

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YERİNDE EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU YÖNTEMİ KULLANILARAK  
GRAFEN OKSİT KATKILI POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI  
VE KARAKTERİZASYONU**

**EZGİ UÇAR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
YRD. DOÇ. DR. HALE BERBER YAMAK**

**İSTANBUL, 2017**

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YERİNDE EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU YÖNTEMİ KULLANILARAK  
GRAFEN OKSİT KATKILI POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI  
VE KARAKTERİZASYONU**

Ezgi UÇAR tarafından hazırlanan tez çalışması 30.03.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Yrd. Doç. Dr. Hale BERBER YAMAK  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Yrd. Doç. Dr. Hale BERBER YAMAK  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet Kevser PABUCCUOĞLU  
İstanbul Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Nil ACARALI  
Yıldız Teknik Üniversitesi





Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-07-02-YL09 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Bu çalışma boyunca bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren, ilgisini, sevgisini, maddi ve manevi desteğini esirgemeyerek çalışmanın her aşamasında sabırla yanımda olan çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hale BERBER YAMAK'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın deneysel aşamasında tüm laboratuvar imkanlarını karşılık beklemezsiniz kulanıma açan Sayın Prof. Dr. Ayfer SARAÇ hocama ve en ufak problemlerde dahi yardımlarını esirgemeyen Sayın Karabey EROĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Destekleri sayesinde çok daha verimli bir yüksek lisans süreci geçirdiğim başta Sayın Aytaç YAMAK olmak üzere Yıldız Kolor'a teşekkürü bir borç bilirim.

Grafen oksit ile ilgili yapmış olduğu çalışmanın sonuçlarının yanı sıra deneyim ve bilgilerini paylaşan Sayın Arş. Gör. Utkan ŞAHİNTÜRK'e ve çalışmanın deneysel aşamasına katkılarından dolayı Sayın Arş. Gör. Dr. Özlem YAZICI ve Doç. Dr. Demet KARACA BALTA hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte bana yardımları ile yol arkadaşlığı yapan Elif SERDAR'a, sonsuz sabır ve desteği ile yüzümü güldüren Sema ANDIÇ'a ve 15 yıldır bir an bile olsun kardeşliğini esirgemeyen Merziye ERGÜL'e çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olup aldığım tüm kararlarda beni destekleyen çok sevgili ailem; annem, babam ve kız kardeşim Serra UÇAR'a çok teşekkürler.

Mart, 2017

Ezgi UÇAR

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT.....	xvi
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez.....	3
<b>BÖLÜM 2</b>	
KOMPOZİTLER.....	4
2.1 Matris Türüne Göre Kompozitler.....	7
2.1.1 Metal Matrisli Kompozitler.....	7
2.1.2 Seramik Matrisli Kompozitler.....	9
2.1.3 Polimer Matris Kompozitler.....	9
<b>BÖLÜM 3</b>	
POLİMER KOMPOZİTLER.....	11
3.1 Matris Türüne Göre Polimer Kompozitler.....	12
3.1.1 Termoplastikler.....	13
3.1.2 Termosetler.....	14
3.1.3 Elastomerler.....	15

3.2	Polimer Matrise Katılan Katkı Maddeleri .....	16
3.2.1	Şekillerine Göre Katkı Maddeleri .....	16
3.2.1.1	Elyaf lar.....	16
3.2.1.2	Tanecik Yapılı Katkı Malzemeleri.....	20
3.2.1.3	Tabaka Yapılı Katkı Maddeleri.....	25
<b>BÖLÜM 4</b>		
GRAFEN ESASLI POLİMER NANOKOMPOZİTLER .....		30
4.1	Grafenik Katkı Maddeleri.....	31
4.1.1	Grafit.....	31
4.1.2	Grafen Oksit.....	32
4.1.3	Grafen .....	35
4.2	Grafen Esaslı Polimer Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri.....	38
4.2.1	Çözelti Karıştırma (Solution Mixing/Compounding).....	38
4.2.2	Eriyik Harmanlama .....	39
4.2.3	Lateks Harmanlama .....	40
4.2.4	Yerinde (In Situ) Polimerizasyon.....	42
4.2.4.1	Yığın Polimerizasyonu .....	43
4.2.4.2	Çözelti Polimerizasyonu .....	44
4.2.4.3	Süspansiyon Polimerizasyonu .....	45
4.2.4.4	Ara Yüzey Polimerizasyonu .....	46
4.2.4.5	Emülsiyon Polimerizasyonu .....	47
<b>BÖLÜM 5</b>		
DENEYSEL ÇALIŞMA .....		55
5.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	55
5.2	GO Sentezi .....	55
5.3	Polimerizasyon Düzen e ğ i.....	56
5.4	Poli(metil metakrilat-ko-büt il akrilat)/Grafen Oksit Nanokompozitlerinin Sentezi .....	57
5.5	Polimerizasyon Veriminin Belirlenmesi.....	58
5.6	Karakterizasyonlar .....	59
<b>BÖLÜM 6</b>		
TARTIŞMA VE YORUM.....		61
6.1	GO Nano Tabakalarının Karakterizasyonu.....	61
6.2	Poli(MMA-ko-BuA)/GO Nanokompozitlerinin Lateks Özelliklerinin İncelenmesi.....	64
6.2.1	Tanecik Boyutu .....	64
6.2.2	Zeta Potansiyeli ( $\xi$ ).....	66
6.3	Poli(MMA-ko-BuA)/GO Nanokompozitlerinin Film Özelliklerinin İncelenmesi.....	68
6.3.1	FTIR Analizi.....	69

6.3.2	SEM Analizi .....	71
6.3.3	DSC Analizi .....	74
6.3.4	Termogravimetrik Analiz (TGA) .....	75
6.3.5	Mekanik Test .....	77
BÖLÜM 7		
SONUÇ VE ÖNERİLER .....		80
KAYNAKLAR .....		82
ÖZGEÇMİŞ .....		95



## SİMGE LİSTESİ

---

$\xi$	Zeta potansiyeli
$\lambda$	X-Ray ışınlarının karakteristik dalga boyu
$\theta$	Saçılma açısı
$\epsilon$	Kopma anındaki % uzama miktarı
$\sigma$	Gerilme direnci
B	Yarı maksimumdaki tam genişlik
$d_{002}$	GO'nun katmanları arasındaki uzaklık
$D_{002}$	GO tabakalarının kalınlığı
$E_y$	Young modülü
K	Kristal şekline bağlı sabit
$N_{GO}$	GO'nun tabaka sayısı
$T_g$	Camsı geçiş sıcaklığı
$T_{max}$	Maksimum bozunma sıcaklığı
$T_5$	Ağırlıkça %5 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
$T_{10}$	Ağırlıkça %10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
$T_{50}$	Ağırlıkça %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık



## KISALTMA LİSTESİ

---

ABS	Akrilonitril-Bütadien-Stiren
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alüminyum Oksit
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen
BuA	Bütil Akrlat
CMC	Kritik Misel Derişimi
DMF	Dimetilformamide
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EMA	Etilen-Metil Akrlat
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
Glc	Grafit Ara Katkı Bileşikleri
GO	Grafen Oksit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen Peroksit
HIPS	Anti Şok Polistiren
HNO <sub>3</sub>	Nitrik Asit
IIR	Bütil Kauçuğu
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Potasyum Persülfat
KClO <sub>3</sub>	Potasyum Klorat
MMA	Metil Metakrlat
MMK	Metal Matris Kompozitleri
NBR	Nitril Kauçuğu
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Amonyum Persülfat
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PANI	Polianilin
PC	Polikarbonat
PEG	Polietilen Glikol
PEO	Polietilen Oksit
PET	Polietilen Tereftalat
PMMA	Polimetil Metakrlat
PP	Polipropilen
PPy	Polipirol
PS	Polistiren
PU	Poliüretan
PVA	Poli(Vinil Alkol)

PVAc	Poli(Vinil Asetat)
PVC	Polivinil Klorür
PVP	Poli (Vinil Prolidon)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Silisyum Nitrür
SiC	Silisyum Karbür
SiO <sub>2</sub>	Silikon Dioksit
TEOS	Tetraetil Ortosilikat
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
TiO <sub>2</sub>	Titanyum Dioksit
XRD	X-Işını Kırınım Yöntemi
YYPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
ZnO	Çinko Oksit



## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Çelik, alüminyum ve kompozitlerin çeşitli özellikler bakımından karşılaştırılması .....	4
Şekil 2.2 Takviye malzemesi türüne göre sınıflandırılan üç tip metal matris kompozitinin şematik tasvirleri.....	8
Şekil 3.1 PMMA zincir yapısı.....	14
Şekil 3.2 Farklı şekillerdeki katkılardan oluşturulmuş kompozitler; a) Tanecik katkılı kompozit b)Whisker katkılı kompozit c) Lif katkılı kompozit ve d)Tabakalı kompozit .....	16
Şekil 3.3 Titanyum dioksitin (P 25) TEM fotoğrafı .....	23
Şekil 3.4 SiO <sub>2</sub> taneciklerinin (650 nm) SEM fotoğrafı .....	23
Şekil 3.5 Farklı kompozit tiplerinin şematik gösterimi; (a) Karışmaz-geleneksel kompozit (b) ara katmanlı kompozit (c) karışan-tabakalara ayrılmış kompozit .....	26
Şekil 3.6 Fulleren .....	29
Şekil 4.1 Grafit tabakaları .....	31
Şekil 4.2 Çeşitli Lerf-Klinowski modelleri.....	33
Şekil 4.3 Karbon esaslı malzemelerin temelini oluşturan grafen .....	36
Şekil 4.4 Grafen tabakası .....	36
Şekil 4.5 Lateks harmanlama yöntemi ile hazırlanan PS/GO kompozitinin şematik gösterimi .....	41
Şekil 4.6 Yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen PS/GO ve PS/Gr nanokompozitlerinin şematik gösterimi.....	53
Şekil 5.1 Polimerizasyon bileşenleri .....	56
Şekil 5.2 Polimerizasyon düzeneği .....	57
Şekil 5.3 DSC ölçümlerinde numunelere uygulanan sıcaklık programı .....	60
Şekil 6.1 GO tabakalarının; a) FTIR spekturumu, b) UV- görünür bölge spekturumu, c)XRD spekturumu d) TGA eğrisi.....	62
Şekil 6.2 GO tabakalarının SEM görüntüsü .....	63
Şekil 6.3 Poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri ve poli(MMA-ko-BuA) nanokompozit latekslerinin; a)Polimerizasyon sonrası, b)Haftalar sonraki görüntüleri .....	64
Şekil 6.4 Poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri ve poli(MMA-ko-BuA) nanokompozit latekslerin GO miktarına göre ortalama tanecik boyutlarındaki değişimi... ..	65
Şekil 6.5 Poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri, poli(MMA-ko-BuA) nanokompozit latekslerin ve GO'nun sayıca tanecik boyutu dağılımları.....	66

Şekil 6.6	Poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri ve poli(MMA-ko-BuA) nanokompozit latekslerinin GO miktarına bağlı olarak zeta potansiyellerindeki değişim...	68
Şekil 6.7	Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmleri .....	69
Şekil 6.8	Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin FTIR spektrumları .....	71
Şekil 6.9	Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin SEM görüntüleri .....	72
Şekil 6.10	Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	73
Şekil 6.11	Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA) /GO nanokompozit filmlerinin DSC eğrileri.....	75
Şekil 6.12	Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin a)TGA eğrileri, b)DTG eğrileri.....	76
Şekil 6.13	Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin gerilme- gerinme eğrileri .....	78



## ÇİZELGE LİSTESİ

---

	Sayfa
Çizelge 2.1 Dünya, Avrupa ve Türkiye’de kompozitlerin 2015 yılındaki sektörler arasında hacimsel dağılımı .....	5
Çizelge 3.1 Polimerlere eklenen nano katkı malzemelerin özellikleri .....	12
Çizelge 3.2 Termoset ve termoplastik matrislerin genel karakteristiklerinin karşılaştırılması .....	15
Çizelge 3.3 Karbon elyaflarının gruplandırılması.....	19
Çizelge 3.4 Metal tozlarının yoğunluk ve fonksiyonları .....	21
Çizelge 5.1 Polimerizasyon bileşenlerinin reaksiyon ortamındaki kütlece yüzdeleri ..	57
Çizelge 6.1 Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerininTGA ve DTG sonuçları.....	77
Çizelge 6.2 Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin mekanik test sonuçları .....	77

**YERİNDE EMÜLSİYON POLİMERİZASYONU YÖNTEMİ KULLANILARAK  
GRAFEN OKSİT KATKILI POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN  
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Ezgi UÇAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hale BERBER YAMAK

Polimer nanokompozitler, benzersiz elektriksel, ısı, mekanik ve optik özellikleri nedeniyle yaygın olarak yapı, ambalaj, elektronik, taşımacılık malzemeleri ve tüketici ürünleri gibi çok farklı alanlarda kullanılırlar. Karbon esaslı tabakalı bir nano malzeme olan grafen oksit (GO), polimer kompozitlere sağladığı üstün fiziksel, mekanik, termal, elektriksel, bariyer ve alev geciktiricilik özelliklerinden dolayı son yıllarda tüm dünyada giderek artan bir ilgiye sahiptir.

Bu çalışmada, yerinde emülsiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak GO ve poli(metil metakrilat-ko-bütül akrilat) polimer matris içerikli su bazlı nanokompozitler üretilmiştir. GO içeriğinin nanokompozitlerin koloidal ve film özellikleri üzerindeki etkisi incelendi. Nanokompozitlerin su bazlı lateksleri; zeta potansiyeli, tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımı ölçümlerini içeren çeşitli yöntemler ile karakterize edildi. Bu latekslerden elde edilen filmlerin özellikleri; fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve mekanik test analizleri ile incelendi.

Sentezlenen poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozitleri için en etkili GO konsantrasyonunun polimer matrisin ağırlığının % 1'i olduğu sonucuna ulaşıldı. Bu ağırlık oranına sahip GO nano tabakaları kullanıldığında saf kopolimer lateksin zeta potansiyel değeri -44 mV'tan -85 mV'a artarak iyi koloidal kararlılık gösterirken ortalama tanecik boyutu değeri ise 39.7 nm'den 92.0 nm'ye yükseldi. Ayrıca GO nano

tabakalarının varlığı, saf kopolimerin maksimum bozunma sıcaklığını 10 °C, camı geçiş sıcaklığının (Tg) ise 5 °C artmasını sağladı. Diğer taraftan GO tabakalarının varlığı kopolimerin mekanik özelliklerini düşürdü. Nanokompozitler kendi içlerinde kıyaslandığında ise, düşük GO oranlarının mekanik özellikler üzerinde etkili olmadığı, yüksek GO oranına ve homojen dağılıma sahip nanokompozitlerin (GO-1 ve GO-1.5) daha iyi bir mekanik dayanım gösterdiği görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** Polimer nanokompozitler, grafen oksit (GO), yerinde emülsiyon polimerizasyonu, poli(MMA-ko-BuA), lateks



**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE OXIDE  
REINFORCED POLYMER NANOCOMPOSITES VIA IN SITU EMULSION  
POLYMERIZATION**

Ezgi UÇAR

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Asst. Prof. Hale BERBER YAMAK

Polymer nanocomposites are widely used in many different fields such as building, packaging, electronics, transport materials and consumer products due to their unique electrical, thermal, mechanical and optical properties. Graphene oxide (GO), a carbon-based layered nano material, has a growing interest all over the world in recent years and provide superior physical, mechanical, thermal, electrical, barrier and flame retarding properties to polymer matrix.

In this study, waterborne nanocomposites consisting of grapheme oxide (GO) and poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate) polymer matrix were produced using in situ emulsion polymerization technique. The effects of the GO content on colloidal and film properties of the nanocomposites were examined. For water based latex forms of the nanocomposites were characterized by various methods including zeta potential, particle size and particle size distribution analyses. The properties of the films obtained from these stable latexes were examined by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscope (SEM) and mechanical test analyses.

The most effective GO concentration for the synthesized poly (MMA-co-BuA) / GO nanocomposites was found to be 1 wt% of the polymer matrix. When GO nanosheets were used in this weight ratio, zeta potential value of the pure copolymer latex rose



from -44 mV to -85 mV, indicating good colloidal stability, and also its mean particle size value increased from 39.7 nm to 92.0 nm. In addition, the presence of GO nanosheets increased by 10 °C the maximum decomposition temperature of the pure copolymer and also by 5 °C the glass transition temperature (T<sub>g</sub>). On the other hand, they reduced the mechanical properties of the neat copolymer. When the nanocomposites were compared within themselves, it was observed that the low GO ratios were not effective on the mechanical properties and the nanocomposites (GO-1 and GO-1.5) with high GO ratio and homogeneous distribution showed better mechanical strength.

**Keywords:** Polymer nanocomposites, graphene oxide (GO), in situ emulsion polymerization, poly(MMA-co-BuA), latex



#### 1.1 Literatür Özeti

Polimer nanokompozitleri benzersiz mekanik, termal, optik, elektriksel ve bariyer özellikleri nedeniyle farklı alanlarda çok yönlü uygulamalara sahiptirler. Endüstriyel olarak otomotiv, yapı, boya, ambalaj, havacılık, taşımacılık ve dayanıklı tüketim malzemeleri gibi geniş bir uygulama aralığında genel amaçlı kullanılabilirler gibi son yıllarda özellikle elektrik/ elektronik, enerji, uzay ve savunma sanayi için yüksek teknoloji uygulamalarında da sıklıkla tercih edilmektedirler. Polimer nanokompozitlerin özellikleri ve dolayısıyla uygulama alanları seçilen polimer matrisin ve nano katkı maddesinin türüne, kompozitin bileşimine, kompozit üretim yöntemine ve işlem koşullarına ve diğer proses bileşenlerine bağlıdır [1].

Polimer nanokompozitler içerisinde üstün termal, mekanik ve elektriksel özellikler kazandırmaları bakımından tabakalı yapıya sahip grafenik nano katkı içeren polimerik nanokompozitler hem akademik hem de endüstriyel olarak son yıllarda üzerinde çalışılan en önemli konu haline gelmiştir. Grafenik nano katkılar arasında grafen oksit (GO), her iki bazal düzleminde (epoksi ve hidroksil grupları) ve uçlarında (karbonil ve karboksil grupları) oksijen içerikli çeşitli fonksiyonel gruplar bulundurur [2]. Bu fonksiyonel gruplar GO'nun su bazlı polimer kompozit sistemlerinde iyi dağılım göstermesine ve güçlü polimer-GO etkileşimleri oluşturmaya olanak verir [3]. GO esaslı polimer nanokompozitlerin üretiminde GO'nun polimer matrise kovalent bağlandığı yerinde (in situ) yöntemler kullanıldığında daha iyi dağılım ve özelliklere sahip nanokompozitlerin üretimi mümkün olmaktadır [4], [5], [6]. Bu yöntemlerden su

bazlı yerinde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi, polar gruplara sahip GO için iyi bir dispersiyon ortamı oluşturması, çevre dostu olması ve maliyeti düşürmesi bakımından GO/polimer nanokompozitlerinin üretimi için en avantajlı yöntemlerden biridir. Ayrıca çok çeşitli koloidal ve fizikokimyasal özelliklere sahip ürün elde edilmesine de olanak vermektedir [7], [8].

Emülsiyon polimerizasyonu yöntemi diğer polimerizasyon yöntemleri ile kıyaslandığında emülsiyon polimerizasyonu; kolay kütle transferinin sağlanması, çok yönlü olması, polimer özelliklerinin kontrol edilebilmesi, ürünlerin saflaştırma yapılmaksızın doğrudan kullanılabilmesi, yüksek molekül ağırlığına sahip ürünlerin yüksek polimerizasyon hızında elde edilebilmesi ve nihai lateks ürünün sürekli film oluşturma özelliğine sahip olması gibi birçok yönden öne çıkmaktadır [9], [10], [11].

Yerinde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile kütlece %1, 2 ve 5 GO içeren polianilin (PANI)/GO nanokompozitleri sentezlenmiş ve elde edilen nanokompozitlerin üstün morfolojiye ve termal kararlılığa sahip olduğu ve gelişmiş elektriksel özellikler gösterdiği tespit edilmiştir [7]. Polimer matrisin polipirol (PPy) seçildiği bir başka yerinde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak üretilen GO içerikli nanokompozitlerde; saf PPy'nin ve GO'nun elektriksel iletkenliği sırasıyla 0.94 S/cm ve  $1 \times 10^{-6}$  S/cm sahip iken sentezlenen PPy/GO nanokompozitinin 5 S/cm elektriksel iletkenlik değerine sahip olduğu bulunmuştur [8]. Kuila vd. [12] yaptığı yaptığı çalışmada akrilat esaslı polimer matris kullanılarak GO içerikli nanokompozitler sentezlenmiştir. Çalışmada poli(metil metakrilat), PMMA/GO nanokompozitleri yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlendikten sonra kompozit lateksteki GO, grafene indirgenerek PMMA/grafen nanokompozitleri elde edilmiştir. Nanokompozitlerin Tg'leri saf PMMA'ya göre 12 °C daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca nanokompozitler, PMMA ile kıyaslandığında iyi mekanik ve elektiriksel özellikler göstermiştir.

Bu çalışmada da, farklı oranda GO içeren su bazlı poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozitleri yerinde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile GO oranı değiştirilerek farklı bileşimlerde sentezlendi. Hem koloidal hem de film özelliklerinin incelendiği karakterizasyon sonuçları değerlendirildiğinde, bu yöntemle sentezlenen

poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozitleri için en etkili GO konsantrasyonunun ağırlıkça %1 olduğu sonucuna varıldı. GO nano tabakaları bu oranda kullanıldıklarında, saf kopolimer lateksin koloidal kararlılığını gösteren zeta potansiyeli değerini -44 mV'tan -85 mV'a ve ortalama tanecik boyutunu 39.7 nm'den 92.0 nm'ye kadar arttırdı. Kopolimer matriste GO oranının arttırılmasının kopolimer filmin maksimum bozunma sıcaklığını 10 °C ve camsı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) ise 5 °C yükselttiği saptandı. Bununla birlikte kopolimer matrise GO tabakalarının ilavesi ile kopolimerin mekanik özelliklerinde düşüş görüldü. Nanokompozitler birbirleri ile karşılaştırıldıklarında ise yüksek GO oranına ve homojen dağılıma sahip nanokompozitlerin (GO-1 ve GO-1.5) daha iyi bir mekanik dayanım gösterdiği belirlendi.

## **1.2 Tezin Amacı**

Bu tez çalışmasının amacı, düşük konsantrasyondaki GO nano tabakalarının (polimer matrisin ağırlıkça %1.5'inden az) su bazlı akrilik polimer nanokompozitlerinin koloidal ve film özellikleri üzerine etkisini incelemektir. GO'nun polimer matris ile daha iyi bir etkileşim kurabilmesi ve matris içerisinde daha homojen bir dağılım gösterebilmesi için nanokompozit üretim yöntemi olarak yerinde (in situ) emülsiyon polimerizasyonu yöntemi seçilmiştir. Ayrıca bu yöntem uygulandığında, suda kararlı nanokompozit lateksler ve bu latekslerden homojen, iyi dağılımlı, yüksek termal dayanım ve mekanik mukavemete sahip filmlerin oluşturulmasına olanak verecek düşük konsantrasyonda en etkili GO miktarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

## **1.3 Hipotez**

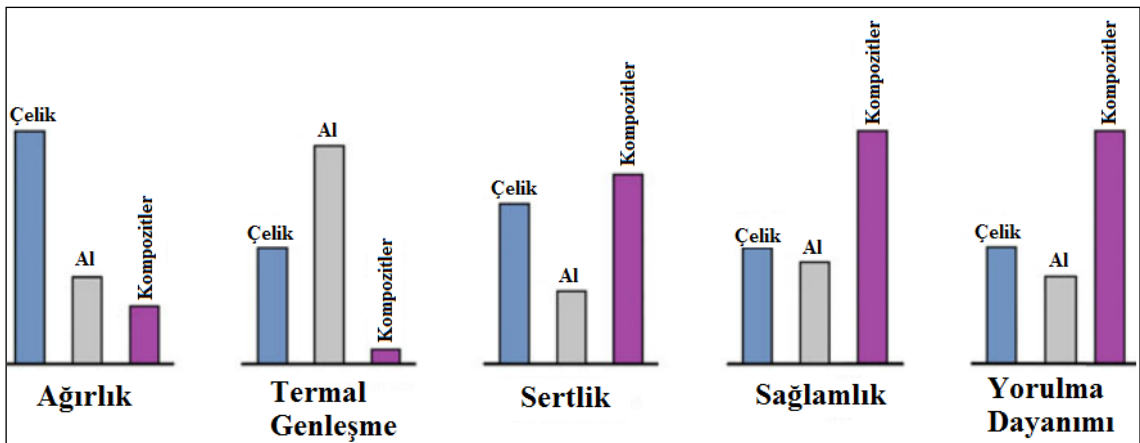
Yerinde (in situ) emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak üretilen nanokompozitlerde, GO nano tabakaları poli(metil metakrilat-ko-bütül akrilat) polimer matrisi ile güçlü etkileşimler kurarak matris içerisinde iyi dağılım gösterirler. GO nano tabakaları düşük konsantrasyonda (polimer matrisin ağırlıkça %1.5'inden az) kullanıldığında dahi, yerinde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile koloidal kararlılığı yüksek su bazlı poli(metil metakrilat-ko-bütül akrilat)/GO nanokompozit lateksleri ve bunların homojen, iyi termal kararlılık ve mekanik dayanım gösteren filmleri elde edilir.

## BÖLÜM 2

### KOMPOZİTLER

Kompozitler, iki veya daha fazla malzemenin istenilen amaca yönelik, belli bir düzende bir araya getirilmesi ile hazırlanan malzemelerdir. Bu malzemelerin en önemli özelliği kendini oluşturan bileşenlerden üstün olmalarıdır. Kompozit malzemeler ile hafif, sağlam ve yüksek mukavemete dayanıklı yapı malzemeleri, sert ve darbe dayanımı yüksek kesici aletleri üretebilmek mümkün olmaktadır [13], [14].

Kompozit malzemeler temel olarak matris adı verilen sürekli bir faz ile onun içinde dağılmış değişik özelliklere sahip takviye ediciden oluşur [14], [15]. Takviye edici, kompozitin mekanik dayanımından sorumluyken matris bileşeni takviye maddesini bir arada tutmanın yanı sıra takviye ediciyi dış etkilere koruyarak kompozitin şeklini belirler [2].



Şekil 2.1 Çelik, alüminyum ve kompozitlerin çeşitli özellikler bakımından karşılaştırılması [16]

Günümüzde pek çok alanda hafif malzemeler tercih edilmektedir. Uçak ve otomobil sanayileri bu alanların başında gelmektedir. Kullanılan malzemelerin ağırlıklarının araçların yakıt performanslarını doğrudan etkilemesi geleneksel malzemelerin yerini alacak Kompozit malzemelerin üretilmesini zorunlu kılmıştır. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi kompozitler hafif olmalarının yanı sıra pek çok yönden çelik ve alüminyumdan üstündür [16]. Kompozitlerin bu özellikleri çok çeşitli alanlarda (Çizelge 2.1) kullanımlarını yaygınlaştırmıştır.

Türkiye’de 245 000 tonluk hacimle 1,225 milyar €’ya ulaşan kompozit pazarı her geçen gün büyümektedir. Çizelge 2.1’deki verilerde açıkça görüldüğü gibi ülkemizde kompozitler ağırlıklı olarak boru ve tank ile yapı ve inşaat alanlarında kullanılmaktadır. Diğer sektörlerdeki büyümeler teknolojik ürünlerin geliştirilmesi ile paralel olduğundan ülkemizde ileri teknolojik ürünlerin üretiminin hızlanması ile birlikte bu sektörlerde de kompozit malzeme kullanımının artması beklenmektedir [17].

Çizelge 2.1 Dünya, Avrupa ve Türkiye’de kompozitlerin 2015 yılındaki sektörler arasında hacimsel dağılımı [17]

Sektör	Dünya (%)	Avrupa (%)	Türkiye
Yapı ve İnşaat	24.5	20	22
Taşımacılık ve Otomotiv	21	30	20
Elektrik ve Elektronik	19	14	3
Tüketim Malları	6	3	2
Rüzgar Enerjisi	7	12	5
Boru ve Tank	14	13.5	45
Uzay ve Havacılık	0.5	0.5	-
Denizcilik	4	5	2
Diğer	4	2	1

Kompozit malzemelerin bir mühendislik konusu olarak ele alınması 1940’lı yıllarda başlamış olsa da kompozit malzemelerin ilk örnekleri binlerce yıl öncesine dayanmaktadır [15], [18]. Mısırlılar ve Mezopotamyalılar dayanıklı yapılar inşa etmek

için kerpiç kullanmışlardır. Bilinen en eski yapı malzemelerinden biri olan kerpicing üretiminde, killi çamur içerisine saman, sarmaşık dalları gibi bitkisel sap ve elyaflar katılarak kerpicing hem üretim hem de kullanım sırasındaki dayanımı arttırılmıştır. Saman daha sonra toprak kaplar ve kayıklar da dahil olmak üzere antik kompozit ürünlerde takviye malzemesi olarak kullanılmaya devam etmiştir [15].

Günümüzde kompozit malzeme sektöründe önemli bir yeri olan takviye edici elyafların çok da yeni olmadığı eldeki bulgulardan anlaşılmaktadır. M.Ö. 1600 yıllarında Mısır'da ince cam elyaf yapımının bilindiği, XVII. Hanedan Devri'nden kalan çeşitli kalınlık ve renkte cam elyaflar ile bezenmiş amforaların varlığından anlaşılmaktadır [15]. Cam elyafların sanayide kullanımıyla ilgili ilk kayıt ise 1877 tarihlidir. Fiberglas ticari adı ile 1940'lı üretilen ve doymamış polyester ile cam elyaftan hazırlanan kompozit iyi bilinen ve günümüzde de yaygın olarak kullanılan kompozitlerden biridir [2].

II. Dünya savaşıyla birlikte kompozitlerin askeri alanda kullanımı yaygınlaşmıştır. Özellikle sivil ve askeri uçaklarda son 25 yıldan beri ileri kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Bu modern malzemelerde öncelikle cam, boron, karbon ve aramid elyaflar daha sonraları da silisyum karbür ve alüminyum oksit elyaflar kullanılmaya başlamıştır [18].

Ülkemizde kompozit malzemeler ilk olarak 1960'lı yıllarda polyester su depolarında ve ilk yerli otomobil olarak kabul edilen "anadol"un kaportasında kullanılmıştır [17].

Üretim maliyeti kompozitlerin kullanımındaki önemli kriterlerden biridir. Özellikle sanayide kullanılacak malzemelerin ucuz olması istenir. Kompozitlerde kullanılan takviye edici malzemelerinin pahalı olması araştırmacıları bu malzemeleri makro boyut yerine nanometrik boyutta kullanmaya yöneltmiştir. Nano ölçekli yapılar oluşturarak, malzemelerin kimyasal bileşimlerini değiştirmeden, erime sıcaklığı, manyetik özellikleri ve hatta renkleri gibi malzemelerin temel özelliklerini kontrol etmek mümkündür [1].

Nano boyuttaki taneciklerin matristeki homojen dağılımı, matris ile arasında birim hacim başına çok geniş bir ara yüzey alanı oluşturur. Böylece düşük miktardaki nano takviye ile daha iyi özelliklerde kompozit malzeme üretimi mümkün olmaktadır.

Kompozit malzeme üretiminde; mekanik dayanım, korozyon direnci, kırılma tokluğu, yüksek sıcaklığa dayanıklılık, ısı ve/veya elektrik iletkenliği, ağırlık ve görünüm gibi

özelliklerden birinin veya birkaçının geliştirilmesi amaçlanmaktadır [15]. Bu özelliklerin geliştirilmesinde kompozit malzemelerin temel bileşenleri olan matris ve takviye edici malzemelerin seçimi önem arz etmektedir. Dolayısıyla Kompozit malzemelerin sınıflandırılması matris ve takviye malzemelerinin türüne göre yapılmaktadır.

## **2.1 Matris Türüne Göre Kompozitler**

Matris malzemesi seçiminde temel olarak; mekanik özellikler, geniş bir sıcaklık aralığında boyutsal kararlılık ve sıvılardan etkilenmeme dikkat edilmesi gereken noktalardır [14].

Kompozitler matris türüne göre 3 ana gruba ayrılırlar [14].

