

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FARKLI FONKSİYONEL GRUPLARA SAHİP ÇOK DUVARLI
KARBON NANOTÜP KATKILARIN
POLİKARBONAT/POLİ(LAKTİK ASİT) KARIŞIMI ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

GİZEM URTEKİN

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI FONKSİYONEL GRUPLARA SAHİP ÇOK DUVARLI
KARBON NANOTÜP KATKILARIN
POLİKARBONAT/POLİ(LAKTİK ASİT) KARIŞIMI ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

GİZEM URTEKİN

Doç.Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Dr.Öğr.Üyesi Derya ÜNLÜ
Jüri Üyesi, Bursa Teknik Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 05.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günlük yaşantımızda her yerde karşımıza çıkan plastikler; endüstrisinin de hızlı gelişim göstermesiyle aklımıza gelebilecek birçok kullanımda diğer malzemelerin yerini alabilecek potansiyele ulaşmıştır. Büyümesini ivmelendirdiği bugünlerde, özelliklerinin iyileştirilmesi adına yeni eğilim nano boyuttaki katkıların matris içine eklenmesini esas alan çalışmalardır. Bu yöntem ile elde edilen nanokompozitler, diğer takviye elemanlarının aksine küçük miktarlarda büyük iyileştirme vaat etmekte ve plastik endüstrisinin ilgisini çekmektedir.

Bu tez çalışmasında, farklı fonksiyonallitelere sahip çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT), polikarbonat/poli(laktik asit) (PC/PLA) karışımı üzerine etkileri incelendi. Bu çalışmanın amacı, ilave edilen katkıların polimer karışımında hangi özellikleri iyileştirdiği ya da hangi özelliklere olumsuz etki yaptığı ve bu malzemelerin ne amaçla nerede kullanılabileceğinin belirlenmesidir.

İlk olarak beni Kocaeli Üniversitesi polimer ailesi içerisine kabul eden, çalışma sürecim boyunca bilgisini ve tecrübesini asla esirgemeyen, manevi desteğini her zaman arkamda hissettiğim tez danışmanım sayın Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Paylaştıkları bilgi ve deneyimleri için sayın Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a ve sayın Doç. Dr. Mehmet KODAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Boş vakitlerimde kapısını çalıp sohbet edebildiğim, yanımda olduğunu her zaman hissettiğim, bana güvenen, inanan saygı değer hocam Prof. Dr. Osman BOZDAĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmamda yardımları olan Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümü'nden Doç. Dr. Ersel ÖZKAZANÇ ve Sakarya Üniversitesi Makine Bölümü'nden Dr. Öğr. Üyesi Ünal UYSAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Öncelikle, burada yer verdiğim her bir arkadaşım ile bundan sonraki hayatım boyunca arkadaşlıklarını, dostluklarını hep hissetmek istediğimi belirterek başlamak istiyorum. Sonrasında tek tek teşekkürlerimi sunacak olursam; çalışmalarına başladığımda laboratuvara adapte olmama yardımcı olan, bilgi ve deneyimlerini paylaşma da hiç tereddüt etmeyen, varlıklarını ve desteklerini her zaman arkamda hissettiğim canım arkadaşlarım Burak KILIÇ ve Samet DURSUN'a teşekkür ediyorum.

Kendisini geç tanıma fırsatı bulduğum, fakat kısa zamanda birçok şey paylaştığımız, tez çalışmamda sona gelmeme büyük katkısı olan, bilgisine tecrübesine güvendiğim, insanlığına arkadaşlığına değer verdiğim Mehmet Onur ARICAN'a teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam boyunca her aşamada yanımda olan, zorlandığımda yardımlarını esirgemeyen, yeri geldiğinde kahrımı çeken, beraber güldüğüm beraber ağladığım biricik arkadaşlarım Nazlı YAZICI, Sena Ezgi SELÇUK ve Özden Beste ÖZCAN'a ve Kocaeli Üniversitesi Polimer Laboratuvarı'nda bulunan tüm çalışma arkadaşlarıma ve Seda HAZER'e teşekkür ediyorum.

En son ve benim için en önemlisi olan, benim ben olmamdaki en büyük katkıyı sağlayan, her zaman ama her zaman desteğini ve sevgisini hissettiğim, asla yargılamadan hep arkamda olan, her zaman isteğim, sevdiğim yerde olmamı destekleyen ve istediğim her şeyi içimde kalmasın diye yapmaya yaptırmaya çabalayan ve yapan canım babam Mustafa URTEKİN'e, canım annem Hülya URTEKİN'e ve kardeşlerim Aliye, Yasemin ve Edanur URTEKİN'e teşekkürlerimi ve minnetimi bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasını 2019/038 proje nolu yüksek lisans projesi kapsamında destekleyen Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Haziran – 2019

Gizem URTEKİN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT	x
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	3
1.1. Polimerik Nanokompozitler	3
1.2. Poli(laktik asit) (PLA)	6
1.2.1.Poli(laktik asit)'in kullanım alanları	8
1.3. Polikarbonat (PC)	9
1.4. Polimer Karışımları	11
1.5. Karbon Nanotüpler (CNT)	13
1.5.1. Karbon nanotüplerin polimerler ile modifikasyonu	17
1.6. Polimer-Nanotüp Nanokompozitlerinin Üretim Yöntemleri.....	19
1.6.1. Direkt karıştırma.....	20
1.6.2. Çözeltilerden karıştırma.....	20
1.6.3. Yerinde polimerizasyon.....	21
1.6.4. Eriyikten karıştırma	22
1.7. Karakterizasyon Yöntemleri.....	23
1.7.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	23
1.7.2. Termogravimetrik analiz (TGA)	24
1.7.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	25
1.7.4. Çekme testi	26
1.7.5. İletkenlik ölçümleri	28
1.7.5.1. Isıl iletkenlik.....	28
1.7.5.2. Elektriksel iletkenlik.....	30
1.7.6. Morfolojik karakterizasyon	30
1.7.6.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	30
1.7.6.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	32
1.8. Literatür Araştırması.....	34
2. MALZEMELER VE YÖNTEM	42
2.1. Malzemeler	42
2.2. PC-g-MWCNT Sentezi	43
2.3. Yöntem	44
2.3.1. Numune formülasyonları.....	44
2.3.2. Nanokompozitlerin hazırlanması.....	46
2.4. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	47
2.4.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	47
2.4.2. Termogravimetrik analiz (TGA)	48
2.4.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	49

2.4.4. Çekme testi	49
2.4.5. Isıl iletkenlik testi	50
2.4.6. Elektriksel iletkenlik testi	51
2.4.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	52
2.4.8. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM).....	53
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	54
3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi	54
3.2. Termal Gravimetrik Analiz	55
3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	60
3.4. Çekme Testi.....	61
3.5. Isıl İletkenlik.....	66
3.6. Elektriksel İletkenlik.....	68
3.7. Morfolojik Karakterizasyon	71
3.7.1. SEM.....	71
3.7.2. TEM.....	74
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	77
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	84
ÖZGEÇMİŞ	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Laktik asit enantiyomerlerinin kimyasal gösterimi.....	6
Şekil 1.2.	PLA'nın sentez yöntemleri.....	7
Şekil 1.3.	Bisfenol A'dan polikarbonat oluşum reaksiyonu.....	10
Şekil 1.4.	PC ve diğer polimerlerin darbe dayanımı değerleri.....	11
Şekil 1.5.	MWCNT şematik gösterim.....	14
Şekil 1.6.	Karbon nanotüp ve farklı katkıların çekme dayanımı değerleri.....	16
Şekil 1.7.	CNT'lerin perkolasyon mekanizması a)klasik perkolasyon teorisi, b) dinamik perkolasyon teorisi.....	17
Şekil 1.8.	Aşılama (grafting to-grafting from) mekanizmaları.....	18
Şekil 1.9.	CNT- PC nanokompozitlerin sentezinin şeması.....	21
Şekil 1.10.	Kalsiyum oksalatın TGA eğrisi.....	24
Şekil 1.11.	TGA cihazı genel donanımı.....	25
Şekil 1.12.	DSC termogramında Tg'nin şematik gösterimi.....	26
Şekil 1.13.	Standart çekme numunesi örneği.....	27
Şekil 1.14.	Şematik olarak mühendislik gerilme-gerinme eğrisi.....	28
Şekil 1.15.	Saf epoksi ile SWCNT-epoksinin farklı sıcaklıktaki ısı iletkenlik değerleri.....	29
Şekil 1.16.	İletken kompozitlerin kullanım alanları (A) ve perkolasyon teorisinin ve kompozitlerin iletken ağının şematik gösterimi (B).....	30
Şekil 1.17.	SEM'in şematik gösterimi.....	31
Şekil 1.18.	Cam elyaf takviye edilmiş polipropilenin kırılma yüzeyinden kesitler (a) genel görünüm: (b) bazı polimer lifleri gösteren daha yüksek büyütme görünüşü.....	32
Şekil 1.19.	TEM Şematik gösterim.....	33
Şekil 1.20.	Doğal kauçuk, klorobütül ve EPDM karışımı içindeki karbon karasının görünümü.....	34
Şekil 2.1.	PC ve MWCNT-OH arasında gerçekleşen olası reaksiyon mekanizması.....	43
Şekil 2.2.	THF içerisinde fazla PC'nin çözülme işlemi.....	43
Şekil 2.3.	Santrifüj cihazı.....	44
Şekil 2.4.	Laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder.....	46
Şekil 2.5.	Enjeksiyon kalıplama cihazı.....	46
Şekil 2.6.	Enjeksiyon cihazında kullanılan kalıplar a) Çekme testi numunesi b) Termal iletkenlik analizi numunesi.....	47
Şekil 2.7.	Laboratuvarda kullanılan FTIR cihazı.....	48
Şekil 2.8.	Laboratuvarda kullanılan TGA cihazı.....	48
Şekil 2.9.	Isıl analiz için kullanılan DSC.....	49
Şekil 2.10.	Mekanik analiz için kullanılan çekme testi cihazı.....	50
Şekil 2.11.	Isıl iletkenlik ölçüm cihazı.....	51
Şekil 2.12.	Isıl iletkenlik ölçüm testinden bir görüntü.....	51
Şekil 2.13.	Elektriksel iletkenlik ölçümlerinin gerçekleştirildiği düzenek.....	52

Şekil 3.1.	MWCNT-OH ve PC-g-MWCNT bileşiklerinin FTIR spektrumları.....	54
Şekil 3.2.	70PC/30PLA ve %0,5 oranında nanotüp ilavesi yapılan nanokompozitlerinin TGA termogramı.....	57
Şekil 3.3.	70PC/30PLA ve %3 oranında nanotüp ilavesi yapılan nanokompozitlerinin TGA termogramı.....	58
Şekil 3.4.	70PC/30PLA ve %1 oranındaki nanokompozitlerinin DTG eğrileri	59
Şekil 3.5.	70PC/30PLA ve %5 oranındaki nanokompozitlerinin DTG eğrileri	59
Şekil 3.6.	70PC/30PLA ve %0,5-1 oranında nano katkılı kompozitlerinin çekme dayanımı değerleri	63
Şekil 3.7.	70PC/30PLA ve %3-5 oranında nano katkılı kompozitlerinin çekme dayanımı değerleri	64
Şekil 3.8.	Çekme testi sonucu elde edilen % kopmada uzama değerleri	65
Şekil 3.9.	70PC/30PLA ve nanokompozitlerinin ısı iletkenlik değerleri.....	67
Şekil 3.10.	Saf MWCNT katkılı nanokompozitlerin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri.....	69
Şekil 3.11.	MWCNT-COOH katkılı nanokompozitlerin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri.....	70
Şekil 3.12.	MWCNT-OH katkılı nanokompozitlerin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri.....	70
Şekil 3.13.	PC-g-MWCNT katkılı nanokompozitlerin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri.....	71
Şekil 3.14.	70PC/30PLA ve nanokompozitinin SEM görüntüleri (x5000(20 µm) büyütme oranı) a) 70PC/30PLA b)70PC/30PLA/MWCNT-COOH%3	72
Şekil 3.15.	Nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (x1500 (50 µm) büyütme oranı) a) 70PC/30PLA/MWCNT-OH%5 b)70PC/30PLA/PC-g-MWCNT%5	72
Şekil 3.16.	70PC/30PLA ve nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (x500 (200 µm) büyütme oranı) a)70PC/30PLA b) 70PC/30PLA/MWCNT%3 c) 70PC/30PLA/MWCNT%5 d)70PC/30PLA/MWCNT-COOH%3 e)70PC/30PLA/MWCNT-COOH%5	73
Şekil 3.17.	TEM görüntüleri (100 nm) a)70PC/30PLA b)70PC/30PLA/MWCNT%5 c)70PC/30PLA/MWCNT-COOH%5	74

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Geleneksel ve nano boyuttaki dolgu maddelerinin karakteristik özellikler ve kullanım alanları	5
Tablo 1.2.	Karbon nanotüplerin tipik özellikleri.....	15
Tablo 1.3.	Farklı karbon malzemelerin fiziksel özellikleri	16
Tablo 1.4.	Nanotüplerin polimer ile modifikasyon yöntemleri.....	19
Tablo 1.5.	Polimerler için spektroskopik yöntemler	24
Tablo 1.6.	Örnek kalınlığına göre çekme testi numune boyutları.....	27
Tablo 2.1.	DeneySEL çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler	42
Tablo 2.2.	Hazırlanan nanokompozitlerin bileşimleri.....	45
Tablo 3.1.	TGA analizi sonucu elde edilen değerler.....	56
Tablo 3.2.	İkinci ısıtma sonucu elde edilen DSC analizi verileri.....	61
Tablo 3.3.	Çekme testi sonucu elde edilen değerler.....	62
Tablo 3.4.	70PC/30PLA ve belirli yüzdelerdeki nanokompozitlerinin ısı iletkenlik değerleri	67
Tablo 3.5.	70PC/30PLA ve nanokompozitlerin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

λ	:Termal İletkenlik, (W/mK)
σ_{AC}	:Alternatif Akımdaki Elektriksel İletkenlik, (S/m)
E'	:Depolama Modülü, (Pa)
E''	:Kayıp Modülü, (Pa)
E^*	:Karmaşık Modül, (Pa)
σ	:Stres, (Pa)
$T_{\%5}$:Malzemenin %5'nin Bozunma Sıcaklığı, (°C)
T_m	:Erime Sıcaklığı, (°C)
T_g	:Camsı Geçiş Sıcaklığı, (°C)
f	:Frekans, (Hz)

Kısaltmalar

AP	:Alüminyum Hipofosfit
CNT	:Carbon Nanotube (Karbon Nanotüp)
DMA	:Dinamik Mekanik Analiz
DSC	:Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	:Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
DWCNT	:Double Walled Carbon Nanotube
GF	:Glass Fiber (Cam Elyaf)
GPa	:Giga Paskal
Hz	:Hertz
MA	:Maleik Anhidrit
MWCNT	:Multiwalled Carbon Nanotube (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
PC	:Polikarbonat
PLA	:Poli(laktik asit)
Rpm	:Round Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
SEM	:Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SWCNT	:Single-Walled Carbon Nanotube (Tek Duvarlı Karbon Nanotüp)
TEM	:Transmisyon Elektron Mikroskopi
TGA	:Termogravimetrik Analiz

FARKLI FONKSİYONEL GRUPLARA SAHİP ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP KATKILARIN POLİKARBONAT/POLİ(LAKTİK ASİT) KARIŞIMI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Hızla ilerleyen bir teknoloji göz önüne alındığında, bilim dünyası hızlı değişimlere ayak uydurmak adına her geçen gün farklı alanlara eğilim göstermektedir. Plastik malzemelerin kullanımının, yaşantımızda yadsınamaz bir yerde olduğu açıkça görülmektedir. Azalan petrol kaynakları ve bu ham maddelerden elde edilen polimerlerin gelecek vaat etmemesi, aynı zamanda çevreye olan zararları akademik ve endüstriyel çalışmaları biyobozunur polimerlere yönlendirmiştir. PLA, diğer biyobozunur polimerlere kıyasla mekanik özelliklerinin iyi olması, saydamlığı ve gaz geçirgenlik özellikleri ile daha çok tercih edilen bir polimerdir. Tez çalışması kapsamında PC'nin yüksek ısıl kararlılığı ve yüksek tokluk değerlerini, PLA'nın biyobozunurluk ve mekanik özellikleri ile harmanlanarak yeni özellikler gösteren 70PC/30PLA karışımı ana matris olarak seçilmiştir.

Çalışma sürecinde; saf MWCNT, MWCNT-COOH, MWCNT-OH ve kendi laboratuvarlarımızda hazırlanan yüzeyi PC ile fonksiyonelleştirilmiş PC-g-MWCNT olmak üzere 4 farklı özellikteki nano katkı %0,5-1-3-5 oranlarında 70PC/30PLA matrisi içine eklenerek, nanokompozitler üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir. Çalışmalara fonksiyonelleştirme işlemi ile başlanmıştır. Modifiye işleminin desteklenmesi ve kimyasal yapı analizi için Fouier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında nanokompozitler laboratuvar ölçekli mini ekstrüderde eriyik haline getirilip, enjeksiyon kalıplama cihazı ile kalıplandı. Isıl, mekanik, elektriksel iletkenlik, ısıl iletkenlik ve morfolojik özelliklerin belirlenmesi için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Yapılan iletkenlik testleri sonucu nano katkıların saf matrisin ısıl ve elektriksel iletkenliğine olumlu etkileri görüldü. Karbon nanotüpün cinsi, yükleme oranı ve matris içinde dağılımı gibi parametreler mekanik ve ısıl özelliklerde farklı farklı sonuçların elde edilmesine olanak sağlandı.

Anahtar Kelimeler: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp, Nanokompozit, Polikarbonat, Poli(laktik asit), Polimer Karışımı.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE ADDITIVES WITH DIFFERENT FUNCTIONAL GROUPS ON THE POLYCARBONATE/POLY(LACTIC ACID) BLEND

ABSTRACT

It is clearly seen that plastic is an undeniable place in our lives. The polymers obtained from petroleum will be reduced in the future due to reduced oil resources. In addition, due to the damages caused to the environment, it directed academic and industrial studies to biodegradable polymers. PLA is more preferred with its good mechanical properties compared to other biodegradable polymers, with its transparency and gas permeability properties. Within the scope of the study, 70PC/30PLA composite which shows new properties by blending the high thermal stability and high toughness values of PC with the biodegradability and mechanical properties of PLA was chosen as the main matrix.

During the study; pristine MWCNT, MWCNT-COOH, MWCNT-OH and PC-g-MWCNT, were added to the 70PC/30PLA matrix as nano-additives in 0.5-1-3-5% ratios and the possible properties were examined. The studies were started with the functionalization process and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) analysis was performed to support the modification process and determine the structure of the modified nanotube. The nanocomposites were then melted in a laboratory-sized mini-extruder and molded with the injection molding device. Characterization of the nanotubes was realized by the thermal, mechanical, electrical conductivity, thermal conductivity and morphological analysis. As a result of conductivity tests, nano additives have positive effects on the thermal and electrical conductivity of pure matrix. The parameters such as the type of carbon nanotube, the loading rate and the distribution in the matrix have provided different results to obtained in the mechanical and thermal properties.

Keywords: Multi-Walled Carbon Nanotube, Nanocomposites, Polycarbonate, Poly(lactic acid), Polymer Blend.

GİRİŞ

Uzun yıllardır maliyeti ve performansı iyi olan malzemeler bulmak ve bunu endüstride uygulanabilir hale getirmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla bilim insanları maliyeti düşük, performansı ve uygulanabilirliği iyi olan polimerler üzerine daha fazla zaman harcamaya başlamışlardır. Yapay yollarla üretimi gerçekleştirilen, git gide polimer kavramının yerini almaya başlayan plastik, son zamanlarda daha sık kullanılan bir tanımlama haline gelmiştir. Günümüzde ise polimerler yaşantımızın birçok alanında karşımıza çıkmaktadır [1]. Plastik kullanımının bu denli fazla olmasının en önemli sebebi de maliyetinin ucuz olmasıdır. Aynı zamanda metallere göre kolay işlenebilme sürecine sahip olması, eş değerlerine göre hafif olması, taşınmasının ve depolanmasının kolay olması ile de sıkça tercih edilmektedir. Plastik üretiminde en yaygın olarak kullanılan ham madde petroldür. Petrol kaynaklı plastiklerin doğaya verdiği zararlardan dolayı, son zamanlarda yenilenebilir ve biyobazlı kaynakların kullanımı hız kazanmıştır. Ayrıca azalan petrol kaynakları ve artan ham madde fiyatları da bilim insanlarının çalışmalarını bu konuya yöneltmiştir. Malzemenin performansını azaltmayacak şekilde doğa dostu polimerlerin üretimine ağırlık verilmiştir. Mısır şurubundan etanol eldesi ve soya fasulyesinden poliöl üretilmesi de bu çalışmaların verdiği sonuçlardan bazılarıdır [2].

Poli(laktik asit) (PLA); mısır, şeker kamışı ve buğday gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur bir polimerdir. Alifatik poliester sınıfında termoplastik bir malzemedir. PLA'nın dayanım, sertlik ve gaz geçirgenliği özelliklerine bakıldığında petrol kaynaklı polimerlerinki ile karşılaştırılabilir özellikte olduğu görülmektedir. Fakat avantajlarının yanı sıra düşük tokluk ve düşük ısıl kararlılık gibi birtakım eksiklikleri de bulunmaktadır. PLA karışımları, biyobozunurluk özelliği ile tarım ürünlerinde, yapıstırıcılarda, ambalaj ürünlerinde veya tıbbi ürünlerde sıklıkla kullanılmaktadır [3].

Polikarbonat (PC) sahip olduğu yüksek ısıl kararlılık ve mükemmel tokluk değerleriyle en çok tercih edilen mühendislik plastiklerinden bir tanesidir.

Sertliğine rağmen darbeler karşısında kırılğan değildir ve sünek bir davranış sergiler. Enjeksiyon, eriyikten harmanlama, ekstrüzyon ve şişirme ile kalıplama gibi birçok yöntem ile kalıplanabilmektedir [4]. Bununla birlikte, PC'nin bozunması uzun süreler gerektirdiğinden çevre sorunlarını da beraberinde getirir. Bu sebeple, PC gibi oldukça iyi mekanik özelliklere sahip polimerlerin eksikliklerini en aza indirmek için polimer karışımları hazırlanmaktadır. Mükemmel mekanik özelliklere sahip PC ile biyobozunur özellik sergileyen PLA'nın karışımlarının hazırlanması ile PC'nin saf olarak kullanımından kaynaklı çevre sorunlarına az da olsa çözüm getirilmektedir. PC/PLA karışımları, otomotiv parçaları, cep telefonları ve bilgisayarlar gibi çeşitli teknolojik alanlarda kullanılmaktadır [5, 6].

PC ve PLA'nın ısıl ve elektriksel özelliklerini geliştirmek için matris içerisine çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) eklenip nanokompozitler oluşturulmuş, oluşan nanokompozitlerin kalitesi de çoğunlukla polimer matrisi içerisindeki MWCNT dağılımı ile belirlenmiştir. MWCNT'nin homojen dağılımı, nanotüpler arasındaki van der Waals kuvvetleri etkisiyle oldukça zordur. [7]. Karbon nanotüpler, birim hacim başına geniş yüzey alanlarına sahip olması ve benzersiz mekanik özelliklerinden dolayı takviye malzemesi olarak polimerlere ilave edilmektedir [8].

Bu tez çalışmasında, PC/PLA karışımına MWCNT ilave edilerek, elde edilen nanokompozitlerin özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için, dört farklı özellikte karbon nanotüp, %0,5-5 arasında farklı yükleme oranlarında kullanılmıştır. PC/PLA karışımı kontrol numunesi olarak seçilip, kontrol numunesi ve nanokompozitler ekstrüderde eriyikten harmanlama yöntemi ile hazırlanmış ve enjeksiyon kalıplama cihazı ile kalıplanmıştır. Son olarak, MWCNT katkılı nanokompozitlerin ısıl, mekanik, iletkenlik ve morfolojik özellikleri incelenerek, elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Polimerik Nanokompozitler

Polimerik sistemler; üretim kolaylığı, hafiflik gibi eşsiz özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Fakat seramikler ve metaller ile karşılaştırıldığında daha düşük modül ve dayanıklılığa sahiptirler. Mekanik özelliklerini iyileştirmenin bir yolu polimer içerisine takviye malzemeleri eklemektir. Böylece, nispeten düşük dolgu içeriğinde bile özelliklerde iyileştirmeler sağlanabilmektedir. Geleneksel olarak, kompozitler mikro boyuttaki katkıları ile güçlendirilmektedirler. Son zamanlarda ise katkı büyüklüğünün nano boyuta inmesi için işleme teknikleri geliştirilmiştir. Nano boyuttaki takviyeler, 1-100 nm aralığında, en az bir boyuta sahip olan takviyeler olarak tanımlanabilirler. Nano boyuttaki katkıların polimer içerisine dahil edilmesi ile de nanokompozitler üretilmektedir [9].

Nanoteknoloji, doksanlı yılların başında Toyota tarafından poliamid nanokompozitlerinin ortaya çıkarılmasından itibaren büyük gelişme kaydetmiştir. Bu çalışma ile, diğer polimerlere de nano parçacıklar ilave edilip bu malzemelerin özellikleri geliştirilmeye ve kullanım alanları araştırılmaya başlanmıştır. Tanecikli kompozitlerin mekanik özelliklerini önceden belirlemek için bir dizi mikro-mekanik model geliştirilmiştir. Fakat dolgu ve matrisin sıkı etkileşimi, matristeki taneciklerin muazzam dizilmesi, matris içindeki dolguların homojen dağılımı, şekli ve boyutu gibi birçok varsayım, nanokompozitlerin özelliklerini doğru bir şekilde tahmin etmeyi zorlaştırır [10].

Geleneksel olarak polimer matrislerde kullanılan %15-40 oranında dolgu maddelerinin aksine, karbon nanotüp ve tabakalı silikatlar gibi malzemelerin düşük miktarlardaki ilaveleri %1-5 oranlarında bile kıyaslanabilecek değerler vermektedir. Yükleme oranları ne kadar azaltılırsa da işleme o kadar kolay olacak ve malzemenin ağırlığı o derece düşecektir. Geleneksel dolgu maddelerin ilavesinde elde edilemeyecek olan, geçirgenliğin azaltılması, kendi kendine pasifleştirme oksidasyona kadar direnç kazandırma ve optik netlik gibi özellikler nano parçacıkların ilavesiyle

mümkün kılınmaktadır. Kazandırılan bu özellikler otomotiv parçaları, kaplamalar ve alev geciktiriciler dahil olmak üzere sayısız ticari başarıya dönüştürülmektedir. Nano malzemelerin bilinen özelliklerinin fazla olması ve maliyetler göz önünde bulundurulduğunda, polimerler için "en iyi" dolgu maddesi tanımı yapılabilmektedir. En iyi nano dolgu, malzemede hem istenen özellikleri karşılayacak hem de malzemenin üretimi sırasında en uygun maliyeti sağlayacak olan dolgudur. Tablo 1.1'de geleneksel ve nano ölçekli dolguların; boyutunu, olası şeklini, bilinen özelliklerini ve kullanım alanlarını gösterilmiştir [11].

Polimer esaslı malzemelere organik ve inorganik katkıların ilave edilme süreci son yıllarda yaygın hale geldiğinden bu malzemeler; havacılık, spor malzemeleri, otomobiller gibi farklı birçok alanlarda ticarileştirilmiştir. Taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve taramalı prob mikroskobunun (SPM) gelişimiyle nanoteknoloji alanında kolaylıklar sağlanmış ve yapılan araştırmalarda ciddi bir artış gözlenmiştir. Bu cihazların atomik çözünürlük vermesi ve bilgisayar teknolojisinin hızlı büyümesi ile de polimer karakterizasyonları kolaylaşmış, modelleme ve simülasyon yoluyla nano boyuttaki özellikler tahmin edilebilir hale gelmiştir. Aynı zamanda nanokompozitlerde dolgu maddelerinin düşük konsantrasyonlarda gelişmiş mekanik özellikler göstermesi de bu alana olan ilgiyi arttırmıştır. Endüstri, nanokompozitleri geleneksel kompozitler ile karşılaştırdığında aynı işlenebilirlik sürecine sahip olduğu için ilgi çekici bulmaktadır [12]. Kanartzidis'in araştırmalarına göre "Nanokompozit malzemelerin özellikleri sadece bileşenlerinin özelliklerine değil, aynı zamanda morfolojilerine ve ara yüzey özelliklerine de bağlıdır" sonucu ortaya çıkmaktadır [13].

