaklığı gibi faktörler temas açısını etkilemektedir.

Temas açısı ölçümünde, sıvı, katı yüzeyine damlatıldığında durgun hale geçmesi beklenir ve ondan sonra ölçülür. Doğru ve sağlıklı ölçümlerin yapılabilmesi için katı yüzeyinin düzgün olması gerekir. Yüzeyin girintili çıkıntılı olması, temas açısını etkilemektedir. Sıvı girinti ve çıkıntılara penetre olamaz (nüfuz edemez), aralarda hava kalır. Sıvı havayı içinde saklar ve böylece temas ettiği yüzeyler azalır. Yüzeydeki girinti ve çıkıntı ne kadar fazla ise, temas açısı o kadar büyür. Bunun aksine sıvı ile katı arasında bir afinite varsa sıvı aralan doldurur, sıvı ile katının temas yerleri daha fazladır.

Bu yöntemler kullanılarak sıvının kritik yüzey geriliminden meydana gelen temas açısından yola çıkılarak yüzey enerjisi belirlenebilmektedir. Yüzey enerjisi, yüzeye damlatılan sıvının disperse ve polar bileşenlerinin toplamı olarak ifade edilmektedir. Su atomları arasında kohezyon kuvvetleri oluşurken, katı, yüzey ve su damlası arasında yapışma kuvvetleri oluşmaktadır.

Temas açısı ölçümlerinde su gibi yüzey gerilimi bilinen bir sıvı ile deneyler yapıldığında katının yüzey enerjisi kolaylıkla öğrenilebilir.

Düşük temas açısı ve yüksek yüzey enerjisi ile iyi yapışma ve ıslanabilirlik sağlanabilmektedir. Katı yüzeylerin kirlenmesi ile temas açısı değeri artmaktadır.

Young-Laplace denkleminde yola çıkılarak sıvıların katı yüzeyler ile yaptıkları temas sonucunda ortaya çıkan yüzey enerjileri hesaplanabilmektedir.

Yüzey enerjisi, yüzeye damlatılan sıvının disperse ve polar bileşenlerinin toplamı olarak ifade edilmektedir.

γ : Serbest yüzey enerjisi

γ^d : Serbest yüzey enerjisinin disperse terimi

γ^p : Serbest yüzey enerjisinin polar terimi

γ_s : Katı yüzeyin serbest yüzey enerjisi

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2.1)$$

$$(1 + \cos \theta_1) \gamma_1 = 2(\gamma_s^d \gamma_1^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_1^p)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

$$(1 + \cos \theta_2) \gamma_2 = 2(\gamma_s^d \gamma_2^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_2^p)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

Yukarıdaki eşitlikler düzenlendiğinde;

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta)/2(\gamma_{LV}^p)^{\frac{1}{2}} = (\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} (\gamma_{LV}^d/\gamma_{LV}^p)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikler kullanılarak, katı yüzeyin farklı sıvılar ile meydana getirdiği yüzey gerilimi hesaplanabilmektedir.

Bu denklemlerde kullanılacak sıvıların yüzey enerjilerinin, asidik ve bazik bileşenlerinin değerleri aşağıdaki tabloda verilmektedir;

Çizelge 2.1. Yüzey enerji hesabında kullanılan sıvıların değerleri

SIVI	γ_s^{Toplam} (dyn/cm)	γ^{LV}	γ^A	γ^B	γ^{AB}
Su	72,8	21,8	25,5	25,5	51
Formamid	58	39	39,6	2,28	19
Diiyodametan	50,8	50,8	0	0	0
Etilen Glikol	48	29	47	1,92	19

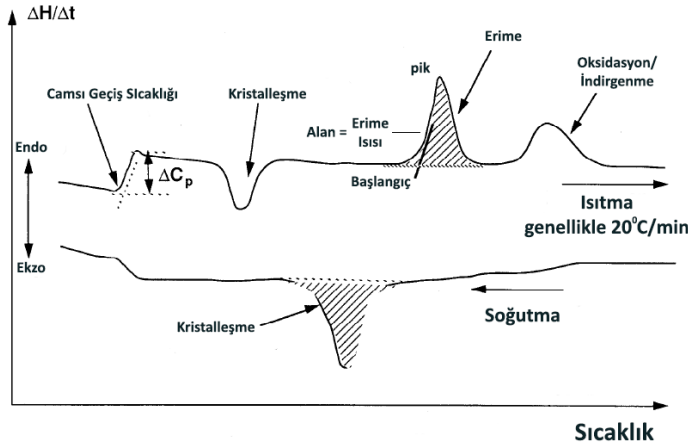
2.4.4. Termal karakterizasyon yöntemi

Termal analiz sisteminde maddenin ağırlık kaybı, dönüşüm sıcaklıkları ve enerjileri gibi özellikleri incelenir. Bu ölçümler kimyasal tepkimelerin ve dinamik özelliklerin aydınlatılması, bileşim analizi, ürün kalite kontrolü açısından faydalı olur. Bu yöntemler polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Skoog ve diğerleri, 1998).

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Kalorimetre örneğine giren ve örnekten yayılan ısıyı ölçerken, diferansiyel kalorimetre (DSC) bir referansa göre örneğin ısınısını ölçer. Diferansiyel taramalı kalorimetri ile yapılan analizler ise örnek ve referansın ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir (Yıldız ve diğerleri, 1997).

DSC deneylerinden ısı akışının zamana veya sıcaklığa göre çizilen eğrisi elde edilir. İki farklı gösterim vardır: Örnekdeki ekzotermik reaksiyonlar deney yapmak için kullanılan ölçüm cihazlarında kullanılan farklı teknolojilere bağlı olarak negatif veya pozitif tepe noktası olarak gösterilir. Bu eğri hal değişimlerinin entalpilerini hesaplamak için kullanılabilir. Ayrıca diferansiyel taramalı kalorimetre ile camsı geçiş sıcaklığı, termal bozulma sıcaklığı, çapraz bağlanma sıcaklığı, erime sıcaklığı ve kristalleşme sıcaklığı ölçülebilir.



Şekil 2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre sıcaklık-ısı akışı grafiği (Sandler, 1998)

Termogramın y eksenı milivat/s veya mil kalori/s birimleri ile verilir (Skoog ve diğeri, 1998).

Sıcaklık-Isı Akışı grafiği (termogram) bize polimerler hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Bu bilgilerden biri ısı kapasitesidir. Isı kapasitesi ya da diğeri ismiyle ısı sığası, bir maddenin sıcaklığını 1°C değiştirmek için gerekli olan ısı miktarıdır ve Joule/Gram-Kelvin birimiyle ifade edilir.

Herhangi bir zamanda örneğe olan ısı akışı, $q/t = \text{ısı akışı}$ dır. Örneğin birim zamandaki sıcaklık değişimi ise, $\Delta T/t = \text{ısıtma hızı}$ dır. Isı akışını, ısıtma hızına böldüğümüz zaman, $q/\Delta T$ değerini, yani ısı sığasını (C_p) elde ederiz.

Bu grafiklerden sadece ısı sığasını değil, camsı geçiş sıcaklığını da elde edebiliriz. Polimer Örneği ısıttığımız zaman belli bir sıcaklıkta ısı akışı grafiği kaymaya uğrar. Eğer ölçüm sırasında ısı akışı endotermik etki aşağı doğru çiziliyorsa kayma aşağı doğru; eğer endotermik etki yukarı olacak şekilde çiziliyorsa, bu kayma yukarı doğru olacaktır.

Isı akışı eğrisinin yukarı doğru kayması örneğin artık daha fazla ısı alması anlamına gelmektedir. Yani polimerin ısı sığasında bir artış olmaktadır. Polimerler camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, kauçuğumsu yapıda, daha yüksek ısı sığasına sahiptir. Isı sığasındaki bu değişimi DSC ile ölçebildiğimiz için polimerlerin camsı geçiş sıcaklığını da bu sayede ölçebiliriz. Burada önemle belirtilmesi gereken nokta, ısı sığasındaki bu değişimin bir anda olmadığı, belli bir sıcaklık aralığında gözlemlendiğidir. Bu sebeple DSC analizi kullanarak kesin bir T_g sıcaklığı hesaplamak güçtür. Genellikle değişim gözlemlendiği noktanın orta

noktası T_g olarak kullanılabilir. Bir diğer yöntem de ısı akışı eğrisinin zamana göre türevini almak ve grafiği zamanın fonksiyonu olarak çizmektir. Çizilen bu yeni grafikte, aynı sıcaklık aralığında görülen tepe noktası T_g olarak kullanılabilir. Fakat kesin bir T_g değeri için detaylı analiz, hatta farklı teknikler gereklidir (ör. Dinamik Mekanik Analiz – DMA ya da Dielektrik spektroskopisi).

Camsı geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılan polimerlerde, eğer polimer kristal yapıya sahipse kristalleşme ve erime arka arkaya gözlemlenebilir. Camsı geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında polimer moleküllerinin hareketliliği artar ve farklı konformasyonlara ulaşmak isterler. Moleküllerin bu hareketliliği sayesinde polimer zincirleri belirli bir düzen kurmaya ve kristal yapı oluşturmaya başlar. T_g 'den hemen sonra gözlemlenen kristalleşme her durumda gerçekleşmez. Eğer örnek yavaşça soğutulmuş ve belirli bir sıcaklıkta tutularak kristallerin büyümesi sağlanmışsa, polimer molekülleri oluşturabilecekleri en fazla kristal yapıyı oluşturur. Ancak, örnek ilk hazırlandığında moleküllerin azami kristalleşme imkânı engellenmişse ve kristalleşme için gerekli enerji moleküller tarafından hapsedilmişse, o zaman, ısıtılma sırasında camsı geçiş sıcaklığından hemen sonra moleküller hareketlenir kristalleşme görülür.

Kristalleşmenin gerçekleştiği sırada polimer molekülleri etrafa ısı verirler ve bu sebeple DSC eğrisinde bir ekzotermik çukur görülür (endotermik etki yukarı doğru çizildiği takdirde).

Camsı geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılan polimer örneğin kristalleşebileceğini belirtmiştik. Kristalleşen polimerler daha yüksek sıcaklığa ısıtılırsa ayrı bir ısı geçiş noktasına ulaşılır. Polimer kristallerinin erime sıcaklığına gelindiğinde kristal yapıdaki polimer zincirleri erimeye, düzenli yapılarını kaybetmeye ve moleküller serbestçe hareket etmeye başlarlar. Kristalleşme sırasında açığa çıkan enerjinin ölçülmesi gibi, erime sırasında ise polimer kristallerinin erimesi için gerek ısı enerjisi de DSC tarafından ölçülür ve grafikte gösterilir.

Erime grafiğinden, polimerlerin erimeye başladığı sıcaklığı, erimenin maksimum noktaya ulaştığı sıcaklığı ve erime eğrisinin altında kalan alan hesabıyla (ΔH_e) polimerin sahip olduğu toplam kristal yapı oranı elde edilir.

Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde (TGA) incelenen; bir örneğin sıcaklığının, çevre koşullarından başlayarak 1200⁰C'ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtıldığında kütesinin sürekli olarak izlenmesidir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozulma eğrisi olarak adlandırılır. Bu analiz tekniği bir maddenin sıcaklığındaki değişim sırasında meydana gelen dönüşümlerdeki ağırlık değişimlerini kantitatif olarak verir. Kütle değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması veya oluşumu sonucunda meydana gelir. TGA verileri çeşitli kimyasal tepkimelerin mekanizmasını ve termodinamiğini aydınatabileceği gibi oluşan ürünler hakkında da bilgi verir (Brown, 1998). Termogravimetrik uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle yapılan çalışmalardır. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozulma mekanizmaları hakkında bilgi verir (Toğrul, 1995).

2.4.5. Mekanik özelliklerinin ölçülmesi

Mekanik testler

Mekanik testler örneğin sabit oranda gerilme, çarpma, sıkışma veya kopmaya maruz kaldığında kuvvetin tepkimesini ölçmek için kullanılır. Örnekler test aşamasında 48 saat desikatör içerisinde bekletilerek iklim şartlarından etkilenmesi minimum seviyeye indirilmeye çalışılmıştır. Mekanik test esnasında oda sıcaklığı 23±2⁰C ve bağıl nem %50 olarak ayarlatılmıştır.

Test süreci, her malzeme ve örnek türü için özel tutma aparatları (alt ve üst çene), yük hücresi ve ekstensometre kullanımı ile gerçekleştirilir. Yük hücresi uygulanan yükün hassas bir ölçümünün yapılmasını sağlayan kalibreli dönüştürücüdür. Ekstensometre ise küçük uzama değerlerinin ölçümü için kullanılır. Yükleme ve uzama verilerini içeren bir dosya cihazdan ortama kaydedilir. Volt olarak ekstensometre ile ölçülen uzama miktarı, milimetreye dönüştürülmesi gerekmektedir. Çekme ve eğilme testleri, tahribatlı karakterizasyon teknikleridir. ASTM (Amerika Malzeme Tecrübeleri Kurumu) test standartları kullanılarak denemeler gerçekleştirilmiştir.

Mekanik testler polimerlerin mekanik özelliklerinin karakterizasyonunun tespitinde çok önemlidir.

Eğilme(Esneme) testi

Esneme testinde çubuk şeklinde bir örnek cihaza yerleştirilir ve çubuğa dik bir şekilde eğme kuvveti uygulanır. Kullanılacak örneğin boyutu ve test şartları ASTM-D-790 standardına uygun olarak yapılır. Esneme tepkisi genellikle yüke karşı sapma (yön değiştirme) ile saptanır. Bu test ile ilgili iki farklı test yöntemi mevcuttur.

İlk test yönteminde sistemin üç adet yükleme noktası bulunmaktadır. Sistemin ortasında kullanılan yüklemenin basitçe destek kirişinin üstünde olması istenilmektedir. İkinci test yönteminde dört noktadan yükleme sistemini içermektedir.

Eğilme Dayanımı: Eğilme dayanımı, çubuğa eğilme kuvveti uyguladığı zamanki maksimum strese dayanmasıdır. Aşağıdaki eşitlikle eğilme dayanımı hesaplanır.

$$\sigma_1 = 3FL/(2bh^2) \quad (2.5)$$

Burada,

σ_1 = Eğilme dayanımı, Mpa

F = Yük, N

L = Mesnetler arası uzaklık, mm

b = Genişlik, mm

h = Kalınlık, mm

Eğilme Modülü: Eğilme modülü, belirli bir oranda çekme geriliminin uzama değerine bölünmesi ile elde edilen değerdir. Çekme modülü çekme-uzama eğrisinden çizilen teğetin eğiminin belirlenmesi ile de hesaplanır.

$$EB = (L^3m)/(4bd^3) \quad (2.6)$$

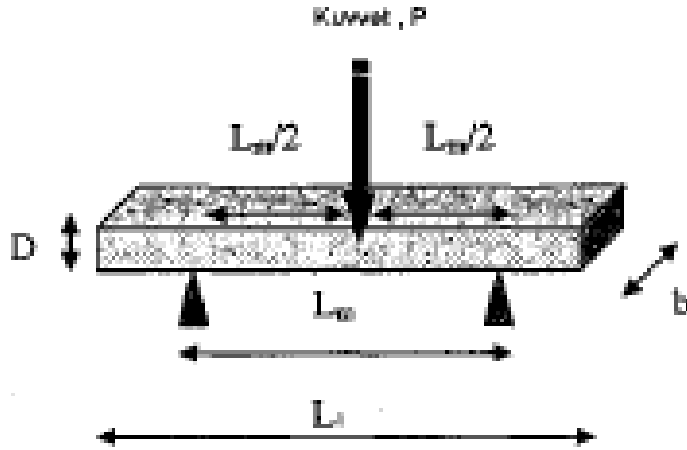
Burada,

E = Esneme modülü, Mpa

L = Mesnetler arası uzaklık, mm

b = Genişlik, mm

d = Kalınlık, mm



Şekil 2.4. Eğilme testi şeması

Çekme testi

Polimerlerde esneklik katsayısı ve diğer mekanik özelliklerinin belirlenmesinde en sık kullanılan test yöntemidir. Çekme testinin gerçekleştirildiği şartlar ve örneğin özellikleri ASTM D-638 (Plastiklerin Çekme Özellikleri için Standart Test Metotları) standardına uygun olarak yapılır. Çekme testi, standartlara göre hazırlanmış örneğin tek ekseninde, belirli bir hızla ve sabit sıcaklıkta koparıncaya kadar çekilmesidir. Çekme test örneklerinin hazırlanması önemli ölçüde zaman ve çaba gerektirmektedir. Benzer işlemler kullanılarak farklı örneklerin hazırlanması, örnek ve işlem kalitesi açısından varyasyon sağlanarak yapılan çalışmaların açıklanması için gerekmektedir. Çekme testi örnekleri, sertleştirilmiş “dog-bone” örnek şeklinin deney hazırlama prosedüründe anlatılan oranlardaki kompozit malzemeler kullanılarak hazırlanmıştır. Örnek oluşturmada karşılaşılan en büyük zorluk, örneğin herhangi bir bölgesinde özellikle boyun bölgesinde hava ceplerinin oluşmamasıdır.

ASTM D638 standartlarında belirtildiği gibi, alüminyum kalıplar tasarlanmış ve Gazi Mühendislik Fakültesi’nde üretimi gerçekleştirilmiştir. Kalıplar yaklaşık 139mmx44mmx23mm boyutlarda çıkarılabilir üst ve alt parça olarak oluşturulmuştur.

Kullanımdan önce örnek ile temas olan kısımlar temizlenmiş ve kullanıma hazır bir hale getirilmiştir.

Kullanımdan önce ORAPI Engineered Solutions Worldwide¹ örnek ile yüzeyin temas ettiği noktalara uygulanarak kalıp sertleştirilmiş, böylece örneklerin kalıptan ayrılması kolaylaştırılmıştır.

Deney sırasında, standart örneğe devamlı olarak artan bir çekme kuvveti uygulanır, aynı esnada da örneğin uzaması kaydedilir. Birim alana herhangi bir anda düşen yük miktarı ve gerilim olarak tanımlanır. Çekme testi esnasında uygulanan gerilmenin etkisiyle malzeme üst akma noktasına geldiğine akmaya yani büzülmeye başlar, daha sonra uygulanan gerilme, malzeme içerisindeki dislokasyonların etkilemesiyle üst akma ve alt akma noktası² arasında bir zikzak davranış gösterir. Örneğe uygulanan kuvvet akma dayanımı noktasını geçtikten sonra kalıcı uzama gerçekleşir. Kalıcı uzamanın olduğu şekil değişimine plastik şekil değişimi denir. Malzemeye uygulanan kuvvetin etkisi kalktıktan sonra, malzemenin eski haline dönmesine elastik şekil değişimi denir. Ticari polimerlerin hemen hemen tümünün karakter çizelgesinde yer alan gerilim direnci ve uzama sonuçları, kopmada erişilen gerilim direnci ve uzamadır. Bu testte gerekli güç dayanımları belirlenebilmekte, uzama miktarları ve uygulanan yük göz önünde bulundurularak esneklik ve kırılma hakkında yargıya varılabilmektedir.

Gerilme birim uzama eğrisine çekme diyagramı adı verilmektedir. Çekme diyagramı, çekme testi sonucunda elde edilmektedir. Her malzemenin özelliklerine göre gerilme-birim uzama eğrisi farklılık göstermektedir. Gevrek malzemeler plastik şekil değişimi göstermeden kırılırken yumuşak (sünek) malzemeler, plastik şekil değişimi gösterirler ve belirli bir uzamaya sahiptirler.

Çekme Dayanımı: Çekme dayanımı, örneğin kopmadan önceki dayanabildiği maksimum gerilimdir. Gerilim örneğin ilk kesitindeki birim alanına herhangi bir anda düşen yük miktarı olarak da tanımlanır. Çekme dayanımı değerleri gerileme karşı uzama grafiklerinden bulunur. Bu ilişki Hooke kanunu kullanılarak ifade edilmektedir;

¹ Kalıp ayırma ajanı olarak kullanılmıştır.

² Akma noktası, kalıcı şekil değişiminin başladığı gerilme değerine verilen addır.

$$F/A = \text{Stress} \quad (2.7)$$

Burada,

F = Kuvvet

A = Alan

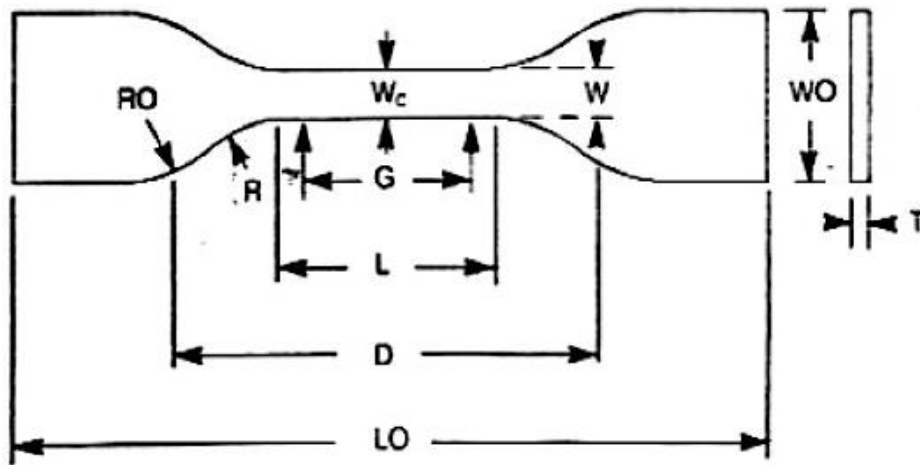
$$\sigma = \varepsilon \times E \quad (2.8)$$

Burada,

σ = Çekme gerilimi direnci, N/mm^2

ε = Uzama,

E = Modül



Şekil 2.5. Çekme testi şeması

Çizelge 2.2. Çekme testi boyutlarının adlandırılması

Çekme Testi Boyut Simgesi	Çekme Testi Boyutları Adlandırması
W	Dar kısmının genişliği, mm
W_0	Tüm genişlik, mm
L	Dar kısmının uzunluğu, mm
L_0	Tüm uzunluk, mm
G	Ölçüm uzunluğu, mm
D	Kıskaçlar arası mesafe, mm
R	Pervaz yarıçapı, mm
R_0	Dış yarıçap, mm
T	Kalınlık, mm

Çekme Modülü: Çekme modülü (Young's modül), bir malzemenin orantısal limitinin altında kalan gerilim/dayanım oranıdır. Malzemenin deformasyona ne kadar iyi dayandığını gösterir. Çekme modülü, belli bir oranda çekme geriliminin uzama değerine bölünmesi ile

elde edilen değerdir. Çekme modülü çekme-uzama eğrisinden çizilen teğetin eğiminin belirlenmesi ile de hesaplanır.

Kırılma Noktasındaki Çekme Deformasyonu: Çekme gerilmesi örneğin kırılma noktasındaki uzaması yâda deformasyonudur. Kırılma noktasında meydana gelen deformasyondaki yüzde uzama değeri hesaplanır.

$$\epsilon_b = \Delta L / L_0 \quad (2.9)$$

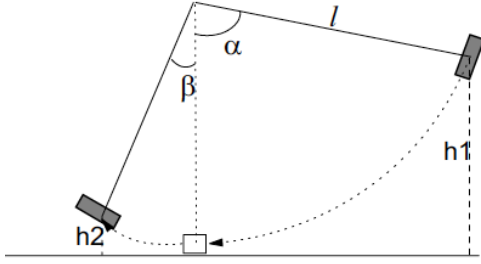
Burada,

L_0 = İlk ölçülen uzaklık,

ΔL = Örneğin deformasyonu sırasında meydana gelen uzunluk değişimi ($L - L_0$)

Izod darbe mukavemeti testi

Malzemenin dinamik yüklere karşı kırılma enerjisini belirlemek için yapılan bir deneydir. Ayrıca Izod darbe testi malzemenin tokluk ve darbeye karşı hassaslığının ölçülmesinde termoplastik örnekler için kullanılmaktadır. Darbe enerjisi darbe testinde yapılan kırınım hareketinin iş yapmasıdır. Deneyin temel prensibi Şekil 2.28’de gösterildiği gibi, bir “I” uzunluğundaki sarkacın ucundaki belli bir G ağırlığına sahip çekiç belli bir “ h_1 ” yüksekliğinden örneğin kırılması için serbest bırakılarak ve örneğe çarpması sağlanmaktadır. Serbest bırakılmadan önce çekicinin potansiyel enerjisi “ $G \times h_1$ ” iken örnek kırıldıktan sonra belli bir “ h_2 ” yüksekliğine çıkan çekicinin potansiyel enerjisi “ $G \times h_2$ ” olur. Bu durumda, örneğe uygulanan darbe genellikle kırılmanın olduğu başlangıç noktasından sağlanır. Örneğe uygulanan darbe sabit potansiyel ve kinetik enerji sağlamak için belirlenen uzaklık ve süratte olmalıdır. Test sonucu genellikle kJ/m^2 birimi değerinden raporlanmaktadır.



Şekil 2.6. Darbe deneyinin şematik olarak gösterimi

Malzemenin sertlik ve dayanımı yüksek olması o malzemenin kırılma direncinin daha az olabileceğine işaret eder. Kırılma enerjisi (veya direncini) artırılması için o malzemenin yüksek süneklik göstermesi gerekir.

Hazırlanan malzemelerinin kırılma dayanımlarının tespiti için kullanılan Izod darbe testi ASTM D256 standartlarına göre kalıptan çıkarılan örnekler üzerine 5,4 kJ'lük sarkacın düşürülmesi ile yapılmıştır.

Sertlik testi

Sertlik, daha sert bir malzemeye göre mukayese edilen bir malzeme özelliğidir. Bu özellik tamamen olmasa da yeterli derecede diğer malzeme özellikleri hakkında bizlere fikir vermektedir. Bir malzemeye kendisinden daha sert başka bir malzemenin batmasına, çizmesine (kalıcı şekil değiştirmesine vb.) karşı gösterdiği dirence sertlik denir.

Sertlik, konik ya da küre biçimde ucunda belirli bir yük altında bir malzeme üzerinde oluşturduğu izin derinliğinden yararlanarak ölçülen bir yöntemdir. Sertliği ölçülecek örneğin yüzeyinde kir, pas yağ vb. Yabancı maddeler bulunmamalıdır. Bu sebeple sülfürik asit, nitrik asit, benzol, fosforik asit, sodyum hidroksit gibi kimyasallar kullanılarak örnek yüzeyi temizlenmelidir. Deney parçası daha sonra, düz, yatay ve sert bir yüzeye yerleştirilir. Durometre, plastik malzemelerde kullanılarak batma sertlik değerinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Üretilen örnekler ASTM-D-2240 test standartlarına göre sertlikleri ölçülmüştür.

2.4.6. Elektriksel özelliklerinin ölçülmesi

Maddenin temel özelliklerden bir tanesi elektrik akımını iletebilmesi veya iletememesidir. Bu özelliğe göre maddeler iletken, yarı iletken ve iletken olmayan (yalıtkan veya dielektrik de denilir) diye sınıflandırılmaktadır. Elektrikle ilgili çalışmalara, bugün adlarını iyi bildiğimiz pek çok bilim insanı (Coulomb, Galvani, Volta, Oersted, Ampere, Ohm, Seebeck, Faraday, Henry, Maxwell, Thomson, Tesla vd.) katkıda bulunmuştur. İletkenlik (σ), bazı formülleri aşağıda verilen Ohm Yasası ile genel olarak açıklanabilir (Hummel, 2000);

$$V = IR \quad (2.10)$$

Madde içerisinde, R elektriksel direnci (ohm, Ω), I elektriksel akımı (amper, A), V potansiyel farkı (volt, V) ifade etmektedir.

$$J = \sigma E \quad (2.11)$$

J Verilen formüllerde, J akım yoğunluğu (A/cm^2), iletkenlik ($1/\Omega \cdot cm$) ve E elektrik alan kuvvetini (V/cm) belirtmektedir. İletkenlik, elektriksel direncin tersidir ve SI birim sisteminde metredeki Siemens ($S \cdot m^{-1}$) olarak da ifade edilir.

İletkenlik, malzeme içerisinde taşınan yüklerin (elektronların) sayısına ve onların hareketliliğine bağlıdır. Yalıtkanlar sıkıca bağlanmış elektronlara sahip olduklarından, elektron akışı hemen hemen hiç olmaz, malzeme yük akışına yüksek direnç gösterir. İletkenlik için serbest elektronlara ihtiyaç vardır.

Polimerik malzemelerde elektriksel iletkenlik ölçümünde, farklı teknikler ve farklı cihazlar kullanılmaktadır. Genellikle iletkenliğin ölçümü, dört uç tekniği ve iki uç tekniği olmak üzere iki teknikle gerçekleştirilmektedir. Örneğin, iki uç tekniğini kullanarak malzemenin yüzey elektriksel direncini ölçen çalışmada, maksimum 20 megaohm değerine kadar ölçüm yapabilen multimetre cihazı kullanılmıştır. Bu teknikte, elektrotların ve örneğin boyutları önem taşımaktadır. İletkenlik ile örneğin direnci arasındaki bağıntı;

$$R = \rho(L/A) \quad (2.12)$$

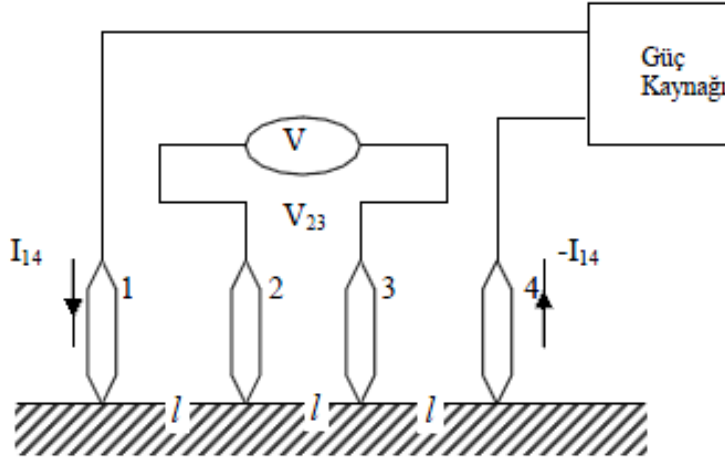
Eşitlikteki ρ , ohm metre ($\Omega.m$) cinsinden örneğin öz direncini, l örneğin uzunluğu (metre, m), A örneğin enine kesit alanı (m^2), R malzemenin direncini (ohm, Ω), ayrıca direncin tersi iletkenlik olarak bilinir.

Yüksek dirençli iletken malzemelerde direnç ölçümünde dikkat edilmesi gereken önemli unsur yüksek direnç ölçüm sonucunu direkt direnç değeri olarak okunmasının mümkün olmamasıdır. Direnç yerine materyalin öz direnç değeri ölçülür. Doğru bir direnç ölçüm değerinden söz edebilmek için, özellikle kararlı bir öz direnç ölçümü yapabilmek gerekmektedir. Kararlı bir öz direnç ölçümü için ise öncelikle ölçülecek materyalin geometrisinin bilinmesi çok önemlidir. Ölçüm için iki çift elektrot ve materyale özgü uygulanması gereken akım şiddetinin bilinmesi gerekir. Bu özel ölçme yöntemi, öz direnci ölçülecek örneğin boyutuna ve biçimine doğrudan bağlıdır.

İletkenlik ya da elektriksel direnç ölçümleri için dört nokta tekniği en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde örnek şeklinin düzgünlüğüne ve kontakların “tam omik” olmasına gerek bulunmamaktadır. Dört nokta yöntemi kullanmak için, örneğin en az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyini geometrik boyutu, kontak boyutundan daha büyük olmalıdır. Bu ölçümlerde küçük alanlı dört kontak, örneğin düzlemsel yüzeyinde şekil gösterildiği gibi yerleşmektedir.

Dört nokta yöntemi, oldukça ince disk şeklinde olan iletken veya yarıiletken tabakaların öz direncinin ölçülmesi için uygundur. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken şey dört adet probun bir birlerinden olan uzaklığında eşit olmasıdır. Proplar arası mesafenin ne olduğu önemli değildir, birbirlerine eşit olması yeterlidir.

Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta, ölçülen örnek çok ince levha şeklinde ise, denklem sonucundan elde edilen değer Ohm.cm biriminde olmasına rağmen doğrudan Ohm olarak alınabilir. Örnek kalınlığı çok az olduğu için ihmal edilebilir.



Şekil 2.7. Dört nokta yöntemiyle öz direnç ölçüm düzeneği

Bu yönteme göre birbirinden belirli uzaklıkta olan dört uç, iletkenliği ölçülecek olan örneğin yüzeyini yerleştirilir ve alternatif akım veya doğru akım uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasında gerilim farkı bulunur.

Bir güç kaynağı yardımıyla iki dış (1 ve 4) kontakta küçük bir (μA - mA) akım (I_{14}) geçirilir ve iki iç (2 ve 3) kontak arasındaki potansiyel fark (V_{23}) ölçülür. Birbirinden eşit uzaklıkta (l) oluşturulan dört kontak ölçüm düzeneği sistemi kullanıldığında, örneğin öz direnci;

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} t \frac{V}{I} \quad (2.13)$$

$$\rho = 4,523 t \frac{V}{I} \quad (2.14)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Burada t ince filmin kalınlığıdır¹ (Runyan, 1998).

2.5. Literatür Araştırması

CVD yönteminde kullanılan karbon kaynağı ve akış hızı ile birlikte sıcaklık değişiminin KNT morfolojisine olan etkisi He ve arkadaşlarının (He ve diğerleri, 2007) yaptıkları araştırmalar sonucunda incelenmiş ve KNT çaplarında artışa fakat uzunluklarında düşüşe sebep olduğu belirtilmiştir. Ayrıca hazırlanan katalizör film kalınlıklarının azalması ile KNT morfolojisinin etkilendiği incelenmiştir. Katalizör film kalınlığı azalması ile KNT

¹Film kalınlığı ölçüm cihazı kullanılarak bulunan değerler kullanılmıştır.

çaplarında azalmalar, ancak tam tersi uzunluklarında ise düzensiz olarak değişiklikler olduğu saptanmıştır.

Kasumov ve arkadaşları (Kasumov ve diğerleri, 2007), KNT yapılarında gözlemlenen kristal yapı hatalarının giderilmesi için yapılan çalışmada, gaz akışı olmadan gerçekleştirilen CVD yönteminde asetilen 0,5-100 mbar basınç aralıklarında sisteme verilmiştir. Amorf karbon oluşumunu çok düşük seviyede tutarak çok kaliteli karbon nanotüpler elde edilmiştir.

Karbon nanotüp oluşumuna kaynağın etkisinin incelenmesi için Jin ve arkadaşları (Jin ve diğerleri, 2006), iki aşamalı bir CVD yöntemi kullanmışlardır. İlk aşamada karbon kaynağı olarak asetilen, ikinci aşamada ise metan kullanılarak gerçekleştirilen bu yöntemde asetilen basamağı reaktöre 10 dakika süre boyunca verilmiş ve daha sonra gaz akışı kesilerek sisteme 15 dakika boyunca metan gazı gönderilmiştir. Bu işlemler sonucunda, katalizör üzerinde önce ÇDKNT büyümesi gerçekleştiği daha sonrasında ise TDKNT oluşumunun başladığı belirtilmiştir. Elde edilen veriler sonucunda karbon kaynağının KNT oluşumunu sırasında üretilen türe etkisinin çok fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

CVD yönteminde kullanılan taşıyıcı gaz çeşidinin KNT yapısına olan etkisinin incelenmesi Yu ve arkadaşlarının (Yu ve diğerleri, 2006) yaptıkları çalışmalar sonucunda incelenmiştir. Çalışmada taşıyıcı gaz olarak azot ve argon kullanılmıştır. Azot ortamında sentezi gerçekleştirilen KNT demetlerinin argon ortamından farklı olarak karbon fiber yapı oluşturduğu TEM görüntüleri ile desteklenmektedir. Bu çalışmada, fiber oluşumunun azotun katalizör üzerindeki aktivitesinden kaynaklı olduğu, azotun katalizörde bulunan demir parçacıkları ile agregasyonu sonucunda oluştuğu tespit edilmiştir.

CVD yönteminde kullanılan taşıyıcı gaz çeşitlerinin termodinamik özelliklerinden çok, kimyasal yapısının KNT yapısının oluşumuna etkisi Li ve arkadaşları (Li ve diğerleri, 2004) tarafından incelenmiştir. Yapılan araştırmada metan, hekzan, siklohekzan, benzen, naftalin gibi farklı hidrokarbonlar kullanılarak TDKNT ve ÇDKNT sentezi gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz kimyasal yapısının değişimi ile oluşan KNT'lerin yapısının değiştiği; aromatik molekül yapısı ile TDKNT ayrıca alifatik hidrokarbon yapılı gaz gönderildiğinde süreç sonucunda ÇDKNT sentezlenmesinin gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Varadan ve arkadaşlarının (Varadan ve diğerleri, 2002) yaptığı çalışmada mikrodalga bölgesinde asetilen taşıyıcı gaz kullanılarak 700°C 'de gerçekleştirilen CVD yöntemde, düz ve sarmal KNT elde edilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde ise homojen doğasının korunduğu ÇDKNT sentezinin gerçekleştiği görülmektedir. Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu genellikle 26 katmandan oluşan ÇDKNT yapısı oluşumu görsellerini göstermekte ayrıca, tüplerin ortalama çapının 20-30 nm olduğunu belirtmektedir. SEM görüntülerinin de desteklediği görüntülere göre yapılan çalışma sonucunda, mikrodalga CVD yöntemi termal filaman yönteminden daha yüksek verimlilikte KNT üretimi gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir.

Sıcaklık etkisinin incelenmesi amacı ile Lee ve arkadaşları (Lee ve diğerleri, 2002), ısı CVD yöntemi ile $750, 850$ ve 950°C sıcaklıklarda ÇDKNT sentezi gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklığın artması ile oluşan ÇDKNT'lerin çapları ve uzunlukları arttığını bunula birlikte, oluşan KNT'lerin kristal yapılarında da sıcaklıkla birlikte iyileşme gözlemlendiği belirtilmiştir. Ayrıca kristal yapıdaki artışı gerçekleştirilen Raman ve termal analizlerle de doğrulanmıştır.

Basınç etkisinin incelenmesi için üretilen KNT yapılarının Li ve arkadaşlarının (Li ve diğerleri, 2002), yaptıkları deneyler sonucunda düşük basınç değerlerinde daha küçük çaplı ÇDKNT'ler oluştuğu, basıncı artmasına bağlı olarak ÇDKNT'lerin yapılarında çap artışlarının gerçekleştiği incelenmiştir. Bununla beraber ÇDKNT çaplarının artışına bağlı bozulmalar ortaya çıktığı bu nedenle tepkimelerin düşük basınç noktalarında gerçekleştirilmesinin önemi vurgulanmıştır.

Bronikowski ve arkadaşlarının (Bronikowski ve diğerleri, 1999) yaptıkları araştırmalar sonucunda, KNT oluşum hızının, zaman ve sıcaklık gibi değerlere bağlı olduğunu belirtmiştir. Ulaşılabilen en büyük KNT uzunluğunun, KNT oluşumu ile katalizör deaktivasyonu arasındaki sürece bağlı olduğu ve düşük sıcaklıklarda daha uzun KNT'lerin elde edilebileceğini incelemişlerdir. Isıl CVD yöntemi kullanılarak, 600°C sıcaklıklarda, 28 saat boyunca devam eden deneyler sonucunda 1 mm boyutunda KNT demetleri elde edilmiştir.

KNT oluşumuna tepkime süresinin etkisinin ölçülmesi amacı ile Pan ve arkadaşlarının (Pan ve diğerleri, 1998), yaptıkları deneylerde CVD yöntem süreci 48 saat tutulmuş ve tepkime

sonucunda üretilen ÇDKNT'lerin 2mm uzunluğunda olduğu belirtilmiştir. Bu sonuçlar ise TEM görüntüleri ile desteklenmiştir.

ÇDKNT'lerin ilk Young modülü ölçümü, Treacy ve arkadaşları (Treacy ve diğerleri, 1996) tarafından gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında 800°C kadar ark plazmada üretilmiş ÇDKNT'lerin boyutlarını ölçmek için TEM kullanılmıştır. Young modülünün 11 tüp için ortalama değeri 1,8TPa, en düşük değeri 0,40TPa'dan başlayıp en yüksek değeri 4,15TPa olarak elde edilmiştir. Treacy ve arkadaşları (Treacy ve diğerleri, 1996), yüksek modülün küçük tüp çapı ile eğilim gösterdiğini öne sürmüşlerdir. Nanotüp için bulunan değerlerin, grafit modülünün bugünkü kabul edilen değerlerinden daha fazla olduğunu göstermektedir. Karbon nanotüplerin silindir yapısında olmaları, grafitten daha büyük dayanıklılığa sahip olmalarını sağlar.

ÇDKNT'lerin elektriksel özellikleri Dai ve arkadaşları (Dai ve diğerleri, 1996) ve Ebbesen ve arkadaşlarının (Ebbesen ve diğerleri, 1996) yaptıkları çalışmalar ile incelenmiştir. Her bir karbon nanotüpün hem metalik hem yarı iletken özellikte benzersiz bir iletkenlik özellik sergilediği belirtilmiştir. Elektriksel iletkenlik geometrik farklılıklar (kusurlar, kiralite ve çap vb.) ile orantılı olarak değişim göstermektedir. Çoğunluk ÇDKNT içilen ölçülen direnç değeri 5.1×10^{-6} ile 1.2×10^{-4} Ohm.cm olduğu belirtilmiştir. Akım yoğunluğu ise metalik özellik gösteren karbon nanotüpler için 6×10^6 A.cm⁻² olarak not edilmiştir.

Yüksek performanslı karbon nanotüp eldesi için yapılan çalışmalarda Sahoo ve arkadaşları (Sahoo ve diğerleri, 2010) iyi dağılım sergileyen kompozit malzemelerde ki mekanik, elektrik ve termal özelliklerin diğer malzemelere göre daha iyi performans sergilediğini gözlemlemişlerdir. Bu dağılımın daha iyi olmasını sağlamak amacı ile geliştirilen eriyik ile harmanlama, çözeltide harmanlama ve in-situ polimerizasyonu gibi üretim yöntemleri yanı sıra karbon nanotüplerin fonksiyonel gruplar bağlanarak atomlar ve moleküller arası etkileşim miktarları değiştirilerek malzeme içerisindeki dağılımının daha verimli olması sağlanmıştır.

Su ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarda (Su ve diğerleri, 2007), ÇDKNT'lere sülfürik asit (H₂SO₄) ve nitrik asit (HNO₃) uygulanarak metal katalizör parçacıkları uzaklaştırılarak saflaştırılma işlemleri gerçekleştirilmişlerdir. Deney verilerine göre ÇDKNT'ler 1:3 konsantrasyon oranında H₂SO₄/HNO₃ 20 saat boyunca uygulanmış ve yüksek saflıkta

ürünler elde edilmiştir. Saflaştırma işlemi sonucunda karbon nanotüp uçlarının açılmış olduğu belirtilmiştir. Alan yayınının akım yoğunluğu $1,9 \text{ V}/\mu\text{m}$ elektrik alanda, $179 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olduğu saptanmıştır.

Trykowski ve arkadaşlarının (Trykowski ve diğerleri, 2010) yaptığı çalışmalarda ise, geri soğutucu ünitesinde HNO_3 kimyasalı ile yapılan saflaştırma işleminde uygulanan sıcaklık ile fonksiyonlaştırma işlemi arasındaki ilişki incelenmiştir. Saflaştırma işlemi sonrasında yapılan tetkiklerde toplam Fe ve diğer metal katalizörlerin konsantrasyonlarında önemli ölçüde düşüşler gözlemlenmiştir. Yapılan işlemlerde uygulanan sıcaklıklar ise $25\text{-}350^\circ\text{C}$ arasında tutulduğunda karboksilik yapıların oluştuğu fakat bu sıcaklık daha da arttırıldığında bu yapıların kaybolduğu hatta 800°C den sonra bu yapıların hiç gözlemlenmediği saptanmıştır.

Liu ve arkadaşlarının (Liu ve diğerleri, 2010) yaptığı çalışmalarda, HNT içerikli polimerik kompozit yapı sentezlenmiştir. PP/HNT kompozit yapısının yüzey inceleme işlemi ise temas açısı kullanılarak yapılmış ve hidrofobik özelliği incelenmiştir. Örneğin sahip olduğu pürüzlü yüzey süper hidrofobik özellik gösterirken, maksimum 170° açısı değerini vermiştir. Polipropilen matrisin kristal boyutu, yüzey pürüzlülüğü ve ıslanma özellikleri yapıya katılan HNT ile değiştirilebildiği belirlenmiştir.

Ngabonziza ve arkadaşlarının (Ngabonziza ve diğerleri, 2011) yaptığı çalışmalarda PP/ÇDKNT kompozit yapıların elektriksel ve mekanik özelliklerinin yapıya yapılan katılım oranı ile değişimi ayrıca üretim sürecinde hızın arttırılması ile birlikte bu özelliklerde oluşacak değişimi incelemişlerdir. Mekanik özelliklerin $10 \text{ wt.}\%$ değerinden daha az katılan kompozit yapılarda dramatik bir yükseliş gösterdiği ve bunun yapıda oluşan ara faz özelliklerinden kaynaklı olduğu saptanmıştır. Elektriksel iletkenlik ise enjeksiyon hızı arttıkça artış gösterdiği belirtilmiştir.

Yin ve arkadaşlarının (Yin ve diğerleri, 2009) yaptığı çalışmada, ÇDKNT IPP yapıya katılarak kompozit elde edilmiştir. Karıştırıcı kullanılarak eriyik harmanlama yöntemi ile üretilen kompozit malzemelerin morfolojisi ve kristal yapıları incelenmiş ve SEM görüntüleri alınmıştır. Bu görüntülerde düşük konsantrasyona bağlı ÇDKNT polimer matriste düzgün dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir, fakat yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında bu dağılım homojenlikten uzaklaşmıştır. ÇDKNT'lerin yapıda çekirdekleştirici

olarak rol oynadığı ve böylece IPP yapılarda ki kristal boyutlarını küçülttüğü ve kristal yapılarda kusurların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara bağlı, kristalleşme sıcaklığı ve oranı yapıya katılan ÇDKNT bağlı olarak oransal artış gösterdiği saptanmıştır.

PP/ÇDKNT kompozit malzemesinin mekanik özellikleri Soitong ve Pumchusak (Soitong ve Pumchusak, 2010) yaptığı çalışmada incelenmiştir. PP/ÇDKNT yapıya katılan ÇDKNT'lerin oransal olarak artışı ile birlikte mekanik özelliklerinde iyileşme gözlemlenmiştir, ayrıca üretim aşamasında çözeltiye eklenen ve homojen dağılım oluşmasını sağlayacak ajan sayesinde bu özellikler daha da arttırılmıştır. 1-5 wt.% ÇDKNT katılarak oluşturulan kompozit malzemelerin esneklik modülü % 69-84 arasında artarken, gerilme dayanımı % 39 artış göstermiştir.

Kashiwagi ve arkadaşları (Kashiwagi ve diğerleri, 2002) yaptığı araştırmalarda polipropilen yapının içerisine katılan ÇDKNT katkı maddesinin ağırlıkça oranı arttırıldığında maksimum ayrışma sıcaklığı artış göstermektedir. PP/ÇDKNT yapıda bulunan %1 wt. ve %2 wt. 430°C olan değeri sırasıyla 442°C ve 443°C çıkartmışlardır. Bu deney azot ortamında gerçekleştirilmiştir, hava ortamında gerçekleştirilen deneyde ise 298°C olan bu değer sırasıyla 335°C ve 376°C artış gösterdiğini öne sürmüşlerdir.

Andrews ve arkadaşlarının (Andrews ve diğerleri, 2002b) yaptığı çalışmalarda, PP/ÇDKNT kompozit yapılarının Young modülü ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yapıya katılan karbon nanotüplerin akma dayanımı değerini 30 MPa 18 MPa düşürdüğü fakat Young modülü değerini 1 GPa'dan 2,4 GPa yükselttiği belirtilmiştir. Sonuç olarak içeriğe katılan %12,5 wt. ÇDKNT yapının akma gerinimini düşürdüğü öne sürülmüştür.

Dondero ve Gorga (Dondero ve Gorga, 2006) yaptığı çalışmalarda, PP/ÇDKNT basit eriyik harmanlama yöntemi ile karıştırılarak elde ettiği kompozit örneklerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Mikroskobik görüntülerden elde edilen verilerde, karbon nanotüplerin polipropilen içerisinde zayıf dağılım gösterdiği gözlemlenmiştir. Young modülü incelendiğinde ise yapıya katılan %0.25 wt. ÇDKNT'lerin 0,6 GPa olan değeri 1,25 GPa arttırdığı belirtilmiştir. Yapıya katılmaya devam edilen ÇDKNT'lerin belirli bir yüzdeden sonra ise bu değerleri düşürdüğü hatta sertlik ve kopma anındaki uzama miktarlarında azalmalara sebep olduğu belirtilmiştir. Ayrıca bu çalışmada yapıya katılan ÇDKNT'lerin kristalleşmeye etkisi ile DSC verilerinde ufak değişikliklere neden olduğu belirtilmiştir.

Jose ve arkadaşlarının (Jose ve diğerleri, 2007) yaptığı çalışmalarda PP/ÇDKNT kompozit yapılarında kullanılan ark boşaltma yöntemi ile sentezlenen karbon nanotüplerin Young modülü verileri incelendiğinde, yapıya katılan %1 wt. ÇDKNT'lerin bu değeri 1,67 GPa'dan 3,5 GPa kadar çıkarttığı belirtilmiştir. Yine aynı çalışmanın TEM görüntüleri incelendiğinde bu yöntem kullanılarak oluşturulan kompozit yapılarda karbon nanotüp dağılımının iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Ganb ve arkadaşlarının (Ganb ve diğerleri, 2008) yaptığı çalışma ise, mekanik özelliklerin katkı maddelerinin yapıya katılması sonucu çok büyük değişiklikler göstermediğini incelemiştir. PP/ÇDKNT kompozit yapıların Young modülü incelendiğinde yapıya katılan %3 wt. ÇDKNT'lerin 1,25 GPa olan değeri 1,6 GPa arttırdığı, ayrıca %5 wt. ÇDKNT katkı maddesi kullanılan kompozit örneklerdeki akma dayanımının 35 MPa 38 MPa değerine yükseldiğinin gözlemlendiğini belirtmişlerdir.

Thiébaud ve Gelin (Thiébaud ve Gelin, 2009) yaptığı çalışmalarda, üretim yönteminde yapılan değişim ve KNT destek miktarının mekanik özelliklere olan etkisi incelenmiştir. Destek elemanı konsantrasyonu arttıkça, mekanik özelliklerden Young modülünde artış gözlemlenirken; kompozit malzeme içerisindeki dağılım homojenliğini kaybettiği belirtilmiştir.

Teng ve arkadaşlarının (Teng ve diğerleri, 2008) yaptığı çalışmalarda, yapıya katılan KNT oranlarının morfolojiye ve dinamik mekanik analiz değerlerine olan etkisi araştırılmıştır. Üretim şekli değiştirilmesi ile değişen reoloji özellikleri incelendiğinde herhangi bir farklılaşmaya rastlanılmamıştır. Destek elemanı oranı arttıkça, viskozite değerlerinde yükselmelere bağlı erime akış endeksinde düşüşler gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak malzeme içerisinde bulunan destek elemanın kendi içinde oluşturduğu etkileşim gösterilebilir. Kristalinite bakıldığında ise, artan miktarlara bağlı olarak PP'nin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) düştüğü belirtilmiştir.

Eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak SPP/ÇDKNT kompozit üretimi aşamasında destek elemanı olarak kullanılan KNT oranının malzemenin morfolojik, kristal form ve termal ile elektrik özelliklerine olan etkisi Pollatos ve arkadaşlarının (Pollatos ve diğerleri, 2010) yaptığı çalışmada incelenmiştir. Yapıya katılan KNT oranlarındaki artış, kristal formda düzensizliğe yol açtığından, kristalleşme sıcaklığı ve derecesi artarken; camsı geçiş sıcaklık

değerinin düşmesine ve ısı kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Elektriksel iletkenlik değerleri ise 2,5-3,0 wt. % oranında daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir.

Jeefferie ve arkadaşlarının (Jeefferie ve diğerleri, 2010) yaptığı çalışmalarda, ÇDKNT'lerin yapının termomekanik özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. Araştırma sonucunda yapıya katılan katkı malzemesinin dinamik mekanik özelliklerin geliştirilerek yüksek performans sağlamasına sebep olduğu belirtilmiştir.

İn-situ polimerizasyon tekniği kullanılarak elde edilen PP/ÇDKNT kompozit yapıların mekanik özelliklerinin incelenmesi Koval'chuk ve arkadaşları (Koval'chuk ve diğerleri, 2008) tarafından yapılmıştır. Kompozit yapılarda destek elemanı oranına göre gözlemlenen morfoloji değişikliği sonucu mekanik özelliklerde değişimler hatta iyileşmeler olduğu saptanmıştır.

Bikiaris ve arkadaşlarının (Bikiaris ve diğerleri, 2008) yaptığı çalışmalarda, KNT yapıların dağılımının homojen olduğu göz önüne alınarak kompozit yapıların termal, mekanik ve termo-oksidatif kararlılık değerleri incelenmiştir. Asidizasyon işlemine tabii tutulan ÇDKNT'lerin işlem sürecinde uzamalara bağlı boylarında kısaltmalar gözlenmiştir. Ayrıca bu işlem sonucunda karboksilik grupların KNT duvarlarında olduğu belirlenmiştir. Oluşan grupların KNT/PP kompozit yapıları oluşumu esnasında ÇDKNT'lerin daha iyi dağılımı sağladığı ve böylelikle hem termal hem de mekanik özelliklerinde iyileşmeler gözlemlendiği belirtilmiştir. Karbon nanotüpler çekirdekleştirici ajan olarak görev görmektedir. Termo oksidasyon kararlılığı incelendiğinde ise ilk aşamada, yüzeyde yer olan karboksilik gruplar varlığında IPP oksidasyonu hızlandığı fakat ikinci aşamada bu durumun tam tersi bir durum ile karşılaşıldığı belirtilmiştir.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada literatürdeki çalışmalardan farklı olarak, eriyik karıştırma yöntemi ile polipropilen (PP) matris yapısına, modifiyeli ve modifiyesiz çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) katılarak nanokompozit malzeme üretimi amaçlanmıştır. Mekanik testleri ile beraber elektriksel dirençlerdeki değişimlerin ölçülmesi ve yüzey analizleri yapılarak polimerik nano kompozit malzemenin özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

3.1. Kullanılan Malzemeler

3.1.1. Matris sistemi

Sunulan çalışmada matris malzemesi olarak Sigma Aldrich firmasından temin edilen pellet formuna sahip izotaktik polipropilen (IPP) ve amorf polipropilen (PP) kullanılmıştır. Bu malzemelerin özellikleri aşağıda verilmektedir;

Çizelge 3.1. Polipropilen matrisin özellikleri

Karakteristik Özellikleri	Birim	Değer	Yöntem
Fiziksel Özellikleri			
Yoğunluğu	g/cm ³	0,89–0,92	ISO 1183
Molekül Ağırlığı	–	M _n ≈ 5000 M _w ≈ 20000	–
Viskozitesi	poise	10 (190°C)	ISO–1628
MFI (Erime Akış İndisi)	g/10 min	3,9	ISO 1183
Rockwell Sertliği	dmm	18	ASTM D 5
Mekanik Özellikleri			
Young Modülü	MPa(N/mm ²)	879,7	ISO 527
Maksimum Yük	MPa(N/mm ²)	34,8	ISO 527
Uzama	%	524,4	ISO 527
Çentikli Darbe Dayanımı	kJ/m ²	8,8	ISO 179
Isıl Özellikler			
Erime Sıcaklığı (T _m)	°C	155	ASTM E 28

Çizelge 3.2. İzotaktik polipropilen matrisin özellikleri

Karakteristik Özellikleri	Birim	Değer	Yöntem
Fiziksel Özellikleri			
Yoğunluğu	g/cm ³	0,89–0,92	ISO 1183
Molekül Ağırlığı	–	M _n ≈ 50000 M _w ≈ 190000	–
Viskozitesi	poise	10 (190°C)	ISO–1628
MFI (Erime Akış İndisi)	g/10 min	3–15	ISO 1183
Rockwell Sertliği	dmm	98	ASTM D 5
Termal Özellikler			
Erime Sıcaklığı (T _m)	°C	160–165	ASTM E 28

İki farklı karakteristik özelliklere sahip polimerik matris yapılar farklı hacim oranları ile birleştirilerek elde edilen kompozit yapıların mekanik, morfolojik, elektriksel ve termal özellikleri incelenmiştir.

3.1.2. Destek sistemi

Destek malzemesi olarak iletken nano dolgu malzemesi olarak bilinen nanotüpler seçilmiştir. Bu çalışmada karakteristik özellikleri göz önüne alınarak çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) kullanılmıştır. Ticari olarak alınan KNT'ler (Nanocyl 7000, Nanocyl S.A. Belçika) asetilen ve Fe katalizör kullanılarak CVD yöntem ile üretilmiştir. Üretici firma tarafından verilen malzemelerin özellikleri aşağıda verilmektedir:

Çizelge 3.3. ÇDKNT iletken destek maddesinin özellikleri

Karakteristik Özellikleri	Birim	Değer	Yöntem
Ortalama Çap	Nanometre	20–50	TEM
Ortalama Uzunluk	Mikron	5–20	TEM
Safsızlık	%	90	TGA
Metal Oksit	%	10	TGA
Yüzey Alanı	m ² /g	250–300	BET

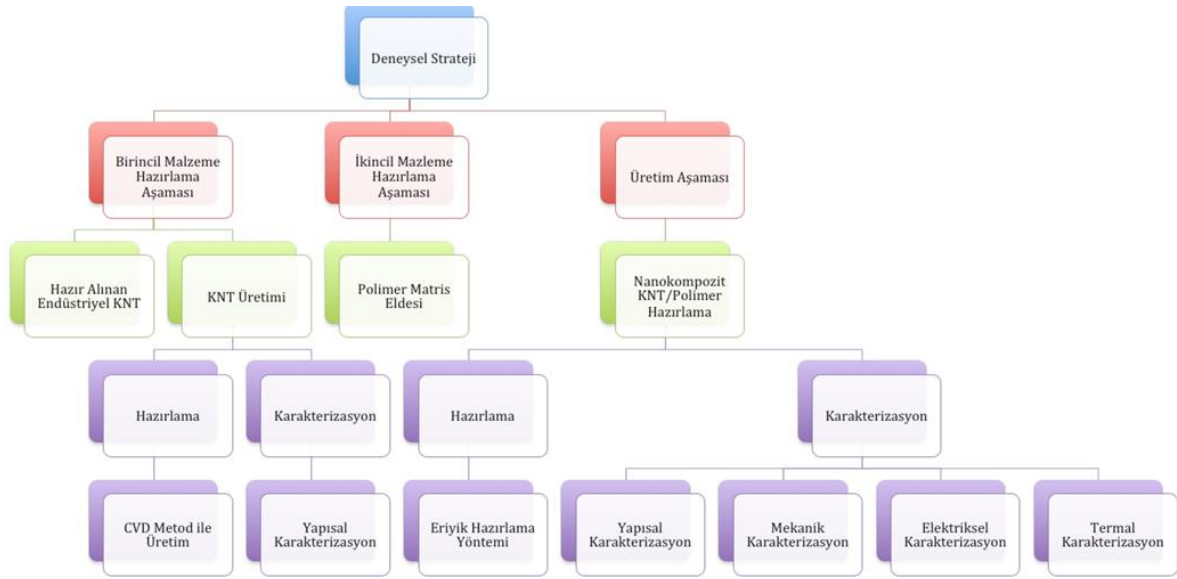
Ticari ve laboratuvar koşullarında üretilen ÇDKNT'lerin destek malzemesi olarak matris yapıya olan etkilerinin araştırılması planlanmıştır. Ayrıca kullanılacak olan nanotüplere fonksiyonel gruplar eklenerek kompozit yapıdaki değişimler incelenmiştir.

Mekanik özelliklerin incelenmesi için ASTM standartlarına uygun kalıplar kullanılmıştır ve kalıp ayırıcı olarak ORAPI Engineered Solutions Worldwide firmasının silikon bazlı kayganlaştırıcısı uygulanmıştır.