- ❖ Polimer Kompozitler
- ❖ Metal kompozitler
- ❖ Seramik Kompozitler

### **2.1.1 Metal Matrisli Kompozitler**

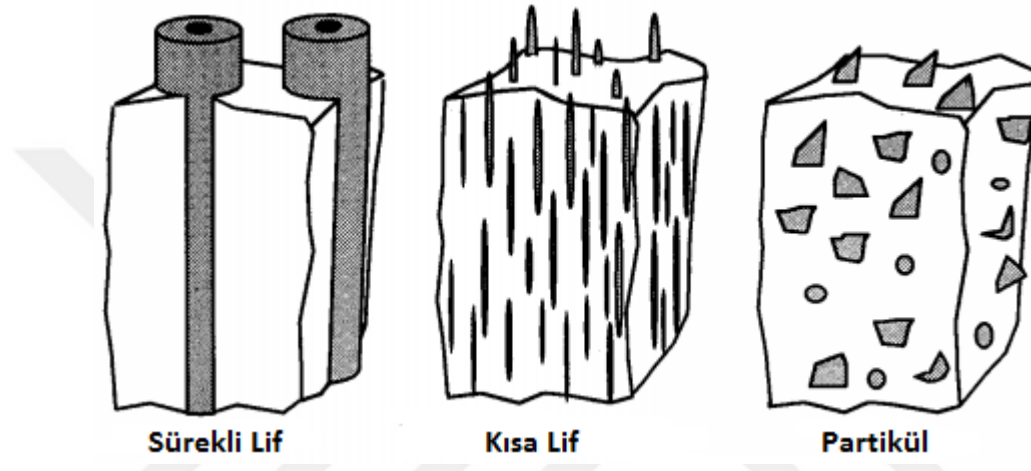
Metaller sert, kuvvetli ve çok yönlü mühendislik malzemeleridir [16]. Bazı metallere elyaf veya tanecik tipinde takviyelendiriciler ilave edilerek hazırlanan metal matris kompozitleri (MMK) terimi geniş bir yelpazeyi ve mikro yapıları kapsamaktadır [19]. Metal matrisli kompozitler genellikle seramik yapıları tanecikleri, whiskers veya elyaflarla takviyelendirilmiş alüminyum, magnezyum veya titanyumun hafif metal alaşımlarını içerir. Takviyesiz metallerle karşılaştırıldığında metal matris kompozitleri daha yüksek sağlamlık ve sertlik, yüksek çalışma sıcaklığı ve yüksek aşınma direnci gösterirler [20]. Ayrıca yüksek sıcaklıklara daha uzun süre dayanmaları, modül ve akma dayanımlarının yüksek olması ve bu dayanıklılıklarının çeşitli yöntemlerle arttırılabilir olması metal kompozitleri –özellikle polimer kompozitlerden- üstün kılmıştır. Bununla birlikte metal matrisli kompozitler, metaller ile karşılaştırıldığında bazı dezavantajları var. Bunların başında üretim maliyeti, korozyon eğilimi, düşük süneklik ve tokluk gelir. Yoğunluğunun ve işleme sıcaklığının yüksek oluşu da metal kompozitlerin diğer dezavantajlarından [14], [20]. Bu dezavantajlara karşılık metal matris kompozitler,



seramik takviyesiyle yüksek modüllü, iyi tokluk ve süneklik değerlerine sahip olurlar [21].

Metal matrisli kompozitler, takviye malzemesinin türüne göre sürekli elyaf, kısa elyaf ve tanecik olmak üzere üç çeşittir (Şekil 2.2).

Sürekli elyaf takviyeli metal matrisli kompozitler, tanecik katkılı metal matrisli kompozitlerle karşılaştırıldığında, izotropik özellikler sergilemesi ve düşük maliyetle kolay üretilmesi açısından daha dikkat çekicidir.



Şekil 2.2 Takviye malzemesi türüne göre sınıflandırılan üç tip metal matris kompozitinin şematik tasvirleri [20]

Metal matrisli kompozitlerde alüminyum/alüminyum oksit ( $Al/Al_2O_3$ ) [22], bakır-çinko alaşımı/silisyum karbür ( $Cu-30Zn/SiC$ ) [23], grafit/alüminyum, paslanmaz çelik/alüminyum ve alüminyum oksit/alüminyum-lityum alaşımı ( $Al_2O_3/Al-Li$ ) [24] gibi çeşitli takviye malzemeleri kullanılır.

Metal matrisli kompozitler ilk olarak uçak ve jet motorlarında, roketlerde ve uzay mekiklerinde kullanılmıştır. Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) Hubble Uzay Teleskop'unda P-100 zift bazlı grafit elyaf ile takviyelendirilen alüminyumdan yapılmış iki anten direği kullanılmıştır [20].

Günümüzde metal matrisli kompozitlerin denizci silahları, uçak gövdeleri ve motorları gibi pek çok uygulama alanı vardır.

### 2.1.2 Seramik Matrisli Kompozitler

Seramikler kaolen ve kil gibi kayaların parçalanması ile oluşan maddelerin yüksek sıcaklık altında pişirilmesi ile elde edilen inorganik malzemelerdir [18]. Genellikle oksijen, karbon veya azot gibi bir ametal ile bir veya daha fazla metalin iyonik veya kovalent bağlanmasıyla oluşurlar. Böylece seramikler, karakteristik olarak, düşük kırılma uzaması ve düşük tokluk veya kırılma enerjisi gibi özellikler gösterirler. Seramik malzemeler ayrıca düşük termal ve mekanik şok direncine ve düşük kopma mukavemetine sahiptirler. Öte yandan yüksek elastik modüle, düşük yoğunluğa sahiptirler ve çok yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır [16].

Seramik malzemelerin en önemli dezavantajı aşırı kırılma olmalarıdır. Seramik matrisli kompozitlerin üretiminde bu durum takviye ediciler ile minimuma indirilmektedir [16]

Seramik esaslı kompozitlere içerisindeki boşlukların oluşturabileceği sorunları gidermek amacıyla çeşitli bağlayıcılar katılır. Bu bağlayıcılar boşlukları doldurmakla birlikte matris ile takviye elemanının da birbirleriyle daha güçlü etkileşimler kurmasına yardımcı olur [14]. Silisyum karbür (SiC), silisyum nitrür (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ve alüminyum oksit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) yaygın olarak kullanılan seramik malzemelerdir. Bu matrisler kompozit haline getirildiğinde 1200 °C'ye kadar dayanırlar [18].

### 2.1.3 Polimer Matris Kompozitler

Polimerler yapısal olarak metaller ve seramiklerden daha karmaşık bir yapıya sahip olmalarına karşın ucuzdurlar ve kolayca işlenebilirler. Bununla birlikte kullanım sıcaklıkları ve mukavemetleri düşüktür [16]. Polimerlerin sertlik ve darbe dayanımı, esneklik, yorulma, çatlama, çekme ve eğme dayanımı, nem, güneş ışınları gibi çevre şartlarına dayanıklılık gibi çeşitli özelliklere sahip olmaları ve bu özellikleri kullanım alanına göre bir arada bulundurmaları bu malzemelerin pek çok alanda kullanılabilmesine olanak sağlamıştır [25].

Polimerlerin uzun süre ultraviyole ışığa maruz kalması polimer özelliklerinin bozunmasına neden olabilir. Ayrıca polimerler ağırlıklı olarak kovalent bağlı olduklarından genellikle zayıf ısı ve elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Tüm bu olumsuz

özelliklerinin yanında metallere göre kimyasallara karşı dayanıklı olmaları polimerlerin avantajlarından [16].

Polimerlerin takviyelendirilmesi maliyeti düşürmekle birlikte polimerlerin çeşitli özelliklerini geliştirmektedir [26]. Örneğin; termal ve/veya elektriksel olarak iletken dolgu malzemelerinin eklenmesi polimerlerin iletkenlik karakteristiğinin geliştirilmesine olanak sağlar [1].

Kullanımı her geçen gün artan polimer matrisli kompozitler, kompozit malzemelerin %90'ını oluşturmaktadır. Polimer matris kompozitlerin; korozyon dirençlerinin yüksek olması denizcilik alanında, hafif aynı zamanda dayanıklı olmaları nedeniyle ise otomotiv başta olmak üzere taşımacılık sektöründe ve spor malzemeleri üretiminde kullanım alanları bulmuştur [27]. Örneğin savaş uçaklarının hava frenlerinde epoksi/grafit kompozitleri, kuyruk dümenlerinde ise epoksi/bor kompozitleri kullanılmaktadır. Ayrıca polimer kompozitlerde önemli bir yere sahip olan cam elyaf katkılı polimer kompozitlerin; otomobil gövdeleri, borular ve depolama tankları gibi pek çok kullanım alanı mevcuttur [15], [28].

### POLİMER KOMPOZİTLER

Polimer malzemelerin gün geçtikçe kullanımının yaygınlaşması; yapılan çalışmaları, bu malzemelerin kullanımını sınırlayan mekanik, elektriksel ve ısıl özelliklerini geliştirmeye yöneltmiştir. Bunun bir sonucu olarak da; polimerlerin katkılandırılması ile elde edilen polimer kompozit malzemeler önem kazanmıştır.

İlk geliştirilen ve uygulamaya konulan polimer kompozit malzeme, 1940'lı yıllarda Amerika'da cam elyaf ile takviyelendirilmiş doymamış poliester reçineden üretilmiştir. Bu kompozitlerin askeri radarlarda ve uçakların yakıt tanklarında kullanılması ile birlikte, cam elyaf takviyeli kompozitlerin havacılık alanında kullanımının önü açılmıştır [29].

Günümüzde polimer kompozitler; sert, kuvvetli, korozyona dayanıklı, basit üretim proseslerine sahip olmalarından dolayı savunma, uçak, elektronik, ilaç ve enerji sanayi gibi pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Polimer kompozitlerin çok hafif aynı zamanda da mukavemetli olmaları bu kompozitleri diğer kompozitlerden ayıran en önemli özellikleridir [27].

Nanotanecikler ve nano tabakalar gibi nano ölçekli yapılar çok yüksek yüzey-hacim ve en-boy oranına sahiptirler ve bu da onları polimerik malzemeler için ideal hale getirir. Polimer nanokompozitler, genel olarak 100 nm'den küçük inorganik bileşen içeren kompozitlerdir [1]. İlk olarak Toyota firması tarafından 1990 yılında otomobillerin triger kayışında kullanılmak üzere kil/naylon-6 nanokompoziti üretilmiştir. Üretilen bu nanokompozit, saf polimere göre üstün mekanik ve termal özellikler göstermiştir. Bu gelişme ile birlikte polimer nanokompozitleri; otomotiv, uçak, savunma, enerji ve ilaç sanayisi gibi birçok alanda kullanılmaya başlamıştır. Özellikle otomotiv sanayiinde

polimer nanokompozitler yaygın olarak kullanılmaktadır [27]. Otomobilin; motor kapağı, far lambaları ve lastikleri gibi birçok parçası polimer nanokompozitlerden oluşmaktadır.

İşlenmemiş polimerler ile karşılaştırıldığında özelliklerinde dikkate değer ölçüde iyileşmeler gözlenen polimer nanokompozitlerin mekanik özellikleri ve ısı/boyutsal kararlılıkları gibi pek çok özelliği düşük miktarlarda nano katkı maddesi ile geliştirilebilir. Ayrıca nano katkı maddeleri iletkenlik, alev geciktiricilik, kimyasal dayanım gibi çeşitli özellikleri polimerlere kazandırır.

Çizelge 3.1’de nano katkı maddelerinin polimerlerde geliştirdiği özellikler ve dezavantajları verilmiştir.

Çizelge 3.1 Polimerlere eklenen nano katkı malzemelerin özellikleri [1]

Geliştirdiği Özellikler	Dezavantajları
<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Mekanik özellikler (çekme direnci, sertlik, tokluk)</li><li>▪ Gaz geçirgenlik</li><li>▪ Sinerjik alev geciktiricilik</li><li>▪ Termal genleşme</li><li>▪ Termal iletkenlik</li><li>▪ Kimyasal dayanım</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ Viskozite artışı</li><li>▪ Dispersiyon zorluğu</li><li>▪ Optik sorunlar</li><li>▪ Sedimentasyon</li><li>▪ Siyah renk (Karbon içerikli çeşitli partiküller kullanıldığında)</li></ul>

### 3.1 Matris Türüne Göre Polimer Kompozitler

Gerek polimer kompozitlerde gerek ise nanokompozitlerde kullanılacak katkı maddesinin polimer matrisi ile ara yüzey etkileşimi ve/veya uyumluluğu gereklidir. Ayrıca malzemenin polimer kompozit özelliği gösterebilmesi için katkı maddeleri polimer matrisinde homojen bir şekilde dağılmalıdır [1]. Bu gereklilikler, polimer matrisi ile katkı maddesi seçimini doğrudan etkiler. Kompozit malzeme üretiminde kullanılabilen çok sayıda polimer mevcuttur. Polimer türünün belirlenmesinde; uygulama alanı, maliyeti, üretim yöntemi, tedarik kolaylığı vb. gibi birçok faktör etkili olmaktadır [30].

Polimer matrisler şekillendirilebilme kabiliyetlerine göre temel olarak termoplastikler, termosetler ve elastomerler olarak sınıflandırılırlar.

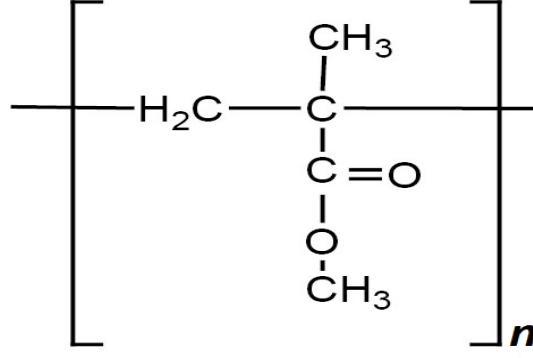
### 3.1.1 Termoplastikler

Termoplastikler ısı ile ergiyik hale getirilip tekrar şekillendirilebilen polimerlerdir. Termoplastiklerin doğrusal veya dallanmış yapıdaki zincirleri arasında çapraz bağlar bulunmaz ancak zincirler arasında London kuvvetleri, polar etkileşimler ve hidrojen bağları gibi fiziksel etkileşimler mevcuttur [31].

Termoplastikler dünyada üretilen plastiklerin yaklaşık %85'ini oluşturmalarından dolayı plastik kelimesini karşılarlar ve çok geniş kullanım alanına sahiptirler [26], [31]. Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), izotaktik polipropilen (PP), polistiren (PS) ve polivinil klorür (PVC) yaygın olarak kullanılan ticari termoplastik matrislerdendir. Performans ve maliyet açısından bu polimerleri; akrilik polimerler, akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) terpolimeri ve anti şok polistiren (HIPS) takip eder. Poliamitler, polikarbonat (PC), poliesterler ve polifenil oksit gibi mühendislik polimerlerinin ise yüksek performans gerektiren uygulamalardaki kullanımı gün geçtikçe artmaktadır [26].

Bunların arasında akrilik polimerler ile 160 yılı aşkın zamandır çalışılmakta ve günümüzde farklı türlerdeki akrilik asit türevleri ile üretilen çok çeşitli polimerler milyar dolarlık bir akrilik endüstrisi oluşturmaktadır [32].

1918'de, I. Dünya Savaşı'ndan sonra, Alman bilim adamı Dr. Walter Bauer, Röhm & Haas'ın araştırma takımına katılmıştır. Bauer ve Röhm'ün takımı 1933 yılında metil metakrilat (MMA)'nın ticari polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen saydam, kırılmaz akrilik cam polimer ürünü, 'plastik cam' adıyla piyasaya sürülmüştür. Ürün cama benzer özelliklerinden dolayı sıradan camlara göre daha hafif ve dayanıklıdır. Bu nedenle uçakların kokpit camlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. II. Dünya Savaşı'ndan sonra ise PMMA için ışıklı ilan panoları, binaların dış cepheleri gibi sivil uygulamalar geliştirilmiştir [32].



Şekil 3.1 PMMA zincir yapısı

PMMA, oda sıcaklığında kırılmaya dayanıklı sert ve tok bir polimerdir [33]. PMMA, mekanik özelliklerinin yanı sıra optik özellikler bakımından da öne çıkmaktadır. Işığın %90-92'sini geçiren PMMA'nın pusluluğu yaklaşık %1'dir ve kırılma indeksi 1.49'dur [34]. Ayrıca kimyasal ve atmosferik korozyona dayanıklıdır. PMMA'nın tüm bu özellikleri katkı maddelerinde, kaplama ve parlatma malzemelerinde, bağlayıcılarda, optik elyaflarda, yüksek voltaj ve açık elektronik uygulamaları gibi alanlarda kullanılmasını sağlar [12].

Çoğu polimetakrilatlar gibi PMMA'nın da yüksek sıcaklıklarda ve UV ışınlarında bozunma potansiyeli vardır. Bu durum, boya endüstrisi gibi malzemelerin termal kararlılıklarda süreklilik istenen uygulamalar için bir dezavantajdır [32].

PMMA'nın darbe mukavemetini güçlendirmek için genellikle bütil akrilat (BuA) ile kopolimerize edilir. BuA monomeri, akrilik formülasyonlarda yaygın olarak kullanılır. BuA'nın polimerizasyon özelliklerini ve MMA, vinil asetat, stiren ve diğer monomerler ile elde edilen kopolimerler üzerine çok sayıda çalışma mevcuttur [33].

### 3.1.2 Termosetler

Termosetler, zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerdir [15], [31]. Oda koşullarında sıvı halde bulunan termosetlerin ısıtılarak veya sertleştirici ilavesiyle sertleştirilmesi işlemi sırasında moleküllerindeki polimer zincirleri çapraz bağlanır [25], [35]. Zincirleri arasında bulunan bu çapraz bağlardan dolayı ısı ile eritilemezler ve yeterince yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında bozunurlar [14]. Bu nedenle yumuşatılamazlar ve tekrar şekillendirilemezler [14], [18]. Bununla birlikte, üç boyutlu çapraz bağları nedeniyle yüksek boyutsal kararlılığa ve

çözücülere karşı yüksek çözücü direncine sahiptirler. Son zamanlarda termosetlerin sertliği ve maksimum çalışma sıcaklıklarında önemli iyileştirmeler gerçekleştirilmiştir [20].

Çizelge 3.2 Termoset ve termoplastik matrislerin genel karakteristiklerinin karşılaştırılması [20]

Matris Türü	Proses Sıcaklığı	Proses Zamanı	Kullanım Sıcaklığı	Çözücü Dayanımı	Tokluk
Termoset	Düşük	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Düşük
Sertleştirilmiş Termoset	↑	↓	↑	↑	↓
Hafif çapraz bağlı termoplastik	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük	Yüksek

Poliester, epoksi, silikon, fenolik ve amino reçineleri kullanılan çeşitli termoset reçinelerdendir. Bunlar arasında en çok, basit ve ekonomik olmalarından dolayı, poliester reçineler kullanılır [25], [35]. Poliesterler genellikle elyaf takviyeli plastiklerde kullanılır ve kullanılan tüm reçinelerin % 75'lik kısmını oluşturur [20], [25].

### 3.1.3 Elastomerler

Elastomerler kauçuk özellikleri gösterebilen, üretim mühendisliğinin farklı uygulamalarında yaygın olarak kullanılan malzemelerden biridir. Elastomerik malzemelere çekme kuvveti uygulandığında büyük oranda uzarlar ve bu kuvvet kaldırıldığında ise ilk boylarına geri dönerler. Elastomerlerin polimer zincirleri arasında az oranda çapraz bağ oluşturulur ve böylece kuvvete maruz kalmış zincirler kalıcı deformasyona uğramazlar. Polibütadien, polikloropren, poliizopren ve poliizobütadien çapraz bağlar ile elastomer özelliği kazandırılmış polimerlerdendir. Stiren ve bütadienden üretilen SBR kauçuğu en çok kullanılan elastomerdir ve genellikle araç lastiklerinde kullanılır. SBR kauçuğunun dışında nitril kauçuğu (NBR) ve bütül kauçuğu (IIR) gibi çeşitli elastomerler bulunmasına karşılık üstün özelliklerinden dolayı doğal kauçuk standart elastomer olarak kabul edilir [31].



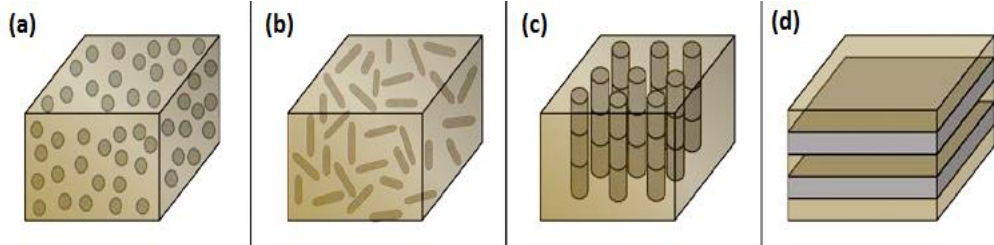
### 3.2 Polimer Matrise Katılan Katkı Maddeleri

Polimerlerin tek başlarına mekanik dayanımları düşüktür. Matrisin tek başına sağlayamadığı veya zayıf olduğu özellikler katkı maddelerinin eklenmesiyle malzemeye kazandırılır. Polimer matrisine katkı maddesi eklenmesi matris yapısını ve son ürün özelliklerini etkiler. Katkı maddelerinin şekli, boyutu ve boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı ve kimyasal yapısı, kompozitlerin fiziksel, kimyasal, morfolojik, reolojik, termal, optik ve elektriksel özelliklerini doğrudan etkiler [36].

#### 3.2.1 Şekillerine Göre Katkı Maddeleri

Polimer kompozit sentezinde kullanılacak katkının yapısı; gerek matris-katkı etkileşimlerini gerek ise elde edilecek kompozitin morfolojisini ve buna bağlı olarak ürün özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle katkı maddelerinin sınıflandırılması genellikle şekillerine göre yapılmaktadır.

Polimer kompozitlerde çok çeşitli yapılarda katkı maddeleri kullanılsa da bu katkı maddeleri temel olarak; lif, tabaka ve tanecik yapıları katkı maddeleri olmak üzere üç sınıfta toplanmıştır [37].



Şekil 3.2 Farklı şekillerdeki katkılardan oluşturulmuş kompozitler; a) Tanecik katkıli kompozit b) Whisker katkıli kompozit c) Lif katkıli kompozit ve d) Tabakalı kompozit [38]

##### 3.2.1.1 Elyaf lar

Makroskopik açıdan homojen ve esnek olan elyaf lar; uzunluğunun çapına oranı minimum 10 olan malzemeler olarak tanımlanırlar [28]. Elyaf ların katkı maddesi olarak kullanımı ile kompozitlerin çekme, eğilme ve darbe dayanımlarında önemli artışlar meydana gelir [15].

Elyaf lar elde edildikleri kaynağa göre; doğal elyaf lar, sentetik elyaf lar ve yarı sentetik elyaf lar olmak üzere üç grupta toplanırlar [39]. Doğada kendiliğinden bulunan doğal

elyaflar temizleme gibi temel ön işlemlerin dışında herhangi bir işleme tabii tutulmadan doğrudan kullanılabilirler. Sentetik elyaflarda ise elyaf kaynağı polimerin sentezlenmesi ve elde edilen polimere lif şeklinin verilmesi şeklinde iki aşama bulunur. Bu iki aşamanın ikisini de içeren elyaflara sentetik elyaflar denir. Poliester, sentetik elyaf üretiminde en çok kullanılan polimerdir ve kullanımı 1982 yılından beri artmaktadır. Polimerin doğal kaynaklardan sağlanıp şekil verildiği elyaflara ise yarı-sentetik elyaflar denir. Yarı-sentetik elyaflardaki polimer kaynağı genellikle selüloz olduğundan dolayı yarı sentetik elyaflara selülozik elyaflar da denilmektedir [15].

Hemen hemen her malzemeden üretilebilen organik veya inorganik elyaflar, yapısal kompozitlerin üretiminde kullanılırlar. İnorganik elyaf olarak (seramik elyaflar dahil olmak üzere); cam, bor, karbon, silisyum karbür, silika ve alüminyum oksit yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Organik elyaflar ise inorganik elyaflar ile karşılaştırıldığında sayıca çok azdır. Aramid elyafları en çok tercih edilen organik elyaflardır [28].

İnorganik elyaflar genellikle sert, güçlü, termal olarak kararlı ve neme karşı duyarsızdırlar. Yorulmaya karşı iyi direnç gösterirler. Organik elyaflar ise daha ucuz, daha hafif ve daha esnektir. Ayrıca yüksek mukavemete ve darbe dayanımına sahiptirler [28].

Cam, karbon, bor, silika, SiC ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elyafları tüm dünyada yaygın olarak bilinen inorganik elyaflardır [40].

### **Cam Elyafları**

Eski dönemlerde dekoratif amaçlı kullanıldığı bilinen cam elyafları, endüstriyel olarak ilk kez 1930'larda kullanılmıştır. 1950'li yılların başından itibaren ise cam elyafları plastik malzemelerde kullanılmaya başlanmıştır [15], [28].

Cam elyafı yapımında kullanılan başlıca beş çeşit cam vardır. Bunlar; A-camı (yüksek alkali), C-camı (kimyasal), D-camı (düşük dielektrik sabitine sahip), E-camı (elektriksel) ve S-camı (yüksek mukavemetli) dir [28]. Cam elyaflarının üretiminde ilk olarak A-camı veya yaygın olarak bilinen ismiyle 'Alkali cam' kullanılmıştır. A-camının ardından üstün E-camı kullanılmaya başlamıştır. E-camı çok az miktarda alkali içeren bir bor silikat camıdır. E-camına göre alüminyum ve magnezyum oranı yüksek olan S-camı ise diğer cam türlerine göre çok yüksek mekanik özelliklere sahiptir [15]. E ve S camları üstün

mekanik özelliklerinden dolayı kompozitler, basınçlı kaplar, tanklar, borular vb. malzemelerde yaygın olarak kullanılırlar [28]. Kimyasal dayanımı çok yüksek olan C-camı ise genellikle plastik malzemelerde kullanılır [15].

Cam elyafları, yüksek sertliğe sahip olmalarının yansıra ucuz, manyetik özellik göstermeyen, saydam, kimyasal olarak inert, biyouyumlu, neme ve sıcaklığa duyarlı malzemelerdir. Ancak bazı çevre koşullarında elyafların taşıma kapasiteleri %25 oranında azalabilir. Bu durum statik yorgunluk olarak bilinir ve cam elyaflarının dezavantajlarından biridir [28].

Cam elyafları kompozit malzemelerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılırlar. Uygun kompozisyon ve yöntem ile hazırlanan cam elyaf katkılı polimer kompozitler çeliğe eşit, alüminyumdan yüksek sertliğe sahiptirler ve özgül ağırlıkları çeliğin dörtte biridir. Cam elyaf katkılı polimer kompozitleri iyi çevre direnci, yüksek darbe dayanımı toleransına sahip olduklarından borularda ve denizcilik endüstrisinde kullanılırlar [40].

### **Karbon Elyafları**

Karbon elyafları kompozit malzemelerde kullanılan önemli elyaflardandır [15]. Yapılarında en az kütlece %90 karbon bulunur ve selülozik veya sentetik elyafların kontrollü termal bozunmaları (piroliz) ile elde edilirler [41]. Aralarında temel farklılıklar bulunmasına rağmen grafit elyafları olarak da bilinen karbon elyaflarının laboratuvar ölçekli üretimi 1950'li yılların başında başlamıştır. Ticari olarak ise ancak 1960'ların ortalarında üretilebilmiştir [15], [28]. Karbon elyaflarının düşük yoğunluğuna karşın çekme dayanımı ve E-modülü değerleri yüksektir [15]. Yüksek çekme dayanımı ve modüle sahip çeşitli karbon elyafları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Karbon elyafları üstün özellikleri ile özellikle havacılık ve uzay endüstrisinde sıklıkla kullanılan malzemelerdir. Kuvvetinde ve sertliğinde bir değişim olmaksızın çok yüksek sıcaklıklara dayanabilirler. Termal iletkenliğinin yüksek olmasının yanı sıra termal genişmesi ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Bu termal karakteristiği ile karbon elyafları, yüksek sıcaklık uygulamaları için idealdir. Ayrıca; manyetik özellik göstermeyen, kimyasal olarak inert, biyouyumlu ve neme duyarlı malzemelerdir. Ancak yüksek maliyetleri karbon elyaflarının yapı malzemeleri, spor malzemeleri ve biyomedikal malzemeler gibi alanlarda kullanımını kısıtlamaktadır [15], [28], [34].

Çizelge 3.3 Karbon elyaflarının gruplandırılması [41]

Karbon Elyaf Türü	Özellik
Ultra yüksek modüllü (UHM)	Modülü 450 Gpa'dan büyük
Yüksek modüllü (HM)	Modülü 350-450 Gpa arası
Orta modüllü (IM)	Modülü 200-350 Gpa arası
Düşük modül ve yüksek donatımlı	Modülü 100 Gpa'dan küçük Kopma dayanımı 3.0 Gpa'dan büyük
Süper yüksek dayanımlı (SHP)	Kopma dayanımı 4.5 Gpa'dan büyük

### Silika Elyaf lar

Silika elyafların silika içeriği %95 ile 99.4 arasında değişmektedir ve bu oran genellikle cam elyaflarına (%55-75 silika) göre çok yüksektir. Silika elyaflar cam elyaflarının asitle muamelesiyle elde edilir.

Silika elyaf olarak kuvars elyaf adı verilen ultra saf elyaflar da kullanılmaktadır. Kuvars elyaflar çok yüksek silika içeriğine sahip (% 99.95) kuvars kristallerinden elde edilir. Bu yöntemin dışında yüksek silika ve kuvars üretimi için farklı yöntemler mevcuttur. Silikon alkoksit polimerinin sol-jel prosesi kullanılarak bükülmesi ve ardından 1000 °C'ye ısıtılması ile %99.999 saflıkta kuvars elyaf elde edilmesi bu yöntemlerden biridir.

Silika ve kuvars elyaflar, cam elyaflar ile karşılaştırıldığında üstün termal özellik gösterirler. Oldukça düşük ısı iletkenliğe ve ısı genleşme katsayısına sahiptirler ve herhangi bir zarara uğramadan çok yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılabilirler. Silika ve kuvars elyafları bu özellikleriyle; termal zırh, roket burun konisi, roket başlığı, çıkış konisi vb. gibi yüksek sıcaklık uygulamaları için ideal malzemelerdir [28].

### Bor Elyaf ları

İlk olarak 1960'lı yıllarda üretimine başlanan bor elyafları, 0.1 mm ile 0.2 mm arasında değişen elyaf çapı ile birçok elyafa göre oldukça kalın malzemelerdir. Yüksek çekme direncine ve modülüne sahip olmaları nedeniyle havacılıkta kullanılan kompozitlerin yapısında kullanılırlar [15], [34].

Bor elyafları, kimyasal buhar çökeltme yöntemi kullanılarak, ince bir substratın üzerinde borun birikmesiyle elde edilir. İnce bir elyaf olan substratlar genellikle volfram veya karbondan yapılıdır. Substrat ısıtma odasında hidrojen ve bor (III) klorür karışımıyla beslenir ve elektriksel olarak ısıtılır. Aşağıda verilen reaksiyon sonucu bor, amorf formda substrat elyafın yüzeyinde birikir [28].



Bor elyaflarının erime noktası oldukça yüksek olsa da termal özellikler açısından orta sınıftadır. Ayrıca pahalı olması nedeniyle bor elyaflarının yerine karbon elyafları kullanılmaktadır [15], [28], [34].

### **Aramid Elyaflar**

Aromatik poliamid yapıya sahip aramid elyafları [28], “Kevlar” ticari adıyla bilinmektedir. Kevlar ilk kez Dupont firması tarafından 1970’li yıllarda piyasaya sunulmuştur ve üç farklı türü bulunur. Bunlar; Kevlar, Kevlar 29 (PRD-29) ve Kevlar 49 (PRD-49)’dur. Kevlar 49 ve Kevlar 29 en çok kullanılan aramid elyaflardır [15] ve benzer dayanıklılığa sahiptirler. Bununla birlikte, Kevlar 29’un çekme modülü Kevlar 49’un çekme modülünün yaklaşık 3 katıdır. Kevlar 29, kauçuk halat ve kayışlarda takviye malzemesi olarak kullanırken Kevlar 49 daha çok motor kasası gibi yapılarda kullanılır. Kevlar 49 ile benzer olan Kevlar ise lastikleri takviyelendirmede kullanılır [28].

Aramid elyafları camdan daha hafif ve daha serttir. Maliyet açısından da cam elyafları dışında kalan diğer birçok elyaf çeşidinden daha ucuzdur [15], [28]. Basınca karşı dayanımı zayıf olduğundan dolayı basıncın önemli olduğu alanlardaki kullanımı sınırlıdır. Bu elyafların darbe ve yüksek sıcaklıklarda sünme dayanımları oldukça yüksektir. Ayrıca aramid elyafları güneşe ve sülfürik asite karşı duyarlı olsalar da korozyon dirençleri iyidir [15].

#### **3.2.1.2 Tanecik Yapılı Katkı Malzemeleri**

Farklı şekillerde ve boyutlardaki tanecikler katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Tanecikler şekil olarak basit bir küre olduğu gibi kristaller gibi karmaşık bir çokyüzlü kristal yapı da olabilmektedirler.

Çeşitli tanecik yapıdaki organik ve inorganik maddeler, kompozit yapımında kullanılmaktadır. Ancak bunların kullanılan matris sistemi ile uyumlu olmaları gerekmektedir. Genellikle talk, kil, mika, kalsiyum karbonat, kalsiyum sülfat, kalsiyum silikat, titanyum oksit, ağaç tozu, kum, silika, alümina, asbest, cam boncuklar, metal pulları, metal tozu, karbon tozu gibi çeşitli tanecikler kullanılmaktadır.

Tanecikler, kompoziti güçlendirmesinin yanı sıra kompozitin termal, elektriksel, kimyasal ve magnetik özelliklerini değiştirirler. Ayrıca kompozitlerin aşınma dayanımı ve yanmazlığı üzerinde de etkilidirler [28].

### **Metal Tozları**

Metaller, polimer matrislerinde toz, tabaka, kısa elyaf (düşük boy/çap oranında; whisker) ve elyaf şeklinde dolgu veya katkı maddesi olarak kullanılabilirler.

Metal tozlarının diğer tanecik yapıları katkı maddelerine göre avantajı kompozite iyi elektriksel ve termal özellikler kazandırmalarıdır [42]. Metal tozlarının polimer kompozitlere çeşitli özellikler kazandırıp var olan özelliklerini iyileştirmesi; metal taneciklerinin morfolojisine, polimer matristeki konsantrasyonuna ve matristeki homojen dağılımına bağlıdır [43]. Metal tozlarının polimer malzemedeki konsantrasyonu ise kullanım amacına ve yerine göre değişmektedir. Çizelge 3.4’de yaygın olarak kullanılan metal tozlarının yoğunlukları ve malzemeye kazandırdığı fonksiyonlar verilmiştir [34].