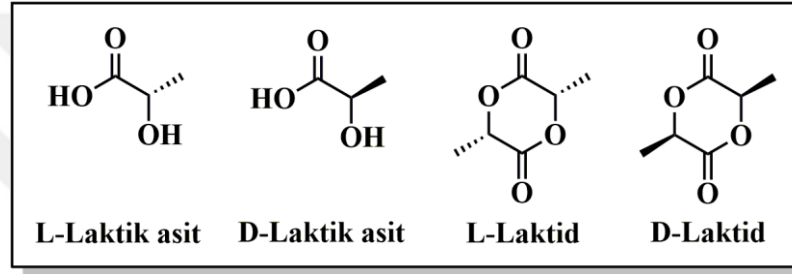
Polimer reçineleri içerisine nano boyuttaki dolgu maddelerinin eklenmesi ile düşük maliyet, yüksek performans sunan malzemelerin elde edilmesi mümkün hale gelmektedir. Son yıllarda organik-inorganik, hibrit gibi nano boyutta dolgu maddeleri içeren termoplastik ve termoset nanokompozitler geliştirilmiştir. Nanokompozit formülasyonunda kullanılan bazı nano dolgu maddeleri; çokyüzlü oligomerik silseskioksan (POSS), nano-silika, karbon nanotüpler, nano lifler ve nanokil olarak sıralanabilir [10]

Tablo 1.1. Geleneksel ve nano boyuttaki dolgu maddelerinin karakteristik özellikler ve kullanım alanları [11]

	Yaklaşık Şekil ^a	En Küçük Boyut (nm)	En-Boy oranı	Elastik Modül (GPa)	Elektriksel İletkenlik (S/cm)	Termal İletkenlik (W/mK)	Ticari Kullanım
Geleneksel Dolgular							
Karbon karası	Topaklanmış küreler	10-100	1-5	-----	10-100	0,1-0,4	Tekerlekler, hortumlar, ayakkabılar, elastomerler
Karbon elyaf	Çubuk	5000-20000	10-50	300-800	0,1-10	100-1000	Roket, otomotiv, gemi, spor malzemeleri, medikal
Karbon grafit	Plaka	250-500	15-50	500-600	1-10	100-500	Conta
Cam elyaf	Çubuk	10000-20000	20-30	75	-----	-----	Gemi, otomotiv, yapı işleri
Mineral: CaCO ₃	Küre Plaket	45-70 600-4000	-1 1-30	35	-----	3-5	Kağıt, boya, kauçuk, plastik
Mineral: silika	Topaklanmış küreler	8000-30000	5-10	30-200	-----	1-10	Güçlendirilmiş plastikler, termal yalıtkanlar
Nano boyutlu dolgular							
Karbon nanofiber	Çubuk	50-100	50-200	500	700-1000	10-20	Hortumlar, uzay malzemeleri, ESD/EMI koruyucu, yapıştırıcılar
MWCNT	Çubuk	5-50	100-10000	1000	500-10000	100-1000	Otomotiv, spor malzemeleri, ESD/EMI koruyucu
SWCNT	Çubuk	0,6-1,8	100-10000	1500	1000-10000	1000	Filtreler, ESD/EMI koruyucu
Alümina silikat	Plaka	1-10	50-1000	200-250	-----	1-10	Otomotiv, spor,uzay malzemeleri
Nano-TiO ₂	Küre	10-40	-1	230000	10 ⁻¹¹ -10 ⁻¹²	12	Fotokatalistler, gaz sensörleri, boyalar
Nano-Al ₂ O ₃	Küre	300	-1	50	10 ⁻¹⁴	20-30	Enjektör contası, aşınma yastığı

1.2. Poli(laktik asit) (PLA)

Laktik asit, kiral bir molekül olup çeşitli yöntemlerle (örneğin, biyolojik ve kimyasal olarak) sentezlenebilen L- ve D-laktik asit olmak üzere iki enantiyomere sahiptir (Şekil 1.1). Halkalı dimer L- ve D-laktid ise genellikle PLA üretiminde ara adımda oluşur. Laktidin halka açılması polimerizasyonu (ring opening polymerization (ROP)), L- ve D-laktik asit birimleri içeren makromoleküler zincirlerin oluşumuna yol açar. ROP yöntemi, yüksek molekül ağırlıklı polimer üretimi için diğer yöntemlere kıyasla daha avantajlı olup, L- ve D-laktik asit birimlerinin sırası ve miktarının ayarlanması ile istenilen özelliklerde PLA'nın sentezlenmesi sağlanmaktadır [10].

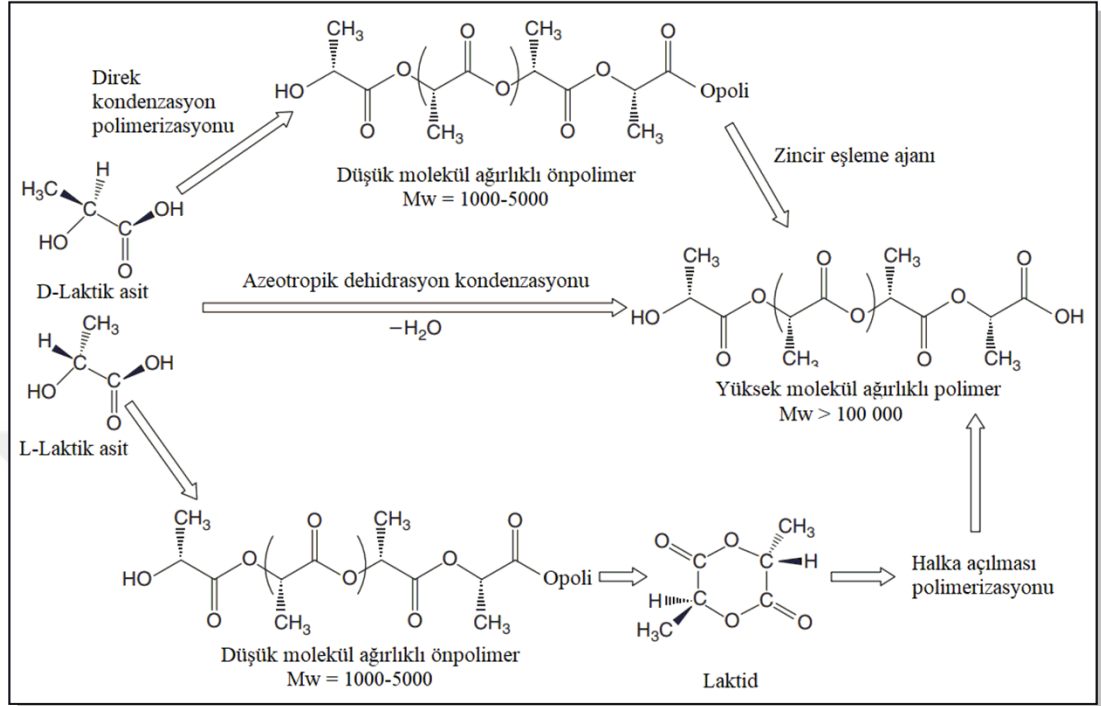


Şekil 1.1. Laktik asit enantiyomerlerinin kimyasal gösterimi

Son zamanlarda biyomedikal uygulamalar için PLA gibi biyobozunur polimerlere olan ilgi oldukça artış göstermiştir. PLA, diğer sentetik polimerler ile kıyaslandığında sahip olduğu biyobozunurluk, biyouyumluluk ve ayarlanabilir mekaniksel, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı ön plana çıkmaktadır. Bozunma ürünlerinin toksik olmayışı ya da minimum yan etkiler ile genel metabolik yollar (örneğin; sitrik asit döngüsü) üzerinden vücuttan tamamen uzaklaştırılabilir olması, PLA'nın en önemli üstünlüklerinden biridir [14, 15].

PLA'nın sentezi, laktik asit üretiminden başlayan ve polimerizasyonu ile biten çok aşamalı bir süreçtir. Şekil 1.2'de PLA'nın farklı yöntemler ile sentezi gösterilmektedir. Birinci yöntemde; laktik asidin kondenzasyon polimerizasyonu ile kırılğan ve çoğunlukla kullanışsız olan düşük molekül ağırlıklı poli(laktik asit) elde edilir. Devamında zincir eşleme ajanları kullanılarak yüksek molekül ağırlıklı PLA elde edilir. İkinci yöntem; laktik asidin azeotropik dehidrasyon kondenzasyonudur. Bu yöntem ile herhangi bir zincir uzatıcı veya özel destekleyici bir malzeme kullanılmadan yüksek molekül ağırlıklı PLA sentezi gerçekleştirilir. Yüksek molekül

ağırlıklı PLA sentezi için üçüncü ve ana yöntem Cargill (Amerika) firması tarafından patenti alınan laktidin halka açılması polimerizasyonu yöntemidir [16].



Şekil 1.2. PLA'nın sentez yöntemleri [16]

Yüksek mekanik dayanıma sahip biyo-bazlı bir polimer olan PLA, petrokimyasal-bazlı polimerlerin mühendislik plastikleri uygulamalarındaki yerini alan en büyük yeşil plastik olarak kabul edilir. Bununla birlikte, düşük darbe dayanımı ve ısıl bozulma sıcaklığı, bu alandaki uygulamasını ciddi şekilde engellemektedir. PLA'nın etki modifikasyonu ile ilgili literatürde çok sayıda araştırma olmasına rağmen, ısıl bozulma sıcaklığını iyileştirme ile ilgili genel olarak farklı liflerin eklenmesi ile yapılan birkaç çalışma (kenaf lifi, muz lifi, selüloz lifi, cam lifi ve nano katmanlı silikat gibi) mevcuttur. Bu çalışmalar ile PLA'nın ısıl bozulma sıcaklığının iyileştirilmesi üzerinde önemli etkiler elde edilmiştir. Ne yazık ki bu katkı maddelerini kullanarak yüksek darbe dayanımlı PLA bazlı bir malzeme hazırlamak mümkün değildir. Bu amaçla, yüksek mekanik özellikleri ve ısıl dayanımı olan PC ile karışımının hazırlanması, endüstride PLA'nın aynı anda hem mekanik özelliklerini hem de ısıl direncini geliştirmenin en önemli yöntemlerinden biri olarak düşünülmektedir [17].

1.2.1. Poli(laktik asit)'in kullanım alanları

PLA ambalajlamada, tarım endüstrisinde ve tek kullanımlık malzemelerde sıkça kullanılmaktadır. Termoplastik işlenebilme yeteneği ve çevreye dost olması ona benzersiz avantajlar kazandırmaktadır [18].

Ambalaj sektöründe sık sık kullanılan polistirenden daha iyi mekanik özellik gösteren ya da sıklıkla tercih edilen poli(etilen tereftalat) (PET) ile benzer özelliklere sahip olan PLA ambalajlarının piyasa taraması sonucunda en uygun malzeme olduğu görülmektedir. Günümüzde de çevre sorunları üzerine ciddi yatırımlar olduğu düşünüldüğünde PLA'nın biyobozunur özellikli bir ambalajlama malzemesi olması tercihlerde onu ilk sıraya taşımaktadır. İlk zamanlarda maliyetinin yüksek olması onun sadece yüksek değerlikli filmlerde, yiyecek ve içecek kutularında kullanımına izin vermiştir. PLA ilk defa ambalaj sektöründe, Danone firması tarafından kullanılmıştır. Son on yılda da raf ömrünün az olmasından dolayı taze ürünler pazarında kullanımı oldukça artmıştır. Ambalaj uygulamaları arasında kaplar, bardaklar, dondurma ve salata tabakları, tatlılar için ambalajlar, laminasyon filmleri, blister ambalajlar ve su şişeleri yer almaktadır. Fakat daha büyük bir pazara sahip olması için PLA'nın mekanik ve bariyer özelliklerinin iyileştirilmesi ve ısı direncine de müdahale edilen çalışmaların yapılmasına gereksinim duyulmaktadır [16].

PLA ayrıca tıp, cerrahi ve eczacılık gibi uygulamalarda da geleceği olan önemli bir polimerdir. Medikal sektörü diğer sektörlerden farklı olarak sürekli teknolojiyi takip etmesi gereken insan sağlığı için en yeni malzemeleri ve cihazların kullanımını hedefleyen bir uygulama alanıdır. Bu özellikleri sağlayacak en yenilikçi malzemelerin yaratılacağı polimerik malzemeler sektör için cazibe uyandırmaktadır. İlaçlardan dikiş malzemelerine, implantlara ve organların yeniden yapılandırılmasına kadar pek çok farklı konulara değinmektedir. PLA'nın medikal uygulamaları da biyobozunur bir malzeme oluşuna ve bozunma sonucu ortaya çıkabilecek ürünlerin insan sağlığı için ne boyutlarda etki edeceğine göre şekillenmektedir. Bu durum incelendiğinde; PLA ortaya çıkan çok boyutlu uygulamalara sahip önemli bir "biyo-malzeme" olarak karşımıza çıkmaktadır [18].

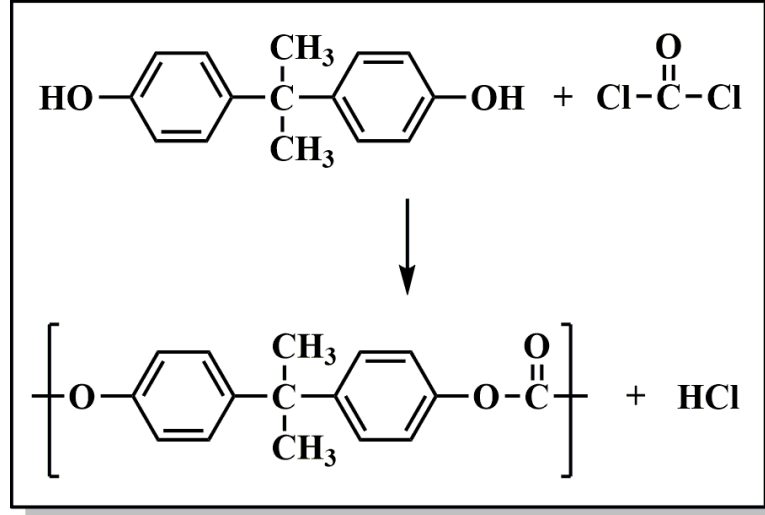
PLA'nın medikal uygulamaları ile ilgili bir örnek verilecek olunursa; vücuttaki kemik iyileşmeleri ile ilgili bulgular arttıkça, kemiğin strese maruz kaldığında stresi

perdeleme etkisinin azaltılması istenmektedir. Bu da sadece PLA'nın yaşayan bir ortam içinde sertliğini yitirmesi özelliği sayesinde mümkün kılınmaktadır. Başka bir çalışmada Tormola ve arkadaşları kalsiyum fosfat esaslı cam elyafı PLLA liflerini güçlendiren kompozitler üzerine araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışma ile amaçlanan metalik ve emilemeyen implantlarda karşılaşılan ikinci bir operasyon sorununu ortadan kaldırmaktır [19]. PLA matrisine eklenen karbon elyaf implant uygulamalarında yüksek mekanik özelliklerinden dolayı tercih edilmesi istenirken; yaşayan ortam içerisinde ince tabakalara ayrılması (delaminasyon) sebebiyle kullanım önünde engel oluşturmaktadır. Tıpta kullanılan mikro ve nano boyuttaki partiküller, partikül tasarımından ve malzeme özellikleri nedeniyle etkilenip ilaç salım hızı ve matris bozunma oranında farklılıklar yaratmaktadır. Glikolid ve PLA kopolimerleri de ilaç salım sistemleri için önerilen en uygun ve yaygın kombinasyondur [16].

1.3. Polikarbonat (PC)

Polikarbonat (PC), karbonat grupları (-O- (C = O) -O-) ile birbirine bağlanmış, organik fonksiyonel uçlara sahip olan ve benzersiz bir özellik kombinasyonu sunan yüksek performanslı, amorf ve şeffaf bir polimerdir. PC'nin yüksek tokluğa sahip olması termoplastik malzemeler arasında onu üst sıralara taşımaktadır [20]. Bisfenol A (BPA)'lar PC'lerin üretiminde kullanılırlar ve polikarbonatların renk ve işlevsellik yönünden yüksek kalitede olabilmeleri için BPA'ların da yüksek saflıkta olması gerekmektedir. BPA monomerinin difenil karbonat ile transesterifikasyonu ile ilk BPA-PC'lerin üretimi yapılmıştır. BPA'nın ticari olarak gelişiminin dünden bugününe bakılacak olursa; 1872 yılında A. Baeyer tarafından fenolün aldehit ve ketonlar ile asit katalizli kondenzasyonunun sonuçları raporlanmıştır.

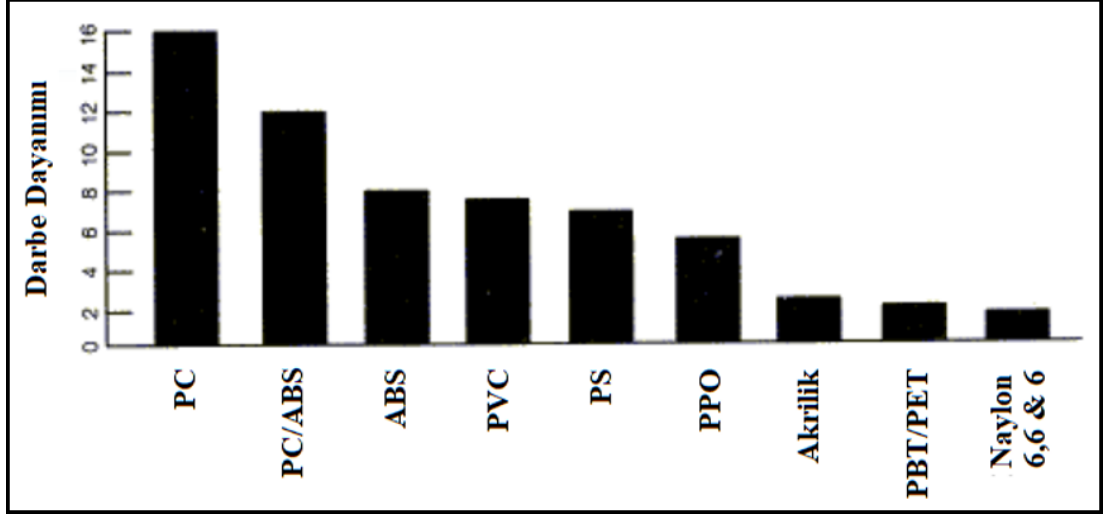
Daha sonra, 1891'de Dianin ise BPA elde etmek için aseton varlığında fenolü yoğunlaştırmıştır. Asit katalizörü ile aktifleştirici ve hızlandırıcı olarak sülfür bileşeninin kullanımı neredeyse 60 yıl sonra J. E. Janson'a patent kazandırmış ve BPA'nın ticarileşmesine büyük katkı sağlamıştır. O zamanlarda erime prosesi ile polimerizasyonda ticari olarak üretim, ekipman eksikliğinden dolayı endüstrileştirilememiştir. Şekil 1.3'de fosgen ile BPA tepkimesi ile PC üretimi gösterilmiştir. İlk büyük ölçekli üretimi hem çözücü hem asit oksitleyici olarak piridinin kullanıldığı sistemdir [21].



Şekil 1.3. Bisfenol A'dan polikarbonat oluşum reaksiyonu

PC'nin kendine has özellikleri onu çok çeşitli uygulamalarda tercih edilen bir polimer haline getirir. Bu polimer temel olarak şekilsiz ve saydamdır, mükemmel bir tokluk, berraklık ve yüksek ısı direnci dengesine sahiptir. Bununla birlikte, nispeten pahalıdır, bu nedenle yeniden işleme maliyet açısından yararlıdır. PC'nin fiziksel özelliklerinden bazıları geri dönüşümle ciddi şekilde azalmaktadır. PC'nin yeniden işlenmesi 20 yıldan fazla bir süredir çalışılmakta ve günümüzde dikkat çekmeye devam etmektedir [22]. Tipik bir amorf polimer olan PC, mükemmel işleme kabiliyeti ve mekanik özellikleri nedeniyle, enjeksiyon kalıplama uygulamaları için ticari olarak temin edilebilir. Son zamanlarda, karbon nanotüpler, PC'ye sertlik takviyesi için, ayrıca ısı ve elektriksel iletkenlik özelliklerini geliştirme amaçlı dahil edilen nano dolgu maddesi olarak kullanılmaktadırlar [23].

Şekil 1.4'te PC ve diğer yaygın olarak kullanılan polimerlerin darbe dayanımı değerleri verilmektedir. Yaygın olarak kullanılan polimerler ile karşılaştırıldığında PC'nin darbe dayanımının yüksek oluşu dikkat çekmektedir. PC çeşitli malzemeler üretmek için kullanılır ve darbe direnci iyi ve/veya şeffaf bir ürün gereksinimi olduğunda (örneğin kurşun geçirmez camlarda) özellikle tercih edilmektedir [24].



Şekil 1.4. PC ve diğer polimerlerin darbe dayanımı değerleri [24]

PC'ler her ne kadar çeşitli renklerde ticari olarak temin edilebilseler bile, neredeyse camla aynı kapasitede ışığın iletilmesine izin verirler. PC genellikle gözlüklerde, tıbbi cihazlarda, otomotiv parçalarında, koruyucu giysilerde, seralarda, dijital disklerde (CD, DVD) ve dış aydınlatma armatürlerinde plastik mercekler için kullanılır. PC ayrıca yüksek ısı direncine sahiptir ve malzeme bozulması olmadan alev geciktirici malzemelerle birleştirilebilir. Tipik olarak amorf polimerler, kristalli polimerlerde olduğu gibi katıdan sıvıya keskin bir geçiş sergilemek yerine, yavaş yavaş yumuşama eğilimi gösterir [24].

1.4. Polimer Karışımları

İki veya daha fazla polimerin mekanik olarak birbiri içerisinde harmanlanması ile polimer karışımları oluşturulur. Harmanlanan polimerlerde makro moleküler zincirler arasında etkileşimler gerçekleşir ya da bu etkileşim sadece ikincil moleküler arası etkileşimler ile sağlanır. Bu iki duruma alternatif olarak polimer zincirlerin arasında kısmen çapraz bağlanmalar oluşabilmektedir. Polimer karışımları, harmanlanan polimerlerin her birinin eksikliklerini, üstünlüğe dönüştürmek için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Karışım haline gelecek polimerler arasında birbirleri ile uyumlu ya da uyumsuz harmanlar oluşturulur. Eğer ki harmanlar uyumsuz polimerlerden meydana geliyor ise bazı olumsuzluklar ortaya çıkar. İlk olarak moleküler ağırlık, viskozitenin farklılığı ve polimerlerin moleküler yapısındaki farklılardan dolayı ayrı ayrı fazlara ayrılırlar. Rastgele dağılmış kaba bir görünüme sahip olurlar ve kalıplama sonrasında malzemenin yüzeyinde homojen olmayan bir

karışım meydana gelir [5]. Polimer harmanlarının çoğu birbirleri ile karışabilir özellikte olmadığından, küçük bileşen ana bileşen içerisinde ayrı ayrı dağılmış fazlar oluşturur. Faz büyüklüğü ve şekli, karışım morfolojisi olarak bilinir ve karışım morfolojisinin var olan özellikler üzerinde doğrudan bir etkisi vardır. Morfolojiyi etkileyen parametreler olarak ara yüzey gerilimi, sürekli fazın viskozite oranı, faz esnekliği, ilave bileşenlerin konsantrasyon yüzdeleri, karıştırma ve erime sırası, stres ve akış geçmişi söylenebilir [25].

Biyopolimerler birçok araştırmacı tarafından petrokimya ürünlerinin yerine kullanılması muhtemel olan alternatifler olarak görülmektedirler. Fakat bazı istenmeyen ya da yetersiz olan özelliklerinden ötürü yaygın olarak kullanımları kısıtlanmaktadır. Bu kısımda da devreye bilinen termoplastik malzemelerle biyobozunurluk özelliğine sahip biyopolimerleri harmanlamak girmektedir. Bu karışımlar aynı zamanda düşük maliyetlerde daha iyi performansı elde etmeye olanak sağlamaktadırlar [26].

Polikarbonat (PC), yüksek ısı kararlılığı ve darbe direncine sahip olan bir mühendislik plastiğidir ve birçok sektörde kendine kullanım alanı bulmaktadır [16, 17]. PC gibi doğada bozunması yavaş olan plastik malzemeler çevre kirliliğine neden olmaktadır. PC'nin mükemmel mekanik özellikleri ve PLA'nın biyobozunurluğu, PLA/PC karışımlarında birleştirilmiştir. Bu sayede PC'ye kısmi bozunabilirlik, PLA'ya da daha iyi mekanik özellik ve ısı kararlılık özellikleri katılabilir. Biyolojik olarak parçalanabilen PLA ve mühendislik plastiği olan PC'nin karışımları birçok endüstriyel uygulama için büyük ilgi çekmektedir. Bu karışımlar dizüstü bilgisayarlarda, cep telefonlarında ve otomobil parçalarında kullanılabilir [27].

Polimerler birbirleriyle karıştırıldıklarında özelliklerini iyileştirilmesi istendiğinden bu polimerlerin %100 olmasa da bir miktar karışabilir olması ya da uyumluluk göstermesi beklenmektedir. Polimer karışımının karışabilirlik derecesini belirlemek için çeşitli deneysel çalışmalar gerçekleştirilerek belli başlı parametrelerde karşılaştırmalar yapılmaktadır. Bu parametreler arasına; mekanik özellikler, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), film oluşturuluyor ise filmin optik netliği gibi özellikler yer almaktadır. Eğer polimerler karışabilir özellikte ise hazırlanan filmler optik olarak net bir görüntü sağlayacaktır. T_g değeri, dinamik mekanik analiz (DMA) ya da diferansiyel

taramalı kalorimetri (DSC) cihazlarında belirlenebilir. Tamamen karışabilir özellikte olan amorf bir karışım tek bir T_g değeri gösterirken, karışamaz veya kısmen karışabilir karışımlar çoklu T_g 'ler göstermektedir. Flory-Fox eşitliği ile ikili karışımların T_g değerlerindeki varyasyon modellenmektedir:

$$T_{g12}=T_{g1}(W_1)+T_{g2}(W_2) \quad (1.1)$$

Denklem (1.1)'de gösterilen; T_{g12} karışımın T_g değerini, T_{g1} ve T_{g2} ise homopolimerlerin T_g değerlerini göstermektedir. W_1 ve W_2 ise karışımdaki her bir bileşenin ağırlık fraksiyonlarıdır (% ağırlıkça).

Flory-Fox eşitliği, karışım bileşenleri arasındaki spesifik etkileşimi hesaba katmadığından, Gordon-Taylor denklemi daha sık kullanılmaktadır.

$$T_{g12}=T_{g1}+\left(\frac{k(W_2)(T_{g2}-T_{g1})}{W_1}\right) \quad (1.2)$$

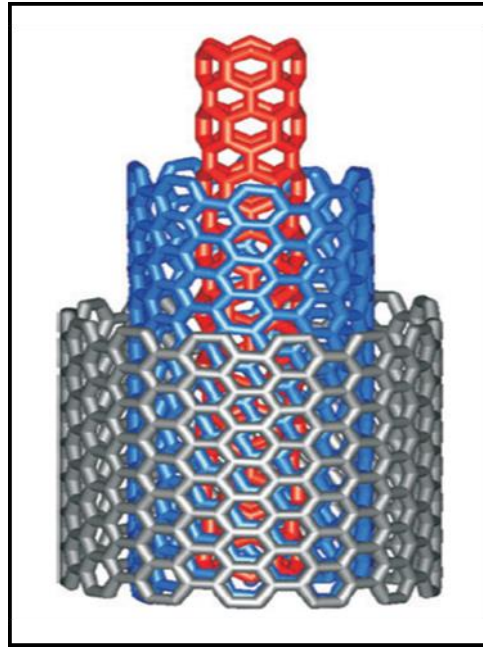
Denklem (1.2)'de; k bir sabittir, karışım analizlerinde sıklıkla tercih edilir. Homojen, iyi karışmış bir sistem için, T_{g12} 'nin W_2 'ye karşı $(T_{g2} - T_{g12}) / W_1$ 'in grafiğinin, eğimi k 'ye eşit olan düz bir çizgi verecektir ve ordinat kesişimi T_{g1} 'e eşit olacaktır. k sabiti genellikle harman bileşenleri arasındaki ikincil etkileşimlerin bir ölçüsü olarak alınır [5].