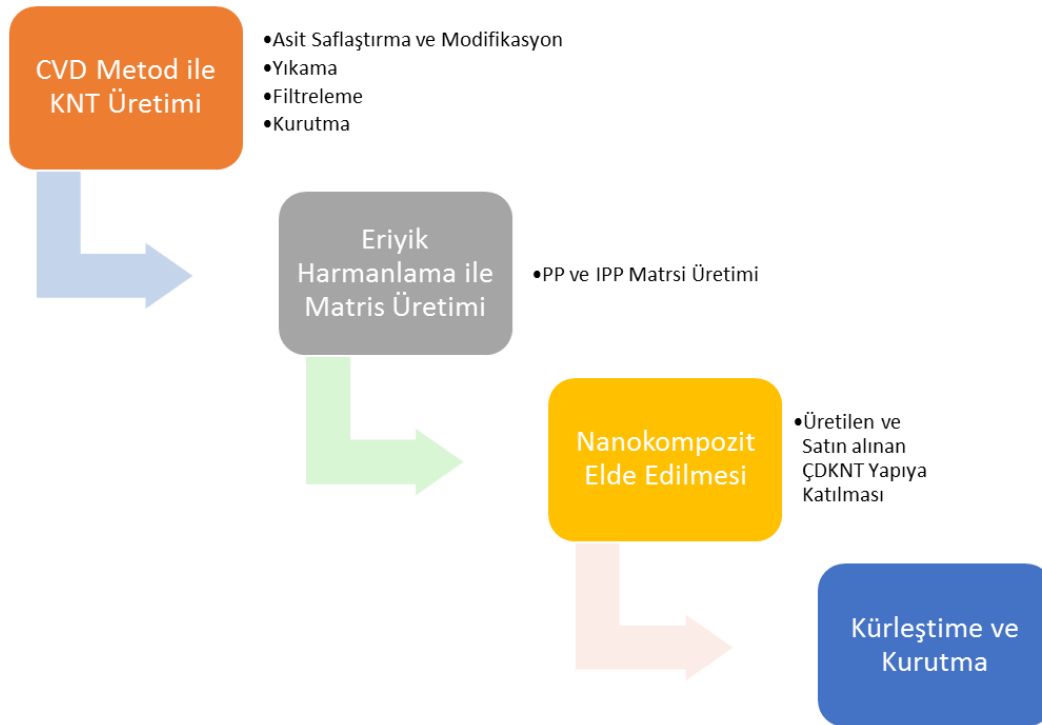
3.2. Örnek Hazırlama

Örnek hazırlama sürecinde öncelikle nanokompozit yapıda kullanılacak ÇDKNT'lerin CVD yöntemi kullanılarak üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen karbon nanotüplerin bir kısmına fonksiyonel grup bağlama işlemi uygulanmıştır. KNT'lerin katılacağı farklı oranlara ve formülasyonlara sahip matris yapı oluşturulmuştur. Kararlaştırılan formülasyonlara da sentezlenen nanokompozit yapıların özelliklerinin belirlenmesi amacı ile karakterizasyon işlemleri yapılarak değişimler incelenmiştir.

Deneyin yapılma amacı ve stratejisi aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.1. Deney stratejisi



Şekil 3.2. Polimer kompozit hazırlama şeması

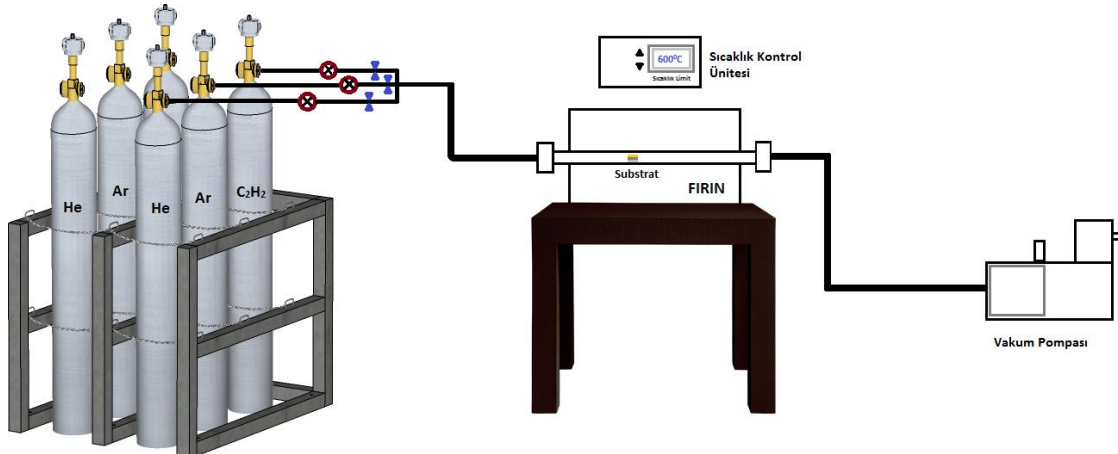
3.3. CVD Yöntemi Kullanılarak ÇDKNT Sentezi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile sentezleme süreci iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada katalizör olarak kullanılan geçiş metalleri genellikle SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CaO_2 ,

zeolit ve silisyum gibi destek katılarının üzerine kaplamıştır. Bu çalışmada emdirme tekniği kullanılarak, demir oksalat öncül maddesi çözülerek katalizör çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır. Bu çözeltiye alttaş görevi görecek olan SiO_2 maddesi daldırılıp çıkarılarak katalizör çözeltisi ile kaplanması sağlanmıştır. Çözelti ile kaplanan bu alttaşa buharlaştırma, kalsinasyon ve indirgeme gibi fiziksel ve kimyasal işlemler uygulanarak katalizör elde edilmiştir.

İkinci aşamada KNT üretimi için karbon kaynağı gaz olarak asetilen kullanılmıştır. Farklı kalınlıklarda demir film kaplanmasıyla hazırlanan katalizör, 5, 10, 15, 20, 30 ve 60 dakika tavlama işlemine tabii tutulmuştur.

Tavlama süresi sonunda, kuvars tüp sisteme bağlanmış ve fırın $625\text{--}750^\circ\text{C}$ ve 4 Torr basınca ayarlanarak sisteme 20 sccm H_2 ve 100 sccm Ar gazı verilmiştir.

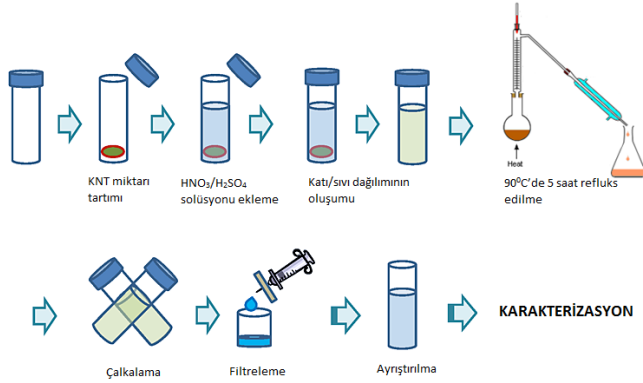


Şekil 3.3. CVD sistemi şematik gösterimi

CVD yönteminde gaz besleme yapılması nedeni ile sistem kesikli olmaktan uzaklaşmış gibi gözükmesine rağmen, sistemde bulunan katalizörün belirli bir aktivasyon süresi olduğundan, katalizör deaktif olduktan sonra yöntem sonlandırılmıştır. Bu çalışmada 32 dakika süre ile karbon kaynağı gaz olarak kullanılan asetilen, kuvars tüpe gönderilmiştir. Bu büyüme süreci sonunda gazlar ve fırın kapatılarak oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Daha sonra katalizör üzerinde büyüyen KNT'ler kuvars tüpten çıkarılmışlardır.

3.4. KNT HNO₃/H₂SO₄ Kullanılarak Yüzey Modifikasyonu

Karbon nanotüpler (KNT) Van der Waals gibi kuvvetlerin varlığı nedeniyle polimer matris içerisinde etkileşime girerek, topaklaşır ve dibe çökerler. Bu nedenle polimer içerisinde dağıtılabilmeleri için yüzeylerine karboksil (–COOH) veya hidroksil (–OH) gibi fonksiyonel grupların bağlanması gerekir.



Şekil 3.4. KNT saflaştırma ve modifikasyonunun şematik gösterimi

Bu çalışmada çok duvarlı karbon nano tüplerin yüzey modifikasyonu için sülfürik asit H₂SO₄ (95–98%) ve nitrik asit HNO₃ karışımları (3:1 (v/v) oranında), (Merck) içerisinde 90°C 5 saat süresince reflüks edildikten sonra filtre edilmiştir. Asitle işleme tabi tutulan karbon nano tüpler temizlenmek için 200 mL saf su ile 2 saat boyunca yıkanmıştır. Elde edilen yüzey modifikasyonu yapılmış karbon nano tüpler daha sonra tekrar filtreden (0,2 µm) geçirilerek, elde edilen siyah katı malzeme vakumlu fırında 12 saat boyunca kurutulmuştur. Böylece modifiyeli KNT'ler matris içerisinde kolayca disperse edilebilecek hale getirilmişlerdir.

3.5. PP/ÇDKNT Kompozit Örneklerin Hazırlanışı

Polipropilen/KNT nanokompozitler eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak mekanik karıştırıcı ve sıcak–soğuk izostatik pres ile hazırlanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılmak üzere örnekler hacimce, Çizelge 3.6'da gösterilen oranlarda ve çeşitlerde karbon nanotüp içeren gruplar olarak hazırlanmıştır. Çalışmanın devamında örnek gruplarını anlatmak için Çizelge 3.6'da belirtilen kodlar kullanılmıştır. Örnek grubunun hazırlanışında, KNT çeşitleri ve oranları değişimi dışında aynı örnek hazırlama yöntemi kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. Örnek gruplarının formülasyonu¹

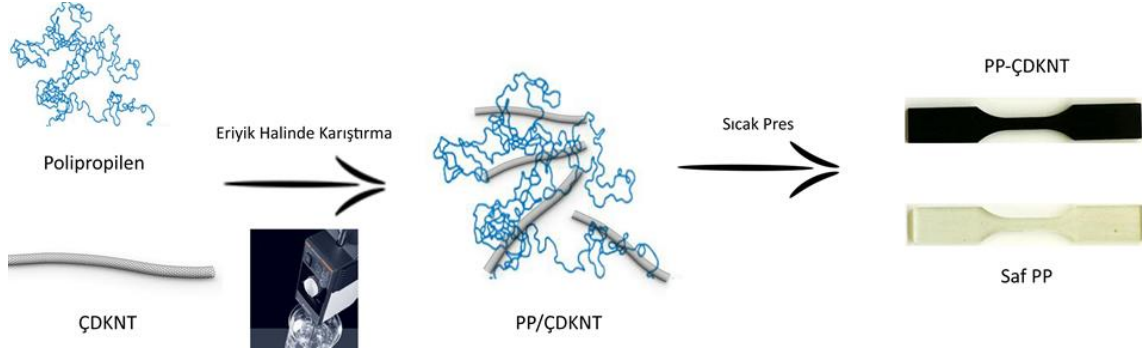
ÖRNEK KODU	FORMÜLASYON			AÇIKLAMA
	PP (wt. %)		ÇDKNT (wt. %)	
	PP	IPP		
PP	100	–	–	Polipropilen
IPP	–	100	–	İzotaktik Polipropilen
PP1ÇDKNT	99	–	1	Polipropilen ve 1 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
PP1EÇDKNT	99	–	1	Polipropilen ve ticari 1 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
PP1ÇDKNT–OH	99	–	1	Polipropilen ve 1 wt.% ÇDKNT –OH modifiye grup içeren nano kompozit
PP1EÇDKNT–OH	99	–	1	Polipropilen ve ticari 1 wt.% ÇDKNT –OH modifiye grup içeren nano kompozit
PP1ÇDKNT–COOH	99	–	1	Polipropilen ve 1 wt.% ÇDKNT –COOH modifiye grup içeren nano kompozit
PP1EÇDKNT–COOH	99	–	1	Polipropilen ve ticari 1 wt.% ÇDKNT –COOH modifiye grup içeren nano kompozit
90PP10IPP1ÇDKNT	90	9	1	%90 Polipropilen ve %10 IPP ile 1 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
80PP20IPP1ÇDKNT	80	19	1	%80 Polipropilen ve %20 IPP ile 1 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit

Formülasyon işleminin kararlaştırılmasında iki farklı tip polipropilen (PP, IPP) ile iki farklı şekilde (ticari/laboratuvar) temin edilen ve iki farklı çeşitte (–OH/–COOH) modifiye edilen, beş farklı oranda (wt. %1, 3, 5, 7 ve 10) nanotüp takviyesi denenmiştir. Literatürde varılan yargıya göre mekanik, termal ve elektriksel özellikleri kütlece yüzde oranı 3 olan nanotüp kullanılarak oluşturulan nanokompozitler ile önemli ilerlemeler kaydedilmiş fakat daha yüksek oranlarda düşüşler gözlenmiştir. Bu yargı temel alınarak bu çalışmada ağırlıkça %3, %5 ve %7 nanotüp yüklemeleriyle %3 yüklemesinin sağladığı ilerleme ve sonrasındaki düşüşlerin etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca kullanılan farklı oranlarda ki matris yapının morfolojik ve diğer karakteristik özelliklerinin etkisi ile KNT üretim şeklinin ve modifiyesinin etkilerinin de araştırılması hedeflenmiştir.

Nanokompozit hazırlanmasında öncelikle formülasyonu gerçekleştirilen malzemelerin matris kısımları, örneklerin homojen bir karışım sağlanabilmesi amacıyla 170–200⁰C sıcaklıkta 60 dakika süreyle Heidolph RZR 2021 marka konik çift helezonlu mekanik karıştırıcı ile 200 rpm hızda karıştırılmıştır. Polipropilenin ergimesinden sonra KNT destek malzemesi ilave edilmiştir.

¹ Örnek kodalama kısmının devamı EK-3 kısımda yer almaktadır.

KNT destek malzemesi ilavesinden sonra malzemeler homojen karışım elde edilebilmesi amacıyla sabit sıcaklıkta 10 dakika süre ile karıştırılmıştır. Malzemenin kalıba yapışmasını önlemek amacıyla kalıp silikon katkılı ayırıcı ile kaplanmıştır. Karışım malzemesinin dökülünce donmasını engellemek amacı ile ısıtılmış (170°C) olan kalıba dökülmüştür.



Şekil 3.5. PP/KNT hazırlama aşaması şematik gösterimi

Elde edilen karışım, mekanik test örneklerinin üretimi için ASTM 638 standartlarına uygun olarak hazırlanmış, kalıp ayırıcı sürülmüş alüminyum kalıplara yerleştirilmiştir. Kalıp sisteminin kapakları sıkılaştırılarak kapatılmış ve sıcak-soğuk izostatik pres ile 200°C 'de 40 MPa basınç altında 5 dakika kürleştirilmiştir. Daha sonra örnekler ve sıcak-soğuk izostatik pres cihazının su soğutma ünitesi kullanılarak sıcaklığı oda sıcaklığına düşürülmüştür. KNT içeren örnekler malzeme soğuduktan sonra kalıptan çıkarılmış ve mekanik test yöntemine uygun boyutlarda “dog-bone” halinde teste tabi tutulmuştur.

3.6. Karakterizasyonda Kullanılan Cihazlar

3.6.1. Kimyasal yapı karakterizasyonu

FT-IR spektroskopisi

Saflaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüp, hazırlanan polipropilen ve karbon nanotüp film örnekleri ve sentezlenen farklı yüzde oranı ve matris yapısına sahip nanokompozitlerin yüzeylerindeki kimyasal yapı değişimleri Thermo Nicolet 6700 model FT-IR spektroskopisi ile dalga boyu $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ölçümler yapılarak incelenmiştir.

Raman spektroskopisi

KNT ince film çalışmalarında ve ürünlerin analizlerinde, Enwave Optronics Inc. firmasından tedarik edilen bir Raman cihazı kullanılmıştır. HRC-10HT Raman Analyzer cihazının, standart konfigürasyonunda 785 nm diyot lazer kullanılmakta ve 250-2300 cm^{-1} spektral aralığında 4.5 cm^{-1} çözünürlükte spektrum elde edilmektedir.

3.6.2. Yüzey karakterizasyonu

Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

Nanokompozit film örneklerinin yüzey topografisi Omicron VT STM/AFM needle sensor Park Systems XE 70 AFM cihazı ile $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ alanında taranarak yüzey pürüzlülük (R^2) değerleri her bir örnek için hesaplanmıştır. Faz görüntüleme modu 170 kHz civarında nominal rezonans frekansı ve 5-10 nm yarıçapı olan altın kaplı yüksek çözünürlüklü ve 40° açığa sahip nominal tip ile birlikte silisyum nitrür manivelası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nominal tip olarak HQ NSC-15¹ Park Systems firmasından temin edilmiştir. Alınan topografik görüntüler doğrultusunda hazırlanan matris içeriklerin yüzey karakterizasyonu ve etkisi ile polimer matris içerisinde nanopartiküllerin dağılımı incelenmiştir.

Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile oluşturulmuş karbon nanotüp örneklerinin yapı incelemesi için TEM kullanılmıştır. Elde edilen karbon nanotüplerden 0,1 gram alınarak ultrasonikasyon yöntemi ile 100 ml tolüende çözdürülmüş ve tamamen dağılması sağlanmıştır. Karbon nanotüplerin yapısı, saflaştırılma yönteminin uygunluğu bu karakterizasyon tekniği ile Philips CM200 model geçirimli elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

¹ EK-6 kısmında tip özellikleri verilmiştir.

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Jeol JSM-6400 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak üretilmiş ve saflaştırılmış karbon nanotüp örnekleri incelenmiştir.

Optik mikroskop

Örneklerin yüzey morfolojisinin incelenmesi ve görsel dağılımın gözlemlenmesi için Nikon marka Eclipse ME600D model optik mikroskobu kullanılarak dijital görüntüleri alınarak analiz yapılmıştır.

3.6.3. Yüzey ıslanabilirliği karakterizasyonu

Temas açısı ve yüzey enerjisi ölçümü

Krüss DSA 100 cihazı kullanılarak nanokompozit örneklerin deiyonize su ile yaptığı temas açısı değerleri incelenmiştir. Temas açısı ölçümleri yapılırken film örneklerin üç farklı noktasından alınan sonuçların standart sapması hesaplanarak ölçümler yapılmıştır. Aynı cihaz kullanılarak, farklı polar/apolar sıvılar (formamid, etilen glikol, diiyodametan vb.) ile temas açısı ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümlerden yararlanılarak ÇDKNT destek malzemesi içeren nanokompozit yapıların hidrofilik/hidrofobik özellikleri incelenmiş, film yüzey enerjileri hesaplanmıştır.

3.6.4. Termal karakterizasyon

Termogravimetrik analiz (TGA)

Örneklerin termal stabilitesinin ölçülmesi ve Termogravimetrik karakterizasyonu TGA-Q50 model TA Instruments marka cihaz ile 100 ml/min akış hızındaki azot atmosferi ortamında oda sıcaklığından 700°C'ye 10°C/min ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC)

Nanokompozit örneklerin termal özelliklerini belirlemek amacı ile öncelikle DSC analizin gerçekleştirileceği örneklerinin orta kısmından bir parça kesilir. Her kompozisyon örnek için

3,3 mg malzeme alüminyum kabın içerisine yerleştirilerek 30⁰C'den 250⁰C'ye kadar 5⁰C/min ısıtma hızı ile azot atmosferi ortamında DSC analizi gerçekleştirilir. DSC analizleri DSC-60 model Shimadzu marka diferansiyel tarama kalorimetresi kullanılarak yapılmıştır. Örneklerin erime sıcaklıkları (T_e), kristalizasyon sıcaklıkları (T_c), kristalizasyon entalpileri (ΔH_c) ve erime entalpileri (ΔH_m) ölçülmüştür.

3.6.5. Mekanik karakterizasyon

Eğilme, çekme ve izod darbe dayanım testleri

Mekanik analiz için öncelikli olarak örnekler vakum altında 48 saat yüzey kuvvetlerin ortam şartlarından etkilenmemesi ve stabiliteyi sağlamak için bekletilmiştir. Oda ortam koşulları 23±2⁰C sıcaklık ve bağıl nem %50 olacak şekilde ayarlanır.

Nanokompozit örneklerle üç farklı mekanik test uygulanmıştır. Eğilme, çekme ve aşınma dayanımı özellikleri bu test kullanılarak ölçülmüştür. Eğilme testleri, belirlenen ASTM-D-790 standardı ele alınarak ve Zwick Universal Tensile Testing Machine Z020 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çekme dayanımı testleri, belirlenen ASTM-D-638 (Plastiklerin Çekme Özellikleri için Standart Test Metotları) standardı ele alınarak ve Instron 4505 Universal Tensile Testing Machine cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma dayanımı ise belirlenen ASTM-D-1044 13 standardı ele alınarak ve Devotrans test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu işlemlerde her örnek grubu için 5 örnek test edilmiş ve bunların aritmetik ortalamaları kullanılmıştır.

Sertlik testi

Durometre, plastik malzemelerde kullanılarak sertlik değerinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Durometre dik durumda ve uç kısmının deney parçası kenarlarından en az 12 mm olacak şekilde tutulur. Baskı ayağı, deney parçasının yüzeyine paralelliği korunarak darbesiz, mümkün olduğu kadar hızlı şekilde uygulanır.

Baskı ayağının deney parçasına tamamen değmesini sağlayacak kadar bir basınç uygulanmalıdır. 15±1 saniye sonunda gösterge okunur. Ani bir ölçüm isteniyorsa, baskı

ayağı deney parçasına tamamen deyince 1 saniye içinde gösterge okunur. Sertlik değeri ölçmeleri, en az 6 mm aralıkla deney parçasının 5 ayrı yerinde yapılır ve aritmetik ortalaması alınır.

Üretilen örnekler ASTM-D-2240 test standartlarına göre shore D durometre ile sertlikleri ölçülmüştür.

3.6.6. Elektriksel iletkenlik ölçümü

Yüzey iletkenliği

Kütlece farklı yüzdelerde karbon nanotüp katkı içeren nanokompozitlerin elektriksel iletkenlikleri Keithley 2400 SourceMeter model iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümler örnekler hazırlandıktan bir gün sonra oda sıcaklığında örneğin 4 farklı noktasından ölçülerek gerçekleştirilmiştir. Kontrol amacıyla ölçümler bir ay sonra tekrarlanmıştır.



Resim 3.1. Keithley 2400 iletkenlik ölçüm cihazı görüntüsü

İletkenlik ölçümleri parametreleri $I = 0,10 \mu A$ ve $C = 2,10 V$ olarak seçilmiştir. İletkenlik ölçümleri cihaz bu değerlere göre ayarlanarak yapılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

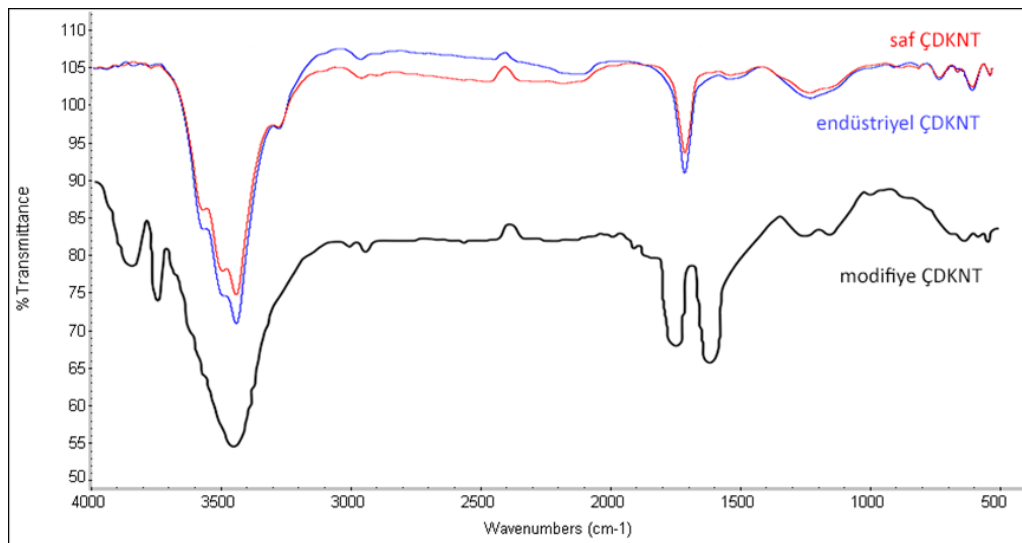
4.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

4.1.1. FT-IR spektroskopisi analiz sonuçları

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FT-IR) saflaştırılmış çok duvarlı karbon nanotüp destek malzemesi kullanılarak hazırlanan ve sentezlenen polipropilen kompozit örnekler ile farklı matris yapıya sahip polipropilen zincirlerinin karakterizasyonu için kullanılmıştır.

Bu çalışmada, CVD yöntem¹ kullanılarak elde edilen ÇDKNT'leri fonksiyonlaştırma ve saflaştırma işlemi için asit modifikasyonu yöntemi² kullanılmıştır. Bu süreç ÇDKNT'lerden amorf karbon, grafit parçacıkları ve metal katalizörler gibi safsızlıkları uzaklaştırmak için nanokompozit eldesin de önemli bir basamak oluşturmaktadır.

Ticari ve CVD yöntem kullanılarak elde edilen iki farklı karbon nanotüp örnekleri için saflaştırılmış ve fonksiyonel gruplar (karboksil (–COOH) ve hidroksil (–OH) grupları) ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin (ÇDKNT) FT-IR spektrumları 400 cm⁻¹ ve 4000 cm⁻¹ aralığında incelenmiştir.



Şekil 4.1. Ticari ve CVD yöntem ile elde edilmiş ve modifiye edilmiş ÇDKNT örneklerin FT-IR spektrumları

¹ Bu yöntem bölüm 3.3.'de detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

² Bu yöntem bölüm 3.4.'de anlatılmıştır.

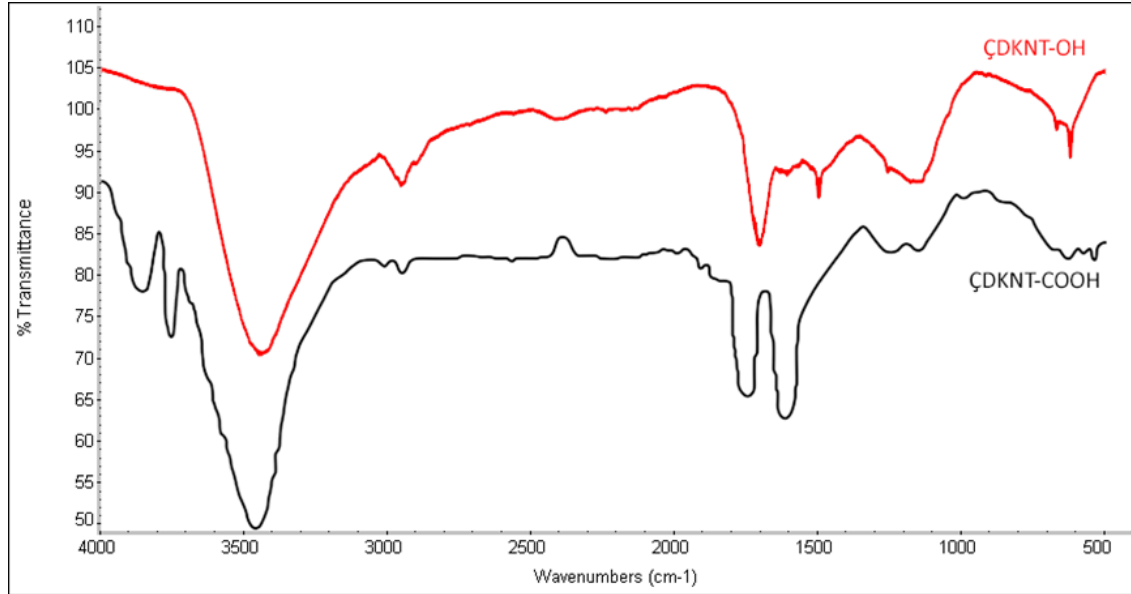
Ticari ÇDKNT örnekler ile CVD yöntem kullanılarak elde edilen ve daha sonrasında laboratuvar koşullarında asit modifikasyonu ile safsızlaştırılan örneklerin FT-IR spektrumları Şekil 4.1 ve 4.2’de verilmektedir. Asit modifikasyonu işlemi sonrasında karbon nanotüp yüzeylerde oluşması beklenen karboksil grubuna ($-\text{COOH}$) ait karakteristik pikler spektrumda gözlenmektedir.

FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde saf ÇDKNT spektrumdan farklı olarak $-\text{COOH}$ modifiyeli ÇDKNT’lerin dört önemli ana pik göstermektedir. Şekil 4.1 (COOH -pristine) FTIR spektrumları karşılaştırıldığında her bir spektrumun 3441 cm^{-1} dalga boyunda (yüzeyde bulunan $-\text{OH}$ grupları, karboksil ve hidroksil gruplarında bulunan $-\text{OH}$ grupları gerilme titreşimin bantları ve kimyasal olarak soğurulmuş su (intermoleküler H bağları)) şiddetli bir pik verdiğini görülmektedir. Yüzeyde bulunan karboksil ve hidroksil gruplarının asit modifikasyonu sonrasında oluştuğu incelenmiştir. Dalga boyu 3728 cm^{-1} değerinde oluşan pik serbest hidroksil gruplarından dolayı gözlenmektedir. Spektrumda incelenen 3441 cm^{-1} en geniş absorpsiyon piki ayrıca karboksil gruplarının ($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ ve $\text{C}-\text{OH}$) gerilme bantları olarak tanımlanabilir.

Şekil 4.1 (COOH -pristine) spektrumunda 1618 ve 1736 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen pikler karboksil gruplarında bulunan karakteristik $\text{C}=\text{C}$ (aromatik ve doymamış bağ yapısı) ve $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşim bantlarından dolayı ortaya çıkmıştır. 1300 ve 950 cm^{-1} dalga boyu bölgesindeki yoğunluğun artışı ve bantların kısmi ayrışması karboksilik grupların ve hidratlaştırılmış yüzey oksitlerinin miktarlarındaki artış Şekil 4.1. (COOH -pristine arasındaki farkta belirgin) gösterilmiştir. Ayrıca FT-IR spektrumunda, $-\text{OH}$ (düzlem deformasyonu) ve üst üste binen bağ yapıları bu bölgede karakteristik $\text{C}-\text{O}$ ve $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (yapısal oksitler ve oksijen köprüleri) gerilme titreşimleri 1300 ve 1000 cm^{-1} dalga boyu bölgesinde gözlenmektedir. $950-500\text{ cm}^{-1}$ olan bölge en son bölgedir ve bu bölge aromatik halka yapılarında $\text{C}-\text{H}$ iç düzlem ve dış düzlem eğilme bölgesidir. Karakteristik dalga boylarında ki kaymalar, Şekil 4.2 ($\text{COOH}-\text{OH}$) gözleendiği gibi $-\text{OH}$ gruplarında bulunan güçlü hidrojen bağ yapılarının oluşumundan kaynaklanmaktadır.

Çok duvarlı karbon nanotüplerin $-\text{COOH}$ ve $-\text{OH}$ grupları modifiyeli yapıların spektrumları karşılaştırıldığında; ÇDKNT- COOH spektrumunda gözlenen kristal örgüde bulunan hidroksil grubu gerilme titreşim bantları, 3441 cm^{-1} dalga boyundan ÇDKNT- OH spektrumunda güçlü hidrojen bağ yapısı oluşumdan kaynaklı 3418 cm^{-1} dalga boyuna

kaymıştır. Bu dalga boyunda bulunan pik ÇDKNT–OH yapısında bulunan oktahedral boşluklardan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle 3200 ve 3500 cm^{-1} dalga boyu bölgesi hidrojen bağı ile bağlanmamış serbest hidroksil gruplarını (izole edilmiş ve/veya serbest hidroksil grupları olarak adlandırılmaktadır) temsil ettiğinden, tanımlamada oldukça önemlidir.



Şekil 4.2. CVD yöntem ile elde edildikten sonra asit modifikasyonu yapılmış ÇDKNT’lerin karboksil ve hidroksil gruplarına ait FT-IR spektrumları

Asit ile modifiye edilen çok duvarlı karbon nanotüplerin karakteristik pikleri FT-IR spektrumlarından incelendiğinde 560-500 cm^{-1} pikiinde –COO– çarpışma (rocking) gerilimi ve aromatik halka deformasyonu, 1242 cm^{-1} ve 1180 cm^{-1} bölgesinde zayıf –COO– asimetrik gerilimi, 1650-1550 cm^{-1} –OH (primer alkol) gerilimi, 3000-2800 cm^{-1} aromatik –CH gerilimi ve 3650-3000 cm^{-1} dalga boyunda –COO– gerilimi bant titreşimleri sırasıyla gözlenmiştir. Spektrumların incelenmesi sonucunda asit ile modifikasyon işleminin çok duvarlı karbon nanotüp yüzeylerinde fonksiyonel grup oluşturmada başarılı olduğu söylenebilir. CVD yöntem ile oluşturulan ÇDKNT’lerin spektrumları ele alındığında ise katalizör olarak kullanılan kimyasalların yüzeyden saflaştırma işlemi ile giderildiği incelenebilir.

FT-IR sonuçları, ÇDKNT’lerin silindirik yapılarında bulunan uç kısımların asit saflaştırma işlemi sırasında kesildiğini ve bu bitiş ve yan duvar yüzeylerine oksijen ihtiva eden (karboksil (–COOH), karbonil (–C=O) ve hidroksil (–OH)) grupların bağlandığının tespit edilmesinde kullanılmıştır. Spektrumlarda gözlenen bu işlevsel gruplar, ÇDKNT’lerde ki

karboksilat iyonlarını doğrulamış ve böylece ÇDKNT'lerin reaktivitesinin arttırıldığını göstermiştir.

Spektrumlarda C–C bağ titreşimlerinin gözlenmemesi nanotüplerin yüksek simetrilerinden kaynaklanmaktadır.

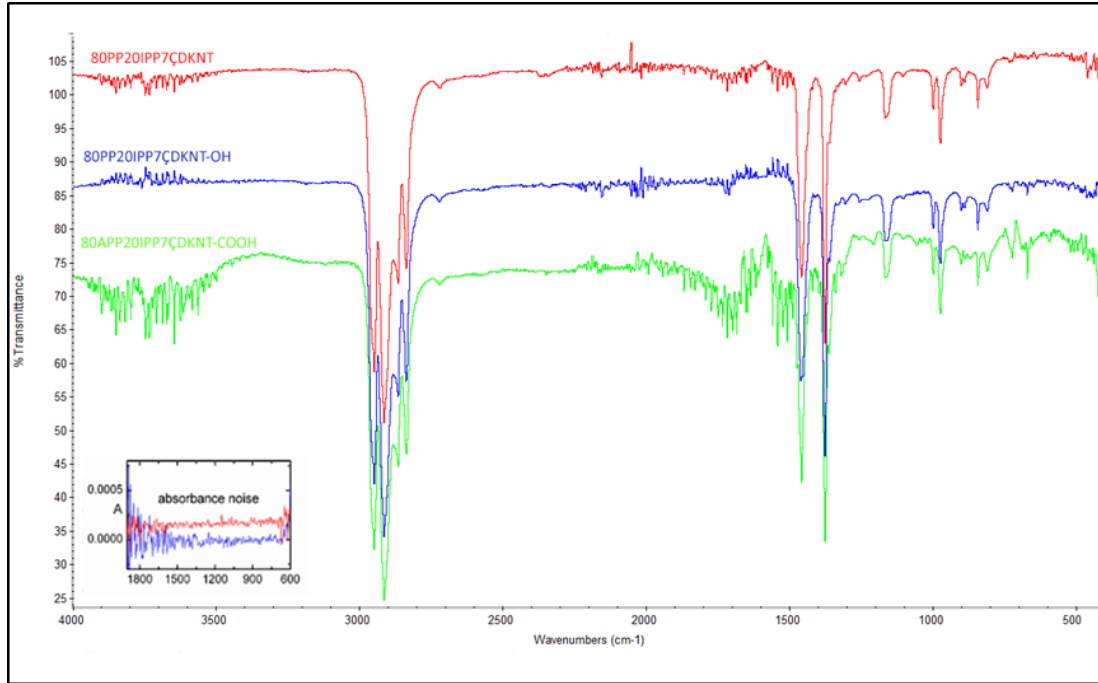
Çizelge 4.1. Çok duvarlı karbon nanotüplerin gözlenen ve literatür spektrum değerleri

Gözlenen Pik Değerleri (cm ⁻¹)	Titreşim Modu	Literatür Pik Değerleri (cm ⁻¹)			
		Stobinski et al.	Trykowski et al.	Bikiaris et al.	Chin-San et al.
3728 (s,b) ¹	Serbest Hidroksil grupları H–OH gerilme	-	-	-	3700
3441 (b)	Alkol ve karboksil grubu –OH gerilme	3444	3442	3325-3407	3441
3000-2800 (w)	–COO ⁻ gerilme	3190	3157	3190-3213	3000-2800
1736 (s)	C=O gerilme	1750-1711	1725	1726	1721
1618 (s)	C=C gerilme	1638-1550	1635	1650-1550	1641
1300-1000 (m,w)	C–O ve C–O–C (yapısal oksitler ve oksijen köprüleri)	1300-950	1300-950	-	1200
1200-1100(v,w)	COO ⁻ antisimetrik gerilimi	1250-950	1200-1000	-	1180-1350
950-500 (m,w)	–COO ⁻ çarpışma (rocking)	-	-	-	500

Polipropilen² baz, ÇDKNT ile PP/ÇDKNT kompozitlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırılmalı olarak şekil 4.3 gösterilmiştir. ÇDKNT'lerin saf ve modifiyeli formlarının FT-IR spektrumları verilmiş ve bu spektrumların açıklaması yukarıda detaylı olarak yapılmıştır.

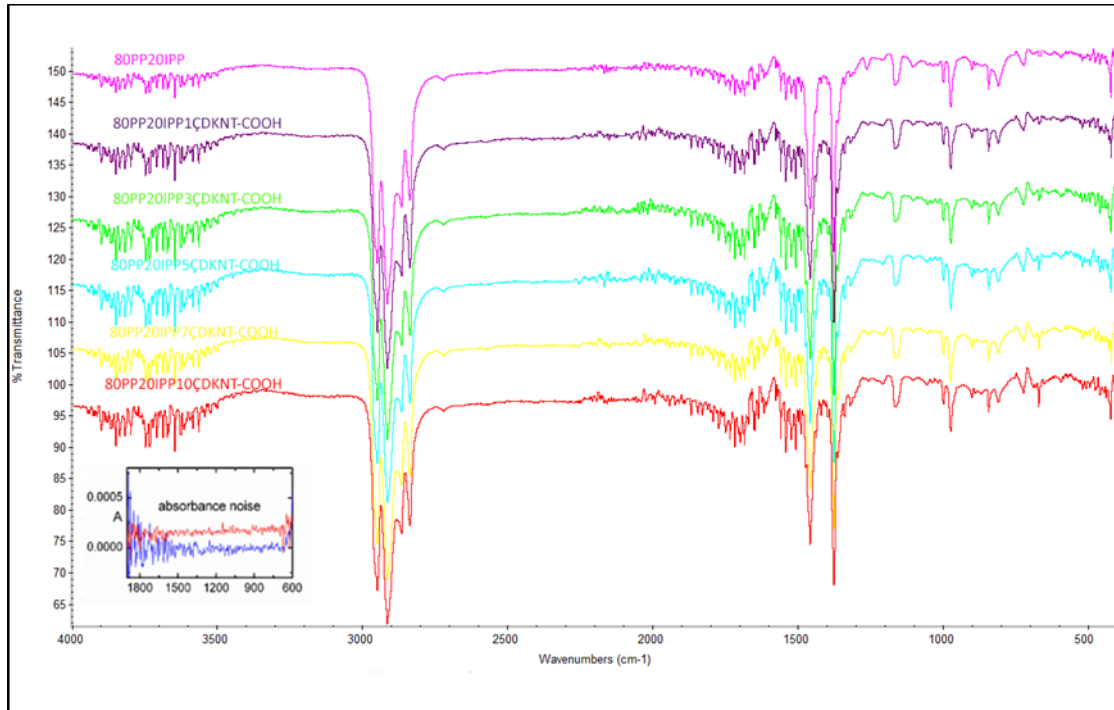
¹ s=güçlü (strong); b=geniş (broad); w=zayıf (weak); m=orta (medium); v=çeşitli (various) anlamlarında spektrumda bulunan piklerin değerlerini anlatmak için kullanılmıştır.

² EK-5 kısımda propilen matris yapısının FT-IR karakterizasyon bant değerleri verilmiştir.



Şekil 4.3. 80PP20IPP7ÇDKNT nanokompozitlerin farklı modifiyeli örneklerinin FT-IR spektrumları

Çok duvarlı karbon nanotüp destek elemanının matris yapıya katılması ile oluşan nanokompozitlerin FT-IR spektrumları ise Şekil 4.4'deki gibidir.



Şekil 4.4. Farklı yüzde oranlarında ÇDKNT-COOH (karboksil grup modifiyeli) destek elemanına sahip 80PP20IPP matris yapıları nanokompozitlerin FT-IR spektrumları

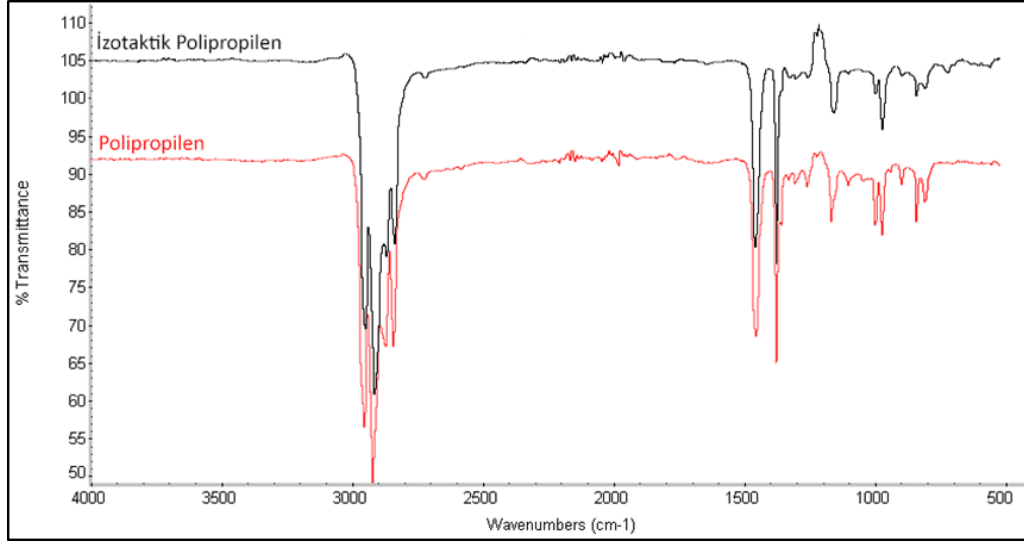
PP/ÇDKNT kompozitlerinin FT-IR spektrumlarındaki en belirgin ve göze çarpan özellik 1641 cm^{-1} de yeni bir pikin ortaya çıkmasıdır. Bu yeni pikin şiddeti ÇDKNT artış miktarına göre önemli ölçüde arttığı ilgili spektrumlarda açıkça görülmektedir. Bu yeni pik ÇDKNT'lerin yapısında bulunan karboksil grupların, nanotüplerin polimer ana yapısına katılması ile oluştuğu ve karboksil grupların yapıda olduğunu göstermektedir.

PP/ÇDKNT nanokompozit örneklerin farklı oranlarına ait FT-IR spektrumları¹ incelendiğinde konsantrasyon arttıkça CH_2 asimetrik ve simetrik gerilme ve eğilme titreşim bantlarının oluşturduğu piklerde keskinliğin arttığı gözlenmiştir. C–C gerilme titreşim bantlarında ise nanotüp konsantrasyonu arttıkça keskinliğinde belirgin bir değişme olmadığı görülmüştür.

Spektrumlar kompozit içerisindeki ÇDKNT yüzde miktarının artışına göre sıralanmıştır. 3000 ile 2800 cm^{-1} dalga boyu arasında gözlenen yüzey aktif maddelerden kaynaklanan karakteristik pikler sırasıyla, 3000-2900 cm^{-1} sp^2 (=C–H) ve 2900-2800 cm^{-1} sp^3 (–C–H) simetrik ve antisimetrik gerilme titreşim bantları olarak adlandırılır ve polipropilen matris içerisindeki ÇDKNT'lerin varlığını kanıtlamaktadır. Ayrıca kompozit içerisindeki ÇDKNT miktarı arttıkça ÇDKNT partiküllerinden kaynaklanan etkilerden dolayı piklerin şiddeti değişerek daha keskin veya daha geniş birer pik oluşturdukları veya da bu piklerin düşük veya yüksek dalga boyuna doğru kaydıkları ilgili spektrumlarında açıkça görülmektedir.

Şekil 4.5'de ise saf PP matris yapısı ile izotaktik PP yapısının FT-IR spektrumu gösterilmiştir.

¹ EK-4 kısımda detaylı ve karşılaştırmalı spektrumlar verilmiştir.



Şekil 4.5. İzotaktik ve amorf polipropilen örneklerin FT-IR spektrumları

Spektrumda metil deformasyonu ve metilene deformasyon pikleri üst üste binerek bu pikin dalga boyunu 1460 cm^{-1} kaydırmıştır.

PP/ÇDKNT nanokompozit örnekleri için kullanılan iki farklı matris yapı spektrumlarında gözlenen karakteristik polipropilen pikleri ve elde edilen spektrumların cihaz bünyesinde bulunan bir yazılım programı yardımı ile analiz edilmiş, buradan hesaplanan değerleri de Çizelge 4.2’de verilmiştir. PP için fonksiyonel grup analizi sonuçları açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.2. PP için fonksiyonel grup analizi

Fonksiyonel Grup	Polipropilen %
Aromatik C–H	1,32
Antisimetrik CH_3	1,01
Alifatik C–H	4,18
Simetrik CH_3	0,39
Karbonil C=O	1,16
Aromatik C=C	3,48
Alifatik C–C	3,72
CH_2	6,34

Sonuç olarak, PP/ÇDKNT nanokompoziti için elde edilen FT-IR spektrumunda PP ile benzerlikler olmakla beraber, karbon nanotüplerde yapılan modifikasyondan kaynaklı grupların etkisiyle bazı kaymalar tespit edilmiştir. Bu kaymalar neticesinde, bazı piklerin yerleri değişmiş, ancak kompozit yapısında hem ÇDKNT hem de PP olduğunu kanıtlayan pikler gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre PP ve ÇDKNT’lerin uyumlu karışımlar oluşturdukları tespit edilmiştir.

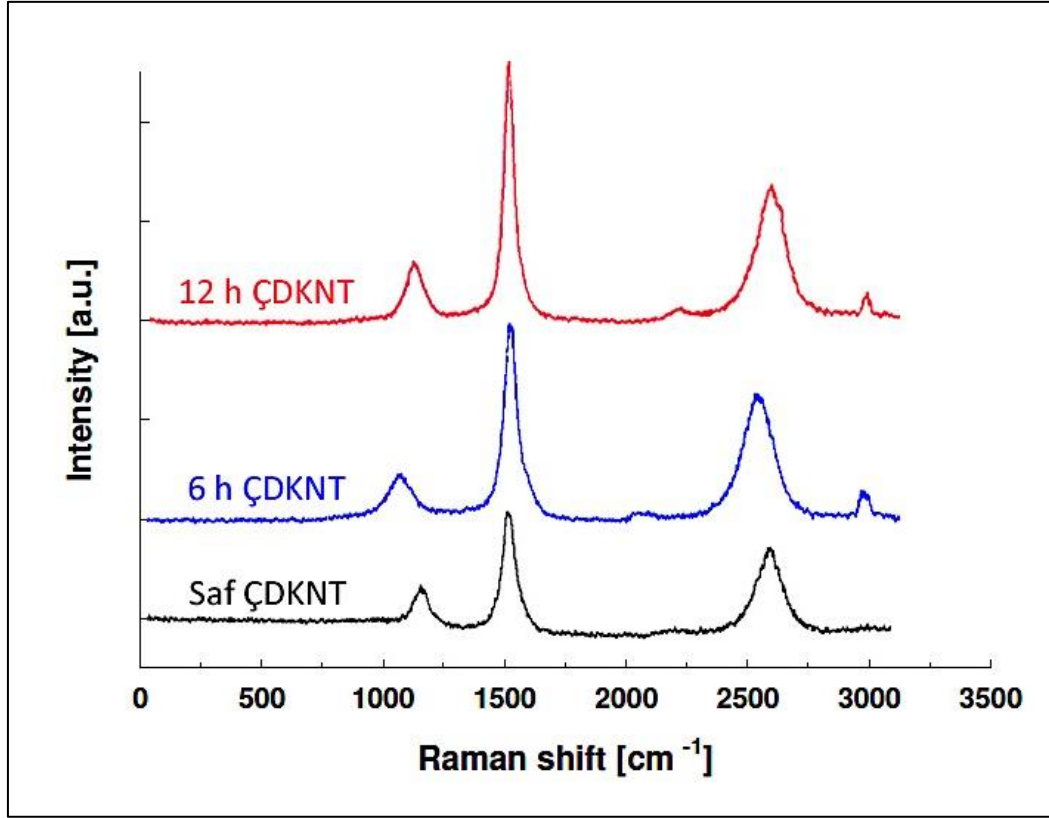
FT-IR sonuçları kompozit örneklerin TGA sonuçları ile iyi bir uyum içindedir. FTIR sonuçları ile TGA sonuçlarında bulunan KNT'lerin erken ayrışması ile varlığının tespiti kanıtlanmaktadır.

4.1.2. Raman spektroskopisi analiz sonuçları

Raman spektroskopisi karbon nanotüplerin yapısını ve elektronik özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılan bir araçtır. Farklı ÇDKNT'lerin grafitizasyon derecesi Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Ayrıca, CVD yöntemi ile üretilerek ve nitrik asit kullanılarak saflaştırılması esnasında ÇDKNT yüzeylerinde oluşan fonksiyonel karboksilik gruplar (Serp ve diğerleri, 2003), iyi dağıtılmış koloidal süspansiyonlar oluşturulmasına olanak tanıyarak, karbon nanotüplerin daha iyi çözünür hale gelmesini sağlamaktadır (Kuznetsova ve diğerleri, 2001; Rosca ve diğerleri, 2005). Saflaştırma işlemi esnasında koloidal süspansiyonların içinde bulunan ÇDKNT'lerin iç ve dış duvarlarını çevrelemiş bu fonksiyonel karboksil gruplar, bazı metal safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılmasında yardımcı olmaktadır (Serp ve diğerleri, 2003). Aktivasyon ve saflaştırma işlemi sırasında oluşan bu öngörü, Raman spektroskopisi ile belirlenebilmektedir.

İncelenen örneklerin karakteristik Raman bantlarının maksimum yoğunluklarının ve doğru pik değerlerinin elde edilebilmesi için eğri uydurma yöntemi uygulanmıştır. Tüm bantlar karışık Gauss-Lorentz fonksiyonu kullanılarak elde edilmiştir ve çözüm maksimum 50 yineleme yapıldıktan sonra minimuma yaklaşmıştır. Doğrusal fonksiyon, taban (referans) çizgisinin düzeltilmesi için kullanılmıştır.

Şekil 4.6'da CVD yöntem ile üretilen, 6 saat ve 12 saat saflaştırma işlemi uygulanmış örneklerin Raman spektrumları karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.6. CVD yöntemi ile üretilmiş ve 6-12 saat saflaştırma işlemi uygulanmış ÇDKNT'lerin Raman spektrumları

Karakteristik iki çizgi gözlenmiştir; D ve G bantları şekillerde gösterilmiştir. Grafit kristaller ve amorf karbon yapılarında bulunan düzensiz karbonları belirlemede kullanılan D bant çizgisi Raman spektrumunda 1135 cm^{-1} değerinde maksimuma ulaşmaktadır (Hiura ve diğerleri, 1993; Li ve diğerleri, 1997). Raman spektrumunda gözlemlenen D bantları, düzensiz grafit veya camı karbonların sonlanmış düzlemsel yapılarında bulunan asılı bağlarda bulunan karbon atomlarının titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Diğer bir deyişle, D bandı çoklu kristal veya amorf karbon malzemelerde gözlenmektedir.

G bant değerinin maksimum 1580 cm^{-1} değerinde iki boyutlu bir altıgen kafes içerisinde C-C gerilim titreşimlerine bağlı olarak (sp^2 bağ yapılı karbon atomu) gözlemlenmesi, ileri seviyede yönlendirilmiş kristal yapılı grafit karbon varlığının göstergesidir (Tuinstra ve Koenig, 1970).

Bütün spektrumlarda yer alan, G bandının yanında gözlenen pik, D' olarak adlandırılır ve 1620 cm^{-1} değerini vermektedir. D' piklerinin oluşumları, sırasıyla kenar ve orta bölge fononların yüksek yoğunluklu hal durumunu belirtmektedir. D' çizgisine bakılarak, bu

yapıların çok duvarlı karbon nanotüpler olduğu söylenebilir (Park ve diğerleri, 2001). Ayrıca, yaklaşık 2700 cm^{-1} değerinde ikincil derece 2D özelliği ve 2920 cm^{-1} değerinde ise oksitlenmiş örnekte bulunan C–H gerilim titreşimleri gözlenmektedir.

Raman spektrumlarında da gözlemlendiği gibi, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3) asit saflaştırma örnekte daha çok kusurların oluşmasına yol açtığından modifikasyon/saflaştırma işlemi süresi arttıkça D bant değerlerinde artış göstermektedir. Bu bize, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3) kullanılarak yapılan modifikasyon/saflaştırma işleminin KNT yapılarında hasarlara yol açtığını ve onları daha kısa boyutlara getirdiğini anlatmaktadır. Sonuç olarak, $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3) asit ile saflaştırma işlemi süreç zamanına bağlı olarak, CVD üretimi aşamasında oluşan amorf karbonların yapıdan uzaklaştırılmasında avantajlı bir rol oynarken KNT’lerde boyutsal olarak küçülmelere ve yapısal hasarlara sebep olmaktadır. Yapısal bozulmalar ve düzensizlikler ise D bant değerinde artış gözlemlememize sebep olmaktadır.

Raman spektra incelendiğinde, saflaştırma/modifikasyon işleminin 6 veya 12 saat uygulanması D bant değerinde düşümlere sebep olurken, G bant değerlerinde tam tersi yükselmeler gözlenir. Bu gözlemlerden yola çıkarak, 6 veya 12 saatlik saflaştırma işleminin ÇDKNT örneklerinde deformasyona yönelik önemli bir zarara yol açmadığı ve bu nedenle modifikasyon/saflaştırma işlemlerinde süreç açısından literatür araştırmalarına göre yararlı olduğu söylenebilir (Paunović ve diğerleri, 2009; Su ve diğerleri, 2008). Saflaştırma/modifikasyon işlemleri ile yapılardan amorf karbonlar uzaklaştırılırken, aynı zamanda CVD yöntem sonucu biriken deaktif olmuş katalizör partikülleri de ortamdan ayrılmış olunur. Bu sonuçlar, SEM analizleri ile de tutarlılık göstermektedir.

G bantlarının incelenmesi sonucunda ÇDKNT’lerin 12 saat boyunca $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3) asit ile saflaştırma işlemine maruz kalmış örneğinde düşük dalga boyuna doğru bir kayma gözlenmektedir. Pik pozisyonları dikkate alındığında, CVD yöntem ile üretilen ve 6 saat saflaştırma işlemi uygulanmış örneklerin Raman spektrumları 12 saat saflaştırma işlemi uygulanmış örnek ile karşılaştırıldığında yaklaşık $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu değerinde bantta yüksek derece düzensizlik oluşumuna bağlı farklılaşma olduğu gözlenmiştir. Pik pozisyonlarında oluşan bu kaymalar literatürde de diğer araştırmacılar tarafından gözlenmiştir (Botello-Mendez ve diğerleri, 2008). Ayrıca bu kaymaların, karbon nanotüplerin çeşitli çaplarında oluşan rezonans davranışlarında ki farklılaşmadan kaynaklandığını açıklamışlardır (Tan ve diğerleri, 2002).

Saf karbon nanotüp sentezleme aşamasında oluşan karbon türevi parçacıkları ÇDKNT'lerin yüzeylerinde toplanarak birçok safsızlığa yol açmaktadır. ÇDKNT'lerin saflaştırma işlemi sırasında, düşük konsantrasyona sahip asit solüsyonlarının kullanılması ve işlem süreçlerinin kısa tutulması, yüzeylerde oluşan bu karbon parçacıklarının ortamdan uzaklaştırılmalarına ve safsızlıkların ortadan kaldırılmasına yardımcı olacaktır. Bu nedenle, karbon nanotüp yapısında bulunan kusurların ve safsızlıkların ölçümünü göstermede kullanılan ID/IG oranının, saflaştırma işleminde kullanılan asitlerin konsantrasyon değerine ve zamana bağlı olarak düşüş gösterdiği gözlenmiştir. D ve G bantlarının şiddet oranları karbon nanotüplerin yüzey deformasyonunu belirlemede kullanılan standart bir ölçüm olarak bilinmektedir. Aktivasyon/saflaştırma işlemi uygulanmış ÇDKNT'lerin işlem sonrası saf ÇDKNT'ler ile karşılaştırılması sonucunda, ID/IG oranının düşüş gösterdiği gözlenmiştir ve ayrıca saflaştırma işlem zamanının artması ile bu değer düşüşü devam etmiştir. Bu bize, asit saflaştırma işlemine maruz kalma süresinde ki artışın, karbon türevi parçacıklar üzerinde bulunan safsızlıkların giderilmesinde efektif bir rol oynadığını göstermektedir.

ID/IG oranında ki nispeten düşük azalma miktarı, rölatif amorf karbon miktarının değişmeden kaldığını göstermektedir. Saflaştırma işlemi uygulanmış KNT'lerin saf halleri ile karşılaştırılması sonucunda D bantlarında artış olduğu ve bu artışın yüzeyde oluşan bozulmalardan kaynaklandığı söylenebilir. D bant değerlerinde gözlenen artışın ($\approx\%20$) nispeten literatürde yapılan çalışmalara oranla daha düşük olması yapıda az miktarda amorf karbon parçacıklarının bulunduğunu göstermektedir (Paunović ve diğerleri, 2009; Su ve diğerleri, 2008). Nitrik asit (HNO_3) ile saflaştırma işlemi esnasında fonksiyonel karboksil gruplarının oluşumları gözlenirken, aynı zamanda ÇDKNT'lerin kısalması ve incilmesi sonucunda amorf karbon yapılarında oluşumu gözlenmektedir ve bu oluşumların sürekliliği nanotüplerin hem örgü (kafes) yapılarında hem de gerçek yüzey alanlarında ki düzensizlikleri artırır (Zhang ve diğerleri, 2008). Düzensizliklerde ki bu artış ÇDKNT'lerin katalitik aktivitesinin ve reaktifliklerinin artmasında da yardımcı olabilmektedir (Datsyuk ve diğerleri, 2008).

Raman spektrumunda belirlenen ID/IG oranı, yapıların kristalinite derecesi hakkında bilgi sahibi olmamıza yardımcı olmaktadır. Bu çalışmada elde edilen örneklerin kristalinite değerleri karşılaştırıldığında, saflaştırılmış/modifiye edilmiş ÇDKNT'lerin diğerlerine oranla daha fazla kristalinite ve grafitik yapı sergilediği sonucuna varılmaktadır. Ayrıca,

Raman spektrumunda gözlemlenen keskin G bant değeri de bize yapının yüksek oranda kristalinite değerine sahip olduğunu göstermektedir.

Önceden de belirtildiği gibi ID/IG oranlarında ki küçük değişimler, saflaştırılmış ÇDKNT’lerde ki karbon atomlarının sp^3 hibritleşmesinde ki artıştan kaynaklandığı söylenebilir. G bant değerlerinde gözlenen büyük kayma oranları ise ÇDKNT’lerin elektrokimyasal yapılarında oluşan değişimlerden kaynaklandığı belirlenmiştir, bu değişimler ise p-tip dupont olarak nanotüp içeriğinde yer olan oksijen içeriğinin artışından ve ÇDKNT’lerin duvar/kenar bölgelerine bağlanmış kimyasal grupların çeşit ve miktarlarında ki artışından kaynaklandığı söylenebilir (Rao ve diğerleri, 1997).

Raman spektrumunda saflaştırılmış ÇDKNT spektrumunda gözlenen düşük ID/IG parametreleri TGA profillerinden elde edilen sonuçları destekleyerek, saflaştırma işleminin amorf karbon miktarını azaltarak çeşitli şekillerde KNT’lerin kristalinitesini arttırdığını göstermektedir. Raman D ve G bantlarının pik yükseklik şiddet değerleri ve denklem (Gojny ve diğerleri, 2006) kullanılarak ÇDKNT örneği için hesaplanan grafitizasyon derecesi değeri % 56,3 olarak belirlenmiştir.