Çizelge 3.4 Metal tozlarının yoğunluk ve fonksiyonları[34]

<b>Metal Tozu</b>	<b>Yoğunluk</b>	<b>Fonksiyonu</b>
Alüminyum	0.40-1.15	İşlenebilirliği kolaylaştırır, darbe dayanımını, termal ve elektriksel iletkenliği arttırmaları.
Bakır	1.70-5.50	
Kurşun	2.50- 6.00	Yoğunluğu artırır ve radyasyona karşı koruma sağlar.
Magnezyum Gümüş Çinko	2.00- 3.00	Isı ve elektriksel iletkenliği arttırmalarının yanısıra korozyona karşı direnç sağlarlar.

Metal tozları ile katkılandırılmış polimer kompozitler çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Örneğin; kurşun tozu içerikli polietilen ve kauçuk bazlı kompozitler, röntgen laboratuvarlarında çalışan personellerin kıyafetlerinde kullanılmaktadır. Kurşun ayrıca ses izolasyonu sağlanması için polimerik malzemelere katılmaktadır. Nikel tozu PVC'nin direncini arttırmasının yanı sıra polimer içerisindeki boşlukların da azalmasını sağlar. Bakır ise naylon 66'yı daha kararlı kılar [34].

### **Metal Oksitler**

Metal oksitler, yüksek yüzey alanları ve farklı morfolojileri nedeni ile sıklıkla kullanılan katkı maddelerindedir. Genellikle eklenildikleri malzemelere termal ve/veya elektriksel iletkenlik kazandırır. Titanyum dioksit, silisyum dioksit, çinko oksit ve manyetit sıklıkla kullanılan metal oksitlerdendir.

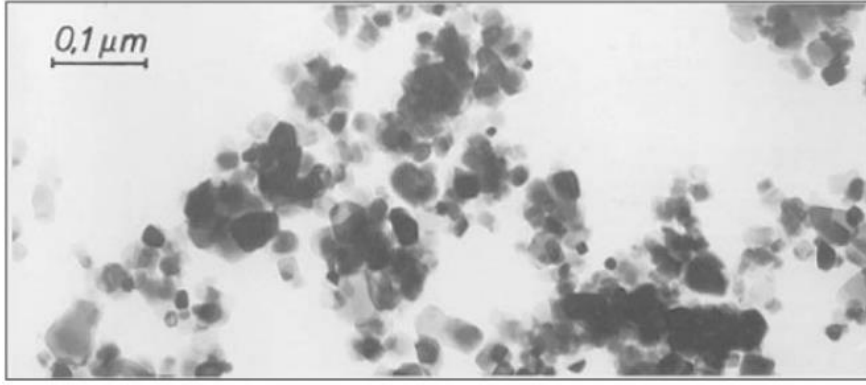
### **Titanyum Dioksit (TiO<sub>2</sub>)**

Beyaz toz halinde bulunan titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) kokusuzdur ve 79.87 g molekül ağırlığına sahiptir. Ucuz, kolay temin edilebilir olması ve kararlı yapısı nedeniyle sıklıkla kullanılan metal oksitlerdendir. TiO<sub>2</sub> rutil, anataz ve brokit şeklinde üç farklı kristal yapıda bulunmaktadır [44].

Yarı iletken bir yapıya sahip olan TiO<sub>2</sub>'nin erime noktası 1855 °C ve kaynama noktası ise 2750 °C'dir [44].

TiO<sub>2</sub> yüksek sıcaklıklarda uzun süre termal kararlılığını korur. Ayrıca RTV silikon gibi pek çok malzemeye, çok az miktarlarda ilave edilmesiyle, alev geciktirici özellik kazandırabilir. Yüksek voltajlı yalıtım malzemeleri, tonerler, floresan tüpler ve polistiren malzemeler TiO<sub>2</sub>'nin potansiyel kullanım alanlarındandır [1].

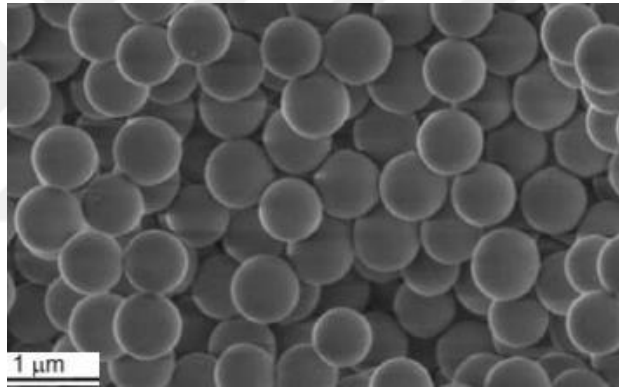
Metal oksitler arasında TiO<sub>2</sub>'in nano katkı olarak kullanımı yaygındır. [45]. TiO<sub>2</sub> (P 25) yaklaşık 21 nm'lik bir ortalama parçacık boyutuna ve 50 m<sup>2</sup>/g'lık spesifik yüzey alanına sahiptir [1]. Xiao vd.[46]'nin yaptığı çalışmada TiO<sub>2</sub> nano taneciğinin ağırlıkça %4 oranında eklenmesi ile doymamış poliester reçinenin mekanik özelliklerinin arttığı görülmüştür. TiO<sub>2</sub>'nin varlığı, polimerin kopma uzamasını %47 ve Young modülünü %22 oranında arttırmıştır. Bu da kopma mukavemetinin %173 artmasına neden olmuştur.



Şekil 3.3 Titanyum dioksitin (P 25) TEM fotoğrafı [1]

### Silisyum Dioksit (SiO<sub>2</sub>)

SiO<sub>2</sub> tanecikleri organik bileşikler ile modifiye edilerek, heterojen destekli katalizörlerde, otomotiv sektöründe, elektronik cihazlarda, havacılık endüstrisinde kullanılır [47].



Şekil 3.4 SiO<sub>2</sub> taneciklerinin (650 nm) SEM fotoğrafı [48]

Koloidal SiO<sub>2</sub>, kolay sentezlenmesi ve tanecik boyut ve dağılımının kontrol edilebilmesi nedeniyle ilgi çekici bir malzemedir. Stöber vd [49]. Monodispers küresel silika parçacıklarını basit bir yöntem ile sentezlemiştir. Sentez tetraetil ortosilikatın (TEOS); alkol, su ve amonyak (katalizör) ile hidrolizi ve kondenzasyonu ile gerçekleştirilmiştir [47].

Nano boyutlu SiO<sub>2</sub>, küçük boyutu, yüksek spesifik yüzey alan/hacim oranı, güçlü yüzey adsorpsiyon kuvveti, yüksek yüzey enerjisi, kimyasal saflığı, iyi dispersiyon performansı ve ısı direnci nedeniyle yeni ve son derece önemli yüksek teknoloji ürünü olan inorganik malzemelerden biridir. Bu özelliklerinden dolayı kauçuk, plastik, kaplama, boya, yapıştırıcı ve kozmetik gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Nano



SiO<sub>2</sub>'nin küçük boyutu sayesinde özellikle reçine ile kompozit oluşturulduğunda polimerin dayanımını, sünekliğini ve sertliğini büyük ölçüde artırır. Ancak organik matris ile inorganik katkı maddesi arasındaki zayıf etkileşimlerden dolayı bazı durumlarda matris ile katkı maddesi arasındaki uyumluluğu arttırmak için nanokompozitlerin hazırlanması sırasında uyumlaştırıcı malzemeler katılması gerekebilir [50]. Örneğin SiO<sub>2</sub> bazlı nanokompozitlere yaygın olarak silan bağlayıcı ajanlar ilave edilir.

Bisfenol A epoksi reçine/SiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin mekanik ve termal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada [50], uyumlaştırıcı olarak 3-glisidoksipropiltrimetoksi silan (KH-550) kullanılmıştır. Modifiye edilmiş amino KH-550'in alkoksi silikon grupları nano SiO<sub>2</sub>'nin yüzeyindeki hidroksi grupları ile, amino grupları ise epoksi reçinenin epoksi grupları ile reaksiyona girmiştir. Çalışmada kütlece %5 SiO<sub>2</sub> içerikli nanokompozitin, kopma anındaki uzaması %31, çekme mukavemeti ise %23 artmıştır. Epoksi nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları ise işlenmemiş reçineye göre 35-45 °C yükselmiştir.

### **Çinko Oksit**

Son 20 yıldır çinko oksit (ZnO) ile ilgili yapılan çalışmalar, ZnO'nun fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı başarılı bir şekilde gerçekleştirilmektedir. ZnO geniş enerji band aralığına sahip yarı iletken bir bileşiktir. Altıgen vurtzit ve kübik çinko olmak üzere iki ana kristal yapısı vardır. Bu yapılardan çevre koşullarında en kararlı olanı ve en çok kullanılanı altıgen vurtzit yapısıdır [51].

Çok fonksiyonlu inorganik nano taneciklerden biri olan ZnO, fiziksel ve kimyasal kararlılığı, yüksek katalitik aktivitesi, antibakteriyel özelliği, ultraviyole ve infrared adsorpsiyonu nedeniyle son yıllarda giderek artan bir ilgiye sahiptir [52].

Yerawar'ın yaptığı çalışmada [53], farklı ZnO oranlarına (%5, %10, %15, %20, ve %25) sahip PANI/ZnO nanokompozitleri yerinde kimyasal oksidasyon polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Sıcaklığa bağlı yüzey iletkenliği testi ile kütlece %20 ZnO içerikli nanokompozitin hem PANI'ye hem de diğer nanokompozitlere göre yüksek iletkenlik değerine sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca FTIR çalışması PANI ile nano boyutlu ZnO taneciklerinin güçlü etkileşimler kurduğunu göstermiştir.

## **Manyetit**

Demir oksit; hematit, maghemit ve manyetit olmak üzere üç farklı yapıda bulunur. Manyetit ( $Fe_3O_4$ ) ters spinel bir yapıya sahip susuz bir demir oksit bileşimidir. Manyetit siyahtır ve ferrimanyetik özelliğe sahiptir [54]. M.Ö. 1500'lü yıllarda keşfedilen manyetit, en çok kullanılan manyetik malzemedir ve demir atomlarının oksijen atomları ile çevrelendiği kübik bir yapıya sahiptir. Manyetit üretmek için farklı yöntemler mevcut olsa da demir tuzlarının ikili olarak çöktürüldüğü çöktürme yöntemi en çok kullanılan yöntemdir [55].

Nanoboyuttaki fiziksel ve kimyasal özelliklerinin keşfedilmesi ile birlikte manyetik nanotanecekler, son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Manyetik nano taneciklerin fiziksel, kimyasal, termal ve mekanik özellikleri, bileşimi ve morfolojisi esas alınarak sentezlenmesi teknolojik uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmalarını sağlamıştır. Manyetik katkı maddeleri ile polimerlere manyetik özellikler kazandırılmaktadır. Tipik manyetik ve elektriksel özelliklerinden dolayı  $Fe_3O_4$ , polimerik nanokompozitlerde kullanılan iyi karakteristik özelliklere sahip katkı maddelerinden biridir. Lu vd. [56], poli (stiren-ko-akrilik asit)/ $Fe_3O_4$  manyetik nanokompozitlerini dispersiyon polimerizasyonu metodu kullanarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen nanokompozitler karakterize edildiğinde koloidal monodispers nanokompozitlerin tanecik boyut dağılımının 50-120 nm aralığında değiştiği ve ortalama boyutlarının ise yaklaşık 100 nm olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır. Çalışmada, elde edilen manyetik polimer nanokompozitlerin birçok karboksil grubuna ve güçlü manyetik tepkilere sahip olmaları nedeni ile ilaç salınımlarında kullanımının uygun olacağı öne sürülmüştür. Yüksek en-boy oranına sahip karbon nanotüpleri üstün mekanik ve elektriksel özelliklerine sahiptir. Karbon nanotüplerinin üstün mekanik özellikleri, karbon atomları arasında  $sp^2$  hibrid kovalent bağlarının oluşmasının bir sonucudur.

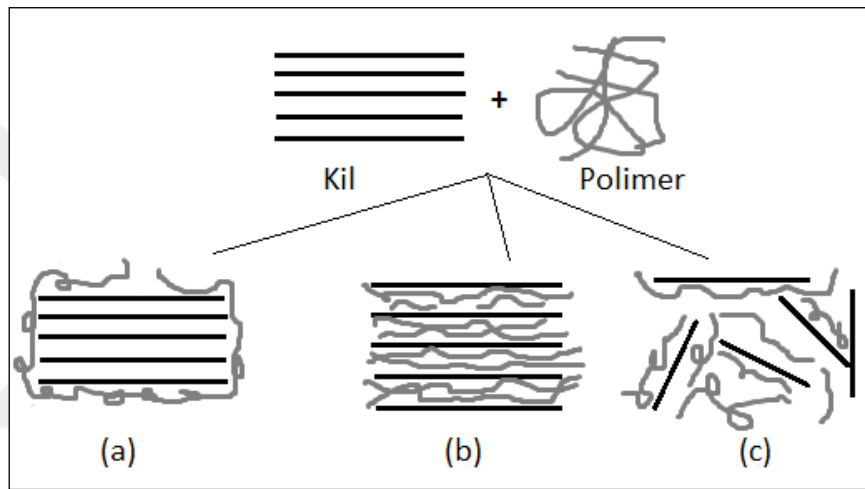
### **3.2.1.3 Tabaka Yapılı Katkı Maddeleri**

#### **Killer**

Doğada bolca bulunmaları, kimyası üzerine uzun yıllardır birçok çalışmanın yapılmış olması ve çok yüksek şekil alternatifine sahip olmaları nedeni ile killer en çok kullanılan

katkı maddelerinden biridir [57]. Killer tanecik boyutu 0.02 mm'den küçük, alümina ve silis içeriği yüksek minerallerdir.

Doğal kil hidrofiliktir ve polietilen oksit (PEO), polietilen glikol (PEG) gibi polar polimer ile kolayca etkileşime geçebilir. Bu etkileşim PEG veya PEO'daki oksitilen gibi gruplar arasında hidrojen bağı oluşması nedeniyle gerçekleşir. Tabakalı bir yapıya sahip olan killerin kompozit oluşturmadan önce silikat tabakalarının arasını açmak amacıyla modifiye edilmesi gerekmektedir. Polimer/kil kompozitleri genellikle yerinde polimerizasyon ve eriyik veya çözelti harmanlama olmak üzere iki yöntem ile üretilirler. Şekil 3.5'te gösterildiği gibi üç çeşit polimer/kil kompoziti vardır.



Şekil 3.5 Farklı kompozit tiplerinin şematik gösterimi; (a) Karışmaz-geleneksel kompozit (b) ara katmanlı kompozit (c) karışan-tabakalara ayrılmış kompozit [58]

Polimer/kil kompozitlerinde sıklıkla kullanılan bir kil çeşidi olan montmorillonit (MMT)'in, oktahedral alümina tabakasının iki silikat katmanı arasına yerleştiği sandviç şeklinde bir yapısı vardır [59]. Sirapanichart vd. [60] yaptığı organofosfat ile modifiye edilmiş MMT kullanarak poli(MMA-ko-BuA) kompozitlerini çözelti döküm yöntemi ile sentenlemiştir. MMT yüklemesi arttıkça poli(MMA-ko-BuA)'nın termal kararlılığı artmıştır. Kompozit filmlerin çekme direnci ve Young modülüs değerleri, filmlerin süneklik özelliklerinde herhangi bir değişiklik olmaksızın iyileştirilmiştir. Yüksek MMT yüklemesinde, yüksek çekme direnci ve Young modülüs değerlerine ulaşılmıştır, ancak yüksek stres lokalizasyonu nedeniyle %6 MMT yüklemesinde bu değerler azalmıştır. Çalışmada [60] poli(MMA-ko-BuA)/Modifiye-MMT kompozitlerinin hazırlanmasında optimum modifiye MMT yüklemesinin kütlece %3 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Son yıllarda MMT'nin nano boyutta kullanılması yaygındır. Nano boyuttaki alümina silikat tabakaları 1-5 nm kalınlık ve 100-500 nm çapında boyutlara sahiptir. Bu boyutlar MMT'nin yüksek en-boy oranına sahip tabakalarının oluşmasını sağlar ve dolayısıyla polimerler ile harmanlandığında polimerden minerale gerilim transferi sağlanır. Böylece kil minerallerinin sertliği, harmanın (blend) sertliğini arttırmış olur. MMT'nin tek tabakasının düzlemde 78 ile 265 GPa arasında değişen Young modülüs değerine sahip olduğu bildirilmiştir [59]. Kil/polimer nanokompozitlerin diğer bir avantajı, kilin polimerin optik özelliklerini önemli ölçüde etkilememesidir. Her bir kil katmanının kalınlığı, ışığın dalga boyundan çok daha küçüktür ve böylece tabakalaşmış kil/polimer nanokompozitleri optik açıdan net olmaktadır [61].

### **Karbon Nanotüpleri**

Karbon nanotüpleri (CNT) ilk olarak 1976 yılında keşfedilmiş de herhangi bir uygulaması gerçekleştirilmediğinden dolayı 1991 yılında Iijima'nın yapmış olduğu çalışma, karbon nanotüplerinin gerçek anlamda keşfi olarak kabul edilmektedir.

Genel olarak üç çeşit karbon nanotüp bulunmaktadır:

- 1 ile 2nm arasında değişen çapa sahip tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT)
- 2 ile 4nm arasında değişen çapa sahip çift duvarlı karbon nanotüpleri (DWCNT)
- 4-150 nm arasında değişen çapa sahip çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT)

Nanotüpün ekseni yönündeki yüksek Young modülü, elektriksel iletkenliği ve içi boş yapısı nedeniyle karbon nanotüpler ilgi çekici malzemelerden biridir. Karbon nanotüpleri alüminyumun yarısı kadar yoğun ve yüksek mukavemete sahip alaşımlardan 20 kat daha fazla çekme direncine sahiptirler. Çalışmalar karbon nanotüplerinin 1 TPa çekme modülüne ve 50-150 GPa çekme direncine sahip olduğunu göstermiştir [59]. Çok duvarlı karbon nanotüplerinin tek duvarlı nanotüplere göre çekme direncinin düşük olduğu bilinmektedir. Bu durum çok duvarlı karbon nanotüplerinde nanotüp katmanlarının birbiri üzerinden kayması ile açıklanmaktadır [62].

Karbon nanotüpleri keşfedilmelerinden bu yana pek çok alanda kullanılmaktadır. Güneş ışınlarının neredeyse tamamına yakını absorplaması nedeniyle üç boyutlu

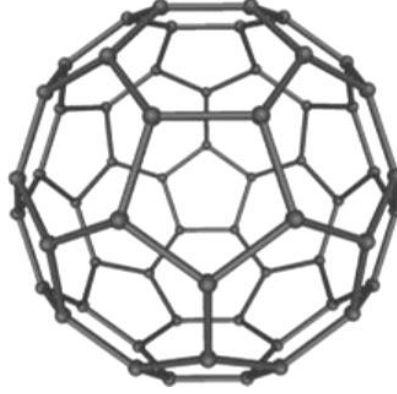
güneş panelleri üretiminde kullanılmaktadır. Kimyasal değişimlere karşı duyarlı olması sensörlerde, en-boy oranının büyük olması katalizör desteklerinde elektriksel özellikleri ise elektronik cihazlarda kullanımını sağlamıştır. Karbon nanotüplerinin özellikle kompozit malzemelerde kullanımı gün geçtikçe artmaktadır [62].

Karbon nanotüpleri polimer nanokompozitler için ideal bir katkı maddesidir. Tipik bir polimerin ısı iletkenliği 0.3 ile 0.4 W/mK arasında değişirken karbon nanotüplerinin ısı iletkenliği 650 ile  $10^4$  W/mK olarak değişmektedir. Bu sonuçlar ışığında nanotüp bazlı kompozitlerin termal iletkenliğinde büyük bir artış gözleneceği ön görülmüştür. Ancak uygulamada bu artış beklenenden çok düşük olmuştur (genel olarak 1 W/mK'dan düşük). Bunun nedeni nanotüp-polimer ara fazındaki ısı transferine karşı olan dirence atfedilmiştir [59]. Karbon nanotüplerinin üretim maliyeti çok yüksektir. Bu nedenle karbon nanotüp bazlı fonksiyonel nanokompozitlerinin kütleli büyük ölçekli üretimi oldukça zordur [63]. Karbon nanotüplerinin bu dezavantajı bilim adamlarını alternatif malzeme arayışına yöneltmiştir.

### **Fullerenler**

1985 yılında keşfedilen fullerenler kararlıdır ve içi boş bir küre yapısına sahiptirler (Şekil 3.6).  $C_{60}$  olarak gösterilseler de  $C_{20}$ ,  $C_{24}$  ve  $C_{82}$  gibi farklı fulleren türleri mevcuttur. Fulleren ve türevleri grafitin lazer ile bozundurulması ile elde edilirler.

Üstün fiziksel özellikleri nedeniyle nano boyuttaki düşük yoğunluklu fulleren  $C_{60}$  çok fonksiyonlu polimer nanokompozitleri üretimi için ideal katkı maddelerinden biridir. Ancak polimer/fulleren  $C_{60}$  nanokompozitlerinin üretiminde; fulleren  $C_{60}$  'ın polimer matriste dağılması ve polimer matris ile fulleren  $C_{60}$  'ın güçlü ara yüzey etkileşimlerini geliştirmede çeşitli zorluklar mevcuttur [16].



Şekil 3.6 Fulleren

Zuev'in poliamid 12 ve epoksi reçine matrisleri kullanarak yaptığı çalışmada [64] fulleren  $C_{60}$  'ın yanısıra  $C_{60} / C_{70}$  karışımı, fulleren üretiminde kullanılan kurumlar ve karbon siyahı ve grafit gibi karbon esaslı katkı maddelerinin polimer nanokompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. 0.02-0.08 fulleren türevlerini içeren katkı maddeleri poliamit-12'nin mekanik özelliklerini %30-40 oranında iyileştirirken epoksi reçinenin mekanik özelliklerini değiştirmemiştir. Çalışmada en iyi sonucu  $C_{60} / C_{70}$  karışımı vermiştir.

#### **Grafenik Katkı Maddeleri**

Karbon esaslı tabakalı katkı maddeleri arasında son yıllarda giderek artan ilgiye sahip olan grafenik malzemeler; grafen, grafit ve GO'dan oluşmaktadır. Grafenik nano katkılar karbon nanotüpleri gibi karbon atomlarından oluşurlar, ancak karbon nanotüplerinin aksine 2 boyutlu düz bir yapıya sahiptirler [65]. Grafit ve grafen elektriksel olarak iletken iken GO yalıtkan kabul edilecek derece düşük elektriksel özelliklere sahiptir. Bununla birlikte polimer matris ile iyi etkileşim kurması ve matriste iyi dağılım göstermesi açısından GO, grafenik katkıları arasında öne çıkmaktadır.

2006 yılından bu yana grafenik katkı içeren polimer nanokompozitlerin sayısı katlanarak artmaktadır ve özellikle Andre Geim ve Konstantin Novoselov'un 2010'da grafen ile ilgili çalışmalarından dolayı Nobel ödülü almasıyla birlikte sadece grafen'in değil diğer grafenik katkıların da polimer nanokompozitlerde kullanımına olan ilgiyi arttırmıştır [37]. Grafenik nano katkıları, polimer matrise üstün; mekanik, termal, optik, elektriksel ve bariyer özellikler kazandırır[37], [66] [37].

### GRAFEN ESASLI POLİMER NANOKOMPOZİTLER

Polimer nanokompozitlerden kullanım alanlarına göre; mekanik dayanım, termal kararlılık ve elektriksel iletkenlik gibi özellikler bakımından üstün özelliklere sahip olması beklenir. Polimer nanokompozitlerin bu özellikleri üzerinde birçok faktör etkili olsa da polimer matrise ilave edilecek katkı son derece önem arz etmektedir. Kullanılacak katkının polimer matrisi çeşitli özellikler açısından geliştirirken aynı zamanda nano boyutlarda kullanıma da uygun olması gerekmektedir. Son yıllarda polimer matrisler ile kullanılan nano katkılar arasında grafenik esaslı olanlar ön plana çıkmaktadır.

Grafenik katkı maddeleri temel olarak grafit, grafen, grafen oksit ve bunların türevi olup kimyasal metotlar ile üretilebilen tek veya çok tabakadan oluşmuş malzemelerdir [67] ve elektronik cihazlar, kimyasal sensör ve enerji depolama gibi çeşitli alanlarda etkili bir şekilde kullanılabilirler [68]. Grafenik nano katkı içeren malzemeler, üstün; mekanik, termal, elektriksel, optik ve kimyasal performans beklenen uygulamalar için ideal malzemelerdir. Özellikle matris ile iyi ara yüzey etkileşimi kurduklarında matris ile sinerjik etki oluşturarak üstün özellikler gösterirler. Tüm bu özelliklerinden dolayı 2006'dan bu yana grafen esaslı nanokompozitler ile yapılan çalışmalar katlanarak artmaktadır [37].

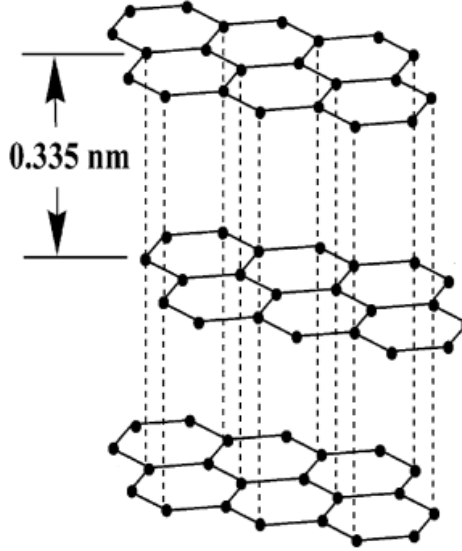
## 4.1 Grafenik Katkı Maddeleri

### 4.1.1 Grafit

Grafit, normal koşullarda en düşük enerjili elementel karbon olarak tanımlanır. Kristal bir kafes yapısına sahip olan grafit, hibritleşmiş karbon atomları ile sıkıca bağlı paralel iki boyutlu tabakaların kümeleşmesinden meydana gelir. Doğada yaygın olarak bulunur ve karbonun  $sp^2$  hibritleşmesi yapan allotropudur [69].

Grafitin bitişik tabakaları, altıgen grafitin kristalografik aralığının yarısı olan 0.335 nm ile birbirinden ayrılır (Şekil 4.1). Bu tabakalar zayıf van der waals kuvvetleriyle bağlıdır ve bu nedenle birbirleri üzerinden kolayca kayar [69]. Kayganlık özelliği nedeniyle kurşun kalem yapımında kullanılan grafitin isminin kökeni de bu özelliğinden gelmektedir. Yunanca'da 'grapho' yazmak anlamına gelmektedir.

Grafit ayrıca elektriksel iletkenliğinden dolayı pil ve elektrolit yapımında da kullanılmaktadır [70].



Şekil 4.1 Grafit tabakaları [69]

Nanokompozitler ile ilgili çalışmalarda karbon bazlı malzemelerden çoğunlukla karbon nanotüpleri üzerinde durulsa da karbon nanotüplerinin prosese uygulama zorluğu ve dispersiyon sorunlarından dolayı kullanımı sınırlıdır. Karbon nanotüplerinin kullanımı sınırlayan en büyük engel ise fiyattır. Maliyet açısından MWNTs ( $\sim 8\$/g$ ) ve SWNTs ( $\sim 170\ \$/g$ ) ile kıyaslandığında grafit nano tabakalarının ( $\sim 2\ \$/kg$ ) çok daha avantajlı



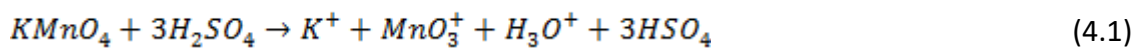
olduğu bilinmektedir [69]. Ancak grafitin polimer nanokompozitlerde etkili olarak kullanılabilmesi için polimer matrisi boyunca dağılması ve tabakalarının ayrılması gerekmektedir.

Chen vd.'nin yaptığı çalışmada [71], PS/grafit nanokompozitlerini sentezlenmiştir. İlk olarak genişletilmiş grafit, grafit nano tabakaları oluşturmak üzere toz haline getirilmiş ve sonikasyon kullanılarak yerinde süspansiyon polimerizasyonu ile PS matriste dağıtılmıştır. Birçok kompozite göre çok daha düşük süzüntü eşiğine sahip nanokompozitler elde edilmiştir.

Literatürde grafitin; polietilen[72], PMMA [73], PVC [74] ve nylon 6 [75] gibi çeşitli polimer matrislerde kullanıldığı bir çok çalışma mevcuttur. Bununla birlikte grafitin topaklaşması nanokompozitlerin zayıf mekanik özellikler göstermesine neden olmaktadır [71]. Bu nedenle son yıllardaki çalışmalar ağırlıklı olarak grafen ve grafen oksit gibi nano maddelerine yönelmiştir.

#### 4.1.2 Grafen Oksit

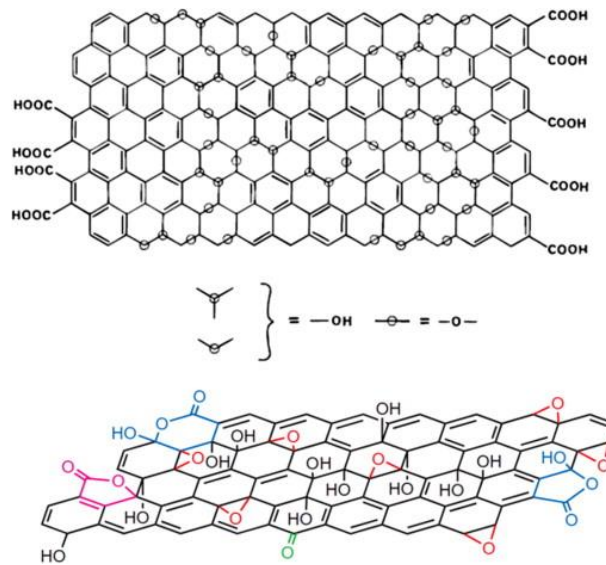
Grafitik oksit veya grafitik asit olarak da bilinen grafen oksit (GO) genellikle grafit tabakalarının oksitleyici ajanlar ile proses edilmesiyle hazırlanır. Bu işlem ile, grafit yüzeyine polar gruplar bağlanır ve böylece grafitin ara katmanlarındaki boşluklar genişletilmiş olur [69]. GO ilk olarak 1859 yılında Brodie tarafından grafit tabakalarının potasyum klorat ( $KClO_3$ ) ve dumanlı nitrik asit ( $HNO_3$ ) ile reaksiyonu ile hazırlanmıştır [76]. Yaklaşık 40 yıl sonra L. Staudenmaier, Brodie'nin formülünü birkaç değişiklik yaparak geliştirmiştir [77]. Staudenmaier,  $KClO_3$  ve dumanlı  $HNO_3$ 'ü Brodie gibi tek seferde ilave etmek yerine reaksiyon boyunca kloratı parça parça ilave etmiştir. Ayrıca derişik sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) kullanarak karışımın asitliğini arttırmıştır. Staudenmaier'den yaklaşık 60 yıl sonra ise Hummers ve Offeman grafiti potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ) ve derişik  $H_2SO_4$  karışımı ile reaksiyona sokarak alternatif oksidasyon yöntemi geliştirmişlerdir (Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2) [78],[79].



Çeşitli modifikasyonlar ile değiştirilse de bu üç yöntem GO üretiminde temel yöntemler olarak bilinmektedir [80]. Günümüzde özellikle Hummers Metodu'nun modifiye edilerek kullanılması son derece yaygındır. Hummers metodunda Eşitlik 4.1 ve 4.2'teki reaksiyonlar sonucu aktif bir bileşen olan mangan heptoksit elde edilir ve GO'nun üretilmesinde oksidan görevi görür. Grafit kaynağı olarak ise sıklıkla saflaştırılmış grafit tabakaları kullanılır [80].

GO tabakalarının her iki bazal düzleminde (epoksi ve hidroksil grupları) ve uçlarında (karbonil ve karboksil grupları) oksijen içerikli çeşitli fonksiyonel gruplar bulunur [2]. Bu fonksiyonel grupların varlığı kuvvetli hidrofilik bir yüzey oluşturur. Böylece sulu ve polimerik ortamda grafen oksit dağılımı kolaylaşır [3].

GO'nun kimyasal yapısı ile ilgili kesin bir model mevcut değildir. Bunun birçok nedeni olsa da temel olarak amorf ve stokiometrik olmayan atomik yapısının olması ve bu yapıyı karakterize etmek için kesin bir analitik tekniğinin bulunmamasıdır. Bu sorunlara rağmen GO'nun yapısının anlaşılması için birçok çalışma yapılmıştır ve bu çalışmaların büyük bir kısmı başarı ile gerçekleştirilmiştir [80]. GO için en çok bilinen model Anton Lurf ve Jacek Klinowski'nin ortaya koyduğu modeldir (Şekil 4.2). Lurf ve Klinowski, GO'nun yapısı ve hidrasyon davranışı ile ilgili birkaç çalışma yayınlamıştır ve bu yayınlar güncel literatürde birçok atıf almıştır. Lurf ve arkadaşları ilk olarak katı hal nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ile malzemeyi karakterize etmişlerdir [80].



Şekil 4.2 Çeşitli Lurf-Klinowski modelleri [80], [81], [82]

GO, üstün mekanik, termal ve yapısal özelliklerinden dolayı polimer nanokompozitleri için önemli katkı malzemelerinden biridir. Grafen oksit tabakaları, yüksek oksijen içeriği göz önüne alındığında, geniş bir uygulama alanı olan polimer nanokompozitlerinde MMT gibi iki boyutlu tabakalı kil yapıları ile benzerlik göstermektedir. Genellikle polimer-kil nanokompozitlerin üretiminde genellikle mikrometre kalınlığında çok katmanlı topaklaşmalar görülür. Kil-polimer nanokompozitlerinde görülen bu durumun aksine yüksek yüzey-hacim oranı ile GO, suda ve organik çözücülerde kolay dağılması ve sahip olduğu fonksiyonel gruplar sayesinde topaklaşmaya neden olmayarak polimer matriste iyi dağılım gösterir [65].