1.5. Karbon Nanotüpler (CNT)

Karbon nanotüpler (CNT); Iijima'nın çalışmaları sonucu keşfedilmesinden itibaren ilgi çekici bir malzeme olma özelliğini korumaktadır. Geçmişten bugüne birçok bilim insanı tarafından bu konu üzerine araştırmalar yapılmıştır [28, 29]. Nanotüpler yarıçapları oldukça küçük, birkaç nanometre kadar, silindir yapıda bulunan makro moleküllerdir. Tüplerin duvar kısımları altıgen şeklindeki karbon atomu kafesinden oluşup uç kısımlarında fulleren yapısına benzeyen bir molekül yapısı ile sarılmıştır. Daha basit bir tanım ile açıklanacak olursa; karbon nanotüpler bir veya birçok eş merkezli silindirin iç içe geçmiş hali olarak ifade edilebilmektedir [30]. Karbon nanotüpler, kesintisiz tüplere sarılmış grafit levhalardır. Karbon nanotüpler için iletken ve yüksek dayanımlı kompozitler de dahil olmak üzere birçok potansiyel uygulama önerilmiştir. Enerji depolama ve dönüşüm cihazları, sensörler; saha emisyon

göstergeleri ve nanometre büyüklüğünde yarı iletken cihazlar gibi birçok alana dahil edilmişlerdir [13]. Malzemenin keşfedilmesi fullerenlerin ark-deşarj sentezinde üretildiği bir tesiste gerçekleşmiştir. Çok küçük boyutlarda oluşu ve beklenmedik özellikler göstermesi malzeme üzerindeki ilgiyi arttırmış ve farklı uygulamalar için alternatif olarak kullanılma olanağı sağlamıştır. CNT oldukça yüksek oranlarda elektriği iletme özelliğine sahiptir, bilinen lifler arasında en güçlüsüdür ve mükemmel ısı iletken bir malzemedir [29].

Karbon nanotüpler, tek duvarlı karbon nanotüpler (SWNT'ler), çift duvarlı karbon nanotüpler (DWNT'ler) veya çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT) olarak sınıflandırılabilir. SWNT ve DWNT, sırasıyla bir veya iki (konsantrik), grafen levhalardan oluşan silindirleri içerirken, MWNT, birkaç konsantrik silindirik grafen levha kabukları içerir. CNT'ler ark deşarjı, lazer ablasyonu, yüksek basınçlı karbon monoksit (HiPCO) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenirler [31]. SWCNT basit bir yapıya sahiptir ve çapları 0,4 ila 3 nm arasında değişiklik göstermektedir. MWCNT'ler ise 10-50 nm arasında değişiklik gösteren çaplara sahip ve boyları 10 μm 'den daha uzundur (Şekil 1.5) [28].



Şekil 1.5. MWCNT şematik gösterim

Tablo 1.2’te nanotüplerin bazı özellikleri verilmektedir. Tablo incelendiğinde çekme dayanımı değerlerinde SWNT en yüksek değeri gösterdiği görülmektedir. Her üç çeşit karbon nanotüpün de ısı kararlılığının oldukça iyi olduğu söylenebilmektedir.

Tablo 1.2. Karbon nanotüplerin tipik özellikleri [31]

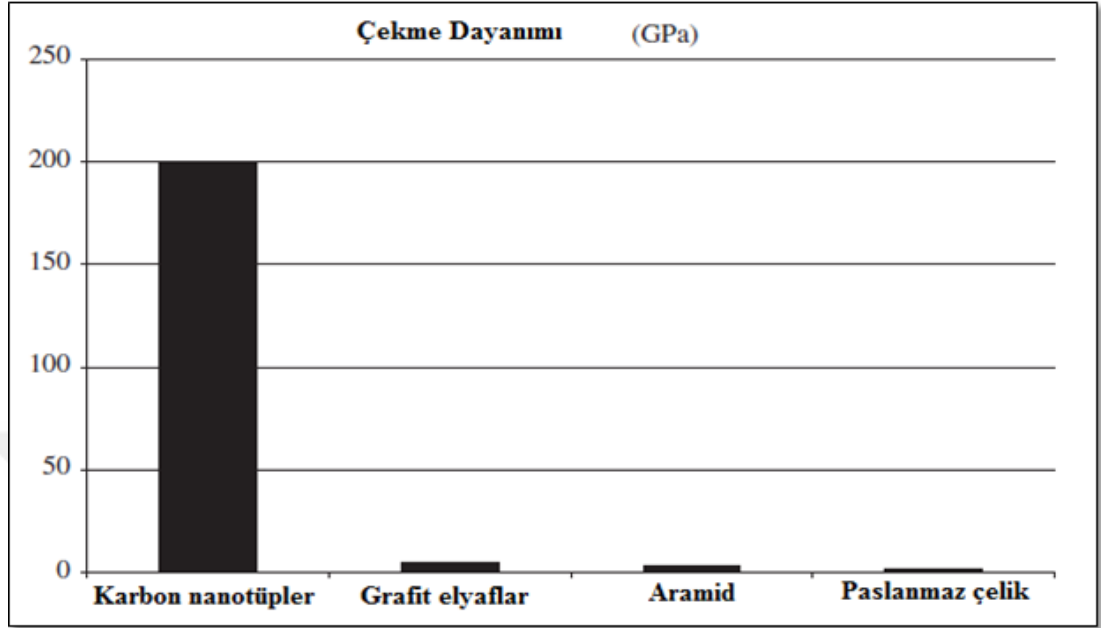
Özellikler	SWNT	DWNT	MWNT
Çekme dayanımı (GPa)	50-500	23-63	10-60
Elastik Modül (TPa)	~ 1,0	-	0,3-1,0
Kopmada Uzama (%)	5,8	28	-
Yoğunluk (g/cm ³)	1,3-1,5	1,5	1,8-2,0
Elektriksel İletkenlik (S/m)	~ 10 ⁶		
Isıl Kararlılık	> 700 °C (hava ortamında)		
Tipik Çap (nm)	1	~ 5	~ 20
Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	10-20		

Nano malzemeler arasında özellikle karbon nanotüpler, polimer karışımlarının özelliklerini iyileştirerek birçok uygulamada aktif bir çalışma alanı bulmuşlardır. Karbon nanotüplerin en ilgi çeken özellikleri arasında yüksek esneklik, geniş en ve boy oranı, düşük kütle yoğunluğu yer almaktadır. Bu özelliklerinin yanı sıra gerilme dayanımı ve modül değerlerinde de yüksek değerler elde edilmiştir. SWCNT’ler metalik veya yarı iletken özellik göstermektedirler. Bu özellikleri ile çok fazla uygulamada tercih edilmektedirler [32].

CNT’lerin fiziksel özelliklerini belirleme girişimleri hem deneysel hem de teorik olarak yapılmıştır. İlk olarak, araştırmacılar Young’ın 1 TPa modülünü hesaplamak için nanotüplerin titreşimini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kullanmışlardır. Diğer malzemelerle karşılaştırıldığında yüksek dayanımı, Şekil 1.6’da da gösterildiği gibi, karbon nanotüp özellikli malzemelere olan ilginin artmasına neden olmuştur [13].

CNT’lerin kimyasal bağları tamamen sp² karbon-karbon bağlarından oluşur. Bu bağlanma yapısı elmasta bulunan sp³ bağlarından daha güçlü bir yapıdır ve nanotüplere yüksek mekanik dayanım kazandırır. CNT’lerin tam mekanik özellikleri konusunda bir fikir birliği olmamasına rağmen teorik ve deneysel sonuçlar, Young modüllü 1,2 TPa kadar yüksek ve 50–200 GPa’lık çekme dayanımlı CNT’lerin

olağandışı mekanik özelliklerini göstermiştir. Bu özellikler nanotüpleri dünyadaki en güçlü malzemeler konumuna getirmektedir [33].



Şekil 1.6. Karbon nanotüp ve farklı katkıların çekme dayanımı değerleri [33]

CNT'lerin diğer karbon malzemelere göre elektriksel ve ısıl özellikler açısından birçok üstünlüğü olduğu açıktır (Tablo 1.3). Bu özellikler CNT'lere saha emisyonu, ısıl kondüktör, iletken plastikler, enerji depoları, iletken yapıştırıcılar, yapısal malzemeler, lifler, hava ve su filtrasyonu, seramik vb. alanlarda kullanım olanağı sunmaktadır [33].

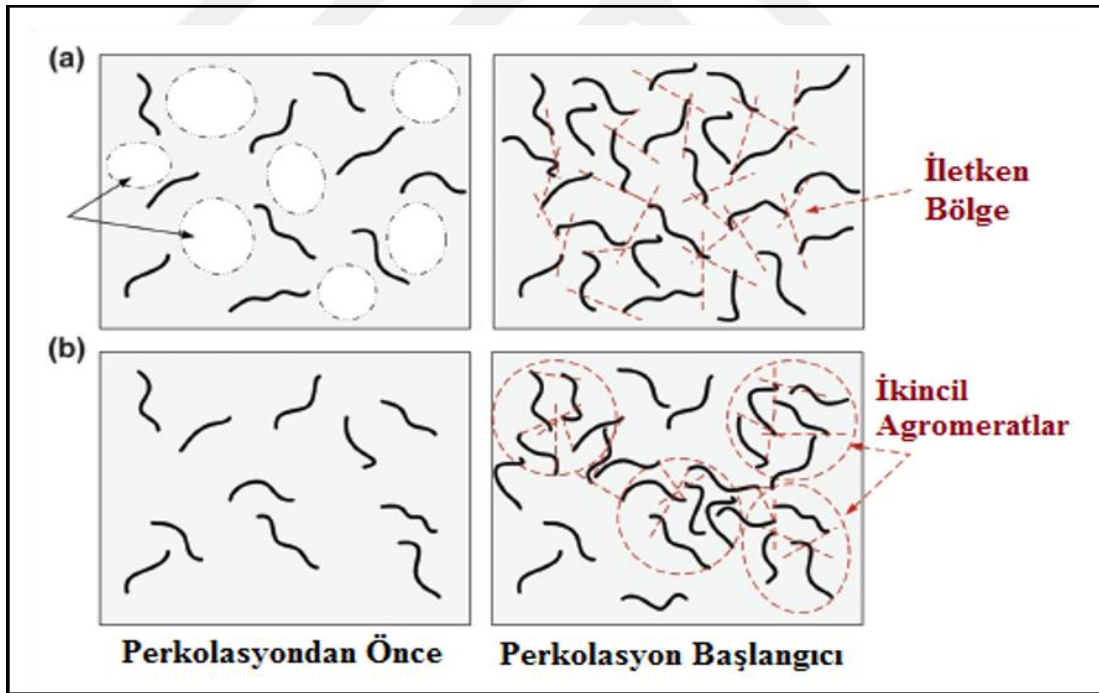
Tablo 1.3. Farklı karbon malzemelerin fiziksel özellikleri [33]

Özellikler	Karbon malzemeler				
	Grafit	Elmas	Fulleren	SWCNT	MWCNT
Özgül ağırlık (g/cm ³)	1,9-2,3	3,5	1,7	0,8	1,8
Elektriksel iletkenlik (S/cm)	4000 ^p ,3,3 ^c	10 ⁻² -10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ² -10 ⁶	10 ³ -10 ⁵
Termal iletkenlik (W/(m.K))	298 ^p ,2,2 ^c	900-2320	0,4	6000	2000
Termal genleşme katsayısı (K ⁻¹)	-1x10 ^{-6p} 2,9x10 ^{-5c}	(1~3) x10 ⁻⁶	6,2x10 ⁻⁵	İhmal	İhmal
Havadaki ısıl kararlılık (°C)	450-650	<600	~600	>600	>600

p: in plane, c: c axis

Polimer karışımlarına üç boyutlu dolgu maddeleri, matris içinde etkileşimi sağlamak için yüksek oranda ilave edilir.

Bu durum, perkolasyon olarak bilinir ve perkolasyon eşiği, direnç bakımından birkaç büyüklük derecesinde keskin bir düşüşle karakterize edilir. Perkolasyon teorileri, iletken bir dolgudan ve bir yalıtım matrisinden oluşan kompozitlerdeki yalıtkandan iletkene geçişleri tanımlamak için sıklıkla uygulanır [34]. Şekil 1.7’de gösterildiği gibi karbon nanotüplerin ağ oluşumunda önerilen iki mekanizma olmuştur. İlk mekanizma, polimer matrisindeki CNT’lerin rastgele dağılımına dayanan klasik perkolasyon teorisine dayanmaktadır. Bu teoride, boş hacimler CNT’lerle doldurulduktan ve elektron atlaması için nanotüpler arasındaki olası mesafe belirlendikten sonra iletken bir yol oluşturulmaya başlanır. Fakat, bu teorinin yetersiz olduğu bulunmuştur; çünkü yalnızca CNT’lerin istatistiksel dağılımı dikkate alınmıştır. İkinci perkolasyon mekanizması daha dinamikdir; çünkü yalnızca dağılımı değil aynı zamanda CNT’ler arasındaki zayıf çekici kuvvetleri ve CNT’lerin yeniden aglomerasyon sürecindeki rolünü de açıklar. Nanotüpler arasındaki bu zayıf çekici kuvvetler, homojen olmayan bir CNT ağına neden olan kümelenmeye veya ikincil yığılmaya neden olur [35].



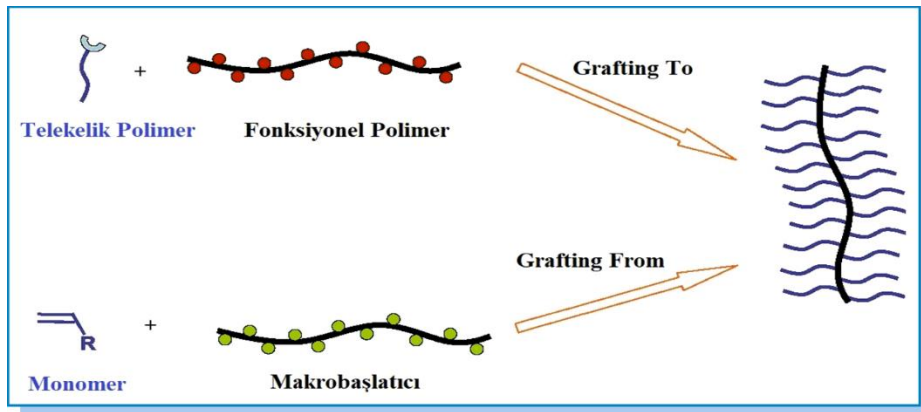
Şekil 1.7. CNT’lerin perkolasyon mekanizması a)klasik perkolasyon teorisi, b) dinamik perkolasyon teorisi

1.5.1. Karbon nanotüplerin polimerler ile modifikasyonu

CNT’lerin polimerler ile modifikasyonu, CNT ve polimer arasında kovalent olmayan veya kovalent bağlanmayı içeren iki farklı kategoride gerçekleşebilmektedir.

Kovalent olmayan CNT modifikasyonu, polimerlerin karbon nanotüp yüzeyine fiziksel adsorpsiyonu veya sarılmasından ileri gelmektedir. Kovalent olmayan modifikasyonun üstünlüğü, CNT yan duvarlarının konjuge sistemini tahrip etmemesi ve bu nedenle malzemenin son yapısal özelliklerini etkilememesidir. Bu sayede nano malzeme polimer içerisinde kendine has özellikleri matrise daha iyi aktarabilmektedir. İkinci seçenek ise, nanotüpler ve polimerler arasında güçlü kimyasal bağların kurulduğu, polimer zincirlerinin karbon nanotüplere kovalent olarak bağlandığı (aşılama) işlemidir.

Polimer zincirlerin yapısına bağlı olarak karbon nanotüplerin aşılınması için iki ana yöntem vardır. "Grafting to" yaklaşımı, reaktif gruplar veya radikal öncüsü ile sonlandırılan belirli bir molekül ağırlığına sahip bir polimerin sentezini içerir. Daha sonraki bir tepkimede polimer zinciri, ilave reaksiyonlarla nanotüplerin yüzeyine bağlanır. Bu yöntemin bir eksikliği, aşılınmış polimer içeriğinin makro moleküllerin nispeten düşük reaktivitesi ve yüksek sterik engelinden dolayı sınırlı olmasıdır. Buna karşılık, "grafting from" yaklaşımı, CNT yüzeyi veya yan duvarları üzerinde hareketsizleştirilen kimyasal türlerin başlattığı monomerlerin yerinde polimerizasyon işlemi ile CNT yüzeylerinde büyüyen polimerleri esas alır. Bu polimerizasyon türü, yüzey başlatmalı polimerizasyon denilen tepkimelerin bir örneğidir. Bu yöntemin üstünlüğü, monomerlerin yüksek reaktivitesinin verimli, kontrol edilebilir, tasarlanabilir ve uyarlanmış aşılama için uygun kılmasıdır (Şekil 1.8.) [32].



Şekil 1.8. Aşılama (grafting to-grafting from) mekanizmaları [36]

Tablo 1.4'te aşılama yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen modifikasyon yöntemleri verilmiştir. Kullanılan malzemenin özellikleri veya süreçlerin eksiklik ve üstünlükleri göz önünde bulundurularak uygun olan yöntem seçilir.

Tablo 1.4. Nanotüplerin polimer ile modifikasyon yöntemleri

“Grafting to” Yöntemleri	“Grafting from” Yöntemleri
Oksitlenmiş CNT’ler ve polimerler arasında ester bağı	Atom transferi radikal polimerizasyonu (ATRP)
Oksitlenmiş CNT’ler ve polimerler arasındaki amid bağı	Tersinir ilave parçalanma zinciri transferi (RAFT)
Radikal bir mekanizma ile aşılama	Halka açılması polimerizasyonu (ROP)
Nükleofilik ekleme/birleşme reaksiyonları	Serbest radikalik polimerizasyon
Siklokatalizasyon	Katyonik/anyonik polimerizasyon
Yoğunlaşma	Yoğunlaşma polimerizasyonu
Sonokimyasal reaksiyon	İndirgeme/oksidasyon polimerizasyonu

1.6. Polimer-Nanotüp Nanokompozitlerinin Üretim Yöntemleri

Kompozitler hazırlanırken, malzemeye yüksek mekanik ve elektriksel özellikler kazandıracak dolgu maddelerinin eklenmesi tercih edilmektedir. Bu özellikleri sağlayacak en ideal nano katkı ise nanotüplerdir. Nanokompozitlerin hazırlanmasında farklı yöntemler bulunmaktadır. Bunlar: eriyik karıştırma, yerinde polimerizasyon ve çözeltiden dökme işlemleridir. Nanotüplerin nano ölçekli dağılımını sağlamada her bir yöntemin kendine göre üstünlüğü ve eksikliği bulunmaktadır. Ama küçük miktarlar da nanotüp ilavesi bile kompozitin gerilme kuvvetinde ciddi artışlar sağlamaktadır. Literatürdeki sonuçlar incelendiğinde grafit iplikler ile nanotüpler arasında modül değerlerinde bir benzerlik görülürken, dayanımlarına bakıldığında karbon nanotüplerin daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Nanotüplerin yüzey alanı elyaftan çok daha fazla olduğu için kompozit ile nano katkı arasındaki ara yüzey alanı daha fazla olmaktadır. Bu da özelliklerin iyileşmesine büyük katkı sağlamaktadır [8, 36, 37].

Polimer matrisi ile nanotüpler arasında en uygun bir ara yüzey elde etmek için; matris içinde nanotüplerin dispersiyonunun homojen bir şekilde olması gerekmektedir. Bu da nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi işlemiyle gerçekleştirilir. Bu yöntem ile matris içerisindeki topaklanmalar engellenir ve kusurlu bölgelerin alanı azaltılır ki bu da kompozitte iyileştirme ile sonuçlanır. Nano malzemenin matris içerisinde homojen dağılımını sağlamanın ilk kuralıda uygun bir sentez yöntemiyle nanokompozitlerin

üretilesidir. Nanokompozitlerin üretilesinde farklı sentez yolları geliştirilmiştir. Üretilen kompozitlerin morfolojisinin ve ortaya çıkan kompozit özelliklerinin polimerin doğası, nanotüp modifikasyonu, sentez işlemi, inorganik dolgu maddesinin miktarı gibi birçok parametreden etkilendiği literatürde belirtilmiştir. [39].

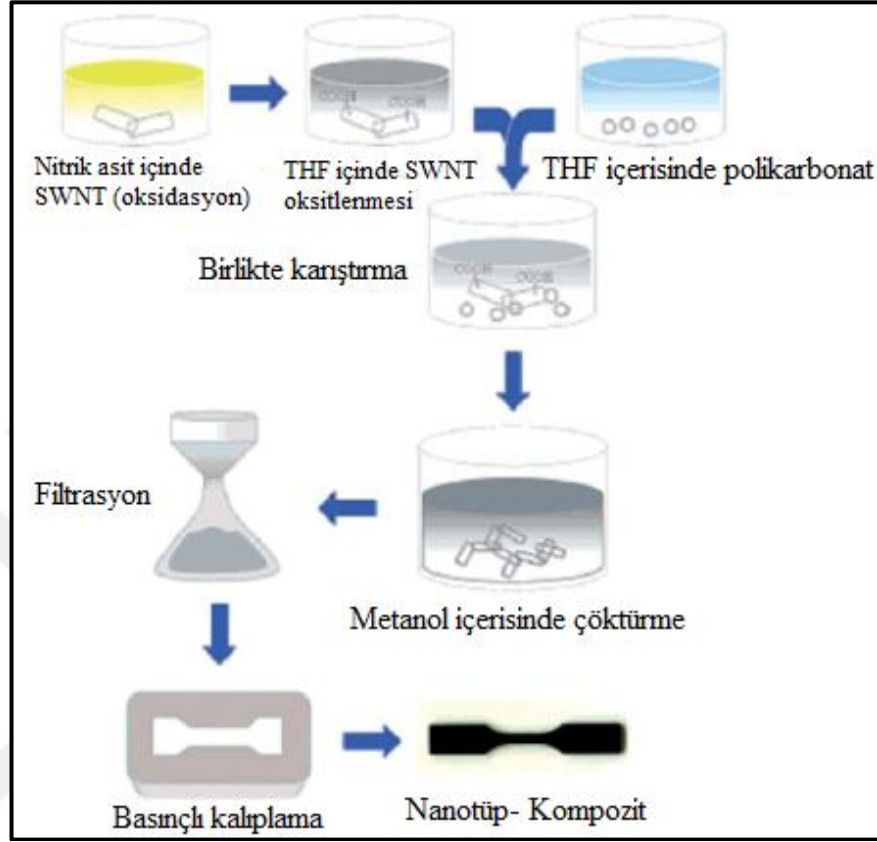
1.6.1. Direkt karıştırma

Direkt karıştırma yöntemi termoplastik malzemeler yerine sadece termoset reçinelerde kullanılan bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu yöntem, düşük viskoziteye sahip termoset bir reçine içerisine nanotüplerin mekanik karıştırma ya da sonikasyon yoluyla karıştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Genellikle epoksilere uygulanmaktadır. Ardından karışım kürlenerek nanokompozitler oluşturulur. Bir diğer direkt karıştırma yöntemi ise çözücünün kullanıldığı tekniktir. Bu teknik düşük viskoziteli epoksinin çözücü yardımıyla daha da akışkan hale getirilerek karıştırılmasını içermektedir. Sonikasyon altında karbon nanotüpler etanol içerisinde dağıtılır. Ardından epoksi ile karıştırılır. Daha sonra etanol buharlaştırılır ve nanotüpleri matris içerisinde tutmak için sertleştirici eklenip süreç sonlandırılır [39].

1.6.2. Çözeltiden karıştırma

Çözeltiden dökme yöntemi hem termoplastiklerde hem termosetlerde kullanılacak yöntemlerden biridir. Bu yöntemin diğerlerine göre üstünlüğü, sistemin viskozitesinin kolaylıkla kontrol altında tutulabilmesidir. Bu sayede de nanotüplerin matris içerisindeki dağılım bölgeleri genişletilmektedir. Fakat çözücü ihtiyacının çok fazla olması hem endüstriyel üretimler için hem de çevre sağlığı için dezavantaj oluşturmaktadır. Suhr ve arkadaşları, bir çalışmalarında polikarbonat matrisli nanokompozitlerin sentezi için Şekil 1.9'da gösterildiği gibi çözeltiden karıştırma yöntemini kullanmışlardır [40]. Nanotüplerin yüzeyleri, ilk önce nitrik asitte oksitlenmiştir. Bunun nedeni, nanotüplerin yan duvarlarındaki asidik grupların polikarbonat zincirlerindeki karbonat grupları ile etkileşime girmesidir. Nanokompozitlerin elde edilmesi için, oksitlenmiş nanotüpler tetrahidrofuran (THF) içerisinde dağıtılmış ve THF ile çözülmüş polikarbonat çözeltisine eklenmiştir. Süspansiyon daha sonra metanolde çöktürülmüş ve çöken nanokompozit malzeme süzülerek geri kazanılmıştır. Nanokompozitlerin kırılma yüzeyinin taramalı elektron

mikroskobu incelemesi ile, polikarbonat matrisi içerisinde nanotüplerin düzgün bir dağılımı gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 1.9. CNT- PC nanokompozitlerin sentezinin şeması

1.6.3. Yerinde polimerizasyon

Yerinde polimerizasyon yönteminde nanotüplerin dağılımı, monomerin çözünebildiği bir çözelti içerisinde gerçekleştirilir. Çözeltinin düşük viskozitesi nanotüplerin dağılmasını kolaylaştırmaktadır. Kullanılan yöntemler göz önüne alındığında, genel olarak üretilen polimerler karbon nanotüplerin yüzeyinde oluşturulan asidik uç gruplara aşılır. Bu işlem bazen kimyasal aşılama yöntemiyle bazen de yüzeye sabitlenmiş başlatıcılar kullanılarak nanotüplerin yüzeyinden doğrudan gerçekleştirilir [39].

Yerinde polimerizasyon yönteminde, bileşik oluşturma işlemi nanotüplerin homojen dağılımının uygun bir çözücü içinde gerçekleştirilmesi ve ardından monomer polimerizasyonu ile birleştirilmesini içerir. Böylece, polimer matrisi ayrılmış karbon nanotüplerin varlığında oluşturulur ve bileşik sentezi tek bir adımda gerçekleştirilir.

Bu yöntem, çeşitli fiziksel dispersiyon yöntemleri (öncelikle ultrasonikasyon) veya bunların birleşimlerini kullanarak homojen nanotüp dağılımı ve yüksek molekül ağırlığa sahip matrisler ile nanokompozitlerin elde edilmesini sağlar. Aynı zamanda, dolgu parçacıkları ve polimer matrisi arasındaki uyumluluğu kolaylaştırmaya yardımcı olan CNT'lerin işlenmesine de olanak verir. Teorik olarak, istenen herhangi bir dolgu içeriğinde herhangi bir moleküler ağırlığa sahip bir nanokompozit üretmek mümkündür. Yerinde polimerizasyon yöntemi, CNT'lerin yüksek sıcaklıklarda bile ortak çözücüler içinde zor işlenebilen ve çözünmeyen yüksek moleküler ağırlıklı poliolefinlerle birleştirilmesini sağlar. Büyüyen polimer zincirleri ve dolgu parçacıkları arasındaki sentez sırasındaki yakın temas, nanotüpler ve polimer matrisi arasında uyumu destekleyebilir [10].

1.6.4. Eriyikten karıştırma

Eriyikten karıştırma yöntemi polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında dikkat çekici yöntemlerden biridir. Bu yöntemin üstünlüğü endüstriyel olarak büyük ölçekli üretimlere de uygulanabilir olmasıdır. Bu yöntemde, yüksek sıcaklıklarda polimer ile nano parçacık arasında doğrudan bir karışım sağlanır. Herhangi bir çözücüye ihtiyaç yoktur ve çevre açısından da bir sorun teşkil etmemektedir. Bu işlem sırasında CNT'lerin polimer içinde dağılımını sağlamak için 4 adımdan söz edilebilir. Bunlar sırasıyla polimer ile ilk topaklanmaların ıslatılması, topaklanmaları azaltmak için polimer zincirlerinin nanotüplerin aralarına girmesi, kopma ve aşınma ile topaklanmanın dağılması ve ayrılmış nanotüplerin matris içerisine dağılımıdır.

Bu yöntem kullanıldığında nano parçacıkların polimer içerisinde dağılımını etkileyecek birçok parametre bulunmaktadır. Polimer ve nano parçacığın kullanılan cihaz içerisinde alıkonma süresi, karıştırma için kullanılacak vidaların dönme hızı ve karışım sıcaklığı bunlara örnek olarak verilebilir [39].