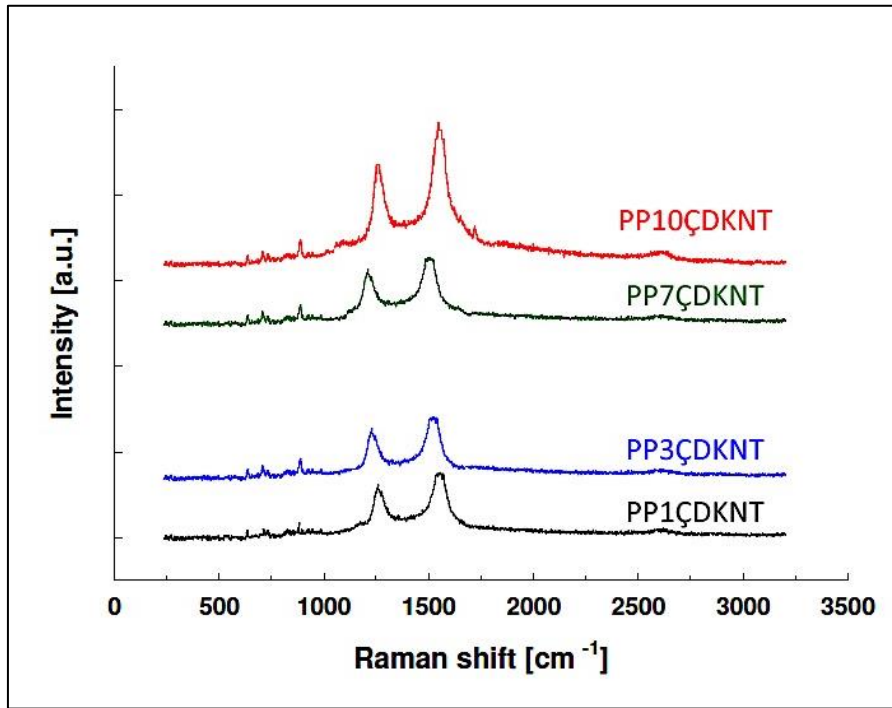
Çizelge 4.3. ÇDKNT örnekleri için belirlenen Raman spektroskopi değerleri

Örnek	Karakteristik Raman Bant Değerleri (cm^{-1}) (Bant Pozisyonları)				Karakteristik Raman Bant Değerleri (cm^{-1}) (maksimum şiddet)			
	D	G	D'	2G	I _D	I _G	I _D /I _G	I _G /(I _D +I _G) x 100%
CVD yöntem ile üretilen ÇDKNT	1335,4	1598,2	1635,8	2700,3	1325,5	1352,5	0,98	% 50,5
6 saat saflaştırma işlemi görmüş ÇDKNT	1335,2	1586,9	1628,1	2700,4	1430,9	1728,6	0,83	% 54,7
12 saat saflaştırma işlemi görmüş ÇDKNT	1335,2	1580,6	1620,2	2700,1	1658,1	2135,7	0,78	% 56,3

Saflaştırma öncesinde ÇDKNT’lerin duvarlarına tutunduğu görülen metalik parçacıkların (katalizör), bu işlem sonrasında ÇDKNT’lerin iç boşluklarının açılması sonucu ortamdan uzaklaştırılır (Mi ve diğerleri, 2007). KNT’lerin iç boşluk yapılarının olağanüstü pürüzsüz yüzeylere sahip olduğu ve su moleküllerinin bu boşluklara doğru kayarak kolaylıkla yerleştiği bilinmektedir (Noy ve diğerleri, 2007; Hinds ve diğerleri, 2004).

Polimer/KNT kompozitlerin Raman spektrumları çok fazla ilgi çekmektedir. Ayrıca, polimer içerisindeki karbon nanotüplerin (grafitizasyon derecesi, iç çap ve yoğunluk değerleri ile birlikte) dağılım karakterizasyonu, polimer faz geçişleri ve nanotüp/matris etkileşimlerinin belirlenmesi amacı ile KNT nanokompozitlerinin karakterizasyonunda çok kullanılan bir araç haline gelmiştir. Polimer örneklerin (KNT kompozit yapılarda matris olarak kullanılan) tipik Raman spektrumları incelendiğinde spektrum değerlerinin 1200-1700 cm^{-1} aralık değerlerinde ve 140-200 cm^{-1} şiddette yoğun pikler verdiği gözlenmiştir.

Şekil 4.7’de farklı yüzdelik değerlere sahip (1, 3, 7 ve 10 wt.%) ÇDKNT içeren polimerik nanokompozit yapıların yüksek frekanslı Raman spektrumları verilmektedir.



Şekil 4.7. Farklı yüzdelik değerlere sahip (1, 3, 7 ve 10 wt.%) ÇDKNT içeren polimerik nanokompozit yapıların yüksek frekanslı Raman spektrumları

Raman spektrumlarından da anlaşıldığı gibi, ÇDKNT destek elemanı içeren polimerik nanokompozit yapıların Raman spektralleri alınabildiği halde saf polimer yapının (polipropilen, PP) Raman spektrumu alınamamıştır; bunun nedeni olarak ise polimer örneğin düşük yoğunluğu gösterilebilir. Spektrum iki karakteristik pik göstermektedir; ilki 1280 cm^{-1} değerinde gözlemlenen ve düzensiz grafitik yapılardan kaynaklanan D bandıdır. Diğeri ise teğetsel C–C bağ gerilim hareketlerinden (komşu C atomlarının faz dışı silindirik yüzeylerine paralel titreşimli modları) kaynaklanan ve 1580 cm^{-1} dalga boyunda (grafit için) görülen E_{2g}

fonon modunun (Dresselhaus ve diğeri, 2005) oluşturduğu 1585 cm^{-1} dalga boyunda görülen G bandıdır. Şekil 4.7.'de gözlemlendiği gibi polimer matris içerisinde bulunan nanotüp konsantrasyonu artışı, G bant değerlerinde kaymaya sebep olmaktadır. Kayma değerleri incelendiğinde 10 wt.% KNT konsantrasyonuna sahip nanokompozit örneğinde G bant değeri 1585 cm^{-1} dalga boyundan 1602 cm^{-1} dalga boyuna kadar kayma göstermektedir. Bant değerinin daha yüksek frekanslara kayması, mekanik karıştırma işlemi sırasında, polimerlerin nanotüp demetlerinin içerisine nüfuz ederek, KNT'lerin serbest kalarak polimer matris içerisinde dağılmasından kaynaklı olduğu söylenebilir. Daha önceden de açıklandığı gibi, bu kaymanın ikinci nedeni ise kristalleşme sürecini hızlandıran çekirdeklendirici maddelerin oluşumunun artış göstermesinin kristalleşme üzerinde önemli bir etkiye sahip oluşudur. Bu durum nanokompozit kristalinite değerlerinde artış gözlemlenen DSC analiz sonuçları ile de uyumluluk göstermektedir.

Raman spektrumları karşılaştırıldığında saf ÇDKNT'lerin D bant değerleri, saflaştırılmış ÇDKNT'lere oranla daha düşük olarak gözlemlenmiştir, bunun nedeni olarak saf KNT'lerin yapılarında bulunan amorf karbon yapıları ve yapı bozuklukları gösterilebilir. Bu nedenle, indüklenmiş elektron saçılmalarına bağlı olarak saf KNT'lerin yapılarında gözlemlenen bozulmalar onların elektriksel iletkenliğine büyük oranda etki ederek özgün iletkenlik değerlerinin düşmesine neden olacaktır. Bu açıklamadan yola çıkılarak saflaştırılmış KNT örneklerinin elektrik iletkenliklerinin saf olanlara oranla daha yüksek olması beklenmektedir. Çalışma sonucunda elde edilen iletkenlik değerlerine bakıldığında ise beklenen sonuçlara ulaşıldığı, saflaştırma işlemine tabii tutulan KNT'lerin iletkenlik değerlerinin bu işleme tabii tutulmamış olanlara oranla daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

4.2. Yüzey Karakterizasyonu

4.2.1. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) sonuçları

Çalışma kapsamında üretilen nanokompozit malzemenin yapısal özellikleri incelenmiştir. Atomik kuvvet mikroskobu, nano boyutta ki nanotüplerin PP matris nanokompozit örneklerin yüzey ve kesit yapılarında meydana getirdiği değişiklikleri incelemek için örneklerin Atomik kuvvet mikroskopisi'nde görüntüleri fotoğraflanmıştır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüzey ile nanotüplerin etkileşimleri sonucu ortaya çıkan kuvvet ilişkilerini atomik boyutta görüntülerin elde edildiği sistem olarak kullanılmıştır. Farklı

oranlarda PP ve IPP katılmış matris yapısına fonksiyonel grup eklenmiş veya saf olarak elde edilmiş ÇDKNT'lerin oluşturduğu nanokompozit örneklerin hem matris yapısında ki değişimler hem de destek elemanının eklenmesi ile meydana gelen değişimler incelenmiştir. İki ve üç boyutlu yüzey görüntüleri ve pürüzlülük değerleri hakkında bilgi edinmek ve karbon nanotüp boyutlarının ölçümelerini belirlemek için malzemenin üst yüzey topografik görüntüleri alınmıştır. AFM mikro grafikleri görüntülendiğinde yüzeyde tepe ve vadi şeklinde yapılar olduğu görülmektedir.

Kompozit yapıların yüzey ve enine kesit görüntüleri Park Systems XE-70 marka atomik mikroskobunda nonkontakt (NKAKM) modda $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ve $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ topografik alanlar taranarak; yüzey pürüzlülük (R_a) ve R_q değerleri her bir örnek için ölçülmüş ve Çizelge 4.4'de bu değerler verilmiştir. Bu tarama alanı boyutları seçimi yüzey üzerinde bulunan nanotüp gibi nano boyuttaki yapıların kusur çeşitlerinin ve morfolojik özelliklerinin daha iyi görülebilmesi ve büyük tarama alanlarında ölçüle yüzey pürüzlülük değerlerinin gerçek örneği temsil etmesini sağlamaktır.

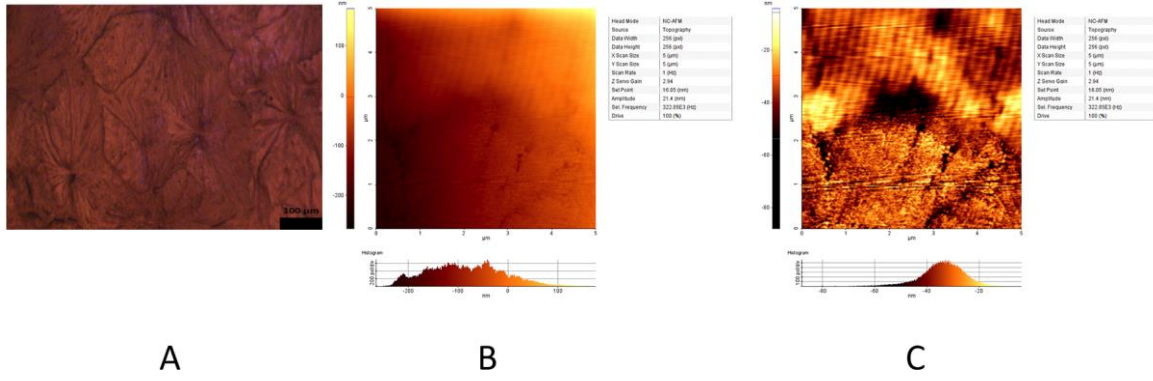
Yüzey pürüzlülük değerleri XEI programı kullanılarak elde edilen görüntü üzerinden yapılan topografik tarama verileri alınarak ortalama olarak hesaplanır. Ortalama pürüzlülük değeri (R_a) taranan bütün alının ortalama yükseklik oranına uygun olarak hesaplanması ile bulunur. Bu değer genellikle bu çalışmada da kullanılan sert ve makine ile üretilmiş örneklerde tipik yüzey pürüzlülüğü ölçümü tanımlamasında sıklıkla kullanılmaktadır. Maksimum pik değeri kullanılarak örneklerin dikey yükseklik pürüzlülüğünün ortalama tüm taranan alan için hesaplanmasında kullanılır. Ortalama pürüzlülük değerinin karesi (R_q), yüzey yükseklik dağılımının karesi olarak alınmakta ve ortalama pürüzlülük değerine göre daha hassas olduğu bilinmektedir. Bu nedenle R_q değerinin, çizgi eğrilik (R_{sk}) ve eğri diklik/basıklık (R_{ku}) değerleri ile birlikte kullanılması ölçümlerin daha hassas olmasında yardımcı olur. On noktadan alınan ortalama yükseklik değeri (R_z), yüzeyde bulunan beş yüksek nokta ile beş alçak noktanın farklarının ortalama değeri olarak hesaplanır ve ortalama yükseklik değerinden daha hassas olduğundan ölçümlerde bu değer kullanılır. Çizgi eğrilik değeri (R_{sk}) örnek görüntüsünde profil/yüzey değişimlerinin simetrisinin ölçümünde ve özellikle örnek hakkında taşıma kapasitesi, gözeneklilik ve üretim sürecinde meydana gelen konvansiyonel olmayan karakteristik değerleri incelemek için kullanılır. Bu değer negatif olması yüzey dayanım özelliğinin iyi olduğunu göstermektedir. Eğri diklik/basıklık değeri (R_{ku}) özellikle ortalama olarak belirlenen çizginin üst ve alt kısmında yer alan alanlarda bulunan sivri uçlu

kısımların dağılımlarının incelenmesinde kullanılır. Sivri uçlu yüzeylerin çok olduğu örneklerde R_{ku} değeri 3'ün üzerindeyken (>3), tümsekli örneklerde bu değer 3'ün altında (<3), ve mükemmel olarak düzgün olan yüzeylerde 3'e eşit olmaktadır. Bazı durumlarda, örneğin gerilim kırılması değerini belirlemekte kullanılır.

Gauss dağılım kuramına göre, istatistiksel olarak ortalama pürüzlülük değerinin karesinin (R_q) ortalama pürüzlülük değerine (R_a) olan oranı 1,25 olması gerekmektedir. Ward yaptığı çalışmalarda, pürüzlü yüzey dağılım değerleri yüksek olan örneklerin Gauss dağılım kuramına göre R_q/R_a oranı yaklaşık 1,31 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçların bulunması, AFM görüntüleme ölçeği kullanılarak örneklerin pürüzlü yüzey dağılım değerlerini hesaplamak için istatistiksel bir eşitlik olan Gauss dağılım kuramının çok önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Çizelge 4.4'den elde edilen verilerde gözlenen negatif R_{sk} değerleri, tarama alanında bulunan yüzeyde vadilerin daha yoğunlukta olduğunu belirtirken, öte yandan pozitif olan değerler tepe noktaların numene yüzeyinde daha dominant olduğunu göstermektedir.

Örneklerin çekilen AFM görüntülerinde yer alan renk skalası örnek yüzeyindeki yükseltileri ve derinlikleri göstermektedir. AFM görüntülerinde nonkontakt yani kontak olmayan modda çekimler gerçekleştirilmiştir. Bu modun kullanılmasının başlıca nedeni, film örneklerin çok ince (10x10x3 mm) olması ve kontak modda çalışıldığında tip yüzeyinin polimerik matris yüzeyinde bulunan nanotüpler ile etkileşime (Van der Waals gibi) girerek nanotüplerin yüzeyden koparılması olduğu öngörülmektedir.

Şekil 4.8'de destek elemanı katılmamış PP matris örneklerinin 5 μm oranında doğrusal büyütülmüş AFM mikro grafikleri verilmiştir, yüzeydeki bazı bölgelerde sınırlanmış sferülitik morfoloji (görüntünün alt merkez noktasında görüntülenen yapı gibi) göstermekte olduğu görülmektedir. Diğer alanlarda küçük aşamalar halinde sferülitik büyüme oluşumunun geliştiği belirgindir. Eriyik halden kristalize olan polipropilen küresel kristaller oluşturarak büyür ve bunlara sferülit (spherulite) adı verilir.



Şekil 4.8. Polimer matris yapısına sahip nanokompozitlerde gözlenen sferülitik morfoloji A) Optik mikroskop görüntüsü B) Örneğin 2 boyutlu görüntüsü C)Örneğin Gauss dağılım filtresi¹ kullanılarak elde edilen 2 boyutlu görüntüsü

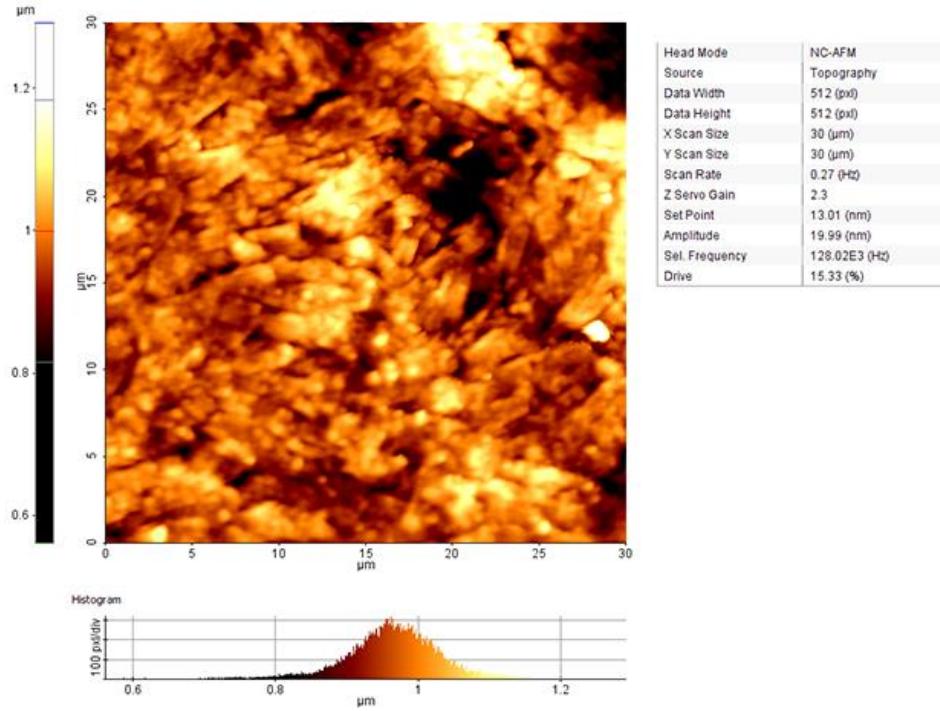
Kristal yapısı oldukça karmaşık yapılardır çünkü içlerinde sadece tek tip kristalleşmiş zincirleri değil, farklı kristalleri ve amorf haldeki düzensiz polimer zincirleri de bulundurulur. Bu sebeple sferülit yapılara polikristal yapılar denir.

Sferülitik büyüme, merkezinde (çekirdeğinde) bulunan tek bir kristalin çok katmanlı yığın oluşturması ve her bir lamelin fibril² oluşturmasıyla gerçekleşir. Kristalin büyümesi sırasında, kurdeleye benzeyen lameller³, merkezden dışarı doğru büyürken birbirinden uzaklaşır, döner ve dallanırlar. Lameller fibrillerin uzadığı yöne dik olarak büyüyen polimer zincirlerinin katlanmasıyla kristal büyür. Polimerlerin ne kadar güçlü malzemeler olduklarını düşündüğümüz zaman, sferülitik yapıyı oluşturan gücün sadece Van der Waals kuvvetlerinden oluşmadığını anlayabiliriz. Bu yapılar PP matris içeren nanokompozit örneğine IPP eklenmesi ile yerini kristal yapılara bırakmaktadır ve sferülitik yapıların belirli bir oranda eklendikten sonra yok olduğu Şekil 4.9'da gözlenmektedir.

¹ Gauss dağılım filtresi bir görüntünün çeşitli görüntü ayrıştırıcıları ile sayısallaştırıldıktan sonra görüntüdeki gürültü dediğimiz bozulmaları düzeltmek için kullanılan programlama algoritmalarıdır.

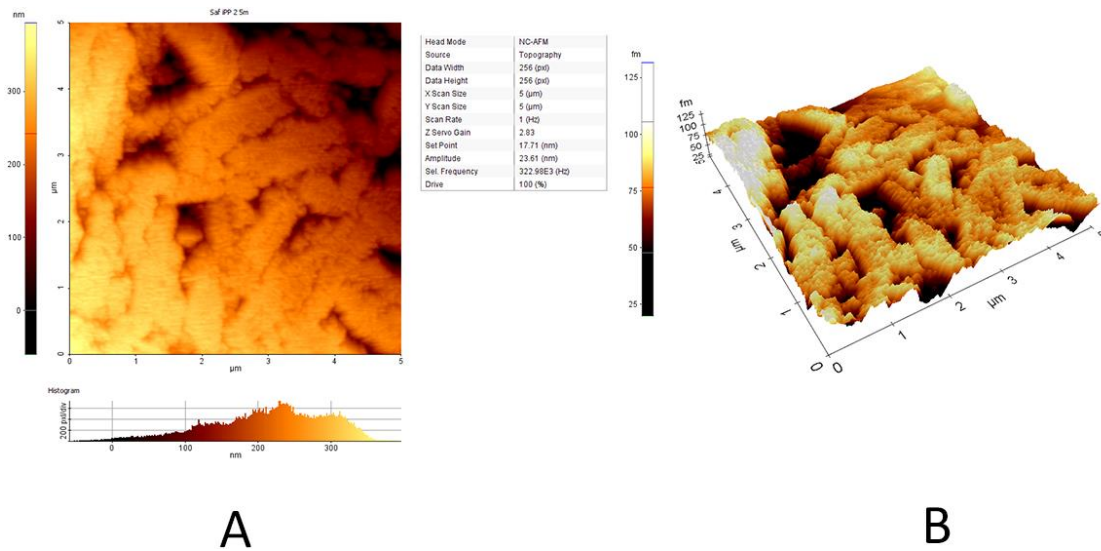
² Uzun polimer zincirlerinden oluşan yapı olarak adlandırılır.

³ Lameller amorf zincirler ile birlikte saçaklı zincirli yapıların bir arada bulunduğu yapılardır.



Şekil 4.9. 80PP20IPP matris yapısına sahip nanokompozit örnek

Şekil 4.10 saf IPP matris yapısına sahip örnekler incelendiğinde, (amorf yapının nanokompozit içerisinde bulunmaması sebebi ile oluşan) Lamellar fibril yapılar keskin kontrastların belirgin olması ile kolayca seçilmektedir.



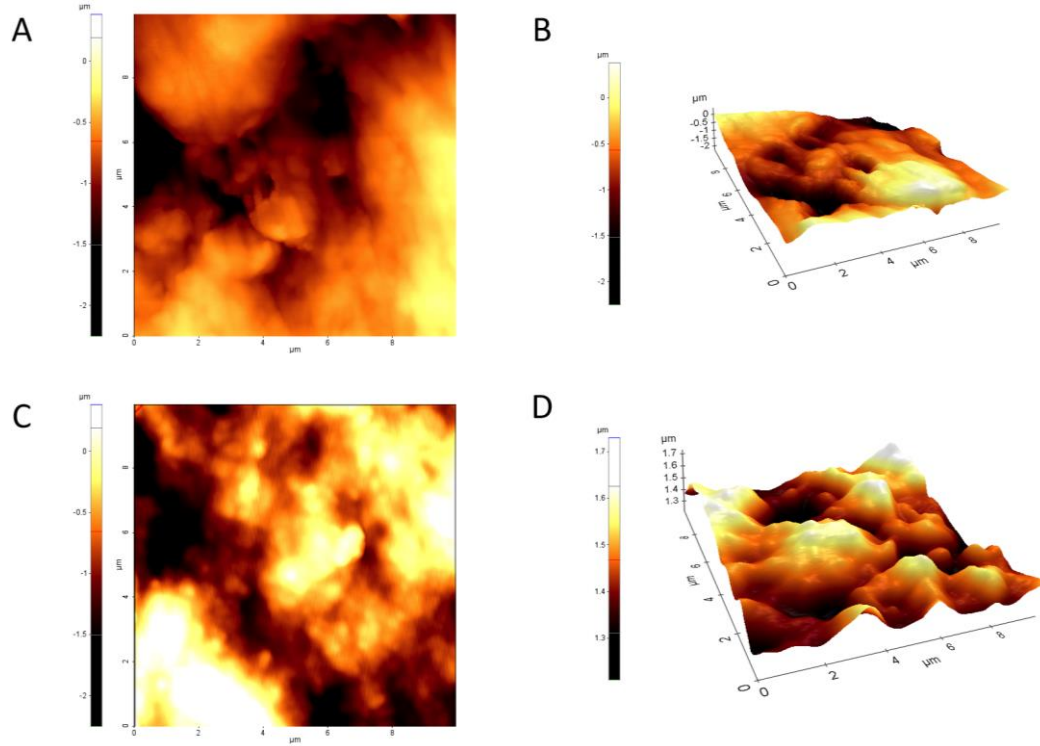
A

B

Şekil 4.10. IPP matris yapısına sahip nanokompozit örnek A) Örneğin 2 boyutlu görüntüsü
B) Örneğin 3 boyutlu görüntüsü

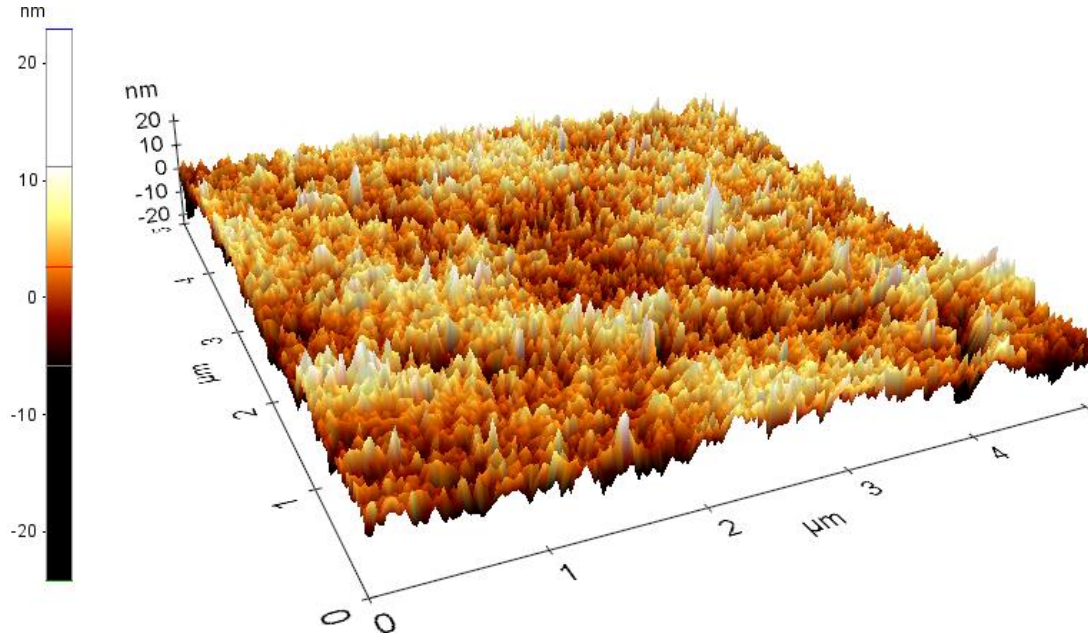
Şekil 4.11’de gösterilen AFM topografik görüntüsü % 80 kütlece PP baz matris yapısına sahip nanokompozit içerisine katılan farklı oranlardaki PP-g-MAH polimer uyumlaştırıcının

etkisinin incelenmesi için verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda yüzey morfolojisinin diğer polimer çeşitleri içeren matris örneklerine göre daha düzgün ve pürüzsüz bir mikro grafik sergilediği gözlenmiştir. Nanokompozit yapısına katılan PP-g-MAH uyumlaştırıcı miktarı arttıkça, yüzey pürüzlülük miktarının azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.11. Farklı matris yapısına sahip nanokompozit örneklerin 2 ve 3 boyutlu görüntüleri
A) 80PP5IPP15PPMAG 2 boyutlu görüntüsü B) 80PP5IPP15PPMAG 3 boyutlu görüntüsü C) 80PP15IPP5PPMAG 2 boyutlu görüntüsü D) 80PP15IPP5PPMAG 3 boyutlu görüntüsü

Şekil 4.12 PP-g-MAH uyumlaştırıcısı eklenen 80PP5IPP15PPMAG nanokompozit yapısına, –COOH (karboksil grup) modifiyeli ÇDKNT destek elemanı % 7 kütle oranında eklenerek örneğin homojen dağılımına ve yüzey pürüzlülük değerlerine olan etkisi incelenmiştir. Yapılan analiz sonucunda yüzey pürüzlülük değeri 26 kat birden artış göstermiştir. Fakat yüzeyde gözlemlenmesi beklenen karbon nanotüpler, 80PP20IPP matris yapısına sahip nanokompozit örnekler ile karşılaştırıldıklarında rahat gözlenememiştir.

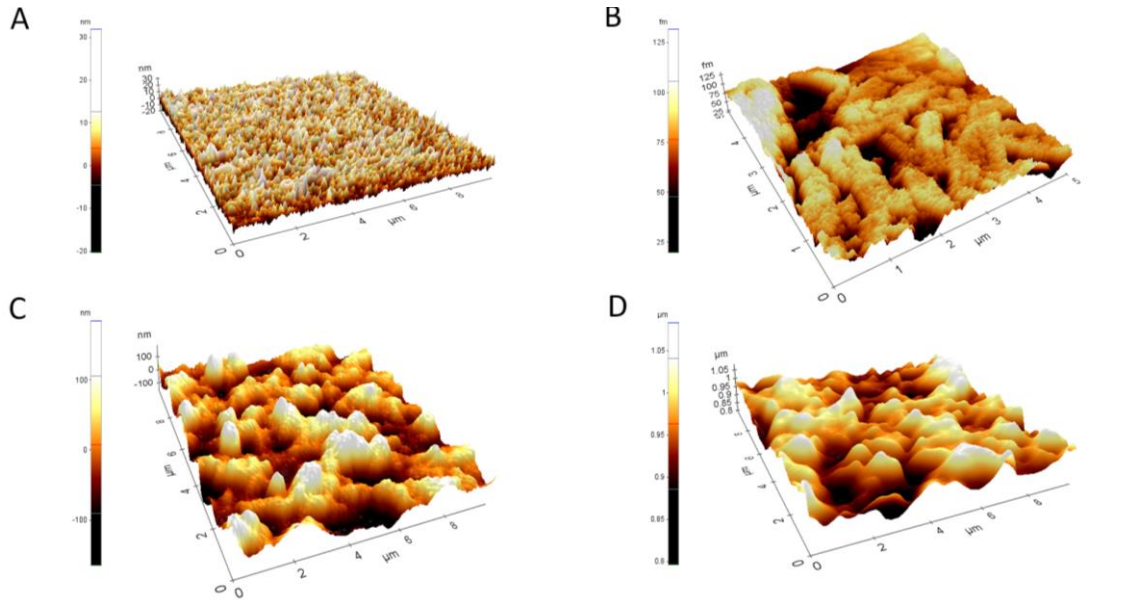


Şekil 4.12. 80PP5IPP15PPMAG 7ÇDKNT-COOH örneğinin 3 boyutlu görüntüsü

Çizelgede de verildiği gibi matris yapılar birbirleri ile karşılaştırıldığında yapıya katılan izotaktik polipropilen (IPP) miktarı arttıkça kristal yapı artacağından yüzey pürüzlülük değeri olan R_a artmaktadır. Bu artış yaklaşık üç kat olarak belirlenmektedir.

PP matris örneğinin farklı yüzdece polimer içeren diğer örnekler ile karşılaştırıldığında daha düzgün ve sürekli bir matris yüzey morfolojisine sahip olduğu Resim 4.13’de incelenmiş ve ayrıca çizelgeden elde edilen veriler ışığında bu matris elemanının en düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu gözlenmiştir.

Bu nedenle daha sonra yapılan deneylerde 80PP20IPP matris oranına farklı yüzdelerde (1, 3, 5, 7 ve 10 wt. %) ve farklı gruplar (hidroksil (–OH) ve karboksil (–COOH) ile modifiye edilmiş ÇDKNT’lerin destek elemanı olarak katılması kararlaştırılmış ve nanokompozit hazırlanması süreçlerinde bu matris oranı baz matris olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.13. Farklı oranlarda polipropilen ve izotaktik polipropilen içeren matris nanokompozit yapılar A) 100PP B) 100IPP C) 90PP10IPP D)80PP20IPP

Çizelge 4.4. Polimerik nanokompozit örneklerin yüzey pürüzlülük değerleri

ÖRNEK ADI	Yüzey Pürüzlülük Değerleri ¹										
PP	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	Red	-7.867	11.548	1.840	-0.265	19.414	3.080	2.429	16.156	-0.522	3.643
IPP	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	Red	220.272	350.994	285.633	281.613	130.722	23.437	18.407	92.962	-0.121	3.092
90PP10IPP	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	Red	-11.765	44.221	16.228	0.343	55.986	4.959	3.676	28.150	-1.627	14.163
80PP20IPP	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	Red	-34.417	15.107	-9.655	-3.767	49.524	8.947	6.798	42.351	0.774	3.536
80PP15IPP5PPMAG	Statistics										
	Line	Min(μm)	Max(μm)	Mid(μm)	Mean(μm)	Rpv(μm)	Rq(μm)	Ra(μm)	Rz(μm)	Rsk	Rku
	Red	-1.205	0.941	-0.132	0.022	2.146	0.618	0.530	1.890	0.092	1.825
80PP5IPP15PPMAG	Statistics										
	Line	Min(μm)	Max(μm)	Mid(μm)	Mean(μm)	Rpv(μm)	Rq(μm)	Ra(μm)	Rz(μm)	Rsk	Rku
	Red	1.256	1.572	1.414	1.429	0.317	0.076	0.063	0.178	0.389	2.355
80PP5IPP15PPMAG7ÇD KNT-COOH	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	Red	122.670	304.524	213.597	228.465	181.855	36.386	26.316	149.527	0.755	3.981
PP7EÇDKNT	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	Red	68.260	405.694	236.977	246.962	337.434	59.811	48.734	274.346	-0.284	2.756

¹ Kullanılan veriler; ortalama pürüzlülük değerinin karesi(R_q), ortalama pürüzlülük değeri (R_a), on noktadan alınan ortalama yükseklik değeri (R_z), çizgi eğrilik değeri (R_{sk}) ve eğri diklik/basıklık değeri (R_{ku}) olarak tanımlanır.

Çizelge 4.4. (devam). Polimerik nanokompozit örneklerin yüzey pürüzlülük değerleri

PP7ÇDKNT	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	✓ Red	-144.072	191.346	23.637	-26.820	335.418	64.926	50.164	264.311	-0.761	3.769

80PP20IPP7ÇDKNT	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	✓ Red	-58.131	170.902	56.385	55.924	229.033	65.553	57.876	205.020	-0.105	1.702

80PP20IPP1ÇDKNT-OH	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	✓ Red	-103.951	57.452	-23.249	-0.453	161.404	27.886	21.455	120.927	1.106	4.662

80PP20IPP1ÇDKNT-COOH	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	✓ Red	-98.374	110.533	6.079	-14.061	208.907	36.887	27.992	145.026	-0.186	3.545

80PP20IPP3ÇDKNT-OH	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	✓ Red	-51.201	125.526	37.163	-1.070	176.727	33.459	25.666	93.067	-1.367	5.559

80PP20IPP3ÇDKNT-COOH	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	✓ Red	-107.840	81.891	-12.975	-15.003	189.732	36.123	28.755	168.561	-0.384	2.896

80PP20IPP5ÇDKNT-COOH	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	✓ Red	-70.144	172.665	51.261	23.423	242.808	39.164	29.302	133.839	-0.323	4.768

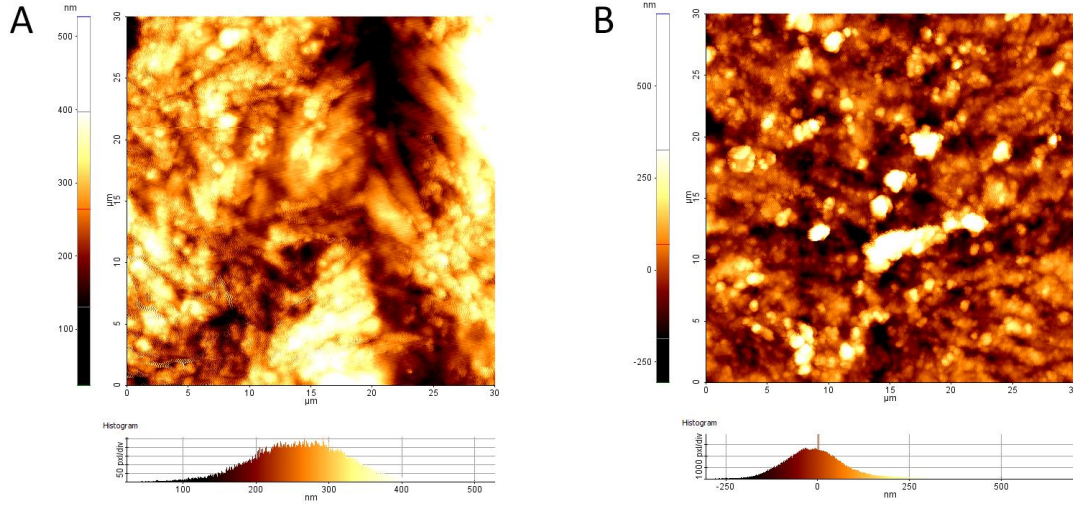
80PP20IPP7ÇDKNT-COOH	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	✓ Red	-124.540	128.207	1.833	-7.163	252.746	46.764	38.620	218.763	-0.037	2.536

80PP20IPP10ÇDKNT-COOH	Statistics										
	Line	Min(nm)	Max(nm)	Mid(nm)	Mean(nm)	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)	Rsk	Rku
	✓ Red	493.679	703.412	598.545	607.221	209.733	48.022	39.137	190.874	0.188	2.362

Elde edilen veriler incelendiğinde düzensiz yapı oluşumu arttıkça R_a değerlerinin arttığı ve bu davranışa benzer bir şekilde destek elemanı olarak yapıya katılan çok duvarlı karbon nanotüp miktarının arttırılması ile R_a değerlerinde orantısal olarak devam eden bir artış gözlenmiştir. AFM analiz sonuçları elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde nanotüplerin katılımı ile nanokompozit topografilerinde ki bu artışların çok küçük dereceli varyasyonlar olduğu incelenmiştir.

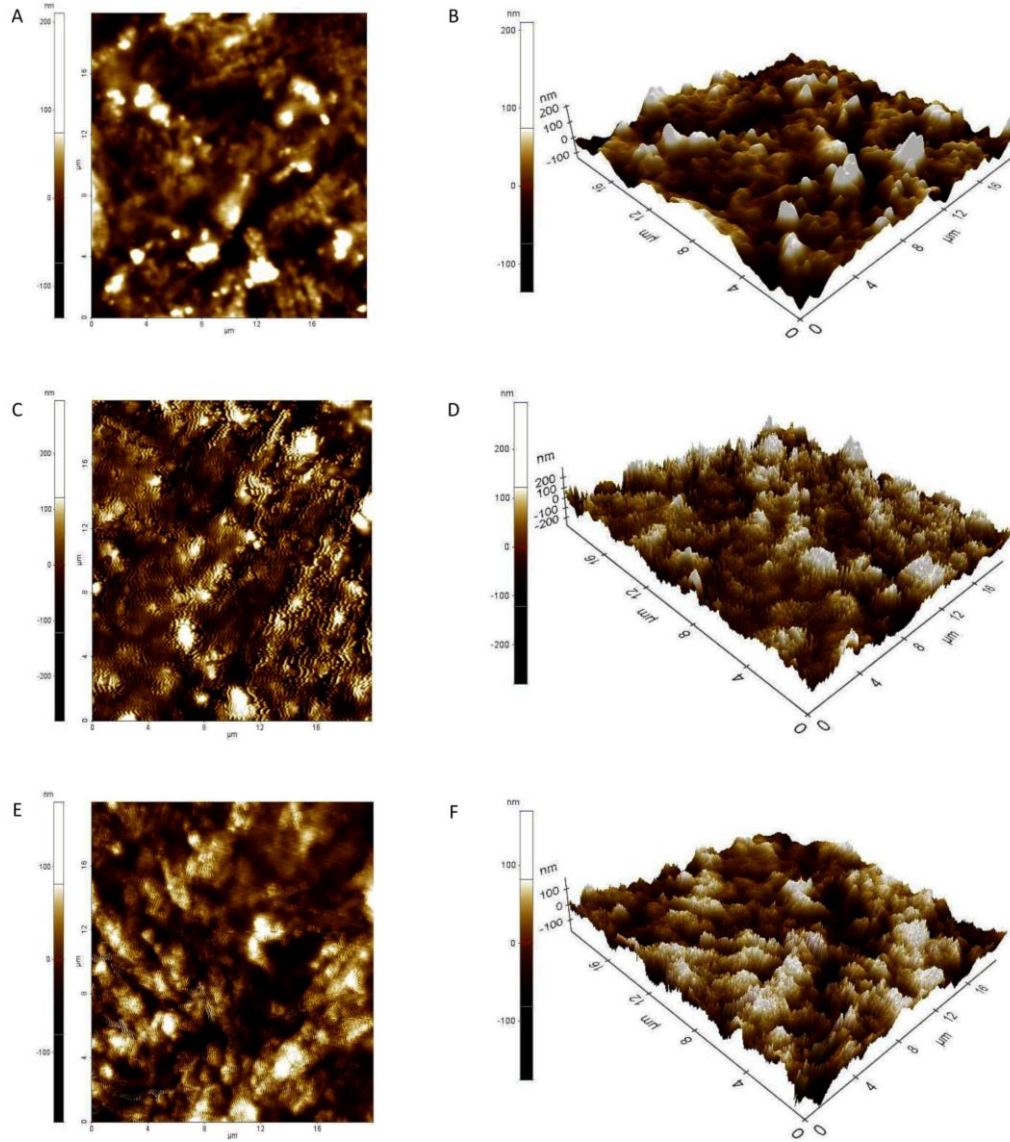
Aynı matris yapısına sahip nanokompozit yapılara katılan ticari ve CVD yöntem ile üretilen (modifiye edilmemiş) karbon nanotüp destek elemanı eklenmiş nanokompozitlerin mikrografikleri ile bu örneklerden farklı matris yapısına (80PP20IPP) sahip fakat yine CVD yöntem ile üretilmiş (modifiye edilmemiş) karbon nanotüp destek elemanı eklenmiş nanokompozitler incelenmiştir. Matris yapısında kristal yapılı polimerin yer alması yukarıda yapılan açıklamalar ile uyum göstererek pürüzlülük değerini arttırdığı gibi, üretim aşamasında oluşan ve saflaştırma işlemi uygulanmamış örneklerde yer alan amorf karbon yapıları da bu değerlerin artmasına katkı sağlamaktadır. AFM mikro grafikleri incelendiğinde çizgisel olarak gözlemlenen ve örnekte yer alan KNT'ler olarak belirlenen yapıların üzerinde incelenen açık renkli yuvarlak yapılar amorf karbonlar olarak tanımlanabilir.

Amorf karbon yapısının miktarında gözlemlenen artış, örnek yüzeyinde ki pürüzlülük değerlerinin artışlarına neden olacaktır. Bu sonuca varılmasında Çizelge 4.4.'de incelenen saflaştırma işlemi görmüş fakat bu örnek grupları ile aynı matris yapısına sahip örneklerin AFM görüntüleri ve pürüzlülük değerleri sonuçları yardımcı olmuştur.



Şekil 4.14. Aynı PP matris yapısına sahip farklı tür karbon nanotüp içeren nanokompozitler
A) Ticari ÇDKNT B) CVD yöntem ile üretilen ÇDKNT

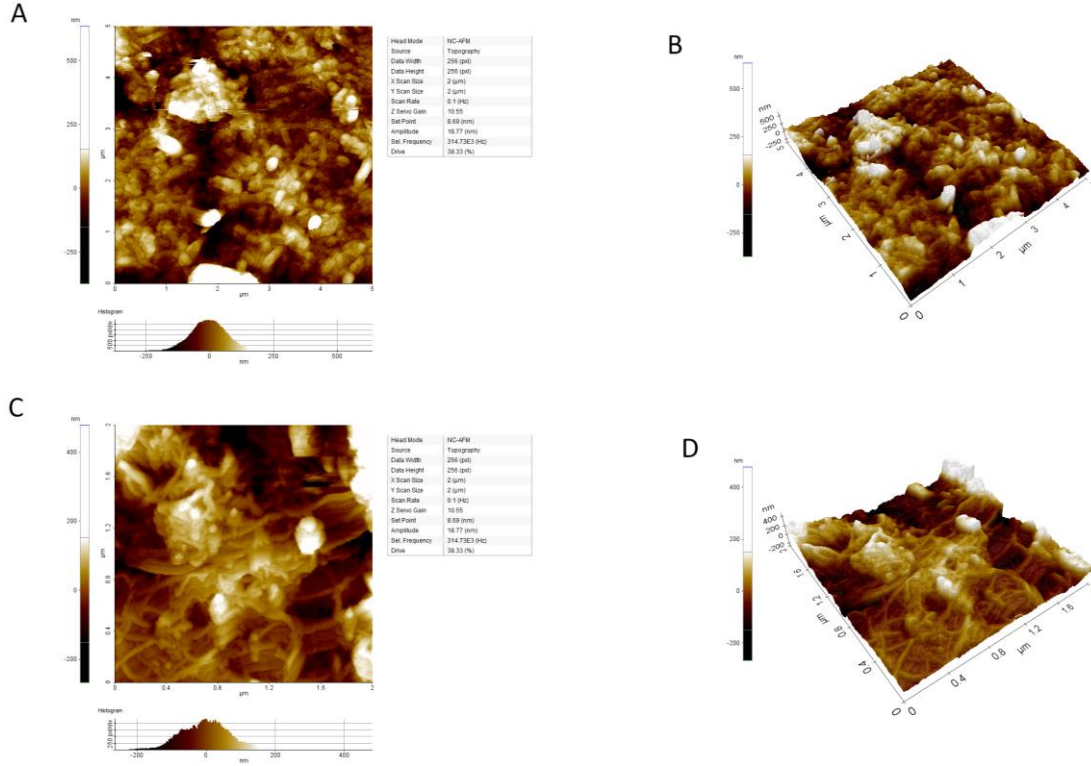
Şekil 4.15'de 5, 7 ve 10 kütlece yüzde miktarına sahip ÇDKNT içeren polimerik nanokompozit yapıların mikro grafiklerini göstermektedir. Nano dolgu maddesinin (açık renk ile gösterilen uzun yapılar) matris içerisinde iyi bir dağılım gösterdiği açıkça görülmektedir. Karbon nanotüplerin dağılımının düzenli olması onların atomik kuvvet mikroskopunda tek karbon nanotüpler olarak kolay bir şekilde incelenmesinde önemli rol oynamaktadır. AFM çalışmalarında, kütlece %10 dolgulu ÇDKNT'lerin incelenmesi zayıf dağılım sebebi ile zorlaşmaktadır. Bu aşamada, saflaştırma/modifiye edilmiş farklı ve çap ve boyutta sahip nanotüpler topaklanma davranışı göstermişlerdir.



Şekil 4.15. Kütlece farklı yüzdelik değerlere sahip karbon nanotüp içeren 80PP20IPP matris yapısına sahip kompozit yapılar A) 80PP20IPP5ÇDKNT-COOH 2 boyutlu görüntüsü B) 80PP20IPP5ÇDKNT-COOH 3 boyutlu görüntüsü C) 80PP20IPP7ÇDKNT-COOH 2 boyutlu görüntüsü D) 80PP20IPP7ÇDKNT-COOH 3 boyutlu görüntüsü E) 80PP20IPP10ÇDKNT-COOH 2 boyutlu görüntüsü F) 80PP20IPP10ÇDKNT-COOH 3 boyutlu görüntüsü

Tabloda da verilen değerler ve görüntülerde de gözlenen mikro pürüzlülükler, nano boyuttaki KNT ağ yapıların polimerik matris içerisindeki dağılımını homojen olarak göstermektedir. Saflaştırma/modifikasyon işlemi uygulanmış ve fonksiyonel grup olarak karboksil grupları bağlanmış örneklerin görüntüsü ise Şekil 4.16’da verilmiştir. Yükseklik kontrast resimleri incelendiğinde, çizgisel olarak gözlemlenen ve yaklaşık 100 nm uzunluk ve daha küçük genişlik değerine sahip yapılar tanımlanabilir. Bu çizgiler incelendiğinde, elde ettiğimiz KNT’lerin özellikleri (uzunluk, genişlik ve duvar sayısı gibi) ile karşılaştırıldığında bireysel veya bir araya gelmiş ÇDKNT’ler olduğu söylenebilir.

Şekil 4.16'da PP nanokompozit yapısı içerisine dağılan KNT'ler net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.16. ÇDKNT'lere uygulanan saflaştırma/modifiye işlemi AFM mikro grafiklerinde gözlenen görüntüleri A) 80PP20IPP7ÇDKNT 2 boyutlu görüntüsü (5x5 µm²) B) 80PP20IPP7ÇDKNT 3 boyutlu görüntüsü (5x5 µm²) C) 80PP20IPP7ÇDKNT-COOH 2 boyutlu görüntüsü (2x2 µm²) D) 80PP20IPP7ÇDKNT-COOH 3 boyutlu görüntüsü (2x2 µm²)

Görüntüler dikkatli bir şekilde incelendiğinde bazı noktalarında oluşan vadi şeklindeki çukurlar ve tepelik şeklinde çok daha açık renk olarak gözlemlenen partiküller göze çarpmaktadır, vadi şeklinde oluşan bu çukurlar örnek hazırlama aşamasında yüzeyden koparılan ÇDKNT'ler olarak tanımlanabilir ve ayrıca yüzeyde açık renkli tepelikler ise ÇDKNT'lerin saflaştırma/modifikasyon işlemine yüzeylerinden uzaklaştırılamayan amorf karbon/karbon içerikli yapılar olarak belirtilebilir. ÇDKNT'lerin ölçülen boyutları ile orantılı olan bu çukurlar yaklaşık 100 nm uzunluk ve 20 nm genişlik göstermektedir. Boşluk yapıların boyutları ölçüldüğü gibi çalışma sonucunda elde edilen örneklerde gözlenen ÇDKNT'lerin PP matris içerisindeki boyut dağılımları da incelenmiş ve ÇDKNT'lerin uzunluk ve çap ölçümleri alınmıştır. Fakat yapılan ölçümlerin doğruluğu yapay olarak spesifik bir kavis şeklinde üretilen AFM uçlarının ölçüm hassasiyetine ve uç ve ÇDKNT

etkileşimlerine bağlı olarak değişim gösterir ve bu ölçümler ancak dekonvolüsyon¹ işlemi ile düzeltilebilir. Bunun yanında dekonvolüsyon işlemi kullanılarak, görüntülerden hatasız yükseklik değerleri ölçülerek ÇDKNT'lerin iç çap değerleri hesaplanabilir. Şekil 4.16.'dan topografik değerleri incelendiğinde ÇDKNT'lerin iç çap değerleri 20 nm olarak hesaplanmıştır ve bu değer diğer analizler yardımı ile hesaplanan değerlerle örtüşmektedir. Fakat bu ölçümlerde hala ÇDKNT'lerin oluşturduğu yığınlar çap ve uzunluk ölçümlerinde hariç tutulmuştur.

KNT'lerin polimerik matris içerisindeki homojen dağılımı hala incelenmekte olan önemli bir görev olarak bilim insanlarının karşısına çıkmaktadır. ÇDKNT'lerin polimer matris içerisinde verimli bir şekilde kullanımı genellikle onların yapı içerisindeki homojen dağılımına bağlı olarak değişim göstermektedir.

KNT'lerin PP matris ile uyumlu olduğu ve homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Karboksil grup modifiyeli (–COOH) tüplerin nanokompozit örneğine uyum sağlayarak daha düzgün bir dağılım gösterdiği, 80PP20IPP matris kullanılarak oluşturulan örnekde incelenmiştir. Nanotüplerin bu örnekde daha iyi bir dağılım göstermesinin nedeni olarak nanotüplerin aralarında bulunan etkileşimlerin azalmasına sebep normal dağılım oluşturmalarına yol açan enterkalasyon² ve saflaştırma işlemi sonucunda azalan amorf karbon partikülleri verilebilir.

Yapılan AFM analiz sonuçlarında elde edilen veriler polimerik nanokompozitlerin SEM ve TEM analiz sonuçlarında elde edilen bilgiler ile uyumlu olduğu ve bu bilgileri kanıtlar nitelikte olduğu söylenebilir. SEM ve TEM analizleri ile incelenen nanotüplerin nanokompozit yüzeylerde ki dağılım davranışları AFM analizlerinde gözlemlenen topografik görüntüler sayesinde daha iyi bir şekilde anlaşılmıştır.

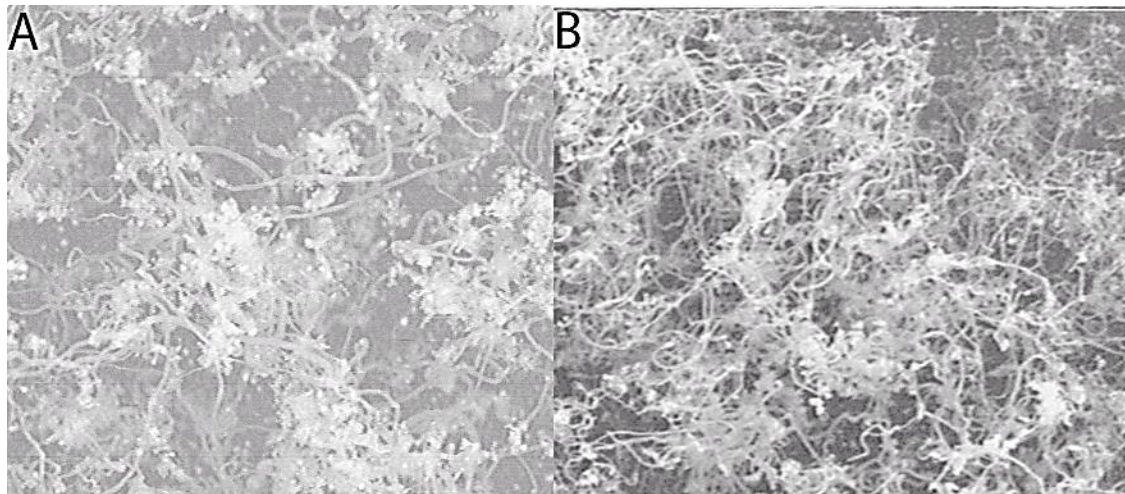
¹ Dekonvolüsyon/konvolüsyon (ters evrişim) işlemlerinde, belirli fonksiyonlar kullanılarak AFM uç kısımdan elde edilen spektral çözünürlüğü ve ölçümü arttırmak anlamına gelmektedir.

² Enterkalasyon bir molekülün (veya burada olduğu gibi bir grubun) iki molekül arasına tersinir bir şekilde girmesi ve aralarında oluşan etkileşimi azaltmasıdır.

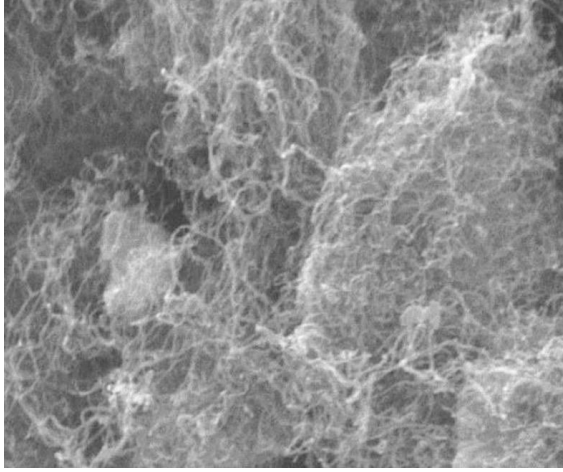
4.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) sonuçları

Karbon nanotüpler, kimyasal buharlaştırma yöntemiyle SiO_2 yüzeyinin Fe nanoparçacıkları ile kaplanmasıyla üretilmiştir. Bu işlemde, karbon kaynağı olarak asetilen, taşıyıcı gaz olarak Ar kullanılmıştır. 5 Å kalınlıkta ultra ince demir film kaplanmasıyla hazırlanan silisyum oksit, 30 dk. optimum sürede havada tavlansmıştır.

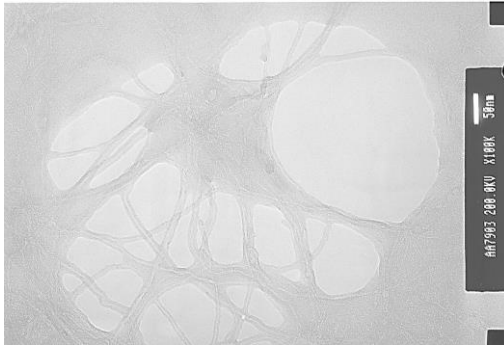
Tavlama süresi sonunda, kuvars tüp sisteme bağlanarak fırın 625°C 'ye ayarlanmış ve sisteme Ar gazı verilmiştir. 625°C 'den 750°C 'ye ısınana kadar kuvars tüpe H_2 gazı verilmiştir. Büyüme sıcaklığı olan 700°C 'de 32 dk. süre ile karbon kaynağı gaz olarak kullanılan asetilen kuvars tüpe gönderilmiştir. 32 dk.'lık büyüme sonunda gazlar ve fırın kapatılıp oda sıcaklığına soğuması beklenmiş ve silisyum oksit üzerine büyüyen KNT'ler kuvars tüpten çıkarılmıştır. Bu şekilde büyütülmüş KNT'lerin Bilkent Üniversitesi İleri Araştırma Laboratuvarındaki SEM 'de alınan görüntüleri Şekil 4.17 ve 4.18'de verilmiştir.



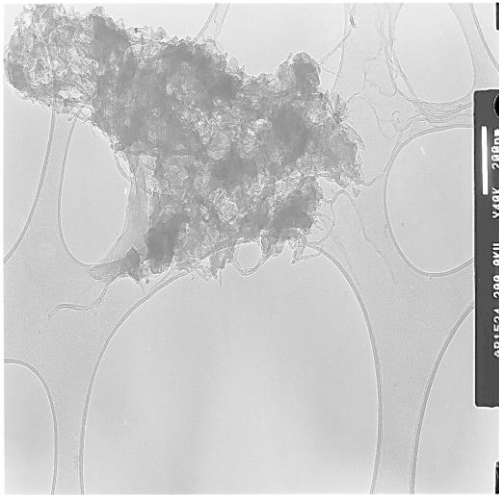
Şekil 4.17. Karbon nanotüplerin SEM görüntüleri A) Karbon kaynağı olarak asetilen ve katalizör olarak demir kullanılarak elde edilen karbon nanotüplerin görüntüleri B) Üretilen karbon nanotüplerin asidizasyon/saflaştırma işlemi sonrasındaki görüntüleri (6 saat uygulanan işlem için)



Şekil 4.18. Karbon nanotüplerin asidizasyon/saflaştırma işlemi sonrasındaki (12 saat uygulanan işlem için) SEM görüntüleri¹



Şekil 4.19. Nanocyl firmasından satın alınan karbon nanotüplerin TEM görüntüsü



Şekil 4.20. Nanocyl firmasından satın alınan karbon nanotüplerin TEM görüntüleri (amorf karbon içeren bölge görüntüsü)

¹ SEM görüntülerinin dağılım grafikleri EK-10 kısmında verilmiştir.

Şekil 4.17 Kimyasal buharlaştırma işlemi sonucunda üretilen çok duvarlı karbon nanotüplerin SEM görüntülerini vermektedir. Şekilde de gözlendiği gibi saflaştırma işlemine tabii tutulmamış KNT'lerin yaklaşık 20 nm çap boyutlarına sahip oldukları ölçülmüştür. Amorf karbon ve katalizör gibi ortamda ve ÇDKNT'lerin duvarlarında bulunan nano boyutta ki safsızlıklar (siyah noktalar halinde gözlenmektedir), SEM görüntülerinde açıkça gözlenebilmektedir.

Nanocyl firmasından elde edilen ÇDKNT'lerin ise yaklaşık olarak 5 % oranında amorf karbon yapılar içerdiği belirtilmiştir. Şekil 4.18 ve 4.19 Nanocyl firmasından satın alınan ÇDKNT'lerin firma tarafından gönderilen TEM görüntüleri verilmiştir. Kimyasal buharlaştırma işlemi sonu laboratuvarda elde edilen karbon nanotüpler ile satın alınan nanotüpler karşılaştırıldığında laboratuvar koşullarında üretimi gerçekleştirilen nanotüplerin daha çok amorf karbon ve katalizör gibi safsızlıklara sahip olduğu gözlenmiş ve bu sebeple asidizasyon işlemi ile bu parçacıkların ortamdaki uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Görüntülerden de incelendiği gibi ÇDKNT'lerin uç kısımlarında gömülü olan katalizör partikülleri, asidizasyon işlemi sonucunda ortamdaki uzaklaştırılmıştır (Şekil 4.18). Ayrıca, ÇDKNT'lerin kapalı uçları bu işlem sonucunda açılmıştır. Önceden anlatılan asidizasyon işlemi ile nanotüp duvarlarında ve ortamda bulunan amorf parçacıklar 1:3 oranında uygulanan H_2SO_4/HNO_3 asit solüsyonu sayesinde azaltılmış ve böylece nanotüplerin duvarlarının daha mükemmel olması sağlanmıştır.

Asidizasyon/saflaştırma işlemi uygulanmış karbon nanotüplerin görselleri daha detaylı bir şekilde incelendiğinde ise, karışık asit solüsyonunun ÇDKNT'lerde korozyon etkisi gösterdiği ve bu sebeple işlem süresinde sadece safsızlıkları ortamdaki uzaklaştırmakla kalmayarak, oluşan KNT'lerin duvarlarında bozulmalara yol açarak boylarında kısalmalara sebep olduğu belirtilmiştir. SEM görüntüleri ÇDKNT'lerin hem asit modifikasyonu işlemi görmüş hem de görmemiş örneklerinde kıvrılmalar ve demetler halinde kümeleşmeler gözlenmiştir. SEM görüntülerinden elde edilen verilere göre kimyasal buharlaştırma yöntemi ile elde edilen ÇDKNT'lerin asidizasyon sonrasındaki çap boyutları yaklaşık 15-18 nm değerlerinde ölçülmüştür.

Şekillerde de gözlendiği gibi ÇDKNT'ler birbirleri arasında bulunan Van der Waals etkileşimleri sonucunda demetler halinde bulunmaktadır. Bu demetler yapıların yüksek

yüzey alana sahip olmasına olanak sağlamaktadır. Literatürde, polimerik matris ile karbon nanotüplerin eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak üretilen nanokompozit örneklerde dağılım davranışları incelendiğinde nanotüplerin yüksek yüzey alanına sahip olmaları onların matris tarafından ıslanabilirliğini arttırdığı ve böylece daha kolay polimer nanotüp etkileşimi oluşturdıkları belirtilmiştir (Ajayan ve diğerleri, 2001; Choudhary ve Gupta,2011).