GO; PMMA[4], [66], PS, PP[6], PPy[5], [8], [83], PANI[84], poli(vinil alkol) (PVA)[85], gibi pek çok termoplastik matris ile nanokompozit oluşturabildiği gibi epoksi[86], fenol formaldehit (FF)[87] gibi termoset reçinelerle de nanokompozit oluşturabilmektedir.

GO yalıtkan malzeme sayılacak derecede düşük elektriksel özelliklere sahip olsa da PANI, PPy, politiyoller gibi iletken polimerler ile sinerjik etkileşim oluşturarak polimerlerin elektriksel özelliklerini geliştirdiği çeşitli çalışmalar mevcuttur [7], [83], [88]. Manivel vd.[83] yaptığı çalışmada, saf PPy polimerinin elektriksel iletkenliğini kütlece %5 GO kullanarak yerinde süspansiyon polimerizasyonu ile hazırladığı nanokompozitlerde %92 oranında arttırmıştır. Bir başka çalışmada [7] ise yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen kütlece %5 GO içeren PANI/GO nanokompozitlerinin elektriksel iletkenliklerinin saf polimere göre %120 daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

GO'nun termal özellikleri tabaka sayısına ve tabakaları arasındaki boşluğa bağlı olarak değişse de GO'nun polimer nanokompozitlerin termal özelliklerini geliştirdiği birçok çalışmada belirtilmiştir. GO içeren polimer nanokompozitler genellikle saf polimere göre termal olarak daha karardır ve bozunma sıcaklıkları saf polimerden daha yüksektir. Elektriksel, mekanik ve optik tüm özelliklerde olduğu gibi termal özelliklerde de GO'nun polimer matrisindeki homojen dağılımı ve matrisle güçlü etkileşimler kurması oldukça etkilidir. Imran vd. yaptığı çalışmada [7] saf PANI polimerinin bozulma sıcaklığı 333 °C iken kütlece %1, %2 ve %5 GO yüklemesine sahip PANI/GO nanokompozitlerinin termal bozulma sıcaklıkları sırasıyla 346, 344 ve 340 °C'dir. %1

GO içeren nanokompozitte maksimum değere ulaşılması GO ile PANI matrisinin  $\pi$ - $\pi^*$  boyunca kuvvetli ara yüzey etkileşimleri ve hidrojen bağlarıyla açıklanmıştır.

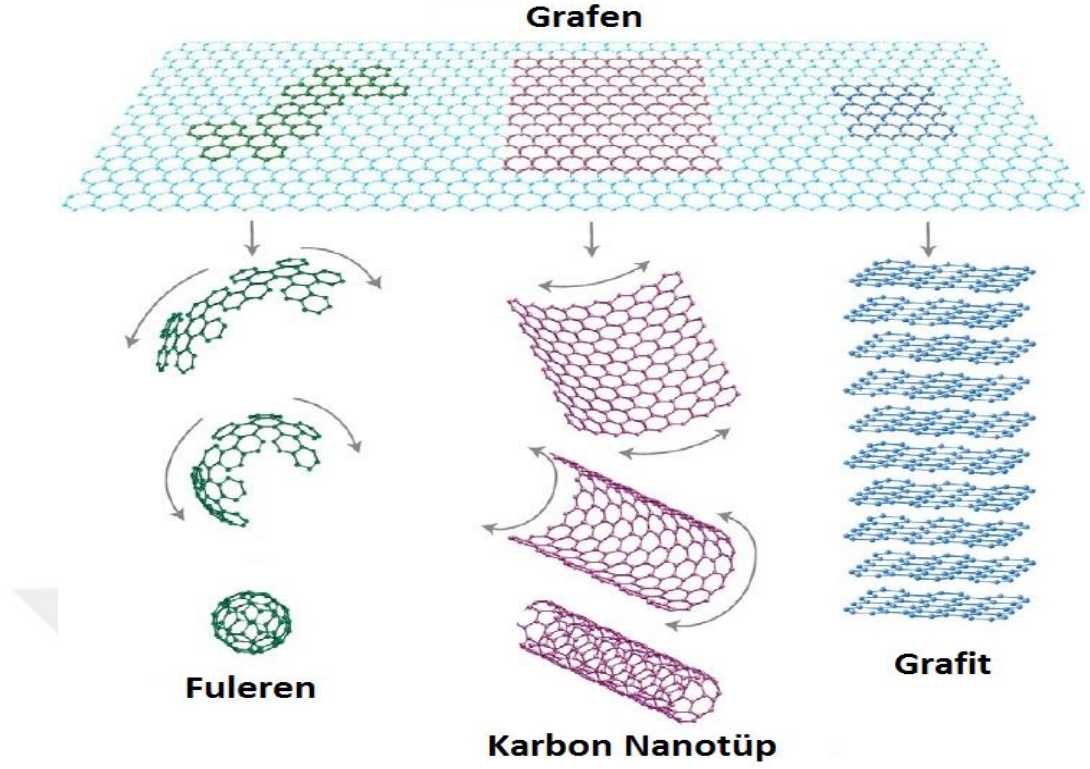
Mekanik özellik, GO'nun polimer nanokompozitlerde iyileştirdiği bir diğer özelliktir. GO ile yapılan birçok çalışmada saf polimere göre üstün mekanik özellikler elde edilmiştir. Çalışmalarda GO miktarının artmasıyla sertlik, Young modülü ve depolama modülü değerlerinde artışlar kaydedilmiştir [66], [85], [87]. Morimune, Nishino ve Goto'nun yaptığı çalışmada [75] kütlece %1 GO içeren PMMA/GO nanokompozitinin Young modülü değerinin (4.1 GPa) saf PMMA'nın (2.2 GPa) iki katı olduğu belirlenmiştir.

GO filmlerin yüksek yüzey alanına sahip olmaları ve iletken hale dönüştürülebilmeleri nedeniyle şeffaf iletken filmlerde, esnek elektroniklerde, elektrot malzemesi olarak; bataryalar, kondansatörler ve güneş pillerinde kullanılabilirler. Grafen oksit ayrıca iyon değiştiricilerde, hidrojen depolamada ve nanofiltrasyon membranları gibi alanlarda da kullanılmaya uygun bir malzemedir [67], [68].

#### **4.1.3 Grafen**

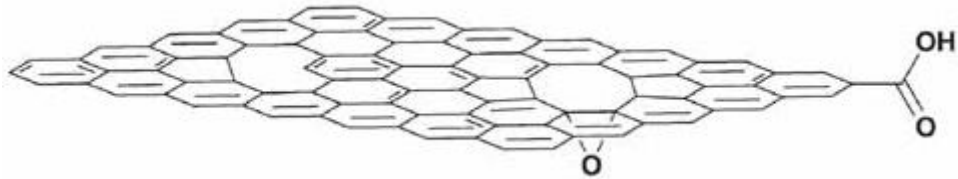
Grafen (Gr), iki boyutlu kafes yapısı şeklinde bir düzene sahip  $sp^2$  hibritleşmesi yapmış karbon atomlarından oluşur. Tek katmanlı olan grafen; grafit, karbon nanotüpleri ve fullerenler gibi çeşitli karbon allotroplarının temel yapısını oluşturmaktadır (Şekil 4.3) [63], [67]. Grafen, grafen oksitin aksine uçlarında fonksiyonel grup içermez (Şekil 4.4) ve elektriksel olarak iletkenidir. Ayrıca çok kuvvetli karbon bağlarının bulunması grafenin mekanik olarak çok kuvvetli olmasını sağlamaktadır. Grafen 1 TPa Young modülü ve 130 GPa çekme dayanımı değeriyle en güçlü ve en sert malzemelerden biridir [89].

2004 yılında Andre Geim ve çalışma arkadaşları, Manchester Üniversitesi'nde, önceden termodinamik olarak kararsız ve çevre şartlarında bulunamayacağı düşünülen tek katmanlı grafeni ve diğer 2 boyutlu kristallerini başarılı bir şekilde tanımlamışlardır [63], [90]. 2010 yılına gelindiğinde ise Andre Geim ve Konstantin Novoselov, grafen ile ilgili çalışmalarından dolayı Nobel Fizik Ödülü'ne layık görülmüştür [12].



Şekil 4.3 Karbon esaslı malzemelerin temelini oluşturan grafen [91]

Grafenin elde edilmesinde beş farklı metot vardır: Grafitin tek katmanının geçiş metalleri üzerinde kimyasal buhar bozulması (CVD), Scotch bantı yöntemi, silikon karbit gibi elektriksel olarak iletken substratlarda epitaksiyonel olarak büyütülmesi, grafen oksit ve grafit ara katkı bileşiklerinin (Glc) kimyasal olarak indirgenmesi ve son olarak grafen oksitin termal olarak indirgenmesi. CVD ve Scotch bandı yöntemi polimer kompozitlerin üretimi için büyük ölçekli grafenin hazırlanmasında uygun değildir [69]. GO'nun kimyasal veya termal olarak indirgenmesi, basit, güvenli, yüksek verimli ve düşük maliyetli olduğundan şu ana dek en ilgi çekici yöntem olmuştur. Özellikle hidrazin ve hidrazin türevi indirgeme ajanlarıyla GO'nun kimyasal olarak indirgenmesi grafen üretiminde kullanılan en yaygın metottur [2].



Şekil 4.4 Grafen tabakası [65]

Grafen "en ince malzeme" olarak kabul edilir ve üstün mekanik, elektriksel, termal ve alev geciktiricilik özelliklerine sahiptir. Bu özellikleri ile nano malzeme olarak kullanımı son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Özellikle grafen/polimer nanokompozitleri ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Grafen-polimer nanokompozitleri, katkısız polimerlerle kıyaslandığında üstün; mekanik, termal, gaz bariyeri, alev geciktiricilik ve elektriksel özellikler gösterirler [92], [93], [94]. Ayrıca grafenin polimer nanokompozitlerin elektriksel ve mekanik özelliklerini, kil ve diğer karbon bazlı takviye malzemelerine göre çok daha fazla geliştirdiği bilinmektedir [63], [92], [94]. Elde edilen nanokompozitlerin üstün özelliklerini etkili bir şekilde gösterebilmesi için grafenin polimer matrisinde homojen şekilde dağılması gerekmektedir [95].

Grafen ile polimer matrisinin ara yüzey etkileşimleri grafen katkılı polimer nanokompozitlerin homojen dağılımını ve buna bağlı olarak son ürün özelliklerini etkilemektedir. Saf grafen, GO'da olduğu gibi fonksiyonel gruplar (hidroksil, karboksil, epoksi... gibi) içermediğinden polimer matriste topaklaşma eğilimi gösterir. Dolayısıyla organik polimerler ile iyi etkileşim kuramadığı için homojen yapıda bir kompozit oluşturamaz [63]. Grafenin polimer matriste moleküler seviyedeki dağılımının sağlanması grafenin yüzey modifikasyonu ile mümkün olabilmektedir. Oksidasyonu takiben kimyasal fonksiyonlandırmanın gerçekleştirilmesi, grafenin dispersiyonunu kolaylaştırarak topaklaşma oluşmasını engellemektedir. Grafenin kimyasal olarak fonksiyonlandırılması, organik polimerler ile etkileşimini arttırmanın yanı sıra çözünürlüğü ve işlenebilirliği arttırmasından dolayı ilgi çekicidir. Birçok çalışmada grafen ve grafen oksit fonksiyonlandırılması için aminleme, esterleşme[96], izosiyanat modifikasyonu [97] ve polimer sarma (polymer wrapping)[98] yöntemleri başarıyla gerçekleştirilmektedir [63].

Literatürde PMMA [99], PS [100], PANI [101], [102], PVA [95], [103], polietilen tereftalat (PET) [104], epoksi [105] ve poliüretan (PU) [106] gibi çeşitli polimer matrisler ile grafen/polimer nanokompozitlerin sentezlendiği birçok çalışma mevcuttur ve bu çalışmaların sayısı gün geçtikçe artmaktadır.

## 4.2 Grafen Esaslı Polimer Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri

Grafen esaslı nanokompozitlerin etkileşim mekanizması polimerin, grafen ve/veya grafen oksitin ve çözcünün; polaritesi, molekül ağırlığı, hidrofobiklik derecesi, reaktif grupları gibi faktörlerine bağlı olduğu gibi nanokompozitin üretim yöntemiyle de doğrudan ilişkilidir [63], [104].

Grafen esaslı polimer nanokompozitlerin üretilmesinde çözelti karışım (solution mixing), eriyik harmanlama (melt blending/melt mixing), lateks harmanlama ve yerinde polimerizasyon (in situ) olmak üzere dört temel yöntem mevcuttur [63].

### 4.2.1 Çözelti Karıştırma (Solution Mixing/Compounding)

Çözelti karıştırma; PMMA [107], PS [108], PVA[107], [109], PU [110] ve PANI [101] gibi birçok polimer matrisli nanokompozitin üretilmesinde kullanılan yaygın bir yöntemdir [37].

GO veya modifiye edilmiş grafenin yığın katmanlarının zayıf kuvvete sahip olması nedeniyle aseton, kloroform, tetrahidrofur (THF), dimetilformamide (DMF) veya toluen gibi çözücülerde kolayca dağıtılır [63]. Grafenik nano katkının dağıtıldığı çözücüde polimer çözülerek, polimer çözeltisi ve grafenik nano katkı dispersiyonu belirli işlem koşullarında birbirleri ile karıştırılır. Bu işlem ile karışımda, polimer nano katkının tabakalaşmış katmanlarına adsorplanır ve çözücü uçurulduktan sonra yeniden kurulan tabakaların arasında kalır. Böylece sandviç formunda bir nanokompozit elde edilir [63], [111].

Çözücü molekülleri, polimer zincirlerinin yapısal entropisindeki azalışı dengelemek için bozulur. İtici güç, bu bozulma sonucu elde edilen entropi kazancı ile elde edilir. Dolayısıyla katkı malzemesini polimer zincirleriyle etkileştirmek için fazla miktarlarda çözücü gerekir [63], [112].

Çözelti karıştırma tekniği ile üretilen iletken polimer nanokompozitler genellikle düşük perkolasyon eşiğine sahip olur [69]. Ayrıca bu tekniğin düşük polariteye sahip – hatta polarite gözlenmeksizin- nanokompozitlerin sentezlenmesine olanak sağlaması tekniğin en önemli avantajlarından [63].

Gerek fazla miktarlarda çözücü kullanımı gerekse kullanılan çözücünün uzaklaştırılmasından kaynaklı çevresel problemler bu tekniğin yüksek miktar üretimi için kullanımını kısıtlar [69]. İnce film sınırlamaları, karıştırma ve çözücü buharlaştırma aşamalarındaki çökme sorunları yöntemin diğer dezavantajlarıdır [37].

Bhwal vd.'nin [113] sentezledikleri GO/etilen-metil akrilat (EMA) kopolimer nanokompozitlerinde GO'nun oksijen içerikli gruplarının EMA ile etkileşimi sonucu kompozitlerin termal kararlılığının arttığı görülmüştür. Kütlece %5 GO yüklemesinde polimer matris ile grafen oksit tabakaları arasındaki etkili ara yüzey adezyonu, nanokompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirmiştir. Kompozitlerin termal kararlılığı ve mekanik özellikleri %5 GO yüklemesinin üzerine çıktığında düşüşe geçmiştir. Bu durum yüksek yüklemelerde GO ile polimer etkileşiminin sağlanamamasıyla açıklanmıştır. GO tabakalarıyla polimerin etkileşime girmeyişi GO'nun tabakalarındaki yüksek yüzey enerjisi ile topaklaşmasına neden olmuştur [113].

Das vd.'nin yaptığı çalışmada [107] çözelti karıştırma yöntemi ile fonksiyonlandırılmış grafen katkılı PMMA ve PVA nanokompozitleri hazırlanmıştır. Az miktarda (kütlece %0.6) grafen ilavesi ile hem PMMA hem de PVA matrisli kompozitlerin elastik modül ve sertliklerinde belirgin artış gözlemlenmiştir.

#### **4.2.2 Eriyik Harmanlama**

Eriyik harmanlama yönteminde katkı maddesi mekanik kesme kuvveti ile vidalı bir ekstrüder veya uygun bir harmanlama karıştırıcısı kullanılarak polimer matrisinde dağıtılır [37]. Bu yöntemde ekstrüderin yanısıra içten karıştırıcı ve çift merdaneli öğütücü gibi geleneksel karıştırma ekipmanları da kullanılır. Proseste hiç çözücü kullanılmamasından dolayı eriyik harmanlama, kompozitlerin hazırlanmasında çevre dostu bir yöntemdir [69]. Eriyik harmanlama, adsorpsiyona veya yerinde polimerizasyona uygun olmayan polimer ve özellikle termoplastik nanokompozitlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılır [63].

Eriyik harmanlama prosesi, yüksek grafen oranlarında -viskozite artışından dolayı- grafenin polimer matrisinde dağıtılmasında çok etkili değildir [68], [114]. Ancak çok yüksek viskozite polimer ve grafen arasındaki  $\pi$ - $\pi$  istiflenme etkileşimlerine izin



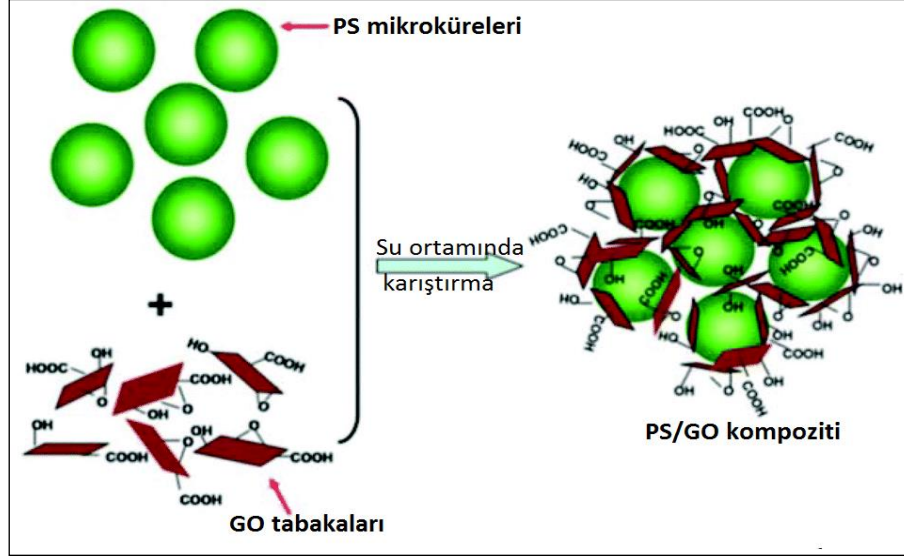
vermesi yöntemin bir diğer avantajıdır [114]. Literatürdeki birkaç çalışmada nanokompozitlerin eldesinde eriyik harmanlamanın kullanılması ile iyi elektriksel özellikler gözlemlenmiştir. Zhang vd.'nin yaptığı çalışmada [104] PET ve indirgenmiş GO (rGO) kullanarak bir nanokompozit elde etmişlerdir. Kullanılan rGO tabakalarının uzunluk ve kalınlık değerleri sırasıyla 1-5 µm ve 1.6 nm'dir. %3 rGO yüklemesinde hacimce %0.47 perkolasyon eşiğine ve maksimum elektriksel iletkenliğe ( $2.1 \text{ Sm}^{-1}$ ) ulaşılmıştır [114]. Çözelti karıştırma yöntemiyle karşılaştırıldığında zayıf dispersiyon göstermesi yukarıda bahsedilen çalışmanın bir dezavantajıdır [114], [115].

Shen vd.'nin yaptığı çalışmada [116] eriyik harmanlama yönteminin PC matrisli ve termal olarak indirgenmiş rGO ile elde edilmiş kompozitler üzerindeki etkisini incelemiştir. Çözelti hazırlama tekniği ile hazırlanan kompozitlere eriyik harmanlama işlemi uygulanmış ve eriyik PC/rGO kompozit çözeltisinin ultrasantrifügasyonunun süzüntünün rengini koyulaştırdığı gözlemlenmiştir. Çalışmada bu değişikliğin PC ile rGO'nun etkileşiminin bir sonucu olduğu öne sürülmüştür. Raman ve UV analizleriyle PC ve rGO arasındaki kovalent olmayan etkileşimin varlığı ortaya konularak bu sonuç desteklenmiştir. Ayrıca çalışma sonunda eriyik harmanlama yönteminin PC/rGO kompozitlerinin mekanik özellikleri üzerinde bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür.

Han vd.'nin yaptığı çalışmada [100] ise; eriyik harmanlama yöntemi PS/GO ve PS/grafen nanokompozitlerini hazırlamada kullanılmıştır. Gerek termal kararlılık gerekse alev geciktirici özellikleri bakımından PS/grafen nanokompoziti öne çıkmıştır.

#### **4.2.3 Lateks Harmanlama**

Son zamanlardaki çalışmalar grafenik katkı maddelerinin polimer matrisde, çözücü kullanılmaksızın, iyi dağılımını sağlamak için çevre dostu yöntemlere yönelmiştir. Yerinde emülsiyon polimerizasyonu ve lateks harmanlama olmak üzere iki kategoriden oluşan lateks teknolojisi bu yöntemlerden biridir [117]. Lateks harmanlama yönteminde polimer tanecikleri ile kompozit oluşturulacak katkı maddesi sulu fazda karıştırılır (Şekil 4.5). Bu nedenle katkı maddesi ile polimer matris arasında güçlü etkileşimlerin oluşturulabilmesi için katkı maddesinin hidrofilitik derecesi önem arz etmektedir.



Şekil 4.5 Lateks harmanlama yöntemi ile hazırlanan PS/GO kompozitinin şematik gösterimi [118]

GO hidrofilik ve suda kolay dağılılabılır olduğundan lateks harmanlama, GO katkılı polimer nanokompozitlerin üretimi için oldukça basit bir yöntemlerden biridir. Bununla birlikte lateks harmanlama yönteminde GO'nun indirgenmesinin gerekli olduğu durumlarda; süspansiyon kararlılığında, morfoloji kontrolünde ve hatta indirgenme veriminde çeşitli zorluklar ile karşılaşılabilir [119]. Wang vd. yaptığı çalışmada PP/rGO kompozitlerin raman analizi sonuçları, lateks harmanlama yönteminin GO'nun indirgenme veriminde hafif bir düşüşe neden olduğu belirlenmiştir. Bu durumun temel nedeni hidrofilik GO'nun indirgenme sırasında yüzeyindeki oksijen içerikli gruplarının kaybolmasının bir sonucu olarak hidrofobik rGO'ya dönüşmesidir [119]. Bu problemleri gidermek için ortama stabilizatör ilave edilmiştir ve/veya GO polimer latekste dağıtıldıktan sonra sonikasyon yardımı ile grafene indirgenmiştir. Ancak gerek stabilizatör varlığının gerekse sonikasyonun mekanik özellikleri etkileyerek polimerin bozunmasına neden olması, çok enerji harcanması ve kompozitlerin büyük ölçekte hazırlanmasını kısıtlaması gibi dezavantajları araştırmacıları bu yöntemin geliştirilmesine yöneltmiştir. Li vd. yaptığı çalışmada [117] GO'nun sulu çözeltisi PS lateks ile karıştırıldıktan sonra, PS nano küreleri ile izole edilmiş GO nano tabakalarını oluşturmak üzere, karışım sodyum klorür ile koagülasyona uğratarak tanecik süspansiyonu haline getirilmiştir. Karakterizasyon sonuçları  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ile GO nano tabakaların PS nano küreleri tarafından izole edilmesinin GO'nun indirgenme

prosesi sırasında grafen yığınları oluşturmasını önlediğini göstermiştir. Böylece grafen nano tabakalarının PS matristeki moleküler düzeydeki dağılımı sağlanmış ve bu da nanokompozitlerin elektriksel iletkenliğini ve mekanik özelliklerini büyük ölçüde geliştirmiştir.

#### **4.2.4 Yerinde (In Situ) Polimerizasyon**

Yerinde polimerizasyon tekniğinde nano katkı maddesi sıvı monomer veya monomer çözeltisinde dağıtılır ve başlatıcının ısıtılarak veya radyasyon ile parçalanmasının ardından polimerizasyon gerçekleşir [67], [120], [121]. Bu şekilde hazırlanan nanokompozitlerde polimer matris ile katkı maddesi arasında güçlü etkileşimler oluşur [69]. Bu güçlü etkileşimlerden dolayı yerinde polimerizasyon ile üretilen nanokompozitler, çözelti hazırlama ve eriyik harmanlama yöntemleriyle hazırlanan nanokompozitlere göre genellikle düşük perkolasyon eşiğine sahip olur ve üstün mekanik özellikler sergilerler [69], [114].

Yerinde polimerizasyon tekniği grafenik katkı maddelerini polimer matriste dağıtmak için en etkili yoldur [114], [122]. Yerinde polimerizasyon yönteminde, grafenik katkı maddesinin yüksek seviyedeki dağılımı çözelti hazırlama yönteminde olduğu gibi önceden tabakalara ayırma adımı gerektirmez [67], [120]. Bununla birlikte grafenin monomerlerdeki çözünürlüğünün düşük olması yerinde polimerizasyon yönteminde grafen ile polimer etkileşimleri açısından zorluk teşkil eder. Bu nedenle polimerizasyon ortamına genellikle organik çözücüler ile muamele etmek gerekir. [123]. Ancak gerek çevresel etki gerek ise maliyet açısından organik çözücülerin kullanılması pek istenilen bir durum değildir. Son zamanlarda grafen esaslı malzemeler amin gibi gruplarla fonksiyonlandırılarak bu sorun çözülmüştür [124]. Özellikle grafenin, grafen oksitten indirgenerek kullanıldığı çalışmalarda indirgeme işleminden önce grafen oksit fonksiyonlandırılmaktadır.

Yerinde polimerizasyon yöntemi genellikle grafen bazlı malzeme ile polimer matrisin kovalent bağlandığı kompozitlerin üretiminde kullanılır [125]. Bununla birlikte kovalent bağlı olmayan grafen bazlı polimer hibritlerin üretildiği PE/grafit [72], PP/GO [6], PPy/GO [5], [8] ve PMMA/GO [4] gibi çeşitli polimer kompozitlerin hazırlandığı çalışmalar mevcuttur [120], [125].

Polimerizasyon prosedürü için bir çok reaktifin gerekli olması yöntemin sınırlamalarından biridir [120].

#### 4.2.4.1 Yiğın Polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu olarak da bilinen yiğın (bulk) polimerizasyonu yönteminde monomerler doğrudan başlatıcı, ısı, ışın gibi başlatıcı etmenler ile polimerleştirilir. Genellikle sıvı monomerlerin veya polimerizasyon sıcaklığında sıvılaşılan monomerlerin polimerizasyonunda etkilidir [14].

Aldosari vd. [99] 'nin yapmış olduğu çalışmada iki farklı yöntem ile PMMA/rGO kompozitlerini yiğın polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. İlkinde; toz halindeki rGO MMA monomerine ilave edilerek 1 saat boyunca ultrasonik olarak karıştırılmıştır. Termal başlatıcı benzoil peroksitin eklenmesiyle birlikte, polimerizasyonu başlatmak için karışım ultrasonik banyoda 60 °C'ye ısıtılmış ve aynı sıcaklıkta 20 saat polimerizasyona sürdürülmüştür. Polimerizasyonun sonunda elde edilen ürün, reaksiyona girmemiş MMA monomerini uzaklaştırmak için aşırı metanol içerisinde 15 dk. karıştırılmış ve sıcak su ile yıkanmıştır. Son olarak filtrelenerek 80 °C'de kurutulmuş ve PMMA/ rGO nanokompozitleri elde edilmiştir. İkinci yöntemde ise; GO indirgenmeden polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon tamamlanmasının ardından karışıma hidrazin hidrat eklenerek mikrodalga ışıma yöntemiyle GO indirgenmiştir. Son olarak yıkama, süzme ve kurutma işlemlerinin ardından yerinde indirgenme ile hazırlanmış PMMA/ rGO nanokompozitleri elde edilmiştir. İki farklı teknikte elde edilen bu kompozitlerin karakterizasyon sonuçları karşılaştırıldığında yerinde indirgenme ile sentezlenen nanokompozitlerin daha iyi termal özellikler gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır.

Yiğın polimerizasyon yüksek saflıkta polimerlerin sentezi için en kolay tekniktir. Polimerizasyon hızının yüksek olması, elde edilen polimerlerin doğrudan işlenmesi, ekonomik ve kolay uygulanabilir olması ile diğer polimerizasyon yöntemlerinden üstündür. Ancak polimerizasyon sırasında ortamın viskozitesinin artması karıştırmayı ve ısı aktarımını zorlaştırır. Dolayısıyla polimerizasyon sonunda geniş moleköl ağırlığı dağılımına sahip ürünler elde edilir. Ayrıca tepkimeye girmemiş monomerin

uzaklaştırılması gerekir. Tüm bu istenmeyen durumlar yığın polimerizasyonunun büyük ölçeklerdeki üretimini sınırlar [14].

#### 4.2.4.2 Çözelti Polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonunda polimerizasyon, monomeri çözen bir sıvıda gerçekleştirilmektedir [14]. Kullanılan çözücünün polimerizasyon ortamını seyreltmesinin bir sonucu olarak ortam viskozitesi düşer ve daha kolay karıştırma sağlanır. Böylece yığın polimerizasyonundaki yüksek viskozite ve ısı aktarımı problemleri ortadan kalkmış olur [126].

Çözelti polimerizasyonu yönteminde polimerizasyon başlangıcında ortamda çözücü, monomer ve başlatıcı bulunur. Çözücü, ortamdaki tüm bileşenleri çözdüğü için sistem homojendir. Elde edilen polimerin çözücüde çözünmediği durumda sistem heterojen çözelti polimerizasyonu veya çökelti polimerizasyonu olarak adlandırılır [14], [126].

Kim ve Park'ın yaptığı çalışmada [102], metan sülfonik asit (MSA) kullanarak PANI/Gr nanokompozitlerini sentezlemiştir. Grafen tozları MSA çözeltisinde 1 saat boyunca sonikasyona tutularak dağıtılmıştır. Daha sonra anilin, MSA/grafen çözeltisinde çözdürülmüş ve karışım sıcaklığı 3°C'den düşük bir buz banyosuna yerleştirilmiş, başlatıcı ilavesi sonrası 4 saat boyunca karıştırılmış ve 12 saat soğumaya bırakılmıştır. TEM sonuçları PANI/grafen kompozitlerinin iyi dağılmış, tek katmanlı grafen tabakalarından oluştuğunu göstermiştir. Ayrıca PANI/grafen kompozitlerinin MSA'da iyi dağılması, yerinde çözelti polimerizasyonu yönteminin PANI'nin termal ve elektiriksel özelliklerinin yanı sıra işlenebilirliğini arttırmak için etkili ve kolay bir yöntem olduğunu göstermiştir. Buna ek olarak; bu kompozitlerin optoelektronik ve fotovoltaik cihazlar için uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çözelti polimerizasyonunda sıcaklık kontrolü kolaydır ve elde edilen ürün boya, yapıştırıcı vb. alanlarda doğrudan kullanılabilir. Ancak çözücüye zincir transferinin gerçekleşmesi yöntemin en büyük sorunudur. Bu nedenle çözelti polimerizasyonunda kullanılacak çözücülerin küçük zincir transfer sabitine sahip olması gerekir. Ayrıca çözücünün ucuz ve sağlık açısından zarar teşkil etmeyecek türden olması önemlidir. Bununla birlikte çözelti polimerizasyonu yönteminde çözücü kullanılması çözücünün

yol açtığı çevresel sorunları beraberinde getirmektedir. Çözücünün polimerden uzaklaştırılması maliyetlidir ve ürünün direkt olarak kullanılmadığı durumlarda bozulmalara neden olabilmektedir [14], [126].

#### **4.2.4.3 Süspansiyon Polimerizasyonu**

Süspansiyon polimerizasyonu, dispersiyon haline getirilmiş monomer damlacıklarının su gibi bir dağıtma fazında yüzey aktif madde ve mekanik karıştırma ile kararlı kılındığı bir polimerizasyon işlemidir. Bu yöntemde emülsiyon polimerizasyonunda olduğu gibi suda çözünmeyen monomerler kullanılır [127]. Polimerizasyon ortamı sudur ve iyi bir şekilde karıştırılarak monomerin su içerisinde damlalar halinde dağılması sağlanır. Böylece faz ayrımı engellenmiş olur. Monomer damlalarının bir araya gelmesinin önüne geçmek için ise çeşitli stabilizatörler kullanılır [14]. Damlacıkların veya polimer parçacıklarının stabilizasyonu PVA veya poli(vinil pirolidon) gibi misel oluşturmayan emülsiyonlaştırıcılar ile yapılır. Bazen talk gibi anorganik tuzlar ya tek başına ya da organik stabilizatörler ile kombinasyon halinde kullanılır [128].

Süspansiyon polimerizasyonu sırasında damlaların viskozitesi artsa da süspansiyonun toplam viskozitesi yığın polimerizasyonuna göre oldukça düşüktür [129].

Süspansiyon polimerizasyonu; PVC, PMMA, genleşebilir PS, stiren-akrilonitril kopolimerleri ve çeşitli iyon değişim reçineleri dahil birçok önemli polimerin ticari olarak üretimi için kullanılır. Polimerizasyon endüstride genellikle sürekli fazın su olduğu kesikli veya yarı kesikli karıştırmalı reaktörlerde gerçekleştirilir. Proses çoğunlukla ekzotermik olduğu ve reaktörlerde de iyi ısı transferi istendiği için bu durum avantaj sağlamaktadır [129].