Termoplastik polimerlerin eriyik halde, çeşitli inorganik dolgu maddeleri ile karıştırıcı kullanılarak kesme kuvvetleri uygulanıp, mekanik olarak karıştırılması, polimer kompozitlerinin elde edilmesinde birincil endüstriyel yöntemdir. Bu yöntem poliolefin/CNT kompozit oluşumu için yaygın olarak kullanılır. Ana fikir, nanotüp topaklanmalarını kırmak için akışkan kesme kuvvetleri kullanmaktır. Eriyikten harmanlama, sadeliği ve geleneksel endüstriyel ekipmanlar ile gerçekleştirilmesi,

kolay uygulanabilirliği nedeniyle büyük ölçekli nanokompozit üretimine yönelik en çekici ve uygulanabilir bir yaklaşım olarak görülmektedir. Bu yaklaşım, ekstrüzyon, enjeksiyonlu kalıplama ve basınçlı kalıplama gibi mevcut polimer işleme teknikleriyle gerçekleştirilir. Bununla birlikte, poliolefinler ve CNT'ler arasındaki düşük uyumluluk ve karışıma uygulanan sınırlı kayma gerilmeleri nedeniyle, bu yöntem poliolefin matrislerde iyi bir nanotüp dağılımı sağlayamamaktadır [10].

Alig ve arkadaşları çalışmalarında eriyikten karıştırma yöntemindeki parametrelerin nanotüplerin matris içinde dağılımdaki etkilerini incelemişlerdir. Vida dönme hızının karışımın daha iyi karışmasını sağlayacağını, karıştırma süresinin fazla olmasının dağılımı iyileştirebileceğini fakat uzun sürelerinde polimerin bozunmasına neden olacağı için en uygun sürenin belirlenmesi gerektiğini vurgulamışlardır [41].

1.7. Karakterizasyon Yöntemleri

Polimerlerin karakterizasyonu için kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Isıl, mekanik, iletkenlik ve morfolojik özellikler gibi birçok özelliğin tayini için farklı karakterizasyon yöntemleri tercih edilir. Tezin bu bölümünde; çalışmada kullanılan karakterizasyon yöntemleri açıklanmıştır. Isıl özelliklerin tayini için diferansiyel taramalı kalorimetri ve termogravimetrik analiz; mekanik özelliklerin tayini için çekme testi, iletkenlik için ısı ve elektriksel iletkenlik testleri, morfolojik analiz için ise SEM ve TEM testleri gerçekleştirilmiş ve bu testler ile ilgili genel bilgiler aşağıda sunulmuştur.

1.7.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Malzemenin kimyasal ve moleküler yapısının bir haritasını çıkartmak için elektromanyetik radyasyonun polimer tarafından emilimini esas alan bazı ana teknikler bulunmaktadır. Tablo 1.5'te polimerler için spektroskopik yöntemler gösterilmiştir. Bunlar; kızılötesi, raman ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi olarak sıralanabilir. Emilim, enerjinin elektromanyetik radyasyonundan bir maddeye transferini içeren nicel bir yaklaşımdır [42]. Kızılötesi spektroskopisi (IR) malzemelerin karakterizasyonunda sıkça kullanılan yöntemlerden biridir. Maddeyi oluşturulan atomların arasındaki bağların titreşim hareketlerinden meydana gelen frekanslara karşılık gelen absorpsiyon pikleri malzemenin parmak izi

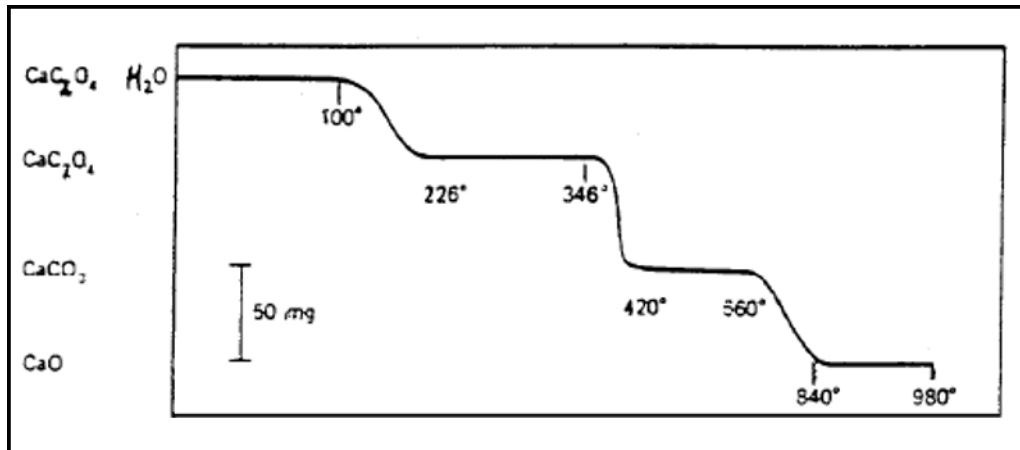
bölgesini verir. Elektromanyetik ışına malzemeler tarafından soğurulur ve bu soğrulmanın büyüklüğü molekül içerisindeki atomların düzenlenmesine, şekline ve büyüklüğüne bağlı olmaktadır. Bu yöntem ile, malzemelerin kalitatif ve kantitatif analizleri gerçekleştirilir ve yapılarının aydınlatılmasına yardımcı olunur. Hassas, ucuz ve güvenilir bir yöntemdir [43].

Tablo 1.5. Polimerler için spektroskopik yöntemler [43]

Titreşimsel	Döngü Rezonansı	Elektronik	Saçılma
Kızılötesi (IR)	NMR	Ultraviolet (UV)-görünür	X-Ray
Raman		Elektron Döngü Rezonansı (ESR)	Elektron
		Florasana	Nötron

1.7.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

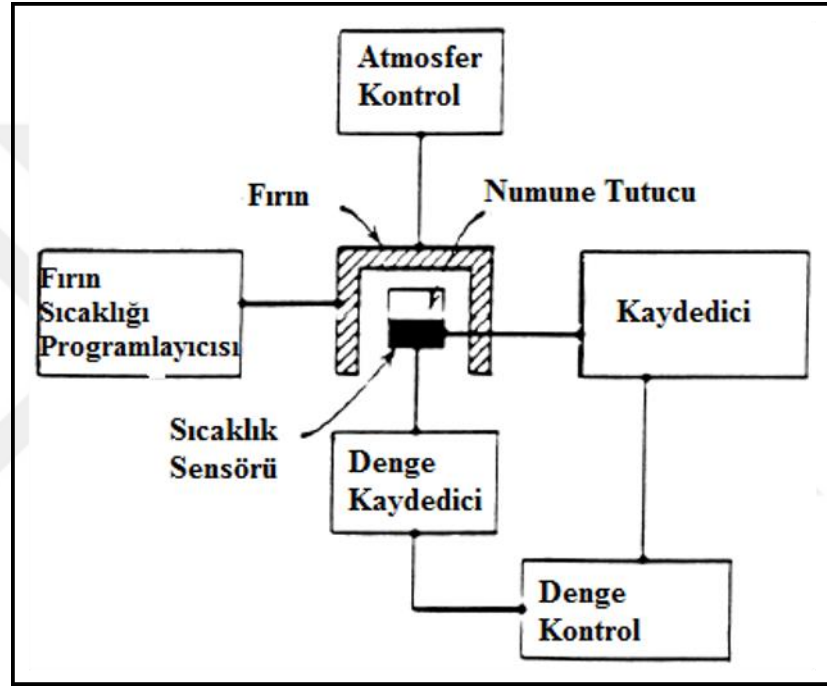
Termal gravimetrik analiz (TGA), belirli ısıtma hızı ile, hava veya azot gazı ortamında yaklaşık olarak 5-10 mg ağırlığındaki numunenin hassas bir terazi üzerinde tartımının alınarak, kütledeki değişimin incelenmesidir. TGA, polimer numunesinin içerisine katılmış olan dolgu malzemesinin kantitatif olarak analizini sağlar. TGA analizinde malzeme içindeki farklı kimyasalların ayrışmasından kaynaklı birkaç aşamalı bozulmalar gözlemlenebilir [44]. Şekil 1.10'da örnek olarak kalsiyum oksalatın termogravimetrik analizi gösterilmiştir. TGA verilerinden ikincil dereceden faz geçişlerinin yanı sıra kimyasal bozulmalar, çözülme, ayrışma gibi kimyasal olaylara da yorum getirilebilir.



Şekil 1.10. Kalsiyum oksalatın TGA eğrisi [44]

TGA'dan elde edilen sonuçlar farklı uygulama alanlarında kullanılabilir. Karakteristik ayrışma modellerinin analizi yoluyla malzeme karakterizasyonu, bozunma mekanizmaları ve reaksiyon kinetiği, numunedeki organik bileşenlerin belirlenmesi ve inorganik tayini bu alanlardan bazılarında örnek olarak gösterilebilir [42].

TGA cihazı genel donanımı bir fırın haznesi, hassas bir terazi ve kaydediciden oluşmaktadır (Şekil 1.11). Kalitatif ve karşılaştırmalı bir tekniktir [44].

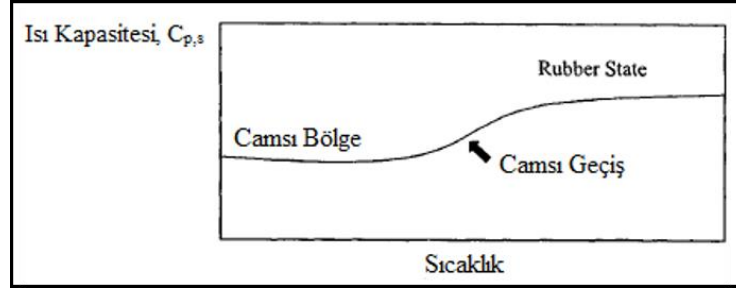


Şekil 1.11. TGA cihazı genel donanımı [44]

1.7.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazı, numunenin sıcaklık artışı için gerekli ısı miktarını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tanımlayan, ısıl analizlerde kullanılır [42]. Analizde dikkat edilmesi gereken nokta numune ile referans arasındaki sıcaklık farkının sıfır olması gerektiğidir. DSC'de kontrollü bir sıcaklık programlayıcısı yardımıyla ısıtma ve soğutma işlemleri uygulanabilir. Ağzı kapalı alüminyum malzemeden yapılmış numune kaplarında en fazla 10 mg ağırlığındaki numunenin analizi gerçekleştirilir. Camı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sıcaklığı (T_c) değerlerinin yanı sıra polimerlerin erime ve kristallenme entalpileri de DSC eğrisinden alınabilir. DSC cihazı; programlanabilir bir fırına, ısıl çift bulunduran

numune ve referans için iki hazneye, kaydedici ve gaz denetleyicisine sahiptir. T_g değeri Şekil 1.12’de gösterildiği gibi ikincil bir geçiştir ve bir polimerik malzemenin camsı bölgeden kauçukumsu duruma geçtiği kısımdan okunmaktadır.

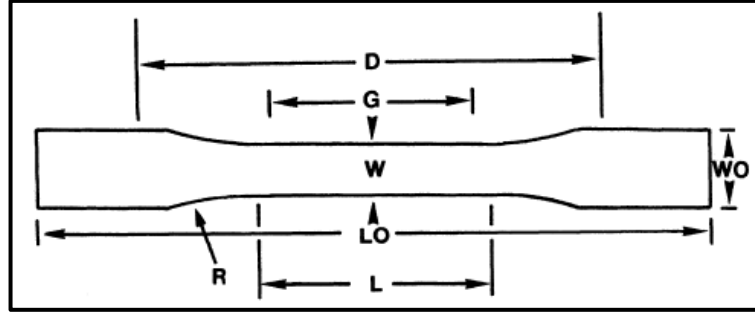


Şekil 1.12. DSC termogramında T_g 'nin şematik gösterimi [45]

1.7.4. Çekme testi

Çekme testi, mekanik testler arasında; malzemelerin özelliklerini belirlemek için kullanılan en yaygın karakterizasyon yöntemlerinden biridir. Çekme test cihazları, ayarlanabilen ve sabit hızlarda hareket ettirilebilen vidalı kirişlerden oluşur. Bir yük hücresi kirişe monte edilmiştir. Bir çift kulp kullanımı ve yük hücresi ile sabit bir taban plakası arasına bir numune sabitlenmiştir. Kiriş hareket ettikçe, numune üzerindeki kuvvet yük hücresi tarafından kaydedilir ve gerilme bir ekstansometre kullanılarak ölçülür. Test cihazları çok çeşitli ebatlarda ve çok sayıda üreticiden temin edilebilir. Vida ile çalışan makineler, 10^{-5} ila 1 s^{-1} gerilme aralığında çalışabilirler. Hidrolik olarak çalıştırılan makineler (10 s^{-1} 'e kadar) kullanılarak daha yüksek gerilme oranları elde edilebilir.

Örneklerin gerilme değerlerini belirlemek için çenelerin sabit hızda hareketi çoğu analizde numunenin çeneler içinde kaymasına sebep olmaktadır. Bu nedenle hataları en aza indirmek için gerilmeler değerlendirilirken ekstansometre veya enerji aktarımını yapan başka bir sistem kullanılması önerilmektedir. Çekme testinde kullanılan standart numune Şekil 1.13’de gösterilmiştir [46].



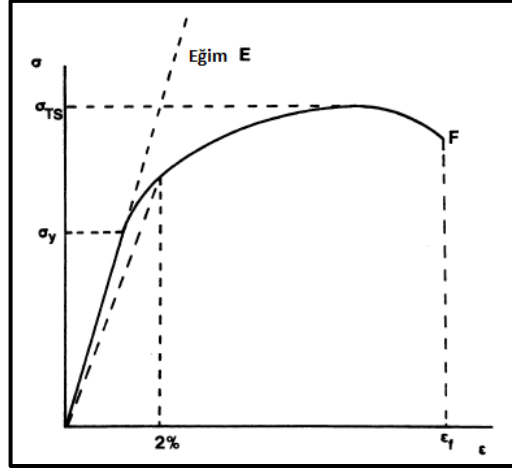
Şekil 1.13. Standart çekme numunesi örneği

Önerilen örnek boyutları, ASTM D638'e eşdeğer olan ISO 527-1'de belirtilmiştir. Tam boyutlar, tabakanın kalınlığına bağlıdır ve birkaç temsili örnek Tablo 1.6'da gösterilmektedir.

Tablo 1.6. Örnek kalınlığına göre çekme testi numune boyutları [46]

	Örnek kalınlığı			Tolerans
	7-14 mm	4-7 mm	< 4 mm	
W	19	13	3.18	± 0.5
L	57	57	9.53	± 0.5
WO(min)	29	19	9.53	+ 6.4(< 4 mm için 3.18)
LO(min)	246	165	63.5	
G	50	50	7.62	± 0.25
D	115	115	25.4	± 0.5
R	76	76	12.7	± 1

Şekil 1.14. Şematik olarak mühendislik gerilme-gerinme eğrisi gösterilmiştir. Bir numunenin gerilme mukavemeti, boyun verdiği yerin başlangıcındaki mühendislik gerilmesi ya da hiçbir boyun vermediğinde kopma dayanımı olarak tanımlanır. Young modülü, stres gerilme eğrisinin başlangıcının (doğrusal kısım) eğimidir. Genel olarak polimerlerde, eğrinin doğrusal bir kısmı yoktur ve bir teğet modülü veya içinden bir çizginin eğrinin belirtilen (genellikle %2) gerginliğe çekildiği bir sekant modülü vardır. Şekil 1.14'de F noktasının y eksenini kestiği nokta kopma dayanımı, x eksenini kestiği noktada kopmada uzama değerini verir. % kopma uzaması, yüzde olarak ifade edilen kopma uzamasıdır [46]



Şekil 1.14. Şematik olarak mühendislik gerilme-gerinme eğrisi

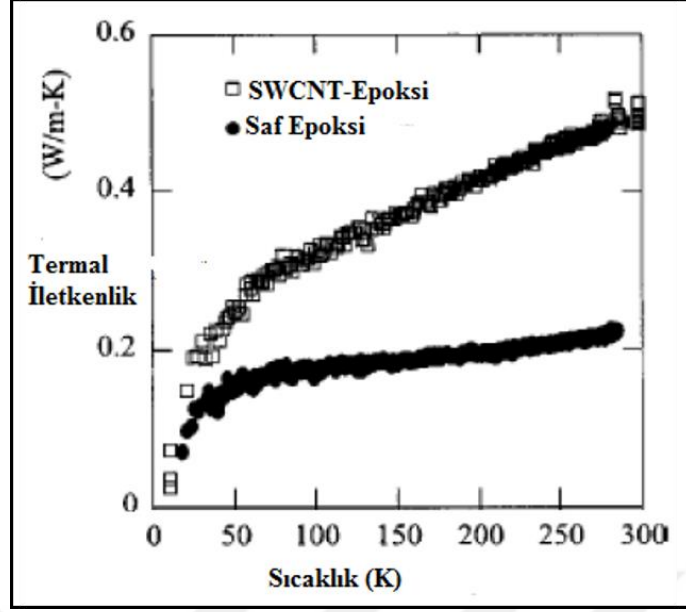
1.7.5. İletkenlik ölçümleri

1.7.5.1. Isıl iletkenlik

Isı enerjisi, kafes dalgaları (fononlar), elektrik taşıyıcılar (elektronlar) veya elektromanyetik dalgalar yoluyla katı üzerinden iletilir. Metallerde elektrik taşıyıcılar ısının çoğunluğunu taşıırken, izolatörlerde kafes dalgaları baskın ısı taşıyıcısıdır. Isıl iletkenlik ölçümleri katılarda kafes kusurlarını belirlemek için en iyi yöntemlerden biri olarak bilinmektedir. Isıl iletkenliği tanımlamak için aşağıdaki gösterilen denklem (1.3) kullanılmaktadır.

$$\kappa = - \frac{\vec{Q}}{\nabla T} \quad (1.3)$$

Denklem (1.3)'te Q ısı akış hızını, T mutlak sıcaklığı ifade etmektedir [47]. Karbon nanotüplerin kompozitlerin içine eklenmesinin ısıl iletkenliği arttırdığı bilinmektedir. Aşağıdaki Şekil 1.15'te SWCNT ekli epoksinin saf epoksiye göre oda sıcaklığında ısıl iletkenliği %125 oranında arttırdığı açıkça görülmektedir [48].

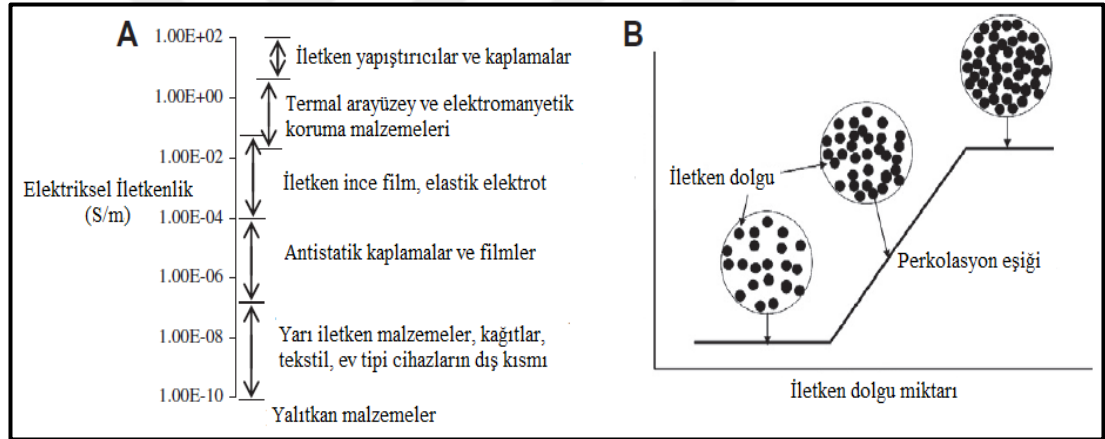


Şekil 1.15. Saf epoksi ile SWCNT-epoksinin farklı sıcaklıktaki ısı iletkenlik değerleri

Isıl olarak iletkenlik gösteren polimerik kompozitler, güç elektroniği, elektrik motorları, jeneratörler, ısı eőanjörleri vb. gibi çeşitli uygulamalarda metal parçaların değiştirilmesi için yeni üstünlükler sunarlar. Bu üstün özellikler arasında hafiflik, işleme kolaylığı ve yüksek korozyon direnci gibi özellikler sayılabilmektedir. Polimerlerin ısı iletkenliğini geliştirmek adına, son zamanlarda yüksek ısı iletkenliğe sahip nano katkıların matrise eklenmesine odaklanılmıştır. Bununla birlikte, polimer/CNT nanokompozitlerin ısı iletkenlikleri, CNT'lerin içsel ısı iletkenliğinden beklentiler ile karşılaştırıldığında nispeten düşüktür. Buradaki zorluk öncelikle CNT ve çevresindeki polimer matrisi arasında büyük yüzeysel ısı dirençten kaynaklanmaktadır. Bu durum, polimer ve CNT içindeki ısı iletiminde fononların transferini engellemektedir. Nanotüplerin ısı iletkenliğinin atomik yapıya, tüp boyutuna, morfolojisine ve saflaştırmaya olan bağımlılığı gözden geçirilmelidir. Polimer kristalliliği ısı iletkenliği etkilemektedir. Örneğin, poli(metil metakrilat) (PMMA) veya polistiren (PS) gibi amorf polimerler için ısı iletkenlik katsayısı 0,2 W/m.K olarak verilirken, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) gibi yüksek kristalli polimerler için 0,5 W/m.K olarak verilmektedir. Yarı kristalin polimerlerin ısı iletkenliğinin kristalinite ile arttığı bildirilmiştir. Örnek olarak, politetrafloroetilenenin (PTFE) ısı iletkenliğinin 232 °C'de kristallik ile doğrusal olarak arttığı bilinmektedir [49].

1.7.5.2. Elektriksel iletkenlik

Elektronların iletimi, ısının katı halde aktarıldığı iki ana yoldan biri olduğundan, elektrik iletkenliği hakkında bilgi sahibi olmak önemlidir. Nanotüplerdeki elektron taşınması, yüksek görünüş oranları (yani <1 nm ile 4 nm arasında değişen çaplar ve birkaç mikrona kadar uzunluklar) nedeniyle tek boyutlu olarak tartışılabilir. Nanotüplerin bu özelliği, moleküler teller olarak kullanım için mükemmel adaylar olmasını sağlar. Nanotüplerin elektron taşınmadaki diğer bir önemli yönü ise çaplarına ve kiralliklerine (kafesteki "bükülme" miktarının bir ölçüsü) bağlı olarak metalik veya yarı iletken olmalarıdır. Nanotüpün kafesindeki tüm karbon atomları tamamen yüzeyde yer almakta ve tüpü olduğu gibi oyuk bırakmaktadır [47]. Şekil 1.16'da iletken polimerlerin elektriksel iletkenlik değerlerine bağlı olarak kullanım alanları gösterilmektedir.



Şekil 1.16. İletken kompozitlerin kullanım alanları (A) ve perkolasyon teorisinin ve kompozitlerin iletken ağına şematik gösterimi (B) [33]

1.7.6. Morfolojik karakterizasyon

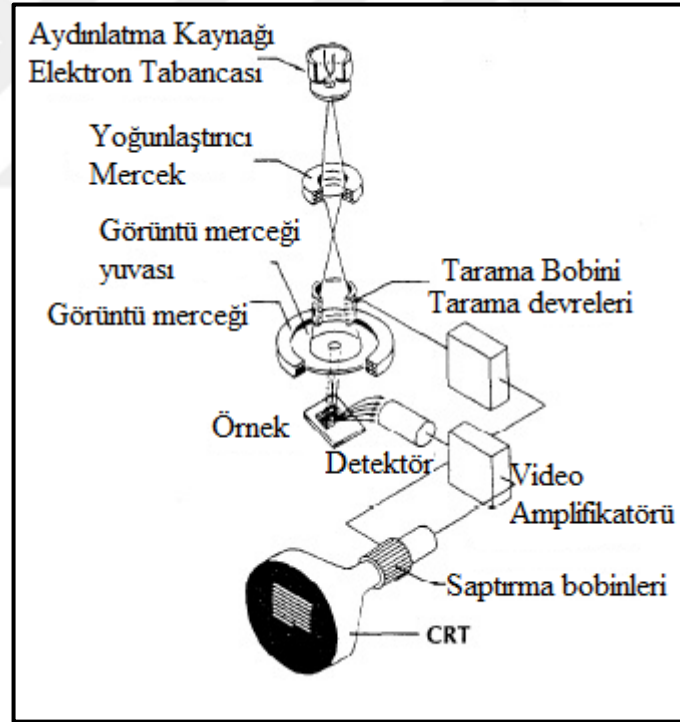
1.7.6.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), odaklanmış bir elektron demetinin numuneyi taraması prensibi ile görüntü alması esasına dayanır. Numunenin yüzey görüntüsü ve bileşimi hakkında bilgi verir. SEM cihazında görüntüler farklı farklı koşullarda alınabilmekte ve iyi çözünürlükler elde edilmektedir [42]. Taramalı elektron mikroskopları, çok karmaşık araçlar gibi görünse de kullanımı oldukça basit

cihazlardır. Sağladıkları bilgiler büyütülmüş görüntüler olduklarından yorumlanması da oldukça kolaydır [45].

SEM cihazında ölçüm için gerekli ilk parametre tek-enerjili bir elektron ışınıdır. SEM’de bulunan ve en yaygın olarak kullanılan elektron tabancaları basit ısıtmalı tungsten “V” filamentidir. SEM’in genel çalışma prensibine bakılacak olursa; elektron ışını, filamenti büyük bir negatif potansiyelde (genellikle 1 kV ila 50 kV arasında) bulundurur ve anodu (ve numuneyi) toprak potansiyelinde tutarak hızlandırılır. Işın anottaki bir delikten geçer ve daha sonra bir mercek veya mercek sistemi kullanılarak numuneye odaklanır.

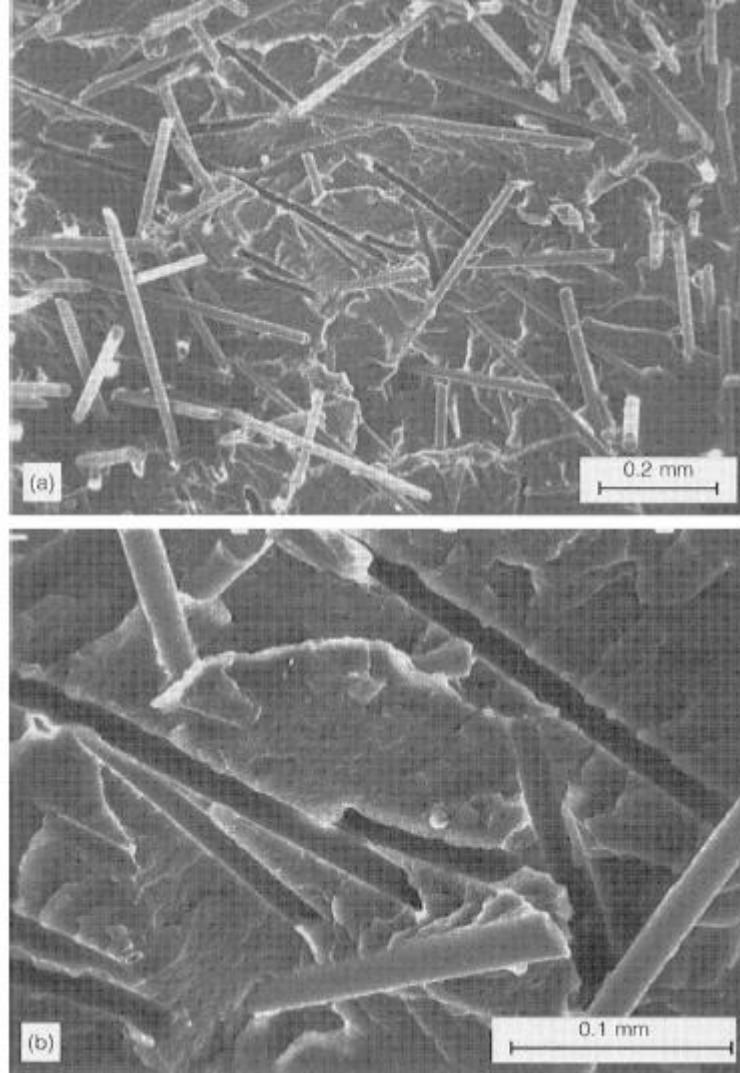
Elektron ışını örnek yüzeyine çarptığında, bazı etkileşimler meydana gelir. Bombardıman altında numunenin bölgesini karakterize eden birkaç sinyalin ölçümü için numune bölmesinde çeşitli detektörler bulunur (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. SEM'in şematik gösterimi [44]

Elektron ışını, akım taşıyan ‘tarama bobinleri’ tarafından sağlanan değişken bir manyetik alan kullanılarak numunenin yüzeyinde hareket ettirilebilir. Işın farklı bir bölgeye hareket ettiğinde, detektörlerin herhangi biri tarafından ölçülen karakteristik sinyal değişebilir ve bu görüntü kontrastını oluşturmak için kullanılır. Böylece örneğin

SEM görüntüsü alınmış olur [45]. Şekil 1.18’de Cam elyaf takviye edilmiş polipropilenin kırılma yüzeyinden SEM ile alınan görüntüler gösterilmektedir.