Yüksek dayanım elde etmek için, KNT'lerin polimer matris içerisinde ki dağılım davranışı önemlidir. Polipropilen nanokompozitlerin gerilme dayanımı, özellikle çok duvarlı karbon nanotüplerin matris içerisinde homojen dağılması ile artış göstermektedir. İyi dağılım davranışı saf polipropilen nanokompozit yapılara oranla daha yüksek modül değeri ve daha iyi gerilim gücü sağlamaktadır.

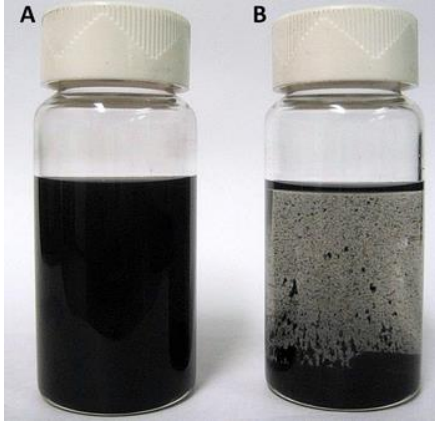
Nanotüp derişimi artışı ile büyük alanlarda daha büyük kümeleşmeler gözlenirse de saflaştırma işlemi yapılmamış KNT içeren nanokompozit örneklerin matrislerinde yer yer boş alanlar gözlenmiş olup, heterojen bir dağılım davranışı olduğu söylenebilir. Düzensiz ve heterojen dağılım davranışları nanotüp ve matris için iyileştirilmesi adına daha çok araştırma yapılması gerektiğini göstermektedir.

4.2.3. Optik mikroskop

Dispersiyon

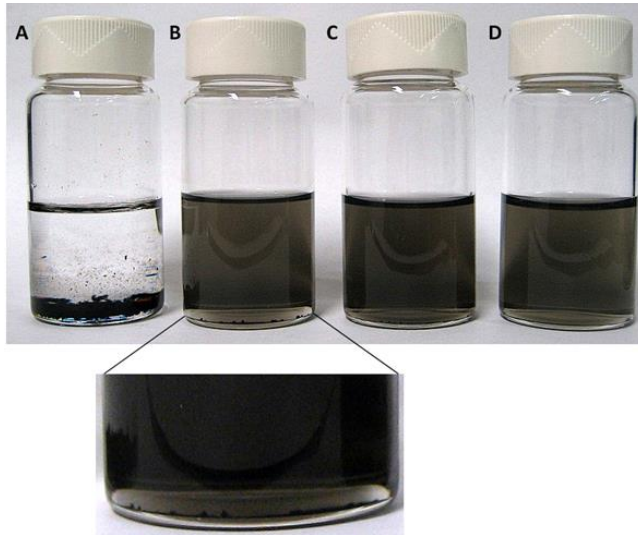
CVD yöntem kullanılarak üretilen çok duvarlı karbon nanotüp örnekleri, katı siyah ve toz şeklinde parçacıklar olarak gözlenmiştir. Asidizasyon/saflaştırma işlemi sonrasında ise ÇDKNT'lerin siyah granüller haline dönüştüğü ve basınç altında hamur gibi şekillendirilebildiği ve yuvarlanabildiği görülmüştür.

Küçük miktarlarda alınan karbon nanotüplerin sulu çözeltileri, siyah heterojen çamurumsu (bulamaç) bir görüntü oluştururken, asidizasyon işlemi gerçekleştirilmiş örneklerde çözeltinin koloidal davranış gösterdiği incelenmiştir.



Resim 4.1. A) Asidizasyon işlemine tabii tutulmuş ÇDKNT'lerin deiyonize suda çözünmesi
B) Asidizasyon işlemi görmemiş ÇDKNT'lerin deiyonize suda çözünmesi

Resim 4.1'de gözlenen, ÇDKNT'lerin deiyonize suda oluşturduğu çözeltiler dispersiyon işleminde kolaylık sağlayan birçok deney ve uygulamada kullanılan ultrasonikasyon işlemi gerçekleştirilmeden, mekanik karıştırma yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. KNT'lerin sahip olduğu hidrofobik özellik gösteren yüzeyleri ve birbirleri arasında gözlenen π - π etkileşimleri nedeni ile suda ki çözünmeleri çok zor olmaktadır. Fakat ultrasonikasyon işlemine tabii tutulan örneklerin Resim 4.2'de de görüldüğü gibi dispersiyonları artış göstermektedir.



Resim 4.2. Ultrasonikasyon işlemine tabii tutulan ÇDKNT'ler A) Sonikasyon öncesi B) Sonikasyon sonrasında yer çekimi sebebi ile çöken örnek C) Hidroksil (-OH) grup fonksiyonlaştırılmış örnek D) Karboksil grup (-COOH) grup fonksiyonlaştırılmış örnek

Sonikasyon işlemi KNT'lerin su içerisinde ki dispersiyonu sadece geçici bir şekilde oluşmasına olanak tanımaktadır. Karbon nanotüplerde yer olan okside edilmiş grupların

etkisi ile bu olayın gerçekleştiği söylenebilir. Karbon nanotüplerde bulunan fonksiyonel gruplar ile su molekülleri arasında oluşan etkileşimlerin, yer çekimi kuvvetini yenemediği ve bu sebeple çökelmeler gözlemlendiği sonucuna varılmıştır.

Resim 4.2’de gözlemlendiği gibi, fonksiyonlaştırılmış KNT’lerde oluşan hidroksil ($-OH$) grupları ile su molekülleri arasında oluşan hidrojen bağı sayesinde bu örneklerde dispersiyonun daha çabuk oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca, asidizasyon işlemi esnasında KNT duvarlarında oluşan $C-O$ ve $C=O$ bağları su molekülleri ile daha çok etkileşime girerek, daha iyi bir dağılım oluşmasına sebep olmaktadır.

Saflaştırma işlemine tabii tutulmuş KNT örnekleri ile bu işleme tabii tutulmayan KNT örnekleri karşılaştırıldığında, CVD yöntemi sonucu oluşan amorf yapıdaki karbonların dispersiyona tam tersi etki ettiği, kap tabanlarında daha çok çökme olduğu belirlenmiştir.

KNT’lerin su içerisinde stabilizasyonunun sağlanarak, polimer matris içerisine eklendikten sonra dağılımını kontrol altında tutabilmek önemlidir. Ortamdan su uzaklaştırıldıktan sonra, filtrasyon işlemine tabii tutulan örnekler polimer nanokompozit oluşturma aşamasına dâhil edilirler. Bu tekniğin avantajlı yönleri; kolay ve çok amaçlı olması, güvenilir ve tekrarlanabilir olmasıdır. Uygulanan bu yöntemde KNT’lerin iç yüzeylerinde ve duvarlarında herhangi bir kimyasal reaksiyon ve/veya etkileşim oluşmadığından yapıları olduğu gibi kalmaktadır.

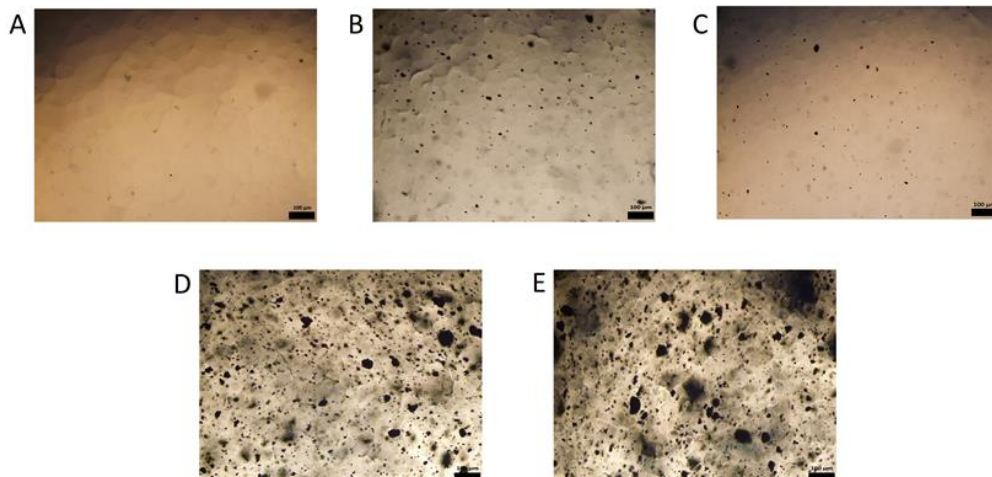
Sonuç olarak, asidizasyon/saflaştırma işlemi gören KNT örneklerinin sudaki çözünürlük ve dispersiyonları diğer örneklerle göre daha iyi ve kolay bir şekilde gerçekleşmektedir, ayrıca dispersiyon stabilize edilebilmektedir.

Kompozit malzemelerin kullanım alanları ve verimlilikleri belirlenirken, destek elemanının polimer matris içerisindeki dağılımı ve polimer matris yüzey morfolojisi temel faktörler olarak ele alınmaktadır. KNT’ler gibi destek elemanlarının, polimer matris içerisinde ki dağılımının incelenmesinde morfolojik analiz bu noktada önem taşımaktadır. Polarize Işık Mikroskobu (PLM)¹, polimerik malzemelerin kristal morfolojilerinin ve ÇDKNT’lerin nanokompozit içerisindeki dağılım davranışının incelenmesinde kullanılmıştır. Nanokompozit örneklerin film kalınlığı $0,35\ \mu m$ olacak şekilde hazırlanmıştır.

¹ Polarize mikroskop, ışığın polarizasyonu yani kutuplaşmasından yararlanarak yapılan mikroskoptur.

ÇDKNT'lerin nanokompozit örnekleri içerisindeki derişim değeri, nanotüp kütle oranı değışiminin kolaylıkla görülebilmesi ve karşılaştırılabilmesi açısından her bir örnek için farklılaştırılmıştır.

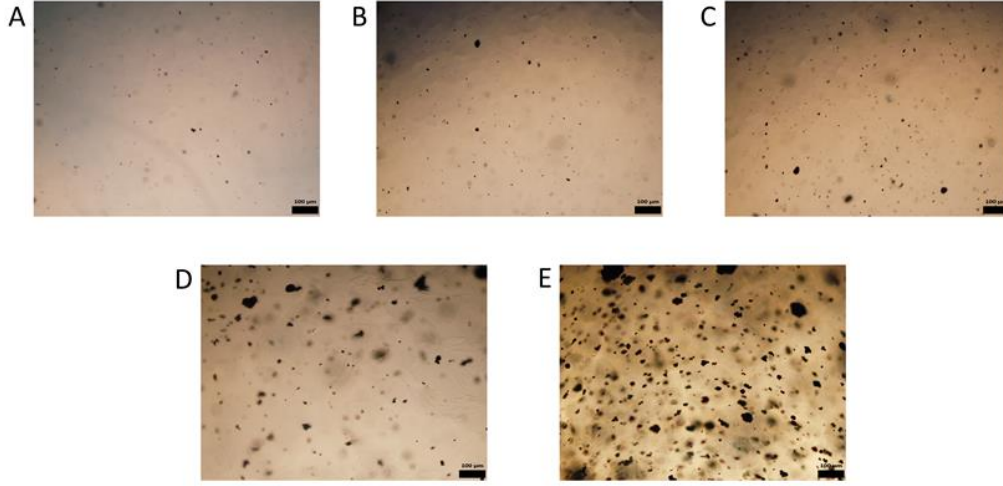
Şekiller incelendiğinde, özellikle 5, 7 ve 10 kütlece yüzde oranında ÇDKNT içeren PP nanokompozit yapılarda zayıf dağılım davranışı olduğu ve orta boyutta ortamdan izole olmuş ÇDKNT'ler (siyah noktalar halinde gözlenen) genellikle kümelenmiş ve topaklanmış formda görülmektedir. Bu yapılar, toz halinde olan ÇDKNT'lerin sıkı bir şekilde bağlandığını ve birbirlerinden ayrılmayarak bu bağlanmış formların nanokompozit matris içerisinde çok iyi bir dağılım oluşturmaktan kaldığını göstermektedir. Bu durumun aksine, 1 ve 3 kütlece yüzde oranında ÇDKNT içeren PP nanokompozit yapılarda iyi dağılım davranışı olduğu ve bu nedenle örneklerin daha opak olduğu, kümelenmiş formların bu kütle oranlarında minimum olduğu söylenebilir.



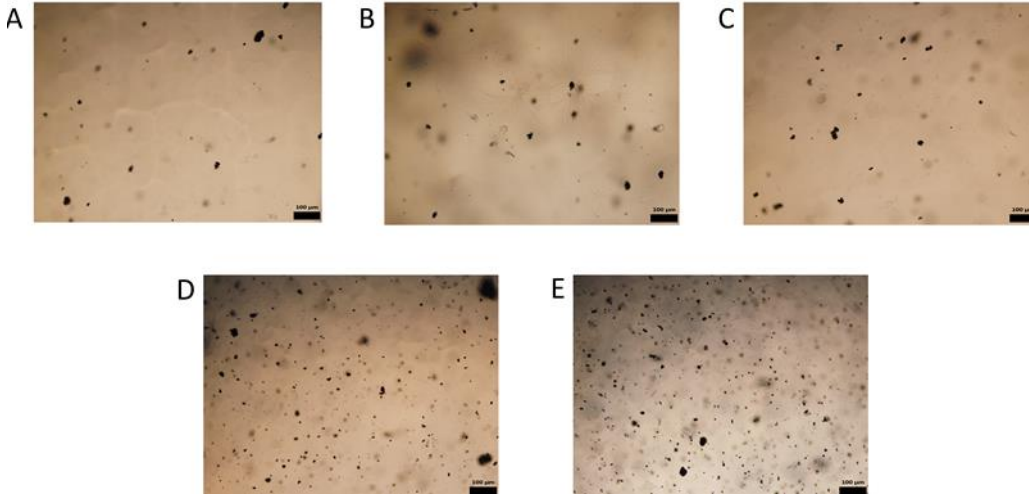
Şekil 4.21. Polipropilen matris yapısına eklenmiş ÇDKNT nanokompozit örneklerinin optik mikroskop görüntüleri A) PP1ÇDKNT B) PP3ÇDKNT C) PP5ÇDKNT D) PP7ÇDKNT E) PP10ÇDKNT

Optik mikroskop görüntüleri daha detaylı incelendiğinde, polimerik nanokompozit örneklerinin yüzey yapılarının bazı KNT agregasyonu haricinde genellikle pürüzsüz olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan, farklı özelliklere sahip KNT'lerin nanokompozit yüzeylerinde değışikliğe sebep olduğu belirlenmiştir. Karbon nanotüplerin fonksiyonel gruplar (hidroksil ($-OH$) ve karboksil ($-COOH$) grupları) ile modifiye edilmiş örnekleri polimerik nanokompozit örneklerinde daha az oranda kümeleşmelerine sebep olmakta ve dağılım davranışını iyileştirmektedir. Bunun sebebi daha önceki bölümlerde de açıklandığı gibi

asidizasyon işlemi sonucunda azalan amorf karbon parçacıkları ve oluşan fonksiyonel gruplar ile matris arasında π - π etkileşimleri oluşmasıdır.



Şekil 4.22. Polipropilen matris yapısına eklenmiş hidroksil (–OH) grup modifiyeli ÇDKNT nanokompozit örneklerinin optik mikroskop görüntüleri A)PP1ÇDKNT–OH B)PP3ÇDKNT–OH C)PP5ÇDKNT–OH D)PP7ÇDKNT–OH E)PP10ÇDKNT–OH

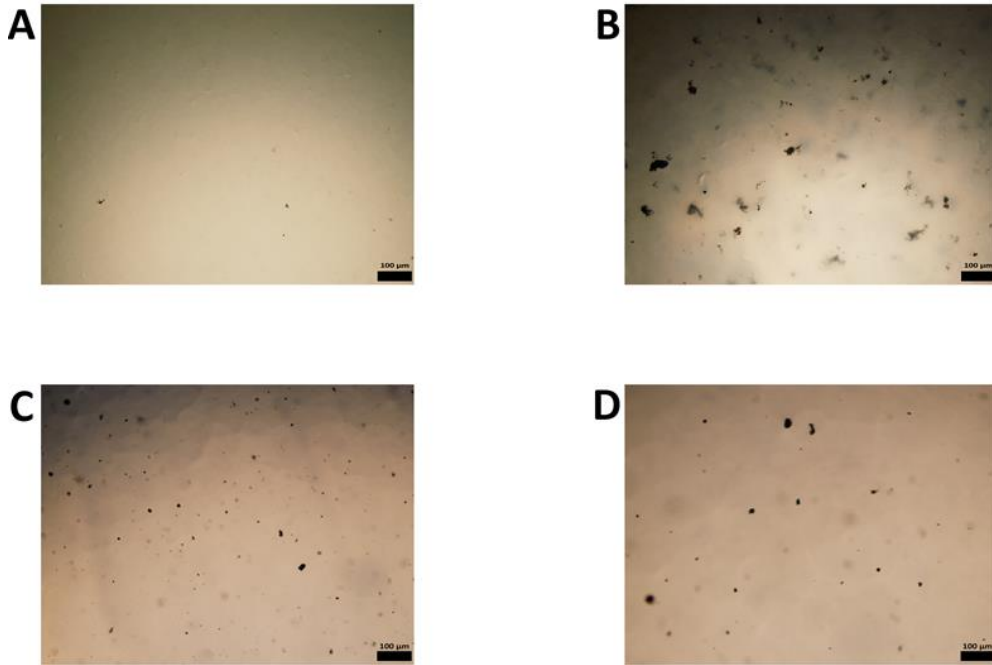


Şekil 4.23. Polipropilen matris yapısına eklenmiş hidroksil (–COOH) grup modifiyeli ÇDKNT nanokompozit örneklerinin optik mikroskop görüntüleri A)PP1ÇDKNT–COOH B)PP3ÇDKNT–COOH C)PP5ÇDKNT–COOH D)PP7ÇDKNT–COOH E)PP10ÇDKNT–COOH

Şekillerde de gözlendiği gibi, asidizasyon işlemine maruz kalan örneklerin dağılımları saf karbon nanotüplere oranla daha iyi oluşması sağlanmıştır. Bunun nedeni olarak, asidizasyon işlemi ile karbon nanotüpler arasındaki Van der Waals kuvvetlerinin zayıflatılması ve ayrıca amorf karbon yapıların ortamdan uzaklaştırılması gösterilebilir. Ayrıca, bu işlemlerin

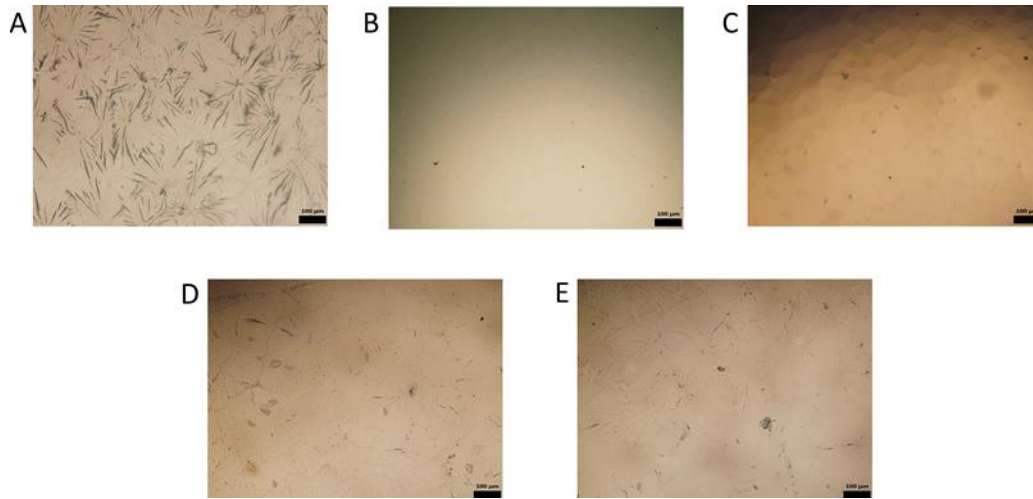
sonucunda karbon nanotüplerde gözlenen kümeleşme davranışları azalmıştır. Bu sonuçlar saflaştırma/modifikasyon işlemleri uygulanan ÇDKNT'lerin PP matris içerisindeki dağılımlarının saf ÇDKNT'ler ile karşılaştırıldığında daha iyi ve kolay olduğunu belirtmektedir.

Saf ÇDKNT'lerin maleik anhidrit graftlanmış PP matris yapısına katılması ile oluşturulan nanokompozit örnekler incelendiğinde KNT'lerin hala kümelenmiş olduğu gözlenmiş fakat bu kümelenmiş yapıların boyutları ölçüldüğünde amorf PP matris yapısına oranla daha küçük olduğu görülmüştür. Ayrıca, oluşan bu formlar diğer matris yapılarına oranla daha geniş çaplı ve homojen dağılım davranışı göstermiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında matris yapıya katılan maleik anhidrit modifiyeli PP'nin dispersiyonu kolaylaştırdığı söylenebilir. Şekil 4.24'de de gözlemlendiği gibi maleik anhidrit modifiyeli matris yapısına sahip nanokompozit örnekde dağılım davranışları KNT'ler için geliştirilerek iyileştirilmiştir. Ayrıca, asidizasyon işlemine tabii tutulan ÇDKNT'lerin de bu matris yapısına katılması ile birlikte yapılan dispersiyon incelemesi sonucunda saf ÇDKNT'lere oranla daha iyi dağılım gözlenmiştir.



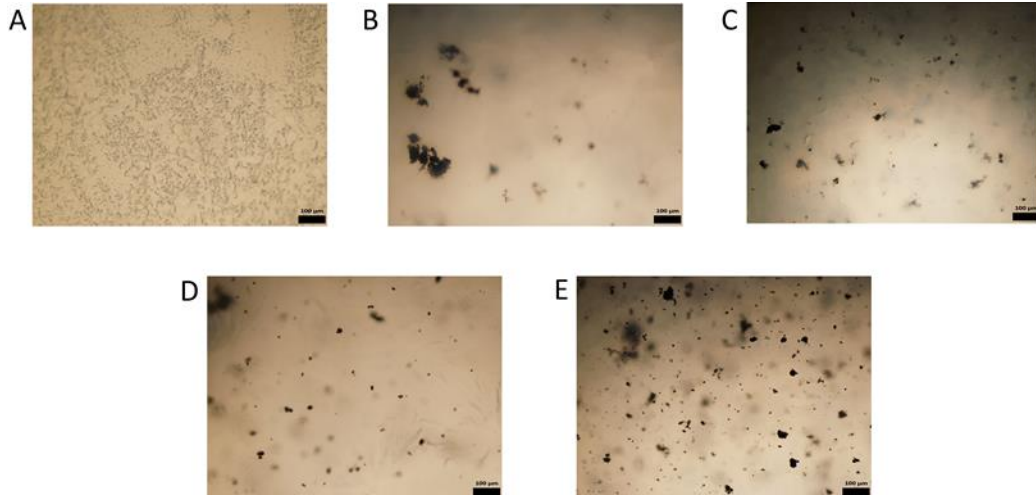
Şekil 4.24. Maleik anhidrit modifiyeli polipropilen matris yapısına eklenmiş ÇDKNT nanokompozit örneklerinin optik mikroskop görüntüleri
 A) 80PP15PPMAG5IPP B) 80PP15PPMAG5ÇDKNT
 C) 80PP15PPMAG5ÇDKNT-COOH D) 80PP15PPMAG5ÇDKNT-OH

Birincil oluşan KNT aglomerasyonunun dağılım davranış niteliklerinin ölçülmesinde, aglomerasyon alan oranı¹ (A/A_0) kullanılmıştır. Aglomerasyon alan oranı, kütlece farklı yüzdeliklere sahip KNT destek elemanı içeren polimerik nanokompozit filmler için hesaplanmıştır. Nanokompozit örnekler içerisinde en yüksek aglomerasyon alanı oranına sahip 80PP20IPP5ÇDKNT örneği olup, $5,3 \pm 0,3$ % aglomerasyon alan oranı değerine sahiptir. Bu örnekler, amorf PP matrise sahip örneklerle oranla en düşük seviyede dağılım davranışları göstermektedirler. Düşük aglomerasyon değerlerine sahip örnekler, 80PP15PPMAG matris yapısına sahip örneklerde gözlenmiştir. Bu matris yapısına katılan KNT derişimi oranı ve fonksiyonel grup modifiyeli KNT'lerin yapıya katılması ile oranın düştüğü gözlenmiştir. Maleik anhidrit modifiyeli matris yapısına eklenen karbon nanotüpler, daha iyi dağılım davranışı sergilemişlerdir. Bu veriler bize, aglomerasyon oranının ve boyutlarının yapıya katılan destek elemanı miktarı ve ayrıca matris yapısında yapılan değişikler ile ilgili olduğunu göstermektedir.



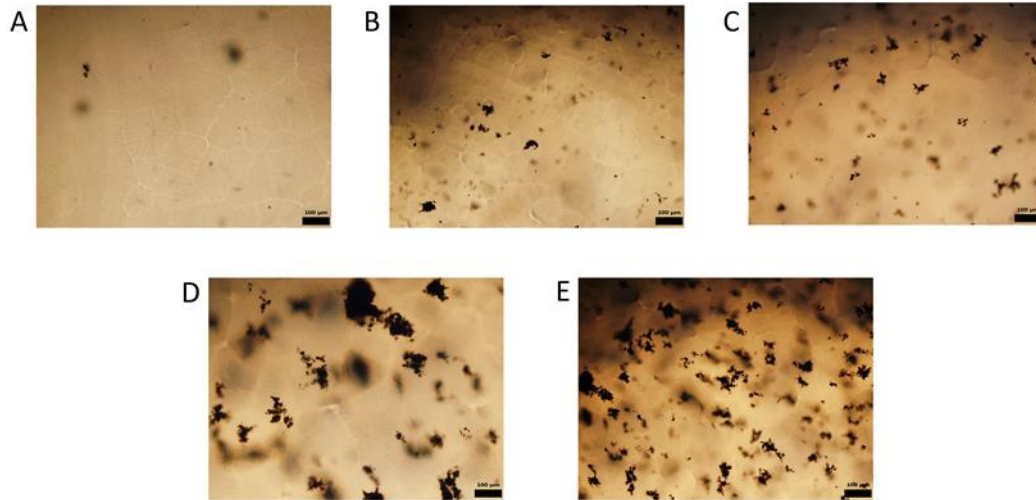
Şekil 4.25. Farklı oranda ve çeşitte matris içeren nanokompozit matris yapılarının optik mikroskop altında incelenmesi A)Saf Polipropilen B)80PP15PPMAG5IPP C)Saf IPP D)90PP10IPP E)80PP20IPP

¹ Aglomerasyon alan oranı hesabı ve bu hesap için kullanılan şekiller EK-8'de yer almaktadır.



Şekil 4.26. 90PP10IPP matris içeren nanokompozit örneklerin farklı kütlece yüzdede KNT destek elemanı bulunan örneklerinin optik mikroskop altında incelenmesi
A)90PP10IPP1ÇDKNT B)90PP10IPP3ÇDKNT C)90PP10IPP5ÇDKNT
D)90PP10IPP7ÇDKNT E) 90PP10IPP10ÇDKNT

Ayrıca, izotaktik polimer matris içeren örnekler optik mikroskop altında daha detaylı incelendiğinde, matris yapısına katılan izotaktik polipropilen morfolojisinden kaynaklı kristal yapıların gözlenmediği görülmektedir.



Şekil 4.27. 80PP20IPP matris içeren nanokompozit örneklerin farklı kütlece yüzdede KNT destek elemanı bulunan örneklerinin optik mikroskop altında incelenmesi
A)80PP20IPP1ÇDKNT B)80PP20IPP3ÇDKNT C)80PP20IPP5ÇDKNT
D)80PP20IPP7ÇDKNT E)80PP20IPP10ÇDKNT

Optik mikroskop mikro grafiklerinden elde edilen verilere göre, farklı oran ve çeşit matris yapı içeren nanokompozitlerin morfolojileri karşılaştırıldığında örnekler arası farklılaşmalar kolaylıkla gözlenebilmektedir. Fakat mikro grafiklerde de gözlendiği gibi matris yapıya

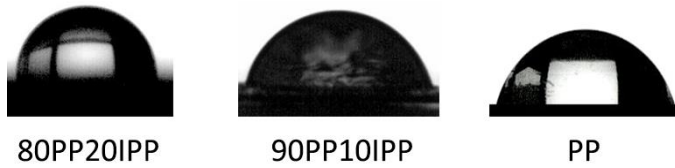
katılan ÇDKNT'ler büyük aglomerasyon oluşturmaktadır. Bunun nedeni olarak ÇDKNT'lerin birbiri içerisindeki etkileşimlerden kaynaklanan kümeleşme davranışı göstermesi ve uzun boyutlara sahip olması gösterilebilir.

4.3. Yüzey Islanabilirliği Karakterizasyonu

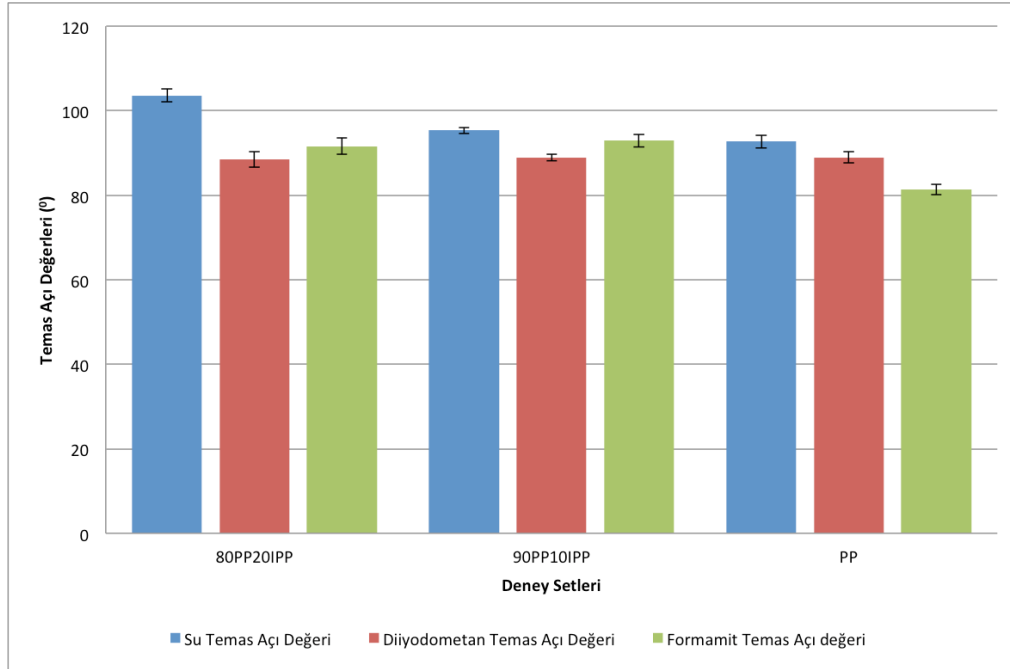
4.3.1. Temas aç ölçümleri

Nanokompozit örnekler için seçilen matris yapılarının yüzey ıslanabilirliği karakterizasyonu analizleri dâhilinde temas aç değeri ölçülmüştür¹.

Matris yapıların deiyonize su ile oluşturduğu temas aç görüntüleri ise Resim 4.3'de gösterilmiştir.



Resim 4. 3. Farklı matris yapıların deiyonize su ile oluşturdukları temas aç görüntüleri



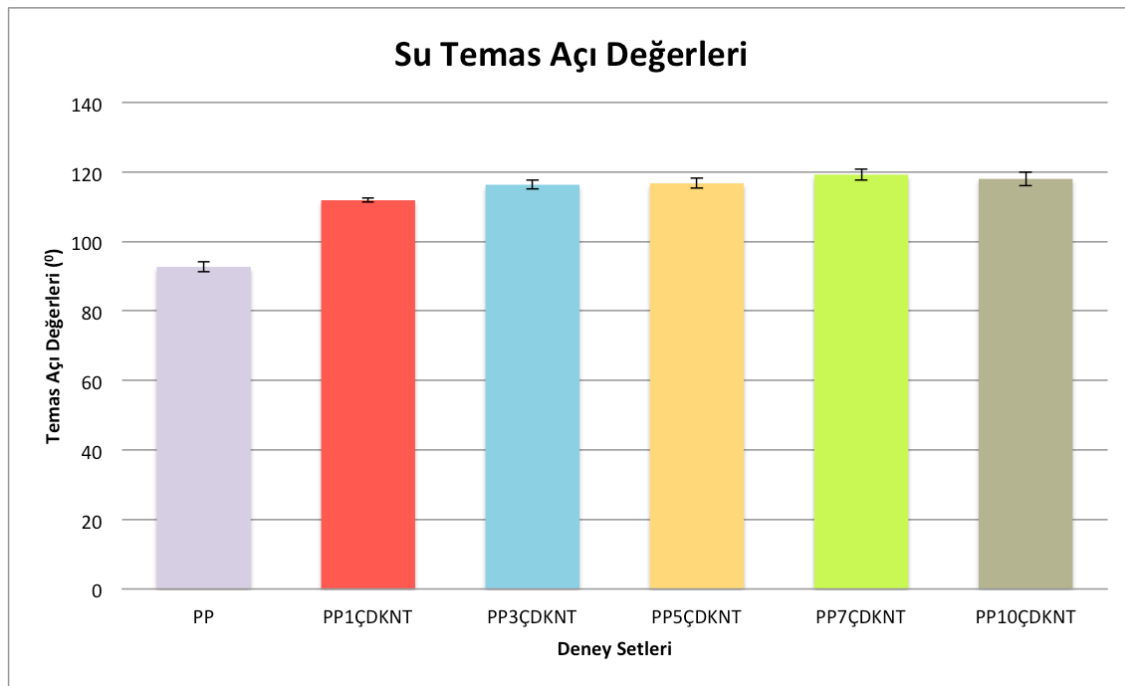
Şekil 4.28. Matris yapıların farklı sıvılarla yaptığı temas aç değeri

¹ Detaylı karşılaştırma için tablolar EK-9 kısmında yer almaktadır.

Şekil 4.28’de ki bar grafikleri üç ayrı matris yapısının farklı sıvılarla olan temas açısı değerlerini göstermektedir. İncelenen örneklerde hidrofobiklik/hidrofiliklik açık bir şekilde görülmektedir. Polipropilen matris yapısı hidrofobik özellik göstermektedir. İzotaktisite ise bu matris yapısına daha çok hidrofobik özellik katmaktadır. Bu nedenle 80PP20IPP yapısında olan matrisin temas açısı değerleri diğerlerine oranla daha yüksektir ve $103,57^{\circ}$ olarak bulunmuştur. Saf polipropilen örneklerin temas açısı değeri ise $92,70^{\circ}$ olarak ölçülmüştür.

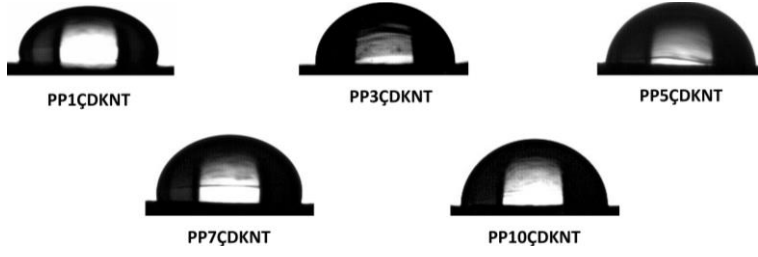
Saf polipropilen ve izotaktik polipropilen katılmış matris yapıları kullanılarak hazırlanan nanokompozit yapılara destek elemanı olarak saflaştırma işlemi görmemiş ve/veya saflaştırma işlemi görmüş ÇDKNT’ler farklı kütle oranlarında 1, 3, 5, 7 ve 10 wt. %) eklenmiştir.

Şekil 4.29’da saf polipropilen yapıya katılan ÇDKNT’lerin kütlece yüzdelere bağlı olarak değişen temas açısı değerleri verilmiştir.



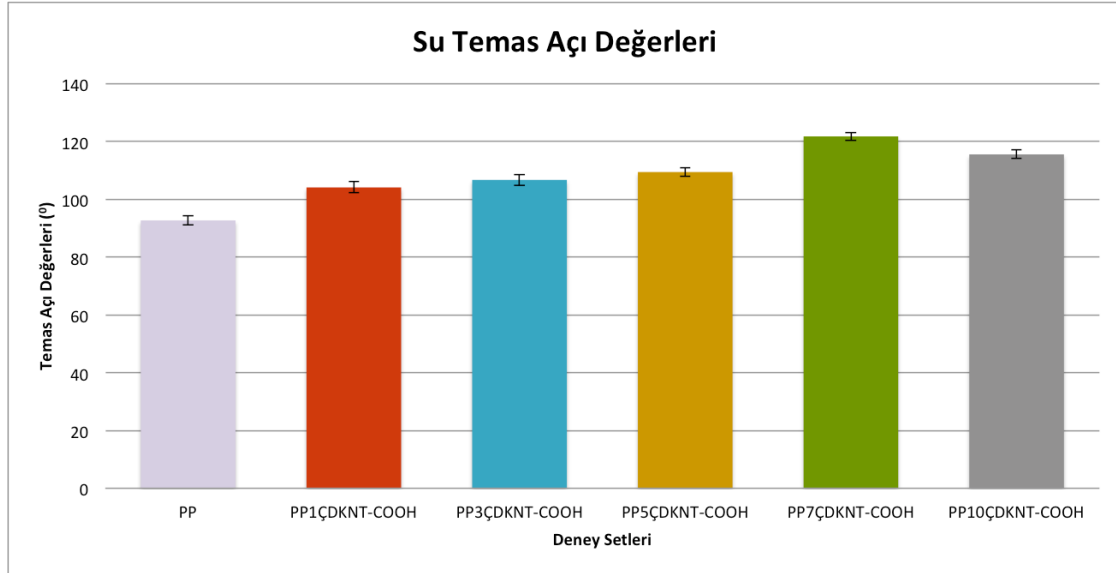
Şekil 4.29. Saf polipropilen matris yapıya katılan farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT’lerin deiyonize su ile yapılan deney sonucunda ki temas açısı değişimleri

PP/ÇDKNT nanokompozit yapıların deiyonize su ile oluşturduğu temas açısı görüntüleri ise Resim 4.4’de gösterilmiştir.



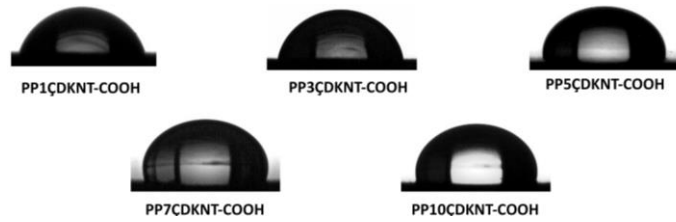
Resim 4.4. PP/ÇDKNT nanokompozitlerin deiyonize su ile oluşturdukları temas açısı görüntüleri

Şekil 4.30'de saf polipropilen yapıya katılan saflaştırma işlemine tabii tutulmuş ÇDKNT'lerin kütlece yüzdelere bağlı olarak değişen temas açısı değerleri verilmiştir.



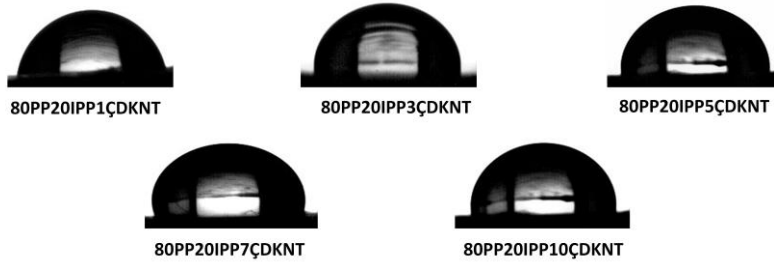
Şekil 4.30. Saf polipropilen matris yapıya katılan farklı kütle yüzdelere sahip saflaştırma işlemi görmüş ÇDKNT'lerin deiyonize su ile yapılan deney sonucunda ki temas açısı değişimleri

PP/ÇDKNT-COOH nanokompozit yapıların deiyonize su ile oluşturduğu temas açısı görüntüleri ise Resim 4.5 'de gösterilmiştir.



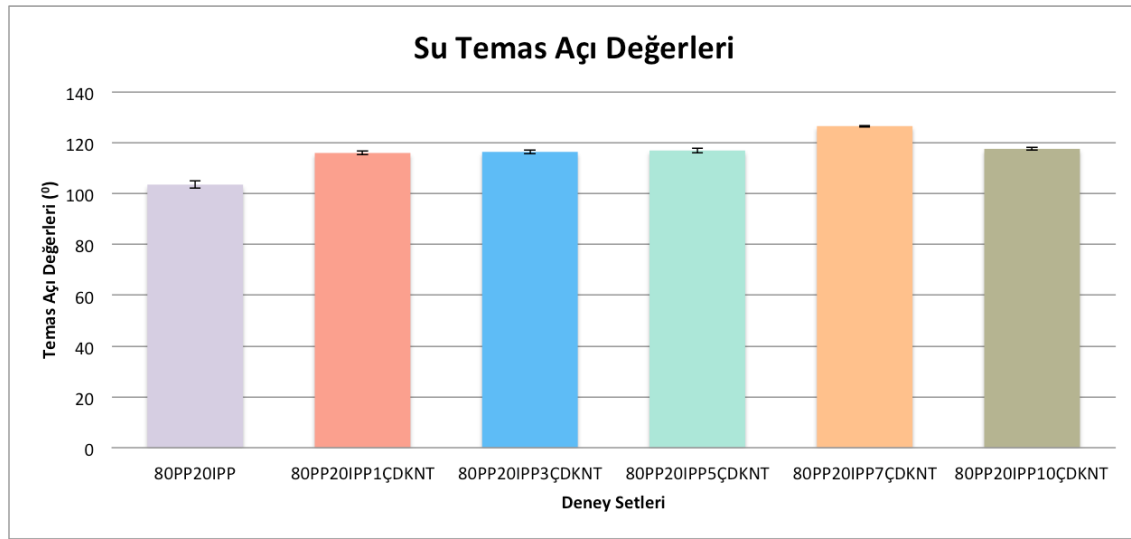
Resim 4.5. PP/ÇDKNT-COOH nanokompozitlerin deiyonize su ile oluşturdukları temas açısı görüntüleri

80PP20IPP matris yapısına katılmış kütlece farklı yüzdeliklerde ÇDKNT içeren nanokompozit yapıların deiyonize su ile oluşturduğu temas açısı görüntüleri ise Resim 4.6'da gösterilmiştir.



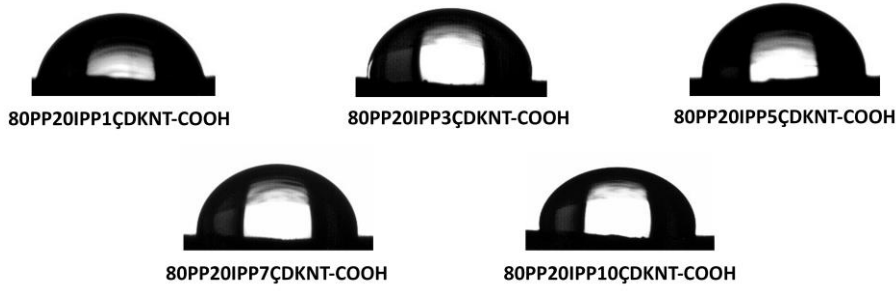
Resim 4.6. 80PP20IPP/ÇDKNT nanokompozitlerin deiyonize su ile oluşturdukları temas açısı görüntüleri

Şekil 4.31'de Kütlece yüzde 80 oranında polipropilen yapıya katılan kütlece yüzde 20 oranında izotaktik polipropilen nanokompozit örneklerle destek elemanı olarak eklenen ÇDKNT'lerin yine kütlece yüzdelere bağlı olarak değişen temas açısı değerleri verilmiştir.



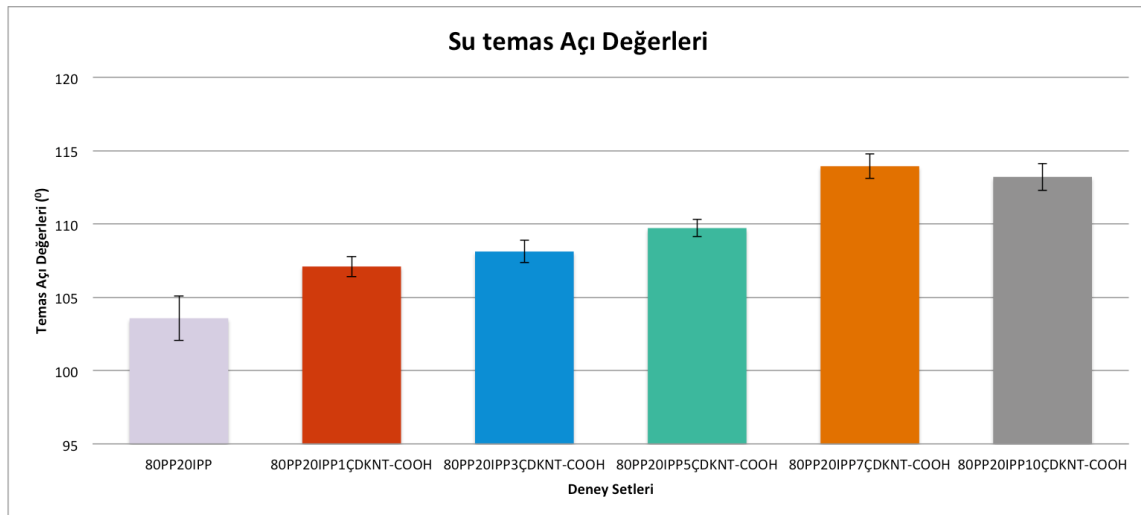
Şekil 4.31. 80PP20IPP matris yapısına katılan farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT'lerin deiyonize su ile yapılan deney sonucunda ki temas açısı değişimleri

80PP20IPP matris yapısına katılmış saflaştırma işlemi görmüş kütlece farklı yüzdeliklerde ÇDKNT-COOH içeren nanokompozit yapıların deiyonize su ile oluşturduğu temas açısı görüntüleri ise Resim 4.7'de gösterilmiştir.



Resim 4.7. 80PP20IPP/ÇDKNT-COOH nanokompozitlerin deiyonize su ile oluşturdıkları temas açısı görüntüleri

Şekil 4.32’de 80PP20IPP matris yapısına sahip nanokompozit örnekler saflaştırma işlemine tabii tutulmuş destek elemanı olarak eklenen karboksil grup modifiyeli ÇDKNT’lerin yine kütlece yüzdelere bağlı olarak değişen temas açısı değerleri verilmiştir.



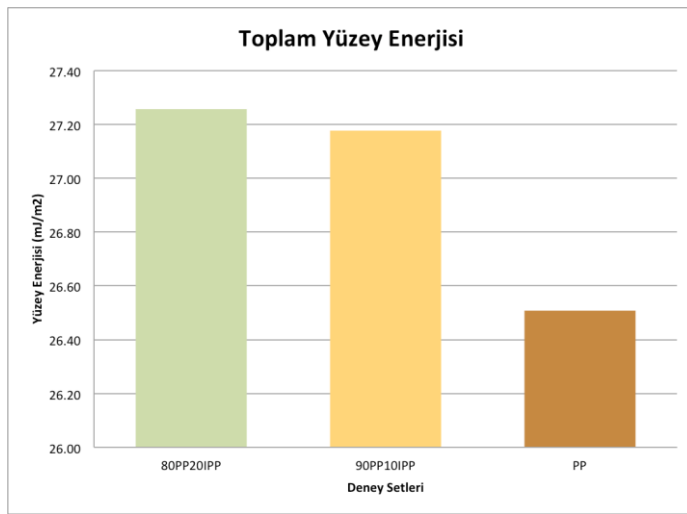
Şekil 4.32. 80PP20IPP matris yapısına katılan farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT’lerin deiyonize su ile yapılan deney sonucunda ki temas açısı değişimleri

Karbon nanotüp değerinin artırılması genel olarak örneklerin temas açısı değerlerinde çok fazla farklılaşmaya neden olmamıştır. Polimerin özelliği olan hidrofobik özellik korunmuştur. Saflaştırma/modifikasyon işlemine tabii tutulmuş örneklerde ise yüzeyde bulunan oksijen grupları (karboksil ve hidroksil gruplarında bulunan) miktarında ki küçük değişimler temas açılarında farklılaşmalara sebep olmuştur fakat yine de karbon nanotüp miktarına bağlı çok fazla farklılaşma gözlenmemiştir.

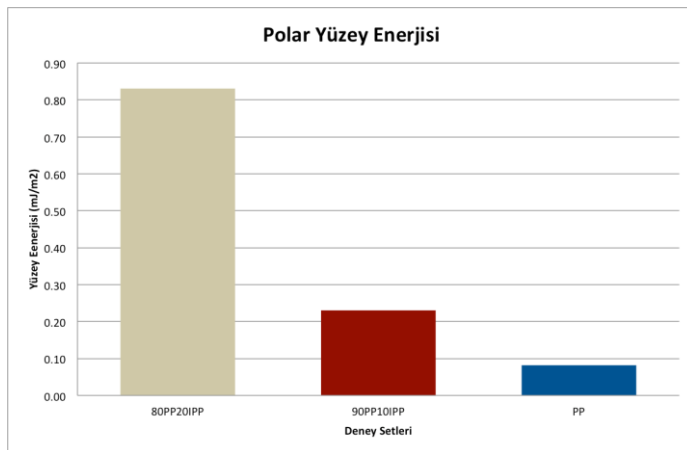
4.3.2. Yüzey enerji hesaplamaları

Polipropilen ve izotaktik polipropilen matris yapısına sahip nanokompozit örneklerle kütlece farklı oranlarda katılan ÇDKNT'lerin modifiyeli ve modifiyesiz olarak yapıya eklenmesi ile değişim gösteren yüzey enerji değerleri incelenmiştir.

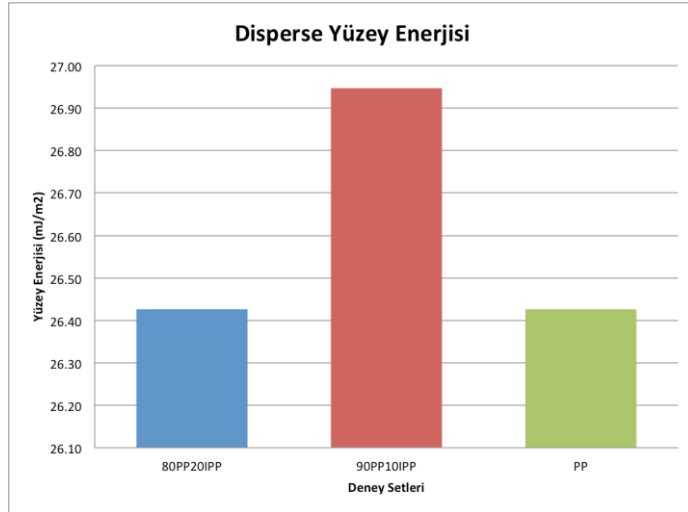
Matris yapıların toplam yüzey enerjisi, polar enerjisi ve disperse enerji değerleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.33. Matris yapı değişimine bağlı toplam yüzey enerji miktarlarında ki değişimler



Şekil 4.34. Matris yapı değişimine bağlı polar enerji miktarlarında ki değişimler



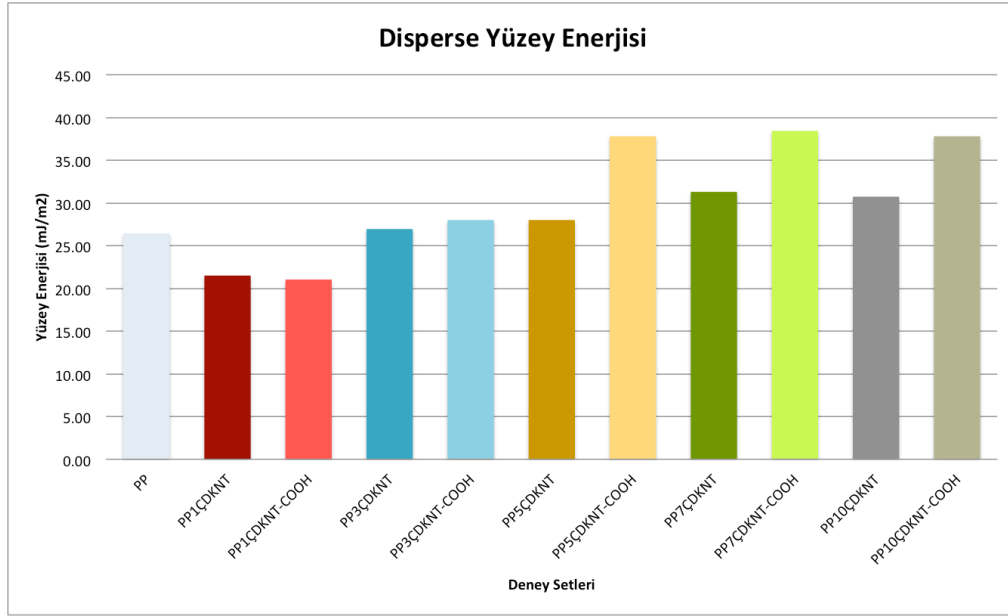
Şekil 4.35. Matris yapı değişimine bağlı disperse enerji miktarlarında ki değişimler

Saf polipropilen matris yapısına katılan modifiyeli ve modifiyesiz karbon nanotüp destek elemanının örneklerin yüzeyinde oluşturduğu yüzey enerji değişimleri incelenmiş ve yapılan analizler sonucunda aşağıdaki verilere ulaşılmıştır;

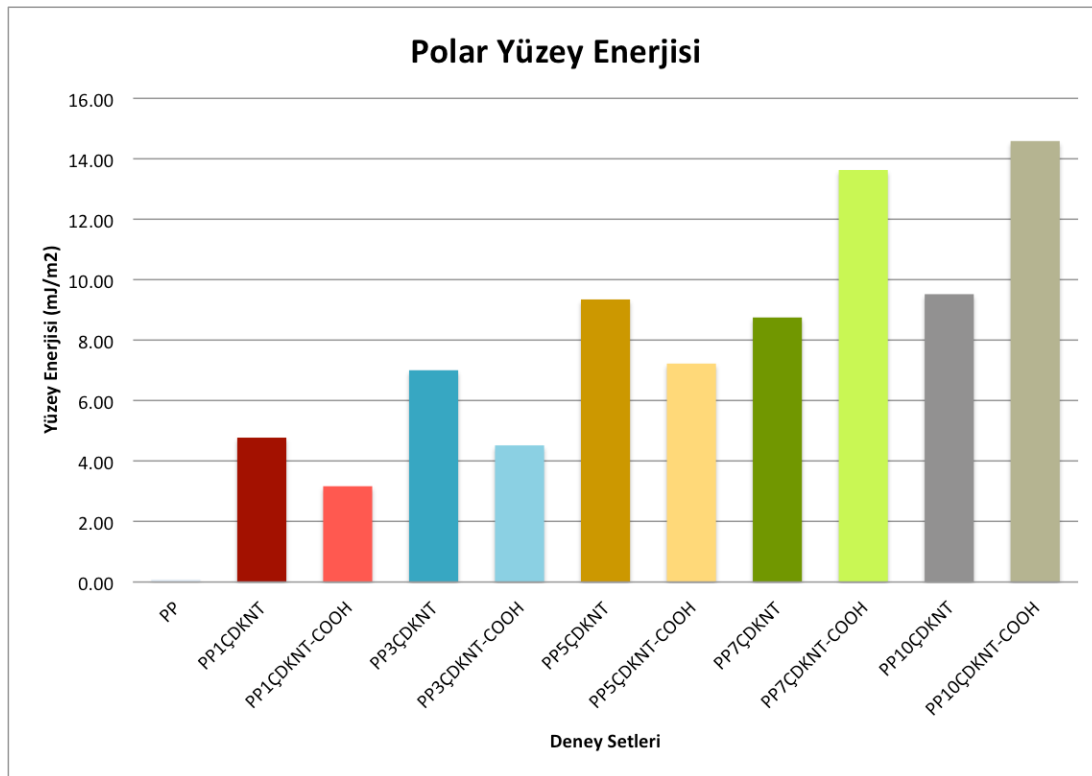
Çizelge 4.5. PP matris yapısına ÇDKNT katılarak hazırlanan nanokompozit örneklerin yüzey enerji değerleri;

Örnek Adı	Su (°)	Formamit (°)	Diiodometan (°)	γ_s^d mJ/m ²	γ_s^p mJ/m ²	γ_s mJ/m ²
PP	92,7±1,52	88,93±1,34	81,37±1,23	26,43	0,08	26,51
PP1ÇDKNT	111,86±0,51	94,74±1,75	109,16±1,73	21,50	4,78	26,27
PP1ÇDKNT-COOH	104,14±1,93	95,73±1,63	106,25±1,45	21,03	3,17	24,20
PP3ÇDKNT	116,32±1,2	87,98±1,53	106,58±1,38	26,95	7,01	33,95
PP3ÇDKNT-COOH	106,73±1,88	87,28±1,24	100,8±1,27	28,00	4,52	32,52
PP5ÇDKNT	116,73±1,37	87,16±1,39	108,76±1,92	28,00	9,35	37,35
PP5ÇDKNT-COOH	109,46±1,47	76,84±1,56	94,78±1,3	37,81	7,23	45,03
PP7ÇDKNT	119,24±1,58	83,46±1,88	103,85±1,23	31,30	8,75	40,05
PP7ÇDKNT-COOH	121,79±1,38	76,28±1,24	102,8±1,27	38,43	13,63	52,06
PP10ÇDKNT	118±1,93	84,1±1,27	105,98±1,65	30,73	9,52	40,26
PP10ÇDKNT-COOH	115,56±1,5	76,84±1,56	104,78±1,3	37,81	14,59	52,39

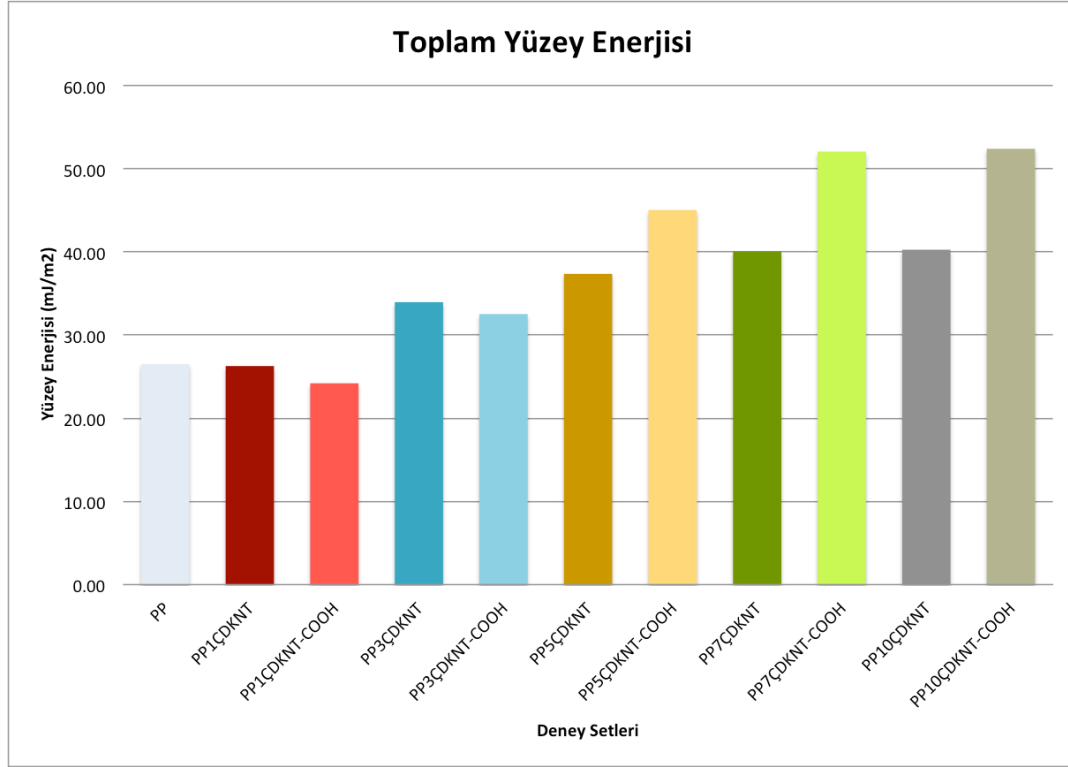
Saf PP ile hazırlanan nanokompozit malzemeler için ölçülen üç farklı sıvının temas açısı değerleri kullanılarak ölçülen yüzey enerji değerleri modifiyeli ve modifiyesiz karbon nanotüp destek elemanının değişen kütlece yüzde oranlarına bağlı değişimleri aşağıda bar grafik halinde verilmiştir.