Çoğu durumda, yerinde süspansiyon polimerizasyonu, monomerde dağılan nano parçacıklar ile gerçekleştirilir. Nano katkıların yüzey modifikasyonu genellikle iyi bir dağılım elde etmek için gereklidir. Yerinde süspansiyon polimerizasyonu mekanizması yerinde yığın polimerizasyonuna benzer olduğundan, iyon değişim reaksiyonu, yüzey aktif madde ve birleştirme ajanı, polimer aşılama ve asit işleme de dahil olmak üzere yığın polimerizasyonunda kullanılan yüzey modifikasyon yöntemleri burada da uygulanabilir [127].

Shevchenko vd.'nin yaptığı çalışmada [130] yerinde süspansiyon polimerizasyonu ile PP/Gr nanokompozitleri sentezlenmiştir. Polimerizasyon metasolen katalizör sistemi varlığında gerçekleştirilmiştir. Çeşitli işlemlere maruz bırakılan grafen katmanlarının polimer matrisindeki performansı incelenmiş ve ultrasonik işleme maruz kalan grafenin matriste daha homojen dağıldığı sonucuna ulaşılmıştır.

Süspansiyon polimerizasyonunun ısı aktarımının ve sıcaklık kontrolünün kolaylığı, polimerin mol kütlesi dağılım aralığının darlığı, polimer tanecik boyutunun kontrol edilebilmesi, viskozitenin düşüklüğü gibi avantajları vardır. Ayrıca yığın ve çözelti polimerizasyonuna göre daha güvenli bir yöntemdir. Bununla birlikte; sürekli karıştırma gerektirmesi, kurutma ve stabilizatörün polimerden uzaklaştırılması gibi yan işlemlerin ekonomiyi etkilemesi ve camsı geçiş sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığından düşük olan polimerler için kullanılamaması gibi dezavantajları da vardır [14].

#### **4.2.4.4 Ara Yüzey Polimerizasyonu**

Ara yüzey polimerizasyonunda polimer oluşumu, başlangıçtaki reaktiflerin ayrı ayrı çözüldüğü birbiri ile karışmayan iki sıvının ara yüzeyinde gerçekleşir ve polimerizasyon difüzyon mekanizmasıyla hemen hemen aynıdır [131]. Ara yüzey polimerizasyonu yöntemi ilk olarak 1959 yılında kimyacı Emerson Wittbecker tarafından keşfedilmiş [132] ve o yıllarda ara yüzey polikondenzasyonu olarak isimlendirilmiştir. Bu yöntem PANI, poliamid, PU, polisülfonamidler ve polifenik esterler gibi pek çok polimerin hazırlanmasında kullanılmaktadır [131], [132].

Ara yüzey polimerizasyonunda sistem genellikle iki sıvının daha iyi temas etmesini sağlamak için karıştırılır. Ara yüzeyde oluşturulan polimerler filtre edilir, yıkanır ve kurutulur [131].

Polikondenzasyon atmosferik basınç altında ve düşük sıcaklıkta hızlı bir şekilde gerçekleşir. Kullanılan malzemelerin yüksek derecede saflığa sahip olması gerekmemesi ve elde edilen polimerlerin yüksek erime noktasına sahip olması ara yüzey polimerizasyonunun avantajlarından [131], [132]. Bununla birlikte polimerizasyonda, reaksiyon hacminin büyük bir kısmını teşkil eden çok reaktif monomerler kullanılmalı ve organik faz yenilenmelidir [131].

Male vd.'nin yaptığı çalışmada [133] PANI'nin süper kapasitör performansını geliştirmek için ara yüzey polimerizasyonu ile PANI/GO kompozitleri hazırlanmıştır. Yarı-kristalin halde elde edilen PANI/GO hibrit kompozitleri iyi iletkenlik ( $1.7 \text{ S cm}^{-1}$ ) göstermiştir. GO ile PANI matrisinin spesifik kapasitesi  $85 \text{ F g}^{-1}$  arttırılmıştır. Ayrıca  $15 \text{ Wh kg}^{-1}$  enerji yoğunluğunda PANI/GO'nun güç yoğunluğunun ( $632 \text{ W kg}^{-1}$ ) PANI'den ( $283 \text{ W kg}^{-1}$ ) daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Çalışmada [133] PANI/GO hibrit kompozitinin süperkapasitörler için potansiyel bir elektrot malzemesi olduğunu kanıtlanmıştır.

#### 4.2.4.5 Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu lateks boya, kauçuk, kaplama ve yapıştırıcı endüstrileri için önemli bir prosestir. İlk olarak 1920'lerin sonlarında, lastik üretiminde doğal kauçuk latekslerine alternatif olarak, sentetik lastik latekslerin üretimi için endüstriyel laboratuvarlarda geliştirilmiştir. II. Dünya savaşı sırasında doğal kauçuk kaynaklarının sınırlı olması nedeniyle sentetik emülsiyon polimerizasyonu yöntemi daha kapsamlı olarak geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Endüstriyel olarak ilk sentezlenen emülsiyon polimeri olan stiren-bütadien kauçuğunun üretilmesinin ardından polikloropren, PMMA, PS, PVC, poli(vinil asetat), PVAc homopolimerlerinin ve, akrilonitril, stiren ve bütadien monomerlerinin kopolimerlerinin emülsiyon polimerizasyonu ile üretimi gerçekleştirilmiştir [14].

Emülsiyon polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı koloidal polimerler ve uçucu olmayan (veya uçuculuğu ihmal edilebilecek derecede düşük olan) organik bileşikler üretilebilir. Reaksiyon ortamının genellikle su olması karıştırmayı ve kütle transferini kolaylaştırır. Ayrıca proses güvenli ve çevre dostudur. Reaksiyonun çok yönlülüğü ve üretilen emülsiyon polimerlerinin özelliklerinin kontrol edilebilmesi emülsiyon polimerizasyonunun endüstrideki kullanımının gün geçtikçe artmasını sağlamaktadır [10].

Emülsiyon polimerizasyonu diğer polimerizasyon yöntemleri ile kıyaslandığında birçok yönden öne çıkmaktadır. Emülsiyon polimerizasyonu ürünleri saflaştırma yapılmaksızın, doğrudan kullanılabilirler. Yüksek molekül ağırlığına sahip ürünlerin yüksek polimerizasyon hızında elde edilebilmesi yöntemin en önemli avantajlarından biridir



[9]. Ayrıca polimerizasyonda organik çözücü kullanılmaz ve elde edilen ürünler düşük viskoziteye sahip olurlar. Latekslerin düşük viskoziteye sahip olması da polimerizasyon sırasında yüksek ısı aktarımı hızına olanak sağlar [11]. Bununla birlikte emülsiyon polimerizasyonunda emülgatör ve diğer katkı maddelerin kullanımı nedeniyle doğrudan saf bir polimer elde edilemez [9].

### **Emülsiyon Polimerizasyonunun Temel Bileşenleri**

Endüstriyel emülsiyon polimerizasyonları çok bileşenli ve karmaşık olsa da laboratuvar ölçekli emülsiyon polimerizasyonları temel olarak dört bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler; monomer, dağıtıcı ortam, emülgatör ve başlatıcıdır [9]. Polimerizasyonda bu bileşenler haricinde zincir transfer ajanları, tampon çözeltiler, asitler, bazlar, biyositler vb. yardımcı maddeler de kullanılabilir [10].

Emülsiyon polimerizasyonunun en önemli bileşeni olan *monomerler*, temel olarak suda çözünürlüklerine göre üç gruba ayrılmaktadırlar:

İlk grubu suda iyi çözünen monomerler oluşturmaktadır. Suda çözünürlüğü %8 olan akrilonitril gibi bir monomer ve suda çözünebilir peroksit başlatıcı kullanıldığında polimer oluşumu büyük oranda sulu çözelti içerisinde başlar. Polimerizasyon, polimer radikalleri ile sulu çözülden çöktürülen makromoleküllerden oluşan polimer-monomer taneciklerinin içinde devam eder. İkinci gruptaki monomerlerin sudaki çözünürlükleri %1-3'tür. Metil metakrilat başta olmak üzere diğer akrilatlar bu grupta yer alan monomerlerdir. Polimer oluşumu sulu fazda veya miseller içerisinde başlar. Daha sonra polimer-monomer içeren misellerde ve sulu çözülden çöktürülen makromoleküllerde polimerizasyon devam eder. Üçüncü grubu ise neredeyse suda hiç çözünmeyen monomerler oluşturur. Stiren, bütadien, vinil klorür gibi monomerler suda çözünmeyen monomere örnektir. Üçüncü grup monomerlerde polimerizasyon kullanılan başlatıcının yapısından bağımsız olarak, emülgatörlerin oluşturduğu miseller içerisinde başlar ve yine bu misellerde sürdürülür [9], [11].

Emülsiyon polimerizasyonunun gerçekleştirilebilmesi için bir *dağıtıcı ortama* gereksinim vardır. Bu dağıtıcı ortamda monomerin çözünmemesi önemlidir. Ucuz, inert, güvenli ve çevre dostu olması nedeniyle emülsiyon polimerizasyonunda dağıtıcı ortam olarak genellikle su kullanılır. Su ayrıca çok iyi ısı aktarımı sağlar.

Yüzey aktif madde veya sabun olarak da isimlendirilen *emülgatörler* ise ara yüzeylere adsorplanma ve bu ara yüzeylerin ara yüzey serbest enerjisini belirgin bir şekilde değiştirme özelliği olan maddelerdir. Emülgatörler amfipatik yapı olarak bilinen karakteristik bir moleküler yapıya sahiptir. Çözücü ile etkileşimi olmayan veya az etkileşimi olan grubu içeren kısım liyofob, çözücüyle güçlü etkileşimler kuran grubu içeren kısma ise liyofil denir. Eğer dağıtıcı ortam su ise liyofob ve liyofil sırasıyla hidrofob ve hidrofil ismini alır [134].

Emülgatörler; anyonik, katyonik, noniyonik (iyonik olmayan) ve amfoterik olarak dört sınıfa ayrılırlar. Bu sınıflandırma emülgatörlerin elektrik yüküyle yüklü olup olmamalarına veya var olan yükün türüne göre yapılmaktadır [9].

Emülgatörler, emülsiyon polimerizasyonunda

- (i) Monomer ve su fazı arasındaki ara yüzey gerilimini düşürürler, böylece karıştırma ile monomer su fazına dağıtılır (veya emülsiyon haline getirilir).
- (ii) Misel üretirler. Miseller, emülgatörlerin sulu çözeltide kritik misel derişimi (CMC) adı verilen bir konsantrasyonun üzerinde bulduklarında hidrofobik grupların içeriye doğru, hidrofilik grupların suya doğru yönelerek oluşturdukları kümelere denir.
- (iii) Emülsiyon halindeki monomer damlalarının kararlılığını sağlarlar.
- (iv) Emülgatör misellerdeki monomerin çözünür hale geçmesini sağlar.
- (v) Büyümekte olan lateks taneciklerinin yanı sıra son lateksi kararlı kılar.
- (vi) Taneciklerin çekirdeklenme yeri olarak görev alır.
- (vii) Zincir transfer ajanı veya geciktiri gibi davranır [10].

Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan suda çözünür *başlatıcı*, sulu fazda hidrofilik ve çoğunlukla anyonik olan oligomerik radikaller (persülfat başlatıcıdan türetilen sülfat uç grupları gibi) üretilen polimerizasyonu başlatırlar.

Başlatıcılar; termal parçalanma veya redoks reaksiyonları olmak üzere iki farklı şekilde radikal oluştururlar ve bu radikal oluşturma mekanizmalarına göre sınıflandırılırlar [10]. Hidrojen peroksit, ( $H_2O_2$ ); potasyum persülfat, ( $K_2S_2O_8$ ) ; amonyum persülfat, ( $NH_4$ ) $_2$  $S_2O_8$  ve çeşitli azo bileşikleri termal parçalanma ile serbest radikal oluşturan başlatıcılardır [9].

Persülfat-bisülfat sistemi gibi redoks başlatıcılar ise düşük sıcaklıklarda yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları ile serbest radikal oluştururlar [10].

### **Emülsiyon Polimerizasyonunun Mekanizması**

Geleneksel emülsiyon polimerizasyonu, yüzey aktif madde varlığında emülsiyonlaştırılmış suda çözünmeyen (veya az çözünen) monomer ile başlatılarak polimer taneciklerinin oluşturulması şeklinde gerçekleşir. Polimerizasyonda genellikle suda çözünen bir başlatıcı kullanılır [119].

Ortamda başlatıcının bulunmadığı veya henüz parçalanmadığı polimerizasyon öncesi aşamada, ortamda azda olsa suda çözülmüş monomerler, emülgatörler, monomer damlaları ve misel molekülleri bulunur. Misel molekülleri, emülgatörlerin oluşturduğu boş miseller ve monomer moleküllerinin bulunduğu miseller olmak üzere iki farklı yapıdadır [14]. Başlatıcı molekülünün parçalanarak radikal oluşturmasıyla birlikte temel olarak üç aşamada gerçekleşecek olan polimerizasyon başlar [14], [119].

*Tanecik çekirdeklenme* olarak da bilinen ilk aşamada su fazındaki serbest radikaller monomerlerin bulunduğu misellere difüzlenerak polimerizasyonu başlatır ve böylece aktif miseller oluşmuş olur (Sudaki radikaller, suda çözülmüş monomerler ile su ortamında polimerizasyon başlatır. Ancak suda çözülmüş çok az miktarda monomer bulunduğundan dolayı bu polimerizasyon ihmal edilir). Polimerizasyon ilerledikçe aktif misellerdeki azalan monomerler molekülleri, monomer damlalarındaki monomerlerin su fazından geçerek aktif misellerin içerisine transferi ile karşılanır. Aktif misel moleküllerinin büyümesiyle birlikte azalan emülgatör miktarı su ise fazındaki emülgatörler ile sağlanır. Dengenin korunması için içerisinde monomer bulunmayan miseller dağılır ve su fazına emülgatör geçişi olur [9], [14].

II. aşamada aktif misellerin kararlılığının sağlanması için bütün miseller ve emülgatörler aktif misellerde görev yaparlar. Bu aşamada monomer damlası tükenmek üzeredir ve su ortamında sadece serbest radikaller ve aktif miseller bulunur. Çapı yeterince artan ( $\sim 5\mu\text{m}$ ) aktif miseller artık polimer taneciği ismini alır.

III. aşamada monomer damlalarının tükenmesiyle birlikte aktif miseller içerisine monomer aktarılamaz [9]. Aktif miseller içerisinde polimerizasyon devam etse de monomer derişimi gittikçe azalır ve buna bağlı olarak polimerizasyon hızı düşer. Aktif

misel içerisindeki monomer moleküllerinin tükenmesiyle birlikte polimerizasyon sonlanır [14].

Akrilik emülsiyon polimerleri teknolojinin çeşitli alanlarında giderek önem kazanmaktadır. Akrilik monomerlerin kopolimerizasyonu monomer oranları değiştirilerek önemli fiziko kimyasal ve mekanik özelliklere sahip ürünler elde etmek mümkündür. Bu ürünler inşaat, otomobil, kağıt, deri, elektronik, tekstil endüstrileri ve diğer bir çok endüstriyel sektörlerde kullanım alanına sahiptirler. Emülsiyon polimerizasyonu akrilik polimerler elde edilmesinde yaygın olarak kullanılır [11]. Emülsiyon polimerizasyonunda en çok kullanılan akrilik monomerler metil-, etil-, butil- ve 2-etilheksil-akrilat, MMA ve, akrilik ve metakrilik asittir. Bu monomerler kullanılarak hazırlanan polimer lateksleri kararlıdır, pigment bağlayıcılıkları iyidir ve dayanıklıdır [10].

Literatürde yerinde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak (in situ emulsion polymerization) MWCNT [135], ZnO [136], SiO<sub>2</sub> [137], [138], TiO<sub>2</sub> [139] MoS<sub>2</sub> [140], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [141], MMT [142], [143], organokil [144] gibi birçok inorganik katkı ile sentezlenmiş polimer nanokompozitler ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Elde edilen nanokompozitler iyi termal kararlılık gösterirken nanokompozitlerin mekanik, optik ve elektrik özelliklerinde de iyileşmeler görülmüştür [135], [136], [137], [142]. Yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş nanokompozitler yalnızca aynı yöntemle üretilen saf polimerlere göre değil, ayrıca çeşitli yöntemler ile üretilen nanokompozitler ile karşılaştırıldığında da üstün özellik gösterirler. Çetintaş ve Uyanık'ın yapmış olduğu çalışmada [144] PS/organokil nanokompozitleri yerinde emülsiyon polimerizasyonu ve yerinde yığın polimerizasyonu olmak üzere iki farklı yöntem ile sentezlenmiştir. Emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen PS/organokil nanokompozitleri, yığın polimerizasyonu ile üretilen nanokompozitlere göre üstün termal davranış sergilemişlerdir. Ayrıca emülsiyon nanokompozitlerinin katmanları arasındaki mesafelerin daha büyük olduğu ve şekillerinin daha iyi belirlenebildiği sonuçlarına ulaşılmıştır.

Yeh vd'nin yaptığı çalışmada [143] ise yerinde emülsiyon polimerizasyonu ve çözelti dispersiyon yöntemi ile üretilen PMMA/MMT nanokompozitleri karşılaştırılmıştır.

Kütlece %3 MMT yüklemesine sahip emülsiyon yöntemiyle üretilen nanokompozit, daha iyi bir dağılım göstermiştir. Ayrıca karakterizasyonlar sonucunda korozyon dayanıklılığı, bariyer özellikleri, optik berraklık ve termal kararlılık yönünden bu nanokompozitlerin daha üstün özellikler sergilediği sonucuna ulaşılmıştır.

Grafenin, PPy [145], PMMA [12] ve PS [3] polimer matrisleri ile yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan nanokompozitlerinin başta elektriksel özellikleri olmak üzere çeşitli özellikleri karakterize edilmiştir. Sentezlenen nanokompozitler üstün mekanik, termal ve elektriksel özellikler göstermiştir.

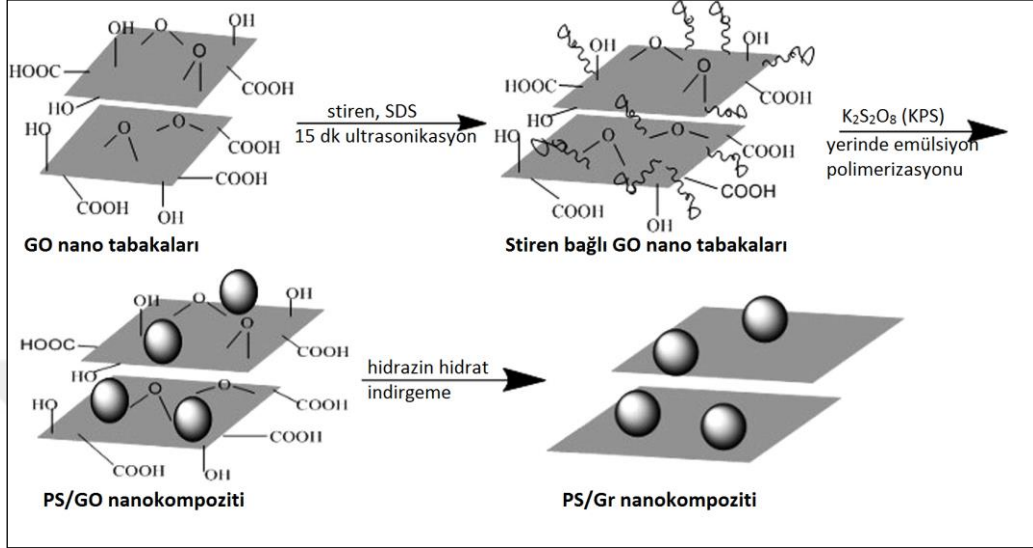
Arzac vd. yaptığı çalışmada [146] lateks karışım (lateks blending veya latex mixing) ve yerinde emülsiyon yöntemleri karşılaştırmışlardır. Poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri ile rGO'nun kovalent olarak bağlandığı yerinde emülsiyon polimerizasyonunun kompozitlerin sentezlenmesi için en iyi yol olduğu öne sürülmüştür. Çalışmada rGO yüksek kolloidal kararlılık gösteren polimer matriste homojen olarak dağılmıştır. Ancak kompozitler çok düşük iletkenlik göstermiştir. Bu durum rGO ile polimer matrisin kovalent bağlanmasının bir sonucu olarak  $sp^2$  hibrit yapısını kaybetmesine atfedilmiştir.

Grafen, nanokompozitlerde üstün özellikler gösterse de grafenin karboksil, hidroksil gibi gruplarının bulunmaması nedeniyle polimer matriste dağılıma zorluğu en büyük dezavantajdır [63]. Grafenin yerinde emülsiyon polimerizasyonunda etkili bir şekilde kullanılabilmesi için modifiye edilmesi gerekmektedir

Grafenin aksine GO hidroksil, karbonil, karboksil ve epoksi gibi farklı oksijen içerikli fonksiyonel gruplara sahiptir [2]. Bu fonksiyonel gruplar GO'nun polimer matrisle iyi etkileşimler kurmasını ve yerinde emülsiyon polimerizasyonu için etkili bir nano katkı malzemesi olmasını sağlar. Grafenik nano katkıların yerinde emülsiyon polimerizasyonunda kullanımı ile ilgili ilk çalışma GO ile yapılmıştır [119]. Ding vd.[147] 60 °C'de stiren monomeri ve GO varlığında, başlatıcı olarak potasyum persülfat ve anyonik emülgatör olarak sodyum lauril sülfat kullanarak PS/GO nanokompozitlerini sentezlemişlerdir.

Hu vd. [3] ise yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile sentezledikleri PS/GO nanokompozit latekslerini hidrazin hidrat ile reaksiyona tabii tutularak GO'yu indirgemişlerdir. Nanokompozitlerin yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile üretiminin

şematik gösterimi Şekil 4.6'da verilmiştir. Sentezlenen nanokompozitler yüksek elektriksel iletkenlik göstermelerinin yanı sıra tolüen ve kloroform çözücülerinde iyi bir dağılım göstermişlerdir. Ayrıca nanokompozitler saf PS ile karşılaştırıldıklarında daha yüksek  $T_g$  değeri ve daha iyi termal kararlılık göstermiştir.



Şekil 4.6 Yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen PS/GO ve PS/Gr nanokompozitlerinin şematik gösterimi[3]

Imran vd. yaptıkları çalışmada [7] kütlece %1, 2 ve 5 GO içeren PANI/GO nanokompozitleri sentezlemişlerdir. Üstün morfolojiye ve termal kararlılığa sahip nanokompozitler, saf PANI'ye göre gelişmiş elektriksel özellikler göstermiştir. GO ile yapılan bir başka çalışmada [8] ise bir diğer iletken polimer matris olan PPy kullanılmıştır. Saf PPy 0.94 S/cm ve GO ( $1 \times 10^{-6}$  S/cm) elektriksel iletkenliğe sahipken sentezlenen nanokompozit 5 S/cm elektriksel iletkenlik göstermiştir. Çalışmada bu sonuç, PPy'nin pirol halkası ile GO tabakalarının oksitsiz kısmı arasındaki  $\pi$ - $\pi$  elektron istiflenme etkisine atfedilmiştir. GO ile yapılan bir başka çalışmada [12] yaygın olarak kullanılan bir akrilat olan PMMA matris kullanılmıştır. Ağırlıkça %1 ve %3 GO içeren nanokompozitler yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Polimerizasyonun tamamlanmasının ardından hidrazin monohidrat indirgenme yapılarak PMMA/Gr nanokompozitleri elde edilmiştir. Ağırlıkça %3 GO içeriğine sahip nanokompozitin oda sıcaklığında elektriksel iletkenliği 1.5 S/m bulunmuştur. Ayrıca sentezlenen nanokompozitlerin iyi mekanik ve elektriksel özellikler gösterdiği, termal

açıdan kararlı olduğu ve  $T_g$ 'lerinin saf PMMA'ya göre 12 °C daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



### DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Metil metakrilat (MMA, %99) ve bütül akrilat (BuA, %99) monomer, potasyum persülfat (KPS, %98) başlatıcı ve sodyum dodesil sülfat (SDS, %85) yüzey aktif madde olarak kullanılmak üzere Merck firmasından temin edildi.

Grafen oksit sentezi için grafit tozu (doğal grafit pulu-325 mesh, %99.8 metal esaslı) Alfa Aesar firmasından, sodyum nitrat ( $\text{NaNO}_3$ , kristal, ekstra saf), derişik sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-98 %) hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ve potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ , kristal, ekstra saf) ise yine Merck firmasından sağlandı.

Deiyonize su kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde tüm bileşenler saflaştırılmaksızın kullanıldı.

Polimerizasyon bileşenlerinin yapısı Şekil 5.1'de verildi.

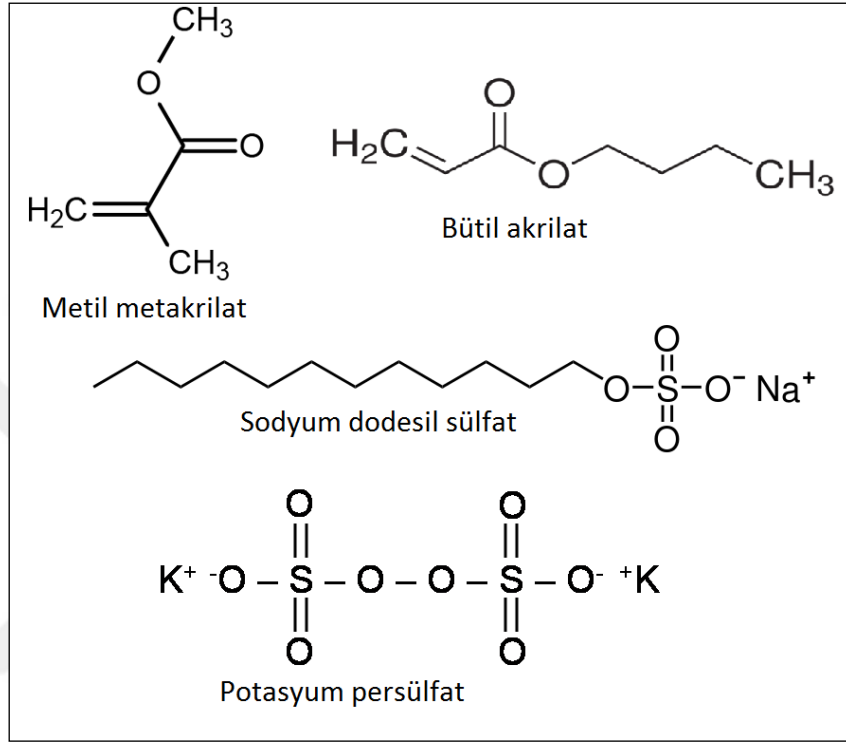
#### 5.2 GO Sentezi

Derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  ve  $\text{NaNO}_3$  içeren kuvvetli oksitleyici karışımının kullanıldığı Hummers yöntemi, grafen oksit hazırlamak için kullanılan en yaygın yöntemdir [78]. Çalışmada oksidasyon prosesinin verimini arttırmak için, geleneksel Hummers yöntemi  $\text{KMnO}_4$  ve  $\text{NaNO}_3$  miktarları arttırılarak modifiye edildi.

Grafit tozu (0.5 g) ve sodyum nitrat (0.5 g) 23 ml derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'e eklendi. Daha sonra tüm bileşenler 0 °C'ye soğutulmuş buz banyosunda karıştırıldı. 3 g  $\text{KMnO}_4$  kontrollü bir şekilde karıştırılarak karışıma ilave edildi ve karışım  $35 \pm 5$  °C'de 60 dk. karıştırıldı.



Karışımın üzerine 40 mL distile su ilave edildi ve sıcaklık  $90 \pm 5$  °C'ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 30 dk. karıştırıldı. Son olarak 100 mL saf su ve 3 mL %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisine karışıma eklenerek reaksiyon sonlandırıldı. Süspansiyon sıcakken süzüldü. 200 mL saf su ile yıkandıktan sonra elde edilen katı, deiyonize suda dağıtıldı ve iki kez 8000 rpm'de santrifüj edildikten sonra 40 °C'de vakum altında 24 saat kurutuldu.



Şekil 5.1 Polimerizasyon bileşenleri

### 5.3 Polimerizasyon Düzenegi

Polimerizasyonlar Şekil 5.2'de gösterilen 500 ml iç hacme sahip çift cidarlı silindirik hazne ve beş girişli kapaktan oluşan pyrex camdan yapılmış reaktörde gerçekleştirildi.

Karıştırma işlemi Witeg marka dijital mekanik karıştırıcıyla sağlandı. Bu mekanik karıştırıcıya yarım ay şeklindeki karıştırıcı uç takılarak reaktörün merkez girişine yerleştirildi. Reaktöre karıştırıcının yanı sıra; reaksiyon ortamından monomer ve suyun buharlaşmasını önlemek ve geri kazanılmasını sağlamak için geri soğutucu, monomer karışımını kontrollü bir şekilde ilave edebilmek amacıyla adaptör takıldı. Reaktör sistemine ayrıca ortamın sıcaklık kontrolü için termometre yerleştirildi. Reaktörü ısıtma ve reaksiyon sonrası soğuk su girişiyle soğutma işlemi, hassasiyeti  $\pm 0.1$  °C olan Wisd marka termostatlı ve sirkülasyonlu su banyosu ile yapıldı.



Şekil 5.2 Polimerizasyon düzeneği

#### 5.4 Poli(metil metakrilat-ko-bütül akrilat)/Grafen Oksit Nanokompozitlerinin Sentezi

Poli(metil metakrilat-ko-bütül akrilat)/Grafen Oksit, poli(MMA-ko-BuA)/GO lateksleri yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlendi. Toplam 100 g lateks eldesi için gerekli bileşenler ve yüzdeleri Çizelge 5.1’de verildi.

Çizelge 5.1 Polimerizasyon bileşenlerinin reaksiyon ortamındaki kütlece yüzdeleri

Polimerizasyon Bileşenleri	Bileşenlerin Kütlece Yüzdeleri (%)
Monomer	9.0
Emülgatör	0.90
Başlatıcı	0.09
Nano Katkı	0.00-0.13
Deiyonize Su	90

Bu deney grubunda GO miktarı, toplam monomer miktarının ağırlıkça % 0, 0.3, 0.7, 1 ve 1.5 olarak alınarak 5 farklı polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimerizasyondan önce

GO, 50 ml deiyonize suya alındı ve 1 gece manyetik karıştırıcıda karışmaya bırakıldı. Daha sonra 15 dakika Sonics marka sonikatör cihazında ultrasonik olarak karıştırıldı.

Nanokompozit latekslerin sentezi aşağıdaki işlemler sırasıyla uygulanarak gerçekleştirildi:

1. 2 g SDS, 100 mL deiyonize suda çözülerek SDS çözeltisi hazırlandı. Sıcaklığı 70 °C'ye ayarlanan reaktöre, SDS ve GO dispersiyonları ilave edildi ve sıcaklık 70 °C'ye ulaşınca dek 200 rpm'de karıştırıldı.
2. 50 mL deiyonize suda 0.2 g KPS ile hazırlanan çözeltinin 10 mL'si, sıcaklığı 70 °C'ye ulaşan reaktöre ilave edildi.
3. KPS'nin ilavesinin hemen ardından 10 g MMA ve 10 g BuA içeren monomer karışımı, reaktöre damla damla ilave edilmeye başlandı.
4. Monomer karışımı ve kalan 40 mL KPS çözeltisi reaksiyon ortamına, kontrollü bir şekilde 30 dakika içerisinde eklendi.
5. 30 dakika sonunda sıcaklık 75 °C'ye karıştırma hızı ise 220 rpm'e çıkartıldı.
6. Birinci saatin sonunda ise sıcaklık 80 °C'ye çıkartılarak 4 saat boyunca karıştırılmaya devam edildi.
7. Dördüncü saatin sonunda sıcaklık 85 °C'ye çıkarıldı ve reaksiyon 1 saat daha devam ettirildikten sonra sonlandırıldı.
8. Son olarak hazırlanan lateksler cam petri kabına dökülerek 40 °C vakum etüvünde 48 saat bekletildi. Böylece poli(MMA-ko-BuA) kopolimer ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmleri elde edildi.

### **5.5 Polimerizasyon Veriminin Belirlenmesi**

Poli(MMA-ko-BuA) kopolimer ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit latekslerinin katı madde miktarları ve verimleri gravimetrik analiz yöntemi ile her bir numune için üç örneğin ortalaması alınarak belirlendi. Latekslerin yaklaşık 5 gramı darası alınmış alüminyum kaplar içerisinde tartıldıktan ( $m_1$ ) sonra suyun buharlaşması için 80 °C'lik etüvde 6 saat tutuldu. Daha sonra örnekler 40 °C sıcaklıktaki vakum etüvüne alınarak 1 gece bekletildi. 1 gecenin sonunda desikatörde oda sıcaklığına getirilen örnekler tekrar

tartıldı ( $m_2$ ). Latekslerin deneysel katı madde miktarları ve verimleri sırasıyla Eşitlik 5.1 ve Eşitlik 5.2 kullanılarak hesaplandı.

$$\% \text{ Katı Madde (KM)} = [(m_1) - (m_2) / (m_1)] \times 100 \quad (5.1)$$

$$\% \text{ Verim} = (\text{Deneysel KM} / \text{Teorik KM}) \times 100 \quad (5.2)$$

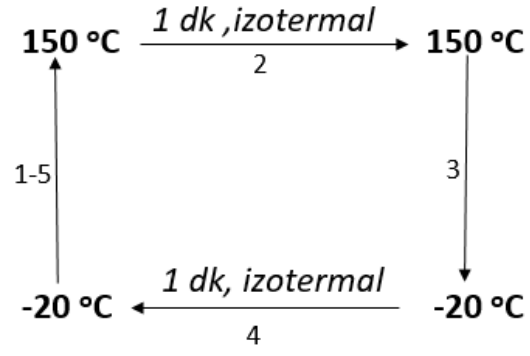
## 5.6 Karakterizasyonlar

GO'nun sulu çözeltisi, poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri ve poli(MMA-ko-BuA)/GO latekslerinin tanecik boyutu ve zeta potansiyeli analizleri Brookhaven 90Plus/BI-MAS cihazı kullanılarak 25 °C'de gerçekleştirildi. Lateksler ölçümlerden önce kütlece % 0.4'e seyreltildi ve her bir numune oda sıcaklığında 1'er dakika ultrasonik banyoda tutuldu.

Poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmleri ve GO'nun Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ölçümleri Bruker Tensor 27 cihazı ile 300–4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gerçekleştirildi. Ölçümlerde 45 derecelik bir insidans açısında elmas / ZnSe kristalleri ile donatılmış bir Universal ATR donanımı kullanıldı. Numunelerin morfolojileri ise Philips marka XL SFEG model taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelendi. Analizler, ikincil elektronlar dedektörü (SE, EDAX) ile 5kV ve 15kV'lık hızlandırma voltajları altında gerçekleştirildi.

GO'nun X-ışınları kırınım (XRD) analizi Rigaku marka D/Max-2500 model cihaz ile ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV) ise Pgeneral marka T80+ model cihaz ile gerçekleştirildi.

GO, kopolimer ve nanokompozit filmlerin termogravimetrik analizleri (TGA) SII6000 Exstar TG/DTA 6300 marka cihaz ile azot atmosferi altında 10 °C/dk.'lık ısıtma hızında gerçekleştirildi. Filmlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) ise Perkin-Elmer Pyris 6 marka diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile 20 °C/dk. ısıtma hızında azot atmosferinde ölçüldü. Numunelere uygulanan sıcaklık programı şekil 5.3'deki gibidir.  $T_g$  değerleri ikinci ısıtma eğrisinden (5. adım) okundu.



Şekil 5.3 DSC ölçümlerinde numunelere uygulanan sıcaklık programı

Nanokompozit filmlerin mekanik özellikleri 25 °C'de 50 mm/dk. hızda "Lloyd Instruments LF Plus Tek Sütunlu Evrensel Malzeme Test Cihazı" kullanılarak ASTM D638-10 standardına göre ölçüldü. Poli(MMA-ko- BuA) kompozit filmlerin kalınlığı Mitutoyo mikrometresi ile yaklaşık 1mm olarak belirlendi.

### TARTIŞMA VE YORUM

#### 6.1 GO Nano Tabakalarının Karakterizasyonu

Bu çalışmada, GO nano tabakaları Hummers yöntemine [78] göre hazırlandı. Oksidasyon prosesinin verimini arttırmak için, geleneksel Hummers yöntemi  $\text{KMnO}_4$  ve  $\text{NaNO}_3$  miktarları artırılarak modifiye edildi ve daha büyük miktarlarda oksitlenmiş hidrofilik grafit tabakaları üretildi. Prosesin sonunda grafit tabakalarının yüzeyinde epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları oluşturuldu. Bu fonksiyonel grupların varlığı FTIR, UV- görünür bölge ve XRD spektroskopisi analizleri ile tespit edildi.

Şekil 6.1-a'da verilen GO'nun FTIR spektrumunda  $3400 \text{ cm}^{-1}$  civarındaki şiddetli ve geniş pik, O-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir [12]. GO'nun karboksil gruplarının C=O gerilme titreşimi ve O-H eğilme titreşimi sırasıyla  $1715$  ve  $1396 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. C-O gerilme titreşimlerinin ise  $1060 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıktığı tespit edildi. Ayrıca grafitin oksitlenmemiş aromatik halkasındaki C = C gerilme titreşimine karşılık gelen pik  $1619 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

Şekil 6.1-b'de verilen GO'nun XRD spektrumunda, (002) kristalin düzlemine karşılık gelen şiddetli, keskin pik  $2\theta=10.3^\circ$ 'de belirlendi ve GO'nun ara katmanları arasındaki uzaklığı ( $d_{002}$ ) Bragg Eşitliği (Eşitlik 6.1) ile  $0.86 \text{ nm}$  olarak hesaplandı.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6.1)$$

Burada;  $n$ , pozitif tamsayı;  $\lambda$ , X-Ray ışınlarının karakteristik dalga boyu;  $d$ , katmalar arası mesafe ve  $\theta$ , saçılma açısıdır.

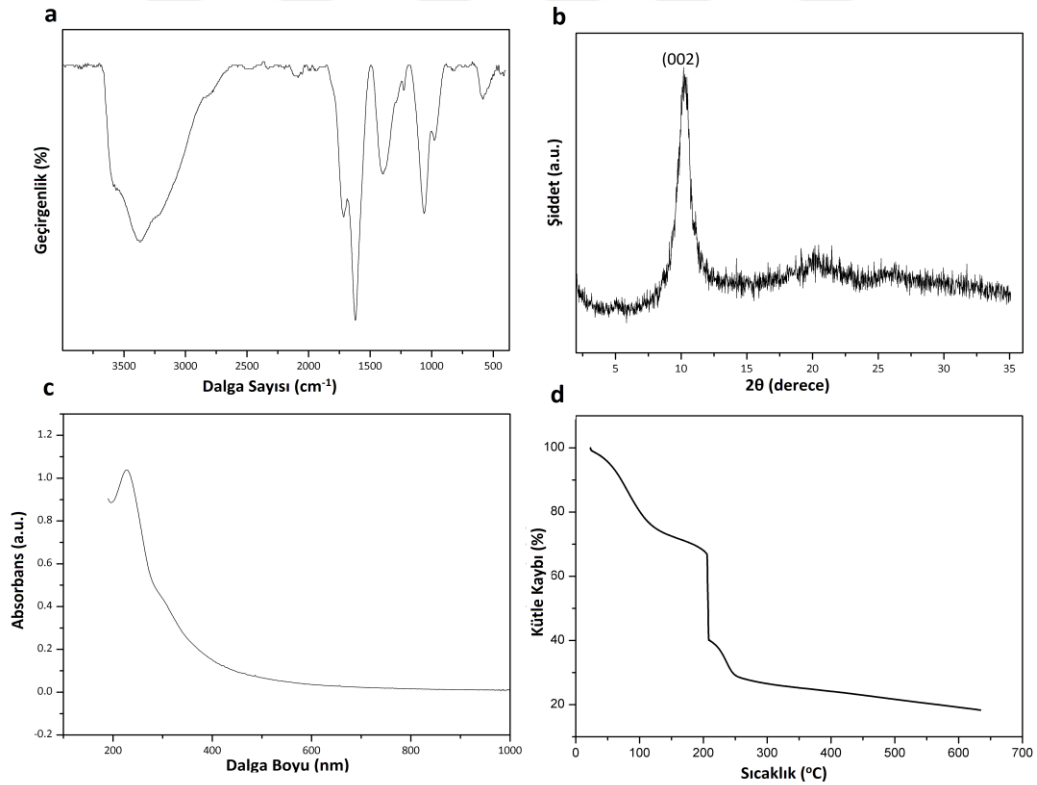
Grafitin  $d_{002}$  ( $2\theta=26.5'$ 'de) değeri 0.34 nm'dir [148] ve GO'ya göre oldukça düşüktür. Bu sonuç, grafitin tabakalarının epoksi ve hidroksil gibi fonksiyonel grupların ilavesi ile açıldığını gösterir [148].

GO tabakalarının kalınlığı ise Eşitlik 6.2'de verilen Sherrer denklemi ile hesaplandı.

$$D_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (6.2)$$

$D_{(002)}$ , GO tabakalarının kalınlığı; K, kristal şekline bağlı sabit (0.89) ve B, yarı maksimumdaki tam genişliktir. B değeri XRD sonuçlarının sayısal türev grafiği çizilerek Origin® yazılımı ile 1.15435 olarak hesaplandı ve Eşitlik 6.2'de yerine yazılarak  $D_{(002)}$ , 3.28 nm olarak bulundu. Son olarak Eşitlik 6.3 yardımı ile GO'nun tabaka sayısı ( $N_{GO}$ ) yaklaşık 4 olarak belirdi.

$$N_{GO} = D_{002}/d_{002} \quad (6.3)$$

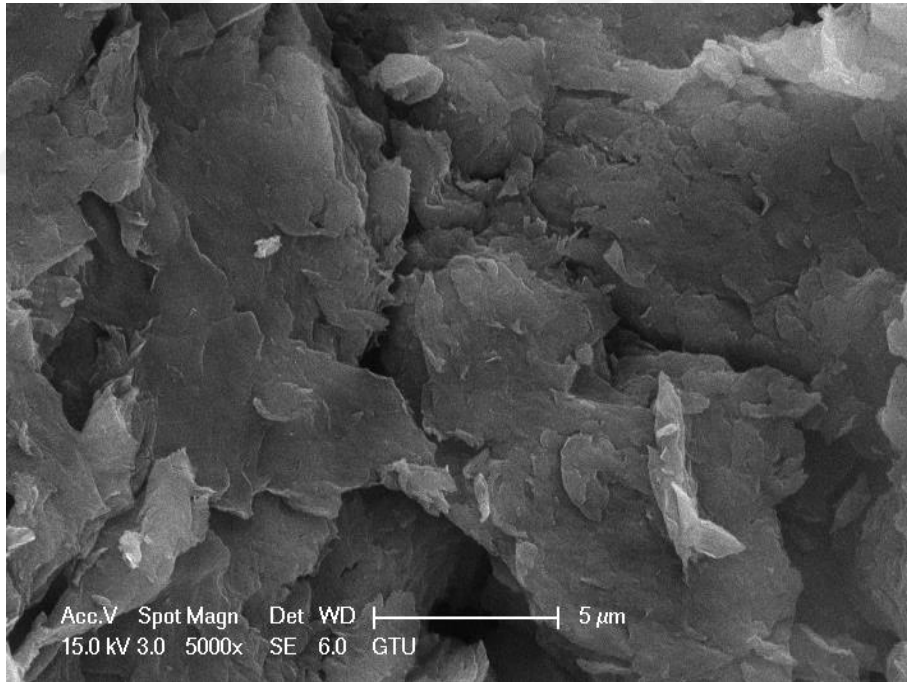


Şekil 6.1 GO tabakalarının; a) FTIR spektrumu, b) UV- görünür bölge spektrumu, c)XRD spektrumu d) TGA eğrisi

Şekil 6.1-c'de verilen GO'nun UV-görünür bölge spektrumu incelendiğinde iki karakteristik absorpsiyon piki görülür: C-C bağlarının  $\pi-\pi^*$  geçişine karşılık gelen pik  $\sim 230$  nm'de ve C=O bağlarının  $n-\pi^*$  geçişine karşılık gelen omuz ise  $\sim 300$  nm'de tespit edildi.

Şekil 6.1-d'deki TGA eğrisi ile GO'nun termal olarak kararsız olduğu ve kütle kaybının iki aşamada gerçekleştiği görüldü. İlk olarak  $150$  °C'nin altında yapıdaki suyun uzaklaşmasından kaynaklanan %20'lik bir kütle kaybı tespit edildi.  $200-260$  °C arasında keskin bir düşüş olarak görülen ikinci aşamadaki %39'luk kütle kaybı, hidroksil ve karboksil gruplarının bozunması ile oluşan  $H_2O$  ve  $CO_2$  gazlarının ayrılmasından kaynaklanmaktadır.

Genel olarak GO'nun yaklaşık %25-33 arasında değişen oksijen içeriğine sahip olduğu bilinmektedir [149]. Şekil 6.1-d'de görülen kütle kayıpları, Hummers Yöntemi'nin modifiye edilmesi ile yüksek oksijen içerikli GO'nun sentezlendiği söylenebilir.



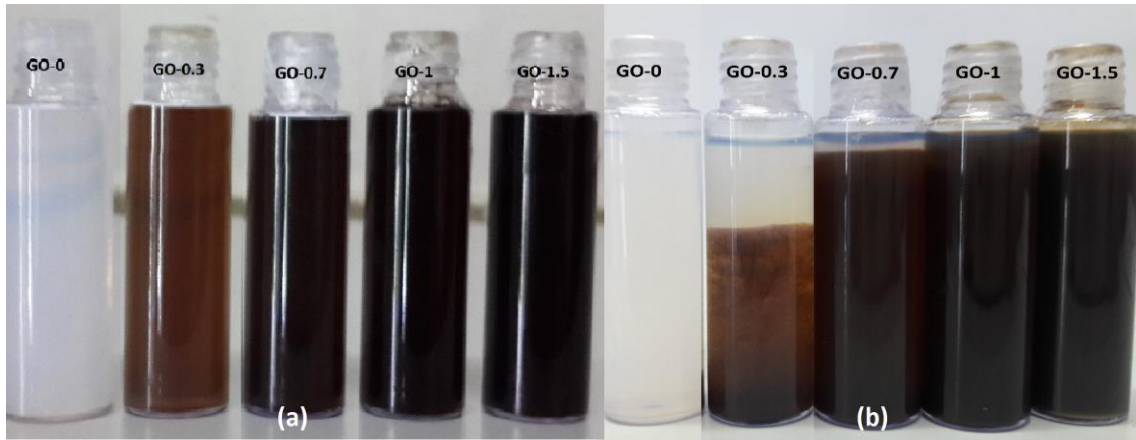
Şekil 6.2 GO tabakalarının SEM görüntüsü

GO'nun  $5000\times$  büyütme ile elde edilen SEM görüntüsünde (Şekil 6.2) GO'nun tabakalarının istiflendiği çok tabakalı yapısı görülmektedir. GO'nun bu yapısı literatür ile uyumluluk gösterdiği gibi XRD sonuçlarını da desteklemektedir.



## 6.2 Poli(MMA-ko-BuA)/GO Nanokompozitlerinin Lateks Özelliklerinin İncelenmesi

Su bazlı poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit lateksleri yerinde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile suda çözünür bir termal başlatıcı KPS ve anyonik bir yüzey aktif madde SDS kullanılarak hazırlandı. Polimerizasyonlar, GO miktarı monomerin kütlece %0 ila %1.5 arasında değiştirilerek gerçekleştirildi ve tüm polimerizasyonlarda 10:100 monomer:su oranı korundu (Çizelge 5.1). Polimerizasyonlar %90'ın üzerinde bir verim ile gerçekleştirildi. Polimerizasyon sırasında kompozit latekslerde faz ayrımı, koagülasyon ve/veya çökme görülmedi. Polimerizasyon sonrasında ise homojen bir görünüme ve iyi bir GO dağılımına sahip lateksler elde edildi.



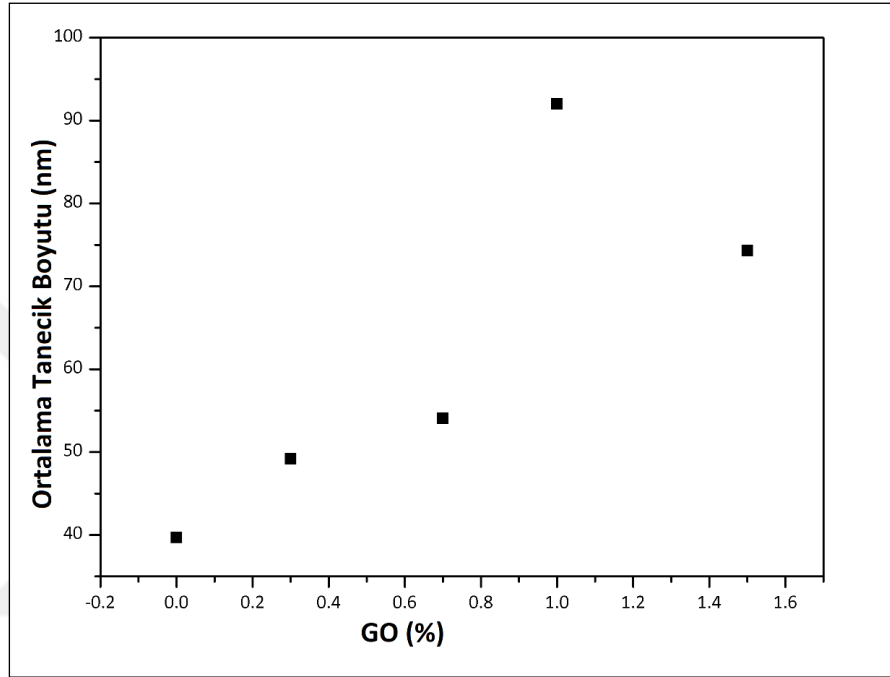
Şekil 6.3 Poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri ve poli(MMA-ko-BuA) nanokompozit latekslerinin; a) Polimerizasyon sonrası, b) Haftalar sonraki görüntüleri

Şekil 6.3-a'da görüldüğü gibi kompozit latekslerin rengi giderek artan GO içeriği ile açık kahverengiden siyaha dönüştü. Düşük miktarda GO içeren latekste (GO-0.3) bir gün sonra faz ayrımı başlarken, yüksek miktarlarda GO içeren kompozit lateksler Şekil 6.3-b'de gösterildiği gibi haftalarca homojen görünümünü korudular. Koloidal polimer nanokompozitlerde birkaç ay sonra belirgin faz ayrımları meydana gelse de sadece çalkanarak homojen görünüm tekrar elde edilebildi. Bu nedenle nanokompozit taneciklerin sulu fazdaki koloidal kararlılıklarını uzun süre (aylarca) koruyabildiği söylenebilir.

### 6.2.1 Tanecik Boyutu

Kopolimerin ve nanokompozit latekslerin dinamik ışık saçılması (DLS) yöntemi ile belirlenen ortalama tanecik boyutu değerleri Şekil 6.4'de verildi. Suda dağıtılmış

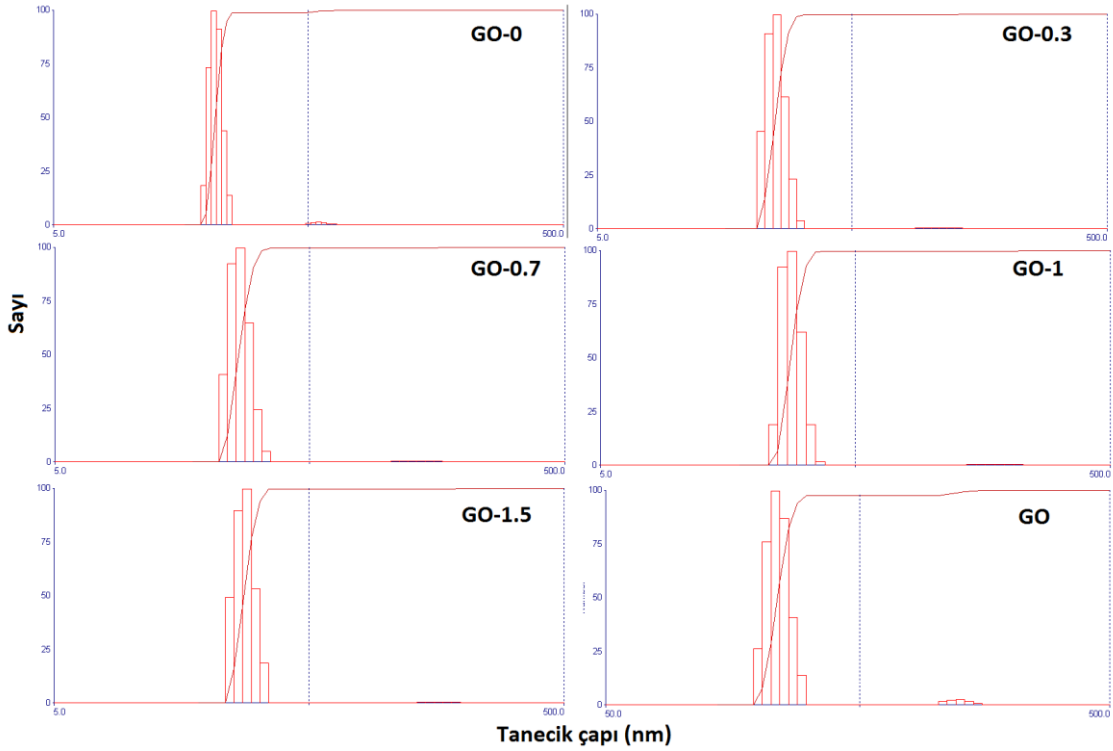
GO'nun (1 mg/mL) yatay boyutu 160 nm olarak ölçüldü ve tabakaların boyut dağılımı değeri 0.154 PDI'ydı. Su bazlı nanokompozit latekslerin ortalama tanecik boyutu ve PDI değerlerinin sırasıyla 39.7-92.0 nm ve 0.148-0.330 aralığında olduğu belirlendi. Tüm lateksler için monomodal tanecik boyut dağılımları elde edildi. Kopolimerlerdeki GO içeriğinin artmasıyla nanokompozit latekslerin hem tanecik büyüklüklerinde hem de polidispersite değerlerinde artış gözlemlendi.



Şekil 6.4 Poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri ve poli(MMA-ko-BuA) nanokompozit latekslerin GO miktarına göre ortalama tanecik boyutlarındaki değişimi

Şekil 6.4'de görüldüğü gibi saf poli(MMA-ko-BuA) kopolimerinin ortalama tanecik boyutu kütlece %1 GO yüklemesine kadar arttı, kütlece %1.5 GO yüklemesiyle birlikte tekrar azaldı. Ortalama tanecik boyutu ve PDI değerlerindeki farklılıkların anlaşılabilmesi için Şekil 6.5' te verilen saf kopolimerin ve nanokompozitlerin DLS ile elde edilen sayıca tanecik boyutu dağılımlarına odaklanıldı. Sayıca tanecik boyutu dağılımları göz önüne alındığında tüm latekslerin oldukça dar ve monodispers dağılım gösterdiği ve 20 ile 30 nm arasında değişen küçük çaplara sahip olduğu belirlendi. Ayrıca nanokompozit latekslerde yaklaşık 100-160 nm boyutunda az sayıda tanecik saptandı. Bu tanecikler sulu fazda serbest GO nano tabakalarının (yatay boyutları yaklaşık 160 nm) varlığı ile açıklanabilir. Sonuç olarak, tanecik yüzeyine yerleşmiş SDS ile GO nano tabakalarının hidrofilik fonksiyonel gruplarının etkili elektrostatik

etkileşimlerde bulunduğu DLS sonuçları ile açıkça görülmektedir [3].Tanecik yüzeyinde görülen bu etkileşimler taneciklerin hidrodinamik yarıçapını artırır. Tanecik boyutunun artan GO miktarı ile artması da lateks içerisinde GO miktarının artmasının tanecik yüzeyi ile GO arasındaki etkileşimleri de arttırdığı sonucunu desteklemektedir. Dolayısıyla SDS ile GO'nun sinerjik etki oluşturarak polimer taneciklerinin kararlılığını arttırdığını söylemek mümkündür.



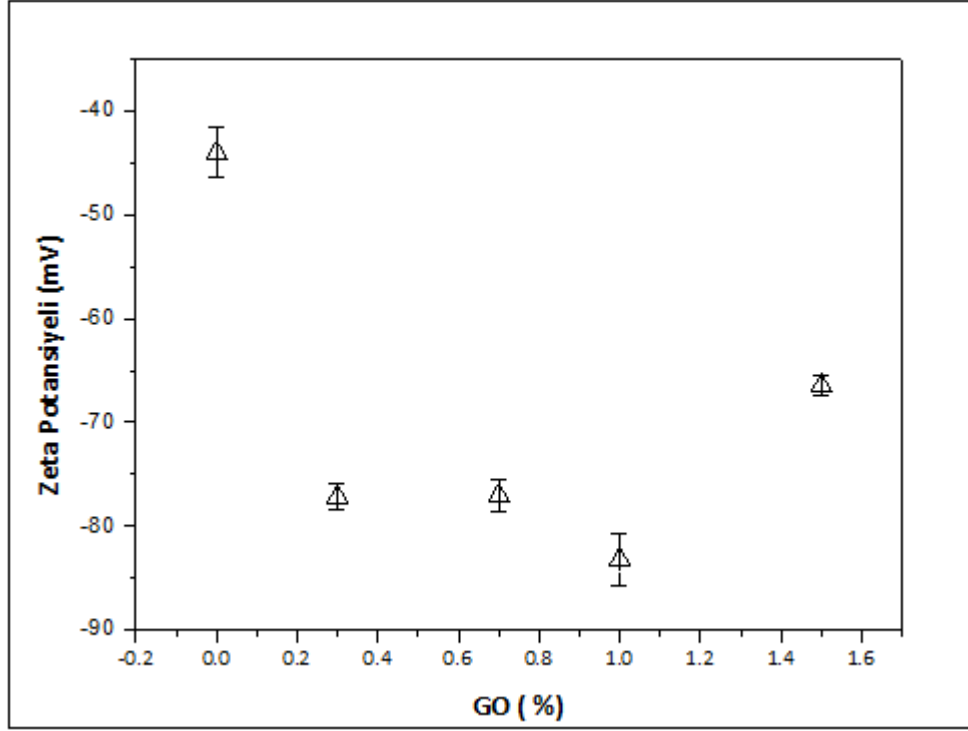
Şekil 6.5 Poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri, poli(MMA-ko-BuA) nanokompozit latekslerin ve GO'nun sayıca tanecik boyutu dağılımları

### 6.2.2 Zeta Potansiyeli ( $\xi$ )

Kolloidal sistemlerde taneciklerin yüzeyindeki toplam elektriksel yükün bir ölçüsü olan  $\xi$  potansiyeli taneciklerin negatif ve pozitif yüklü veya görünen herhangi bir yüke sahip olmadıklarını saptamak için kullanılır. Katkı maddelerinin (yüzey aktif madde gibi) ilavesi, pH ve elektrolit derişiminin değiştirilmesi gibi etkiler ile oluşan tanecik hareketlilikleri zeta potansiyeli ile ölçülebilir. Ayrıca  $\xi$  potansiyeli koloidal karalılıkla ve buna bağlı olarak aynı yükle yüklü komşu tanecikler arasındaki itme kuvveti ile ilgilidir. Bu nedenle  $\xi$  potansiyelinin artması dağıtıcı ortamda bulunan taneciklerin bir araya gelmesini zorlaştırır ve kararlılığını artırır [9].

Yüklü tanecikler arasındaki elektrostatik itmeden dolayı +30 mV'dan daha pozitif veya -30 mV'dan daha negatif  $\xi$  potansiyeli değerine sahip koloidal dispersiyonlar genellikle kararlı kabul edilir [150]. Saf poli(MMA-ko-BuA) lateksinin zeta potansiyelinin -44 mV olması, suda kararlı koloidal poli(MMA-ko-BuA) emülsiyon taneciklerinin oluştuğunu ve negatif yükü yüklediğini gösterir. Bu negatif yük, SDS'deki dodesilsülfat anyonlarının yanı sıra, başlatıcının parçalanması ve monomerlerin hidrolizi sonucunda oluşan sülfat ve karboksilat anyonik grupların varlığından kaynaklanmaktadır. Buna ek olarak; GO nano tabakaları kenarlarındaki karboksilik asit gruplarının deprotonasyonundan dolayı hafif asidik ve bazik sulu fazda negatif yüklüdür. GO sulu dispersiyonunun -38 mV olarak bulunan  $\zeta$  potansiyeli literatür ile uyumludur [148]. GO nano tabakalarının emülsiyon polimerizasyonu ortamına ilave edilmesiyle elde edilen nanokompozit latekslerin  $\zeta$  potansiyelleri, Şekil 6.6' da görüldüğü gibi GO içeriği ile artmaktadır.

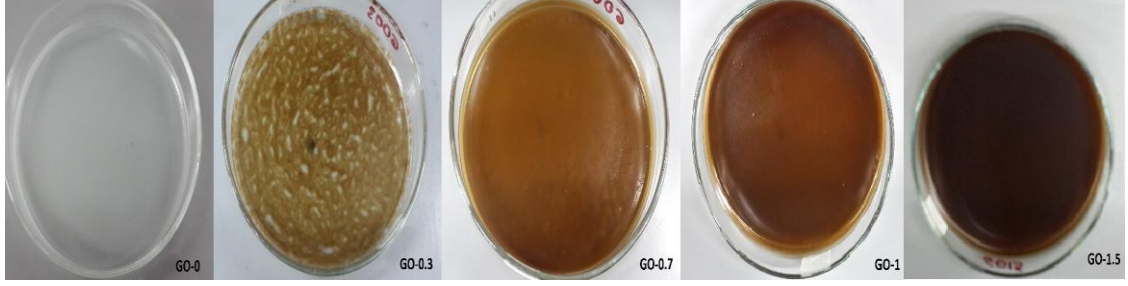
Şekil 6.6'daki  $\xi$  potansiyel sonuçları, polimer lateksin  $\xi$  potansiyel değeri -44 mV iken bu değerin kütlece %1 GO içerikli nanokompozitte -85 mV'a kadar ulaştığı görülmektedir. Bu sonuçlar tanecik boyut analizi sonuçlarını da desteklemektedir. GO varlığı ve artan miktarı ile kopolimer lateks taneciklerinin  $\xi$  potansiyel değerlerinin artması tanecik yüzeyinde güçlü polimer-GO etkileşimlerinin olduğunu bu etkileşimlerin ara yüzeyde oluşan elektriksel çift tabakanın kalınlığını arttırdığını gösterir. Bu tabakanın kalınlığının artması tanecikler arasında daha güçlü bir elektrostatik itmenin ve daha kararlı sistemlerin oluştuğu anlamına gelir. Buna göre elde edilen yüksek  $\xi$  potansiyel değerleri, kararlı poli(MMA-ko-BuA) emülsiyonlarının oluştuğunu ve kopolimer latekslerin kararlılığının GO ile önemli derecede artarak daha yüksek kararlılıkta su bazlı koloidal nanokompozitlerin sentezlendiğini ortaya koymuştur.



Şekil 6.6 Poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri ve poli(MMA-ko-BuA) nanokompozit latekslerinin GO miktarına bağlı olarak zeta potansiyellerindeki değişim

### 6.3 Poli(MMA-ko-BuA)/GO Nanokompozitlerinin Film Özelliklerinin İncelenmesi

Elde edilen kararlı saf poli(MMA-ko-BuA) kopolimer lateksi ve farklı oranda GO içeren nanokompozit latekslerinin yapısal, morfolojik, termal ve mekanik davranışlarını inceleyebilmek için ince filmleri oluşturuldu. Her birinden eşit ağırlıkta alınan kararlı lateksler cam petri kaplarına döküldü ve suyun uzaklaşması için 40 °C'de vakum altında bir gece bekletildi. Elde edilen saf kopolimer ve nanokompozit ince filmlerinin dijital görüntüleri Şekil 6.7'de verildi. Şekil 6.7'de de görüldüğü gibi çok düşük GO oranı (GO-0.3) dışında homojen görünümlü filmler elde edilmiştir. GO-0.3 nanokompozit filminde GO ve polimer matris arasında gözle görülür bir faz ayrımı meydana gelmiştir. GO oranının artması ile filmlerin homojen görünümünde belirgin bir iyileşme görülmüştür.



Şekil 6.7 Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmleri

### 6.3.1 FTIR Analizi

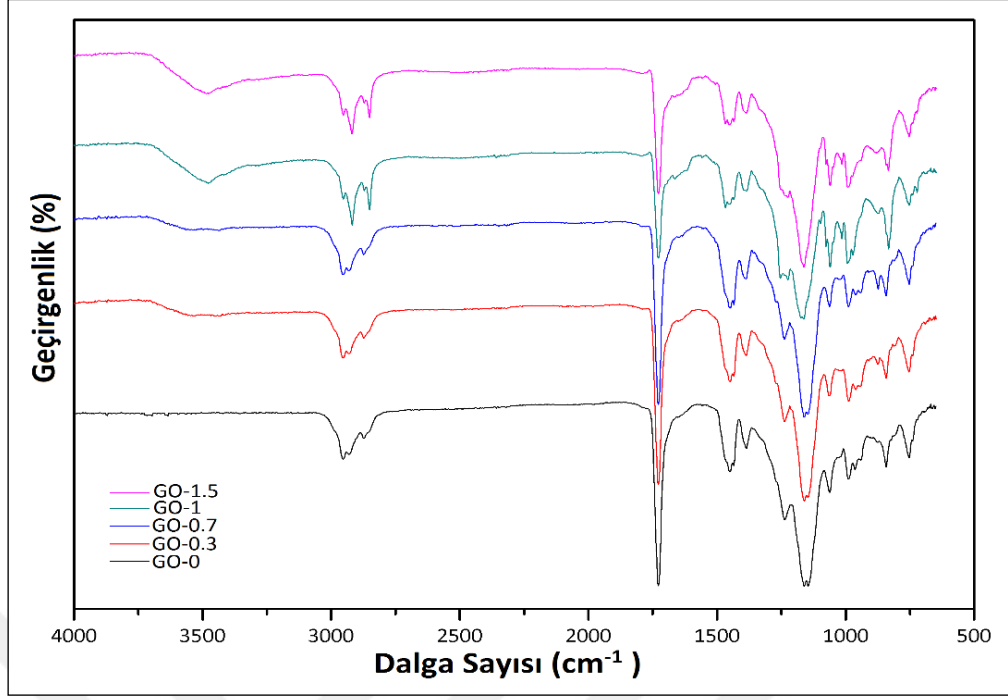
Şekil 6.8’de saf poli(MMA-ko-BuA) kopolimerinin ve bu kopolimerin farklı GO oranı ile hazırlanmış nanokompozitlerinin FTIR spektrumları verildi. Saf kopolimer filmin (GO-0); 2951, 2927, 2870 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$ ’deki absorpsiyon bandları metil ve metilen gruplarının C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelir. Ayrıca, bu grupların 1465, 1446, 1433 ve 1382  $\text{cm}^{-1}$ ’deki diğer bandları ise C-H eğilme titreşimlerini gösterir. 1726  $\text{cm}^{-1}$ ’deki kuvvetli pik, ester gruplarının C=O eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Akrilik polimerlerin C-O gerilmesine ve iskelet yapısını oluşturan C-C titreşimlerine karşılık gelen 1300-1900  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi çok karmaşıktır ve sıklıkla üst üste gelen bir dizi absorpsiyon bandlarına karşılık gelmektedir. SDS emülgatörünün sülfat gruplarının absorpsiyon bantları da bu bölgede ortaya çıkmaktadır. Kopolimer yapısındaki ester gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelen temel absorpsiyon bandları 1236 ve 1150  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. 840  $\text{cm}^{-1}$  ve 752  $\text{cm}^{-1}$ ’deki pikler ise metil ve metilen gruplarının C-H sallanma titreşimlerinden (rock vibrations) kaynaklanmaktadır [151], [152].