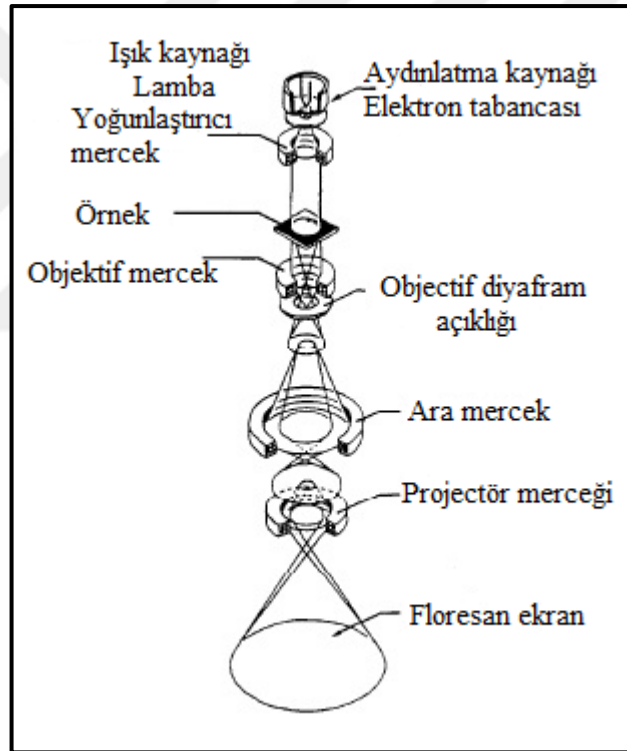
Şekil 1.18. Cam elyaf takviye edilmiş polipropilenin kırılma yüzeyinden kesitler (a) genel görünüm: (b) bazı polimer lifleri gösteren daha yüksek büyütme görünüşü [45]

1.7.6.2. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu; 1 μm 'den daha küçük boyutlardaki numunelerden görüntü alabilen, derinlemesine inceleme olanağı sunan, morfolojik karakterizasyon tekniklerinden biridir. Karbon karası, nanotüp gibi nano boyuttaki malzemelerin dolgu maddesi olarak kullanıldığı polimer kompozitlerde, bunların varlığını, dağılımını görmek amacıyla polimer endüstrisinde sıkça kullanılmaktadırlar. Ölçümlerin

alınabilmesi için ince kesitler gereklidir [42]. Bu nedenle TEM örneği özel hazırlık gerektirir. İki grup örneği düşünülebilir. İlk olarak, TEM’de temel yapısal çalışmaları yürütmek amacıyla laboratuvarında doğrudan ince film formunda hazırlanmış örnekler; ikincisi, bir polimer hakkında bilgi isteniyorsa, TEM içine girmeden önce ince bir bölüm kesilmelidir [45]. Bu da özel elmas bıçaklarla mikrotomlarda oluşturularak sıvı azot sıcaklığında (-150 °C) gerçekleştirilir. İşlem numunenin cinsine göre numune başına bir saat veya bir gün sürebilmektedir [44].

Bu teknikte elektron ışığı çok ince bir numuneden geçirilerek, numune ile ışının etkileşime girmesi esas alınır. Elektronların etkileşiminden de bir görüntü elde edilir (Şekil 1.19) [42].

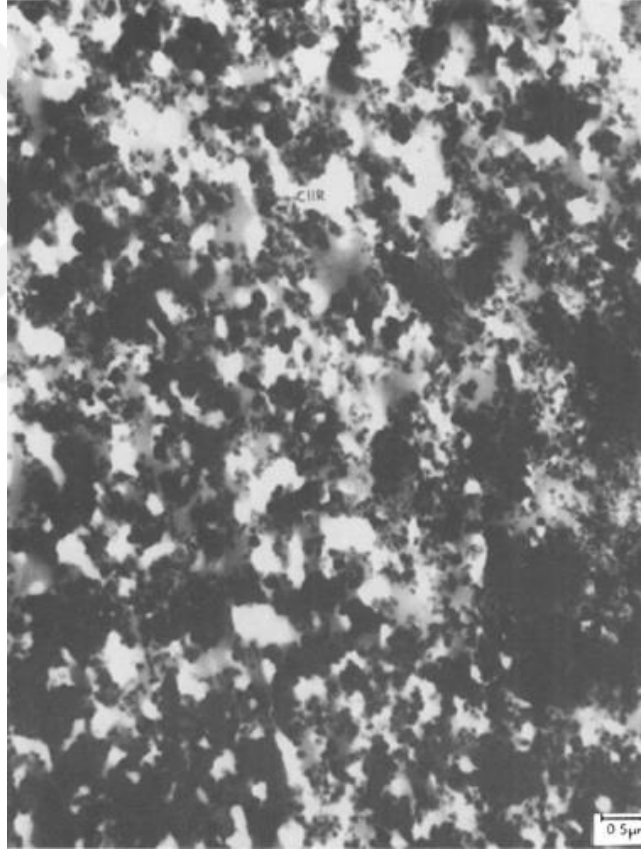


Şekil 1.19. TEM Şematik gösterim [44]

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) atomik boyut seviyesinde detaylı yapısal bilgi sunmaktadır. En gelişmiş araçlar, ayrıntıları 0,1 nm seviyesinde çözebilir, ancak bu tür yüksek çözünürlüklü inceleme polimerlerle nadiren mümkündür. Bununla birlikte, değişen zorluk derecelerinde 1-100 nm aralığında bilgi elde etmek mümkün olabilmektedir. Bu, ışık mikroskopisi aralığının ötesindedir ve TEM, başka herhangi bir yolla nadiren elde edilebilecek bilgiler sağlayabilir. Ayrıca TEM seçilen bir

bölgeden bir elektron kırınım modeli sağlayabilir, kristal yapısını, oryantasyonunu incelemeyi kolaylaştırır ve belirli morfolojik özelliklerin tanımlanmasını sağlamak için hızla ayarlanabilir [45].

Polimerik numunelerdeki morfolojik veriler, yapıdaki değişiklikler hakkında değerli bilgiler sağlamıştır. Bu bilgiler arasında kristallerin boyut ve formundaki değişiklikler, dögüsel gerilme deneylerinin bir sonucu olarak boşlukların oluşumu ve faz yapısındaki değişiklikler sayılabilir [45]. Şekil 1.20'de Doğal kauçuk, klorobütül ve EPDM karışımı içindeki karbon karasının TEM görüntüsü örnek olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.20. Doğal kauçuk, klorobütül ve EPDM karışımı içindeki karbon karasının görünümü [44]

1.8. Literatür Araştırması

Tez çalışmasında PC/PLA karışımı ana matris olarak kullanılmıştır. Bu bölümde literatür araştırması sırasında karşılaşılmış olan PC, PLA ve PC/PLA matrislerine CNT takviyesi yapılmış çalışmalar özetlenmiştir.

Cruz ve Son, yaptıkları bir çalışmada karbon nanotüp katkılı nanokompozitlerin elektriksel iletkenlikleri üzerine çok duvarlı karbon nanotüplerin en-boy oranının etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada, 2000, 8000 ve 1600 nm olmak üzere üç farklı uzunluğa sahip nanotüpler kullanmışlardır. Sonuçlar, en-boy oranı yüksek olan nanotüplerin elektriksel iletkenliğinin de yüksek olduğunu göstermiştir. Çalışma süresince DMA, DSC, reometre, iletkenlik testleri gerçekleştirilmiş ve enjeksiyon kalıplama ile kompresyon kalıplama olmak üzere iki farklı kalıplama yöntemi kullanılmıştır. Elektriksel direnç değerleri karşılaştırıldığında enjeksiyonla kalıplamada daha yüksek değerler elde edilmiştir. Reolojik özelliklerinde ise yüksek eriyik viskozitesi ve depo modülü yüksek en-boy oranına sahip nanotüplerde sağlanmıştır [35].

Park ve arkadaşları, poli(propilen karbonat)/poli(laktik asit)/çok duvarlı karbon nanotüp kompozitlerin (PPC/PLA/MWCNT) özelliklerini incelerken nanotüplerin dağılım durumlarını değerlendirmişlerdir.. TEM sonuçları; nanotüplerin PLA fazındansa PPC fazında daha çok konumlandığını göstermiştir. Elektriksel iletkenlik değerlerinde; polimerlerin karbon nanotüp ile tek tek kompozitlerinin, karışım halindekinden daha düşük olduğu raporlanmıştır. PPC/PLA/MWCNT kompozitlerinin morfolojisi, elektriksel iletkenliği ve karmaşık viskozitesinin sonuçları; PPC fazında MWCNT'nin seçici lokalizasyonunun iletken yolu iyileştirebileceğini ve PPC/PLA/MWCNT kompozitlerinin elektrik iletkenliğini artırabileceğini göstermektedir. Çekme dayanımları karşılaştırıldığında ise PPC/PLA/MWCNT'nin ayrı ayrı polimer kompozitlerinin arasında bir değer sergilediği görülmüştür [50].

Ali ve arkadaşları, sıvı kauçuk (LNR) ile takviye edilmiş PLA'nın ısı iletkenliğinde MWCNT'nin etkisini incelemişlerdir. Çalışma kapsamında ısı iletkenlik, FTIR ve TEM testleri gerçekleştirilmiştir. FTIR testi ile MWCNT'lerin hiçbir tepkimeye girmeden matris içinde varlığını sürdürdüğü anlaşılmıştır. TEM analizi sonucunda %3,5 oranında nano parçacık ilave edilmiş kompozitin dağılımının daha iyi olduğu, en uygun değeri sağladığını ve daha fazla yüklemenin ise topaklanmaya neden olduğunu belirtmişlerdir. Isı iletkenliklerini incelediklerinde ise %3,5 oranında MWCNT takviyeli PLA/LNR karışımının iyi dağılımdan dolayı en iyi ısı iletkenlik değerini verdiğini raporlamışlardır [51].

Zhang ve arkadaşları, grafen ve karbon nanotüpü hibrit haline getirerek PC kompozitlerinin termal iletkenliklerini geliştirmeye çalışmışlardır. İlk olarak karbon karası, karbon nanotüp ve grafen olmak üzere 3 farklı karbon dolgu maddesinin ısı iletkenliklerini karşılaştırmışlardır. Yükleme oranlarının artışı ile kompozitlerdeki ısı iletkenlik değerlerinde de artış gözlemlenmiştir. En yüksek artış, $0,21 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ' den $1,06 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ 'e çıkararak %10 grafen dolgulu PC kompozitlerinin sağladığı görülmüştür. En düşük artış değeri ise karbon karasından alınmıştır. Bu nedenle karbon nanotüp ve grafen arasında hibrit oluşturma denemeleri gerçekleştirilmiştir. 9:1 oranında grafen:nanotüp karışımı yüklemesi sonucunda %10'luk yüklemeye kompozitlerin en yüksek ısı iletkenlik değeri olan $1,19 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ 'e ulaştığı bildirilmiştir [52].

Jang ve arkadaşları, laktik asit aşılınmış çok duvarlı karbon nanotüp sentezleyerek polikarbonat/poli(laktik asit) (PC/PLA) karışımına eklemiştirler. Daha sonra da saf karbon nanotüp ilavesi ile reolojik ve elektriksel özelliklerdeki değişimleri incelemiştirler. Çalışmada ilk olarak saf karbon nanotüpten kimyasal modifikasyon işlemleri ile laktik asit aşılı karbon nanotüpler elde edilmiştir. %70 PC, %30 PLA karışımına 1, 3 ve 5 phr nanotüp ilavesi yapılmıştır. PC/PLA/LA-g-MWCNT kompozit için, PC/PLA/MWCNT kompozitlerine kıyasla, elektrik iletkenliği, elektromanyetik girişim koruma etkinliği ve kompleks viskozite değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca matris içinde dağılımının da iyileştiği gözlenmiştir [7].

Liebscher ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada farklı özelliklere sahip karbon nanotüpleri PC matrisine ekleyerek termoelektrik özelliklerini incelemiştirler. Modifiye edilmemiş MWCNT, -OH fonksiyonel MWCNT ve -COOH fonksiyonel MWCNT'ler %2,5 oranında sabit tutularak kompozitler hazırlamışlardır. En yüksek Seebeck katsayısı (S), karboksil fonksiyonlu MWCNT ($11,3 \mu\text{V/K}$) içeren kompozit ile elde edilmiştir. Isı iletkenlik değerlerine bakıldığında; $0,33 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ile PC/MWCNT-OH kompozitinde en yüksek değere ulaşılmıştır. Elektrik iletkenliklerinde ise en yüksek değer -OH fonksiyonel MWCNT katkılı nanokompozitine aittir [53].

Villmow ve arkadaşları, çift vidalı ekstrüzyon koşullarının karbon nanotüplerin PLA içerisinde dağılımına etkilerini araştırmışlardır. Vida profili, sıcaklık profili ve dönme

hızları parametre olarak belirlenip %0,75 oranında yükleme yapılan PLA kompozitleri hazırlanmıştır. Sıcaklık profilinin en az etkiyi gösterdiği raporlanmıştır. 100 rpm ile 500 rpm arasından iki profilde karşılaştırma yapıldığında 500 rpm'de MWCNT dağılımının daha iyi olduğu görülmüştür [54].

Yoon ve arkadaşları, çok duvarlı karbon nanotüpü PLA ile aşılıyarak PLA-g-MWCNT nano parçacıklarını elde etmişlerdir. Bu elde ettikleri nano parçacıkları da PLA matrisi içine ilave ederek kompozitteki ısıl, mekanik ve elektriksel özellikleri incelemişlerdir. SEM mikrograflarından PLA/MWCNT ve PLA/MWCNT-COOH kompozitlerine göre PLA-g-MWCNT katkılı kompozitlerin daha iyi dağılıma sahip olduğu bildirilmiştir. Aynı zamanda çekme dayanımlarında ve modüllerinde de bir iyileştirme gerçekleşmiştir. Elde edilen DSC sonuçlarında saf PLA'nın T_g değeri 53,4 iken, en yüksek değere sahip kompozit olan PLA-g-MWCNT katkılı kompozitte T_g değerinin 56,7'ye ulaştığı görülmüştür. Nanokompozitlerin genel kristalizasyon oranlarının, bir çekirdeklendirici ajan olan MWCNT katkısı sayesinde PLA homopolimerinden daha hızlı olduğu raporlanmıştır [55].

Kuan ve arkadaşları bu çalışmada, karbon nanotüp katkılı PLA kompozitlerinin mekanik ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada, düşük ve yüksek kristaniliteye sahip iki farklı PLA kullanılmıştır. Matris içine saf MWCNT ve maleik anhidrit (MA) ile aşılanmış MWCNT ilavesi yapılmıştır. Çekme dayanımı değerleri incelendiğinde en yüksek değere MA-g-MWCNT kompozitleri ulaşırken en düşük değer ise yüksek kristaniliteye sahip saf MWCNT katkılı polimerde gözlemlenmiştir. Genel sonuçlarda ise düşük kristaniliteye sahip PLA kompozitlerinin yüksek kristaniliteye sahip olanlara göre daha iyi sonuçlar gösterdiği gözlenmiştir [56].

Lin ve arkadaşları, %70 PLA, %30 PC oranlarındaki matris içine ilk olarak cam elyaf (GF) daha sonra da alev geciktiricilik özellik kazandırmak için alüminyum hipofosfit (AP) ilavesi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre cam elyafın katkısı ile mekanik özelliklerde iyileştirmeler gözlenmiş ve alaşımların ısıl direnci artmıştır. Alev geciktiricilik özelliği AP ilavesiyle geliştirilmiştir. Termogravimetrik analiz ve konik kalorimetri test sonuçları AP'nin PLA/PC matrisinin ayrışma hızını yavaşlatacağını ve eriyik viskozitesini arttırabileceğini ortaya koymuşlardır. Çekme dayanımı, eğilme dayanımı, eğilme katsayısı, çentikli izod darbe dayanımı ve ısıl eğilme sıcaklığı

(HDT), 30 phr GF yüklemesinde sırasıyla 124,7 MPa, 173,2 MPa, 7,3 GPa, 8,1 kJ/ m² ve 143 °C olarak bulunmuştur [57].

Yuryev ve arkadaşları, PC ve PLA karışımını, zincir uzatıcı yardımıyla uyumlaştırarak, darbe düzenleyici malzeme olarak üretmişlerdir. Yüksek performanslı PC/PLA karışımından oluşan bir matris kullanarak, cam elyaf katkılı kompozitler hazırlanmıştır. 7,5 phr'lik düşük cam elyaf yükleme miktarının, yeni PC/PLA karışımına, mükemmel ticari özellikler kattığı ve çoğu ticari kompozitte gözlenmeyen iyi darbe dayanımı değerleri kazandırdığı görülmüştür. Bu karışımların daha yüksek mekanik özellikler, tokluk ve ısı direnci sergileyen ticari cam elyaf katkılı PC/ABS kompozitler ile başarılı bir şekilde rekabet edebildiği gösterilmiştir. Yeni biyo-kompozitlerin direncinin, ticari olarak temin edilebilen PC/ABS kompozitlerinden oldukça yüksek olduğu görülmüştür. PC/PLA kompozitlerinin mükemmel ısı direnci, darbeyi modifiye edici tüm fazın sadece PLA fazında yoğunlaştığını göstermiştir [58].

Maiti ve Khatua yaptıkları çalışmada, düşük MWCNT yüklemelerinde PC/MWCNT kompozitlerinin elektrik iletkenliğini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Dağılımı arttırmak için iki aşamalı eriyikten karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle düşük molekül ağırlıklı PMMA/MWCNT nanokompozitleri hazırlanmış, daha sonra hazırlanan nanokompozitler ve PC 280 °C sıcaklıkta içten karıştırmalı karıştırıcı ile eriyikten karıştırma yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. Metil metakrilatın (MMA) yerinde polimerizasyonu ile hazırlanan ve ardından PMMA/MWCNT nanokompozitlerinin PC ile eritilmesiyle sonuçlanan PMMA matrisinde modifiye edilmemiş MWCNT'lerin önceden dağılması, PC/PMMA karışabilir karışımının oluşmasını sağlamıştır. Böylelikle (85/15) PC/(PMMA/MWCNT) nanokompozitlerde ağırlıkça %0,37 CNT yüklemesinde elektriksel sızma sağlanmıştır. PC/PMMA/MWCNT nanokompozitlerinde, CNT'lerin en boy oranını koruyarak PC matrisinde CNT'lerin homojen olarak dağılmasıyla MWCNT'lerin sürekli ağ oluşumu mümkün olmuştur. PC/PMMA/MWCNT nanokompozitlerinin dielektrik geçirgenliği, frekanstaki artış ile azalmıştır. Bu durum nanokompozitlerin dielektrik materyaller olarak kullanılmasının mümkün olduğunu göstermektedir [59].

Pötschke ve arkadaşları, PC/CNT kompozitlerinin reolojik özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Kompozitlere CNT ilavesi ile hacimsel dirençte

düşme meydana geldiği görülmüştür. Kompozitler %2'den fazla CNT yüklemelerinde frekansla birlikte viskozite eğrilerinde büyük düşüşler sergilemiştir. Düşük frekansta Newtonian olmayan davranış göstermişlerdir. Yükleme oranının artmasıyla da depo ve kayıp modüllerinde de artışlar söz konusu olmuştur [60].

Rostami ve arkadaşları, polikarbonat, akronitril bütadien stiren (ABS) karışımına MWCNT katkısı yaparak reolojik, mekanik ve ısı özelliklerindeki etkiyi raporlamışlardır. Bu çalışmada, %75/25 oranında PC/ABS kullanılmıştır. Numunelerin elektriksel iletkenliği ve elektromanyetik girişim koruma etkinliği (EMI SE), artan MWCNT yüzdeleri ile arttığı gözlenmiştir ve EMI SE değerleri daha yüksek frekanslarda daha büyük değerlere ulaşmıştır. Karışım nanokompozit numunelerin DMA sonuçları PC fazının sönümünde gözle görülür bir düşüş göstermiştir. PC zincirlerinin kısıtlı hareketi, bu aşamada MWCNT'lerin büyük bir kısmının varlığından kaynaklanmakta olduğu raporlanmıştır. Nanotüp ilavesi ile ısı kararlılığında arttırıldığı belirtilmiştir [61].

Wegrzyn ve arkadaşları, çok duvarlı karbon nanotüp ve grafen ile hibrit (GnP) oluşturarak PC matrisi içine ilave etmiştir. Bu işlem sonucunda da elektriksel ve ısı iletkenlikte meydana gelen değişiklikleri incelemişlerdir. Yapılan testler sonucunda hibrit takviyeli kompozitin saf PC'ye göre ısı ve elektriksel iletkenliklerinin geliştiği görülmüştür. Elektriksel iletkenlik artışının, karbon nanotüplerin varlığına bağlı olduğu ve karbon nanotüpler ile GnP arasındaki sinerjinin kolektif etkisini gösterdiği gözlemlenmiştir [62].

Choi ve arkadaşları, yaptıkları bu araştırmalarında PC aşılansız MWCNT'ler üreterek PC/PC-g-MWCNT nanokompozitinin mekanik ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Aynı zamanda PC ve MWCNT arasındaki etkileşimi ve PC-g-MWCNT'lerin matris içerisindeki dispersiyonunu da araştırmışlardır. Testler sonucunda PC ile aşılansız MWCNT'nin aşılansız kısıyasla ara yüzey yapışma enerjisinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu aşılama yöntemi ile mekanik özelliklerde iyileşme sağlanmıştır. Elektriksel iletkenliklerdeki değişim MWCNT miktarının artışıyla artış göstermiştir. Fakat aynı miktarda MWCNT ve PC-g-MWCNT içeren kompozitlerde elektriksel iletkenlik değerlerinde büyük farklılıklar gözlemlenmemiştir [63].

Gojny ve arkadaşları, ark-deşarj yöntemi kullanılarak elde edilen MWCNT'ler oksitleyici inorganik asit olan trietilentetramin ile muamele etmişlerdir. Oksitlenmiş nanotüplerin (o-MWCNT'ler) yüzey modifikasyonu, tüplerin çok fonksiyonlu aminlerle geri akıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fonksiyonelleştirilmiş nanotüpler, epoksi reçineye gömülmüş ve elde edilen bileşik, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Çalışma sonucunda kimyasal yol ile fonksiyonelleştirilen nanotüplerin epoksi sisteminde dağılımlarının daha iyi olduğu görülmüştür. Foksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler ile matris arasında da gelişmiş bir ara yüzey sunulmuştur. Aynı zamanda yüzey modifikasyonunun MWCNT/epoksi nanokompozitlerinin mekanik özelliklerini arttıracığı vurgulanmıştır [64].

Wang ve arkadaşları, çalışmalarında farklı oranlarda MWCNT ile güçlendirilmiş PC nanokompozitlerini ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yöntemleriyle hazırlayarak ısı, mekanik ve dinamik mekanik özelliklerini geliştirmeye çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlar %1 gibi küçük miktarlardaki takviyenin ısı kararlılığına daha çok etki ettiğini göstermiştir. Mekanik özellikleri ise %5 oranında yüklemekten fazla ilave edilmiş nanokompozitlerde dayanım değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca, nanokompozitlerin dinamik mekanik analizi, ağırlıkça %10 MWCNT katkılı nanokompozitin depolama modülünün, 170 °C'deki saf PC'nin 3,8 katına kadar arttırıldığını, ancak camsı geçiş sıcaklığı T_g , MWCNT'deki yükleme oranı artışıyla hafifçe azaldığını kanıtlamışlardır. Enjeksiyon kalıplama yönteminin, PC/MWCNT nanokompozitlerini pratik uygulamalarda hazırlamak için uygun bir yol olduğunu vurgulamışlardır [65].

Raja ve arkadaşları, poliüretan/poli(laktik asit) (PU/PLA) karışımına yüzeyi modifiye edilmiş MWCNT ilave ederek; saf PU/PLA ve modifiye edilmemiş MWCNT takviyesi yapılmış PU/PLA karışımına göre özelliklerdeki değişimi incelemişlerdir. Yapılan testler sonucunda çekme dayanımında, depolama modülünde ve camsı geçiş sıcaklıklarında modifiye edilmiş nanotüp ilaveli nanokompozitlerin diğerlerine göre daha yüksek değerler sergilediği görülmüştür. Yüzeyi işlenmiş nanotüp kullanılan karışımlarda mükemmel dağılım gözlenirken, elektriksel ve ısı iletkenliğe de katkıda bulunduğu belirtilmiştir [66].

Wu ve arkadaşları, farklı fonksiyonalitelere sahip 3 farklı MWCNT katkısının PLA matrisi içerisindeki özelliklerini karşılaştırmışlardır. Karboksilik asit ve hidroksil grup ile işlenmiş ve işlenmemiş MWCNT'ler kullanmışlardır.

Yaptıkları TEM analizi sonucunda karboksilik MWCNT ilaveli nanokompozitlerin matris içinde diğerlerine göre daha iyi dağılım sağladığını görmüşlerdir. Bu sonuç karboksilik asit ile PLA'nın benzerliğinden kaynaklanmakta olduğunu savunmuşlardır. Maksimum bozunma sıcaklıkları karşılaştırıldığında ise işlenmemiş MWCNT ve MWCNT-COOH ilaveli nanokompozitlerde 8-10 °C'lik artışlar gözlenmiştir [67].



2. MALZEMELER VE YÖNTEM

Bu bölümde; tez çalışması süresince planlanan çalışmalar doğrultusunda, kullanılmış olan malzemeler ve bu malzemelerin özellikleri; nanokompozitlerin formülasyonları ve üretim yöntemleri, en son olarak da nanokompozitlerin özelliklerinin incelenmesi için kullanılan karakterizasyon yöntemleri verilmiştir.