Şekil 4.36. Modifiyeli/modifiyesiz farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT içeren saf polipropilen matris yapıları nanokompozit örneklerin disperse yüzey enerji grafiği



Şekil 4.37. Modifiyeli/modifiyesiz farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT içeren saf polipropilen matris yapıları nanokompozit örneklerin polar yüzey enerji grafiği

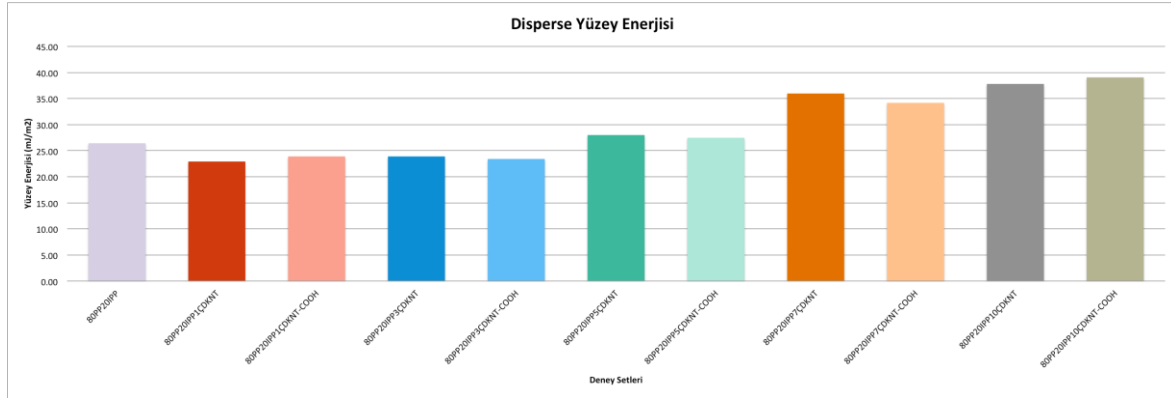


Şekil 4.38. Modifiyeli/modifiyesiz farklı kütle yüzdelere sahip ÇDKNT içeren saf polipropilen matris yapıları nanokompozit örneklerin toplam yüzey enerji grafiği

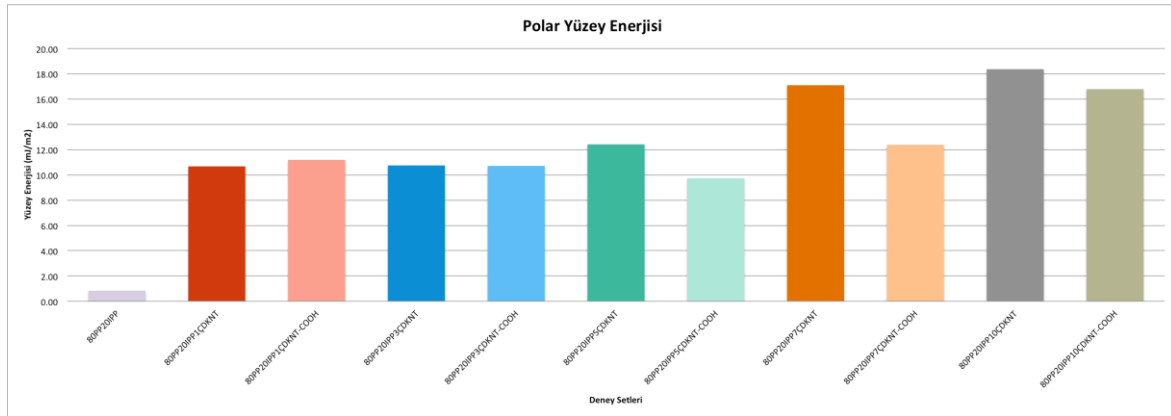
Çizelge 4.6. 80PP20IPP matris yapısına ÇDKNT katılarak hazırlanan nanokompozit örneklerin yüzey enerji değerleri;

Örnek Adı	Su (°)	Formamit (°)	Diiodometan (°)	γ_s^d mJ/m ²	γ_s^p mJ/m ²	γ_s mJ/m ²
80PP20IPP	103,57±1,51	88,5±1,9	91,6±1,9	26,43	0,83	27,26
80PP20IPP1ÇDKNT	116,04±0,73	93,06±0,67	117,93±0,45	22,92	10,67	33,60
80PP20IPP1ÇDKNT-COOH	107,1±0,69	92,21±0,69	116,75±0,75	23,90	11,19	32,09
80PP20IPP3ÇDKNT	116,47±0,69	91,99±0,35	116,29±0,75	23,90	10,75	34,65
80PP20IPP3ÇDKNT-COOH	108,12±0,75	92,3±0,25	116,62±0,98	23,41	10,71	33,12
80PP20IPP5ÇDKNT	117±0,89	86,81±0,54	113,23±0,8	28,00	12,41	40,42
80PP20IPP5ÇDKNT-COOH	109,72±0,58	87,4±0,57	110,13±0,39	27,47	9,72	37,20
80PP20IPP7ÇDKNT	126,61±0,36	78,91±0,65	109,47±0,29	35,97	17,10	50,07
80PP20IPP7ÇDKNT-COOH	113,94±0,83	80,92±0,68	106,01±0,59	34,18	12,38	46,56
80PP20IPP10ÇDKNT	117,65±0,49	77,32±0,76	108,97±0,98	37,81	18,36	56,17
80PP20IPP10ÇDKNT-COOH	113,21±0,92	76,11±0,93	105,6±0,63	39,06	16,78	54,84

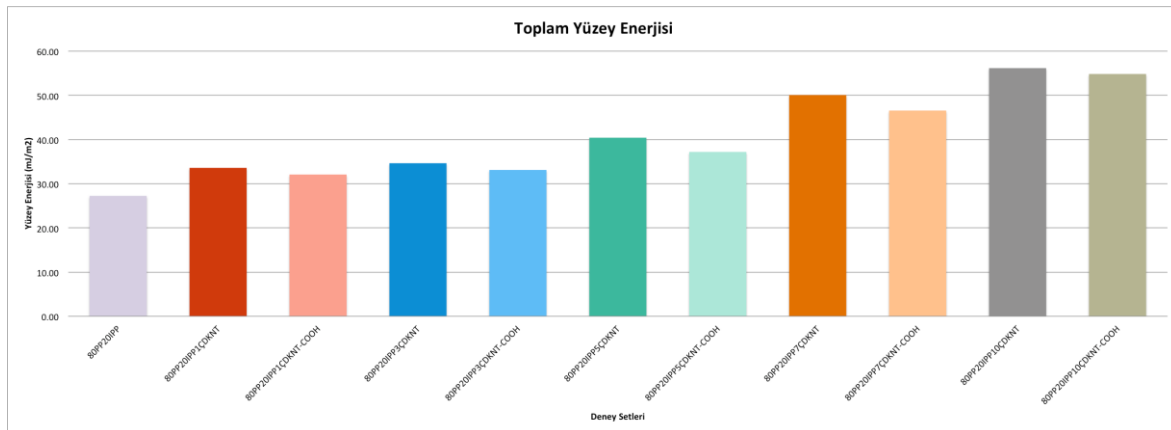
Farklı kütlece yüzde oranlarına sahip matris yapısına katılan modifiyeli ve modifiyesiz karbon nanotüp destek elemanının örneklerin yüzeyinde oluşturduğu yüzey enerji değişimleri incelenmiş ve yapılan analizler sonucunda yukarıdaki verilere ulaşılmıştır.



Şekil 4.39. Modifiyeli/modifiyesiz farklı kütle yüzdelerine sahip ÇDKNT içeren 80PP20IPP matris yapıları nanokompozit örneklerin disperse yüzey enerji grafiği



Şekil 4.40. Modifiyeli/modifiyesiz farklı kütle yüzdelerine sahip ÇDKNT içeren 80PP20IPP matris yapıları nanokompozit örneklerin polar yüzey enerji grafiği



Şekil 4.41. Modifiyeli/modifiyesiz farklı kütle yüzdelerine sahip ÇDKNT içeren 80PP20IPP matris yapıları nanokompozit örneklerin toplam yüzey enerji grafiği

80PP20IPP ile hazırlanan nanokompozit malzemeler için ölçülen üç farklı sıvının temas açısı değerleri kullanılarak ölçülen yüzey enerji değerleri modifiyeli ve modifiyesiz karbon

nanotüp destek elemanının değişen kütlece yüzde oranlarına bağlı değişimleri yukarıda bar grafik halinde verilmiştir.

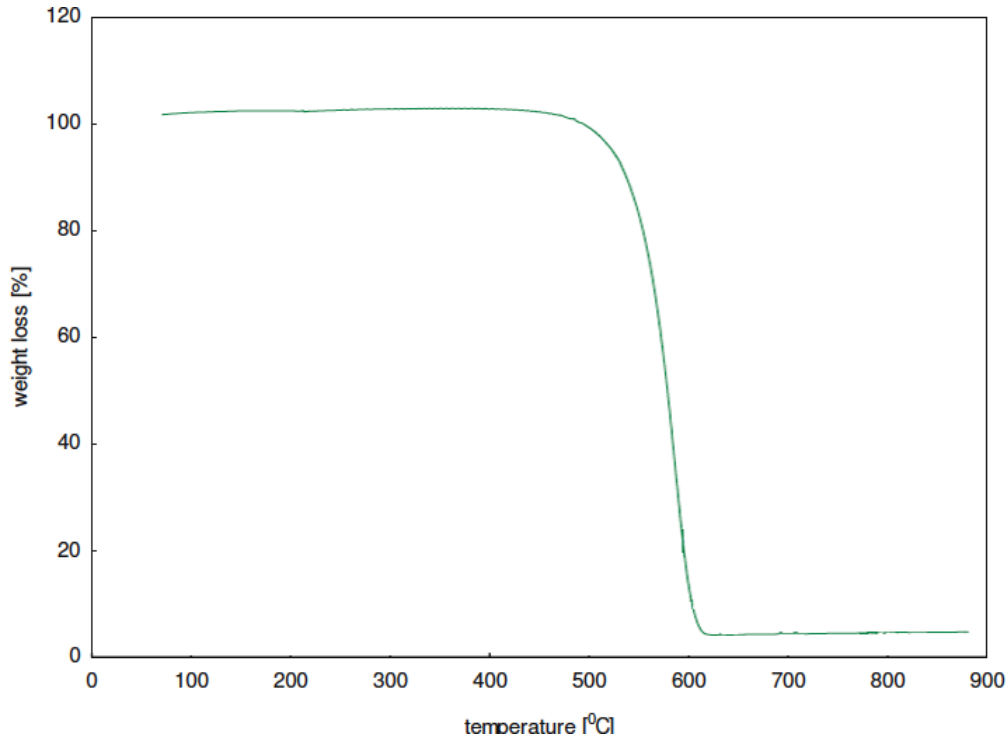
Yapılan çalışmalar sonucunda temas açısı değerlerinden yola çıkılarak yüzey enerjisi hesaplamaları yapılmış ve modifiyeli ve modifiyesiz karbon nanotüplerin nanokompozit malzeme için farklı matris yapıları ile hazırlanmasında ki etkisi incelenmiştir. PP matris ile hazırlanan nanokompozit yapılar izotaktik katkı polipropilen matris yapısı dâhil olduğunda oluşturulan nanokompozit malzeme ile karşılaştırıldığında daha düşük yüzey enerjisine sahip olduğu belirlenmiştir. Yapıya destek elemanı olarak katılan karbon nanotüpler ise yüzey enerji değerlerinde artış gözlenmesine sebep olmuştur. Karbon nanotüp miktarları, nanokompozit içerisindeki dağılım karakterleri (polimer matris içerisinde gömülü olmaları) nedeni ile çok fazla farklılığa sebep olmamaktadır. Buna rağmen, karbon nanotüp yapıları uygulanan saflaştırma/modifikasyon işlemi temas açısı değerleri ile hesaplanan yüzey enerjisi hesaplamalarına etki etmektedir. İşlemler sonucunda oluşan fonksiyonel gruplar (karboksil ve hidroksil grupları) sayesinde temas açısı değerlerinde artış gözlenmiştir.

4.4. Termal Karakterizasyon

4.4.1. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

Karbon nanotüplerin saflaştırılması işlemi sonrasında verimli ve hasarsız bir şekilde elde edilmesi karakteristik özelliklerinin incelenmesi ve uygulamalarda kullanılması açısından çok önemlidir. Saflaştırma ve modifikasyon işlemleri sonucunda elde edilen karbon nanotüplerin termal stabilitesinin ölçülmesi ise onların verimliliğinin belirlenmesinde iyi bir analiz yöntemidir. TGA oksidasyon sıcaklıkları, karbon nanotüplerin termal kararlılığının belirlenmesinde ve ayrıca saflaştırma/modifikasyon verimliliğinin ölçülmesinde kullanılan en temel yöntemdir.

CVD yöntem ile üretilmiş ÇDKNT örneklerinin TGA grafikleri Şekil 4.15’de gösterilmiştir.

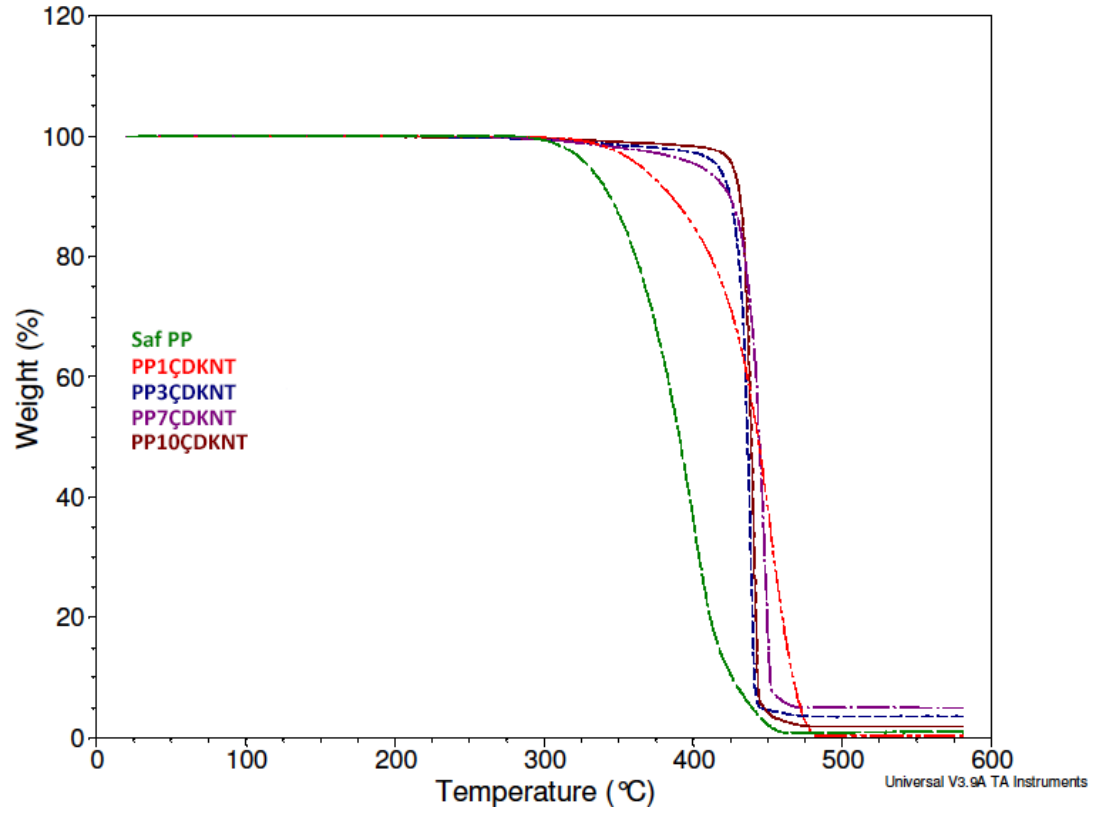


Şekil 4.42. Üretilen karbon nanotüplerin TGA termogramı

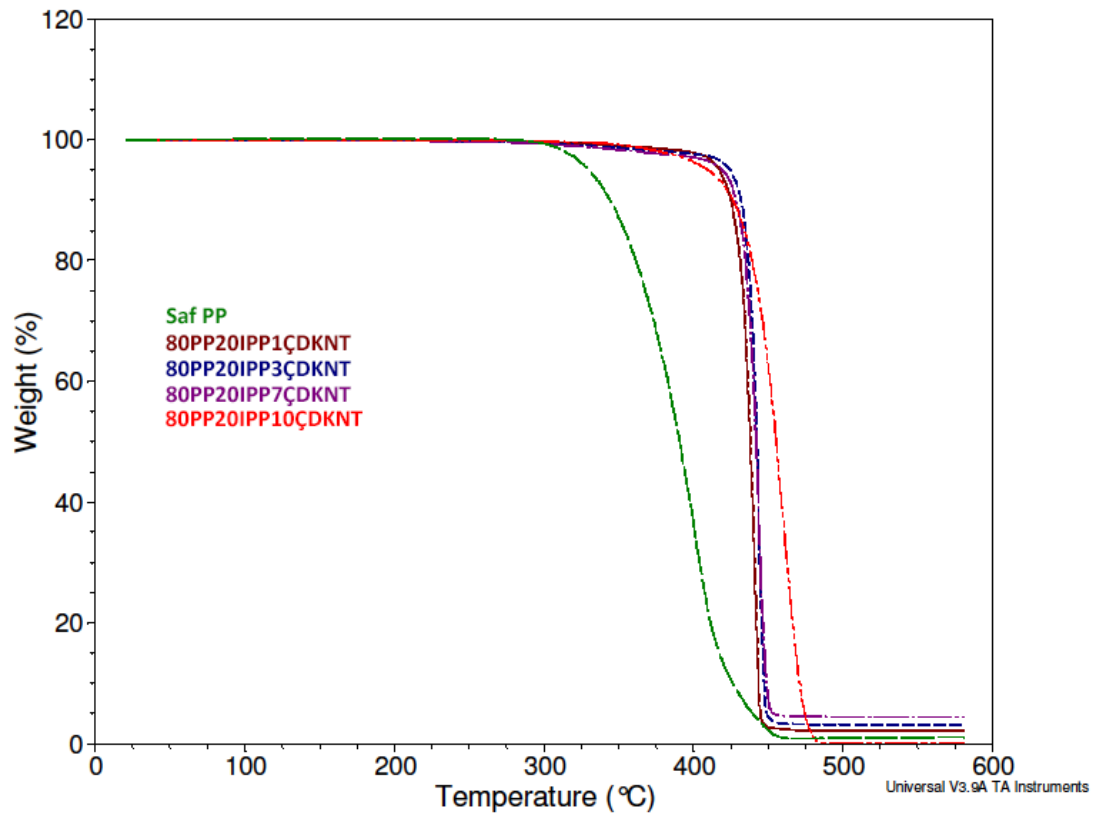
Nanotüplerde bulunan kusurlar ile nanotüp duvarlarında oluşan amorf karbon türevleri, onların termal kararlılığının azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, karbon nanotüp içerisinde bulunan metal partiküller karbonların oksitlenmesini katalize ederek hızlandırır ve bu sonuca bağlı olarak ÇDKNT'lerin içinde bulunan metal parçacık miktarı termal kararlılığını ciddi oranda etkilemektedirler. Yüksek oksidasyon sıcaklık değeri, her zaman kusursuz yapının ve saf karbon nanotüplerin sonucu olarak elde edilir.

Yapılan çalışma sonucunda elde edilen TGA verileri incelendiğinde, üretilen ÇDKNT'lerin kütle kaybının kütlece % 3,92 değerinde olduğu incelenmiştir. Ayrıca, üretilmiş karbon nanotüpler için yanma sıcaklığının 515°C'de başladığı ve eğrinin eğiminin 625°C'ye kadar sabit kaldığı incelenmiştir. Bu sonuçlar ışığında, ÇDKNT örneklerinin 515°C'de en yüksek safsızlığa ulaştığı ve 625°C'den sonra ise örneğin kütle miktarında herhangi bir değişim gözlenmediği belirtilebilir. Bu noktada, kalan kütle miktarının nanotüp iç kısmında yanma sonucu arta kalan metal ve metal oksitler olduğu söylenebilir. Sonuç olarak üretilmiş ÇDKNT'ler için yanma sıcaklığı optimum 515°C olarak belirlenmiştir.

Polimerik nanokompozit yapılara destek elemanı olarak katılan karbon nanotüplerin örneklerde gösterdiği termal özelliklerin değişimleri Termogravimetrik analizleri ile incelenmiştir.



Şekil 4.43. PP/ÇDKNT nanokompozit örneklerin TGA termogramı



Şekil 4.44. 80PP20IPP/ÇDKNT nanokompozit örneklerin TGA termogramı

Yapılan çalışmada, ÇDKNT'lerin termal kararlılığı arttırdığı incelenmiştir. Grafiklerden de incelendiği gibi saf PP matris yapısına oranla destek elemanı eklenmiş matris yapılar karşılaştırıldığında termal değerlerde ciddi oranlarda değişimler gözlenmiştir. Yapıya katılan karbon nanotüplerin termal kararlılığa iki farklı etkisi olduğunu bilinmektedir: engelleyici etki termal kararlılığı arttırıcı yönde etki ederken, katalitik etki ise bozulma sürecini destekleyerek, termal kararlılığı azaltma yönünde etki etmektedir. Bu çalışmada TGA grafikleri incelemesi sonucunda ÇDKNT'lerin baskın davranış olarak engelleyici etki sergileyerek, termal kararlılığı arttırdığı gözlenmiştir.

Kütle kaybı oranı PP/ÇDKNT örneklerde 420⁰C'de sıcaklığında başlamışken, saf PP örnekler için bu değer 340⁰C olarak ölçülmüştür. Ölçülen bazı özel sıcaklık verileri tabloda verilmiştir;

Çizelge 4.7. Nanokompozit yapıların kütle kayıp oranları

ÖRNEK ADI	%10 Kütle Kaybı Sıcaklığı, °C	%50 Kütle Kaybı Sıcaklığı, °C	Kalan Kütle oranı (%)
Saf PP	344,48	390,82	0,9170
PP1ÇDKNT	431,16	438,98	1,9830
PP3ÇDKNT	424,82	436,48	3,647
PP7ÇDKNT	424,54	444,35	5,0430
PP10ÇDKNT	385,76	443,63	0,4815
80PP20IPP1ÇDKNT	424,82	438,17	2,2130
80PP20IPP 3ÇDKNT	431,69	442,21	3,1480
80PP20IPP 7ÇDKNT	428,33	441,74	4,4620
80PP20IPP 10ÇDKNT	426,45	455,41	0,1648

Kütle kaybının %10 olduğu sıcaklık değerleri karşılaştırıldığında, saf PP kompozitlerin, ÇDKNT destekli nanokompozitlerden 40 ila 90⁰C arasında bir değerde düşük sıcaklığa sahip olduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklık değeri, bozulmanın hızlandığı noktanın başlangıç noktasını belirtmek için kullanılmaktadır. Bunun yanında, yapı dengesinin bozulduğu nokta olarak %50 kütle kaybının olduğu bozunma sıcaklık değeri incelenmiştir. Analizler, 390⁰C'ye kadar saf PP örneklerin termal olarak kararlı olduklarını göstermektedir. Bu değerler yapıya katılan destek elemanı sayesinde artış göstermekte ve bu artışın yaklaşık 50⁰C olduğu incelenmiştir. Destek elemanı miktarında artış gerçekleştikçe bu değer de orantılı bir şekilde yükselmektedir.

4.4.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre analiz (DSC) sonuçları

Polipropilen kompozitlerin kristalleşme özellikleri, camsı geçiş sıcaklık değeri ve erime sıcaklığı DSC analiz yöntemi ile incelenmiştir. Destek elemanı olarak kullanılan ÇDKNT'lerin termal geçiş noktası deneysel sıcaklık aralığında (40-200°C) olduğundan polimerin kristalinitesi X_c , Aşağıda verilen denklem sayesinde çözülür:

$$X_c = \Delta H_m / ((1 - W_f) \times \Delta H_m^0) \times 100 \quad (4.1)$$

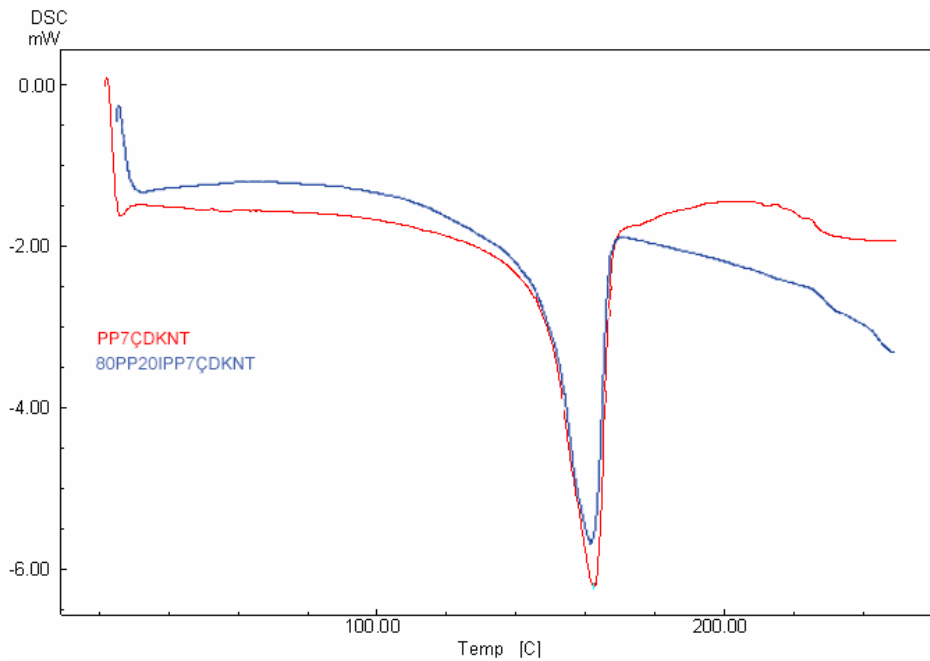
Burada,

ΔH_m : ölçülmüş erime entalpisi

ΔH_m^0 : Saf polimerin erime entalpisi¹

W_f : destek elemanının kütle oranı olarak kullanılmıştır.

Şekil 4.18'de PP/ÇDKNT ve 80PP20IPP/ÇDKNT nanokompozit yapıların izotermal(eş ısı) olmayan kristalleşme eğrileri 145°C'de 10°C/min verilmiştir.



Şekil 4.45. PP ve 80PP20IPP matris yapısına sahip nanokompozitlerin karşılaştırmalı DSC termogramı

¹ Literatür çalışmalarında saf polipropilenin erime entalpisi 209 J/g olarak alındığı için çalışmada da bu şekilde kullanılmıştır

Her bir kompozisyon için, 90 ve 140 derece aralığında tek bir pike rastlanılmıştır. Bu pik, kristalleşme eğrilerinde T_c olarak adlandırılır ve kristalleşme sıcaklık piki olarak tanımlanmaktadır. Destek elemanı eklenmeyen saf polimerin (PP) kristalleşme sıcaklığı 115,9⁰C olarak ölçülmüştür. Ayrıca kristalleşme entalpi değerleri (ΔH_c), yüzde kristalleşme (% X_c) ve kristalleşme eğrilerinin en yüksek sıcaklık değerleri (T_{onset}) DSC soğuma çevirimi eğrilerinden ve erime sıcaklık değerleri (T_m) DSC ısınma çevirimi eğrilerinden elde edilmiştir. Analiz verileri incelendiğinde, destek elemanının saf polimerin kristalleşme sıcaklığında ki etkisi görülmüştür. Destek elemanı katılmamış örnek incelendiğinde, destek elemanı oranı artışı ile birlikte polimerin kristalleşme sıcaklığı artış göstermektedir. Bu sonuç doğrultusunda destek elemanı eklenmemiş polimer kompozit yapıların diğer yapılara oranla daha erken sıcaklık derecelerinde kristalleşmeye başlaması beklenmiştir. Yapılan optik mikroskop görüntüleri, bu verilerin doğruluğunu kanıtlanmış, yapılarda ki kristalleşme görüntüleri gözlenmiştir. Karbon nanotüplerin önceden de açıklandığı gibi yapıda çekirdeklendirici görevi görmeleri, soğuma sürecinde erimiş polimerin kristalleşmesini azaltmaktadır.

Kristalleşme dereceleri Eşitlik (4.1) kullanılarak hesaplandığında aşağıdaki veriler elde edilmiştir;

Çizelge 4.8. Nanokompozitlerin DSC analiz sonuçları

ÖRNEK ADI	T_c , ⁰ C	T_{onset} , ⁰ C	ΔH_c , ⁰ C	X_c , ⁰ C	T_m , ⁰ C
Saf PP	115.9	120.7	94.9	45.4	163.1
PP1MWCNT	126.8	127.6	90.8	43.6	164.5
PP3MWCNT	128.4	127.7	89.3	42.9	165.7
PP7MWCNT	130.5	129.9	88.2	42.3	165.2
80PP20IPP1MWCNT	129.5	128.5	88.9	42.6	165.0
80PP20IPP 3MWCNT	130.2	128.6	88.5	42.4	165.4
80PP20IPP 7MWCNT	132.1	130.8	84.4	41.2	165.3

Tablodan elde edilen veriler incelendiğinde, nanokompozit yapıya katılan destek elemanı miktarı arttıkça PP/ÇDKNT nanokompozit yapıların kristalinite değerlerinde, saf PP ile karşılaştırıldığında % 4-5 oranında azalmalar gözlenmiştir. Kütlece yüzde 7 oranında ÇDKNT içeren PP nanokompozitlerin erime ve kristalleşme sıcaklık değerleri saf PP oranla sırasıyla, 15 ve 2⁰C kadar artış göstermektedir. Bu değişimlerin nedeni yapıya katılan karbon nanotüplerin çekirdeklendirici görevi görmesinin yanı sıra, katı partikül görevi görerek polimer zincirlerinin serbest dolaşma hareketini kısıtlamalarıdır. Yüksek soğuma çevirimi değerlerinde 10⁰Cmin⁻¹ polimer yapıların kristalleşme için gerekli olan zaman sınırlıdır,

destek elemanı olarak eklenen nanotüpler çekirdeklendirici olarak kristalleşme oranının azalmasına ve böylece kristalleşme derecesinin artmasına neden olmaktadır. Yani, katı karbon nanotüp parçacıkları, kristal büyüme davranışına karşı bariyer görevi görmektedirler. Kristalleşme oranları incelendiğinde, PP/ÇDKNT nanokompozit yapıların, saf PP yapılara göre daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bunun sonucu olarak, polimer kristalleşme davranışları nanokompozit yapılarda yüksek sıcaklıklarda saf örneklerle göre daha erken gerçekleşmeye başlamalarına rağmen, destek elemanı varlığında oluşan PP kristallerinin miktarları sınırlı olmaktadır.

4.5. Mekanik Karakterizasyon

4.5.1. Çekme testi sonuçları

Çekme testi sonucunda, saf polipropilen matris ve ÇDKNT katkı maddesi katılmış farklı matris yapılara sahip nanokompozit deney setlerinin çekme dayanım, Young's (çekme) Modül ve kopmadaki çekme uzama değerleri elde edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda oluşturulan grafikler bu bölümde verilmektedir. Her bir yükleme bölümü için en az beş adet örnek test edilmiştir, alınan sonuçlarda dikkate değer bir fark gözlenmemiştir.

Deney setinde polimer matris çeşidi amorf polipropilen olarak sabit tutulmuş ve yapıya katılan ÇDKNT'lerin nanokompozit örneklerin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Polipropilen matris ve ÇDKNT katkılı polipropilen nanokompozit örnekler için yapılan mekanik test sonuçlarından elde veriler Çizelge 4.9'da verilmektedir.

Çizelge 4.9. Örneklerin çekme testi sonuçları

ÖRNEK	Çekme Modülü (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
PP	930±20	28,5±0,4	630±20
PP1ÇDKNT	1495±25	31,6±0,3	397±19
PP1ÇDKNT-COOH	1575±25	32,1±0,9	454±15
PP3ÇDKNT	1720±15	33,2±0,3	218±14
PP3ÇDKNT-COOH	1795±20	33,7±0,7	248±12
PP5ÇDKNT	1753±20	34,7±0,4	99±11
PP5ÇDKNT-COOH	1820±15	35,2±0,5	113±9
PP7ÇDKNT	2087±10	36,1±0,4	33±5
PP7ÇDKNT-COOH	2168±25	36,6±0,6	39±3
PP10ÇDKNT	1786±15	34,42±0,5	11±1
PP10ÇDKNT-COOH	1840±20	34,9±0,8	14±1

Matris yapısının nanokompozit örneklerin mekanik özelliklerine olan etkilerini incelemek için farklı derişimlerde ve formülasyonlara da nanokompozit örnekler üretilmiştir. Ayrıca seçilen matris formülasyonu amorf polipropilen ile karşılaştırılmak amacı ile üretim şartları sabit tutularak, içerisine farklı oranlarda (1, 3, 5, 7 ve 10 wt. %) ÇDKNT katkı maddesi eklenmiştir. Tabloda verilen değerler incelendiğinde, nanokompozit yapıya katılan ÇDKNT polipropilen matris çekme modülünü, amorf polipropilen matris örneği ile karşılaştırıldığında %60 oranında arttırmaktadır. Polimer matris çekme modülünde ki bu artış ÇDKNT'lerin rijitlik özelliği, boyut dağılımı, homojen dağılım davranışı(düşük derişimlerde özellikle), ve ayrıca nanotüp ile matris arasında gözlenen adezyon kuvvetleri gibi parametrelere bağlanabilir. Maksimum çekme modülü 7 wt. %ÇDKNT derişimine sahip polipropilen nanokompozit yapıda gözlenmiştir. Bu derişim değerinden daha yüksek değerde yapıya katılan ÇDKNT'lerin mekanik özelliklere ters etki gösterdiği incelenmiştir. 7 wt. % derişiminden sonra nanokompozit yapıya katılan 10 wt. % derişim oranında ÇDKNT, çekme modül değerinin azalmasına neden olmuştur.

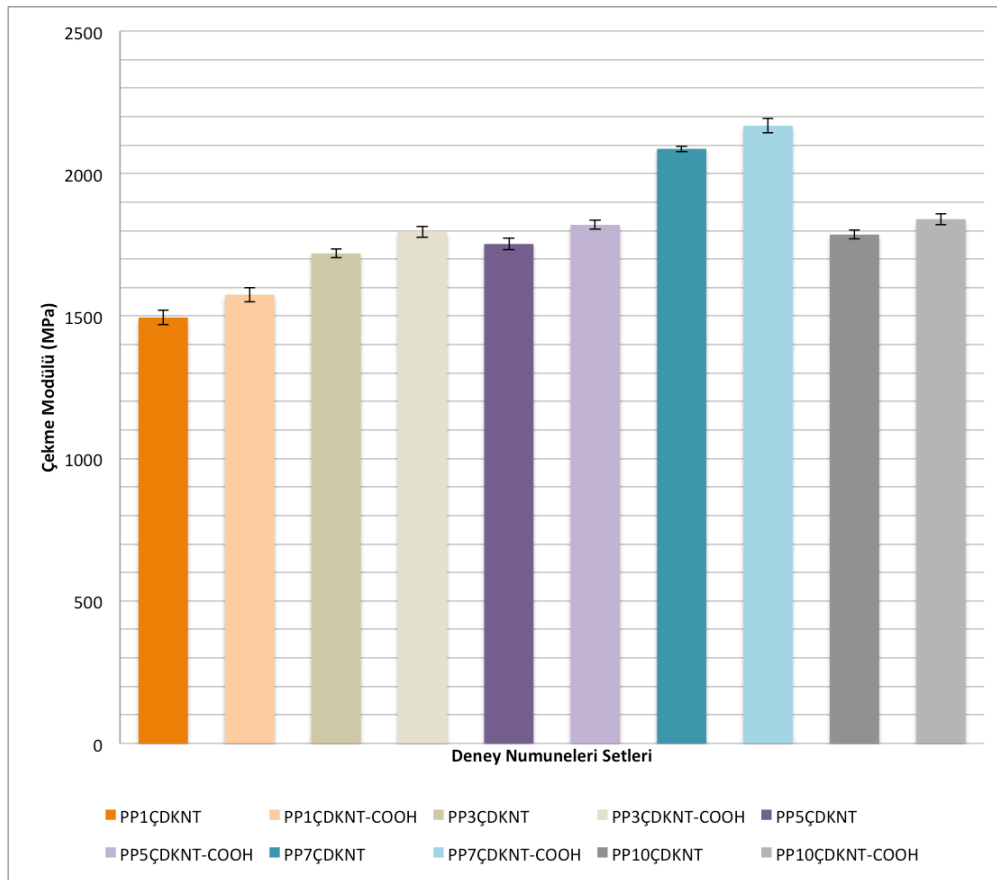
ÇDKNT katkı maddesi ile nanokompozit yapı tokluk kazanmaktadır, kopma uzama yüzdesinde gözlenen azalış ile belirlenen bu değer ÇDKNT içeriği arttıkça azalma göstermeye devam etmektedir. Kopma uzama değeri amorf polipropilen için %630 değerinde iken, 10 wt.% oranında yapıya katılan ÇDKNT ile %15 değerinden daha düşük seviyelere düşmüştür.

ÇDKNT dolgu/katkı maddelerinin nanokompozit yapıya katılması sonucu kopma gerilimi ani bir düşüş gösterdiği açıkça belirlenmiştir.

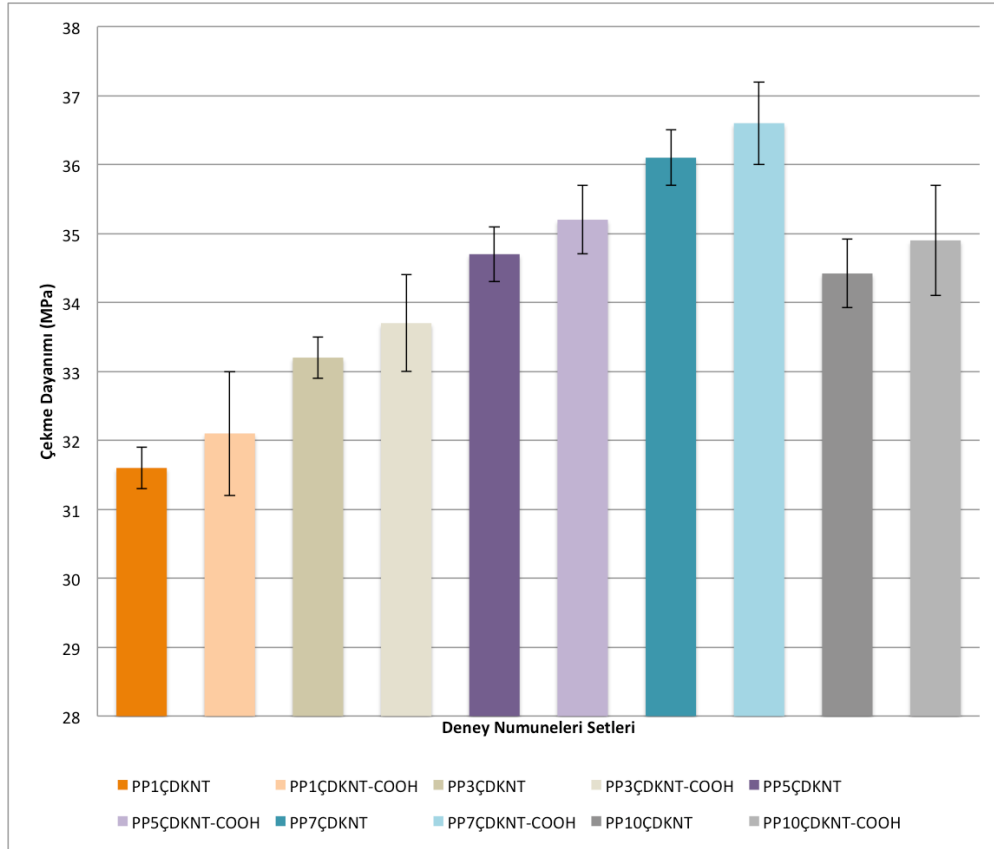
Amorf polipropilen tipik olarak, 630 % değerinde kopma uzaması miktarına sahip olan sünek malzeme olarak belirlenmiştir. Gerinim/Uzama sertleşme bölgesi yaklaşık 454 % uzama değerinde gözlenir ve sonrasında çekme dayanımı kopma davranışı oluşana kadar lineer bir artış gösterir. Ayrıca düşük derişimlere sahip (1 ve 3 wt.%) nanokompozit örnekler boyun verme (necking) olarak gözlenen sünek davranış gözlenmiştir, fakat bu örneklerde kopma uzaması ve gerinim sertleşmesi değerleri düşüktür.

Yüksek derişimde ÇDKNT içeriğine sahip (5,7 ve 10 wt.%) nanokompozit örnekler akma sınırında kırılarak daha çok gevrek davranış göstermektedirler. Fakat amorf polimer matris örnekler akma sınırında boyun verme (necking) davranış göstermektedirler. Boyun verme

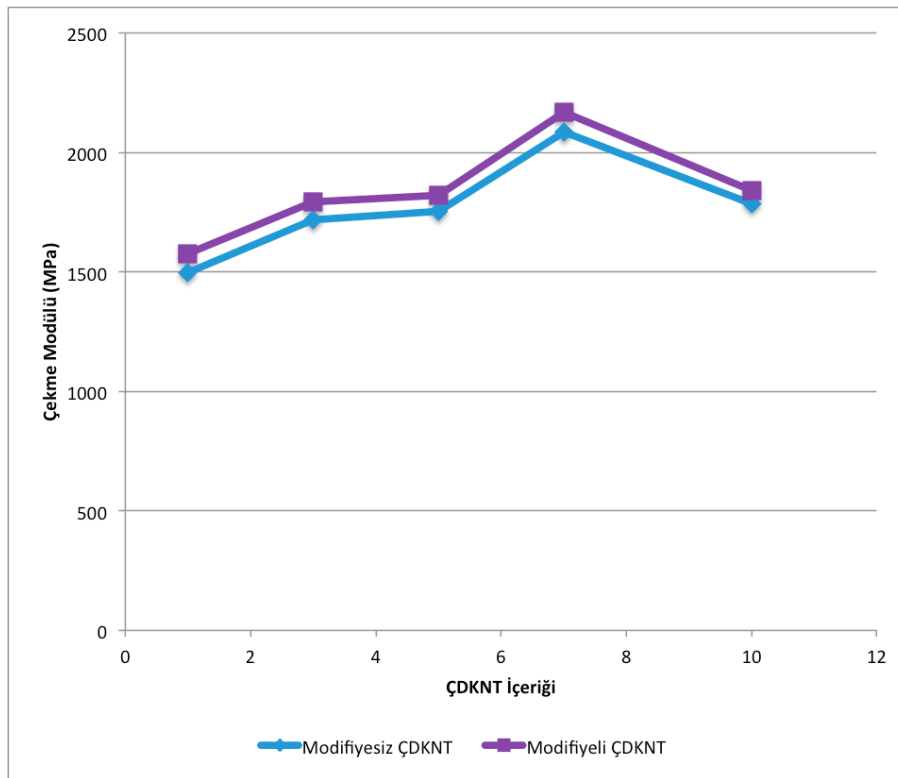
davranışı, yapıya katılan ÇDKNT miktarı arttıkça büyük ölçüde azalma sergilemektedir. Bunun nedeni olarak, yüksek derişimde ÇDKNT içeren nanokompozit örneklerde nanotüplerin homojen dağılımı sonucunda zengin nanotüp alanlarına sahip bölgeler artış göstermektedir ve bu bölgeler birleşik ağ yapısı karakteri oluşumu gösterilebilir. Bu derece yoğun ağ yapısı karakteri sergilenmesini sağlayan yüksek derişimli ÇDKNT içeren nanokompozit örneklerde potansiyel olarak engellenen plastik deformasyondan kaynaklı bölgesel gerinimi ciddi bir şekilde matrise yönlendirirler. Yoğun ağ yapısı etrafında oluşan bölgesel gerinim, en nihayetinde nanotüplerden kaynaklı süneklik özelliğın azalmasına bağılı matris ile katkı maddesi arasında ki ciddi modül değerleri uyumsuzluğu nedeniyle oluşan matris çatlamalarına sebep olmaktadır. Bu nedenle, sünekliğin azalmasında rol oynayan karbon nanotüp malzemelerde bulunan safsızlıklar ve amorf karbon yapılar gerinim yoğunlaştırıcı görevi görmektedirler. Gerçekten de, morfolojik olarak yapılan ve önceki bölümlerde açıklandığı gibi ÇDKNT içeriğı arttıkça matris yapıda bulunan amorf karbon ve safsızlıklar artış göstermektedir ve böylece bunun sonucu olarak nanokompozit örnekleri daha gevrek(kırılgan) hale getirmektedirler.



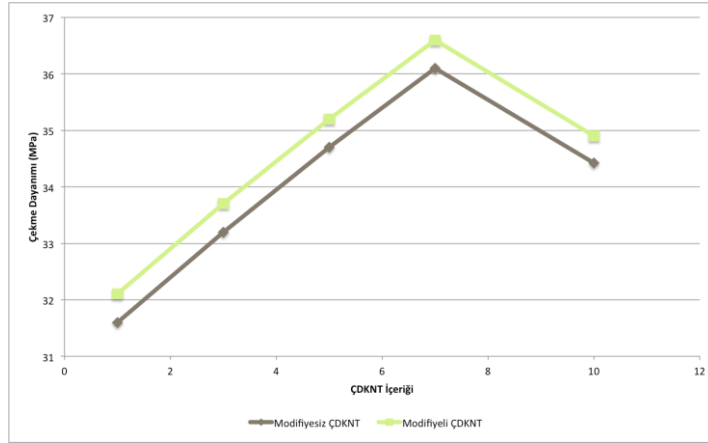
Şekil 4.46. PP matris yapılı nanokompozitlerin çekme modülü grafiğı



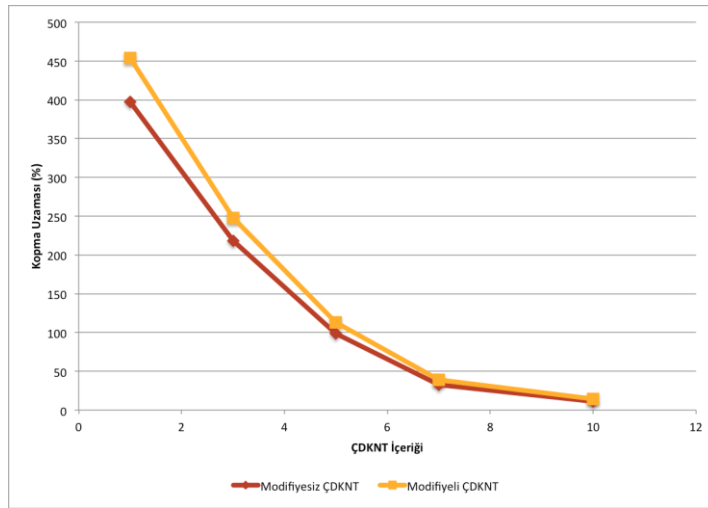
Şekil 4.47. PP matris yapıları nanokompozitlerin çekme dayanım grafiği



Şekil 4.48. Modifiyeli/modifiyesiz ÇDKNT içeren nanokompozitlerin çekme modülü karşılaştırması



Şekil 4.49. Modifiyeli/modifiyesiz ÇDKNT içeren nanokompozitlerin çekme dayanımı karşılaştırması

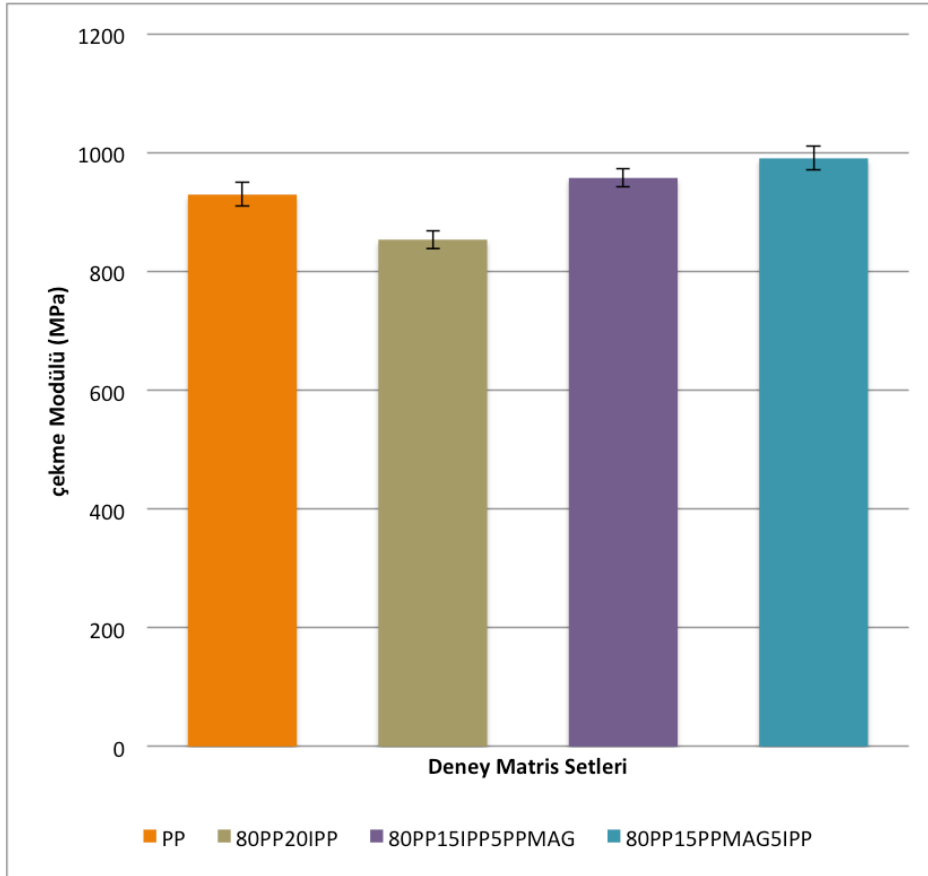


Şekil 4.50. Modifiyeli/modifiyesiz ÇDKNT içeren nanokompozitlerin kopma uzama miktarı karşılaştırması

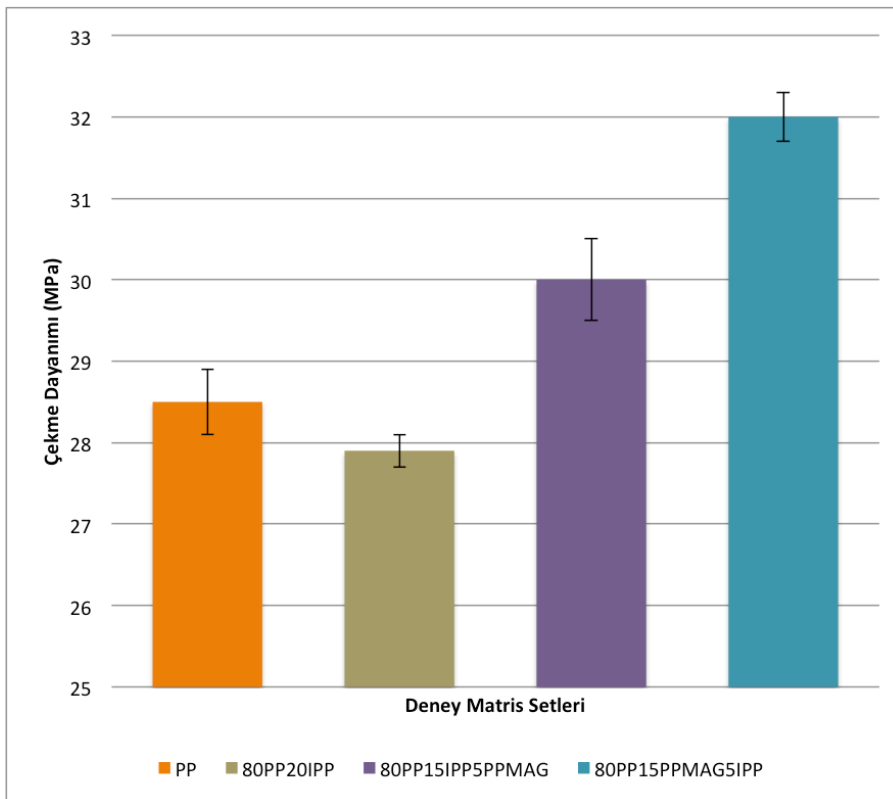
Yapılan çalışmada IPP ve PPMAG (maleik anhidrit modifiyeli polipropilen) malzemeleri matris takviyesi olarak farklı oranlarda katılarak incelenmiştir. Bu çalışmada yapılan incelemeler sonucunda, yapıya katılan matris destek elemanlarının (IPP ve PPMAG) çok düşük içeriklerde olması uyumluluğun tam oluşmamasına neden olurken, çok yüksek derişimlerde katılan destek elemanları nanokompozit örneklerin mekanik özelliklerine negatif yönde etki göstermektedir. Elde edilen veriler aşağıda tablo halinde verilmektedir.

Çizelge 4.10. Farklı matris yapıları örneklerin çekme testi sonuçları

ÖRNEK	Çekme Modülü (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)
PP	930±20	28,5±0,4	630±20
80PP20IPP	854±15	27,9±0,2	640±30
80PP15IPP5PPMAG	958±15	30±0,5	638±20
80PP15PPMAG5IPP	991±20	32±0,3	636±15



Şekil 4.51. Farklı matris yapıları örneklerin çekme modülü grafiği



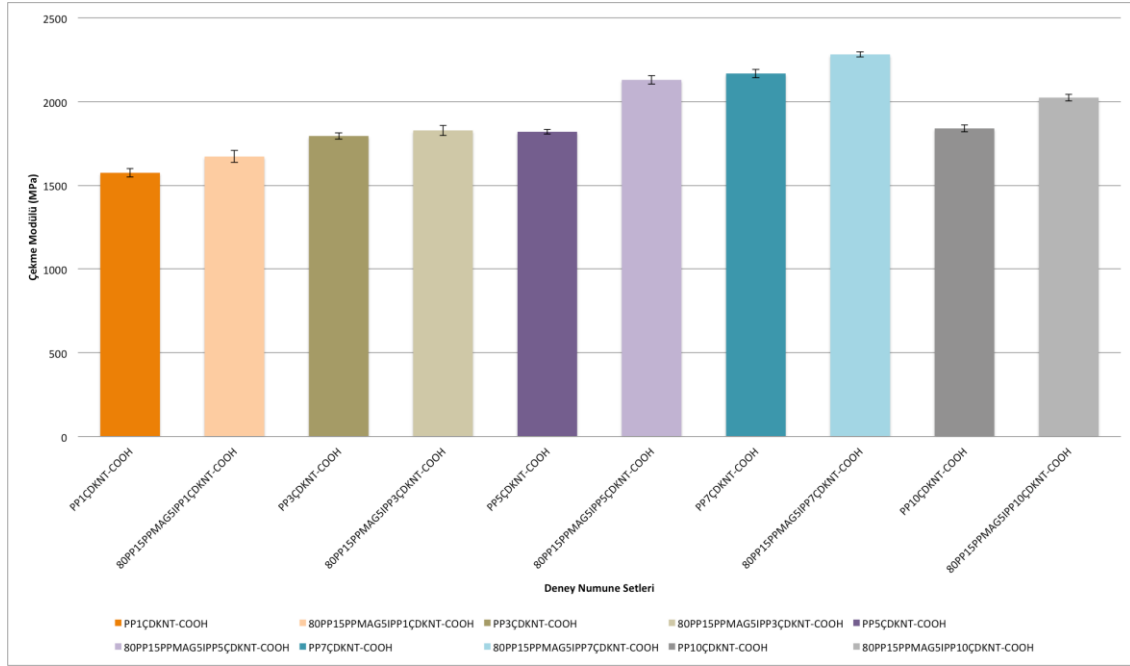
Şekil 4.52. Farklı matris yapıları örneklerin çekme dayanımı grafiği

Çizelge 4.11. PPMAG ile saf PP matris yapısının çekme test sonuçları karşılaştırması

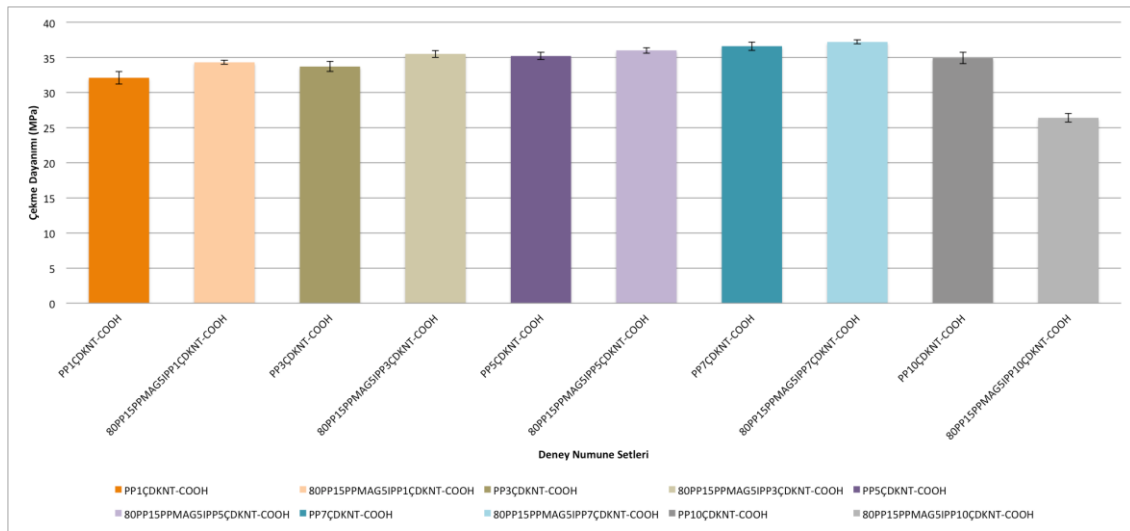
ÖRNEK	Çekme Modülü (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)
PP1ÇDKNT-COOH	1575±25	32,1±0,9
80PP15PPMAG5IPP1ÇDKNT-COOH	1672±35	34,3±0,3
PP3ÇDKNT-COOH	1795±20	33,7±0,7
80PP15PPMAG5IPP3ÇDKNT-COOH	1828±30	35,5±0,5
PP5ÇDKNT-COOH	1820±15	35,2±0,5
80PP15PPMAG5IPP5ÇDKNT-COOH	2130±25	36±0,4
PP7ÇDKNT-COOH	2168±25	36,6±0,6
80PP15PPMAG5IPP7ÇDKNT-COOH	2282±15	37,2±0,3
PP10ÇDKNT-COOH	1840±20	34,9±0,8
80PP15PPMAG5IPP10ÇDKNT-COOH	2024±20	26,4±0,6

Çizelge 4.11’de verilen değerler PP/ÇDKNT kompozit yapılarına PPMAG matris takviyesi (15 wt.%) yapılarak üretilen nanokompozit örneklerin çekme modül ve dayanım değerlerini göstermektedir. Tablo verilerinin incelenmesi sonucunda, maleik anhidrit modifiyeli polipropilenin matris yapısına katılımı ile nanokompozit örneklerde önemli ölçüde mekanik dayanım artışı gözlenmiştir. Amorf PP matris yapıları nanokompozitlerin çekme dayanım ve modül değerleri sırasıyla 930 ve 28,5 MPa iken, PPMAG katkılı nanokompozit örneklerin bu değerleri 991 ve 32 MPa olarak belirlenmiştir. Yüksek maleik anhidrit derişimi nanokompozit yapıda bulunan nanotüpler ile iyi bir etkileşim oluşmasını sağlayarak, polipropilen matris ile nanotüp arasında ki ara yüzey bağları iyileştirmede yararlı olmaktadır. Ayrıca çekme dayanım ve modül değerlerinin 10 wt. % ÇDKNT içeriği hariç hepsinde lineer bir artış gösterdiği görülmektedir bunu nedeni ise polimer matris içerisinde yer alan dolgu maddesinin homojen dağılımı sonucunda etkin gerilim transferini sorunsuz bir şekilde gerçekleştirmesidir.

Literatür çalışmalarında yapılan incelemeler sonucunda, benzer sonuçlara ulaşıldığı görülmektedir. Bu çalışmalarda da ÇDKNT dolgu maddesinin, polimer matris yapısının çekme dayanım ve modül değerini PPMAG takviye matris elemanı kullanılarak arttırıldığını göstermektedir. Sonuçlar istenilen homojen ve nano boyutlarda olması beklenen ÇDKNT dağılımının başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir ve bu sonuçlara PPMAG yapısında bulunan maleik anhidrit ile ÇDKNT’lerin fonksiyonel karboksil grupları arasında oluşan hidrojen bağı sayesinde ulaşıldığı söylenebilir. Ayrıca, ara katkı mekanizmasında yapılan iyileştirilmeler neticesinde PPMAG varlığında matris yapıda DSC analizlerinde de kanıtlanan kristalinite artışı gözlenmiş ve malzeme bu nedenle amorf yapıya oranla daha dayanıklı bir hale gelmiştir. Böylece fazlar arasında güçlü adezyon kuvvetleri ve iyi gerilim transferi gözlenmektedir.