GO’nun yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile kopolimer matrise dahil edilmesi, bazı yeni piklerin ortaya çıkmasına ve kopolimer spektrumunun mevcut piklerinde kayda değer değişikliklere yol açmıştır (Şekil 6.8). 3465  $\text{cm}^{-1}$ ’deki yeni geniş pik GO’nun hidroksil (-OH) ve karboksilik gruplarının O-H gerilme titreşimlerine, 1330 ve 1394  $\text{cm}^{-1}$ ’deki zayıf piklerin ise sırasıyla bu grupların O-H eğilme titreşimlerine karşılık geldiği tespit edildi. 1660-1610  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde belirgin bir omuz olarak ortaya çıkan yeni pik ise oksitlenmemiş grafitin  $\text{sp}^2$  hibritleşmesi yapmış C=C gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca bu pik, yapıya absorplanmış suyun O-H gerilme titreşimlerine de karşılık gelir. Ayrıca; 1250, 1220, 1097, 1076 ve 1045  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bir dizi yeni pik, GO’nun

epoksi, alkolik ve karboksilik gruplarının C-O ve C-C gerilme titreşimlerinin çakışmasından kaynaklanır [153].

GO'nun kopolimer martristeki varlığının, poli(MMA-ko-BuA)'nın mevcut piklerinin hemen hemen hepsinin şiddetlerinde ve/veya frekanslarında değişikliğe neden olduğu belirlendi. C-H gerilme titreşimlerinde önemli değişimler meydana gelerek düşük frekanslara kaydı ve şiddetlerini önemli ölçüde arttırdığı görüldü. 1446  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin şiddeti azalırken 1465  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin şiddetinin arttığı gözlemlendi. Ayrıca 721  $\text{cm}^{-1}$ 'de uzun zincirli  $-\text{CH}_2$  gruplarının C-H sallanma (rock) titreşimlerine karşılık gelen yeni bir pik tespit edildi [151].

Tüm bu sonuçlar, GO tabakaları ile poli(MMA-ko-BuA)'nın polimerizasyon sırasındaki kimyasal etkileşimlerinin bir sonucu olarak metilen gruplarının kimyasal çevresinin değiştiğini ve bu kimyasal etkileşimlerin önemli ölçüde GO'nun içeriğine bağlı olduğunu gösterdi. Şekil 6.8'de açıkça görüldüğü gibi kopolimer yapısının absorpsiyon bantlarındaki dikkat çekici değişiklikler, nanokompozitlerdeki GO içeriği ağırlıkça %1 olduğunda ortaya çıktığı belirlendi. GO'nun karbon-karbon çift bağları serbest radikal polimerizasyonunda açılır ve GO kovalent bağlanma yoluyla polimer zincirlerine aşılır [122], [154]. Nanokompozit spektrumundaki C=C gerilme piki, Şekil 6.1'deki saf GO ile karşılaştırıldığında oldukça zayıftır, bu da bağlanmanın GO'nun çift bağları üzerinden meydana geldiğini gösterir.

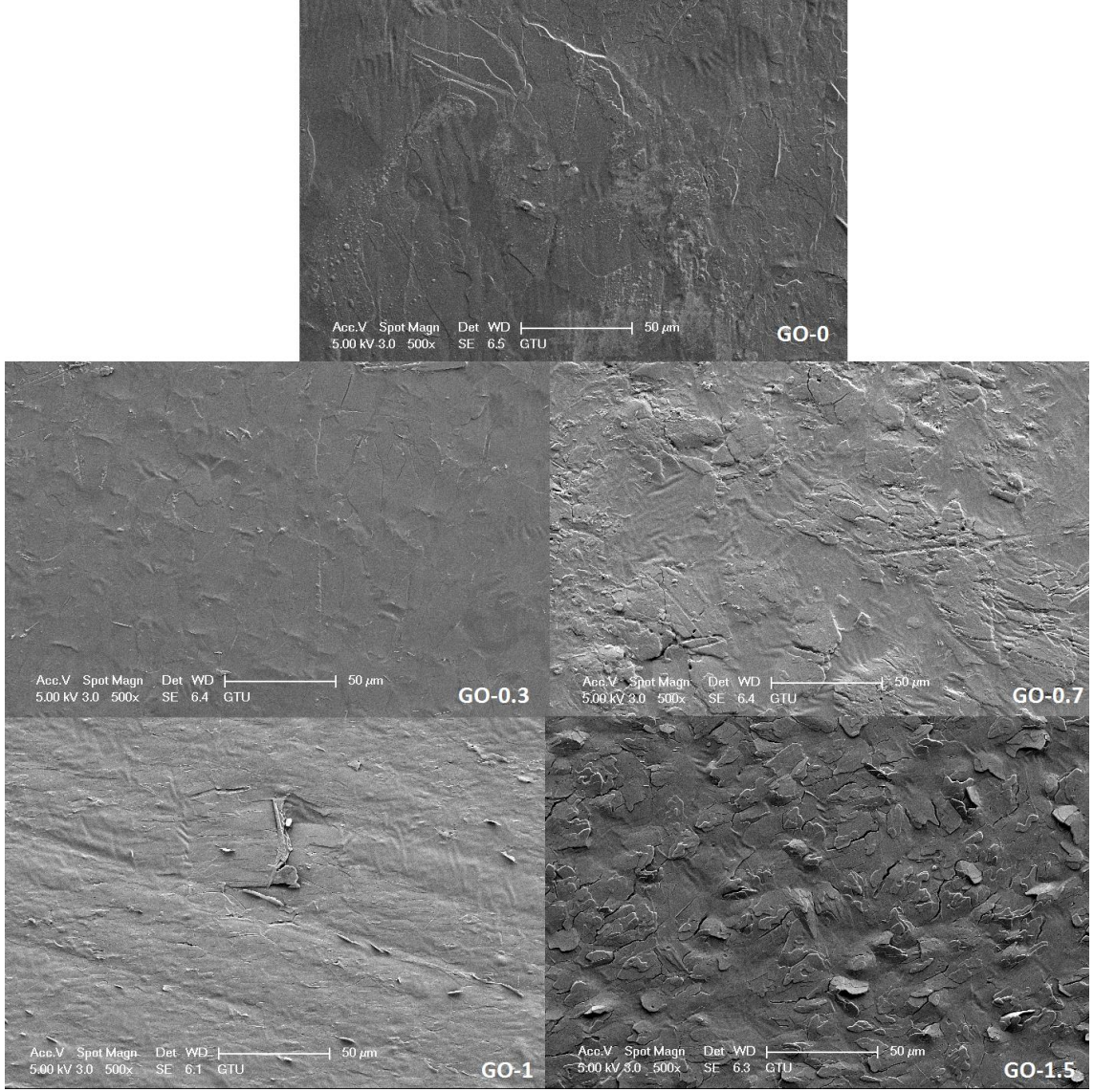


Şekil 6.8 Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin FTIR spektrumları

### 6.3.2 SEM Analizi

Kararlı latekslerden elde edilen saf poli(MMA-ko-BuA) ve farklı oranlarda GO katkılanmış polimer nanokompozit filmlerin morfolojileri SEM analizi ile incelendi ve 500x büyütme ile elde edilen görüntüler Şekil 6.9'da verildi. Saf poli(MMA-ko-BuA)'nın filmi tektip süreki bir matris gösterdi. GO'nun polimer matrise ilave edilmesi ile GO'nun miktarına bağlı olarak nanokompozit filmler iki farklı davranış gösterdi. Düşük GO oranlarındaki nanokompozitlerin (GO-0.3 ve GO-0.7) film yüzeylerinde giderek artan bir pürüzlülük gözlenirken, GO oranı ağırlıkça %1'e çıktığında yüzey pürüzlülüğünün kaybolduğu, düzgün ve sürekli bir filmin oluştuğu belirlendi. Ancak, ağırlıkça %1.5 GO ilavesi ile elde edilen filmin yüzeyinde ise belirgin yüzey pürüzlülüğü ayrılmalarda şeklinde görüldü.

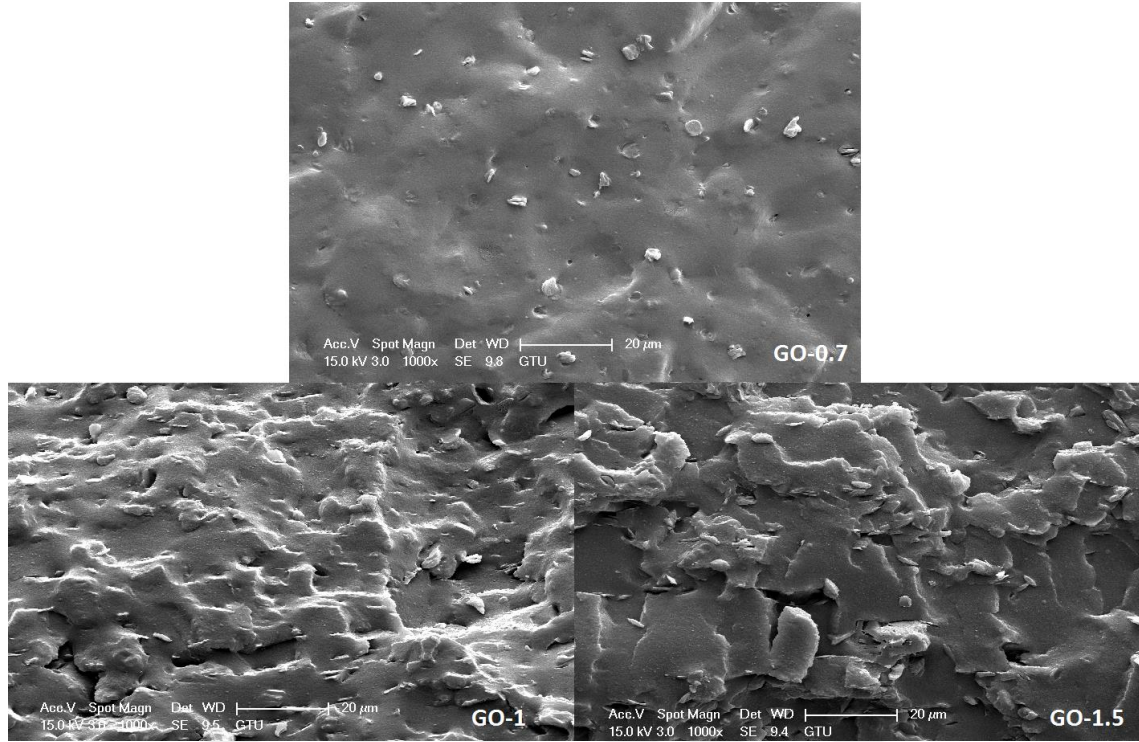




Şekil 6.9 Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin SEM görüntüleri

GO oranına bağlı olarak film yüzeylerinde gözlenen farklı morfolojileri daha iyi analiz edebilmek için yüksek oranda GO içeren filmlerin (GO-0.7, GO-1 ve GO-1.5) kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri alındı (Şekil 6.10). GO-0.7 filminde GO tabakalarının bir araya geldiği ve sürekli kopolimer matrisi içerisinde ayrı yığınlar şeklinde bulunduğu gözlemlendi. Kopolimer içerisindeki GO oranı ağırlıkça %1'e çıktığında; GO yığınlarının kaybolduğu ve kopolimer matrisin homojen olarak GO tabakalarının üzerine kaplandığı tespit edildi. Kopolimer matris içerisinde GO oranının ağırlıkça %1'in üzerine çıkmasının (GO-1.5) kopolimer matris ve GO tabakaları arasında belirgin bir faz ayrımına neden olduğu belirlendi. Ancak bu faz ayrımı GO tabakalarının kümeleşmesi şeklinde olmayıp

(düşük GO oranlarında gözleendiği gibi), GO tabakalarının sürekli kopolimer matristen ayrılması şeklinde görülmektedir.



Şekil 6.10 Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri

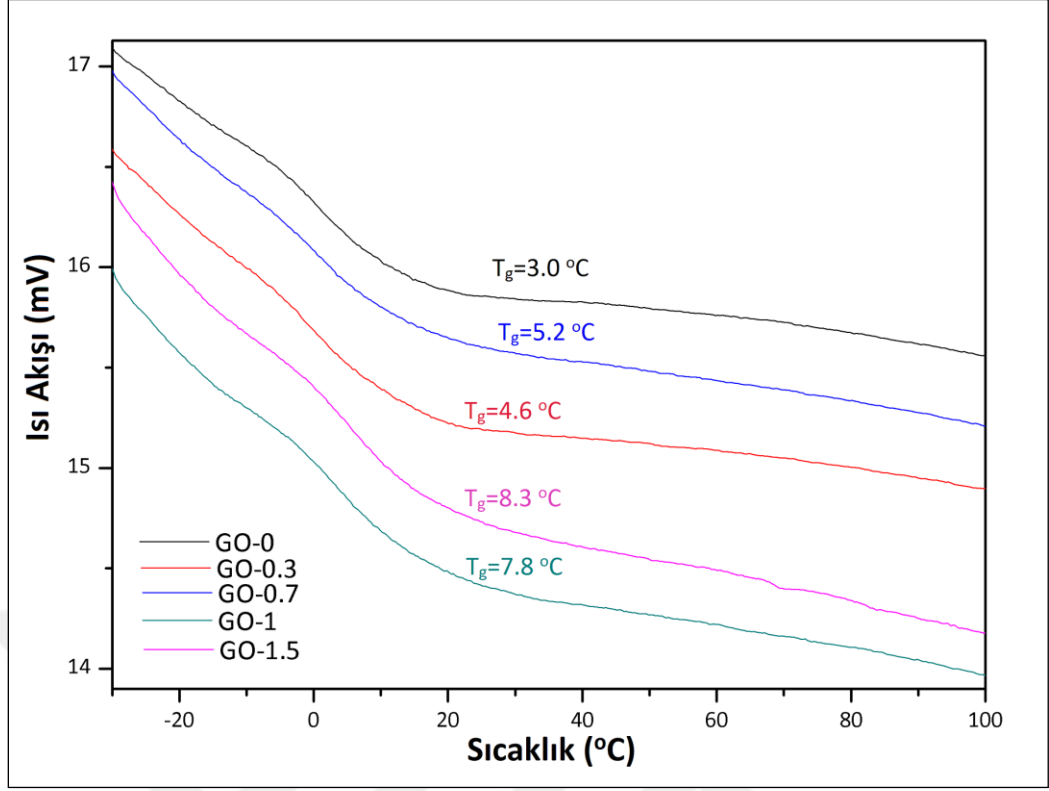
SEM analizi sonuçları, kopolimer matris içerisindeki GO oranının nanokompozitlerin morfolojilerini doğrudan etkilediğini gösterdi. Ağırlıkça %1'in altında GO kullanıldığında, koagüle olmuş GO tabakalarının varlığı polimer matris ile GO tabakaları arasındaki etkileşimlerin zayıf olduğunu ve GO'nun matris içerisinde homojen dispersiyonunun sağlanamadığının bir sonucudur. GO oranının ağırlıkça %1 olduğu nanokompozitin (GO-1) SEM görüntüleri ise, GO ve poli(MMA-ko-BuA) arasında güçlü etkileşimlerin olduğunu ve bunun bir sonucu olarak; nanokompozit içerisinde GO tabakalarının iyi bir dağılımının bulunduğunu ve matrisin içerisine gömüldüğünü gösterdi. Bu oranın üzerinde GO kullanılarak elde edilen nanokompozitin (GO-1.5) SEM görüntüleri ile; aşırı miktardaki sert yapılı GO tabakalarının, GO ve polimer matris arasındaki etkileşimleri sınırlandırdığı ve aşırı GO tabakalarının ayrı bir faz olarak davrandığı sonucuna ulaşıldı [155].

### 6.3.3 DSC Analizi

Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), polimer zincirlerinin camsı halde iken (katı, hareketsiz) ilk hareketliliğe başladığı geçiş sıcaklığı olarak tanımlanır. Bir polimerin  $T_g$  değeri; zincir yapısından, taktisitesinden, polimerizasyon bileşenlerinden, polimer üretim prosesinden, polimere katılan katkı maddelerinden ve bu katkıların ilave edilme yöntemi ve miktarı gibi birçok faktörden önemli derecede etkilenir [156].

Saf kopolimerin ve farklı oranda GO içeren nanokompozitlerin DSC analizleri (-50)-150 °C arasında 20 °C/dk. ısıtma hızında ve azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Elde edilen DSC eğrileri ve bu eğrilerden hesaplanan  $T_g$  değerleri Şekil 6.11'de verildi. Poli(MMA-ko-BuA) kopolimerinin ve GO katkılı nanokompozitlerinin aynı DSC eğri davranışı gösterdiği tespit edildi. Saf kopolimerin  $T_g$ 'si 3.05 °C bulundu. Kopolimer matrise GO ilave edildiğinde elde edilen nanokompozitlerin  $T_g$ 'lerinin GO miktarına bağlı olarak değiştiği ve artan GO oranı ile  $T_g$ 'nin doğrusal olarak arttığı tespit edildi. Bu artış, ağırlıkça %1 GO ilavesinde daha büyük bir sıçrama ile gerçekleşti ve değerin saf polimer ile karşılaştırıldığında 4.80 °C artarak 7.85 °C'ye ulaştığı belirlendi. GO oranı ağırlıkça %1.5'e çıktığında ise  $T_g$  değeri 8.30 °C'ye ulaştı. Poli(MMA-ko-BuA)'nın  $T_g$ 'sinde GO ilavesi ile meydana gelen bu artış, kopolimerin termal kararlılığının GO'nun artan miktarı ile arttığını gösterdi.

Polimer matris ile grafenik nano katkı arasındaki güçlü etkileşimler, nanokompozitteki polimer zincir hareketliliklerinin kısıtlanmasına yol açar, bu nedenle zincir hareketliliği için daha fazla termal enerji gerekir ve kompozitlerin  $T_g$  değerleri artar [12], [157], [158], [159], [160]. Elde edilen yüksek  $T_g$  değerleri, yerinde emülsiyon polimerizasyonu sırasında oluşan poli (MMA-ko-BuA) zincirleri ile GO nano tabakaları arasındaki kimyasal bağlanma ve bunun bir sonucu olarak GO tabakalarının kopolimer matrisindeki homojen dağılımından kaynaklanmaktadır.

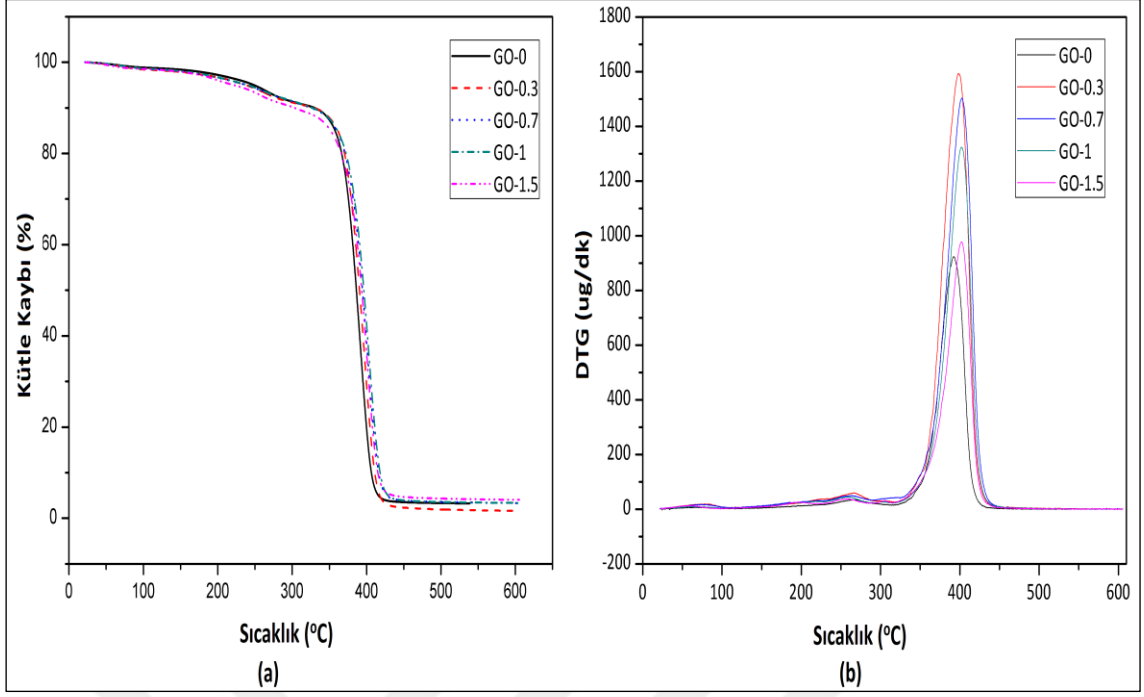


Şekil 6.11 Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin DSC eğrileri

#### 6.3.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)

Poli(MMA-ko-Bua) matrisine farklı miktarlardaki GO nano tabakalarının etkisini incelemek üzere TGA analizi gerçekleştirildi. Numunelerin TGA eğrileri ve bu eğrilerin birinci türevleri (DTG eğrileri) sırasıyla Şekil 6.12-a ve b'de görülmektedir. DTG eğrilerinden elde edilen maksimum bozunma sıcaklıklarının ( $T_{max}$ ) yanısıra TGA eğrisinden elde edilen ağırlıkça %5 ( $T_5$ ), %10 ( $T_{10}$ ) ve %50 ( $T_{50}$ ) kütle kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar Çizelge 6.1'de verildi.





Şekil 6.12 Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin a)TGA eğrileri, b)DTG eğrileri

Saf kopolimerin (GO-0) termal bozunması ilk olarak 264 °C'de (~%6 kütle kaybı) ve ardından 392 °C'de (~%64 kütle kaybı) olmak üzere iki aşamada gerçekleşti. Geniş sıcaklık aralığının ilk adımı, polimer zincirlerinin zayıf uç uca bağlantılarının ve doymamış zincir uçlarının bozunmasından kaynaklanmaktadır. 315-445 °C aralığındaki ikinci basamak, polimer ana zincirlerinin rastgele zincir kesilmesine karşılık gelir [36].

Farklı GO miktarlarına sahip nanokompozitler, saf kopolimer ile benzer TGA eğri davranışı sergilemiştir. Polimer matrise sadece ağırlıkça %0.3 GO ilavesi,  $T_{max}$  değerini 398 °C'ye arttırmış ve GO miktarının artışı ile bu değer 402 °C'ye kadar ulaşmıştır. Çizelge 6.1'de açıkça görüldüğü gibi, GO nano tabakaları polimer matrisin  $T_{max}$  değerini 10 °C kadar geliştirdi ve bu durum benzer şekilde  $T_{50}$  değerlerinde de görüldü. Bununla birlikte poli(MMA-ko-BuA)'nın ilk bozunma aralığına karşılık gelen  $T_5$  değerleri GO nano tabakalarının varlığında azaldı. Hem ilk bozunma aralığı sıcaklıklarında gözlenen düşüş hem de maksimum bozunma sıcaklıklarındaki artış, GO tabakalarının ana polimer zinciri üzerinden etkileştiklerini ve bu etkileşimlerin polimer matrisin termal kararlılığını arttırdığının gösterdi. Ayrıca GO oranı esas alınarak bir kıyaslama yapıldığında, ağırlıkça %1 oranında GO içeren nanokompozitin (GO-1) tüm bozunma sıcaklıklarında belirgin bir artış görüldü. GO-1 için bozunma sıcaklıklarında görülen bu artış, GO ile polimer

matris arasında diğer oranlara göre daha güçlü etkileşimlerin kurulduğunu göstermektedir.

Çizelge 6.1 Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin TGA ve DTG sonuçları

Numune	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)
GO-0	392.29	248.52	329.11	386.30
GO-0.3	398.20	237.49	329.40	390.50
GO-0.7	402.62	238.20	325.17	394.50
GO-1	402.39	243.50	336.41	395.08
GO-1.5	402.56	221.24	302.98	393.50

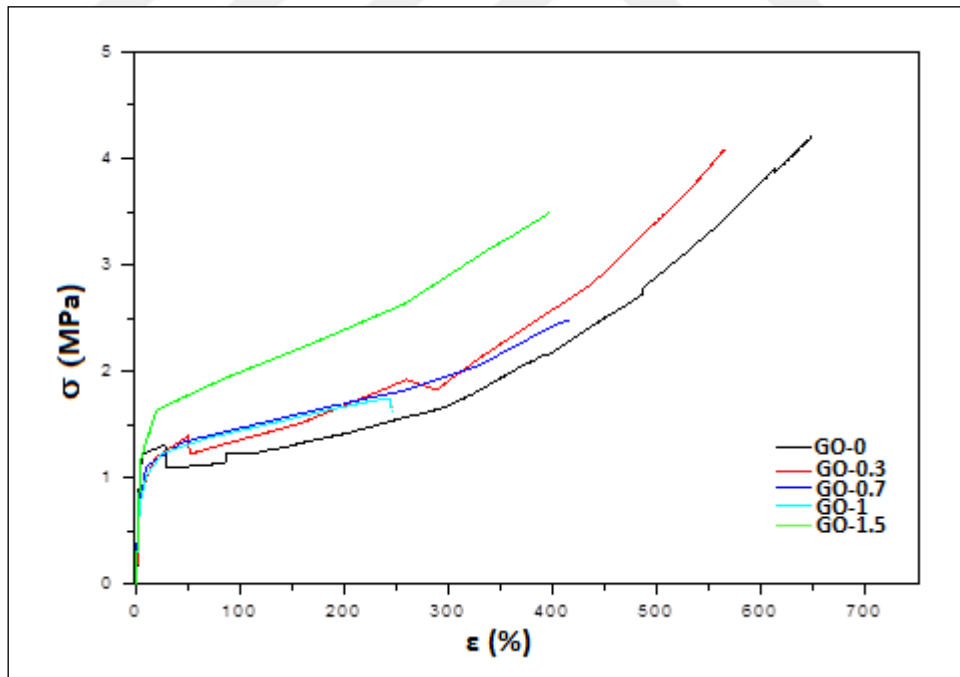
### 6.3.5 Mekanik Test

Bir malzemenin mekanik özelliği, uygulanan kuvvet karşısında şeklinde ve boyutunda meydana gelen değişiklikler ile incelenir. Çizelge 6.2’de saf kopolimerin ve farklı GO oranlarındaki kompozitlerin Young modülü değerleri ( $E_y$ ), kopma noktasındaki % uzama miktarları ( $\epsilon$ ), gerilme dirençleri ( $\sigma$ ) ve tokluk değerleri verildi. Şekil 6.13’de örneklere uygulanan çekme testi sonucu elde edilen gerilim-gerinim eğrileri görülmektedir.

Çizelge 6.2 Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin mekanik test sonuçları

Numune	$E_y$ , MPa	$\epsilon$ , %	$\sigma$ , MPa	Tokluk, $10^4$ J. m <sup>-3</sup>
GO-0	53.97	648.43	4.20	1370.43
GO-0.3	52.39	503.84	3.43	1011.80
GO-0.7	54.43	424.86	2.60	755.41
GO-1	64.0	253.58	1.78	379.92
GO-1.5	82.44	381.84	2.83	791.22

Kopolimer matrise ağırlıkça %0.3 GO ilavesinin (GO-0.3) kopolimer matrisin mekanik özelliklerinde düşüşe neden olduğu görüldü. Kopolimerin 53.97 MPa olan  $E_y$  değeri, düşük miktarda GO ilavesi ile %2.9 oranında azaldı. Bu durum, nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin ilave edilen katkı maddesinin yanısıra katkı maddesinin matriste homojen dağılımına da bağlı olduğunu göstermektedir. Yapılan karakterizasyonlar ile faz ayrımına gittiği belirlenen GO-0.3'ün kopolimer matris ile iyi etkileşimler kuramamasının bir sonucu olarak zayıf noktaların oluşmasına ve dolayısıyla da kopmalara neden olmaktadır. GO miktarının ağırlıkça %0.7'ye çıkartılması  $E_y$  değerini çok fazla değiştirmese de bu miktarın üzerinde GO içeren nanokompozitlerin (GO-1 ve GO-1.5)  $\epsilon$  ve  $\sigma$  değerlerinin önemli derecede azaldığı görüldü. Ağırlıkça %1.5 GO ilavesi ile  $E_y$  değeri %52.7 oranında arttı. GO miktarının çok fazla arttırılması (ağırlıkça %1.5), zincirler arasında GO tabakalarının istiflenmesine ve böylece zincirler arasında zincirlerin daha rahat hareket etmesine olanak verecek serbest bölgelerin oluşmasına neden olmuştur. Bu durumun Çizelge 6.2'de verilen mekanik özelliklerde artış ile sonuçlandığı görülmektedir.



Şekil 6.13 Poli(MMA-ko-BuA) ve poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozit filmlerinin gerilme- gerinme eğrileri

Mekanik test sonuçları incelendiğinde GO-1'in  $\epsilon$ ,  $\sigma$  ve tokluk değerlerinin saf kopolimer ve diğer nanokompozitlere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuç, bu oranda

GO kullanılarak sentezlenen nanokompozitlerde GO'nun polimer ana zincirlerine kimyasal bağlar ile bağlanarak kopolimer zincirleri ile güçlü etkileşimler kurduğunu ve zincirlerin hareketliliğini kısıtladığını göstermektedir.





### SONUÇ VE ÖNERİLER

Poli(MMA-ko-BuA) kopolimeri ve farklı GO oranlarına sahip poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozitleri, emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlendi ve değişen GO oranının nanokompozitlerin lateks ve film özellikleri üzerine etkisi incelendi. %90'ın üzerinde verim ile gerçekleştirilen polimerizasyonlar sırasında kompozit latekslerde faz ayrımı, koagülasyon ve/veya çökme gözlenmedi. Polimerizasyonlar sonrasında ise homojen bir görünüme ve iyi bir GO dağılımına sahip lateksler elde edildi. Ağırlıkça %3 GO içeren GO-0.3 gibi düşük oranlardaki kompozit lateksler bir süre sonra faz ayrımına giderken yüksek GO oranına sahip latekslerin haftalarca homojen görünümlerini koruduğu gözlemlendi.

Yapılan karakterizasyonlar ile:

- Artan GO oranının kopolimer matrisin lateks ve film özelliklerini geliştirdiği ve özellikle ağırlıkça %1 GO katkısının kopolimer matrisin özelliklerini önemli derecede iyileştirdiği belirlendi.
- Kopolimerlerdeki GO içeriğinin artmasıyla nanokompozit latekslerin hem tanecik büyüklüklerinde hem de tanecik boyutu dağılımlarında artış gözlemlendi. Polimer matrise ağırlıkça %1 GO ilavesi ortalama tanecik boyutunu 39.7 nm'den 92.0 nm'ye kadar arttırdı.
- Saf kopolimerin -44 mV olan  $\xi$  potansiyel değerinin ağırlıkça %1 GO ilavesi ile -85 mV'a yükseldi ve bu sonuç GO'nun kopolimer matrisin kararlılığını önemli derecede arttırdığını gösterdi.

- GO, kopolimer matrisin maksimum bozunma sıcaklığını 10 °C ve camsı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) ise 5 °C yükselterek termal kararlılığını arttırdı.
- Sentezlenen nanokompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde GO içeren nanokompozitlerin mekanik dayanımlarının saf kopolimere göre düştüğü görüldü.
- Kopolimerin gerek lateks gerek ise film özelliklerinde en etkili GO konsantrasyonunun ağırlıkça %1'i olduğu ve bu konsantrasyonun üzerine çıkıldığında genel olarak bir düşüşün görüldüğü belirlendi.

Sonuç olarak; anyonik bir emülgatör ve termal bir başlatıcı varlığında su bazlı poli(MMA-ko-BuA)/GO nanokompozitlerinin yerinde emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendiği, kararlı emülsiyonların elde edildiği ve GO varlığının GO'nun konsantrasyonuna bağlı olarak kopolimerin özelliklerini iyileştirdiği belirlendi.

Bu çalışma, polimerizasyon sıcaklığı ve süresi, polimerizasyon bileşenlerinin; türü, derişimi, polimerizasyon ortamına ilave edilme yöntemi gibi nanokompozitlerin ürün özellikleri üzerinde etkili olan parametreler değiştirilerek geliştirilebilir.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Koo, J.H., (2006). *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*, First Edition, McGraw-Hill, New York.
- [2] Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P. ve Hamilton, J., (2011). "Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies", *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(34): 17009-17019.
- [3] Hu, H., Wang, X., Wang, J., Wan, L., Liu, F., Zheng, H., Chen, R. ve Xu, C., (2010). "Preparation and Properties of Graphene Nanosheets–Polystyrene Nanocomposites via In Situ Emulsion Polymerization", *Chemical Physics Letters*, 484(4-6): 247-253.
- [4] Jang, J.Y., Kim, M.S., Jeong, H.M. ve Shin, C.M., (2009). "Graphite Oxide/Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposites Prepared by a Novel Method Utilizing Macroazoinitiator", *Composites Science and Technology*, 69(2): 186-191.
- [5] Gu, Z., Zhang, L. ve Li, C., (2009). "Preparation of Highly Conductive Polypyrrole/Graphite Oxide Composites via In Situ Polymerization", *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 48(6): 1093-1102.
- [6] Huang, Y., Qin, Y., Zhou, Y., Niu, H., Yu, Z.Z. ve Dong, J.Y., (2010). "Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler–Natta Polymerization", *Chemistry of Materials*, 22(13): 4096-4102.
- [7] Imran, S.M., Kim, Y., Shao, G.N., Hussain, M. Choa, Y.H. ve Kim, H.T., (2014). "Enhancement of Electroconductivity of Polyaniline/Graphene Oxide Nanocomposites Through In Situ Emulsion Polymerization", *Journal of Materials Science*, 49(3): 1328-1335.
- [8] Gu, Z., Li, C., Wang, G., Zhang, L., Li, X., Wang, W. ve Jin, S., (2010). "Synthesis and Characterization of Polypyrrole/Graphite Oxide Composite by In Situ Emulsion Polymerization", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(12): 1329-1335.