2.1. Malzemeler

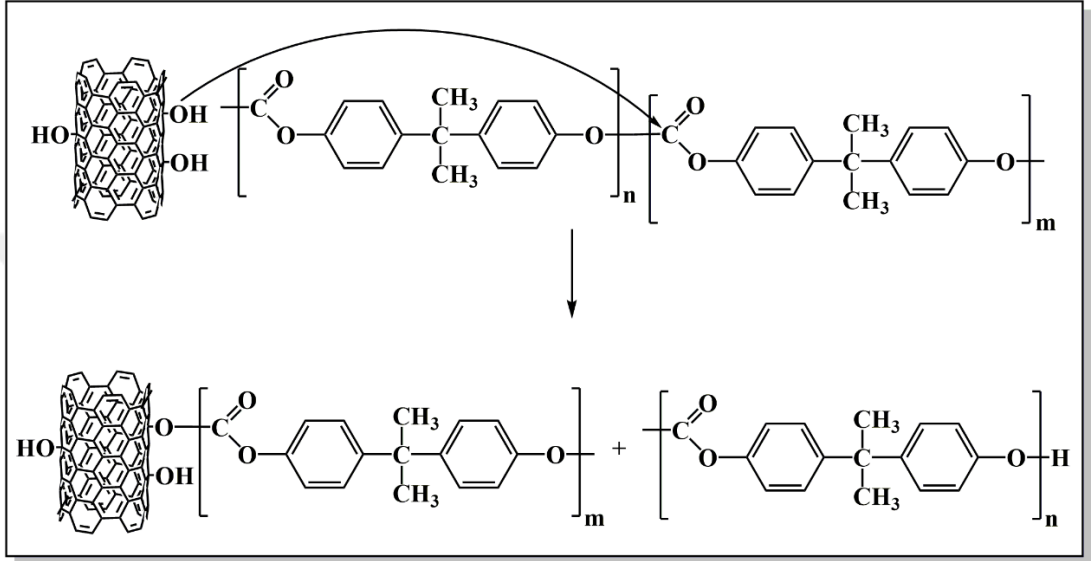
Tez kapsamında kullanılan kimyasallar farklı firmalardan istenilen özelliklere göre temin edilmiştir. Kimyasalların satın alındığı firmalar ve kimyasalların özelliklerini gösteren çizelge Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler

Malzeme	Ticari Adı	Temin Edilen Firma	Özellikler
Polikarbonat (PC)	PC-110 Wonderlite	Kempro	Yoğunluk: 1,2 g/cm ³ MFI: 12 g/10 dak. (300 °C, 1,2 kg)
Poli(laktik asit) (PLA)	2003D	Natureworks	T _g :50-55 °C T _m :150-155 °C MFI: 10-30 g/10 dak. (190 °C. 2.16 kg)
MWCNT	KNT-113	Grafen	Dış çap: 10-30 nm Uzunluk: 13-30 mikron Safılık:> 90
MWCNT-COOH	KNT-MCH1	Grafen	Dış çap:> 8 nm Uzunluk: 13-30 mikron Safılık:> 95
MWCNT-OH	NG01MW0102	NanoGrafi	Dış çap:> 8 nm Uzunluk: 10-35 mikron Safılık:> 96
Tetrahidrofur (THF)		Sigma-Aldrich	Safılık:> 99,9

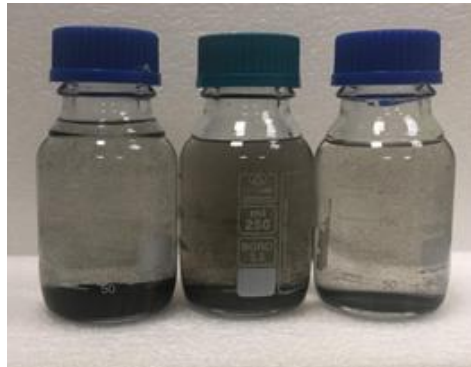
2.2. PC-g-MWCNT Sentezi

Çalışmanın bu kısmında polikarbonat ile çok duvarlı karbon nanotüpün fonksiyonelleştirilme işlemi yapıldı. Bunun için, Şekil 2.1’de gösterilen tepkime mekanizmasının gerçekleşmesi gerekmektedir. Burada PC ile -OH fonksiyonlu MWCNT reaktif ekstrüzyon işlemi ile birbirine bağlanmıştır.



Şekil 2.1. PC ve MWCNT-OH arasında gerçekleşen olası reaksiyon mekanizması

PC ve MWCNT-OH'ın toplamda 12 g olacak şekilde 3:1 oranında karıştırılarak hazırlandı. Ekstrüzyon işlemi sırasında PC ve MWCNT-OH, 280 °C’de 150 rpm vida dönme hızı ile 3 dakika boyunca karıştırıldı. 3 dakika sonunda eriyik ekstrüderden makarna halinde alındı. Bu işlem 2 kere yapıldı ve 24 g kompozit elde edildi. Daha sonra makarna haline getirilen malzeme, Şekil 2.2’de gösterildiği gibi THF de bekletilerek reaksiyona girmemiş PC’lerin çözülmesi sağlandı.



Şekil 2.2. THF içerisinde fazla PC'nin çözülme işlemi

THF içerisinde çözünen malzemeye Şekil 2.3'te gösterilen santrifüj cihazı kullanılarak santrifüj gerçekleştirildi. 50 ml plastik santrifüj tüplerine alınan çözelti 6000 rpm hızda 10 dakika santrifüjlendi. Bu işlem PC'leri tamamen uzaklaştırmak amaçlı sürekli THF ile yıkanarak 4 kez tekrarlandı. Santrifüj sonrası toplanan malzeme 100 °C'de vakumlu etüvde 12 saat kurutuldu. Daha sonra PC bağlanarak elde edilmesi beklenen PC-g-MWCNT'nin FTIR analizi yapıldı.



Şekil 2.3. Santrifüj cihazı

2.3. Yöntem

2.3.1. Numune formülasyonları

PC/PLA (70/30) karışımı çalışma süresince kontrol numunesi olarak kullanıldı. Bu bileşimin tercih edilmesinin nedeni, Hazer ve ark. [6] tarafından yapılan çalışmada PLA içinde %70 PC kullanıldığında daha iyi uzama değerlerinin elde edilmesidir. Nanokompozitlerin üretiminde %70PC-%30PLA oranı sabit tutuldu. 70PC/30PLA karışımına farklı özelliklere sahip 4 farklı MWCNT eklendi. Kullanılan nano malzemeler; yüzeyi işlem görmemiş saf MWCNT, karboksilik asit (-COOH) ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT, hidroksil (-OH) ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT ve kendi laboratuvarlarımızda hazırlanan yüzeyini PC ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'dir. Bu seçilmiş olan nanoparçacıklar PC/PLA karışımı içerisine %0,5-1-3-5 olmak üzere 4 farklı yükleme oranında ilave edildi. Hazırlanan nanokompozitlerin bileşimleri Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. Hazırlanan nanokompozitlerin bileşimleri

ÖRNEKLER	PC (%wt)	PLA (%wt)	MWCNT (%wt)	MWCNT-COOH (%wt)	MWCNT-OH (%wt)	PC-g-MWCNT (%wt)
PC	100		----		----	----
PLA		100	----	----	----	----
70PC/30PLA	70	30	----	----	----	----
PC/PLA/MWCNT%0,5	70	30	0,5	----	----	----
PC/PLA/MWCNT%1	70	30	1	----	----	----
PC/PLA/MWCNT%3	70	30	3	----	----	----
PC/PLA/MWCNT%5	70	30	5	----	----	----
PC/PLA/MWCNT-COOH%0,5	70	30	----	0,5	----	----
PC/PLA/MWCNT-COOH%1	70	30	----	1	----	----
PC/PLA/MWCNT-COOH%3	70	30	----	3	----	----
PC/PLA/MWCNT-COOH%5	70	30	----	5	----	----
PC/PLA/MWCNT-OH%0,5	70	30	----	----	0,5	----
PC/PLA/MWCNT-OH%1	70	30	----	----	1	----
PC/PLA/MWCNT-OH%3	70	30	----	----	3	----
PC/PLA/MWCNT-OH%5	70	30	----	----	5	----
PC/PLA/PC-g-MWCNT%0,5	70	30	----	----	----	0,5
PC/PLA/PC-g-MWCNT%1	70	30	----	----	----	1
PC/PLA/PC-g-MWCNT%3	70	30	----	----	----	3
PC/PLA/PC-g-MWCNT%5	70	30	----	----	----	5

2.3.2. Nanokompozitlerin hazırlanması

Örnekler hazırlanmadan önce PLA, 24 saat boyunca 80 °C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurumaya bırakıldı. Farklı oranlarda tartımı alınan numuneler; laboratuvar ölçekli eş zamanlı dönen, “DSM Explorer” markalı Şekil 2.4’te gösterilen çift vidalı ekstrüderde eriyik haline getirildi. Proses koşulları ise; eriyik sıcaklığı 260 °C, vidaların dönme hızı 100 rpm ve eriyiğin alıkonma süresi 3 dakika olarak belirlendi.



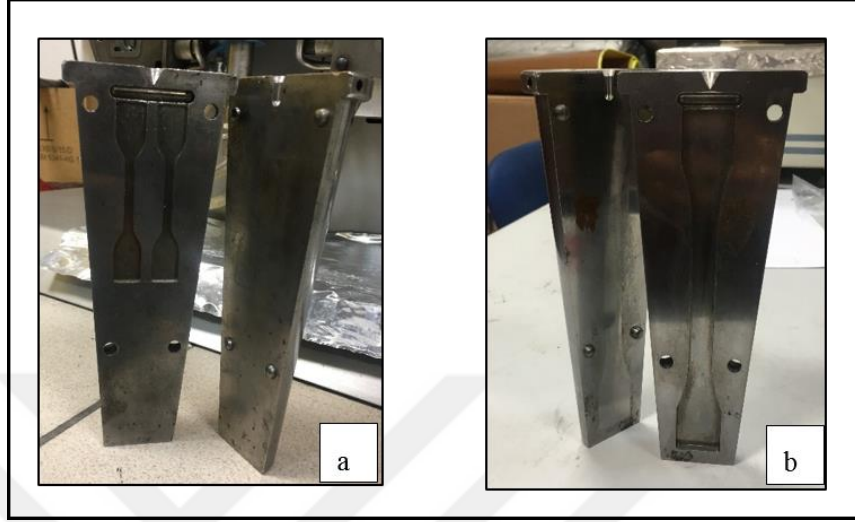
Şekil 2.4. Laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder

Eriyik haline getirilmiş polimer karışımları enjeksiyon kalıplama cihazı ile 260 °C tabanca sıcaklığında, 45 °C kalıp sıcaklığında ve 10 bar basınçta kalıplandı. Şekil 2.5’te gösterilen “DSM Explorer” marka enjeksiyon kalıplama cihazı kullanıldı.



Şekil 2.5. Enjeksiyon kalıplama cihazı

Farklı analizler için farklı kalıplarla kompozitler hazırlandı. 2 farklı kalıp kullanıldı. Şekil 2.6 b’de gösterilen kalıptan alınan numuneler ısıl iletkenlik testi için kullanıldı. Diğer tüm testlerin numunesi Şekil 2.6 a kalıbında hazırlandı.



Şekil 2.6. Enjeksiyon cihazında kullanılan kalıplar a) Çekme testi numunesi b) Termal iletkenlik analizi numunesi

2.4. Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Üretimi yapılan nanokompozitlerin özelliklerinin belirlenmesi için bazı testlerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. İlk aşamada modifikasyon işlemini tarafımızdan gerçekleştirilen PC-g-MWCNT yapısal analizi yapıldı. Bunun için FTIR kullanıldı. Sonrasında ürettiği yapılan nanokompozitlerin ısı özelliklerinin tayini için termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC); mekanik özelliklerin tayini için çekme testi, iletkenlik analizleri için termal ve elektriksel iletkenlik ölçümleri; son olarak da morfolojik özelliklerin tayini içinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) analizleri gerçekleştirildi.

2.4.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Reaktif ekstrüzyon işlemi sonunda elde edilmek istenen PC-g-MWCNT molekülünün yapısını incelemek için FTIR kullanıldı. Bu analiz için Şekil 2.7’de gösterilmiş olan Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanıldı. Toz haline getirilmiş malzemeden germanyum kristali ile görüntü alındı. Tarama işlemi $650-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında yapılarak FTIR spektrumları elde edildi.



Şekil 2.7. Laboratuvarında kullanılan FTIR cihazı

2.4.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

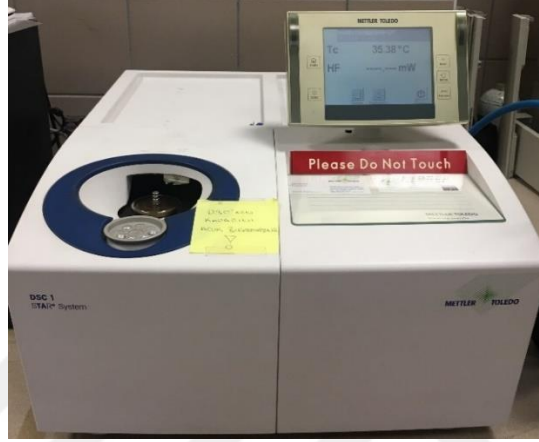
Nanokompozitlerin bozunmaya başlama, bitiş sıcaklıkları, maksimum bozundukları sıcaklık değerleri ve % kalıntı miktarları hakkında bilgi sahibi olabilmek için Mettler Toledo marka TGA cihazında (Şekil 2.8) analizler gerçekleştirildi. Analiz boyunca nanokompozitlere 25 °C'den 800 °C'ye kadar artan bir sıcaklık uygulaması yapıldı. Sıcaklık artışı dakikada 10 °C olarak ayarlandı. Numune boyutları 5-10 mg aralığında sabit tutulmaya çalışıldı. Analizler azot ortamında gerçekleştirildi. 800 °C sonunda kalan kül miktarları da belirlendi. Ayrıca cihazdan DTG eğrileri elde edilip numunelerin %50'sinin bozunma sıcaklıkları raporlandı.



Şekil 2.8. Laboratuvarında kullanılan TGA cihazı

2.4.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Isıl analizlerden bir diğeri de diferansiyel taramalı kalorimetri analizidir. Bu analiz Şekil 2.9’da gösterilen Mettler Toledo DSC 1 cihazı kullanılarak 25-200 °C aralığında 10 °C/dk ısıtma ve soğutma hızında iki basamaklı ısıtma kullanılarak azot atmosferi altında gerçekleştirildi.



Şekil 2.9. Isıl analiz için kullanılan DSC

Analiz sonucunda DSC termogramları elde edildi ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve entalpi değerlerine ulaşıldı. DSC cihazının verdiği datalardan da yüzde kristanilite değeri hesaplandı. Yüzde kristanilite değeri hesaplamak için kullanılan eşitlik aşağıda Denklem (2.1.)’de gösterilmiştir.

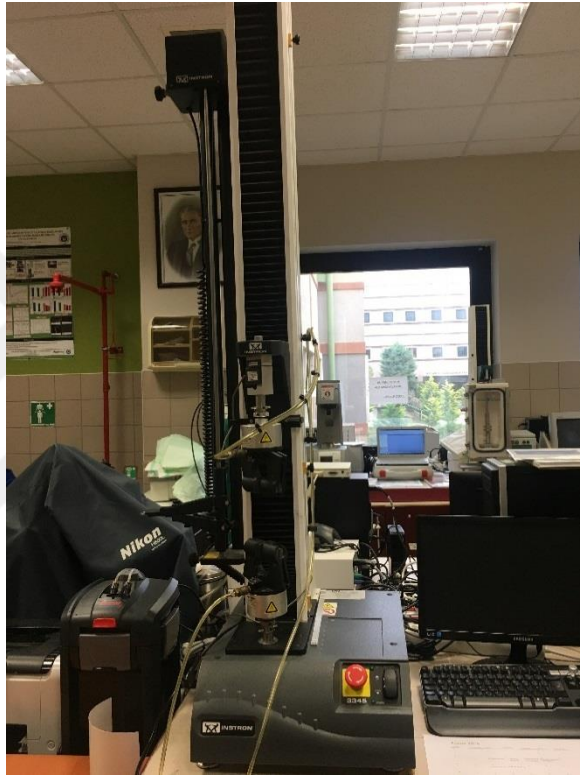
$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{(W_f)^* \Delta H_m^*} \quad (2.1)$$

Bu denklemde X_c ; yüzde kristanilite değerini, ΔH_m ; erime entalpisini, ΔH_c ; kristallenme entalpisini, $(W_f)^*$; matristeki referans alınan polimerin nanokompozitlerdeki ağırlıkça yüzdesi, $(\Delta H_m)^*$ ise yine hangi polimer referans alınmış ise onun tek bir kristalinin füzyon entalpi değeridir. Bu tez kapsamında PLA referans alınarak % kristalinite değerleri hesaplandı. Bundan dolayı ΔH_m^* değeri PLA için 93,7 J/g alınmıştır [68].

2.4.4. Çekme testi

Mekanik özelliklerin tayini için yapılan ilk test çekme testidir. Nanokompozitler Instron marka (2712-020) Evrensel Çekme Testi cihazında (Şekil 2.10) test edildi.

Bu analiz için küçük papyon numunesi kalıbında (Şekil 2.6 a) kalıplanmış numuneler kullanıldı. Numune boyutları yaklaşık olarak 4,15 mm genişlik, 30 mm uzunluk ve 2,10 mm kalınlığa sahiplerdi. Her bir formülasyon için 5 numune test edildi. Daha sonra değerlerin ortalaması alınarak ortalama değer olarak verildi. Çekme cihazından malzemelerin çekme dayanımı, % kopma uzama değerleri ve modül değerleri elde edildi. Ölçümler ISO 527 5 A standartlarına göre 5 mm/dak çekme hızı ile gerçekleştirildi.



Şekil 2.10. Mekanik analiz için kullanılan çekme testi cihazı

2.4.5. Isıl iletkenlik testi

Bu test Sakarya Üniversitesi Makine Mühendisliği'nde hizmet alımı yolu ile gerçekleştirildi. Isıl iletkenlik testi için TPS 2500 S Sıcak Disk Termal Sabitleri Analizörü cihazı kullanıldı (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Isıl iletkenlik ölçüm cihazı

Ölçümü yapılacak numune cihaza Şekil 2.12’deki gibi yerleştirildi. Bu test sonucunda üretilmiş olan malzemelerin ısıl iletkenlik katsayıları elde edildi. Sonuçların doğruluğundan emin olunmak için 20 deneme yapıldı.



Şekil 2.12. Isıl iletkenlik ölçüm testinden bir görüntü

2.4.6. Elektriksel iletkenlik testi

Elektriksel iletkenlik ölçümleri LCR meter (Sourcetric ST2826A, Almanya) cihazında gerçekleştirildi (Şekil 2.13). Ölçüm oda sıcaklığında yapıldı. Çekme kalıbından elde edilen numunenin kulakçık kısmından kare numuneler elde edildi ve

ölçümü gerçekleştirmeden önce numune gümüş pasta ile boyandı. Farklı frekans taramasındaki elektriksel iletkenlik değerleri elde edildi.



Şekil 2.13. Elektriksel iletkenlik ölçümlerinin gerçekleştirildiği düzenek

$$E'(\text{gerçek}) = \frac{c_p d}{E_0 A} \quad (2.2)$$

$$\sigma_{AC} = 2\pi f E' E_0 \tan \delta \quad (2.3)$$

Denklem (2.2)'de A, örnek yüzeyinin alanını (m²); d, örneğin kalınlığını (m); c_p, cihazda ölçülen değer ve ε₀'da sabit bir değerdir, 8,85x10⁻¹² F/m alınmıştır. Denklem (2.3)'de ise f, frekansı (Hz); tan δ değeri cihazdan okunan "D" ile eşdeğerdir. σ_{AC}, alternatif akımdaki elektriksel iletkenliği ifade etmektedir. İki eşitlik sonucu Bölüm 3.6'da verilen değerler elde edilmiştir.

2.4.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM analizi ODTÜ merkez laboratuvarında bulunan QUANTA 400F Field Emission SEM cihazında hizmet alımı ile gerçekleştirildi. Kullanılan cihaz yüksek çözünürlüğe sahip olup, 1,2 nm çözünürlüktedir. Bu analizde farklı büyütme oranlarında görüntüleme yapılmış en iyi görüntü elde edilmeye çalışıldı. Görüntüleme, çekme testi sonucunda kopan numunelerin kırılma yüzeylerinden yapıldı.

2.4.8. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM)

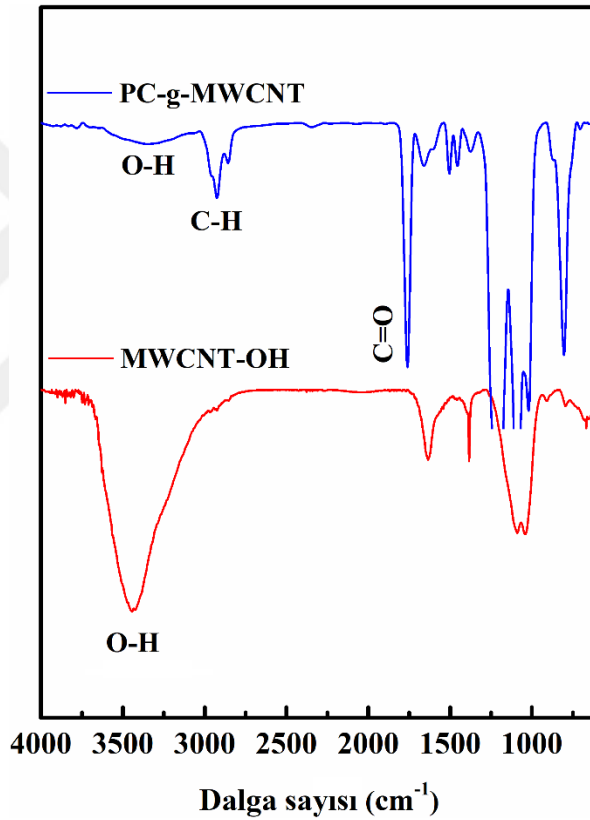
20-120 kV hızlandırıcı voltaj varlığında çalışan Lantan hekzaborür elektron tabancalı, FEI marka Tecnai G² Spirit Biotwin modelinde Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) ile analiz gerçekleştirildi. Bu analiz de ODTÜ merkez laboratuvarında yapıldı. Birkaç büyütme oranı uygulandı. Numunenin herhangi bir yüzeyinden ultra mikrotomda kesit alınarak ölçüm için uygun boyutlara getirildi.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi

MWNT'lerin 70PC/30PLA matrisinde dağılımının daha iyi olması amacı ile reaktif ekstrüzyon işlemi ile öncelikle PC-aşılı MWNT (PC-g-MWNT) üretimi gerçekleştirildi ve karakterizasyonu FTIR yöntemi kullanılarak yapıldı (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. MWCNT-OH ve PC-g-MWNT bileşiklerinin FTIR spektrumları

Şekil 3.1'de verilen FTIR spektrumları incelendiğinde; 3100-3600 cm^{-1} arasında görülen pik MWCNT-OH bileşiğinin hidroksil gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 2960, 2925, 2857 cm^{-1} 'de görülen pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır. 1761 cm^{-1} 'de görülen pik ise PC'nin karbonil gerilmelerine aittir. Sentezi yapılan PC-g-MWNT bileşiğinde 3100-3600 cm^{-1} arasında görülen –

OH gerilmelerine ait pikin şiddetinin oldukça azalması aşılama işleminin başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

3.2. Termal Gravimetrik Analiz

70PC/30PLA matrisi içerisine 4 farklı özellikteki MWCNT ilave edilerek ısı özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.1’de verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda 4 farklı özellikteki MWCNT ilavesinde artan yüzde oranlarında artan kalıntı miktarıyla belirlenmiştir. Kalıntı miktarı sadece MWCNT’lerdeki elementel karbon atomlarından değil, aynı zamanda PC’nin yüksek sıcaklıklarda bozunma sırasında ortaya çıkardığı karbon elementinden de kaynaklanmaktadır [65]. PLA 334,0 °C’de bozunmaya başlarken PC’de bu değer 480,2 °C olduğu saptandı. 70PC/30PLA karışımında ve birkaç nanokompozitte iki ayrı bozunma basamağı meydana geldi. Karışımın bozunmaya başlama sıcaklığı karışımı oluşturan polimerlerin ayrı ayrı olduğundaki bozunma sıcaklıklarından daha düşük elde edildi.

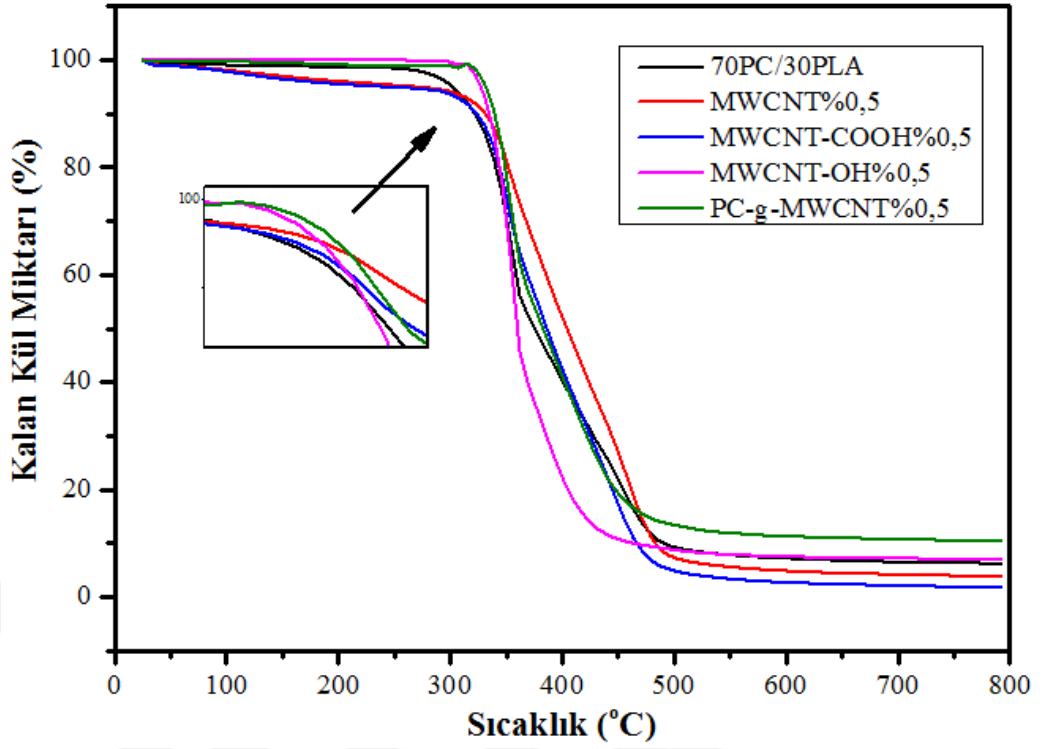
Numunelerin %5’in bozunduğu sıcaklık ($T_{%5}$) değerleri incelendiğinde artan yükleme oranlarında tüm nanotüp ilavelerinde bir artış söz konusudur. 4 ayrı özellikteki nanotüp eklemesinde en yüksek etkiyi PC-g-MWCNT ilaveli nanokompozit göstermiştir. %0,5 oranında MWCNT ilavesinde 270,6 °C, MWCNT-COOH ilavesinde 244,3 °C MWCNT-OH ilavesinde 327,7 °C, PC-g-MWCNT ise 332,5 °C’de %5 oranında nanokompozitlerde bozunma gözlemlendi. PC-g-MWCNT katkılı kompozitlerin $T_{%5}$ değerlerinin daha yüksek sıcaklıkta oluşu, nanotüpün matris içinde bariyer etkisi gösterdiği ve bozunmayı geciktirdiği görülmüştür [67]. Tablo 3.1’de bozunma başlama sıcaklıklarına bakıldığında PC-g-MWCNT ilave edilmiş nanokompozitlerde %3 yüklemeye kadar bir artış gözlenirken %5 oranında bir ilave yapıldığında bu değer düşüğü görülmektedir. Wang ve arkadaşları bu düşüşü bu yüzden sonraki yüklemelerde nano ilavenin matrisin içinde topaklanmalara neden olacağını vurgulamışlardır [35, 69].

%0,5 oranında nano malzeme ilaveli nanokompozitlerin TGA termogramları Şekil 3.2’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde ilk göze çarpan MWCNT-OH ilaveli nanokompozitin 70PC/30PLA karışımından bile daha önce bozunma bitiş sıcaklığına

ulaşmış olduğudur. Bozunma bitiş sıcaklığında %0,5 MWCNT-OH takviyesinin olumsuz etkisi Şekil 3.2'den açıkça görülmektedir.