Şekil 4.53. PPMAG ile PP matris yapısının çekme modülü grafiği

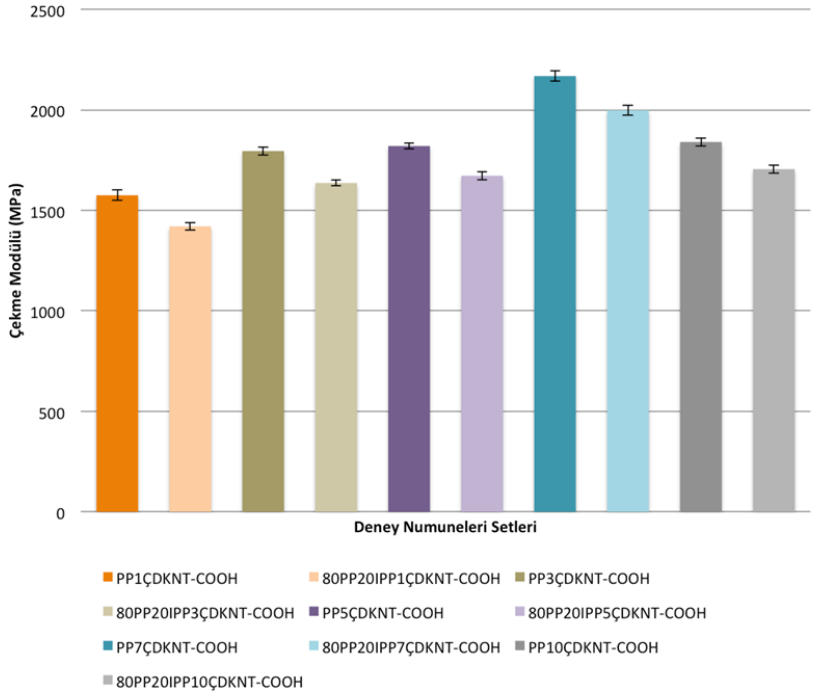


Şekil 4.54. PPMAG ile PP matris yapısının çekme dayanımı grafiği

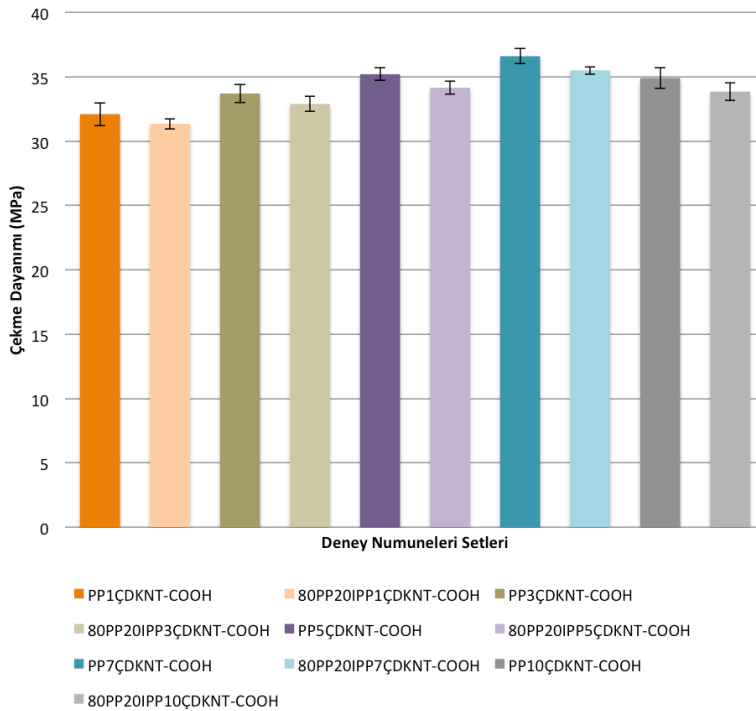
Çizelge 4.12. IPP ile saf PP matris yapısının çekme test sonuçları karşılaştırması

ÖRNEK	Çekme Modülü (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)
PP1ÇDKNT-COOH	1575±25	32,1±0,9
80PP20IPP1ÇDKNT-COOH	1420±20	31,35±0,4
PP3ÇDKNT-COOH	1795±20	33,7±0,7
80PP20IPP3ÇDKNT-COOH	1636±15	32,89±0,6
PP5ÇDKNT-COOH	1820±15	35,2±0,5
80PP20IPP5ÇDKNT-COOH	1672±20	34,15±0,5
PP7ÇDKNT-COOH	2168±25	36,6±0,6
80PP20IPP7ÇDKNT-COOH	1998±25	35,5±0,3
PP10ÇDKNT-COOH	1840±20	34,9±0,8
80PP20IPP10ÇDKNT-COOH	1705±20	33,85±0,7

Çizelge 4.12’de verilen değerler IPP matris destek elemanının (20 wt. %), PP/ÇDKNT nanokompozit yapısına katılması ile değişen mekanik özelliklerini vermektedir. Üretilen nanokompozitlerde yapıya katılan ÇDKNT içeriği arttıkça çekme gerilmesi miktarında artış göstermektedir.



Şekil 4.55. IPP ile PP matris yapısının çekme modülü grafiği

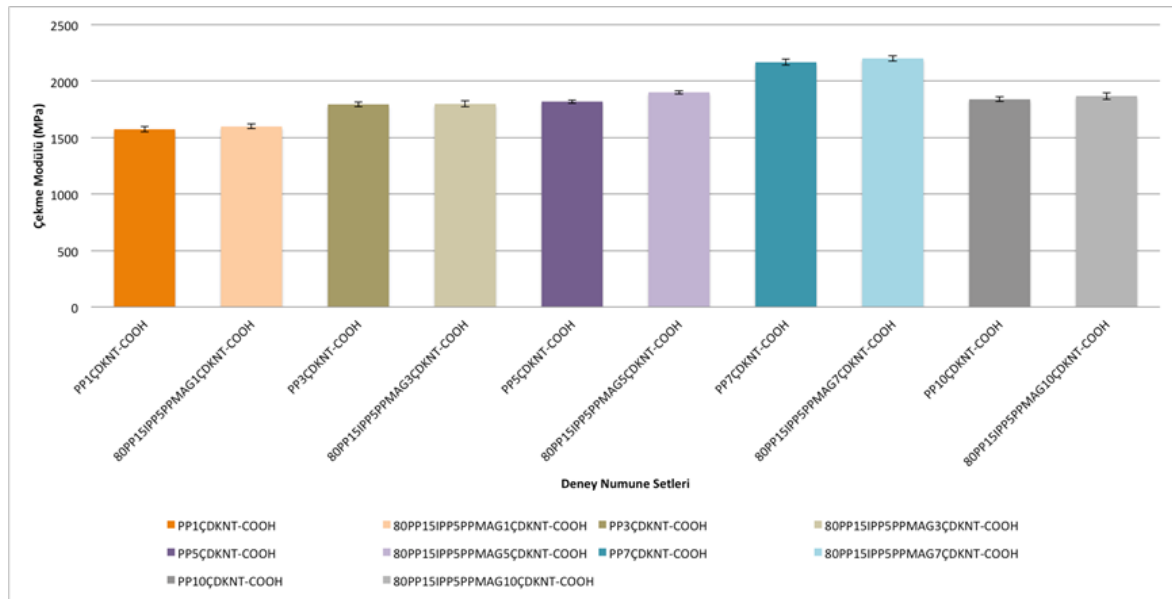


Şekil 4.56. IPP ile PP matris yapısının çekme dayanımı grafiği

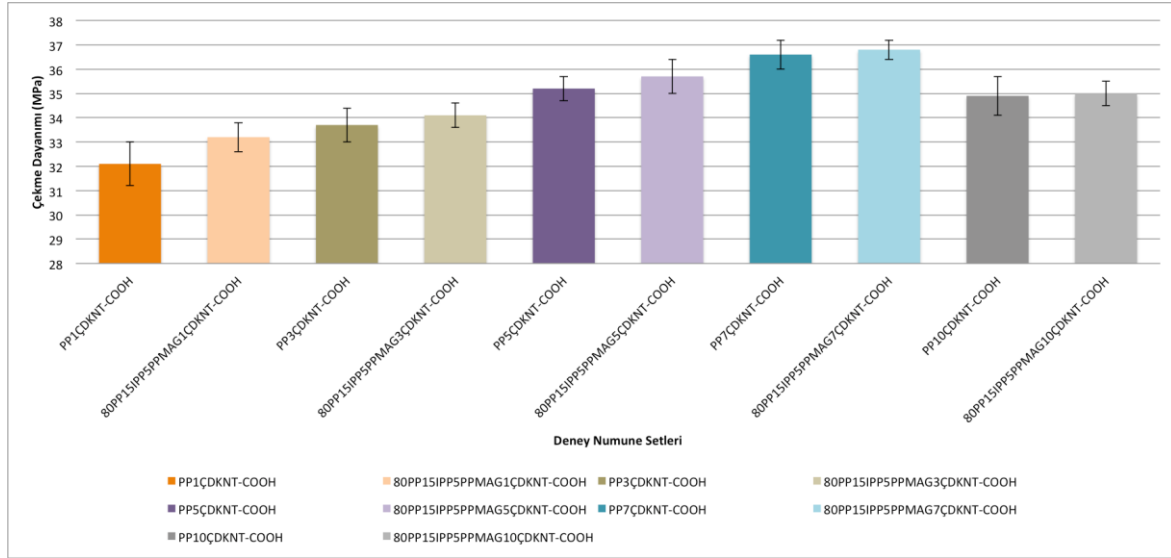
Çizelge 4.13. PPMAG/IPP ile saf PP matris yapıları örneklerin çekme testi sonuçları karşılaştırması

ÖRNEK	Çekme Modülü (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)
PP1ÇDKNT-COOH	1575±25	32,1±0,9
80PP15IPP5PPMAG1ÇDKNT-COOH	1599±20	33,2±0,6
PP3ÇDKNT-COOH	1795±20	33,7±0,7
80PP15IPP5PPMAG3ÇDKNT-COOH	1799±25	34,1±0,5
PP5ÇDKNT-COOH	1820±15	35,2±0,5
80PP15IPP5PPMAG5ÇDKNT-COOH	1902±15	35,7±0,7
PP7ÇDKNT-COOH	2168±25	36,6±0,6
80PP15IPP5PPMAG7ÇDKNT-COOH	2202±25	36,8±0,4
PP10ÇDKNT-COOH	1840±20	34,9±0,8
80PP15IPP5PPMAG10ÇDKNT-COOH	1869±30	35±0,5

Çizelge 4.13’de verilen değerler IPP matris destek elemanının (15 wt. %), PP/PPMAG/ÇDKNT nanokompozit yapısına katılması ile değişen mekanik özelliklerini vermektedir. Sonuçlardan elde edilen verilere göre en iyi mekanik özellik 7 wt. % derişimde ÇDKNT destek eleman içeren 80PP15IPP5PPMAG matris yapısına sahip nanokompozit örnek olduğu belirlenmiştir. Karbon nanotüp içeriğinin artırılması ile (7 wt. %’den daha fazla oranda) mekanik özelliklerde (çekme modülü) düşüş gözlenmiştir. Çekme modül değerlerine aynı ÇDKNT içeriğine sahip örneklerde bakıldığında % 1,6 oranında artış gözlenmiştir. 2168 MPa olan çekme modül değeri yapıya katılan IPP oranı ile 2202 MPa değerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.57. PPMAG/IPP ile PP matris yapısının çekme modülü grafiği



Şekil 4.58. PPMAG/IPP ile PP matris yapısının çekme dayanımı grafiği

Yapıya katılan PPMAG ile IPP oranlarının mekanik özelliklere olan etkisinin tam anlamıyla incelenmesi için oluşturulan dört farklı matris ve formülasyonlarda ki nanokompozit örneklerin çekme dayanım ve çekme modül değerleri ile birlikte çubuk grafik şeklinde verilmiştir. Bu veriler incelenerek hangi matris yapısının daha verimli mekanik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Çeşitli matris yapıların farklı formülasyonlar ile nanokompozit örneklerine katılması ile değişen mekanik özellikler bu çalışmada incelenmiştir¹. Polipropilenin yapıya destek matris malzemesi olarak katılan ÇDKNT, ara yüzey bağ etkileşimlerini arttırarak homojen dağılım davranışı sergileyen bir kompozit yapı oluşturur. Oluşturulan bu yapıda PPMAG uyumlaştırıcısı, nanotüp dağılımını pozitif yönde etkilediğinden nanotüplerin matris içerisinde ağ yapısı karakteri sergilenmesini sağlar ve yüksek derişimli ÇDKNT içeren nanokompozit örneklerde potansiyel olarak engellenen plastik deformasyondan kaynaklı bölgesel gerinimi ciddi bir şekilde matrise yönlendirirler. Bunun sonucu olarak mekanik özelliklerde yararlı etkiler gözlenir, çekme dayanımı ve çekme modül değerlerinde artış sağlanır.

IPP matris destek elemanı içeren nanokompozit örnekleri mekanik özellikleri incelendiğinde, bu değerlerde azalış gözlenmiştir. Asidizasyon işlemi görmüş ÇDKNT örnekler IPP polimeri içeren matris yapısına katıldığında fonksiyonel grupların ÇDKNT

¹ EK 11 kısımda detaylı karşılaştırılmalı mekanik test sonuçları grafikleri verilmiştir.

yüzeylerinde ki modifikasyonu sonucunda hidrofilik karakter kazanması ile hidrofobik özellik gösteren IPP ile aralarında düşük adezyon kuvvetleri oluşur. Bu davranış, IPP destek matris malzemesine sahip nanokompozit örneklerin düşük mekanik özelliklere sahip olmasına neden olmuştur.

Çekme testi ile elde edilen sonuçlara göre, amorf polipropilen yapıya katılan maleik anhidrit yapıları polipropilen destek matris elemanı, nanokompozit içeriğine katılan IPP destek matris elemanına oranla mekanik özellikleri çok daha iyi bir şekilde geliştirmektedir.

4.5.2. Eğilme testi sonuçları

Eğilme testi standartlara uygun olarak üç nokta yöntemi ile yapılmıştır. Eğilme dayanımı ve eğilme modülü, her bir deney setleri için beş adet örnek kullanılarak ölçülmüştür. Eğilme özellikleri analizi yapılırken örneğin iki tarafına da gerinim ve basma kuvveti uygulanmaktadır.

PP/ÇDKNT nanokompozit örnekleri için eğilme dayanım ve modül değerleri Çizelge 4.14’de verilmektedir.

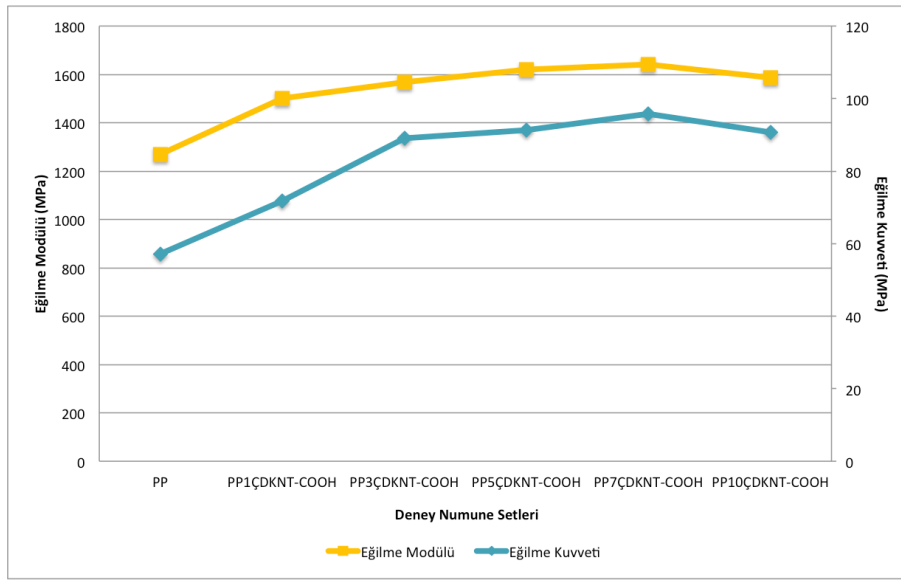
Çizelge 4.14. PP matris yapıları örneklerin eğilme test sonuçları

ÖRNEK	Eğilme Modülü (MPa)	Eğilme Dayanımı (MPa)
PP	57,2±0,6	1270±15
PP1ÇDKNT-COOH	71,8±0,4	1501±25
PP3ÇDKNT-COOH	89,1±0,7	1568±20
PP5ÇDKNT-COOH	91,3±0,5	1619±20
PP7ÇDKNT-COOH	95,7±0,6	1643±15
PP10ÇDKNT-COOH	90,7±0,5	1585±20

Bütün deney setleri test edilen gerinim değerleri içinde, kırılma davranışı gözlenmeden eğilme göstermiştir. Şekil 4.59’den de görüldüğü gibi eğilme modül ve dayanım değerleri nanotüp içeriği arttıkça artış göstermektedir ve bu artış 7 wt. % derişim değerinden sonra düşme eğilimine geçmiştir. Düşme davranışı, nanotüp yapıların içerisinde oluşan asidizasyon/saflaştırma işlemi sonrasında eser miktarda da olsa gözlenen amorf karbon ve safsızlıklar gibi nedenlerden oluştuğu belirlenmiştir.

Eğilme sonuçları incelendiğinde dolgu maddesi miktarı artışı ile birlikte eğilme test özelliklerinde artış olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ÇDKNT eklemesi eğilme modül ve dayanım değerlerini iyileştirmiştir.

Sonuç olarak, optimum ÇDKNT içeriği olarak polimerik matrisli nanokompozit örnekler için 7 wt.% içerik değeri belirlenmiş olup, dolgu maddesi olarak kullanılacak olan nanotüplerin safsızlıklardan arındırılması için ve birbirleri arasındaki etkileşimi azaltmak adına fonksiyonel gruplar (hidroksil ve karboksil grupları) eklenmesi eğilme test sonuçlarının iyileştirilmesi adına önem taşımaktadır.



Şekil 4.59. PP nanokompozitlerin eğilme testi sonuçları grafiği

4.5.3. İzod darbe testi sonuçları

Darbe deneyinde, örneğin dinamik bir zorlama altında kırılması için gereken enerji miktarı tayin edilir. Bulunan değer, malzemenin darbe direnci (darbe mukavemeti) olarak tanımlanır. Darbe özelliklerinin incelenmesi için örneklerden 2 mm genişliğinde “v” şeklinde bir parça açılır ve her bir deney setinden en az beş örnek incelenecek şekilde test gerçekleştirilir.

Modül ve dayanım değerleri dışında polimerik nanokompozit yapıların izod darbe mukavemet değerlerinin ölçülmesi çok önemlidir. Çentikli ve çentiksiz izod darbe testleri sonuçları Çizelge 4.15’de verilmiştir.

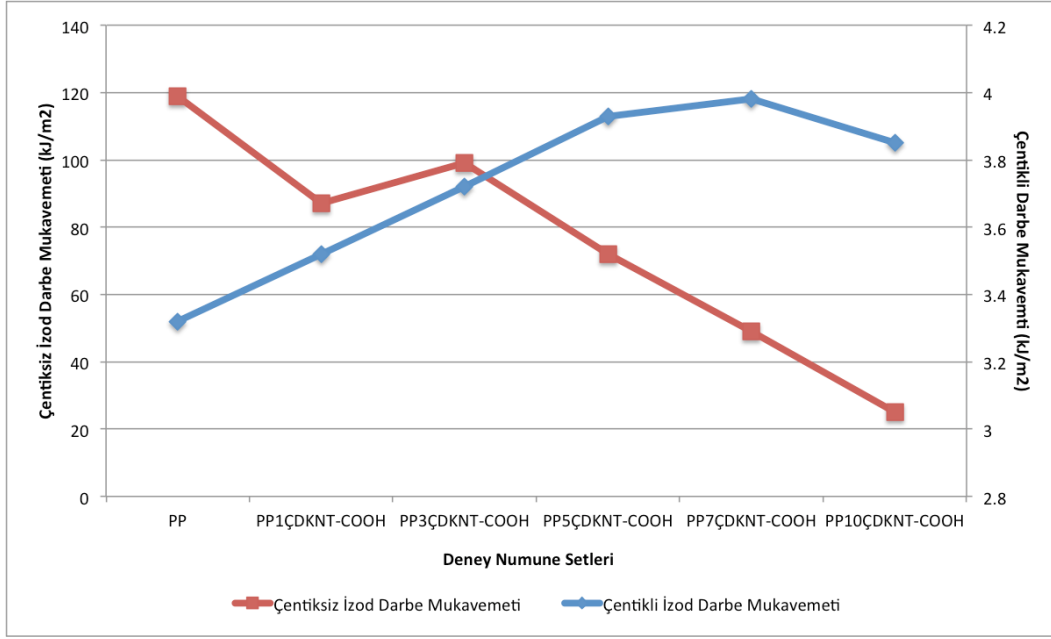
Çizelge 4.15. Nanokompozit örneklerin izod darbe test sonuçları

ÖRNEK	Çentikli İzod Darbe Mukavemeti (kJ/m ²)	Çentiksiz İzod Darbe Mukavemeti (kJ/m ²)
PP	3,32	119
PP1ÇDKNT-COOH	3,52	87
PP3ÇDKNT-COOH	3,72	99
PP5ÇDKNT-COOH	3,93	72
PP7ÇDKNT-COOH	3,98	49
PP10ÇDKNT-COOH	3,85	25
80PP15PPMAG5IPP1ÇDKNT-COOH	3,72	107
80PP15PPMAG5IPP3ÇDKNT-COOH	3,96	100,1
80PP15PPMAG5IPP5ÇDKNT-COOH	4,23	85,8
80PP15PPMAG5IPP7ÇDKNT-COOH	4,58	76,7
80PP15PPMAG5IPP10ÇDKNT-COOH	4,02	48

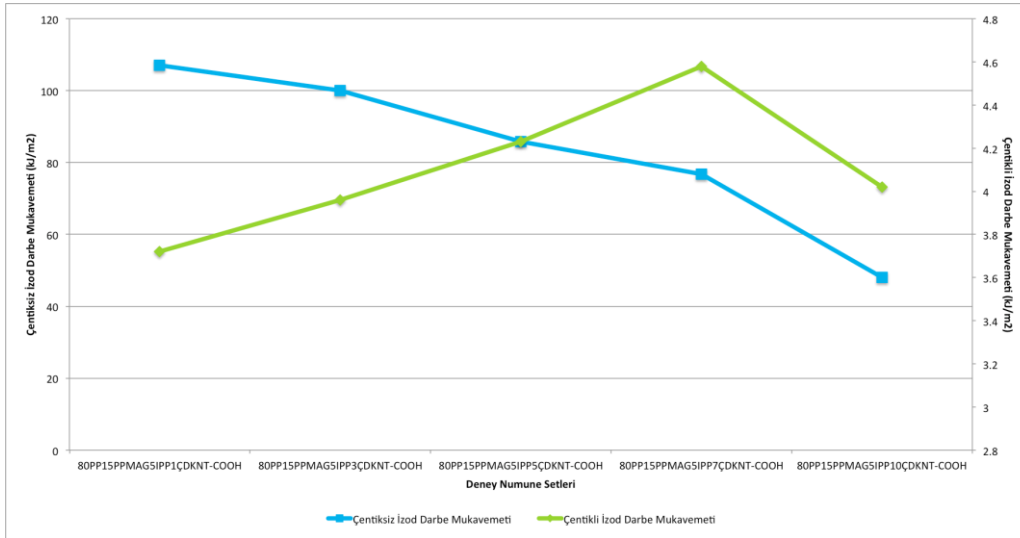
Polipropilen kısmen kristal bir yapıya ve istenilen tokluk değerine sahip bir matris elemanı olarak bu çalışmada kullanılmıştır. Öte yandan, polipropilenin sahip olduğu bu tokluk değeri bazı ticari mühendislik uygulamalarında kullanımını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle polipropilenin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi için polimerik nanokompozit örnekleri hazırlanmıştır.

Polimer matris içerisine dolgu maddesi olarak eklenen ÇDKNT konsantrasyonu arttıkça, çentiksiz izod darbe mukavemet değeri darbeye karşı olan direncin düşmesi ile düşüş göstermektedir. En iyi darbe mukavemet değeri çentikli izod testinde 7 wt.% içeriğine sahip nanokompozit yapılarda gözlenmiştir. Bunun nedeni, bu nanokompozit örneklerde dağılımın diğerlerine oranla daha homojen olduğu ve böylece tokluğu yüksek bir malzeme elde edildiği söylenebilir.

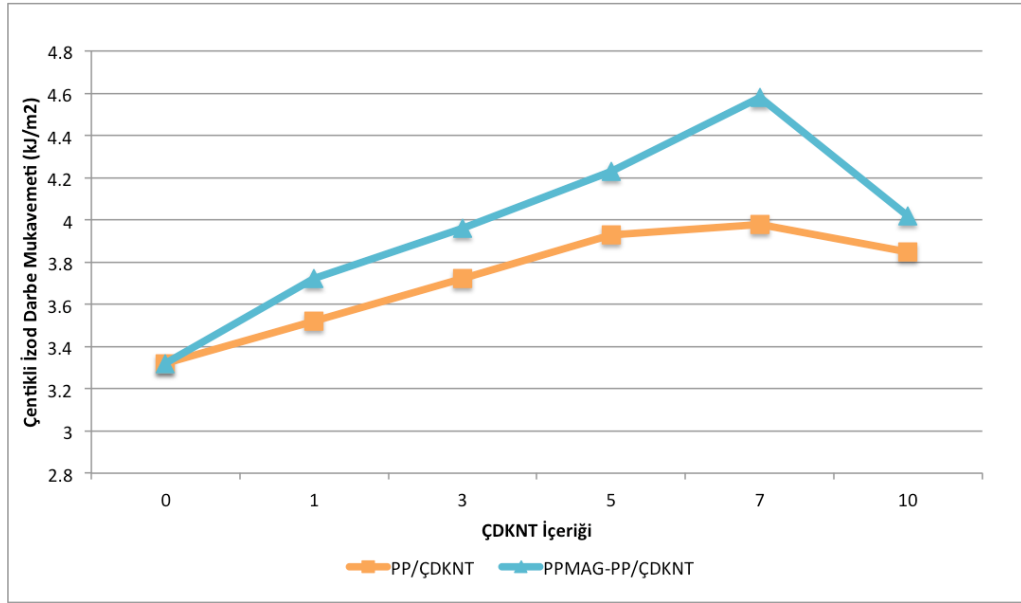
Öte yandan çentikli izod darbe testi, ÇDKNT miktarındaki artış ile birlikte artış göstermektedir. Çentikli izod darbe mukavemeti davranışı aynı çentiksiz izod darbe testinde olduğu gibi doğrudan gerilim birikimi bölgelerinin oluşturduğu kırılma/çatlama yayılması faktörlerine bağlılık göstermektedir. Fiber yapıların çatlama bölgesi veya gerilim birikimi bölgesi oluşturması ya da nanotüplerin birbirleri arasında etkileşim oluşturması çentikli izod darbe testinde gözlenebilen ve önemli darbe direnci oluşmasına neden olmaktadır. Bu oluşumlar ve etkileşimler neticesinde önceden de açıklandığı gibi polimer matris yapılarda bazı enerji değişimleri ve tokluk değerlerinde artış gözlenebilmektedir (Thostenson ve diğerleri, 2005).



Şekil 4.60. PP nanokompozit yapıların izod darbe testi sonuçları grafikleri



Şekil 4.61. PPMAG katkılı nanokompozit yapıların izod darbe testi sonuçları grafikleri



Şekil 4.62. PPMAG ile PP matris izod darbe mukavemet değerleri karşılaştırma grafiği

Çentikli izod darbe mukavemet değerinin yüksek konsantrasyonda gösterdiği düşüş davranışı önceden de açıklandığı gibi nanotüp etkileşimleri ve safsızlıklar sonucu oluşabilmektedir.

Mekanik özelliklerin incelenmesi malzemelere birçok farklı durumda deformasyona sebep olacak yüklemelerde bulunduktan sonra alınan geri bildirim ve direnç kapasitesi olarak tanımlanabilir. Bu çalışmada, çekme, eğilme ve izod darbe mukavemeti testleri farklı formülasyona sahip örneklerde ki sertlik ve tokluk özelliklerinin iyileşmelerin derecesini ölçmek için yapılmıştır. ÇDKNT dolgu maddesinin ve farklı matris yapıların ve oranlarının nanokompozit örneklerin mekanik performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.5.4. Sertlik testi sonuçları

Cisimlerin en önemli mekanik özellikleri basma, çekme, kesme ve eğilme dayanımlarıdır. Sertlik, malzeme yüzeyinin kalıcı şekil değiştirmesine bağlı olarak gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır. Sert bir cisim, genellikle yumuşak olmayan ve başka bir cismin kuvvet altında o malzeme içine girmesine büyük direnç gösteren bir malzemedir.

Çizelge 4.16. Nanokompozit örneklerin sertlik değerleri¹

Örnek Adı	Ticari ÇDKNT Sertlik Değeri (HB)	Üretilen ÇDKNT Sertlik Değeri (HB)
PP	1,23	-
90PP10IPP	1,42	-
80PP20IPP	1,55	-
80PP15IPP05PPMAG	1,57	-
80PP15PPMAG05IPP	1,61	-
PP1ÇDKNT	1,24	1,27
PP1ÇDKNT-COOH	1,23	1,27
80PP20IPP1ÇDKNT	1,56	1,59
PP3ÇDKNT	1,26	1,30
PP3ÇDKNT-COOH	1,25	1,30
80PP20IPP3ÇDKNT	1,59	1,63
PP7ÇDKNT	1,33	1,37
PP7ÇDKNT-COOH	1,30	1,35
80PP20IPP7ÇDKNT	1,71	1,74

Üretilen nanokompozit örnekler için ölçülen sertlik değerleri karşılaştırıldığında, sürekli bir artış davranışı göstermektedir. Bu durum destek elemanının matris içerisinde ki miktarı ile doğru orantılı olduğu ve miktar artışı ile birlikte sert bir malzeme elde edildiği gözlenmiştir. Ayrıca saflaştırma/modifikasyon işlemi öncesinde yapıda bulunan amorf karbon maddeleri nedeni ile sertlik artış göstermektedir. Safsızlıkların giderilmesi ile birlikte yapının sertlik değerinde bir düşüş gözlenmiştir. Matris yapısının sertlik değerine olan etkisi incelendiğinde ise uyumlaştırıcı olarak kullanılan malzemenin yapı içeriğinde homojen dağılım oluşturduğu ve böylece sertlik miktarında artış sağladığı belirlenmiştir.

Elde edilen verilerin mukavemet değerleri de incelendiğinde sertlik ölçümlerinin mekanik özelliklere etki ettiği gözlenmiştir ve yapılan mekanik test sonuçları analizleri doğrulamaktadır.

4.6. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Karbon nanotüplerin matris yapı içerisinde ki dağılımları önceki bölümlerde de anlatıldığı gibi elektron mikroskop analizleri sonucunda incelenmiş ve yapılarda yer yer heterojen oluşumlar görülmesine rağmen homojen dağılımı gözlenmiştir. Homojen dağılım karakteri nanokompozit örneklerde elektriksel iletkenliğin sağlanması açısından büyük önem taşımaktadır. Yapı içerisinde herhangi bir direnç oluşumu iletkenlik davranışını engellemektedir. Ayrıca karbon nanotüplerin sahip olduğu yüksek yüzey alanı onların daha

¹ Diğer örnekler için oluşturulan tablo EK-11’de yer almaktadır.

iyi dağılım sağlamasına ve böylece homojen olarak matris içerisinde bulunmasına yardımcı olmaktadır. Bunun yanında karbon nanotüplerin sahip olduğu π bağları elektronların geçişinde kolaylık sağlarlar. Homojen dağılım sergileyen karbon nanotüplerin yapı içerisindeki elektriksel iletkenliğini arttırmırlar. Morfolojik özelliklerin nano kompozitlere, destek eleman ile matris arasında etkin bir yapı kurulmasında yardımcı olur. Karbon nanotüplerin matris içerisinde ki dağılımları ve yönleri devamlı bir iletim yolu oluşmasında etkilidir. Amorf karbon yapıların bu iletim ağı içerisinde bulunması ya da Raman analiz sonuçlarında da incelendiği gibi karbon nanotüplerde oluşan bozulmalar bu iletim ağının devamlılığını bozarak elektriksel iletkenliği düşürür. Yine de matris içerisinde ki dağılım davranışları birbirleri ile temas halinde olmadığında iletkenlik üzerinde negatif etki olacağından Perkolasyon eşik değerinde ve hacimsel iletkenlik değerlerinde değişime neden olurlar. Bu aşamada dahi her koşul sağlandığında elektriksel iletkenlik en doğru destek elemanı miktarına bağlıdır.

Nanokompozit yapılarda gözlenen karbon nanotüp kümeleşmiş grupları, üretim sonrasında döküm aşamasında birbirlerinden farklı/aynı doğrultuda yönelerek şeritler halinde sıralanabilirler ve ayrıca bu topak grupları çözünerek, esneyip uzayarak birbirleri ile temas ederek nanokompozit yapı içerisinde ağ yapısı sergileyebilirler. Bu ağ yapısı yalıtkan bariyerlerin azalmasına, iki ve üç boyutlu iletken ağ yapısının karbon nanotüpler arasında oluşmasına olanak sağlar. Bu nedenle karbon nanotüplerin saflaştırma/modifikasyon işlemi ve matris içerisinde ki hacimsel miktarı elektrik iletkenlik ölçümlerinde önemlidir.

Üretilen nanokompozit örneklerin elektriksel iletkenlikleri aşağıdaki denklik kullanılarak hesaplanmıştır;

$$\sigma = \frac{H}{RWL} \quad (4.2)$$

Burada,

σ : elektriksel iletkenlik (S/cm)

H: kalınlık (cm)

R: ölçülen Direnç (Ω)

W: örnek genişliği (cm)

L: örneğin boyu (cm)

olarak kullanılmıştır.

Yüzey özdirenci, yalıtkan materyalin yüzeyinin elektriksel direnci olarak tanımlanır. Yüzey özdirenci yalıtkan örneğin yüzeyi boyunca iki elektrot tarafından ölçülür. Yüzey genişliği örneğin boyuyla ilintilidir. Yüzey özdirenci (ρ_s) ile gösterilir. Ölçüm için örnek yüzeyinde (yüzeye temas etmiş) iki adet iç içe geçmiş elektrot bulunur. Bu elektrotlardan dışta kalana test gerilimi uygulanır ve aynı anda iç elektrottan gerilim kaynağına doğru akan akım ölçülür. Uygulanan test gerilimi değeri ve ölçülen akım değeri denklemde yerine konarak yüzey özdirenci hesaplanır.

$$\rho_s = \frac{53.4 V}{I} \text{ ohm} \quad (4.3)$$

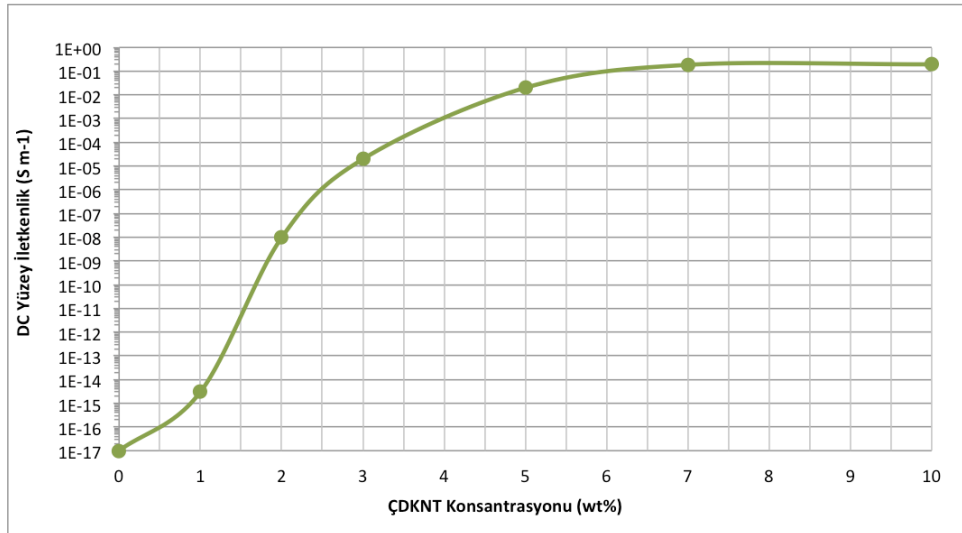
Burada,

ρ_s : örneğin yüzey özdirenci

V: uygulanan test gerilimi

I: okunan akım değeri

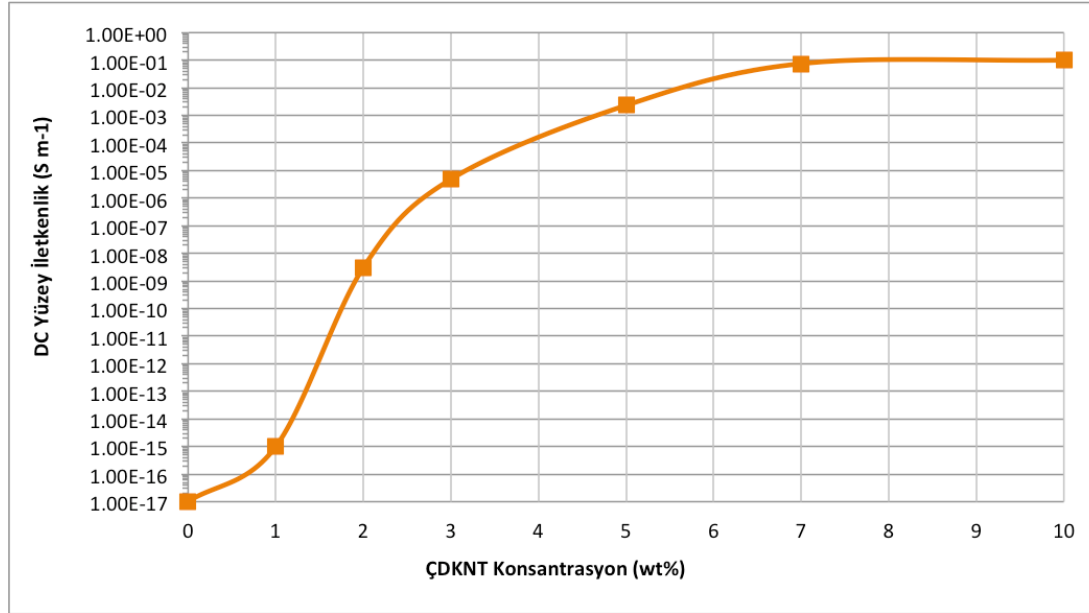
ile gösterilmektedir.



Şekil 4.63. PP matris yapıli nanokompozit örnek yüzey iletkenliğinin kütle kesrine bağlı değişimi

Şekil 4.63 incelendiğinde, farklı miktarda karbon nanotüp iđerен nanokompozitlerin yüzey elektrik direnci $2,99E^{-15}$ değerinden $1,95E^{-1}$ mertebesine hızla artarak, değerin düştüğu

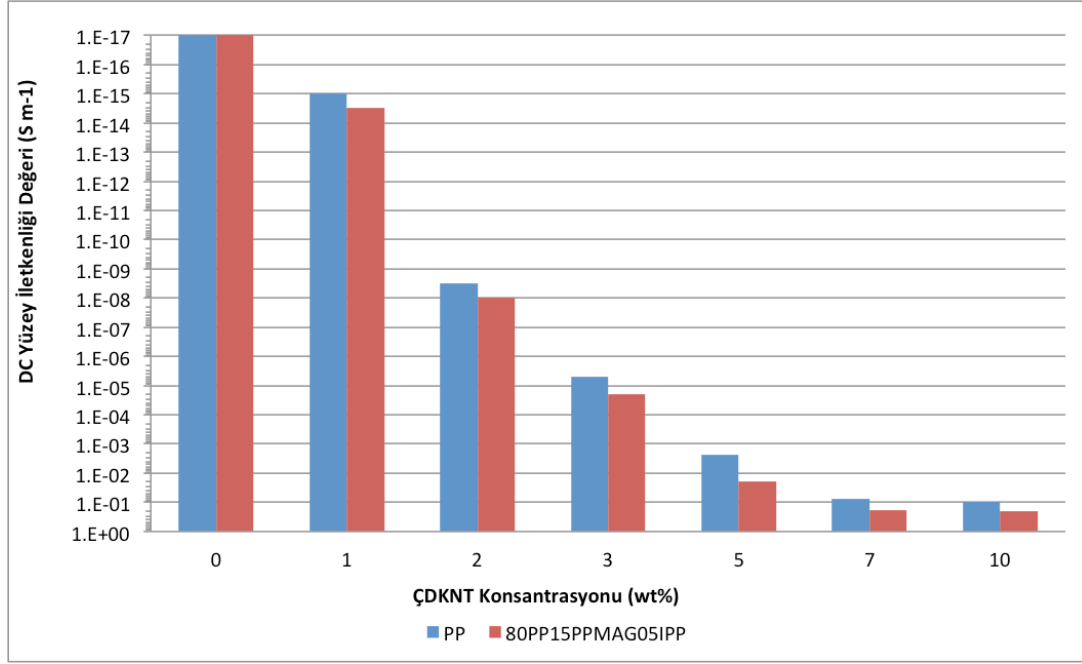
gözlenmiştir. Saf polipropilen matrisin elektriksel iletkenlik değeri ise 10^{-17} S/cm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.64. PP matris yapıları nanokompozit örneğine eklenen uyumlaştırıcının yüzey iletkenliğinin kütle kesrine bağlı değişimi

Şekil 4.64 incelendiğinde, uyumlaştırıcı olarak kullanılan PP-MAG maddesinin yüzey elektrik direnci değerine olan etkisi görülmektedir. Farklı miktarda karbon nanotüp içeren nanokompozitlerin yüzeysel elektrik direnci $9,87E^{-16}$ değerinden $1,01E^{-1}$ değerine düşmüştür.

İki farklı matris yapısına sahip kompozit sistemlerin karşılaştırılması sonucu aynı miktarlarda ÇDKNT ilavesinin PP matris yapıları kompozitleri, 80PP15PPMAG05IPP matris yapıları kompozitlere nazaran daha iletken hale getirdiği gözlenmektedir. Matrisin yalıtkan lateks örgü yapısı, ÇDKNT destek elemanı katılmasıyla daha iletken bir yapıya geçmektedir. İletkenlikte ki bu artış ÇDKNT'lerin polimer film içerisinde yukarıdan aşağıya doğru iletken yollar oluşturmaya başlanması nedeni ile gerçekleşmektedir.



Şekil 4.65. Farklı matris yapısına sahip nanokompozit örneklerin yüzey iletkenliğinin kütle kesirlerine bağlı değişim bar grafiği

Perkolasyon teorisine bağlı olarak ise elektriksel iletkenlik aşağıdaki ölçeklendirme denkliği kullanılarak ifade edilmektedir (Barrau ve diğerleri, 2003; Coleman ve diğerleri, 1998);

$$\sigma = \sigma_0(m - m_c)^t \text{ for } m > m_c \quad (4.4)$$

Burada,

σ : elektriksel iletkenlik (S/cm)

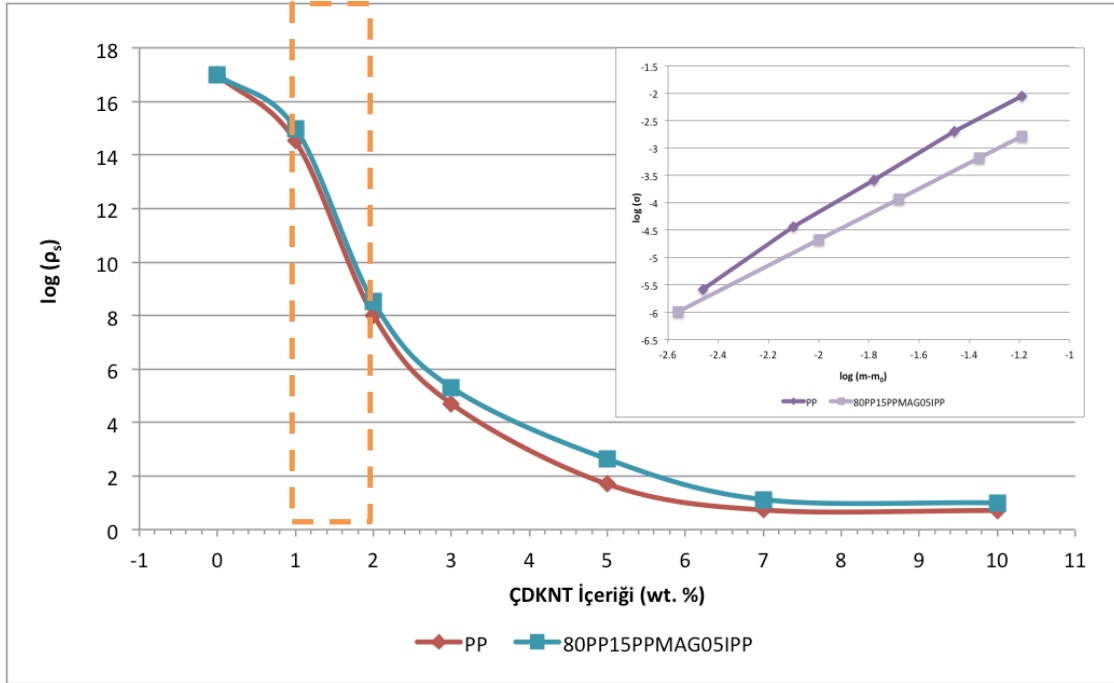
m : destek elemanı miktarı

m_c : Perkolasyon eşik değeri

t : örnek boyutluluk değeri

olarak kullanılmıştır.

Özdirenç değerlerinin verilen grafikte incelenmesi sonucu, kütlece kesri çok düşük oranlarda matris yapıda bulunan karbon nanotüp destek elemanı için PP nanokompozitlerde Perkolasyon olduğu gözlenmiştir. Benzer davranışlar, uyumlaştırıcı katkılı nanokompozit örneklerde de kütle kesrinin düşük olduğu bir aralıkta olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.66. Farklı matris yapısına sahip nanokompozit örneklerin Perkolasyon eşik değerinin hesaplanmış ölçümleri

Elde edilen veriler incelendiğinde yapıya eklenen destek elemanı miktarına bağlı olarak hacimsel iletkenlik değişimi belirlenmiştir. İçerik miktarı artırılması ile birlikte bu değerde artış gözlenmiş fakat kütlece yüzde 10 içerik miktarından sonra iletkenlik değerinde herhangi bir değişim olmamıştır. Düşük destek elemanı konsantrasyon değerlerinde ise Perkolasyon eşik değerinin saf matris yapısı ile karşılaştırıldığında yaklaşık değerlere sahip olduğu görülmüştür. Yalıtkan polimer matris içerisine katılan iletken destek eleman miktarının düşük konsantrasyonlarda bireysel dağılım sağladığı ve bazı amorf karbon parçacıkları içerdiği için bu şekilde bir davranış sergilediği gözlenmiştir. Perkolasyon eşik değerinin üstünde ise, karbon nanotüpler elektriksel ağ yapısı oluşturduğundan yalıtkan polimer matris yapıların elektriksel iletkenliğini büyük ölçüde artırır.

Yapılan çalışmada üretilen nanokompozitlerde ki PP-MAG matris yapısı saf PP matris yapısına oranla karbon nanotüp içerik miktarı değişimi ile elektriksel iletkenlik değişimi daha az oranda artmıştır. Bunun nedeni ise, uyumlaştırıcının karbon nanotüpler ile etkileşimin iyi olması ve yüzey alanlarını kaplaması sonucu nanokompozit yapısında nanotüplerin daha derinlerde saklı durmasına neden olması olarak gösterilmektedir. Yapılan mikroskopik analizlerde bu sonucu doğrulamaktadır. Uyumlaştırıcı kaplı nanotüplerin iletken davranışlarının, yalıtkan madde kaplanması sonucu sınırlandırılması örneklerde ki elektriksel iletkenlik değerlerinde düşüşe sebep olmaktadır. Ayrıca uyumlaştırıcı maddenin

ile karbon nanotüpler arasında oluşan bu yapıda tünel etkisi¹ saf polimer matrise göre daha fazla olduğundan nanokompozit örneğin iletkenlik davranışı daha düşük olduğu belirlenmiştir. Nanotüp konsantrasyonlarının yüksek olduğu seviyelerde ise uyumlaştırıcının etkisinin kaybolduğu ve böylece elektriksel iletkenlik değerlerinin saf PP matris değerlerine yaklaştığı belirlenmiştir. Uyumlaştırıcının diğer analizlerde de belirlendiği gibi karbon nanotüp yapı ile etkileşiminin matris içerisinde ki artışı ile yalıtkan olan davranışı neden ile nanokompozit örneklerde elektriksel iletimi d ş rd ğu görülmüştür.

¹ Klasik kimyada bir bariyer ile karşılaşan bir elektronun bu engeli aşamaması olarak tanımlanan tünel etkisi, kuantum kimyasında bariyer ile karşılaşan elektron parçacığının engel içine nüfuz ettikten sonra yoluna devam etmesi olarak tanımlanmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek performanslı karbon nanotüp eldesi yapılan çalışmalarda, asetilen karbon kaynağı kullanılarak CVD yöntem ile gerçekleştirilmiştir. CVD yöntem kullanılarak elde edilen karbon nanotüp örnekleri H_2SO_4/HNO_3 saflaştırma/modifikasyon işlemine tabii tutulmuştur. Bu süreç ile ortamda bulunan amorf karbon, grafit parçacıkları ve metal katalizörler gibi safsızlıkları uzaklaştırmak amaçlanmıştır. Bu nedenle üretilen ÇDKNT örnekleri ile ticari olarak elde edilen ÇDKNT'ler çalışmada gerçekleştirilen saflaştırma/modifikasyon işlemlerinin etkinliğinin karşılaştırılması amacı ile FT-IR, Raman, AFM, SEM, TEM gibi karakterizasyon analizleri yapılmıştır.

FT-IR spektrumları incelenmesi sonucunda asit ile modifikasyon işleminin çok duvarlı karbon nanotüp yüzeylerinde fonksiyonel grup oluşturulmasında başarılı olduğu belirtilmiştir. CVD yöntem ile oluşturulan ÇDKNT'lerin spektrumları ele alındığında ise katalizör olarak kullanılan kimyasalların yüzeyden saflaştırma ile giderildiği incelenmiştir.

H_2SO_4/HNO_3 (3:1) asit saflaştırma işlemi zamana bağlı olarak, CVD üretimi aşamasında oluşan amorf karbonların ve deaktif olmuş katalizör partiküllerin yapıdan uzaklaştırılmasında avantajlı rol oynarken, diğer yandan KNT'lerde boyutsal olarak küçülmelere ve yapısal hasarlara neden olduğu incelenmiştir. TEM ve SEM gibi yüksek çözünürlüklü elektron mikroskop analizleri incelendiğinde, saflaştırma öncesinde ÇDKNT'lerin duvarlarına tutunduğu görülen metalik parçacıkların (katalizör), bu işlemler sonucunda ÇDKNT'lerin iç boşluklarının açılması sonucunda ortamda uzaklaştırıldığı ve böylece pürüzsüz yüzeylere sahip olduğu gözlenmiştir. Eriyik harmanlama yönteminde oluşan bu boşluklara polimer matris yapıların kolaylıkla yerleştiği ve böylece homojen dağılıma kolaylık sağladığı belirlenmiştir.

Farklı matris yapılarının nanokompozit özelliklerine olan etkisi AFM analizleri ile incelendiğinde, yapıya katılan IPP miktarı arttıkça kristal yapı artışı gerçekleştiği ve böylece yüzeylerin daha pürüzlü hale geldiği belirlenmiştir. Destek elemanı olarak kullanılan ÇDKNT'lerin matrisin pürüzlülük değerlerine olan etkisinin incelenmesi sonucunda çok küçük değişimler olduğu gözlenmiştir. Saflaştırılmış karbon nanotüpler ile saflaştırılmamış karbon nanotüpler karşılaştırıldığında ise yapıda bulunan amorf karbon ve metalik katalizörlerin pürüzlülük değerlerini aynı matris yapısına sahip diğer KNT'lere göre

daha çok arttırdığı belirlenmiştir. Genel olarak KNT dağılımı incelendiğinde ise yapıların yer yer topaklanma göstermesine rağmen hacimce homojen dağılım olduğu gözlenmiştir. Literatür araştırmaları sonucundan da anlaşıldığı gibi ÇDKNT'lerin polimer içerisinde gösterdiği homojen dağılım nanokompozit özelliklerin artışına katkı sağlamaktadır. Bu nedenle yüzeyleri üzerinde yapılan modifikasyonun etkisi incelendiğinde, örneklerde ki dağılımın daha düzgün olduğu görülmüştür. Bu sonucun elde edilmesinde, nanotüplerin arasında bulunan etkileşimlerin azalmasına neden olan ve normal dağılım davranışı oluşturmalarına yol açan enterkalasyon ve modifikasyon işlemi sonucunda azalan amorf karbon partikülleri gösterilebilir. Yapılan AFM analiz sonuçlarında elde edilen veriler SEM ve TEM analiz sonuçlarında elde edilen bilgiler ile uyumlu olduğu ve bu sonuçları kanıtlar nitelikte olduğu söylenebilir.

Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde, saflaştırılmış ÇDKNT'lerin maleik anhidrit graflanmış PP matris yapısına katılması ile oluşturulan nanokompozit örneklerinde KNT'lerin kümelenmiş olduğu gözlenmiştir fakat diğer örneklerle oranla bu yapıların boyutları ölçüldüğünde daha küçük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca oluşturulan bu formların daha geniş çaplı ve homojen bir dağılım gösterdiği incelenmiştir. Maleik anhidrit modifiyeli matris yapısının nanokompozit örnekte dağılım davranışlarını KNT'ler için geliştirerek iyileştirmiştir ve bunun nedeni olarak matris yapısında bulunan hidrojen bağları ile karbon nanotüplerin etkileşiminin artması böylece dağılımın daha kolay ve iyi olması söylenebilir. Ayrıca asit modifikasyon işlemine tabii tutulan ÇDKNT'lerin yapıya katılması ile dağılım davranışı artış göstermiştir. Yapıda bulunan hidrojen bağ sayısı arttıkça nanokompozit matris içerisinde ki KNT'lerin etkileşimi artacağından dağılım davranışının iyileştirilebileceği sonucuna bu şekilde varılabilmektedir. Polipropilen matris içerisine maleik anhidrit graflanmış matris yapısı katıldığında uyumlaştırıcı etkisi göstermiştir.

Morfolojik analizler sonucunda, amorf PP ve IPP kompozitlerin kristal morfolojileri incelendiğinde büyük granüller gözlenmiştir. Diğer taraftan, KNT'lerin bu matrislere eklenmesi sonucunda granül boyutlarında düşüşler olduğu incelenmiştir. Bu granüllerin önceden açıklandığı gibi sferülit morfolojisi olduğu belirlenmiştir. Amorf yapıda ki PP matris için sferülit boyutları düşük nükleasyon yoğunluğuna sahip olduğundan diğer matris yapılara oranla daha büyüktür. Yapıya katılan KNT'ler ise nükleasyon derecesini arttıracığından sferülit oluşumu mikroskop görüntülerinde de incelendiği gibi azalmakta hatta belirli bir konsantrasyondan sonra görülmemektedir.

ÇDKNT'lerin birbirleri arasında ki etkileşimden kaynaklı kümeleşme davranışı göstermesi elektron mikroskop analizlerinde gözlenmiştir ve bunun nedeni olarak uzun boyutları ve sahip oldukları geniş yüzey alanları gösterilmiştir. Sonuç olarak örnek içerisinde heterojen dağılım sergilemesine neden olan bu dezavantaj, KNT destek elemanı içeren polimerik kompozitlerin mekanik, elektriksel ve termal özelliklerinin azalmasına neden olmaktadır. Fakat saflaştırma/modifikasyon işlemine tabii tutulan örneklerde agregasyonu boyutları azaldığı analizler ile kanıtlanmıştır. Boyutlarda gerçekleşen kısalmalar, yapıların birbirleri içerisine dolanmasına olanak sağlayarak nanokompozitlerin stabil hale getirilmesine ve daha sonra eriyik harmanlama sürecinde homojen bir şekilde dağılım göstermesine olanak sağlamaktadır.

Polimer matris ile ÇDKNT'lerin üretimi sürecinde oluşan bağların zayıf olması, dağılımın homojen olmaması ve ÇDKNT'lerin üretimi esnasında yüzeylerinde oluşan bozulmalar mekanik özelliklerin azalmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada elde edilen veriler incelendiğinde, polimer matris yapısına katılan düşük konsantrasyona sahip ÇDKNT dolgu maddelerinin bile Young's modül değerlerinde kayda değer bir artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Yüksek konsantrasyon değerlerinde de dayanım ve rijitlik (sağlamlık) özelliklerinde önemli bir artış elde edilmiştir. Karbon nanotüp yapılarda üretim aşamasında oluşan amorf karbonlar ve safsızlıklar, nanokompozit örneklerin mekanik özelliklerini büyük ölçüde etkileyerek zarar görmesine neden olmaktadır. Oluşan bu yapılar nanotüp yüzeylerde safsızlıklara ve deformasyona sebep olduğundan, nanotüplere uygulanan asidizasyon/saflaştırma işlemleri önemli bir basamak olarak mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde karşımıza çıkmaktadır. Bu işlemlere tabi tutularak, deformasyonları azaltılan ve ayrıca fonksiyonel grup (hidroksil ve karboksil) modifiye edilen karbon nanotüplerin matris yapısında ki ara yüz bağlarının güçlendirilmesine olanak sağladığından mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde önem kazanmaktadır. Elde edilen veriler doğrultusunda maleik anhidrit ile modifiye edilmiş polipropilenin yapıya destek matris malzemesi olarak katılması ile polimer matris ve ÇDKNT ara yüzey bağ etkileşimleri artacağından homojen bir dağılım davranışı sergileyen bir kompozit yapı oluşturulur. Oluşturulan bu yapıda PPMAG uyumlaştırıcısı nanotüp dağılımını iyi yönde etkilediğinden nanotüplerin matris içerisinde ağ yapısı karakteri sergilenmesini sağlar ve böylece yüksek konsantrasyonlu ÇDKNT içeren nanokompozit örneklerde potansiyel olarak engellenen plastik deformasyondan kaynaklı bölgesel gerinimi ciddi bir şekilde matrise yönlendirirler.

Bunun sonucu olarak mekanik özelliklerde yararlı etkiler gözlenir, çekme dayanımı ve çekme modül değerlerinde artış sağlanır.

Yanma sıcaklık değerleri incelendiğinde, amorf karbon nanotüp ile saf karbon nanotüp arasında ciddi farklılaşmalar olduğu söylenebilir. Saflaştırılmış ÇDKNT'ler hava ile yanma sürecinde daha yüksek karakteristik sıcaklık değerleri vermektedir. Bu veriler, saflaştırılmış ÇDKNT'lerin termal kararlılıklarının diğerlerine oranla daha iyi olduğunu belirtmektedir. Termal oksidasyon bozulma değerleri incelendiğinde elde edilen veriler, yukarıda belirtilen sonucu desteklemektedir. Saflaştırma işlemine tabii tutulmamış ÇDKNT'ler küçük yarıçap değerlerine sahip olmaları yanında, yapılarında barındırdıkları amorf karbon yapılar karbon nanotüplerde kusurlara neden olmaktadır. Yapılan çalışmada incelendiği gibi saf PP matris yapısına oranla destek elemanı eklenmiş matris yapılar karşılaştırıldığında termal değerlerde ciddi oranlarda değişimler gözlenmiştir. Burada, karbon nanotüplerin yine yukarıda bahsedildiği gibi bozulma ürünlerine karşı bariyer gibi bir davranış sergilediği söylenebilir ayrıca bu davranış sonucu olarak ürünlerin buharlaşarak gaz halde ortamdaki uzaklaşmasını engellemektedir. Bu örnekte ki termal özelliklerin artışının diğer bir sebebi olarak, yapıda bulunan izotaktik PP zincir yapıların karbon nanotüp duvarlarına fiziksel olarak tutunması ve karbon nanotüp çevresinden uzakta olan matris yapıya oranla termal bozulmada daha az aktif olması gösterilebilir. Bu moleküller diğer matris moleküllerine göre daha geç buharlaştığı için süreci geciktirmekte ve böylece sıcaklık pik değerinin artmasına neden olmaktadır.

DSC analiz verileri incelendiğinde, destek elemanının saf polimerin kristalleşme sıcaklığında ki etkisi görülmüştür. Destek elemanı katılmamış örnek incelendiğinde, destek elemanı oranı artışı ile birlikte polimerin kristalleşme sıcaklığı artış göstermektedir. Bu sonuç doğrultusunda destek elemanı eklenmemiş polimer kompozit yapıların diğer yapılara oranla daha erken sıcaklık derecelerinde kristalleşmeye başlaması beklenmiştir. Yapılan optik mikroskop görüntüleri, bu verilerin doğruluğunu kanıtlanmış, yapılarda ki kristalleşme görüntüleri gözlenmiştir. Karbon nanotüplerin önceden de açıklandığı gibi yapıda çekirdeklendirici görevi görmeleri, soğuma sürecinde erimiş polimerin kristalleşmesini azaltmaktadır.

Elde edilen veriler incelendiğinde yapıya eklenen destek elemanı miktarına bağlı olarak hacimsel iletkenlik değişimi gözlenmiştir. İçerik miktarı artırılması ile birlikte bu değerde

artış gözlenmiştir. Düşük destek elemanı konsantrasyon değerlerinde ise Perkolasyon eşik değerinin saf matris yapısına ile karşılaştırıldığında yaklaşık değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Yalıtkan polimer matris içerisine katılan iletken destek eleman miktarı düşük konsantrasyonlarda bireysel dağılım sağladığı ve bazı amorf karbon parçacıkları içerdiği için bu şekilde bir davranış sergilediği incelenmiştir. Perkolasyon eşik değerinin üstünde ise, karbon nanotüpler elektriksel ağ yapısı oluşturduğundan yalıtkan polimer matris yapıların elektriksel iletkenliğini büyük ölçüde artırır.