- [9] Yamak, H., (2012). Fonksiyonlu Vinil Monomerleri Kullanılarak Nano Boyutlu Emülsiyon Polimerlerinin Sentezi, Modifikasyonu ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] Yamak, H.B., (2013). "Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers"; Editör: Yılmaz, F., (2013). Polymer Science, First Edition, InTech Press, Croatia.
- [11] Eliseeva, V.I., Ivanchev, S.S., Kuchanov, S.I. ve Lebedev, A.V., (1981). Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry, First Edition, Plenum Publishing Corporation, New York.
- [12] Kuila, T., Bose, S., Khanra, P., Kim, N.H., Rhee, K.Y. ve Lee, J.H., (2011). "Characterization and Properties of In Situ Emulsion Polymerized Poly(Methyl Methacrylate)/Graphene Nanocomposites", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 42(11): 1856-1861.
- [13] Gürü, M. ve Yalçın, H., (2012). Malzeme Bilgisi, Üçüncü Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara.
- [14] Saçak, M., (2014). Polimer Teknolojisi, Üçüncü Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [15] Ersoy, H.Y., (2001). Kompozit Malzeme, Birinci Baskı, Literatür Yayınları, İstanbul
- [16] Chawla, K.K., (2012). Composite Materials Science and Engineering, Third Edition, Springer-Verlag, New York.
- [17] Hacıoğlu, İ.H., (2016). "Türk Kompozit Sektörü 2015 Yılı Değerlendirmesi ve 2016 Yılı Beklentileri", Composites Turkey, 12:38-41.
- [18] Şahin, Y., (2015). Kompozit Malzemelere Giriş, Üçüncü Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [19] Clyne, T.W. ve Withers, P.J., (1995). An Introduction to Metal Matrix Composites, First Edition, Cambridge University Press, New York.
- [20] Nichols, R.W., (1988). Advanced Materials by Design: New Structural Materials Technology, First Edition, Government Printing Office, Washington.
- [21] Zhou, D., Qiu, F., Wang, H. ve Jiang, Q., (2014). "Manufacture of Nano-Sized Particle-Reinforced Metal Matrix Composites: A Review", Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 27(5): 798-805.
- [22] Tatar, C. ve Özdemir, N., (2010). "Investigation of Thermal Conductivity and Microstructure of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particulate Reinforced Aluminum Composites (Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MMC) by Powder Metallurgy Method", Physica B: Condensed Matter, 405(3): 896-899.
- [23] Almomani, M.A., Tyfour, W.I.R. ve Nemrat, M.H., (2016). "Effect of Silicon Carbide Addition on the Corrosion Behavior of Powder Metallurgy Cu30Zn brass in a 3.5 wt% NaCl Solution", Journal of Alloys and Compounds, 679: 104-114.

- [24] Saka, N., Szeto, N.K., ve Erturk, T., (1992). "Friction and Wear of Fiber-Reinforced Metal—Matrix Composites", *Wear*, 157(2): 339-357.
- [25] Özorak, C., (2014). Bor Atığı Katkılı Polimer Kompozitlerin Aşınma ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [26] Xanthos, M., (2010). *Functional Fillers for Plastics*, Second Edition, Willey-WCH, Weinheim.
- [27] Şen, F., Palancıoğlu, H. ve Aldaş, K., (2010). "Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları", *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(1): 111-118.
- [28] Sinha, P.K., (2006). *Composite Materials and Structures*, First Edition, Composite Centre of Excellence, Kharagpur.
- [29] Wang, R.-M., Zheng, S.-R. ve Zheng, Y.-P., (2011). *Polymer Matrix Composites and Technology*, First Edition, Woodhead Publishing, Cambridge.
- [30] Srinivasulu, N.V. ve Tejaswi, V., (2012). "Mechanical Properties of Polymer Composite Materials", *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 1(1): 78-81.
- [31] Saçak, M., (2012). *Polimer Kimyası*, Altıncı Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [32] O. Olabisi ve Adewale, K., (2016). *Handbook of Thermoplastics*, Second Edition, CRC Press, Florida.
- [33] Shukla, S. ve Rai, J.S.P., (2014). "Synthesis and Characterizations of Waterborne Poly(Acrylate) Latexes", *High Performance Polymers*, 26(6): 653-659.
- [34] Kaya, F., (2005). *Ana Hatlarıyla Plastikler ve Katkı Maddeleri*, İkinci Baskı, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- [35] Callister, W., (2000). *Materials Science and Engineering an Introduction*, Sixth Edition, John Wiley & Sons, New York.
- [36] Buhin, Z., Blagojević, S.L. ve Leskovac, M., (2013). "In Situ Emulsion Polymerization and Characterization of Poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate)/silica Nanosystems", *Polymer Engineering & Science*, 53(11): 2292-2298.
- [37] Hu, K., Kulkarni, D.D., Choi, I. ve Tsukruk, V.V., (2014). "Graphene-Polymer Nanocomposites for Structural and Functional Applications", *Progress in Polymer Science*, 39(11): 1934-1972.
- [38] Waseem, O.A. ve Ryu, H.J., (2016). "Tungsten-Based Composites for Nuclear Fusion Applications", Derleyen: Rahman, R.O.A. and Saleh, H.E.M., *Nuclear Material Performance*, First Edition, In Tech, Rijeka.
- [39] Ghosh, P., (2004). *Fibre Science and Technlogy*, Tata McGraw-Hill Education, New Delhi.

- [40] Sathishkumar, T.P., Satheeshkumar, S. ve Naveen, J., (2014). "Glass Fiber-Reinforced Polymer Composites- A Review", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33(13): 1258-1275.
- [41] Saçak, M., (2007). *Lif ve Elyaf Kimyası, İkinci Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.*
- [42] Ghosh, P.D., (2011). *Polymer Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites, Third Edition. McGraw Hill Professional, New Delhi.*
- [43] Busmann, H.G., Günther, B. ve Meyer, U., (1999). "Polymer Matrix Composites Filled with Nanoporous Metal Powders: Preparation and Electrical Properties", *Nanostructured Materials*, 12(1): 531-534.
- [44] Üstüncöl, C.İ., (2013). *Titanyum Dioksit Nanotüplerin Akışkan Kompozit Resinin Antibakteriyel, Yüzey Pürüzlülüğü, Kesme Bağlanma Dayanıklılığı Özelliklerine Etkisi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.*
- [45] Erem, A. ve Özcan, G., (2015). "Polipropilen/Titanyum Dioksit Nanokompozit Liflerin Üretimi ve Karakterizasyonu", *Tekstil ve Mühendis*, 22(99): 1-6.
- [46] Yinghong, X., Xin, W., Xujie, Y. ve Lude, L., (2003). "Nanometre-Sized TiO<sub>2</sub> as Applied to the Modification of Unsaturated Polyester Resin", *Materials Chemistry and Physics*, 77(2): 609-611.
- [47] Conradi, M., (2013). "Nanosilica- Reinforced Polymer Composites", *Materials and Technology*, 47(3): 285-293.
- [48] Zorko, M. Novak, S. ve Gaberscek, M., (2011). "Fast Fabrication of Mesoporous SiC with High and Highly Ordered Porosity From Ordered Silica Templates", *Journal of Ceramic Processing Research*, 12(6): 654-659.
- [49] Stöber, W., Fink, A. ve Bohn, E., (1968). "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range", *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1): 62-69.
- [50] Wu, Z.J., Wang, M. ve Wang, Z., (2015). "The Gas Phase SiO<sub>2</sub>/Epoxy Nanocomposites with Enhanced Mechanical and Thermal Properties", *High Performance Polymers*, 27(4): 469-475.
- [51] Khun, K., (2015). *Synthesising Metal Oxide Materials and Their Composite Nanostructures for Sensing and Optoelectronic Device Applications, Doktora Tezi, Linköping Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Enstitüsü, Norrköping.*
- [52] Matei, A., Cernica, I., Cadar, O., Roman, C. ve Schiopu, V., (2008). "Synthesis and Characterization of ZnO– Polymer Nanocomposites", *International Journal of Material Forming*, 1(1): 767-770.
- [53] Yerawar, G.R., (2012). "Characterization of Chemically Synthesized Polyaniline-Zinc Oxide Nanocomposites", *Der Pharma Chemica*, 4(3): 1288-1129.
- [54] Blaney, L., (2007). "Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Properties, Synthesis, and Applications", *The Lehigh Review*, 15: 33-81.

- [55] Wei, W., Zhaohui, W., Taekyung, Y., Changzhong, J. ve Woo-Sik, K., (2015). "Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications", *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(2): 023501.
- [56] Lu, W., Shen, Y., Xie, A. ve Zhang, W., (2013). "Preparation and Drug-Loading Properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Poly(styrene-co-acrylic acid) Magnetic Polymer Nanocomposites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 345: 142-146.
- [57] Cuppoletti, J., (2011). *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, First Edition, In Tech, Rijeka.
- [58] Chen, B., Evans, J.R.G., Greenwell, H.C., Boulet, P., Coveney, P.V., Bowden, A.A., ve Whiting, A., (2008). "A Critical Appraisal of Polymer-Clay Nanocomposites", *Chemical Society Reviews*, 37(3): 568-594.
- [59] Bhattacharya, M., (2016). "Polymer Nanocomposites—A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers", *Materials*, 9(4): 262.
- [60] Sirapanichart, S., Monvisade, P., Siriphannon, P. ve Nukeaw, J., (2011). "Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/Organophosphate-modified Montmorillonite Composites", *Iranian Polymer Journal*, 20(10): 803-811.
- [61] Gao, F., (2004). "Clay/Polymer Composites: the Story", *Materials Today*, 7(11): 50-55.
- [62] Küçükyıldırım, B.D. ve Eker Akdoğan, A., (2012). "Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları", *Mühendis ve Makina*, 53(630): 34-44.
- [63] Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N.H., Bose, S., ve Lee, J.H., (2010). "Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites", *Progress in Polymer Science*, 35(11): 1350-1375.
- [64] Zuev, V.V., (2011). "Polymer Nanocomposites Containing Fullerene C<sub>60</sub> Nanofillers", *Macromolecular Symposia*, 301(1): 157-161.
- [65] Compton, O.C. ve Nguyen, S.T., (2010). "Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials", *Small*, 6(6): 711-723.
- [66] Morimune, S., Nishino, T. ve Goto, T., (2012). "Ecological Approach to Graphene Oxide Reinforced Poly (methyl methacrylate) Nanocomposites", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(7): 3596-3601.
- [67] Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W. ve Ruoff, R.S., (2011). "Graphene-Based Polymer Nanocomposites", *Polymer*, 52(1): 5-25.
- [68] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S.I. ve Seal, S., (2011). "Graphene Based Materials: Past, Present and Future", *Progress in Materials Science*, 56(8): 1178-1271.

- [69] Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S. ve Bhowmick, A.K., (2011). "A Review on the Mechanical and Electrical Properties of Graphite and Modified Graphite Reinforced Polymer Composites", *Progress in Polymer Science*, 36(5): 638-670.
- [70] Karaduman, I., (2013). Grafen Yapıların Karbon Oksit Ortamında Elektriksel Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [71] Chen, G., Wu, C., Weng, W., Wu, D., ve Yan, W., (2003). "Preparation of Polystyrene/Graphite Nanosheet Composite", *Polymer*, 44(6): 1781-1784.
- [72] Fim, F.D.C., Guterres, J.M., Basso, N.R.S. ve Galland, G.B., (2010). "Polyethylene/Graphite Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(3): 692-698.
- [73] Chen, G.H., Wu, D.-J., Weng, W.G. ve Yan, W.-L., (2001). "Preparation of Polymer/Graphite Conducting Nanocomposite by Intercalation Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 82(10): 2506-2513.
- [74] Chen, G.H., Wu, D.J., Weng, W.G. ve Yan, W.L., (2001). "Dispersion of Graphite Nanosheets in a Polymer Matrix and the Conducting Property of the Nanocomposites", *Polymer Engineering & Science*, 41(12): 2148-2154.
- [75] Pan, Y.X., Yu, Z.Z., Ou, Y.C. ve Hu, G.H., (2000). "A New Process of Fabricating Electrically Conducting Nylon 6/Graphite Nanocomposites via Intercalation Polymerization", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 38(12): 1626-1633.
- [76] Brodie, B.C., (1859). "On the Atomic Weight of Graphite", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149: 249-259.
- [77] Staudenmaier, L., (1898). "Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 31(2): 1481-1487.
- [78] Hummers, W.S. ve Offeman, R.E., (1958). "Preparation of Graphitic Oxide", *Journal of the American Chemical Society*, 80(6): 1339-1339.
- [79] Koch, K.R., (1982). "Oxidation by  $Mn_2O_7$ : An Impressive Demonstration of the Powerful Oxidizing Property of Dimanganeseheptoxide", *Journal of Chemical Education*, 59(11): 973.
- [80] Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W. ve Ruoff, R.S., (2010). "The Chemistry of Graphene Oxide", *Chemical Society Reviews*, 39(1): 228-240.
- [81] Lurf, A., He, H., Forster, M. ve Klinowski, J., (1998). "Structure of Graphite Oxide Revisited", *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23): 4477-4482.
- [82] He, H., Klinowski, J., Forster, M. ve Lurf, A., (1998). "A New Structural Model for Graphite Oxide", *Chemical Physics Letters*, 287(1-2): 53-56.
- [83] Manivel, P., Kanagaraj, S., Balamurugan, A., Ponpandian, N., Mangalaraj, D. ve Viswanathan, C., (2014). "Rheological Behavior- Electrical and Thermal Properties of Polypyrrole/Graphene Oxide Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 131(16): 40642.



- [84] Yin, Q., Shu, R., Xing, H., Tan, D., Gan, Y. ve Xu, G., (2016). "Rheological Behavior and Electrical Properties of Graphene Oxide/Polyaniline Nanocomposites", *Nano*, 11(2): 1650020.
- [85] Shuai, C., Feng, P., Gao, C., Shuai, X., Xiao, T. ve Peng, S., (2015). "Graphene Oxide Reinforced Poly(vinyl alcohol): Nanocomposite Scaffolds for Tissue Engineering Applications", *RSC Advances*, 5(32): 25416-25423.
- [86] Yousefi, N., Lin, X., Zheng, Q., Shen, X., Pothnis, J.R., Jia, J., Zussman, E. ve Kim, J.-K., (2013). "Simultaneous In Situ Reduction, Self-Alignment and Covalent Bonding in Graphene Oxide/Epoxy Composites", *Carbon*, 59: 406-417.
- [87] Xu, W., Wei, C., Lv, J., Liu, H., Huang, X. ve Liu, T., (2013). "Preparation, Characterization, and Properties of In Situ Formed Graphene Oxide/Phenol Formaldehyde Nanocomposites", *Journal of Nanomaterials*, 2013: 1-6.
- [88] Han, Y. ve Lu, Y., (2008). "Easy Fabrication and Excellent Electrical Conductivity of Graphite Oxide/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanocomposites", *Synthetic Metals*, 158(19-20): 744-748.
- [89] Lee, C., Wei, X.D., Kysar, J.W. ve Hone, J., (2008). "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene", *Science*, 321(5887): 385-388.
- [90] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. ve Firsov, A.A., (2004). "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, 306(5696): 666-669.
- [91] Kuila, T., Bose, S., Mishra, A.K., Khanra, P., Kim, N.H. ve Lee, J.H., (2012). "Chemical Functionalization of Graphene and Its Applications", *Progress in Materials Science*, 57(7): 1061-1105.
- [92] Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T. ve Ruoff, R.S., (2006). "Graphene-Based Composite Materials", *Nature*, 442(7100): 282-286.
- [93] Lee, Y.R., Raghu, A.V., Jeong, H.M. ve Kim, B.K., (2009). "Properties of Waterborne Polyurethane/Functionalized Graphene Sheet Nanocomposites Prepared by an In situ Method", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 210(15): 1247-1254.
- [94] Eda, G. ve Chhowalla, M., (2009). "Graphene-Based Composite Thin Films for Electronics", *Nano Letters*, 9(2): 814-818.
- [95] Zhao, X., Zhang, Q., Chen, D. ve Lu, P., (2010). "Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites", *Macromolecules*, 43(5): 2357-2363.
- [96] McAllister, M.J., Li, J.L., Adamson, D.H., Schniepp, H.C., Abdala, A.A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D.L., Car, R. Prud'homme, R.K. ve Aksay, I.A., (2007). "Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite", *Chemistry of Materials*, 19(18): 4396-4404.

- [97] Stankovich, S., Piner, R.D., Nguyen, S.T. ve Ruoff, R.S., (2006). "Synthesis and Exfoliation of Isocyanate-Treated Graphene Oxide Nanoplatelets", *Carbon*, 44(15): 3342-3347.
- [98] Bai, H., Xu, Y., Zhao, L., Li, C. ve Shi, G., (2009). "Non-Covalent Functionalization of Graphene Sheets by Sulfonated Polyaniline", *Chemical Communications*, (13): 1667-1669.
- [99] Aldosari, M., Othman, A. ve Alsharaeh, E., (2013). "Synthesis and Characterization of the In Situ Bulk Polymerization of PMMA Containing Graphene Sheets Using Microwave Irradiation", *Molecules*, 18(3): 3152.
- [100] Han, Y., Wu, Y. Shen, M., Huang, X., Zhu, J. ve Zhang, X., (2013). "Preparation and Properties of Polystyrene Nanocomposites with Graphite Oxide and Graphene as Flame Retardants", *Journal of Materials Science*, 48(12): 4214-4222.
- [101] Wu, Q., Xu, Y.X., Yao, Z.Y., Liu, A.R. ve Shi, G.Q., (2010). "Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films", *Acs Nano*, 4(4): 1963-1970.
- [102] Kim, D.-H. ve Park, S.-Y., (2014). "Facile In-Situ Preparation of Polyaniline/Graphene Nanocomposites Using Methanesulfonic Acid", *Polymer*, 55(12): 2928-2935.
- [103] Liang, J., Huang, Y., Zhang, L., Wang, Y., Ma, Y., Guo, T. ve Chen, Y., (2009). "Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of Their Nanocomposites", *Advanced Functional Materials*, 19(14): 2297-2302.
- [104] Zhang, H.-B., Zheng, W.-G., Yan, Q., Yang, Y., Wang, J.W., Lu, Z.H., Ji, G.Y. ve Yu, Z.-Z., (2010). "Electrically Conductive Polyethylene Terephthalate/Graphene Nanocomposites Prepared by Melt Compounding", *Polymer*, 51(5): 1191-1196.
- [105] Naebe, M., Wang, J., Amini, A., Khayyam, H., Hameed, N., Li, L.H., Chen, Y. ve Fox, B., (2014). "Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/Epoxy Nanocomposites", *Scientific Reports*, 4: 4375.
- [106] Lorenzetti, A., Roso, M., Bruschetta, A., Boaretti, C. ve Modesti, M., (2016). "Polyurethane-Graphene Nanocomposite Foams with Enhanced Thermal Insulating Properties", *Polymers for Advanced Technologies*, 27(3): 303-307.
- [107] Barun, D., Prasad, K.E., Ramamurty, U. ve Rao, C.N.R., (2009). "Nano-Indentation Studies on Polymer Matrix Composites Reinforced by Few-Layer Graphene", *Nanotechnology*, 20(12): 125705.
- [108] Ding, P., Zhang, J., Song, N., Tang, S.F., Liu, Y.M. ve Shi, L.Y., (2015). "Anisotropic Thermal Conductive Properties of Hot-Pressed Polystyrene/Graphene Composites in the Through-Plane and In-Plane Directions", *Composites Science and Technology*, 109: 25-31.

- [109] Wu, H.X., Gao, G., Yang, H.J., Zhou, X.J., Zhang, Y. ve Guo, S.W., (2013). "Study of the Structure and Electrical Properties of Chemically Reduced Graphene/Polyvinyl Alcohol Composite Films", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(3): 1752-1758.
- [110] Liang, J., Xu, Y., Huang, Y., Zhang, L., Wang, Y., Ma, Y., Li, F., Guo, T. ve Chen, Y., (2009). "Infrared-Triggered Actuators from Graphene-Based Nanocomposites", *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(22): 9921-9927.
- [111] Lee, W.D. ve Im, S.S., (2007). "Thermomechanical Properties and Crystallization Behavior of Layered Double Hydroxide/Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites Prepared by In-Situ Polymerization", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(1): 28-40.
- [112] Sinha Ray, S. ve Okamoto, M., (2003). "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation to Processing", *Progress in Polymer Science*, 28(11): 1539-1641.
- [113] Bhawal, P., Ganguly, S., Chaki, T.K. ve Das, N.C., (2016). "Synthesis and Characterization of Graphene Oxide Filled Ethylene Methyl Acrylate Hybrid Nanocomposites", *RSC Advances*, 6(25): 20781-20790.
- [114] Noël, A., (2015). *Electrical Properties of Film-Forming Polymer/Graphene Nanocomposites: Elaboration Through Latex Route and Characterization*, Doktora Tezi, Mines Saint-Etienne Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Saint-Etienne.
- [115] Kim, H., Miura, Y. ve Macosko, C.W., (2010). "Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity", *Chemistry of Materials*, 22(11): 3441-3450.
- [116] Shen, B., Zhai, W., Tao, M., Lu, D. ve Zheng, W., (2013). "Enhanced Interfacial Interaction Between Polycarbonate and Thermally Reduced Graphene Induced by Melt Blending", *Composites Science and Technology*, 86: 109-116.
- [117] Li, H., Wu, S., Wu, J. ve Huang, G., (2013). "A Facile Approach to the Fabrication of Graphene-Based Nanocomposites by Latex Mixing and In Situ Reduction", *Colloid and Polymer Science*, 291(10): 2279-2287.
- [118] Long, G., Tang, C., Wong, K.W., Man, C., Fan, M., Lau, W.M., Xu, T. ve Wang, B., (2013). "Resolving the Dilemma of Gaining Conductivity but Losing Environmental Friendliness in Producing Polystyrene/Graphene Composites via Optimizing the Matrix-Filler Structure", *Green Chemistry*, 15(3): 821-828.
- [119] Bourgeat-Lami, E., Faucheu, J. ve Noel, A., (2015). "Latex Routes to Graphene-Based Nanocomposites", *Polymer Chemistry*, 6(30): 5323-5357.
- [120] Norazlina, H. ve Kamal, Y., (2015). "Graphene Modifications in Polylactic Acid Nanocomposites: A Review", *Polymer Bulletin*, 72(4): 931-961.
- [121] Kazerouni, S.S., Kalaei, M., Sharif, F. ve Mazinani, S., (2016). "Synthesis and Characterization of Poly(ethylene tetrasulfide)/Graphene Oxide Nanocomposites by In Situ Polymerization Method", *Journal of Sulfur Chemistry*, 37(3): 328-339.

- [122] Man, S.H.C., Yusof, N.Y.M., Whittaker, M.R., Thickett, S.C. ve Zetterlund, P.B., (2013). "Influence of Monomer Type on Miniemulsion Polymerization Systems Stabilized by Graphene Oxide as Sole Surfactant", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 51(23): 5153-5162.
- [123] Gudarzi, M.M. ve Sharif, F., (2012). "Molecular Level Dispersion of Graphene in Polymer Matrices Using Colloidal Polymer and Graphene", *Journal of Colloid and Interface Science*, 366(1): 44-50.
- [124] Hu, L., Jiang, P., Zhang, P., Bian, G., Sheng, S., Huang, M., Bao, Y. ve Xia, J., (2016). "Amine-Graphene Oxide/Waterborne Polyurethane Nanocomposites: Effects of Different Amine Modifiers on Physical Properties", *Journal of Materials Science*, 51(18): 8296-8309.
- [125] Skaltsas, T., Tagmatarchis, N. ve Pispas, S., (2015). "Non-covalent Graphene/Polymer Functional Materials", *Current Organic Chemistry*, 19(18): 1800-1818.
- [126] Alger, M., (2017). *Polymer Science Dictionary, Third Edition*, Springer Netherlands, Rotterdam.
- [127] Yang, J., Zhu, B. ve James Lee, L., (2011). "Polymer Nanocomposites Prepared by Suspension Polymerization of Inverse Emulsion", 142-166; Derleyen: Mittal, V., *Polymer Nanocomposites by Emulsion and Suspension Polymerization, First Edition*, The Royal Society of Chemistry.
- [128] Van Herk, A.M. ve Monteiro, M., (2003). "Heterogeneous Systems", 301-331; Derleyen: Matyjaszewski, K. ve Davis, T.P., *Handbook of Radical Polymerization, First Edition*, John Wiley & Sons, ABD.
- [129] Brooks, B., (2010). "Suspension Polymerization Processes", *Chemical Engineering & Technology*, 33(11): 1737-1744.
- [130] Shevchenko, V.G., Polshikov, S.V., Nedorezova, P.M., Klyamkina, A.N., Shchegolikhin, A.N., Aladyshev, A.M. ve Muradyan, V.E., (2012). "In Situ Polymerized Poly(propylene)/Graphene Nanoplatelets Nanocomposites: Dielectric and Microwave Properties", *Polymer*, 53(23): 5330-5335.
- [131] Cheremisinoff, N.P., (1989). *Handbook of Polymer Science and Technology*, Marcel Dekker Inc, New York.
- [132] Wittbecker, E.L. ve Morgan, P.W., (1959). "Interfacial polycondensation. I", *Journal of Polymer Science*, 40(137): 289-297.
- [133] Male, U., Srinivasan, P. ve Singu, B.S., (2015). "Incorporation of Polyaniline Nanofibres on Graphene Oxide by Interfacial Polymerization Pathway for Supercapacitor", *International Nano Letters*, 5(4): 231-240.
- [134] Pichot, R., (2010). *Stability and Characterisation of Emulsions in the presence of Colloidal Particles and Surfactants*, Doktora Tezi, Mühendislik Fakültesi, Birmingham Üniversitesi, Birmingham.

- [135] Sydulu Singu, B., Srinivasan, P. ve Yoon, K.R., (2016). "Emulsion Polymerization Method for Polyaniline-Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites as Supercapacitor Materials", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(12): 3447-3457.
- [136] Poddar, M.K., Sharma, S. ve Moholkar, V.S., (2016). "Investigations in Two-Step Ultrasonic Synthesis of PMMA/ZnO Nanocomposites by In-Situ Emulsion Polymerization", *Polymer*, 99: 453-469.
- [137] Romo-Urbe, A., Arcos-Casarrubias, J.A., Reyes-Mayer, A. ve Guardian-Tapia, R., (2016). "Acrylate Hybrid Nanocomposite Coatings Based on SiO<sub>2</sub> Nanoparticles. In-Situ Semi-Batch Emulsion Polymerization", *European Polymer Journal*, 76: 170-187.
- [138] Wang, Y., Li, Y., Zhang, R., Huang, L. ve He, W., (2006). "Synthesis and Characterization of Nanosilica/Polyacrylate Composite Latex", *Polymer Composites*, 27(3): 282-288.
- [139] Wnag, C., Wnag, Q. ve Qiu, G.H., (2006). "Preparation of P(BA-MMA-AA)/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites Through Ultrasonically Initiated In Situ Emulsion Polymerization", *Acta Polymerica Sinica* (9): 1038-1044.
- [140] Zhou, K.Q., Liu, J.J., Wang, B., Zhang, Q.J., Shi, Y.Q., Jiang, S.H., Hu, Y. ve Gui, Z., (2014). "Facile Preparation of Poly(methyl methacrylate)/MoS<sub>2</sub> Nanocomposites via In Situ Emulsion Polymerization", *Materials Letters*, 126: 159-161.
- [141] Liu, H., Ye, H.Q., Lin, T.Q. ve Zhou, T., (2008). "Synthesis and characterization of PMMA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Particles by In Situ Emulsion Polymerization", *Particuology*, 6(3): 207-213.
- [142] Abd El-Ghaffar, M.A., Youssef, A.M. ve Abd El-Hakim, A.A., (2015). "Polyaniline Nanocomposites via In Situ Emulsion Polymerization Based on Montmorillonite: Preparation and Characterization", *Arabian Journal of Chemistry*, 8(6): 771-779.
- [143] Yeh, J.-M., Liou, S.-J. Lai, M.-C., Chang, Y.-W., Huang, C.Y., Chen, C.P., Jaw, J.H., Tsai, T.-Y. ve Yu, Y.-H., (2004). "Comparative Studies of the Properties of Poly(methyl methacrylate)-Clay Nanocomposite Materials Prepared by In Situ Emulsion Polymerization and Solution Dispersion", *Journal of Applied Polymer Science*, 94(5): 1936-1946.
- [144] Cetintas, M. ve Uyanik, N., (2013). "Polystyrene-Organoclay Nanocomposites Prepared via In-Situ Emulsion Polymerization", *Polymers & Polymer Composites*, 21(3): 151-156.
- [145] Li, M., Zhang, Y., Yang, L., Liu, Y. ve Ma, J., (2015). "Excellent Electrochemical Performance of Homogeneous Polypyrrole/Graphene Composites as Electrode Material for Supercapacitors", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(1): 485-492.

- [146] Arzac, A., Leal, G.P., Fajgar, R. ve Tomovska, R., (2014). "Comparison of the Emulsion Mixing and In Situ Polymerization Techniques for Synthesis of Water-Borne Reduced Graphene Oxide/Polymer Composites: Advantages and Drawbacks", *Particle & Particle Systems Characterization*, 31(1): 143-151.
- [147] Ding, R., Hu, Y., Gui, Z., Zong, R., Chen, Z. ve Fan, W., (2003). "Preparation and Characterization of Polystyrene/Graphite Oxide Nanocomposite by Emulsion Polymerization", *Polymer Degradation and Stability*, 81(3): 473-476.
- [148] Suresh I, K., Chidambaram, K., Vinod, V., Rajender, N., Venkateswara, R.M. ve Miroslav, Č., (2015). "Synthesis, Characterization and Optical Properties of Graphene Oxide–Polystyrene Nanocomposites", *Polymers for Advanced Technologies*, 26(3): 214-222.
- [149] El-Khodary, S.A., El-Enany, G.M., El-Okr, M. ve Ibrahim, M., (2014). "Preparation and Characterization of Microwave Reduced Graphite Oxide for High-Performance Supercapacitors", *Electrochimica Acta*, 150: 269-278.
- [150] Hunter, R.J., (2001). *Foundations of Colloid Science, Second Edition*, Oxford University Press New York.
- [151] Colthup, N.B., Daly, L.N. ve Wiberley, S.E., (1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Third Edition*, Academic Press Inc., Boston.
- [152] Learner, T., (2004). *Analysis of Modern Paints*, Getty Conservation Institute, Canada.
- [153] Pendolino, F., Armata, N., Masullo, T. ve Cuttitta, A., (2015). "Temperature Influence on the Synthesis of Pristine Graphene Oxide and Graphite Oxide", *Materials Chemistry and Physics*, 164: 71-77.
- [154] Tripathi, S.N., Saini, P., Gupta, D. ve Choudhary, V., (2013). "Electrical and Mechanical Properties of PMMA/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites Prepared via In Situ Polymerization", *Journal of Materials Science*, 48(18): 6223-6232.
- [155] Zhang, J., Zhang, C. ve Madbouly, S.A., (2015). "In Situ Polymerization of Bio-Based Thermosetting Polyurethane/Graphene Oxide Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, 132(13): 41751.
- [156] Urban, D. ve Takamura, K., (2002). *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications, First Edition*, Wiley-VCH., Weinheim.
- [157] Patole, A.S., Patole, S.P., Kang, H., Yoo, J.B., Kim, T.H. ve Ahn, J.H., (2010). "A Facile Approach to the Fabrication of Graphene/Polystyrene Nanocomposite by In Situ Microemulsion Polymerization", *Journal of Colloid and Interface Science*, 350(2): 530-537.
- [158] Huang, Y., Wang, X., Jin, X., ve Wang, T., (2014). "Study on the PMMA/GO Nanocomposites with Good Thermal Stability Prepared by In Situ Pickering Emulsion Polymerization", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117(2): 755-763.

- [159] Yuan, X.Y., Zou, L.L., Liao, C.C. ve Dai, J.W., (2012). "Improved Properties of Chemically Modified Graphene/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites via A Facile In-Situ Bulk Polymerization", *Express Polymer Letters*, 6(10): 847-858.
- [160] Liu, Y., Zhang, Y.H., Duan, L.L., Zhang, W.L., Su, M.J., Sun, Z.G. ve He, P.X., (2016). "Polystyrene/Graphene Oxide Nanocomposites Synthesized via Pickering Polymerization", *Progress in Organic Coatings*, 99: 23-31.



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Ezgi UÇAR  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 17.09.1991-İstanbul  
**Yabancı Dili** : İngilizce, Korece  
**E-posta** : ezgiucar@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Lisans	Kimya Mühendisliği	Gazi Üniversitesi	2014
Lise	Fen Bilimleri	Başakşehir Lisesi	2009

### İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015	Yıldız Kolor	Proje Mühendisi



## **YAYINLAR**

### **Bildiri**

1. Berber Yamak, H., Uçar, E., (2015). "Synthesis of Waterborne Graphene Oxide/Polymer Nanocomposites by Using In Situ Emulsion Polymerization and Investigation of Colloidal and Film Properties of Nanocomposites", Advanced Materials World Congress, 23-26 August 2015, Stockholm.
2. Uçar, E., Berber Yamak, H., (2016). "GO/Poly (MMA- ko- BuA) Nanokompozitlerin Yerinde Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu", VI. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 4-7 Eylül 2016, Ankara.