Tablo 3.1. TGA analizi sonucu elde edilen değerler

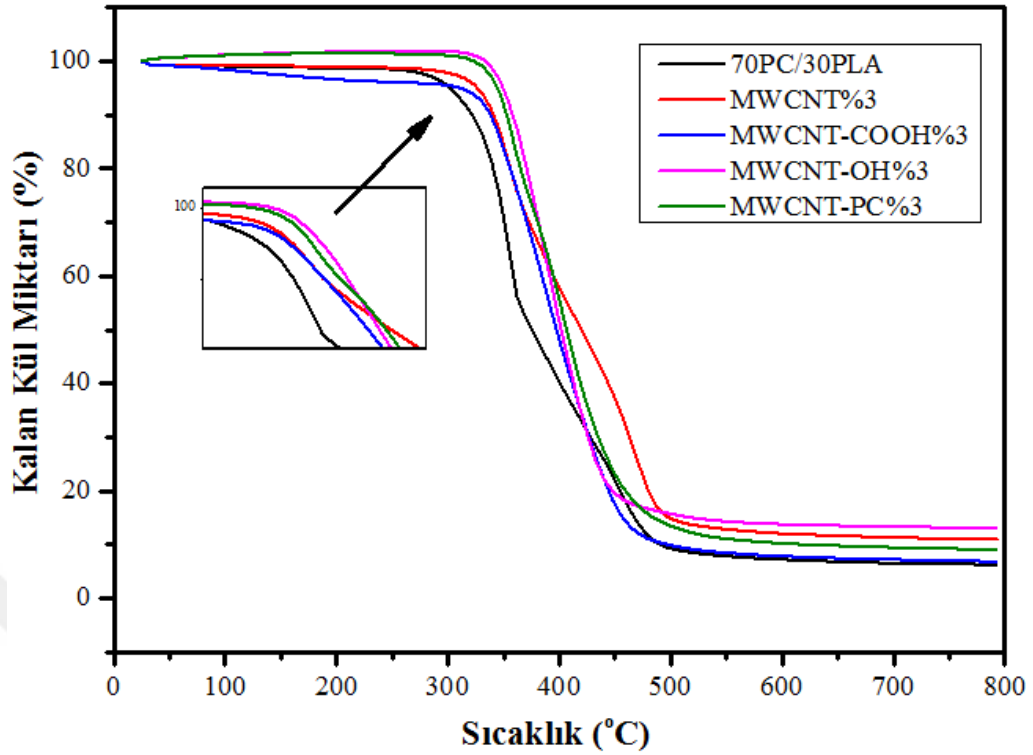
ÖRNEKLER	Bozunma Başlama Sıcaklığı (°C)	Bozunma Bitiş Sıcaklığı (°C)	Maksimum Bozunma Sıcaklığı (°C)		%5 Bozunma Sıcaklığı(°C)	% Kalıntı
<i>PC</i>	480,2	515,2	495,8		449,3	21,6
<i>PLA</i>	334,0	366,2	355,7		307,0	0
<i>70PC/30PLA</i>	314,8	498,2	353,4	455,2	302,2	6,3
<i>MWCNT %0,5</i>	307,0	451,9	354,6	457,4	270,6	3,9
<i>MWCNT %1</i>	310,5	515,7	352,9	456,9	318,8	6,6
<i>MWCNT %3</i>	314,8	502,8	354,0	467,1	325,5	10,9
<i>MWCNT %5</i>	336,6	518,2	359,9	466,3	335,3	17,2
<i>MWCNT-COOH %0,5</i>	307,0	415,8	350,6	443,3	244,3	1,8
<i>MWCNT-COOH %1</i>	325,9	495,2	350,6	438,8	304,8	5,8
<i>MWCNT-COOH %3</i>	338,3	465,3	386,2		311,8	6,9
<i>MWCNT-COOH %5</i>	343,3	495,8	381,7		332,1	12,1
<i>MWCNT-OH %0,5</i>	320,2	443,1	354,6	387,5	327,7	7,1
<i>MWCNT-OH %1</i>	345,2	461,0	367,8	403,7	336,5	12,2
<i>MWCNT-OH %3</i>	350,3	442,9	392,3		346,2	13,5
<i>MWCNT-OH %5</i>	354,6	438,6	383,4		350,8	14,8
<i>PC-g-MWCNT %0,5</i>	336,2	392,4	354,0	400,0	332,5	10,5
<i>PC-g-MWCNT %1</i>	362,3	513,2	367,0	445,0	346,2	11,1
<i>PC-g-MWCNT %3</i>	370,2	522,8	365,5	414,2	342,2	13,8
<i>PC-g-MWCNT %5</i>	352,0	448,0	385,4		345,5	16,4



Şekil 3.2. 70PC/30PLA ve %0,5 oranında nanotüp ilavesi yapılan nanokompozitlerinin TGA termogramı

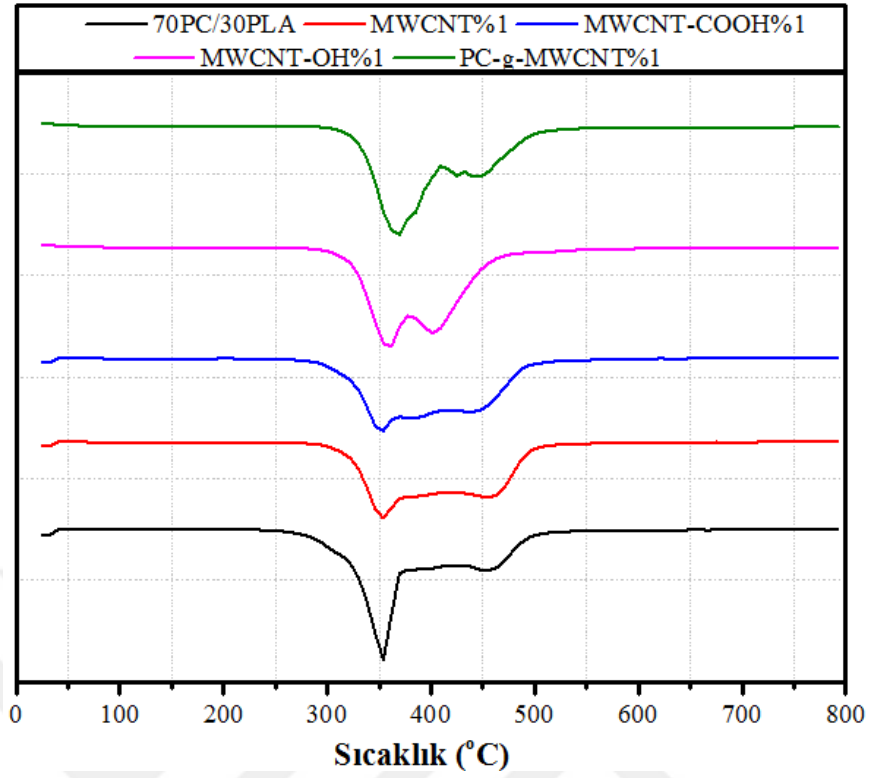
Şekil 3.3'e bakıldığında ise %3 oranında karbon nanotüp içeren kompozitlerde, saf MWCNT ilavesinin eğrisinin diğerlerinden ayrıldığı görülmektedir. %3 oranında saf MWCNT hariç diğer nanokompozitlerden tek aşamalı bir bozunma gözlenmiştir. Elde edilen maksimum bozunma sıcaklık değeri iki aşamalı bozunmadaki değerlerin arasında gelirken saf MWCNT ilavesinde ikinci kısım daha geç bozunmuştur.

MWCNT-OH katkılı kompozitlerde yüksek sıcaklıklarda MWCNT yüzeylerinde Lewis ve Bronsted asit bölgeleri oluşturur, diğer yandan nanotüplerin zayıf dispersiyonu iletkenlik verimini azaltır. Her ikisi de polimerin ısıl bozunmasını teşvik eder ve en düşük T_{max} 'lar burada gözlenmektedir [67]. Bozunma sıcaklıklarındaki gelişim iyi matris-nanotüp etkileşiminden ve nanotüplerin ısıl iletkenlik özelliklerinden kaynaklanmaktadır [67].

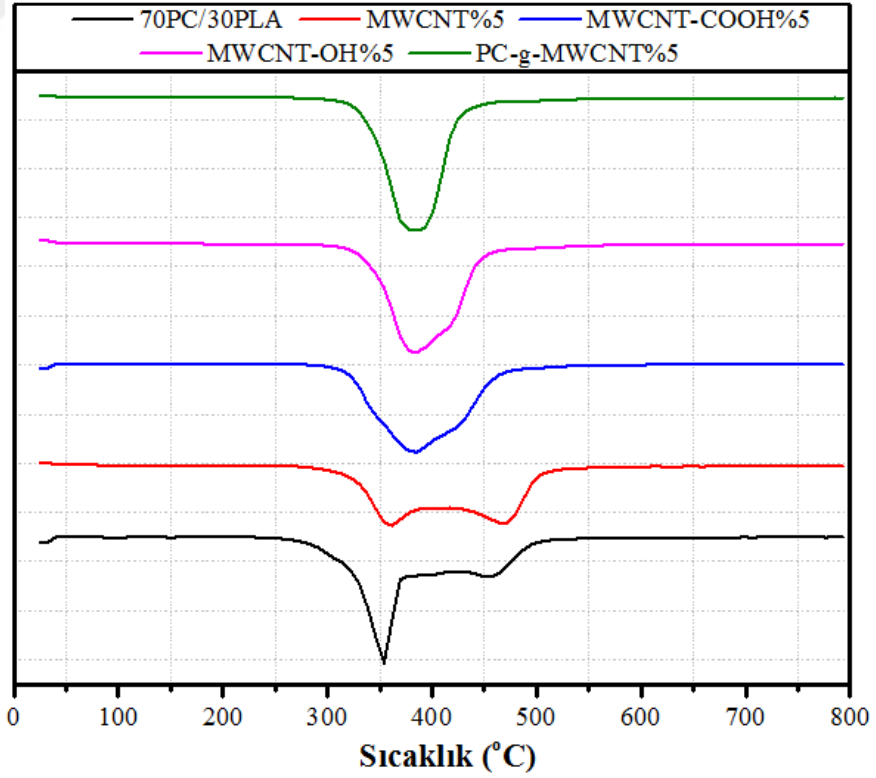


Şekil 3.3. 70PC/30PLA ve %3 oranında nanotüp ilavesi yapılan nanokompozitlerinin TGA termogramı

Şekil 3.4-3.5'te ise %1 ve %5 oranlarında katkı maddesi ilaveli nanokompozitlerin DTG eğrileri gösterilmiştir. Şekil 3.4'de dikkat çeken kısım, saf MWCNT ve MWCNT-COOH'ın ilk maksimum bozunma sıcaklığına etkisi görülmez iken, MWCNT-OH ve PC-g-MWCNT ilavelerinin sırasıyla ilk maksimum bozunma sıcaklıklarını 14,4 °C ve 13,64 °C arttırdığıdır. İlk maksimum bozunma sıcaklıklarına olumlu etkiler sağlar iken, ikinci maksimum bozunma sıcaklıklarında olumsuz etkileri görülmektedir. Şekil 3.5'e gelindiğinde diğerinden farklı olarak saf MWCNT katkısı hariç diğer katkılardan %5 oranında matris içine dahil edildiğinde tek aşamalı bir bozunma gösterdiği görülmüştür. Saf MWCNT ilavesinde ise hem ilk hem ikinci maksimum bozunma sıcaklıklarına olumlu etkisi görülmektedir. Diğer üç katkı maddesi arasında ise PC-g-MWCNT ilavesi en yüksek maksimum bozunma sıcaklık değerini vermiştir.



Şekil 3.4. 70PC/30PLA ve %1 oranındaki nanokompozitlerinin DTG eğrileri



Şekil 3.5. 70PC/30PLA ve %5 oranındaki nanokompozitlerinin DTG eğrileri

3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Farklı fonksiyonalitye sahip MWCNT katkılarının ve farklı yüzdelerinin 70PC/30PLA karışımına eklendiğinde kristallenme özelliklerindeki değişiklikleri incelemek için DSC testi gerçekleştirilmiştir. Bu test sonucunda camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH_m) ve % kristanilite ($\%X_c$) değerleri elde edilmiştir. Literatür incelendiğinde nano malzemelerin, özellikle de nanotüpler kompozit matrisi içerisinde çekirdekleştirici ajan olarak görev yaptıkları ve nanotüpler etrafında oluşan kristal tabakalar nanotüplerin birbiri arasındaki teması azalttığı bildirilmiştir [69, 70].

Tablo 3.2'ye bakıldığında nano malzeme ilavelerinin her birinin karışımın T_g 'sine olumlu etki yarattığı görülmektedir. T_m değerlerinde ise kayda değer değişiklikler elde edilmemiştir. Çift ısıtmalı analiz sonucu ilk ısıtmada meydana gelen kristalizasyon pikleri ikinci ısıtma işleminde kaybolmuştur. Fonksiyonelleştirilmiş nanotüplerde artan yükleme oranlarında % kristanilite değerleri artar iken saf MWCNT ilavesinde azalma meydana gelmiştir.

-OH fonksiyonlu MWCNT katkılı nanokompozitlerde $\%X_c$ değerlerinde artan yükleme oranlarında bir artma gözlemlenmiştir. Matris ile MWCNT'nin sahip olduğu -OH yapılarının güçlü ara yüzey etkileşimi sayesinde yüzeye bağlanmalar daha fazla olmakta ve çekirdeklenme merkezleri oluşturulduğu düşünülmektedir. Bu merkezlerde kristal çekirdek görevi görüp kristaliniteyi arttırdığı düşünülmektedir. Wang ve arkadaşları da bu sonucu doğrular niteliktedir [69, 71]. Yoon ve arkadaşları ise iyi dağılımın T_g değerlerini arttıran yönde etkisinden bahsetmektedirler [55, 72].

Jin ve arkadaşları, PC / MWCNT nanokompozitlerinin T_g 'lerindeki azalma saf MWCNT'nin dahil olduğu nanokompozitlerde PC moleküllerinin daha yüksek hareketliliği ile ilişkilendirmiştir. Akma gerilim değeri üstündeki saf PC'ye göre nanokompozitlerin sabit kayma viskozitelerindeki azalmalar meydana gelmiş ve bu da nanokompozitlerin T_g değerlerinde düşüşe neden olmuştur. [73]. Çalışmada ilave edilen PC-g-MWCNT miktarı arttıkça matris içindeki PC'nin molekül ağırlığını azalttığı ve serbest hacmi arttırarak hareketliliği arttırdığı sonucu çıkarılabilmektedir.

Tablo 3.2. İkinci ısıtma sonucu elde edilen DSC analizi verileri

	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	% X_c
<i>PC</i>	145,0	---	---	---	---	---
<i>PLA</i>	63,0	151,3	-17,4	125,1	12,7	28,9
<i>70PC/30PLA</i>	52,1	151,1	-6,2	---	---	21,9
<i>MWCNT %0,5</i>	54,1	149,5	-6,0	---	---	21,6
<i>MWCNT %1</i>	56,1	149,1	-4,6	---	---	16,5
<i>MWCNT %3</i>	58,4	150,5	-4,5	---	---	15,7
<i>MWCNT %5</i>	59,2	151,4	-3,3	---	---	12,3
<i>MWCNT-COOH %0,5</i>	54,7	148,1	-5,7	---	---	21,3
<i>MWCNT-COOH %1</i>	56,5	149,2	-5,7	---	---	20,4
<i>MWCNT-COOH %3</i>	56,9	150,1	-5	---	---	18,0
<i>MWCNT-COOH %5</i>	57,3	149,5	-3,9	---	---	14,3
<i>MWCNT-OH %0,5</i>	57,2	135,7	-6,1	---	---	22,7
<i>MWCNT-OH %1</i>	57,6	149,3	-2,6	---	---	9,5
<i>MWCNT-OH %3</i>	58,2	149,5	-3,8	---	---	14,0
<i>MWCNT-OH %5</i>	62,7	148,7	-3,3	---	---	12,2
<i>PC-g-MWCNT %0,5</i>	59,5	148,9	-1,9	---	---	6,6
<i>PC-g-MWCNT %1</i>	56,9	149,2	-3,9	---	---	14,0
<i>PC-g-MWCNT %3</i>	55,9	148,6	-3,8	---	---	14,1
<i>PC-g-MWCNT %5</i>	54,5	148,8	-4,3	---	---	16,1

3.4. Çekme Testi

Yapılan çekme testi sonucunda malzemelerin çekme dayanımı, kopmada uzama değerleri ve modül değerleri elde edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.3 ve Şekil 3.6-3.7’de verilmiştir. Tablo 3.3 incelendiğinde ilk olarak saf polimerlerin çekme dayanımı karşılaştırılacak olur ise; PC 68,3 MPa kadar bir çekme dayanımı gösterirken, PLA ona nazaran daha düşük bir dayanım sergileyerek 53,9 MPa değerinde bir sonuç verdi. 70PC/30PLA karışımı ise bu iki polimer arasında 66,6 MPa değerinde bir dayanım gösterdi. Kopmada uzama değerleri incelendiğinde, PC PLA’ya göre daha çok uzadığı görülmektedir. 70PC/30PLA karışımı ise iki polimerden de daha fazla uzayarak %167,6 kadar bir uzama göstermiştir. Bu değer PC’de %103,9 iken PLA’da %7,6 bulunmuştur. Saf MWCNT matrise ilave edildiğinde artan yüzde oranlarında çekme dayanımında artışlar meydana gelirken %5 yüklemede bu değer düşmüştür. Bu da muhtemel olarak MWCNT’nin polimer matrisi içinde belirli bir

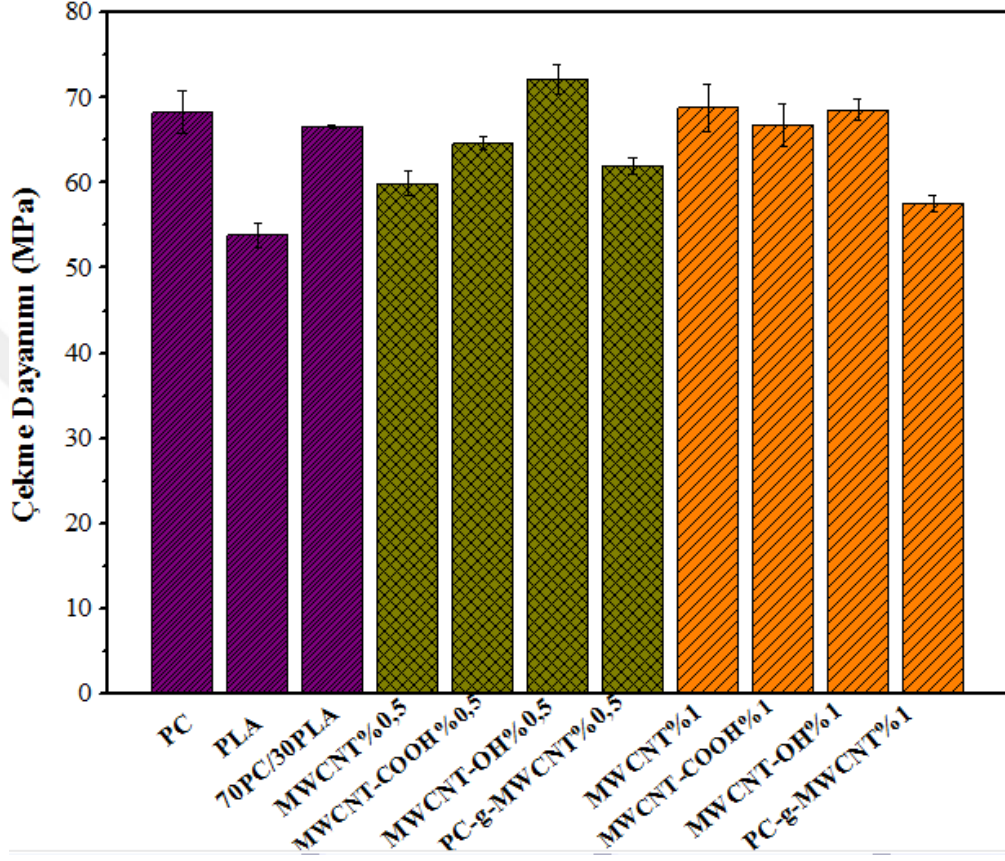
verde topaklanarak dağılımı kötüleştirdiği düşünülmektedir. Wang ve arkadaşları da yaptıkları çalışmalarla bu durumu desteklemektedirler [65, 66].

Tablo 3.3. Çekme testi sonucu elde edilen değerler

	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young's Modül (MPa)
PC	68,3	103,9	1943,4
PLA	53,90	7,6	3211,6
70PC/30PLA	66,6	167,6	3718,8
MWCNT %0,5	59,9	110,9	3475,4
MWCNT %1	68,8	127,4	3213,9
MWCNT %3	80,1	7,4	4689,7
MWCNT %5	63,0	6,0	2308,0
MWCNT-COOH %0,5	64,7	5,3	2542,9
MWCNT-COOH %1	66,8	172,7	2916,0
MWCNT-COOH %3	68,8	159,1	4447,2
MWCNT-COOH %5	71,0	134,1	4626,9
MWCNT-OH %0,5	72,2	118,7	3447,2
MWCNT-OH %1	68,6	140,7	2910,2
MWCNT-OH %3	68,8	75,3	2629,0
MWCNT-OH %5	70,9	11,3	2809,1
PC-g-MWCNT %0,5	62,2	7,7	4959,7
PC-g-MWCNT %1	57,6	131,7	3480,9
PC-g-MWCNT %3	59,0	101,6	2787,7
PC-g-MWCNT %5	62,8	118,5	3277,4

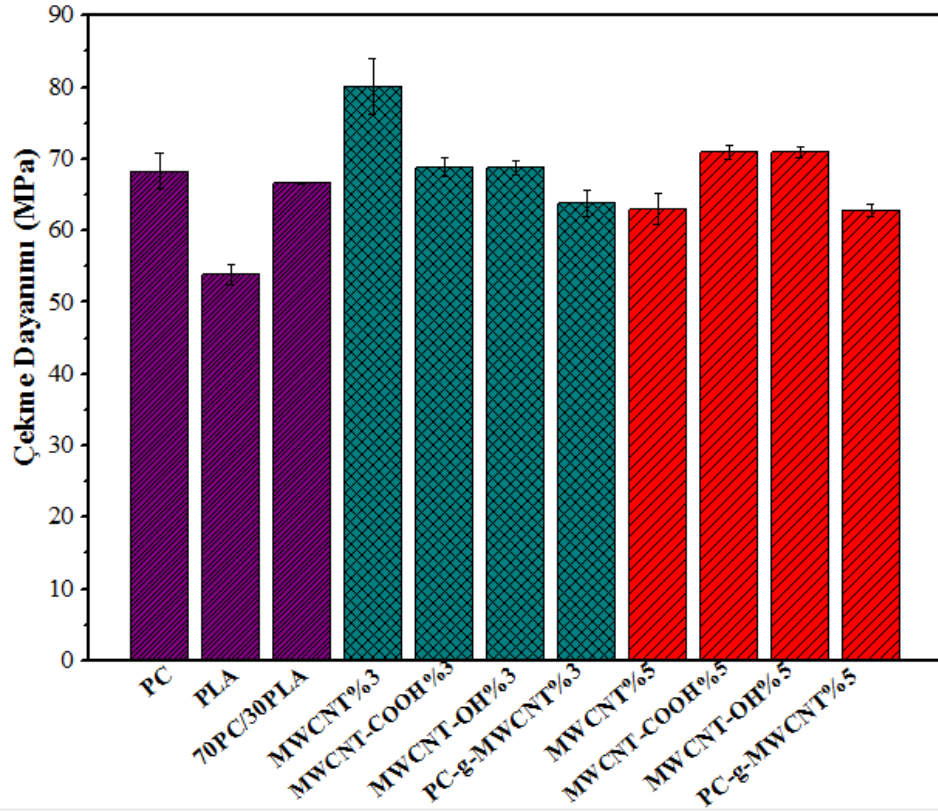
Nanokompozitler %0,5-1-3-5 olmak üzere 4 farklı yüzdede hazırlanmış olup yüzdelere göre farklı özellikteki MWCNT katkılarından elde edilen çekme testi sonuçları ayrı ayrı Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de verilmiştir. Şekil 3.6’da %0,5 oranında 70PC/30PLA karışımına ilave edilen MWCNT katkılarında -COOH ve -OH ile modifiye edilmiş MWCNT katkılarında saf 70PC/30PLA’ya göre %7’lik bir artış gösterdiği belirlenmiştir. Fakat saf MWCNT ve PC ile fonksiyonelleştirilen MWCNT katkısı %0,5 oranında 70PC/30PLA içerisine ilave edildiğinde çekme dayanımı değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.

Şekil 3.6 incelendiğinde %1 oranında nano parçacık ilaveleri 70PC/30PLA karışımına göre kayda değer bir katkı sağlamamıştır. PC-g-MWCNT katkısı ise çekme dayanım değerini 70PC/30PLA karışımına göre %13 oranında düşürmüş ve 57,61 MPa olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.6. 70PC/30PLA ve %0,5-1 oranında nano katkılı kompozitlerinin çekme dayanımı değerleri

Şekil 3.7’de ilk dikkat çeken %3 oranında saf MWCNT ilave edilmiş nanokompozittir. Saf 70PC/30PLA’nın çekme dayanımı değerini %20 arttırarak 80,11 MPa değerine yükseltmiştir. -COOH ve -OH modifiyeli MWCNT katkılarının çekme dayanımı değerine bir katkı sağlamadığı %1’lik kompozitlerde olduğu gibi %3’lük yüklemde de görülmüştür. %3’lük PC-g-MWCNT ilavesi çekme dayanımını arttırmaya yetmediği tespit edilmiştir. %3 oranında ilave edilen saf MWCNT %20’lik bir artış gösterirken yüklem oranı arttırılıp %5 oranında ilave yapıldığında bu değer düşüğü görülmektedir.

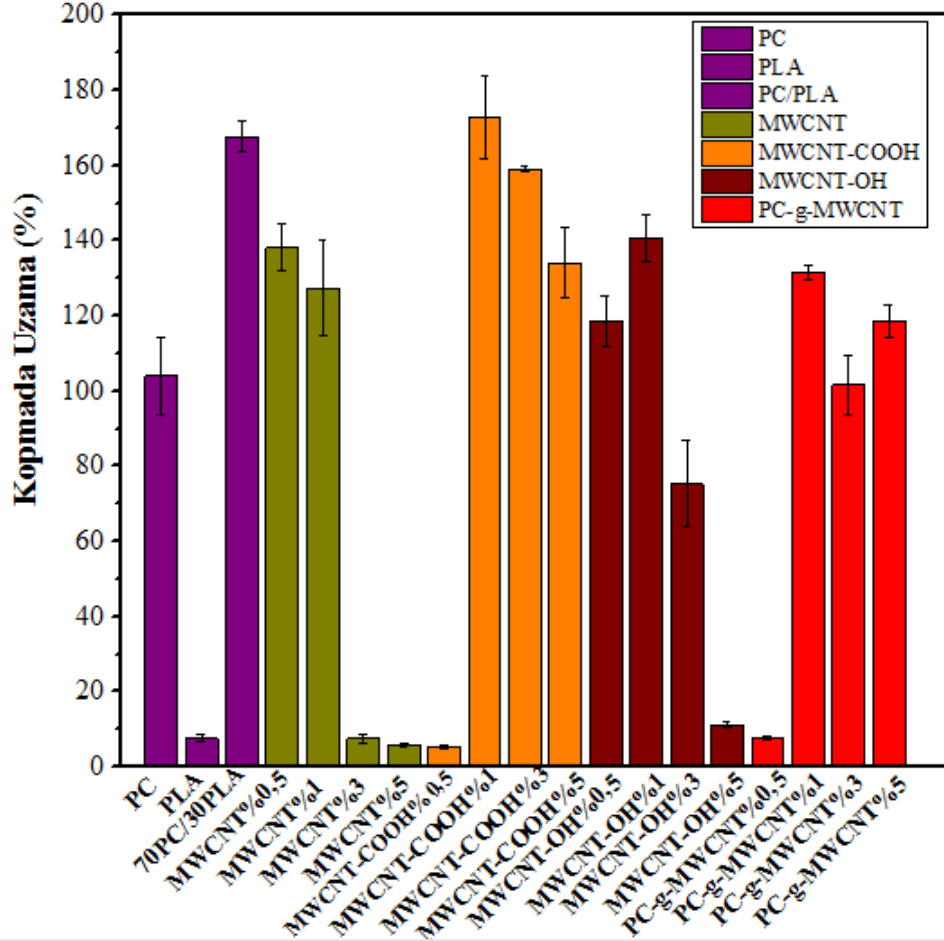


Şekil 3.7. 70PC/30PLA ve %3-5 oranında nano katkıli kompozitlerinin çekme dayanımı değerleri

Şekil 3.8 incelendiğinde %1 oranında MWCNT-COOH ilave edilmiş nanokompozit hariç diğer nanokompozitlerin hepsinde 70PC/30PLA karışımına göre % kopmada uzama değerlerinde bir düşüş söz konusudur. Kopma uzaması için değerlendirme PC'ye göre yapıldığında ise CNT'lerin %0,5 ile %1 yüklemelerinde gözle görülür artışlar elde edilmiştir. MWCNT-COOH ve PC-g-MWCNT ilavelerinde %0,5 oranındaki yüklemelerinde en düşük % kopmada uzama değerleri elde edilirken saf MWCNT ve MWCNT-OH ilaveli kompozitlerde en düşük değer %5 oranındaki ilavelerinde görülmüştür.

Rostami ve arkadaşlarına göre, polimer nanokompozitlerin mukavemeti, büyük ölçüde nanoparçacıklar ve polimer matrisi arasındaki ara yüzey etkileşimi ile belirlenmektedir. Yeterli ara yüzey yapışması, polimer matrisinden nanoparçacıklara yüksek derecede yük transferine yol açar, bu da mekanik özelliklerin artmasına neden olmaktadır. Nanokompozit numunelerin kopmada uzama değerlerinin düşüklüğü muhtemelen üst üste binen nano doldurucuların topaklanmaları ve kaymasından kaynaklanan boşluklar ve kusurlardan kaynaklanmaktadır. Takviyelerin zayıf bir

şekilde dağılması nano veya mikro kusurların oluşmasına neden olmakta ve bu da matristeki lokal stres konsantrasyonuna neden olmaktadır [74].