Polimer matris yapısına katılan farklı çeşitlerdeki matris maddeleri ise nanokompozitlerin elektriksel iletkenliğini değiştirmektedir. Yapılan çalışmada üretilen nanokompozitlerde ki PP-MAG matris yapısı saf PP matris yapısına oranla karbon nanotüp içerik miktarı değişimi ile elektriksel iletkenlik değişimi daha az oranda değer vermektedir. Bunun nedeni ise, uyumlaştırıcının karbon nanotüpler ile etkileşimin iyi olması ve yüzey alanlarını kaplaması sonucu nanokompozit yapısında nanotüplerin daha derinlerde saklı durmasına neden olması olarak gösterilmektedir. Yapılan mikroskobik analizlerde bu sonucu doğrulamaktadır.

Mikroskobik incelemelerde elde edilen veriler ışığı altında, saflaştırma/modifikasyon işlemine tabii tutulan ÇDKNT'lerin boylarında kısaltmalar ve yapı bozulmaları gözlenmiştir ve bu işlem yapılan çalışmalar sonucunda yapısal elektrik iletkenliği azaltılmasına rağmen nanokompozit örneklerin elektrik iletkenlik değerlerinin arttığı incelenmiştir. Saflaştırma/modifikasyon işleminin karbon nanotüp yapılarda oluşturduğu boy kısaltmaları ve yapı bozulmaları gibi dezavantajlarının yanında matris içerisinde homojen dağılım davranışı göstermeleri gibi oluşan avantajlar bu işlemin elektriksel iletkenlik açısından ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Ajayan, P. M. and Schadler, L. S., (2001). Carbon nanotube filled polymer nanocomposites. *Polymer Preparation*, 42, 35.
- Akdogan, A. (2009). *Polimer malzemeler*. İstanbul: YTÜ, 93.
- Akdoğan, A. ve Küçükyıldırım, B. O. (2006). Nanomalzemeler ve uygulamaları. *Makine Teknik*, 99, 114-117.
- Alekseev, N., Arapov, O., Belozerov, I., Osipov, Yu., Semenov, K., Polovtsev, S., Charykov, N., and Izotova, S., (2005). Formation of carbon nanostructures in electrolytic production of alkali metals. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78(12), 1944-1947.
- Anadolu Üniversitesi Yayınları, (2010). *Aletli analiz teknikleri*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- Andrews, R., Jacques, D., Minot, M. and Rantell, T., (2002b). Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287(6), 395-403.
- Andrews, R., Jacques, D., Qian, D. and Rantell, T., (2002a). Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application. *Accounts of Chemical Research*, 35, 1008–1017.
- Andrews, R., Jacques, D., Rao, A. M., Rantell, T., Derbyshire, F., Chen, Y., Chen, J. and Haddon, R.C. (1999). Nanotube composite carbon nanofibers, *Applied Physics Letters*, 75, 132.
- Aydın, H. M., Çalimli, A. ve Pişkin, E. (2004). Microporous scaffolds from poly(lactide-co-ε-caprolactone) composites with hydroxyapatite and tricalcium phosphate using supercritical CO₂. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 383-394.
- Ayhan, A., (2002). *Dünden bugüne türkiye’de bilim-teknoloji ve geleceğin teknolojileri*. İstanbul: Beta Basım, 455.
- Bağcı, İ. (2006). *Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12-15.
- Bandow, S., Asaka, S., Zhao, X. and Ando, Y., (1997). Purification and magnetic properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 67, 23.
- Barrau, S., Demont, P., Peigney, A., Laurent, C. and Lacabanne, C., (2003). DC and AC conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites. *Macromolecules*, 36, 5187-5197.
- Barraza, H. J., Pompeo, F., O’Rear, E. A., and Resasco, D. E., (2002). SWNT-filled thermoplastic and elastomeric composites prepared by miniemulsion polymerization. *Nano Letters*, 2, 797.

- Başaran, E., (2002). *Dünden Bugüne Türkiye’de Bilim-Teknoloji Ve Geleceğin Teknolojileri*. İstanbul: Beta Basım, 379-388.
- Baysal, B. M., Orhan, E. H. ve Yılığör, I., (1977). Block copolymers from poly(ethylene oxide) and styrene. *Polymer*, 18, 286.
- Bedir, F. and Senthilvelan, T. (2006). *Parçacık takviyeli kompozitlerde takviye fazının kompozitin mekanik özellikleri üzerine etkisi*. Proceedings of 11th International Materials Symposium, 590-594.
- Berber, S., Kwon, Y.K. and Tomonek, D. (2000). Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physics Review Letters*, 84, 4613-4616.
- Berrueco, C., Esperanza, E., Mastral, F. J., Ceamanos, J. and García-Bacaicoa, P. (2005). Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 74, 245-253.
- Bethune, D., Kiang, S., Vries, C. H., Gorman, M. S., Savoy, G., Vazquez, R. and Beyers, R. J. (1993). Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with singleatomic layer walls. *Nature*, 363, 605.
- Beyer, G. (2002). Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. *Polymer Additives and Compounding*, 22-28.
- Bhushan, B. (2004). *Springer Handbook of Nanotechnology*. Berlin: Springer-Verlag.
- Bikiaris, D., Vassiliou, A., Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K. M., Jannakoudakis, A. and Docoslis, A., (2008). Effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the mechanical, permeability, thermal properties and thermo-oxidative stability of isotactic polypropylene. *Polymer degradation and stability*, 93, 952-967.
- Binning, G., Quate, C. F., and Gerber, Ch., (1986). Atomic Force Microscope. *Physics Review Letters*, 56 (9), 930-934.
- Botello-Méndez, A., Campos-Delgado, J., Morelos-Gómez, A., Romo-Herrera, J. M., Rodríguez, A. G., Navarro, H., Vidal, M. A., Terrones, H. and Terrones, M. (2008). Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations. *Chemical Physics Letters*, 453, 55-61.
- Bower, C., Rosen, R., Jin, L., Han, J. and Zhou, O., (1999). Deformation of carbon nanotubes in nanotube–polymer composites. *Applied Physics Letters*, 74, 3317-3319.
- Bowie, B.T., Chase, D. B. and Lewis, I. R., (2002). Anomalies and artifacts in Raman spectroscopy. *Handbook of vibrational spectroscopy*. Chichester: Wiley.
- Breuer, O., sundararaj, U., (2004). Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites. *Polymer Composites*, 25(6), 630-645.
- Bronikowski, M. J., Nikolaev, P. and Bradley, R. K., (1999). Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 313, 91–97.

- Brown, M. (1998). *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. The Netherlands: Elsevier Science.
- Bubert, H., Haiber, S., Brandl, W., Marginean, G., Heintze, M. and Bruse, V., (2003). *Diamond and Related Materials*, 12, 811.
- Bunaciu, A. A., Aboul-Enein H. Y. and Fleschin, S., (2010). Application of Fourier transform infrared spectrophotometry in pharmaceutical drugs analysis. *Applied Spectroscopy Review*, 45, 206–219.
- Byrappa, K. and Yoshimura M. (2001). *Handbook of Hydrothermal Technology*. Newyork: William Andrew Publishing, 161-191.
- Cai, L., Tabata, H. and Kawai, T., (2000). Self-assembled DNA networks and their electrical conductivity. *Applied Physics Letters*, 77, 3105-3106.
- Campbell, D., Pethrick, R. A. and White, J. R., (2000). *Polymer characterization: Physical techniques*. U.K.: Cheltenham, 481.
- Chan, K. L. A., Kazarian, S. G. and Vassou, D., (2006). In situ high through put study of drug polymorphism under controlled temperature and humidity using FT-IR spectroscopic imaging. *Vibrational Spectroscopy*, 43, 221-226.
- Chen, X., Chen, C., Chen, Q., Cheng, F., Zhang, G. and Chen, Z., (2002). Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD. *Materials Letters*, 57, 734-738.
- Chin-San, W. and Hsin-Tzu, L. (2007). Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites. *Polymer*, 48, 4449-4458.
- Choudhary, V. and Gupta, A. (2011). *Polymer/carbon nanotube nanocomposites*, *Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites*, Dr. Siva Yellampalli (Ed.), 65-90.
- Çıracı, S., Özbay, E., Gülseren, O., Demir, H.V., Bayındır, M., Oral A., Senger T., Aydın A. ve Dana A., (2005). Türkiye’de nanoteknoloji. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 4-23.
- Çıracı, S., Süzer, Ş., Erdemir, A., Dağ, Ö., Bengü, E., Bayındır, M., İlday, F. Ö., Senger, T., Dana, A., Aydın A., Gemici, Z., Yılğör, İ., Özgür, H., Yeşilyurt, Ö., Durgun, E., Kocabaş, A., Köylü, Ö. ve Gürsen, İ. (2006). Türkiye’de nanoteknoloji. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 3-20.
- Coleman, J. N., Curran, S., Dalton, A. B., Davey, A. P., McCarthy, B. and Blau, W. (1998). Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite. *Physical Review Letters*, 80, 7492-7495.
- Collins, P., Zettl, A., Bando, H., Thess, A. and Smalley, R. (1997). Nanotube nanodevice. *Science*, 278, 100.
- Colomer, P., Piedigrosso, P., Fonseca, A. and Nagy, J. B. (1999). Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis. *Synthetic Metals*, 103, 2482–2483.

- Cooper, C.A., Ravich, D., Lips, D., Mayer, J. and Wagner, H. D. (2002). *Composites Science and technology*, 62, 1105.
- Daenen, M., Fouw, R. D., Hamers, B., Janssen, P. G. A., Schouteden, K. and Veld, M. A. J., (2003). The wondrous world of carbon nanotubes: a review of current carbon nanotubes technologies. *Multidisciplinary Project Group, Eindhoven University of Technology, Eindhoven*.
- Dai, H., Wong, E. W. and Lieber, C. M. (1996). Probing electrical transport in nanomaterials: Conductivity of individual carbon nanotubes. *Science*, 272, 523-526.
- Dalton, A. B., Collins, S., Munoz, E., Razal, J. M., Ebran, V. H. and Ferraris, J. P. (2003). Super-tough carbon-nanotube fibres. *Nature*, 423, 703.
- Daniel, M. C. and Astruc, D. (2004). Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical. Reviews*, 104, 293-346.
- Das, R.S. and Agrawal. Y. K. (2011). Raman spectroscopy: recent advancements, techniques and applications. *Vibrational Spectroscopy*, 57, 163–176.
- Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., Kallitsis, I. and Galiotis, C. (2008). Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 46(6), 833-840.
- Doğan, G., Şenol, F., Tayyar, A. E. ve Yaman, N. (2005). Karbon nanotüpler, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 15 (3),135-138.
- Dondero, W. E. and Gorga, R. E. (2006). Morphological and mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites via melt compounding. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44, 864-878.
- Dondero, W. E. and Gorga, R. E. (2006). Morphological and mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites via melt compounding. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44, 864-878.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. and Avouris, P. (2001). *Carbon nanotubes, Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Berlin /Heidelberg: Springer.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G. and Eklund, P. C. (1995). *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, San Diego: Academic Press.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. and Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409 (2), 47-99.
- Dresselhaus, M. S., Rao, A. M. and Dresselhaus, G. (2004). *An encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, Los Angeles: American Scientific Publishers.
- Duesberg, G. S., Muster, J., Byrne, H. J., Roth, S. and Burghard, M. (1999). Towards processing of carbon nanotubes for technical applications. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 69, 269-274.

- Dupuis, A. C. (2005). The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes a review. *Progress in Materials Science*, 50(8), 929-961.
- Ebbesen, T. W. (1997). *Carbon nanotubes preparation and properties*, Boca Raton: CRC Press.
- Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Hiura, H., Bennett, J. W., Ghaemi, H.F. and Thio, T. (1996). *Nature*, 382, 54-56.
- Endo, M., Iijima, S. and Dresselhaus, M. S. (1996). *Carbon nanotubes*, Pergamon: Oxford, 15-26.
- Erdoğan S. ve Ekşi O. (2010). Elyaf takviyeli termoplastik kompozit levhaların ısıl şekil verme yöntemi ile şekillendirilmesi. *Plastik ve Ambalaj Teknolojisi Dergisi*, 152, 1302.
- Erkan, G., Erdoğan, Ü. H. ve Kayacan, O. (2005). Tekstil sektöründe nano-teknoloji uygulamaları, *Tekstil Teknolojileri ve Tekstil Makinaları Kongresi*, 19-27.
- Ermakova, M. A., Ermakov, D. Y., Chuvilin, A. L. and Kuvshinov, G. G. (2001). Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments. *Journal of Catalysis*, 201 (2), 183-197.
- Ersu, D. (2006). *Preparation and characterization of nanocomposites with a thermoplastic matrix and spherical reinforcement*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 18-28.
- Ferguson, D. W., Bryant, E. W. S. and Fowler, H. C., (1998). ESD Thermoplastic products offers advantages for demanding electronic applications. *SPE ANTEC'98*, 1219.
- Fiege, G. B. M., Altes, A., Heiderhoff, R. and Balk, L. J. (1999). Quantitative thermal conductivity measurements with nanometer resolution. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32, 13-17.
- Ganb, M., Satapathy, B. K., Thunga, M., Weidisch, R., Potschke, P. and Jehnichen, D. (2008). Structural interpretations of deformation and fracture behavior of polypropylene/multi-walled carbon nanotube composites, *Acta Materialia*, 56 (10), 2247-2261.
- Gogotsi, Y. (2006). *Nanotubes and Nanofibers*, Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 1-109.
- Gogotsi, Y., Libera, J. A., Van Groos, A. F. K. and Yoshimura, M., (2000). Hydrothermal synthesis of carbon nanotubes. *International Symposium on Hydrothermal Reactions*.
- Gojny, F. H., Wichmann, M. H. G., Fiedler, B., Kinloch, I. A., Bauhofer, W., Windle, A. H. and Schulte, K. (2006). Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer*, 47 (6), 2036-2045.

- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P. and Joy, D.C. (1992). *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. New York: Plenum Press, 321.
- Gomes, S., Trannoy, N. and Grossel, P. (1999). DC thermal microscopy: study of the thermal exchange between a probe and a sample. *Measurement Science and Technology*, 10, 805-811.
- Grady, B. P., Pompeo, F., Shambaugh, R. L. and Resasco, E. D. (2002). *The Journal of Physicay Chemistry B.*, 106, 5852.
- Guimarães, A.E., Pacheco, M. T. T. and Silveira, L. Jr. (2006). Near infrared Raman spectroscopy (NIRS): a technique for doping control. *Spectroscopy*, 20,185–194.
- Gündüz, T. (2002). *İnstrümental analiz*, Ankara: Gazi Kitabevi.
- Hadijev, V.G., Iliev, M. N., Arepali, S., Nikolaev, P. and Files, B. S. (2001). Raman scattering test of single-wall carbon nanotube composites. *Applied Physics Letters*, 78 (21), 3193-3195.
- Hager, A. M. and Davies, M. (1993). *Short-fibre reinforced, high-temperature resistant polymers for a wide field of tribological applications*, *Advances in Composite Tribology, Composite Materials Series*, Amsterdam: Klaus Friedrich, ELsevier, 107-115.
- Haguenau, F., Hawkes, P. W. and Hutchison, J. L., (2003). Key events in the history of electron microscopy. *Microscopy Microanalysis*, 9, 96–138.
- Harmon, J. P., Muisener, P. A. O., Clayton, L., D'Angelo, J., Sikder, A. K., Kumar, A., Meyyaoan, M. and Cassell, A. M. (2001). Surface Engineering 2001–Fundamentals and Applications. *Mater. Res. Society Symposium Proceedings*, 697, 425-435.
- Harris, P. J. F. (1999). *Carbon nanotubes and related structures*, Cambridge, UK: Cambridge University press.
- He, C., Zhao, N. and Cui, Q., (2007). Synthesis of carbon nanostructures with different morphologies by CVD of methane. *Materials Science and Engineering A*, (460), 255-260.
- Hersam, M. C., Hoole, A. C. F., O'Shea, S. J. and Welland, M.E. (1998). Potentiometry and repair of electrically stressed nanowires using atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 72, 915-917.
- Hinds, B., J., Chopra, N., Rantell, T., Andrews, R., Gavalas, V. and Bachas, L. G. (2004). Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Membranes. *Science*, 303 (2), 62-65.
- Hiura, H., Ebbesen, T. W., Tanigaki, K. and Takahashi, H., (1993). Raman studies of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 202(6), 509-512.
- Hone, J. (2004). Carbon nanotubes: Thermal properties. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, NewYork. Columbia University.
- Hone, J., Whitney, M. and Zettle, A., (1999). *Synthetic metals*, 103, 2498.

- Hu, N., Masuda, Z., Yan, C., Yamamoto, G., Fukunaga, H. and Hashida, T. (2008). The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers. *Nanotechnology*, 19, 215-701.
- Hummel, R. E. (2000). *Electronic Properties of Materials*, New York: Springer-Verlag.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56–58.
- İlgaz, T. (2006). Nanoteknoloji ve tekstil sektöründeki yeri, *Tekstil İşveren*, 3-4.
- İşçi, S. (2007). *Kil/pva ve organokil/pva nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 56-66.
- Ishikawa, H., Fudetani, S. and Hirohashi, M. (2001). Mechanical properties of thin films measured by nanoindenters. *Applied Surface Science*, 178, 56-62.
- Jianfeng, S., Weishi, H., Liping, W., Yizhe H. and Mingxin Y. (2007). The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites. *Composites Science Technogy*, 67, 3041-3050.
- Jin, L., Bower, C. and Zhou, O. (1998). Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching. *Applied Physics Letters*, 73, 1197.
- Jin, Z. H., Wang, J. P., Qian, J. M. and Qiao, G. J. (2006). Improvement of film boiling Chemical vapor infiltration process for fabrication of large size C/C composite. *Materials Letters*, 60(9), 1269–1272.
- Jin, Z., Pramoda, K., Xu, G. and Goh, S. H. (2001). Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites. *Chemical Physics Letters*, 337(1–3), 7-43.
- Jorio A., Pimenta, M. A., Souza Filho, A. G., Saito, R., Dresselhaus G. and Dresselhaus, M. S. (2003). Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New Journal of Physics*, 5, 139.
- Jose, M.V., Dean, D., Tyner, J., Price, G. and Nyairo, E. (2007). Polypropylene/carbon nanocomposite fibers: Process-morphology-property relationships, *Journal of Applied of Polymer Science*, 103, 3844-3850.
- Karagöz, S. (2008). *Malzeme bilgisi ders notu*, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın Meslek Yüksekokulu, Makine Resim Konstrüksiyon Programı, Aydın, 73-79.
- Kashiwagi, T., Grulke, E., Hilding, J., Harris, R., Awad, W. and Douglas, J. (2002). Thermal Degradation and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube composites. *Macromolecular Rapid communications*, 23, 761-765.
- Kasumov, Yu. A., Khodos, I. I. and Kociak, M. (2006). Scanning and transmission electron microscope images of a suspended single-walled carbon nanotube. *Applied Physical Letters*, 89, 13-120.

- Kasumov, Yu. A., Khodos, I. I., Volkov, V. T., Levashov, V. I., Matveev, V. N., Shailos, A., Guéron, S., Kobylko, M. and Kociak, M., (2007). *Applied Physics*, A., 88, 687–691.
- Kearns, J. C. and Shambaugh, R. L. (2002). *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 2079.
- Kim, P., Shi, L., Majumdar, A. and McEuen, P. L. (2001). Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physics Review Letters* 872.
- Kim, Y. A., Hayashi, T., Fukai, Y., Endo, M., Yanagisawa, T. and Dresselhaus, M. S., (2002). *Chemical Physics Letters*, 355, 279.
- Ko, F. K., Han, W. B., Khan, S., Rahman, A. and Zhou, O. (2001). Carbon nanotube reinforced nanocomposites by electrospinning process. *Proceedings of the American Society for Composites 16th Annual Technical Conference*, 10-12.
- Kobayashi, T., Watanabe, M., Togo, M., Sanui, K., Ogata, N. and Ohtaki, Z. (1984). Ionic conductivity of polymer complexes formed by poly(@-propiolactone) and lithium perchlorate. *American Chemical Society*, 2217-2908.
- Koval'chuk, A.A., Shchegolikhin, N.A., Shevchenko, G. V., Nedorezova, P. M., Klyamkina, A.N. and Aladyshev, A.M. (2008). Synthesis and properties of polypropylene/multiwall carbon nanotube composites. *Macromolecules*, 41(9), 3149-3156.
- Kracke, B. and Damaschke, B. (2000). Measurement of nanohardness and nanoelasticity of thin gold films with scanning force microscope. *Applied Physics Letters*, 77, 361-363.
- Kumar, S., Doshi, H., Srinivasaro, M., Park, J. O. and Schiraldi, D. A. (2002). Fibers from polypropylene/nano carbon fiber composites. *Polymer*, 43, 1701-1703.
- Kuriger, R.J., Alam, M.K., Anderson, D.P. and Jacobsen, R.L., (2002). Processing and characterization of aligned vapor grown carbon fiber reinforced polypropylene. *Composites Part A*, 33 (1), 53-62.
- Kut, D. ve Güneşoğlu, C., (2005). Nanoteknoloji ve tekstil sektöründeki uygulamaları. *Tekstil ve Teknik*, 224-230.
- Kuznetsova, A., Popova, I., Yates, J. T., Bronikowski, M. J., Huffman, B. C., Liu, J., Smalley, R. E., Hwu, H. H. and Chen, J. G. (2001). Oxygen-containing functional groups on single-wall carbon nanotubes: nexafs and vibrational spectroscopic studies. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 10699-10704.
- Lamy de la Chapelle, M., Stephan C., Nguyen T. P., Lefrant S., Journet C. and Bernier P. (1999). Raman characterization of single-walled carbon nanotubes-PMMA composites. *Synthetic Metals*, 103, 2510-2512.
- Lau, K.T. and Hui, D. (2002). Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structures. *Composites Part. B Engineering*, 33, 263.

- Lee, S. J., Baik, H. K., Yoo, J. and Han, J. H.,(2002). Large scale synthesis of carbon nanotubes by plasma rotating arc discharge technique. *Diamond Related Materials*, 11, 914-917.
- Leonard, C., Halary, J. L. and Monnerie L. (1985). Hydrogen bonding in PMMA-fluorinated polymer blends: FT-IR investigations using ester model molecules. *Polymer*, 26, 1507-1513.
- Li, F., Cheng, H. M., Bai, S., Su, G. and Dresselhaus, M. S. (2000). Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes. *Applied Physics Letters*, 77, 3161.
- Li, Q., Yan, H., Zhang, J. and Liu, Z. (2004). Effect of hydrocarbons precursors on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition. *Carbon*, 42 (4), 829–835.
- Li, W., Zhang, H., Wang, C., Zhang, Y., Xu, L., Zhu, K. and Xie, S. (1997). Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. *Applied Physics Letters*, 70, 2684-2686.
- Li, Y., Wang, H., Cao, X., Yuan, M. and Yang, M. (2008). A composite of polyelectrolyte-grafted multi-wall carbon nanotubes and in situ polymerized polyaniline for the detection of low concentration triethylamine vapor. *Nanotechnology*, 19, 1-5.
- Li, Y., Zheng, B. and Liu, J. (2002). CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst. *Applied Physics A*, 74 (3), 345-348.
- Liu, M., Jia, Z., Liu, F., Jia, D. and Guo, B. (2010). Tailoring the wettability of polypropylene surfaces with halloysite nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 350 (1),186-193.
- Liu, T. X., Phang, I. Y., Shen, L., Chow, S.Y. and Zhang, W. D. (2004). Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites. *Macromolecules*, 37 (19), 7214–7222.
- Lopez Manchado, M. A., Valentini, L., Biagiotti, J. and Kenny, J. M., (2005). Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing. *Carbon*, 43, 1499-1505.
- Lozano, K. (2000). *Vapor-grown carbon-fiber composites: processing and electrostatic dissipative applications*. JOM, 52, 34.
- Luther, W. (2004). *International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology*.
- McCarthy, B., Coleman, J. N., Czerw, R., Dalton, A. B., Panhuis, M. and Maiti, A., (2002). A microscopic and spectroscopic study of interactions between carbon nanotubes and a conjugated polymer. *The Journal Physical Chemistry B*, 106(9), 2206–2210.
- Mi, W., Lin, Y. S. and Li, Y., (2007). Vertically aligned carbon nanotube membranes on macroporous alumina supports. *Journal of Membrane Science*, 304(1–2),1-7.

- Mintmire, J. W., Dunlap, B. I. and White, C. T. (1992). Are fullerene tubules metallic? *Physical Review Letters*, 68, 631.
- Moreira, L.M., Silveira, L. Jr. and Santos, F. V., (2008). Raman spectroscopy: a powerful technique for biochemical analysis and diagnosis. *Spectroscopy*, 22, 1–19.
- Naschie, M. S. E., (2006). Nanotechnology for the developing World. *Chaos Solitons & Fractals*, 30(4), 769-773.
- Ngabonziza, Y., Li, J. and Barry, C. F., (2011). Electrical conductivity and mechanical properties of multiwalled carbon nanotube-reinforced polypropylene nanocomposites. *Acta Mechanica*, 220, 289-298.
- Niyogi, S. and Haldon, R. C. (2004). Nanotechnology: Why is this special length scale? In *Nanoscience and Nanotechnology: Opportunities and challenges in California: California Council on Science and Technology*, 7-57.
- Noy, A., Park, H. G., Fornasiero, F., Holt, J. K., Grigoropoulos, C. P. and Bakajin, O., (2007). Nanofluidics in carbon nanotubes. *Nano Today*, 2 (6), 22-29.
- Oğuz, İ. (2005). *İletken polimer/kırmızı çamur nanokompozitlerinin kimyasal yöntemle hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 1-15.
- Okay, O. (2003). *Polimerik malzemelerin bugünü ve yarını*, Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul,9.
- Öksüz, M. (2002). EPDM/EVA/polipropilen/yüksek yoğunluklu polietilen karışımlarının mekanik özelliklerinin incelenmesi. *Pagev Plastik Dergisi*,122.
- Öncel, Ç. ve Yürüm, Y. (2006). Carbon nanotube synthesis via the catalytic CVD method: a review on the effect of reaction parameters. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 14 (1),17-37.
- Özdoğan, E., Demir, A. ve Seventekin, N., (2006a). Lotus etkili yüzeyler. *Tekstil ve Konfeksiyon Dergisi*, 16 (1), 287-290.
- Özdoğan, E., Demir, A. ve Seventekin, N., (2006b). Nanoteknoloji ve tekstil uygulamalar. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 16 (3), 159-163.
- Özdoğan, E., Demir, A. ve Seventekin, N., (2006c). Nanoteknoloji ve tekstil uygulamalar (Bölüm 2). *Tekstil ve Konfeksiyon*, 16 (4), 225-229.
- Pan, Z., Xie, S. Chang, S. B. and Wang, C. (1998). Very long carbon nanotubes. *Nature*, 394, 631-632.
- Pandey, S. S., Misra, S. C. K., Beladakere, N. N., Ram, M. K., Sharma, T. P., Malhotra, B. D. and Chandra, S. (1993). Optical and electrical characteristics of electrodeposited polypyrrole films. *Journal of Applied Polymer Science*, 50 (3), 411-417.
- Papageorgiou, G. Z., Achilias, D. S., Bikiaris, D. N. and Karayannidis, G. P. (2005). Crystallization kinetics under isothermal and non-isothermal conditions and

- nucleation activity of nanoparticles in polypropylene/surface-treated SiO₂ nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 427, 117-128.
- Paradise, M. and Goswami, T. (2007). Carbon nanotubes-production and industrial applications. *Science Direct, Material and Design*, 28, 1477–1489.
- Park, C. I., Park, O. O., Lim, J. G. and Kim, H. J. (2001). The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties. *Polymer*, 42 (17), 7465-7475.
- Paunović, P., Dimitrov, A. T., Popovski, O., Slavcheva, E., Grozdanov, A., Lefterova, E., Petruševski, G. and Jordanov, S. H., (2009). Effect of activation/purification of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on the activity of non-platinum based hypo-hyper d-electrocatalysts for hydrogen evolution. *Materials Research Bulletin*, 44 (9), 1816-1821.
- Pereira, R. S. (2001). Atomic force microscopy as a novel pharmacological tool. *Biochem Pharmacol*, 62, 975-983.
- Qian, D., Wagner, J. G., Liu, W. K., Yu, M. F. and Ruoff, R. S. (2002). Mechanics of carbon nanotubes. *Applied Mechanics Reviews*, 55, 495.
- Rao, A. M., Andrews, R. and Derbyshire, F. (1999). Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization. *Chemical physics letters*, 303 (5), 467-474.
- Rao, A. M., Eklund, P. C., Bandow, S., Thess, A. and Smalley, R. E., (1997). Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering. *Nature*, 388, 257-259.
- Rosca, I. D., Watari, F., Akasaka, M. and Uo. T., (2005). Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon*, 43 (15), 3124-3131.
- Runyan, W.R. (1998). *Semiconductor measurements and instrumentation*. Osborne: McGraw Hill Professional, 454.
- Saçak, M. (2005). *Polimer kimyası*, Ankara: Gazi Kitapevi, 1-112.
- Saçaklı, Y. (2009). *Polimerin yapısı*, Bitirme Tezi, Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, İstanbul.
- Safadi, B., Andrews, R. and Grulke, E. A. (2002). Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2660.
- Şahin, Y. (2000). *Kompozit malzemelere giriş*. Ankara: Gazi Kitabevi, 8-14, 38-60,79-87, 118-127.
- Sahoo, N. G., Rana, S., Cho, J. W., Li, L. and Chan, S. H. (2010). Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science*, 35, 837-867.

- Salvetat, J. P., Bonard, J. M., Thomson, N. H., Kulik, A. J., Forro, L., Benoit, W. and Zuppiroli, L. (1999). *Mechanical properties of carbon nanotubes*. Applied Physics A Material Science&Processing, New York: Springer-Verlag, 232-233.
- Sandler, S.R. (1998). *Polymer synthesis and characterization: a laboratory manual*. San Diego: Academic Press.
- Savaşçı Ö. T., Uyanık, N. ve Akovalı, G. (2002). *Plastikler ve plastik teknolojisi*. PAGEV Yayınları, 7-46, 65-116, 196-248, 257-263, 298-318.
- Schwartz, K. K. and Bryant, E.W.S., (1995). Electrostatic dissipating composites containing graphite microfibers, *SPE ANTEC'95*. 1358.
- Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K., (2010). Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 111-118.
- Sennett, M., Welsh, E., Wright, J. B., Li, W. Z., Wen, J. G. and Ren, Z. F. (2003). Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polycarbonate. *Applied Physics A*, 76, 111.
- Şenol, F., Tayyar, A. E., Doğan, G. ve Yaman, N. (2005). Nanolifler ve uygulama alanları. *Tekstil Maraton*, 15(78), 20-25.
- Seo, M. K. and Park, S. J. (2004). Electrical resistivity and rheological behaviours of carbon nanotubes filled polypropylene composites. *Chemical Physics Letters*, 395, 44-48.
- Serp, P., Corrias, M. and Kalck, P., (2003). Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A*, 253 (28), 337-358.
- Sharifzadeh, M. (2006). *Nanotechnology sector report*. Cronus Capital Markets, 1st Quarter.
- Sivrihisar, T.Ç. (2008). *Mikroperfore polipropilen filmlerin oksijen geçirgenliğinin belirlenmesi ve tahmin edilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, 1-25.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. (1998). *Principles of instrumental analysis 5th edition*. London: Saunders College Publishing, 546-553, 798-808.
- Smith, E. and Dent, G. (2005). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. Chichester: John Willey & Sons, 1-20, 143-149.
- Soitong, T. and Pumchusak, J. (2010). Morphology and tensile properties of polypropylene-multiwalled carbon nanotubes composite fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (2), 962-967.
- Stobinski L., Lesiak B., Kövèr L., Tóth J., Biniak S., Trykowski G. and Judek J, (2010). Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 501, 77-84.
- Su, S. H., Chiang, W. T., Lin, C. C. and Yokoyama, M. (2010). Multi-wall carbon nanotubes: purification, morphology and field emission performance. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40 (7), 2322-2326.

- Suhr, J., Zhang, W., Ajayan, P. M. and Koratkar, N.A. (2006). Temperature activated interfacial friction damping in carbon nanotube polymer composites. *Nano Letters*, 6, 219.
- Szymanski, H.A. (1964). *IR: Theory and practice of infrared spectroscopy*. New York: Plenum Press. 375.
- Taşdemir, M. (2000). *Polipropilen karışımları*. Plastik Ambalaj Teknolojisi, 45, 40-46.
- Tavman, İ., Çeçen, V., Özdemir, I., Turgut, A., Krupa, I., Omastova, M. and Novak, I. (2008). Preparation and characterization of highly electrically and thermally conductive polymeric nanocomposites. *Archives of Materials Science*, 29 (1-2), 77-83.
- Tavman, İ.H. ve Turgut, A. (2006). Mikro ve nano boyutlu tanecik katkılı polimer kompozitlerin mekanik özellikleri. *Proceedings of 11th International Materials Symposium*, Denizli, 570-575.
- Thostenson, E. T. and Chou, T. W. (2002). Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical Characterization. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35, L77.
- Thostenson, E. T., Li, C. and Chou, T. W., (2005). Nanocomposites in context. *Composites Sciens Technology*, 65, 491-516.
- Thostenson, E. T., Ren, Z. F. and Chou, T. W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their Composites *Composites Sciens Technology*, 61, 1899.
- Toğrul, T. (1995). *İnstrümental analiz*. Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 101-117.
- Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W. and Gibson, J. M. (1996). Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381, 678-680.
- Trykowski, G., Biniak, S., Stobinski, L. and Lesiak, B., (2010). Preliminary investigations into the purification and functionalization of multiwall carbon nanotubes. *Acta Physica Polonica A*, 118, 515.
- Tuinstra, F. and Koenig, J. L. (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53, 1126-1130.
- Ünal, H. ve Mimaroglu, A., (2013). Comparison Of Tribological Performance Of Some Neat Polymer And Polymers Composites. *Surface Engineering*, 29, 455-461.
- Üner, R. (2007). *Nanopartiküller ile hazırlanan polimerik nanokompozitlerin özellikleri ve uygulama alanları*, Lisans Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1-30.
- Üreyen, M. E. (2006). Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. *Gemsan Teknik Bülten*, 2-7.
- Usanmaz, D. (2005). *STM/AFM ile yüzey karakterizasyonu*, Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 34.

- Vajtai, R., Wei, B. Q., Zhang, Z. J., Jung, Y., Ramanath, G. and Ajayan, P. M., (2002). Building carbon nanotubes and their smart architecture. *Smart Materials and Structures*, 11, 691.
- Varadan, V. K. and Xie, J. (2002). Large-scale synthesis of multi-walled carbon nanotubes by microwave CVD. *Smart Materials and Structures*, 11 (4), 610–616.
- Vassiliou, A., Bikiaris, D., Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K. M., Stavrev, S. Y. and Docoslis, A., (2008). Nanocomposites of isotactic polypropylene with carbon nanoparticles exhibiting enhanced stiffness, thermal stability and gas barrier properties. *Composite Science and Technology*, 68 (3–4), 933–943.
- Vigolo, B., Penicaud, A., Coulon, C., Sauder, C., Pailler, R., Journet, C., Bernier, P. and Poulin, P. (2002). Improved structure and properties of single-wall carbon nanotube spun fibers. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 81, 1210.
- Voutou, B. and Stefanaki, E. C. (2008). *Electron microscopy: the basics*. Greece: Physics of advanced materials winter school. Aristotle University of Thessaloniki, 1–11.
- Wagner, R. S. and Ellis, W. C. (1965). The Vapor-Liquid-Solid mechanism of crystal growth and its application to silicon. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 223, 1053–1064.
- Ward, H. C. (1982). *Rough Surfaces*, Thomas, T. R., Ed., Longman, London, 261.
- Watts P.C.P. and Hsu, W.K., (2003). Behaviours of embedded carbon nanotubes during film cracking. *Nanotechnology*, 5, 7–10.
- Wei, C., Srivastava, D. and Cho, K., (2002). structural ordering in nanotube polymer composites. *Nano Letters*, 2, 647.
- Williams and Van der Willenberg (W & W), (2005). *NRM Nanoroadmap Project: Roadmap Report on Nanoparticles*, 7–19.
- Wu, X., Sun, Z., Meininger, G. A. and Muthuchamy, M., (2012). Application of atomic force microscopy measurements on cardiovascular cells. *Methods in Molecular Biology*, 843, 229–243.
- Wunderlich, B. (2005). *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Berlin: Springer, 907.
- Yacaman, J. M., Yoshida, M. M., Rendon, L. and Santiesteban, J. G. (1993). Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied Physics Letters*, 62, 202–204.
- Yapar, H., (2002). *Plastiklerin işlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 89, 97, 107, 112, 115, 116, 118, 119, 121, 123, 125, 127, 131, 132.
- Yaşar, H., (2001). *Plastikler dünyası*, MMO Yayınları, Ankara, 3, 89, 97, 107, 112, 115, 116, 118, 119, 121, 123, 125, 127, 131, 132.
- Yi, W., Lu, L., Zhang, D. L., Pan, Z.W. and Xie, S. S. (1999). Linear specific heat of carbon nanotubes. *Physics Reviews. B*, 59, 9015–9018.

- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., (1997). *Enstrümental analiz yöntemleri*, Ankara: Hacettepe Yayınları.
- Yılmazbayhan, A. (2006). *Maleik anhidritle graflanmış oligomerlerin ve i-pp/silikat nanokompozitlerin tepkimeli ekstrüzyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara,16,32.
- Yılmazoğlu, Ü. (2004). *Kompozit malzemelerin elasto-plastik davranışının incelenmesi*, Bitirme projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, İzmir, 1-8.
- Yin, C. L., Liu, Z. Y., Yang, W., Yang, M. B. and Feng, J. M., (2009). Crystallization and morphology of iPP/MWCNT prepared by compounding iPP melt with MWCNT aqueous suspension. *Colloid and Polymer Science*, 287 (5), 615-620.
- Yu, M. F., Files, B. S., Arepalli, S. and Ruoff, R. S., (2000). Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical Review Letters*, 84 (24), 5552-5555.
- Yu, Z., Chen, D., Totdal, B. and Holmen, A. (2005). Effect of catalyst preparation on the carbon nanotube growth rate. *Catalysis Today*, 100 (3-4), 261-267.
- Yudasaka, M., Zhang, M., Jabs, C. and Iijima, S. (2000). *Applied Physics A*, 71, 449.
- Yurdagül, T. Z. (2007). *Poliinden/poli(oksümetilen) iletken karışımlarının hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 111-118.
- Zhang, H. and Zhang, Z. (2007). Impact behaviour of polypropylene filled with multi-walled carbon nanotubes. *European Polymer Journal*, 43 (8), 3197-3207.
- Zhang, H., Wu, B., Hu, W. and Liu, Y. (2011). Separation and/or selective enrichment of single-walled carbon nanotubes based on their electronic properties. *Chemical Society Reviews*, 40, 1324-1336.
- Zhang, Y., Broekhuis, A. A., Stuart, M. C. A., Landaluce, T. F., Fausti, D., Rudolf, P. and Picchioni, F. (2008). Cross-linking of multiwalled carbon nanotubes with polymeric amines. *Macromolecules*, 41 (16), 6141-6146.
- Zhou, Z., Wang, S., Lu, L., Zhang, Y. and Zhang, Y., (2007). Isothermal crystallization kinetics of polypropylene with silane functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45 (13), 1616-1624.

EKLER

EK-1. Nanokompozit yapıların örnek kodları

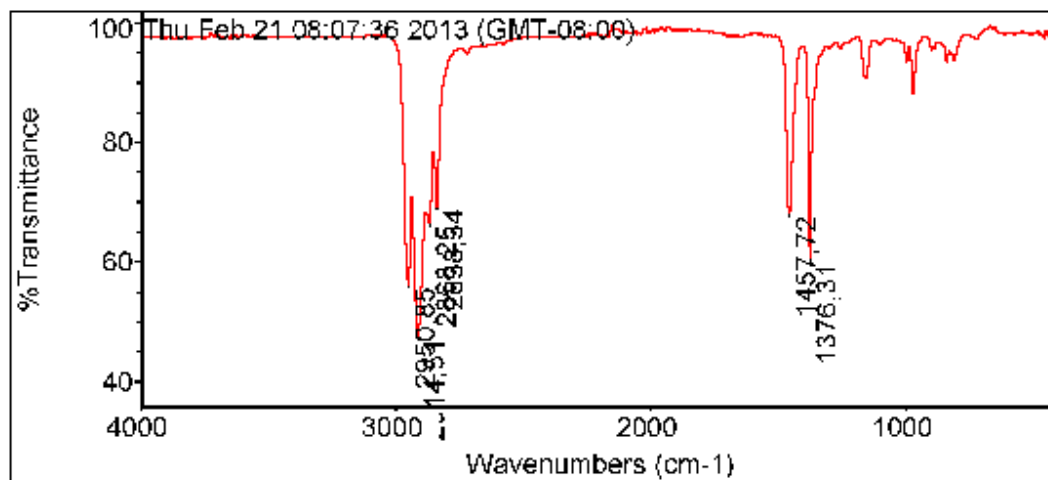
NUMUNE KODU	FORMÜLASYON				AÇIKLAMA
	PP (wt. %)			ÇDKNT (wt. %)	
	PP	IPP	PP-g-MAH		
PP	100	–	–	–	Polipropilen
IPP	–	100	–	–	İzotaktik Polipropilen
PP-g-MAH	–	–	100	–	Polipropilen maleik anhidrit aşlanmı
PP1ÇDKNT	99	–	–	1	Polipropilen ve 1 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
PP1EÇDKNT	99	–	–	1	Polipropilen ve endüstriyel 1 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
PP1ÇDKNT-OH	99	–	–	1	Polipropilen ve 1 wt.% ÇDKNT –OH modifiye grup içeren nano kompozit
PP1EÇDKNT-OH	99	–	–	1	Polipropilen ve endüstriyel 1 wt.% ÇDKNT –OH modifiye grup içeren nano kompozit
PP1ÇDKNT-COOH	99	–	–	1	Polipropilen ve 1 wt.% ÇDKNT –COOH modifiye grup içeren nano kompozit
PP1EÇDKNT-COOH	99	–	–	1	Polipropilen ve endüstriyel 1 wt.% ÇDKNT –COOH modifiye grup içeren nano kompozit
PP3ÇDKNT	97	–	–	3	Polipropilen ve 3 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
PP3EÇDKNT	97	–	–	3	Polipropilen ve endüstriyel 3 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
PP3ÇDKNT-OH	97	–	–	3	Polipropilen ve 3 wt.% ÇDKNT –OH modifiye grup içeren nano kompozit
PP3EÇDKNT-OH	97	–	–	3	Polipropilen ve endüstriyel 3 wt.% ÇDKNT –OH modifiye grup içeren nano kompozit
PP3ÇDKNT-COOH	97	–	–	3	Polipropilen ve 3 wt.% ÇDKNT –COOH modifiye grup içeren nano kompozit
PP3EÇDKNT-COOH	97	–	–	3	Polipropilen ve endüstriyel 3 wt.% ÇDKNT –COOH modifiye grup içeren nano kompozit
PP5ÇDKNT	95	–	–	5	Polipropilen ve 5 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
PP5EÇDKNT	95	–	–	5	Polipropilen ve endüstriyel 5 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
PP5ÇDKNT-OH	95	–	–	5	Polipropilen ve 5 wt.% ÇDKNT –OH modifiye grup içeren nano kompozit
PP5EÇDKNT-OH	95	–	–	5	Polipropilen ve endüstriyel 5 wt.% ÇDKNT –OH modifiye grup içeren nano kompozit
PP5ÇDKNT-COOH	95	–	–	5	Polipropilen ve 5 wt.% ÇDKNT –COOH modifiye grup içeren nano kompozit
PP5EÇDKNT-COOH	95	–	–	5	Polipropilen ve endüstriyel 5 wt.% ÇDKNT –COOH modifiye grup içeren nano kompozit
PP7ÇDKNT	93	–	–	7	Polipropilen ve 7 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
PP7EÇDKNT	93	–	–	7	Polipropilen ve endüstriyel 7 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
PP7ÇDKNT-OH	93	–	–	7	Polipropilen ve 7 wt.% ÇDKNT –OH modifiye grup içeren nano kompozit
PP7EÇDKNT-OH	93	–	–	7	Polipropilen ve endüstriyel 7 wt.% ÇDKNT –OH modifiye grup içeren nano kompozit
PP7ÇDKNT-COOH	93	–	–	7	Polipropilen ve 7 wt.% ÇDKNT –COOH modifiye grup içeren nano kompozit

EK-1. (devamı). Nanokompozit yapıların örnek kodları

PP7EÇDKNT-COOH	93	-	-	7	Polipropilen ve endüstriyel 7 wt.% ÇDKNT -COOH modifiye grup içeren nano kompozit
PP10ÇDKNT	90	-	-	10	Polipropilen ve 10 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
PP10EÇDKNT	90	-	-	10	Polipropilen ve endüstriyel 10 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
PP10ÇDKNT-OH	90	-	-	10	Polipropilen ve 10 wt.% ÇDKNT -OH modifiye grup içeren nano kompozit
PP10EÇDKNT-OH	90	-	-	10	Polipropilen ve endüstriyel 10 wt.% ÇDKNT -OH modifiye grup içeren nano kompozit
PP10ÇDKNT-COOH	90	-	-	10	Polipropilen ve 10 wt.% ÇDKNT -COOH modifiye grup içeren nano kompozit
PP10EÇDKNT-COOH	90	-	-	10	Polipropilen ve endüstriyel 10 wt.% ÇDKNT -COOH modifiye grup içeren nano kompozit
90PP10IPP1ÇDKNT	90	9	-	1	%90 Polipropilen ve %9 i-PP ile 1 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
80PP20IPP1ÇDKNT	80	19	-	1	%80 Polipropilen ve %19 i-PP ile 1 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
80PP20IPP3ÇDKNT	80	17	-	3	%80 Polipropilen ve %17 i-PP ile 3 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
80PP20IPP5ÇDKNT	80	15	-	5	%80 Polipropilen ve %15 i-PP ile 5 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
80PP20IPP7ÇDKNT	80	13	-	7	%80 Polipropilen ve %13 i-PP ile 7 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
80PP20IPP10ÇDKNT	80	10	-	10	%80 Polipropilen ve %10 i-PP ile 10 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
80PP20IPP1EÇDKNT	80	19	-	1	%80 Polipropilen ve %19 i-PP ile endüstriyel 1 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
80PP20IPP3EÇDKNT	80	17	-	3	%80 Polipropilen ve %17 i-PP ile endüstriyel 3 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
80PP20IPP5EÇDKNT	80	15	-	5	%80 Polipropilen ve %15 i-PP ile endüstriyel 5 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
80PP20IPP7EÇDKNT	80	13	-	7	%80 Polipropilen ve %13 i-PP ile endüstriyel 7 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
80PP20IPP10EÇDKNT	80	10	-	10	%80 Polipropilen ve %10 i-PP ile endüstriyel 10 wt.% ÇDKNT içeren nano kompozit
80PP20IPP1ÇDKNT-OH	80	19	-	1	%80 Polipropilen ve %19 i-PP ile 1 wt.% ÇDKNT -OH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP1ÇDKNT-COOH	80	19	-	1	%80 Polipropilen ve %19 i-PP ile 1 wt.% ÇDKNT -COOH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP1EÇDKNT-OH	80	19	-	1	%80 Polipropilen ve %19 i-PP ile endüstriyel 1 wt.% ÇDKNT -OH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP1EÇDKNT-COOH	80	19	-	1	%80 Polipropilen ve %19 i-PP ile endüstriyel 1 wt.% ÇDKNT -COOH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP3ÇDKNT-OH	80	17	-	3	%80 Polipropilen ve %17 i-PP ile 3 wt.% ÇDKNT -OH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP3ÇDKNT-COOH	80	17	-	3	%80 Polipropilen ve %17 i-PP ile 3 wt.% ÇDKNT -COOH modifiye grup içeren nano kompozit

80PP20IPP3EÇDKNT-OH	80	17	-	3	%80 Polipropilen ve %17 i-PP ile endüstriyel 3 wt.% ÇDKNT -OH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP3EÇDKNT-COOH	80	17	-	3	%80 Polipropilen ve %17 i-PP ile endüstriyel 3 wt.% ÇDKNT -COOH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP5ÇDKNT-OH	80	15	-	5	%80 Polipropilen ve %15 i-PP ile 5 wt.% ÇDKNT -OH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP5ÇDKNT-COOH	80	15	-	5	%80 Polipropilen ve %15 i-PP ile 5 wt.% ÇDKNT -COOH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP5EÇDKNT-OH	80	15	-	5	%80 Polipropilen ve %15 i-PP ile endüstriyel 5 wt.% ÇDKNT -OH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP5EÇDKNT-COOH	80	15	-	5	%80 Polipropilen ve %15 i-PP ile endüstriyel 5 wt.% ÇDKNT -COOH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP7ÇDKNT-OH	80	13	-	7	%80 Polipropilen ve %13 i-PP ile 7 wt.% ÇDKNT -OH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP7ÇDKNT-COOH	80	13	-	7	%80 Polipropilen ve %13 i-PP ile 7 wt.% ÇDKNT -COOH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP7EÇDKNT-OH	80	13	-	7	%80 Polipropilen ve %13 i-PP ile endüstriyel 7 wt.% ÇDKNT -OH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP7EÇDKNT-COOH	80	13	-	7	%80 Polipropilen ve %13 i-PP ile endüstriyel 7 wt.% ÇDKNT -COOH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP10ÇDKNT-OH	80	10	-	10	%80 Polipropilen ve %10 i-PP ile 10 wt.% ÇDKNT -OH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP10ÇDKNT-COOH	80	10	-	10	%80 Polipropilen ve %10 i-PP ile 10 wt.% ÇDKNT -COOH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP10EÇDKNT-OH	80	10	-	10	%80 Polipropilen ve %10 i-PP ile endüstriyel 10 wt.% ÇDKNT -OH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP20IPP10EÇDKNT-COOH	80	10	-	10	%80 Polipropilen ve %10 i-PP ile endüstriyel 10 wt.% ÇDKNT -COOH modifiye grup içeren nano kompozit
80PP15IPP5PPMAG	80	15	5	-	%80 Polipropilen ve %15 i-PP ile %5 PP-g-MAH içeren matris yapı
80PP5IPP15PPMAG	80	5	15	-	%80 Polipropilen ve %5 i-PP ile %15 PP-g-MAH içeren matris yapı

EK-2. PP FT-IR spektrumu



Mon Jul 20 01:33:13 2015 (GMT+03:00)

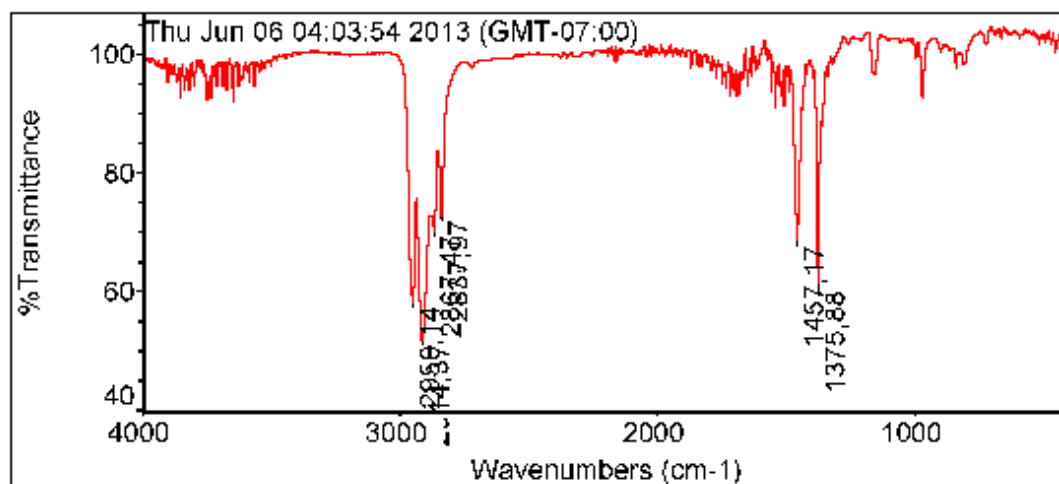
FIND PEAKS:

Spectrum: Thu Feb 21 08:07:36 2013 (GMT-08:00)
 Region: 4000,00 400,00
 Absolute threshold: 73,415
 Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	1376,31	Intensity:	59,862
Position:	1457,72	Intensity:	67,683
Position:	2838,34	Intensity:	68,839
Position:	2868,25	Intensity:	66,035
Position:	2914,51	Intensity:	47,070
Position:	2950,85	Intensity:	55,837

EK-3. 90PP10IPP FT-IR spektrumu



Mon Jul 20 02:10:25 2015 (GMT+03:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: Thu Jun 06 04:03:54 2013 (GMT-07:00)

Region: 4000,00 400,00

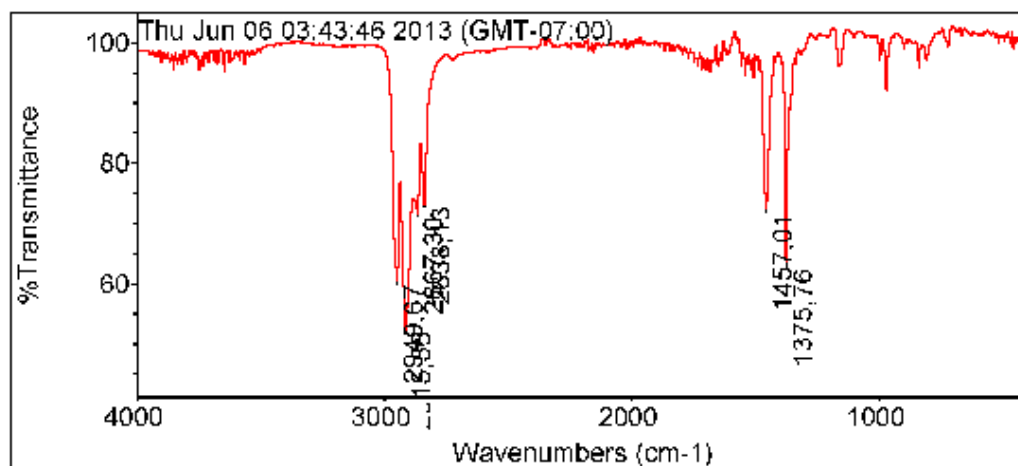
Absolute threshold: 78,047

Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	1375,88	Intensity:	60,156
Position:	1457,17	Intensity:	67,839
Position:	2837,97	Intensity:	72,192
Position:	2867,47	Intensity:	69,562
Position:	2914,37	Intensity:	51,217
Position:	2950,14	Intensity:	57,543

EK-4. 80PP20IPP FT-IR spektrumu



Mon Jul 20 02:06:09 2015 (GMT+03:00)

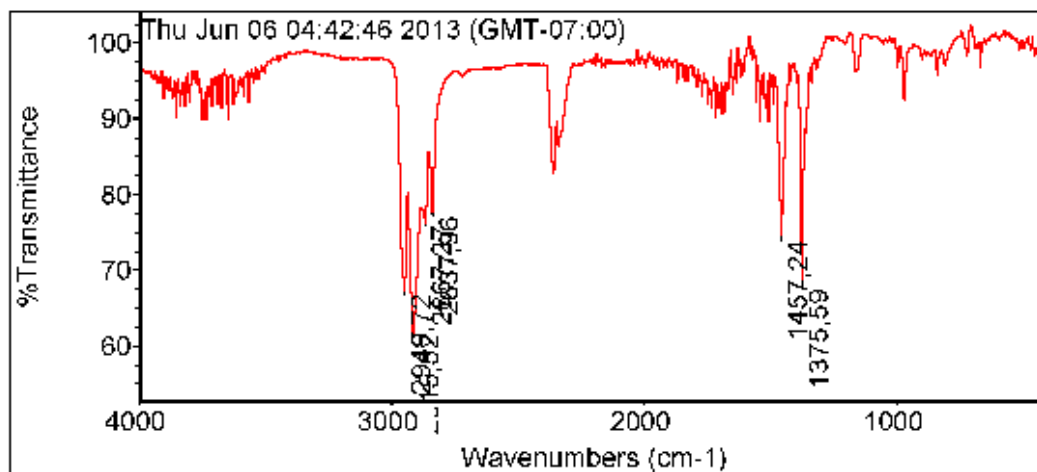
FIND PEAKS:

Spectrum: Thu Jun 06 03:43:46 2013 (GMT-07:00)
 Region: 4000,00 400,00
 Absolute threshold: 77,514
 Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	1375,76	Intensity:	62,542
Position:	1457,01	Intensity:	71,794
Position:	2838,13	Intensity:	72,881
Position:	2867,30	Intensity:	71,185
Position:	2915,56	Intensity:	52,076
Position:	2949,67	Intensity:	59,871

EK-5. 80PP20IPP1ÇDKNTCOOH FT-IR spektrumu



Mon Jul 20 01:47:57 2015 (GMT+03:00)

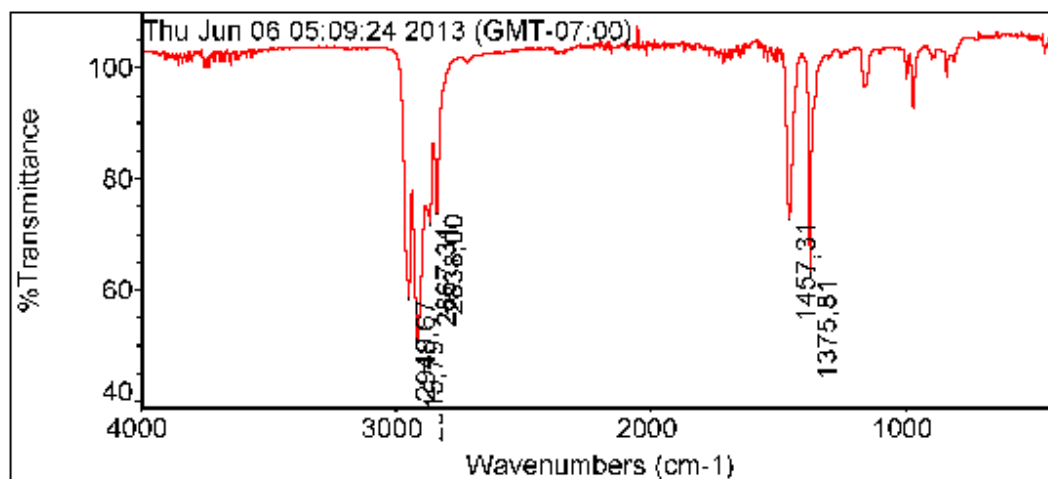
FIND PEAKS:

Spectrum: Thu Jun 06 04:42:46 2013 (GMT-07:00)
 Region: 4000,00 400,00
 Absolute threshold: 82,022
 Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	1375,59	Intensity:	67,569
Position:	1457,24	Intensity:	73,976
Position:	2837,96	Intensity:	77,212
Position:	2867,27	Intensity:	75,900
Position:	2915,52	Intensity:	61,529
Position:	2949,72	Intensity:	66,875

EK-6. 80PP20IPP1ÇDKNTOH FT-IR spektrumu



Mon Jul 20 01:50:06 2015 (GMT+03:00)

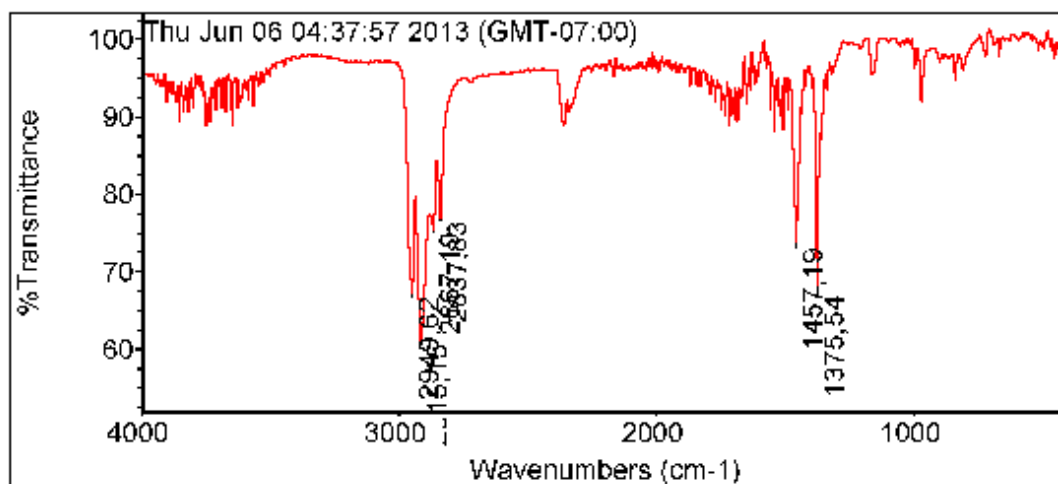
FIND PEAKS:

Spectrum: Thu Jun 06 05:09:24 2013 (GMT-07:00)
 Region: 4000,00 400,00
 Absolute threshold: 79,282
 Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	1375,81	Intensity:	62,135
Position:	1457,31	Intensity:	72,475
Position:	2838,00	Intensity:	73,762
Position:	2867,31	Intensity:	71,608
Position:	2915,79	Intensity:	50,956
Position:	2949,67	Intensity:	58,333

EK-7. 80PP20IPP3ÇDKNTCOOH FT-IR spektrumu



Mon Jul 20 02:02:10 2015 (GMT+03:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: Thu Jun 06 04:37:57 2013 (GMT-07:00)

Region: 4000,00 400,00

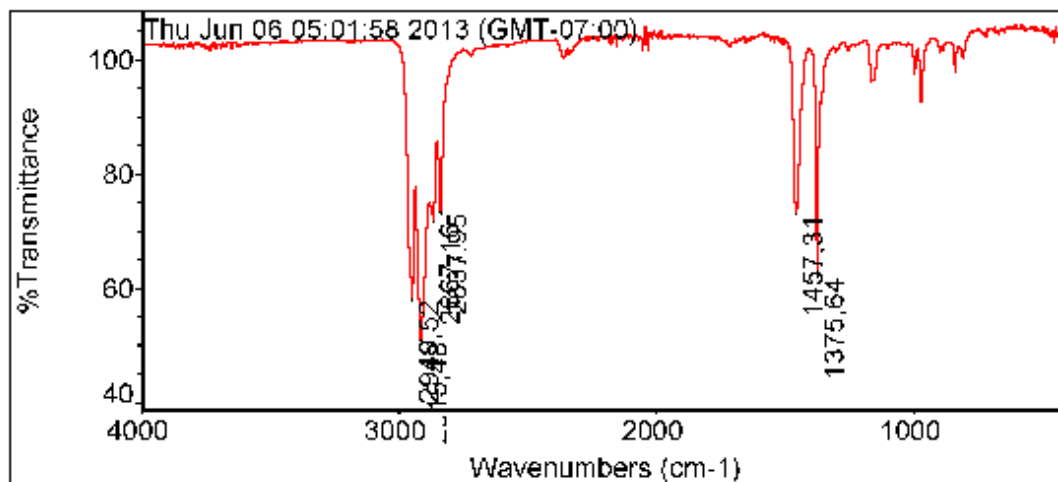
Absolute threshold: 81,263

Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	1375,54	Intensity:	66,962
Position:	1457,19	Intensity:	73,089
Position:	2837,83	Intensity:	76,591
Position:	2867,19	Intensity:	75,116
Position:	2915,15	Intensity:	60,685
Position:	2949,62	Intensity:	66,742

EK-8. 80PP20IPP3ÇDKNTOH FT-IR spektrumu



Mon Jul 20 01:51:53 2015 (GMT+03:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: Thu Jun 06 05:01:58 2013 (GMT-07:00)

Region: 4000,00 400,00

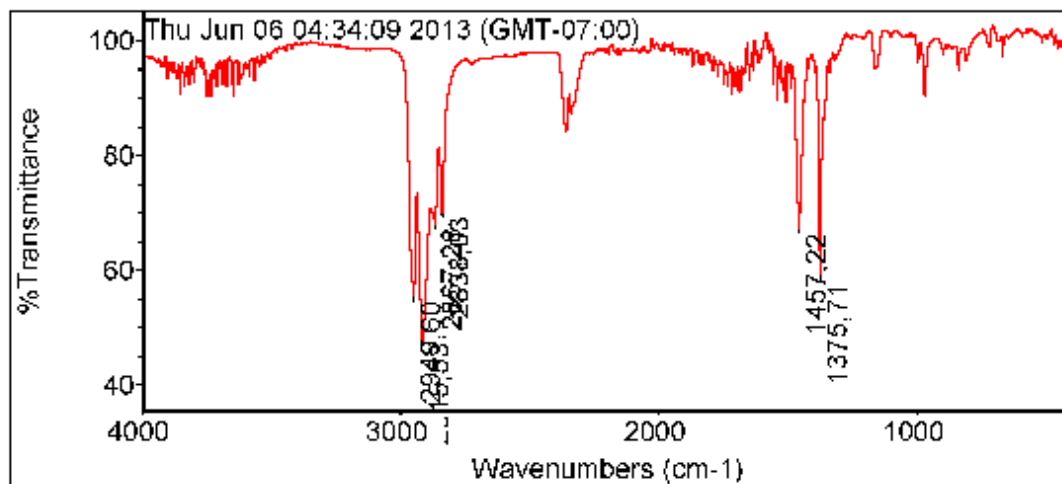
Absolute threshold: 78,501

Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	1375,64	Intensity:	61,934
Position:	1457,31	Intensity:	72,873
Position:	2837,95	Intensity:	73,196
Position:	2867,16	Intensity:	71,544
Position:	2915,48	Intensity:	50,634
Position:	2949,52	Intensity:	57,874

EK-9. 80PP20IPP5ÇDKNTCOOH FT-IR spektrumu



Mon Jul 20 02:02:44 2015 (GMT+03:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: Thu Jun 06 04:34:09 2013 (GMT-07:00)

Region: 4000,00 400,00

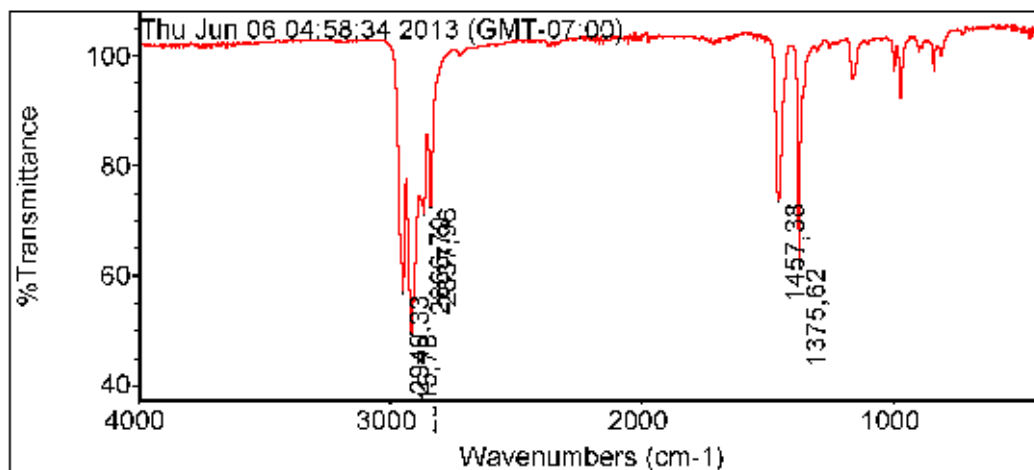
Absolute threshold: 75,189

Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	1375,71	Intensity:	57,835
Position:	1457,22	Intensity:	66,527
Position:	2838,03	Intensity:	69,471
Position:	2867,28	Intensity:	67,406
Position:	2915,53	Intensity:	47,427
Position:	2949,60	Intensity:	54,695

EK-10. 80PP20IPP5ÇDKNTOH FT-IR spektrumu



Mon Jul 20 02:00:55 2015 (GMT+03:00)

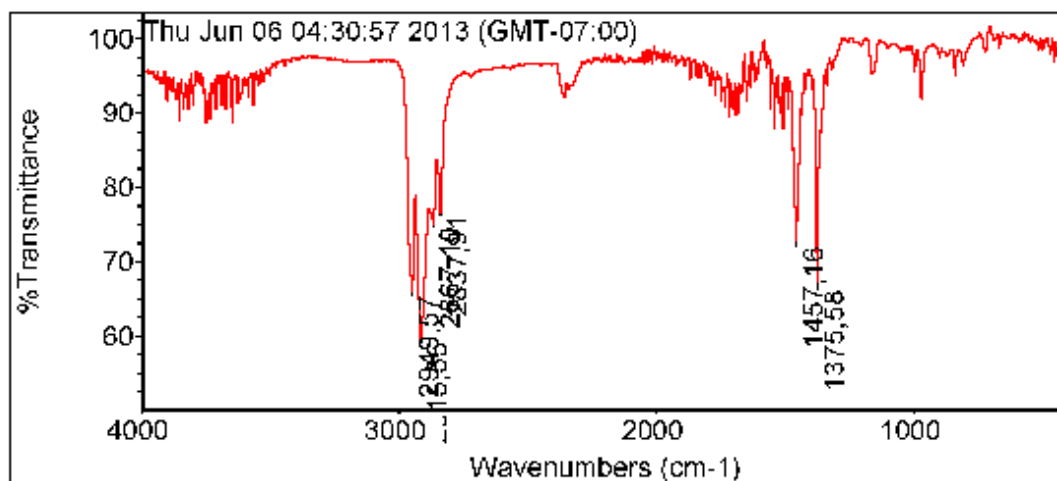
FIND PEAKS:

Spectrum: Thu Jun 06 04:58:34 2013 (GMT-07:00)
 Region: 4000,00 400,00
 Absolute threshold: 77,628
 Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	1375,62	Intensity:	61,456
Position:	1457,38	Intensity:	73,309
Position:	2837,96	Intensity:	72,400
Position:	2866,79	Intensity:	70,919
Position:	2915,78	Intensity:	49,415
Position:	2949,33	Intensity:	56,619

EK-11. 80PP20IPP7ÇDKNTCOOH FT-IR spektrumu



Mon Jul 20 02:03:26 2015 (GMT+03:00)

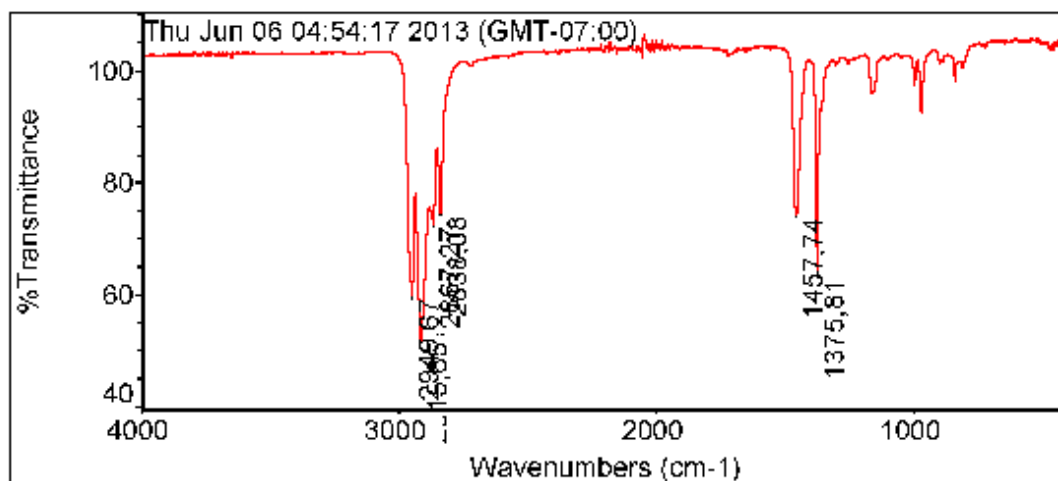
FIND PEAKS:

Spectrum: Thu Jun 06 04:30:57 2013 (GMT-07:00)
 Region: 4000,00 400,00
 Absolute threshold: 80,519
 Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	1375,58	Intensity:	66,235
Position:	1457,16	Intensity:	72,108
Position:	2837,91	Intensity:	76,312
Position:	2867,10	Intensity:	74,722
Position:	2915,55	Intensity:	59,215
Position:	2949,57	Intensity:	65,421

EK-12. 80PP20IPP7ÇDKNTOH FT-IR spektrumu



Mon Jul 20 02:01:26 2015 (GMT+03:00)

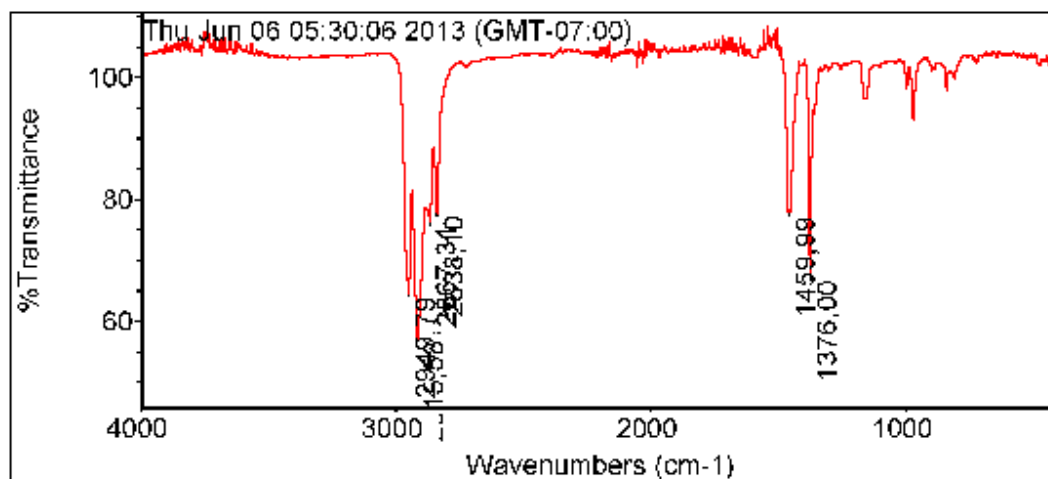
FIND PEAKS:

Spectrum: Thu Jun 06 04:54:17 2013 (GMT-07:00)
 Region: 4000,00 400,00
 Absolute threshold: 79,838
 Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	1375,81	Intensity:	62,950
Position:	1457,74	Intensity:	73,837
Position:	2838,08	Intensity:	74,136
Position:	2867,27	Intensity:	72,090
Position:	2915,65	Intensity:	51,541
Position:	2949,67	Intensity:	59,280

EK-13. 80PP20IPP10ÇDKNTCOOH FT-IR spektrumu



Mon Jul 20 02:03:55 2015 (GMT+03:00)

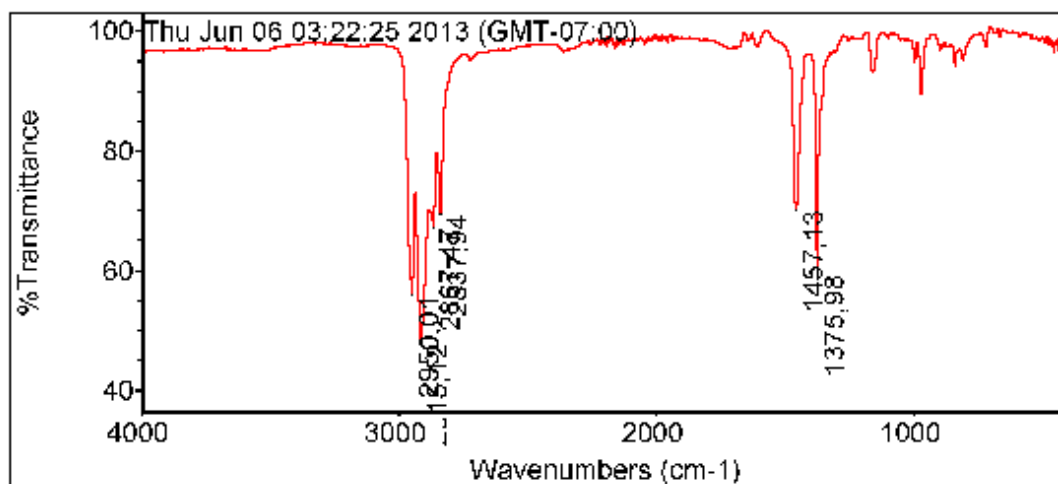
FIND PEAKS:

Spectrum: Thu Jun 06 05:30:06 2013 (GMT-07:00)
 Region: 4000.00 400.00
 Absolute threshold: 82,719
 Sensitivity: 50

Peak list:

Position:	1376,00	Intensity:	66,717
Position:	1459,99	Intensity:	77,207
Position:	2838,10	Intensity:	77,340
Position:	2867,31	Intensity:	75,757
Position:	2915,58	Intensity:	56,875
Position:	2949,79	Intensity:	64,033

EK-14. 80PP20IPP10ÇDKNTOH FT-IR spektrumu



Mon Jul 20 01:53:02 2015 (GMT+03:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: Thu Jun 06 03:22:25 2013 (GMT-07:00)

Region: 4000,00 400,00

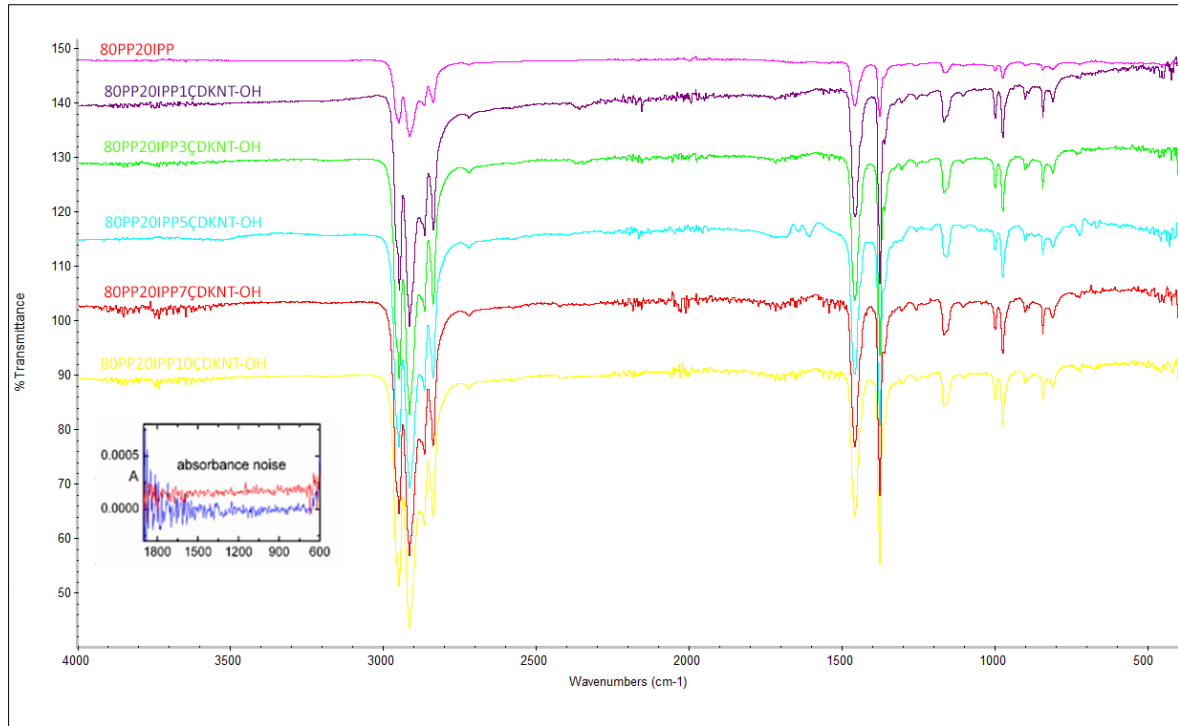
Absolute threshold: 74,370

Sensitivity: 50

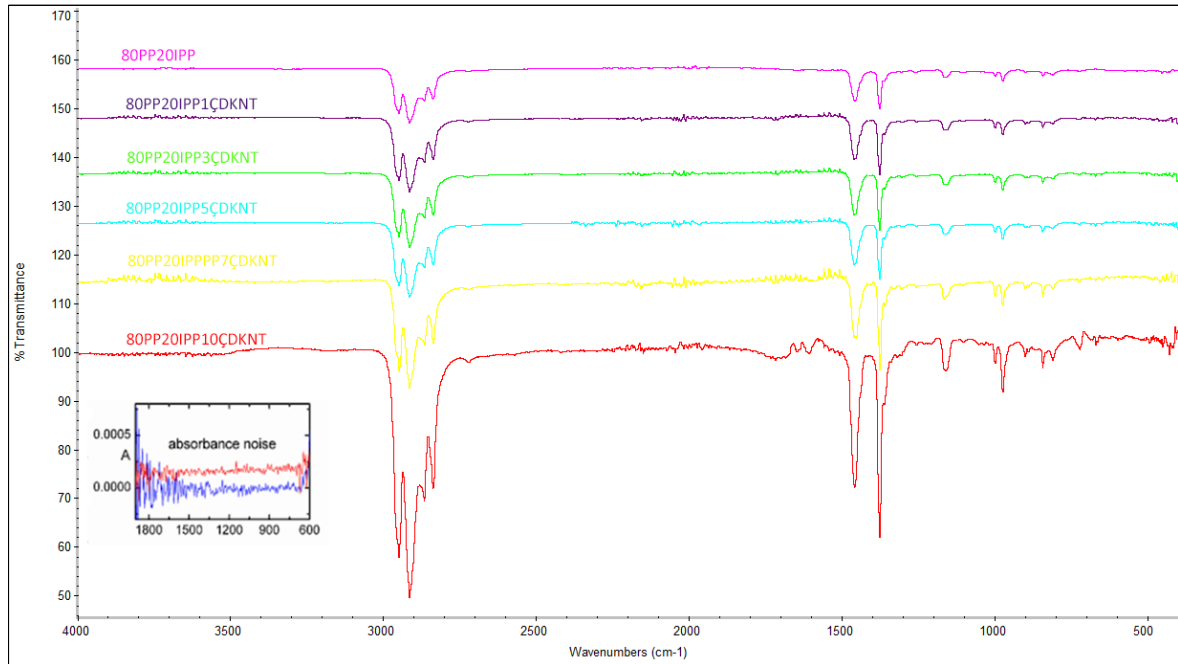
Peak list:

Position:	1375.98	Intensity:	59,338
Position:	1457.13	Intensity:	70,174
Position:	2837.94	Intensity:	69,402
Position:	2867.47	Intensity:	67,059
Position:	2915.12	Intensity:	47,783
Position:	2950.01	Intensity:	55,903

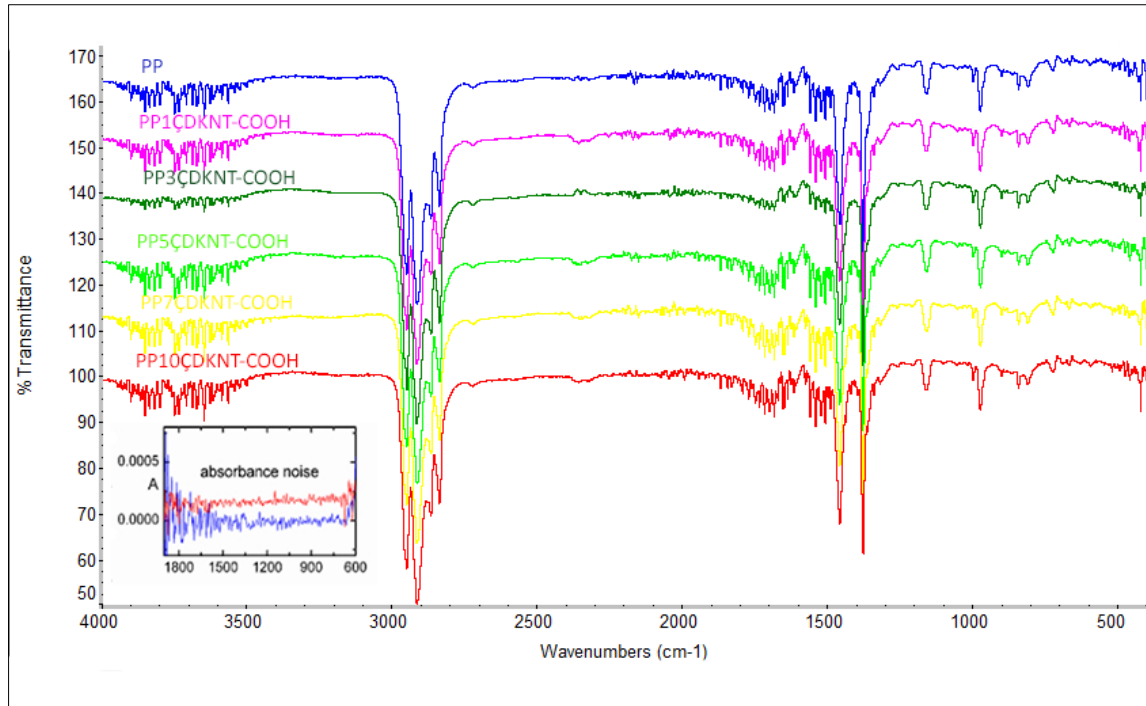
EK-15. 80PP20IPP modifiyeli ÇDKNT içeren nanokompozit örneklerin FT-IR spektrumu



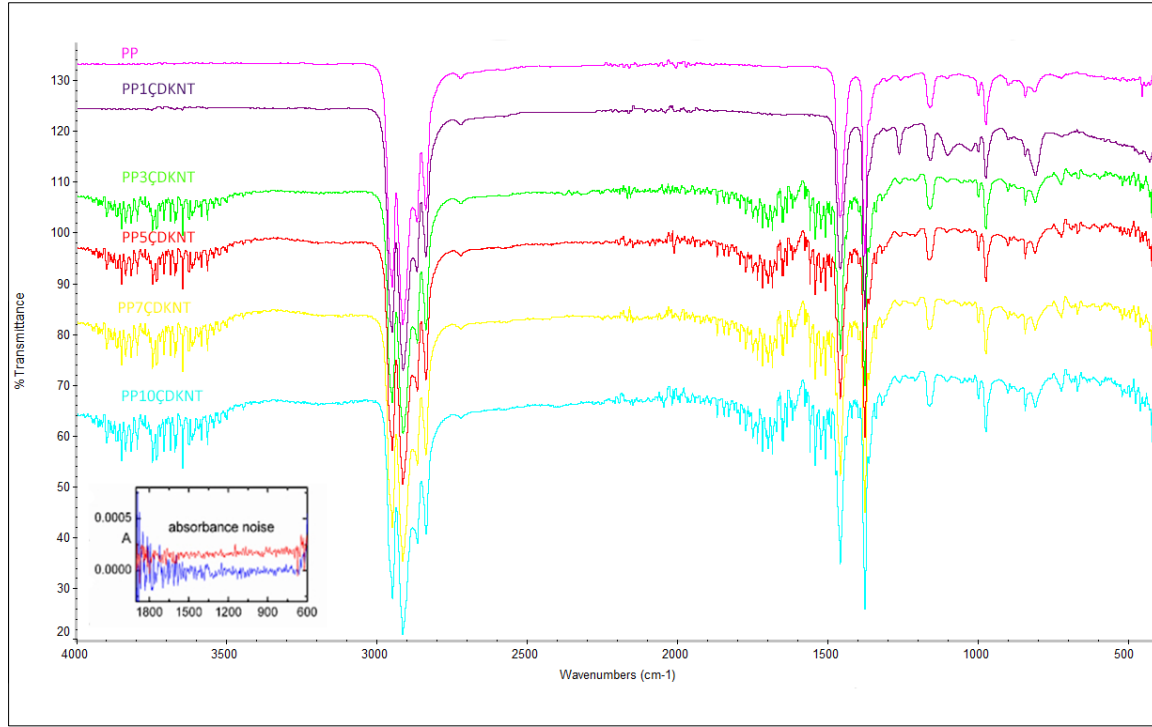
EK-2. (devam) 80PP20IPP modifiyesiz ÇDKNT içeren nanokompozit örneklerin FT-IR spektrumu



EK-16. PP modifiyeli ÇDKNT içeren nanokompozit örneklerin FT-IR spektrumu



EK-17. PP modifiyesiz ÇDKNT içeren nanokompozit örneklerin FT-IR spektrumu

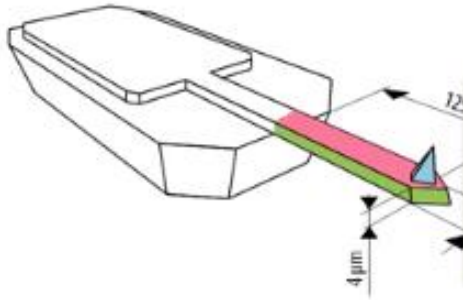


EK-18. Polipropilen Nanokompozit yapının karakteristik FT-IR absorpsiyon bantları ve bu bantların pozisyonlarının yorumu

Absorpsiyon bandı (cm-1)	Titreşim Modu
2950	Antisimetrik CH ₃ (–C–H) gerilmesi
2914	Antisimetrik CH ₂ (–C–H) gerilmesi
2868	Simetrik CH ₃ (–C–H) gerilmesi
2838	Simetrik CH ₂ (–C–H) gerilmesi
1457	Antisimetrik CH ₃ deformasyonu
1376	Simetrik CH ₃ deformasyonu
1357	CH ₂ –CH dalgalanma titreşimi
1328	CH ₂ –CH dalgalanma titreşimi
1302, 1224, 941	Karbon örgü yapı titreşimi
1170,1153	CH ₃ dalgalanma titreşimi; CH ₂ ve CH deformasyonu
975,899	CH ₃ , CH, CH ₂ sallanma titreşimi
841,810	CH ₃ , CH, CH ₂ sallanma titreşimi
765	CH ₂ dalgalanma titreşimi

EK-19. AFM analizinde kullanılan tip özellikleri

Probe Series HQ:NSC15



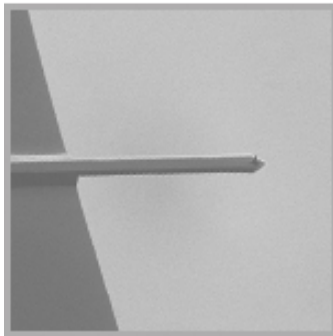
Series	Length μm	Width μm	Thickness μm	F_{res} kHz	K N/m
HQ:NSC14	125	25	2,1	160	5
HQ:NSC15	125	30	4	325	40
HQ:NSC16	225	37,5	7	190	45

Available coatings

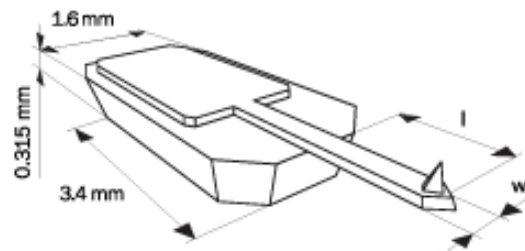
Backside coatings: /No Al, /Al BS, /Cr-Au BS

Tipside coatings: /Hard

Overall coatings: /Cr-Au, /Pt



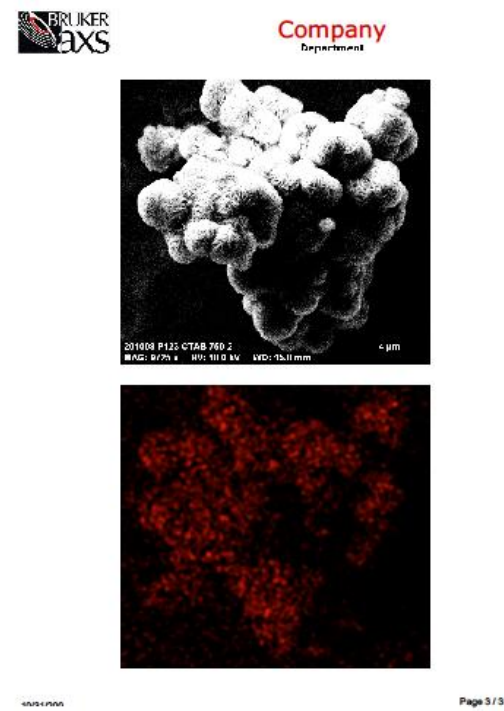
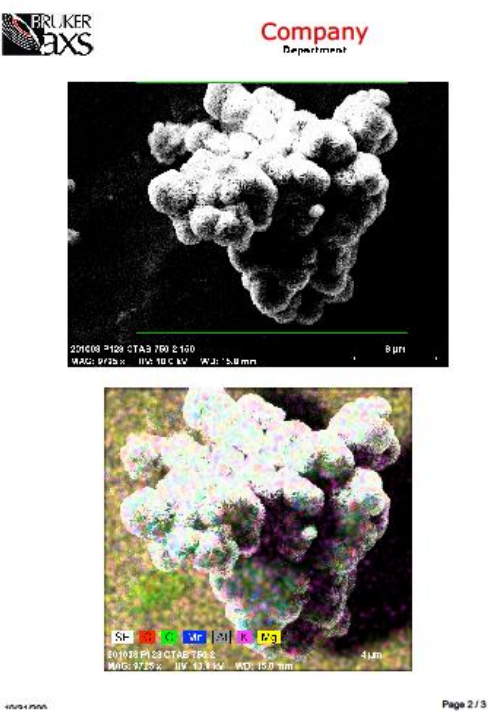
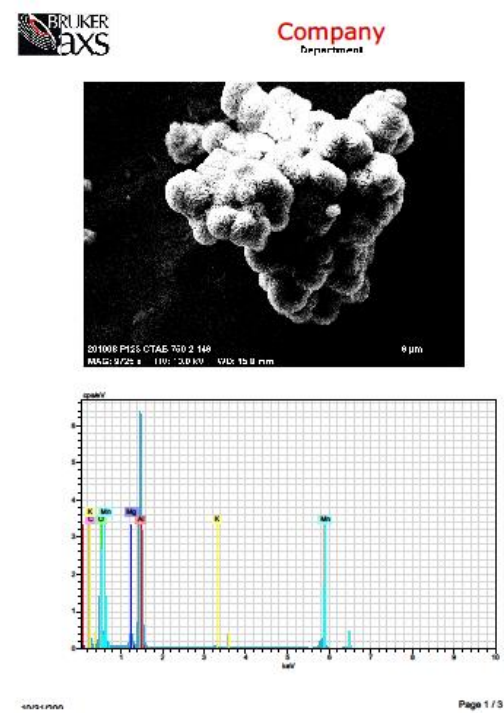
SEM image of the cantilever



Schematic drawing of the cantilever

Cantilever	Resonance Frequency, kHz			Force Constant, N/m			Length $l \pm 5, \mu\text{m}$	Width $w \pm 3, \mu\text{m}$	Thickness $t \pm 0.5, \mu\text{m}$
	min	typ	max	min	typ	max			
15 Series	265	325	410	20	40	80	125	30	4.0

EK-20. Saflaştırma işlemi sonrasında analiz edilen filtre kâğıdı



EK-21. ÇDKNT'lerin aglomerasyon yoğunluğunun ölçülmesi

Polimer kompozit örnekler polipropilen matris içerisinde ÇDKNT destek elemanı eklenerek oluşturulan nanokompozit malzemelerdir. Bu nedenle nanokompozit yapıların toplam kütlesi, polimer ve ÇDKNT kütlelerinin toplamına eşittir.

$$m_{toplam} = m_{\text{ÇDKNT}} + m_{polimer} \quad (8.1)$$

Ayrıca, nanokompozit örneklerin toplam hacmi yine aynı şekilde polimer ve karbon nanotüp hacim değerlerinin toplamına eşittir.

$$V_{toplam} = V_{\text{ÇDKNT}} + V_{polimer} \quad (8.2)$$

Maddelerin yoğunluğu, kütlelerinin hacmine oranı ile hesaplandığı için;

$$\rho_{toplam} = \frac{m_{toplam}}{V_{toplam}} \quad (8.3)$$

Eşitlik 8.3 yukarıdaki eşitlikler kullanılarak tekrar yazıldığında;

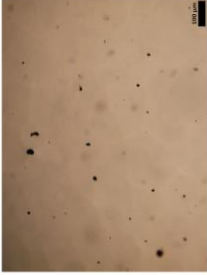
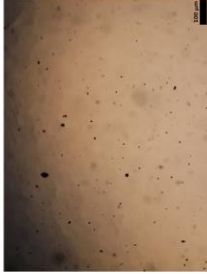
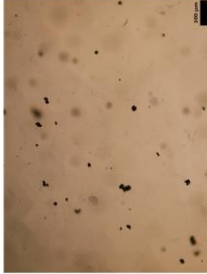
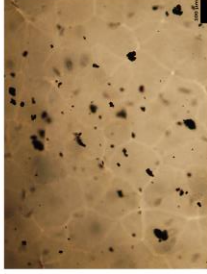
$$\rho_{toplam} = \frac{m_{toplam}}{\frac{m_{\text{ÇDKNT}}}{\rho_{\text{ÇDKNT}}} + \frac{m_{polimer}}{\rho_{polimer}}} \quad (8.4)$$

Eşitlik 8.5 tekrardan düzenlendiğinde;

$$\frac{1}{\rho_{toplam}} = \frac{m_{\text{ÇDKNT}}}{\rho_{\text{ÇDKNT}} m_{toplam}} + \frac{m_{polimer}}{\rho_{polimer} m_{toplam}} \quad (8.5)$$

Yukarıdaki denklem $y = m.x + c$ şeklindedir. Bu nedenle, $\frac{1}{\rho_{toplam}}$ değerine karşı ÇDKNT içeriği grafiği çizildiğinde ÇDKNT'lerin yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

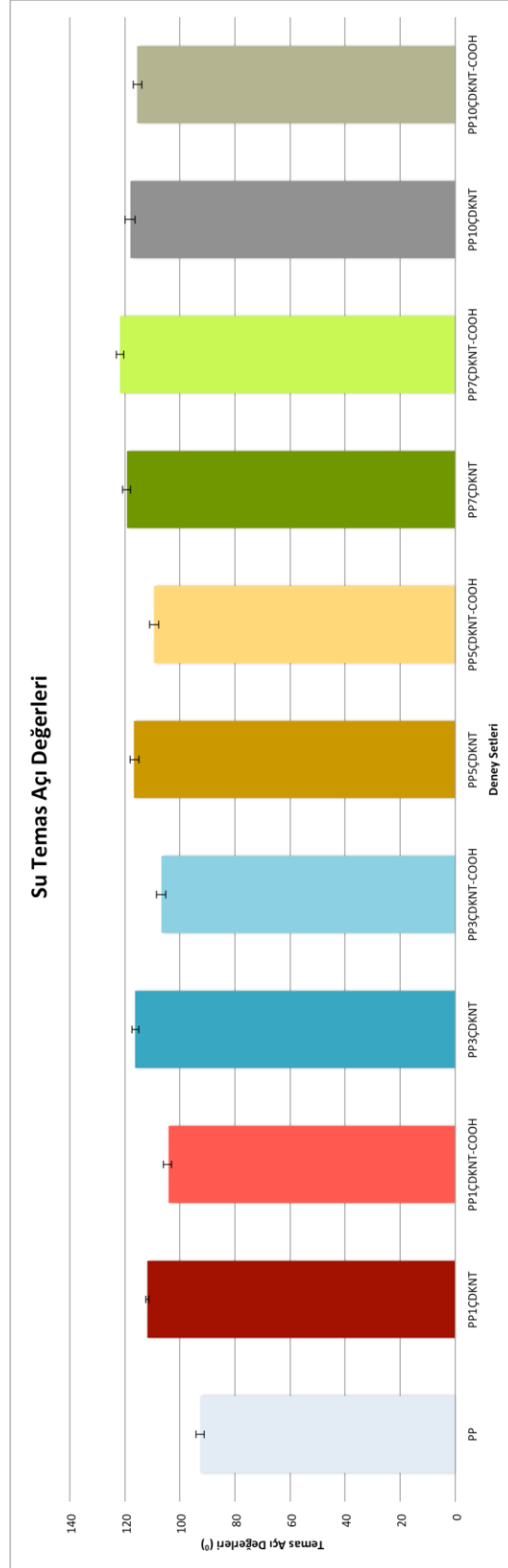
EK-22. ÇDKNT'lerin aglomerasyon yoğunluğunun ölçülmesi için kullanılan mikroskop görselleri

80PP15PPMAG5IPP	Matris	Saf ÇDKNT 5 wt. %	ÇDKNT-COOH 5 wt. %	ÇDKNT-OH 5 wt. %
				
		$A/A0 = 1.2 \% \pm 0.4 \%$	$A/A0 = 0.5 \% \pm 0.2 \%$	$A/A0 = 0.4 \% \pm 0.1 \%$
PP	Matris			
		$A/A0 = 1.4 \% \pm 0.4 \%$	$A/A0 = 0.8 \% \pm 0.2 \%$	$A/A0 = 0.5 \% \pm 0.1 \%$
80PP20IPP	Matris			
		$A/A0 = 5.3 \% \pm 0.3 \%$	$A/A0 = 4.8 \% \pm 0.2 \%$	$A/A0 = 4.2 \% \pm 0.2 \%$

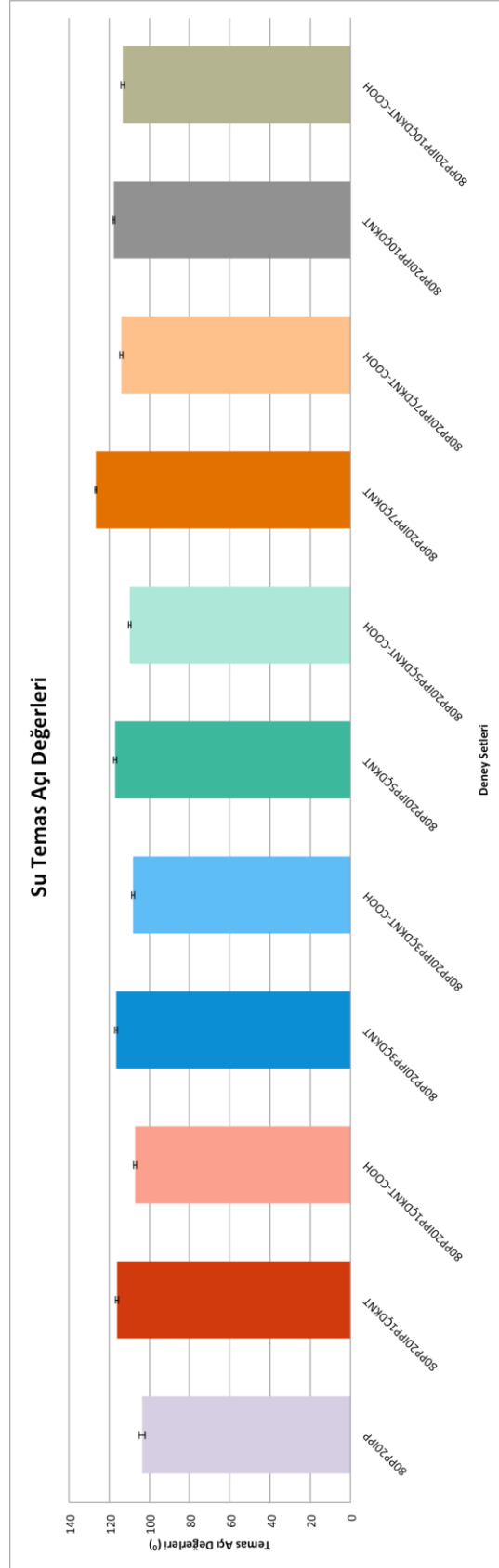
EK-23. Örneklerin temas açısı değerleri

Temas Açısı Sıvısı	L	Ld	Lp			
Formamit	58,00	39,00	19,00			
Diiodometan	50,80	50,80	0,00			
ÖRNEK	Su	Diiodometan	Formamit	Disperse	Polar	Total
80APP15IPP05PPMAG	93,37±1,75	67,54±1,02	80,92±0,62	48,37	5,05	53,42
80APP15PPMAG05IPP	92,29±1,89	66,88±1,79	79,06±0,37	49,08	4,49	53,57
80PP20IPP	103,57±1,51	88,50±1,90	91,60±1,90	26,43	0,83	27,26
90PP10IPP	95,31±0,70	88,96±0,81	92,89±1,47	26,95	0,23	27,18
PP	92,70±1,52	88,93±1,34	81,37±1,23	26,43	0,08	26,51
80PP20IPP1ÇDKNT	116,04±0,73	93,06±0,67	117,93±0,45	22,92	10,67	33,60
80PP20IPP3ÇDKNT	116,47±0,69	91,99±0,35	116,29±0,75	23,90	10,75	34,65
80PP20IPP5ÇDKNT	117,00±0,89	86,81±0,54	113,23±0,80	28,00	12,41	40,42
80PP20IPP7ÇDKNT	126,61±0,36	78,91±0,65	109,47±0,29	35,97	17,10	53,07
80PP20IPP10ÇDKNT	117,65±0,49	77,32±0,76	108,97±0,98	37,81	18,36	56,17
80PP20IPP1ÇDKNT-OH	104,18±0,93	96,23±0,69	109,81±0,93	20,12	4,14	24,26
80PP20IPP3ÇDKNT-OH	105,95±0,28	94,13±0,62	107,51±0,71	21,97	4,24	26,20
80PP20IPP5ÇDKNT-OH	110,97±0,74	86,79±0,78	104,62±0,82	28,54	7,10	35,64
80PP20IPP7ÇDKNT-OH	113,22±0,59	78,02±0,48	103,80±0,68	37,19	13,06	50,25
80PP20IPP10ÇDKNT-OH	115,78±0,82	71,84±0,56	100,12±0,85	43,59	15,50	59,09
80PP20IPP1ÇDKNT-COOH	107,10±0,69	92,21±0,69	116,75±0,75	23,90	11,19	35,09
80PP20IPP3ÇDKNT-COOH	108,12±0,75	92,30±0,25	116,62±0,98	23,41	10,71	34,12
80PP20IPP5ÇDKNT-COOH	109,72±0,58	87,40±0,57	110,13±0,39	27,47	9,72	37,20
80PP20IPP7ÇDKNT-COOH	113,94±0,83	80,92±0,68	106,01±0,59	34,18	12,38	46,56
80PP20IPP10ÇDKNT-COOH	113,21±0,92	76,11±0,93	105,60±0,63	39,06	16,78	55,84
PP1ÇDKNT	111,86±0,51	94,74±1,75	109,16±1,73	21,50	4,78	26,27
PP3ÇDKNT	116,32±1,20	87,98±1,53	106,58±1,38	26,95	7,01	33,95
PP5ÇDKNT	116,73±1,37	87,16±1,39	108,76±1,92	28,00	9,35	37,35
PP7ÇDKNT	119,24±1,58	83,46±1,88	103,85±1,23	31,30	8,75	40,05
PP10ÇDKNT	118,00±1,93	84,10±1,27	105,98±1,65	30,73	9,52	40,26
PP1ÇDKNT-OH	102,46±1,76	99,84±1,96	100,75±1,79	17,50	0,29	17,79
PP3ÇDKNT-OH	103,96±1,29	95,32±1,79	106,68±1,64	21,03	3,41	24,45
PP5ÇDKNT-OH	108,27±1,46	91,53±1,29	102,83±1,58	23,90	3,29	27,19
PP7ÇDKNT-OH	120,58±1,69	77,22±1,85	101,25±1,45	37,81	11,70	49,50
PP10ÇDKNT-OH	113,78±1,72	71,34±1,71	90,69±1,56	44,26	8,67	52,93
PP1ÇDKNT-COOH	104,14±1,93	95,73±1,63	106,25±1,45	21,03	3,17	24,20
PP3ÇDKNT-COOH	106,73±1,88	87,28±1,24	100,80±1,27	28,00	4,52	32,52
PP5ÇDKNT-COOH	109,46±1,47	76,84±1,56	94,78±1,30	37,81	7,23	45,03
PP7ÇDKNT-COOH	121,79±1,38	76,28±1,24	102,80±1,27	38,43	13,63	52,06
PP10ÇDKNT-COOH	115,56±1,50	76,84±1,56	104,78±1,30	37,81	14,59	52,39

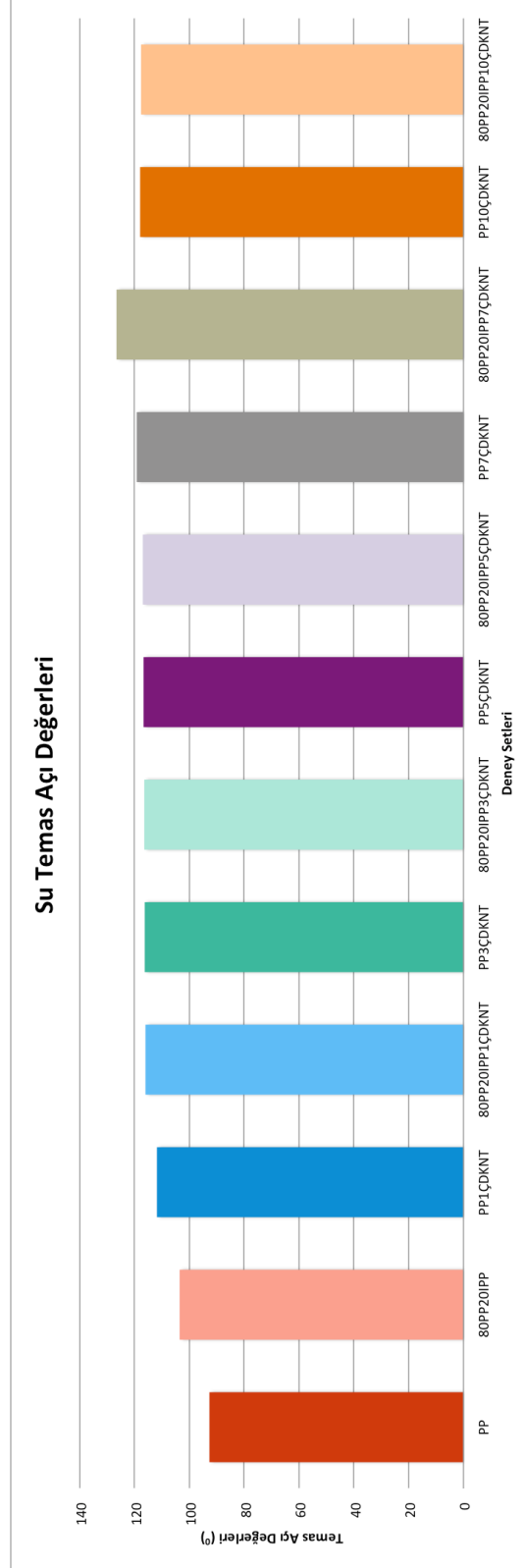
EK-24. Polipropilen (PP) matris yapısına eklenen modifiyeli/modifiyesiz ÇDKNT temas açısı karşılaştırması



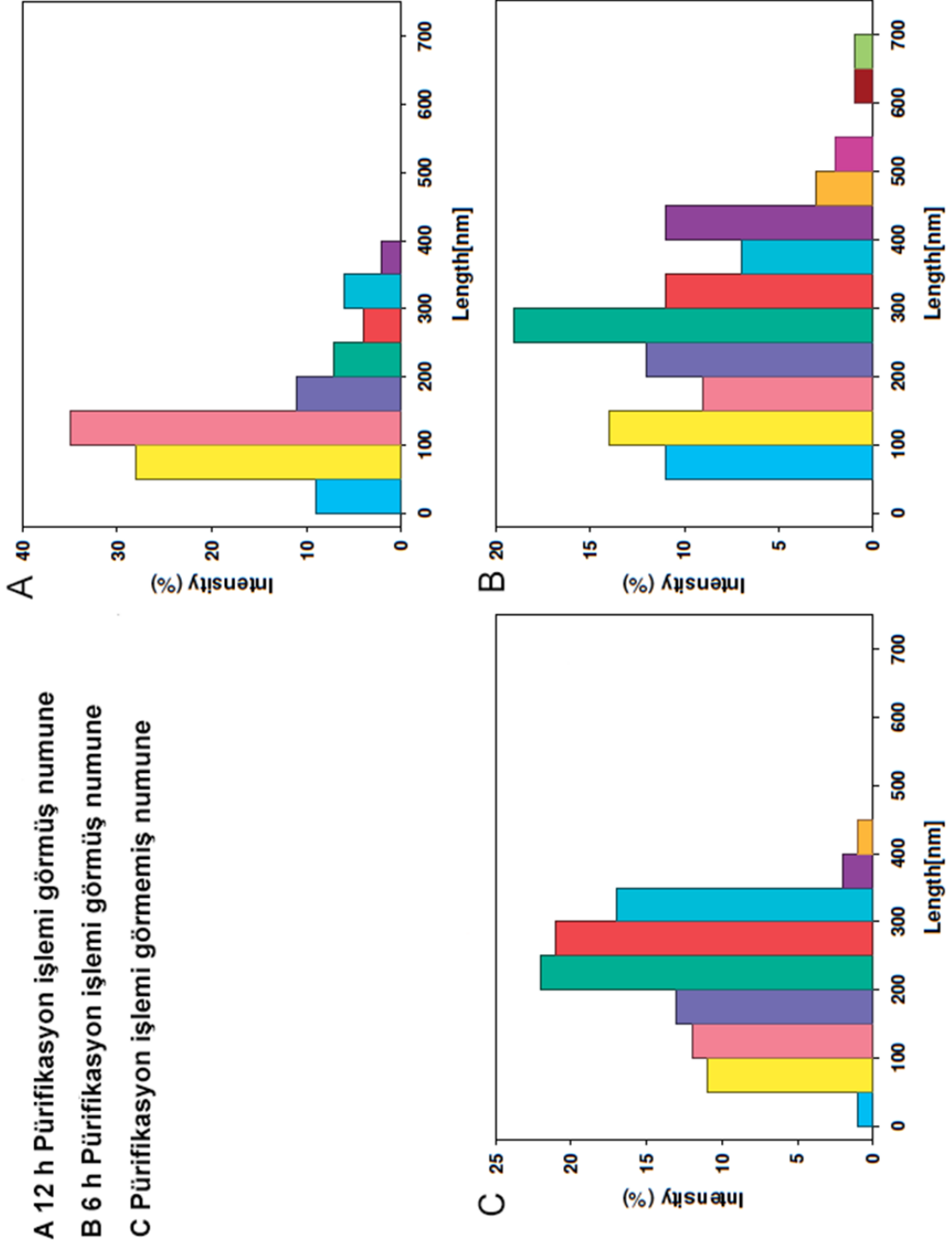
EK-25. 80PP20IPP matris yapısına eklenen modifiyeli/modifiyesiz ÇDKNT temas açısı karşılaştırması



EK-26. Nanokompozit örneklerin matris yapılarının temas açısı karşılaştırması



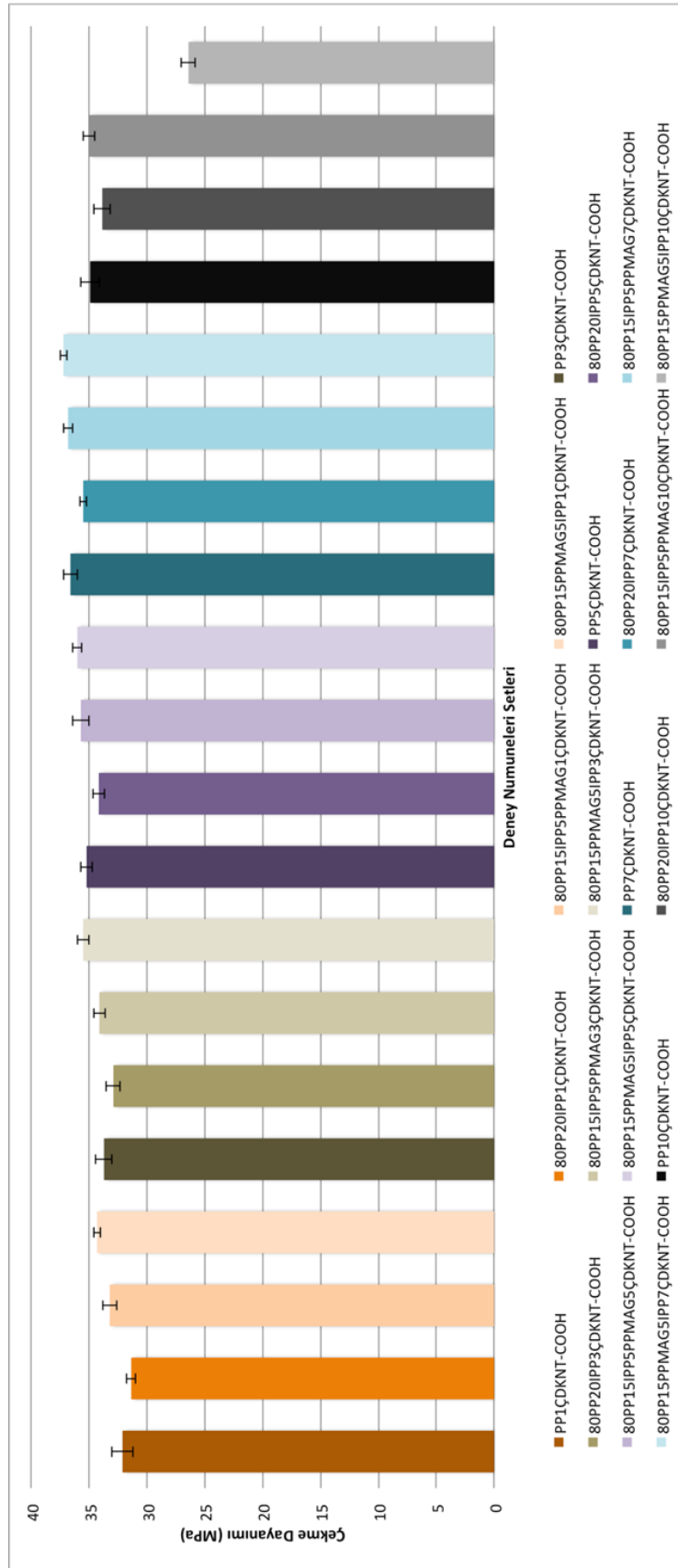
EK-27. Karbon nanotüp çapların dağılım grafikleri



EK-28. Örneklerin çekme testi sonuçları

ÖRNEK	Çekme Modülü (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)
PP1ÇDKNT	1495±25	31,6±0,3
PP3ÇDKNT	1720±15	33,2±0,3
PP5ÇDKNT	1753±20	34,7±0,4
PP7ÇDKNT	2087±10	36,1±0,4
PP10ÇDKNT	1786±15	34,42±0,5
PP1ÇDKNT-COOH	1575±25	32,1±0,9
PP3ÇDKNT-COOH	1795±20	33,7±0,7
PP5ÇDKNT-COOH	1820±15	35,2±0,5
PP7ÇDKNT-COOH	2168±25	36,6±0,6
PP10ÇDKNT-COOH	1840±20	34,9±0,8
80PP20IPP1ÇDKNT-COOH	1420±20	31,35±0,4
80PP20IPP3ÇDKNT-COOH	1636±15	32,89±0,6
80PP20IPP5ÇDKNT-COOH	1672±20	34,15±0,5
80PP20IPP7ÇDKNT-COOH	1998±25	35,5±0,3
80PP20IPP10ÇDKNT-COOH	1705±20	33,85±0,7
80PP15IPP5PPMAG1ÇDKNT-COOH	1599±20	33,2±0,6
80PP15IPP5PPMAG3ÇDKNT-COOH	1799±25	34,1±0,5
80PP15IPP5PPMAG5ÇDKNT-COOH	1902±15	35,7±0,7
80PP15IPP5PPMAG7ÇDKNT-COOH	2202±25	36,8±0,4
80PP15IPP5PPMAG10ÇDKNT-COOH	1869±30	35±0,5
80PP15PPMAG5IPP1ÇDKNT-COOH	1672±35	34,3±0,3
80PP15PPMAG5IPP3ÇDKNT-COOH	1828±30	35,5±0,5
80PP15PPMAG5IPP5ÇDKNT-COOH	2130±25	36±0,4
80PP15PPMAG5IPP7ÇDKNT-COOH	2282±15	37,2±0,3
80PP15PPMAG5IPP10ÇDKNT-COOH	2024±20	26,4±0,6

EK- 30. Deney setlerinin çekme dayanım değerleri karşılaştırması



EK-31. Örneklerin sertlik test sonuçları

Kompozit Adlandırılması	Ticari Karbon Nanotüp Sertlik Değeri (HB)	Üretilen Karbon Nanotüp Sertlik Değeri(HB)
PP	1.23	1.28
PP1MWCNT	1.24	1.27
PP3MWCNT	1.26	1.30
PP5MWCNT	1.29	1.32
PP7MWCNT	1.33	1.37
PP10MWCNT	1.39	1.43
PP1MWCNTOH	1.21	1.25
PP3MWCNTOH	1.23	1.28
PP5MWCNTOH	1.25	1.30
PP7MWCNTOH	1.27	1.33
PP10MWCN-OH	1.30	1.34
PP1MWCNTCOOH	1.23	1.27
PP3MWCNTCOOH	1.25	1.30
PP5MWCNTCOOH	1.27	1.32
PP7MWCNTCOOH	1.30	1.35
PP10MWCNTCOOH	1.32	1.36
90APP10IPP	1.42	1.45
80APP20IPP	1.55	1.58
80APP1MWCNT	1.56	1
80APP3MWCNT	1.59	59
80APP5MWCNT	1.65	1.69
80APP7MWCNT	1.71	1.74
80APP10MWCNT	1.74	1.78
80APP1MWCNTOH	1.53	1.57
80APP3MWCNTOH	1.55	1.59
80APP5MWCNTOH	1.59	1.63
80APP7MWCNTOH	1.63	1.68
80APP10MWCN-OH	1.66	1.70
80APP1MWCNTCOOH	1.55	1.60
80APP3MWCNTCOOH	1.59	1.62
80APP5MWCNTCOOH	1.63	1.67
80APP7MWCNTCOOH	1.66	1.69
80APP10MWCNTCOOH	1.69	1.73
80APP15IPP05PPMAG	1.57	1.59
80APP05IPP15PPMAG	1.61	1.63

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ARSLAN, Duygu
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 31.10.1986, Eskişehir
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (544) 572 31 05
 e-mail : duygueryasar@gmail.com.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Müh.	Devam Ediyor
Lisans	Bilkent Üniversitesi/ Kimya	2010
Lise	Etimesgut Anadolu Lisesi	2004

Yabancı Dil

İngilizce ve Almanca

Yayınlar

Dilsiz, N. ve Eryaşar, D. (2015). *Preparation and characterization of mwcnt filled polypropylene nanocomposite*. 3rd International Conference on Nanotechnology (ICN2015), İstanbul, Turkey.

Dilsiz, N., Eryaşar, D., Arslan, F. ve Gözütok, B. (2013). *Preparation and characterization of mwcnt filled poly(lactic acid) nanocomposite*. 47th General Assembly IUPAC International Conference, İstanbul, Turkey.

Hobiler

Okçuluk ve yüzme



GAZİ GELECEKTİR..