Şekil 3.8. Çekme testi sonucu elde edilen % kopmada uzama değerleri

Çekme testi sonuçlarına genel olarak bakıldığında; çekme dayanımı değerlerine PC ile modifiye edilmiş MWCNT katkıların artışı olmaz iken daha çok dayanımı azaltma yönünde bir etki göstermiştir. -COOH ve -OH ile modifiye edilmiş MWCNT katkıları ise 70PC/30PLA kompozitine kıyasla dikkate alınabilir ölçüde bir katkı sağlamamıştır. Saf MWCNT ilavelerinde %0,5 ve %1 yükleme oranlarının yetersiz kaldığı, %5'lik yüklemelerde de topaklanmalar meydana geldiği düşünülmektedir. Çekme dayanımında en yüksek değer %3 oranında saf MWCNT ilave edilmiş nanokompozitten elde edilir iken, % kopmada uzama değerlerinde ise diğerlerine kıyasla en düşük değerlerden biri olduğu saptanmıştır. PC-g-MWCNT katkıli nanokompozitlerin değerlendirilmesi yapıldığında kontrol numunesine oranla hep azalan değerler ile karşılaşılmıştır. Kim ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmalarında, MWCNT'lerle PC arasında zayıf

ara yüzey yapışması olduğunu saptamışlar [75] ve bu da mekanik özelliklere olumsuz etkinin sebebini açıklamaktadır. Topaklanma MWCNT'lerin takviye gücünü azaltır, çünkü dıştan gelen kuvveti etkisiz bir şekilde aktarır ve kompozit malzemenin dayanımında azalmaya neden olur [76].

3.5. Isıl İletkenlik

Bir malzemenin ısı iletkenliği atomik titreşime ya da fonon ve elektronlara bağlıdır. Polimer ile kompozit haline getirilen CNT'li nanokompozitlerin iletkenliği ara yüzey etkileşimlerine, nano malzemenin dağılımına ve miktarına bağlı olmaktadır [51].

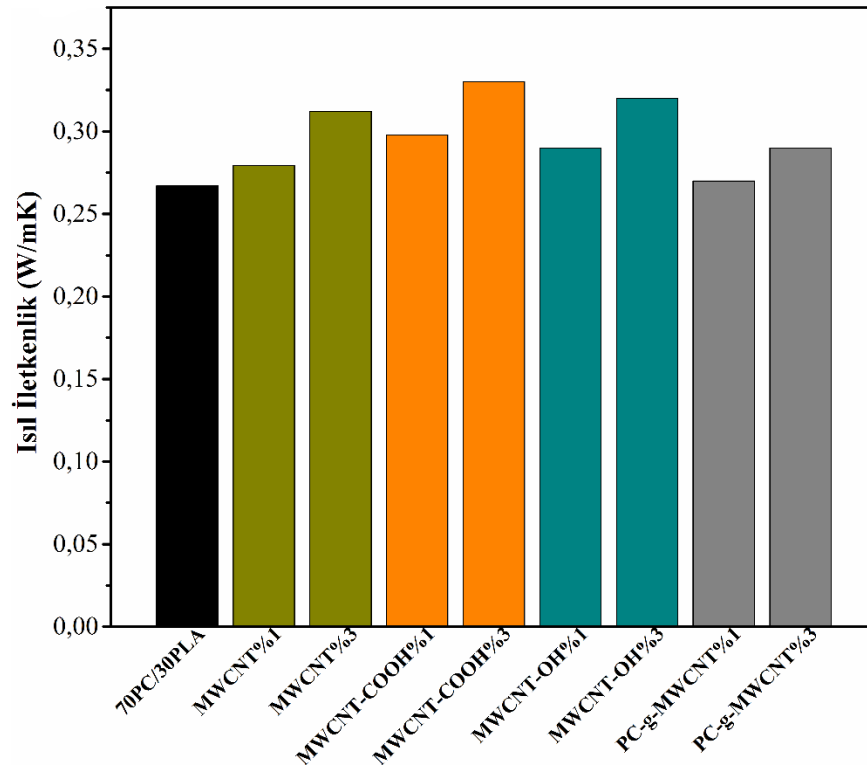
Isıl iletkenlik testleri için her CNT için %1-3 olmak üzere iki yüzde seçilerek analizleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.4 incelendiğinde saf 70PC/30PLA karışımına göre %1'lik PC-g-MWCNT katkılı nanokompozit hariç diğer hepsinde bir artış gözlemlenmiştir. PC'nin ısı iletkenliği $0,20 \pm 0,02$ W/mK aralığında bir değer gösterir iken [52, 76], çalışmada üretilen 70PC/30PLA karışımında bu değer 0,27 W/mK olarak kaydedilmiştir. En yüksek ısı iletkenlik değeri 0,33 W/mK değer ile karışıma göre %22,2 artış gösteren %3 MWCNT-COOH katkılı nanokompozitte elde edilmiştir.

İyi dispersiyon ısı iletkenlik değerlerinde artışa sebep olmaktadır. Matris içinde de dağılımı arttırmak için MWCNT'ler fonksiyonelleşme işlemine tabi tutulmaktadır [77]. MWCNT-COOH ilavelerindeki yüksek ısı iletkenlik değerleri bunun ile açıklanabilmektedir. Fakat Hong ve arkadaşları, PMMA ile oluşturdukları CNT kompozitlerinde fonksiyonelleştirilmiş MWCNT katkılarındansa saf MWCNT'li kompozitlerin daha yüksek ısı iletkenlik değerlerine ulaştığını saptamışlardır. Dağılım için işleme tabi tutulan CNT'ler asit ile muamele edildiğinde yapısal hasarlar almaktadırlar. Bu denge her polimer için farklı olsa da bazen fonksiyonelleştirme ile olumlu etkiler elde edilirken bazen muamelesiz CNT'lerde güzel sonuçlar alınmaktadır [78].

Tablo 3.4. 70PC/30PLA ve belirli yüzdelerdeki nanokompozitlerinin ısı iletkenlik değerleri

Örnekler	Isıl iletkenlik (λ) (W/mK)
70PC/30PLA	0,27
MWCNT %1	0,28
MWCNT %3	0,31
MWCNT-COOH%1	0,30
MWCNT-COOH%3	0,33
MWCNT-OH%1	0,29
MWCNT-OH%3	0,32
PC-g-MWCNT%1	0,27
PC-g-MWCNT%3	0,29

Bu çalışmada dağılımı arttırması için matris içindeki polimer ile fonksiyonelleştirilen MWCNT, üretim sırasında CNT duvarlarında oluşan hasarlardan dolayı en düşük etkiyi PC-g-MWCNT nanokompozitlerinde elde edildiği düşünölmektedir (şekil 3.9).



şekil 3.9. 70PC/30PLA ve nanokompozitlerinin ısı iletkenlik değerleri

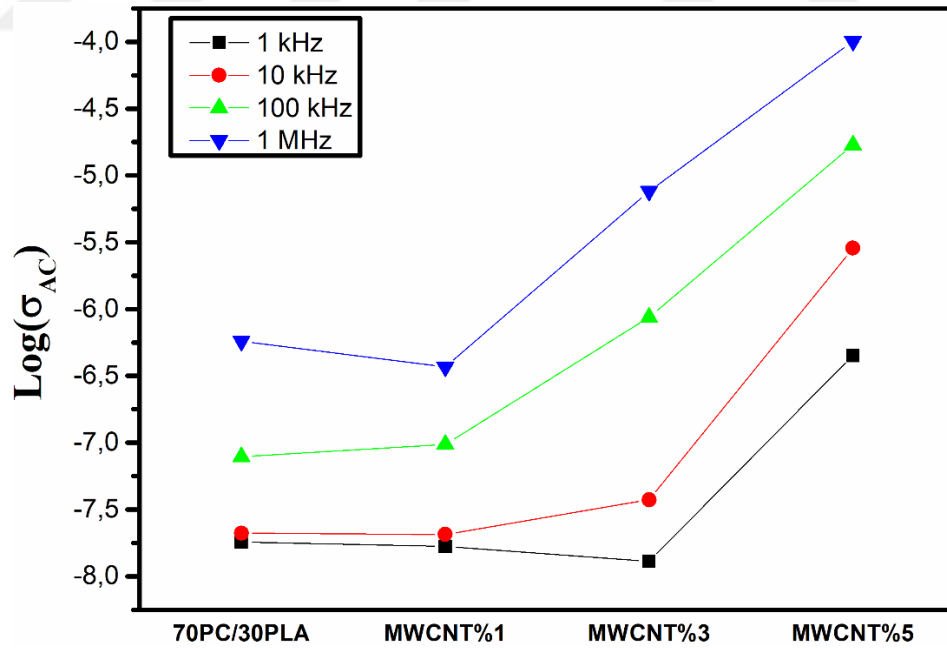
3.6. Elektriksel İletkenlik

Elektriksel iletkenlik ölçümlerinde frekans taramasına yönelik bir analiz gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığındaki kompozitler alternatif akım altında analize tabi tutulmuştur. Farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik verilerinden 4 frekans değeri belirlenip teze eklenmiştir. 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz ve 1 MHz frekanslardaki iletkenlik değerleri Tablo 3.5’de verilmiştir. Tablo incelendiğinde ilk göze çarpan artan MWCNT yükleme oranlarıyla elektrik iletkenliklerde iyileşme olduğudur. Aynı şekilde artan frekans değerleriyle de elektriksel iletkenlik değerlerinde sıçramalar gözlenmiştir. %1 ve %3’lük nano katkılarda 70PC/30PLA’ya göre değişim kaydedilememiştir.

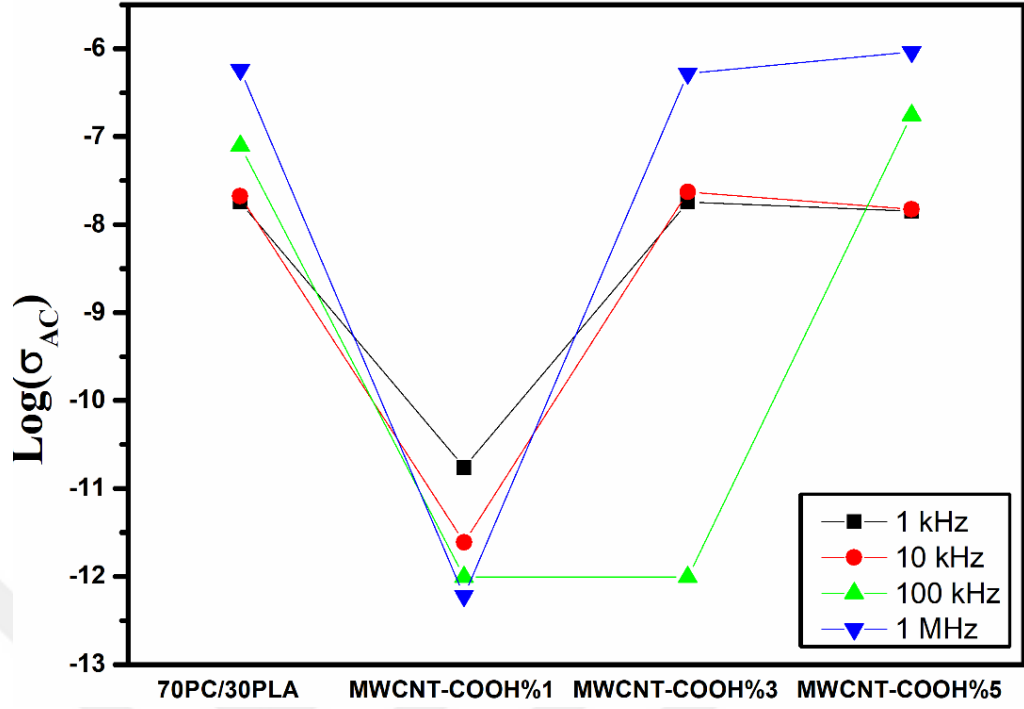
Tablo 3.5.70PC/30PLA ve nanokompozitlerin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri

	$\sigma_{AC} \times 10^{-8}$ (S/m)			
	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
70PC/30PLA	1,90	2,10	7,86	57,6
MWCNT%1	1,97	2,16	9,68	36,9
MWCNT%3	2,82	3,74	87,1	764
MWCNT%5	44,9	287	1690	10100
MWCNT-COOH%1	1,73E-3	2,44E-4	9,89E-5	6,01E-5
MWCNT-COOH%3	1,81	2,35	7,78	52,1
MWCNT-COOH%5	14,2	15,0	17,5	92,1
MWCNT-OH%1	1,72	1,90	17,7	150
MWCNT-OH%3	10,2	11,4	21,6	178
MWCNT-OH%5	6,95	7,63	485	3000
PC-g-MWCNT%1	1,66	2,05	3,79	40,3
PC-g-MWCNT%3	8,6	10,75	15,4	84,8
PC-g-MWCNT%5	60,9	264	1850	14800

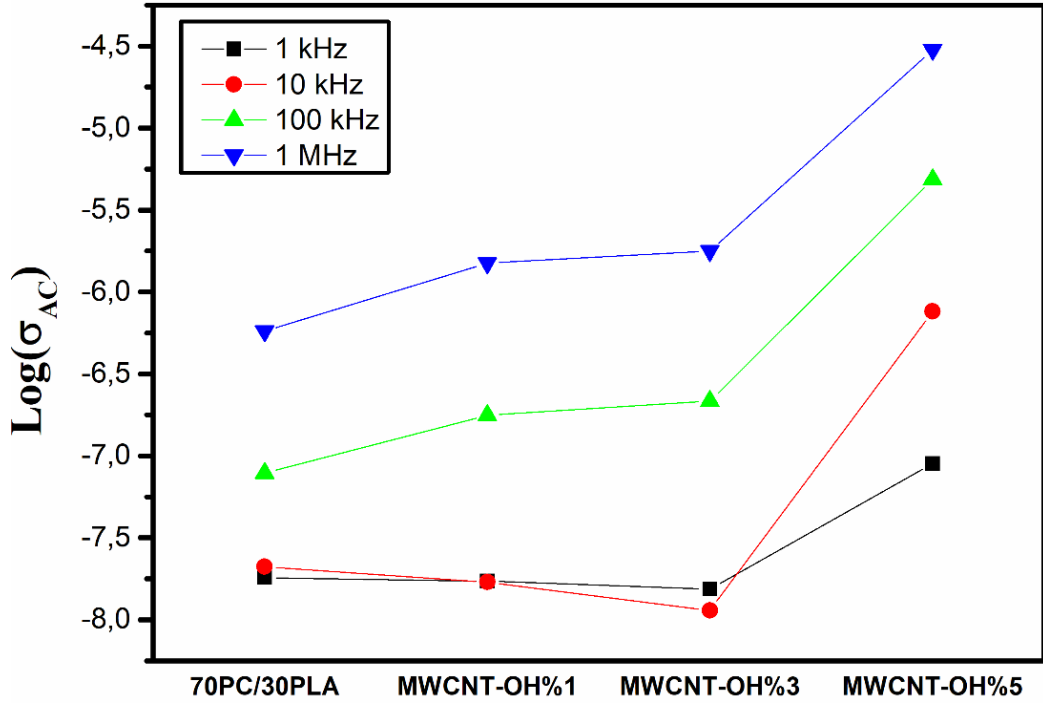
Kompozitlerde iletkenlik, hacim fraksiyonundaki kritik seviyeye ulaşıncaya kadar ilave edilen MWCNT yüzdesi arttıkça yavaşça artar. Bir anda bir sıçrama elde edilmesi çok küçük bir konsantrasyon değişiminde yaşanabilmektedir. Bu bölge kritik bölge olarak bilinir [79] ve bu çalışma için kritik bölge %3-5 arasındadır. Şekil 3.10-3.14 arasında farklı fonksiyonel gruplara sahip MWCNT eklenmiş farklı nanokompozitlerin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde nanokompozitlerin %5'lik yüklemelerinde bir sıçrama olduğu net bir Şekilde görölmektedir. 4 farklı fonksiyonalitye sahip MWCNT katkılarında %3'den %5 değerine geçildiğinde sıçrama gözlemlenmiştir. Perkolasyon eşiğinin belirlenebilmesi için %3 ila %5 arasında çok küçük yüzdelerle artışlar sağlanarak belirlenebilir. MWCNT-COOH nanokompozitlerinin verileri incelendiğinde diğer nanokompozitlere göre düşük değerler aldığı görölmektedir. Liebscher ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmada COOH ile fonksiyonelleştirme işlemine tabi tutulmuş MWCNT'lerin elektriksel iletkenliklerinin düşük olmasının sebebini; modifikasyon işlemi sonrasında nanotüplerin aromatik yapısına verilen hasardan ve karbonun sp^2 hibridizasyonundaki tahribattan kaynaklandığı vurgulanmıştır [53].



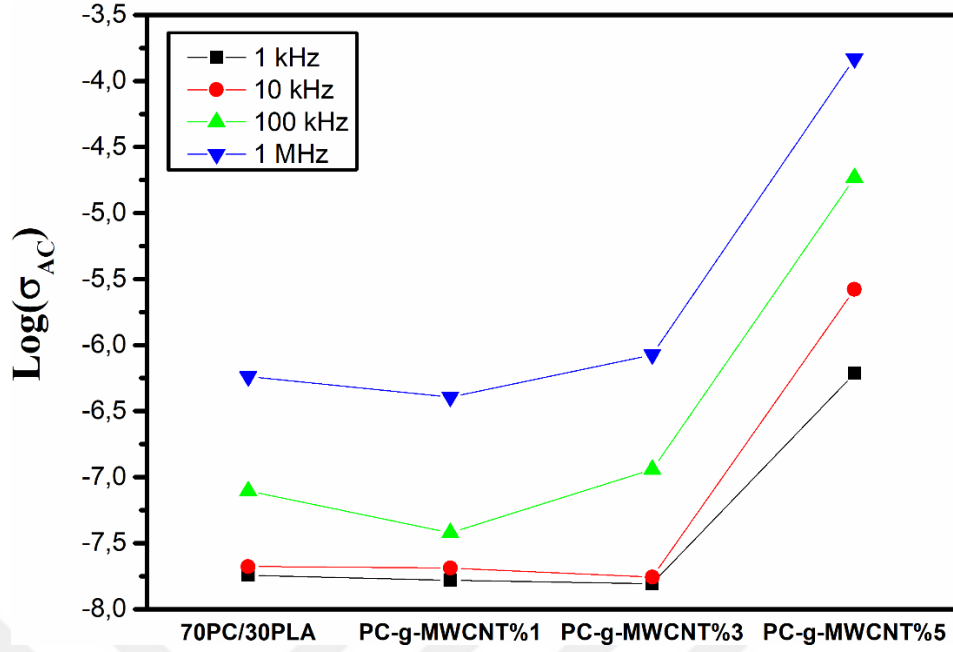
Şekil 3.10. Saf MWCNT katkılı nanokompozitlerin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri



Şekil 3.11. MWCNT-COOH katkıli nanokompozitlerin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri



Şekil 3.12. MWCNT-OH katkıli nanokompozitlerin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri



Şekil 3.13. PC-g-MWCNT katkıli nanokompozitlerin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri

En yüksek iletkenlik değerleri PC-g-MWCNT katkıli kompozitlerde elde edilmiştir. MWCNT'nin matris içindeki bir polimer ile modifiye edilmesi onun matris içinde daha kolay dağılmasını sağlamıştır. Jang ve arkadaşları, matris içindeki polimer ile modifiye edilmiş MWCNT'lerin o polimer etrafında seçici lokalizasyonunu görmüşler ve iletkenlikteki artışı bu lokalizasyona dayandırmışlardır [7]. Bu aşamada da PC-g-MWCNT katkıli malzemelerin yüksek iletkenliği kaçınılmaz olmuştur.

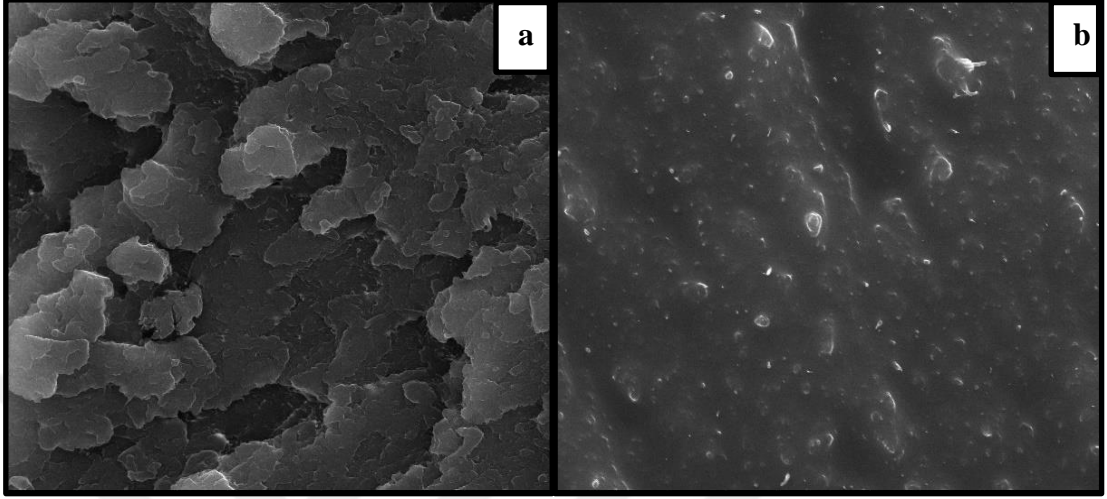
3.7. Morfolojik Karakterizasyon

3.7.1. SEM

SEM görüntüleri çekme testinde kopan nanokompozitlerin kopma yüzeyinden görüntüler alınarak elde edilmiştir. 70PC/30PLA ve %3-%5 katkıli nanokompozitlerinin SEM görüntüleri alınmış ve aşağıda gösterilmektedir.

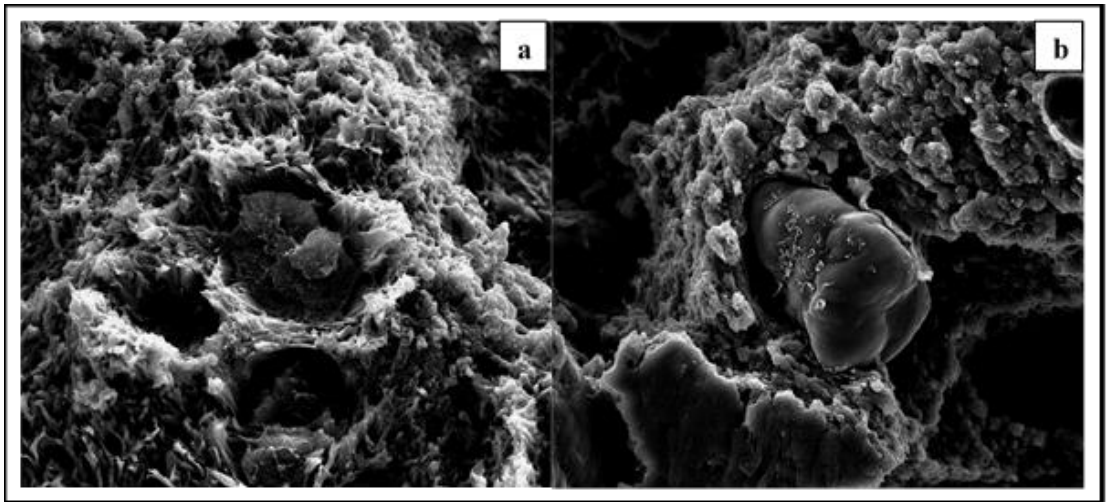
Şekil 3.14a incelendiğinde matriste tabakalaşmalar görülmektedir. PLA, PC fazı içerisinde farklı noktalarda toplanmış, homojen bir görüntü vermemiştir. Harmanda küresel şekilli tabakalar görünmekte ve Wang ve arkadaşlarına göre PLA'nın PC içerisinde ada-açık deniz morfolojisi gösterdiği söylenmektedir [80]. Aynı zamanda morfolojiden PC/PLA'nın tamamen karışamaz polimerler olduğu görülmektedir [81].

Şekil 3.14b’de gösterilen MWCNT-COOH katkıli nanokompozit 70PC/30PLA’ya göre daha pürüzsüz bir görüntü elde edilmiştir. Burada da DTG eğrilerinden elde ettiğimiz tek aşamalı bozunma sonucunu doğrulamaktadır.



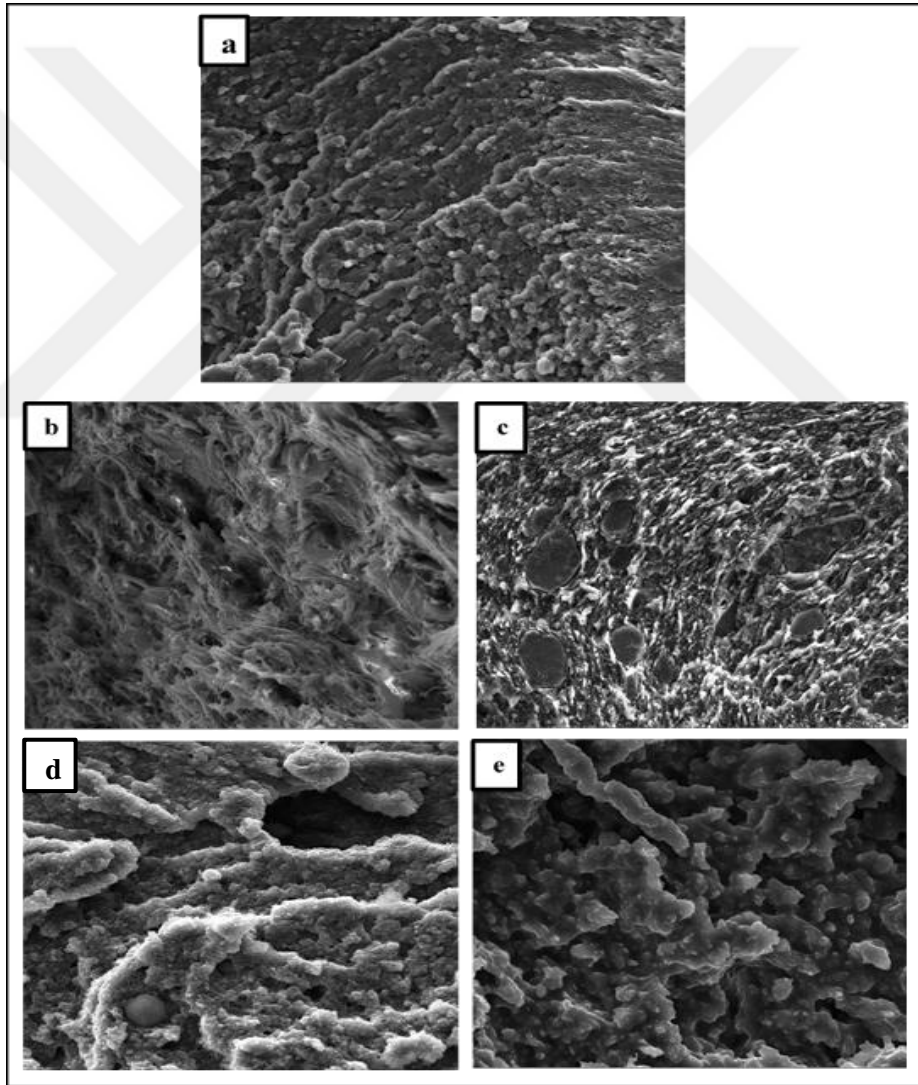
Şekil 3.14. 70PC/30PLA ve nanokompozitinin SEM görüntüleri (x5000(20 µm) büyütme oranı) a) 70PC/30PLA b)70PC/30PLA/MWCNT-COOH%3

Şekil 3.15’de MWCNT-OH takviyeli ve yine başlangıç malzemesi olarak MWCNT-OH kullanılarak MWCNT yüzeyine PC aşılınmış takviyeli nanokompozitlerin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 3.15a’da kısmen görünen topaklanmalar Şekil 3.15b’de yerini belirgin topaklanmış bölgelere bırakmıştır. Faz ayrılmaları meydana gelmiştir.



Şekil 3.15. Nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (x1500 (50 µm) büyütme oranı) a) 70PC/30PLA/MWCNT-OH%5 b)70PC/30PLA/PC-g-MWCNT%5

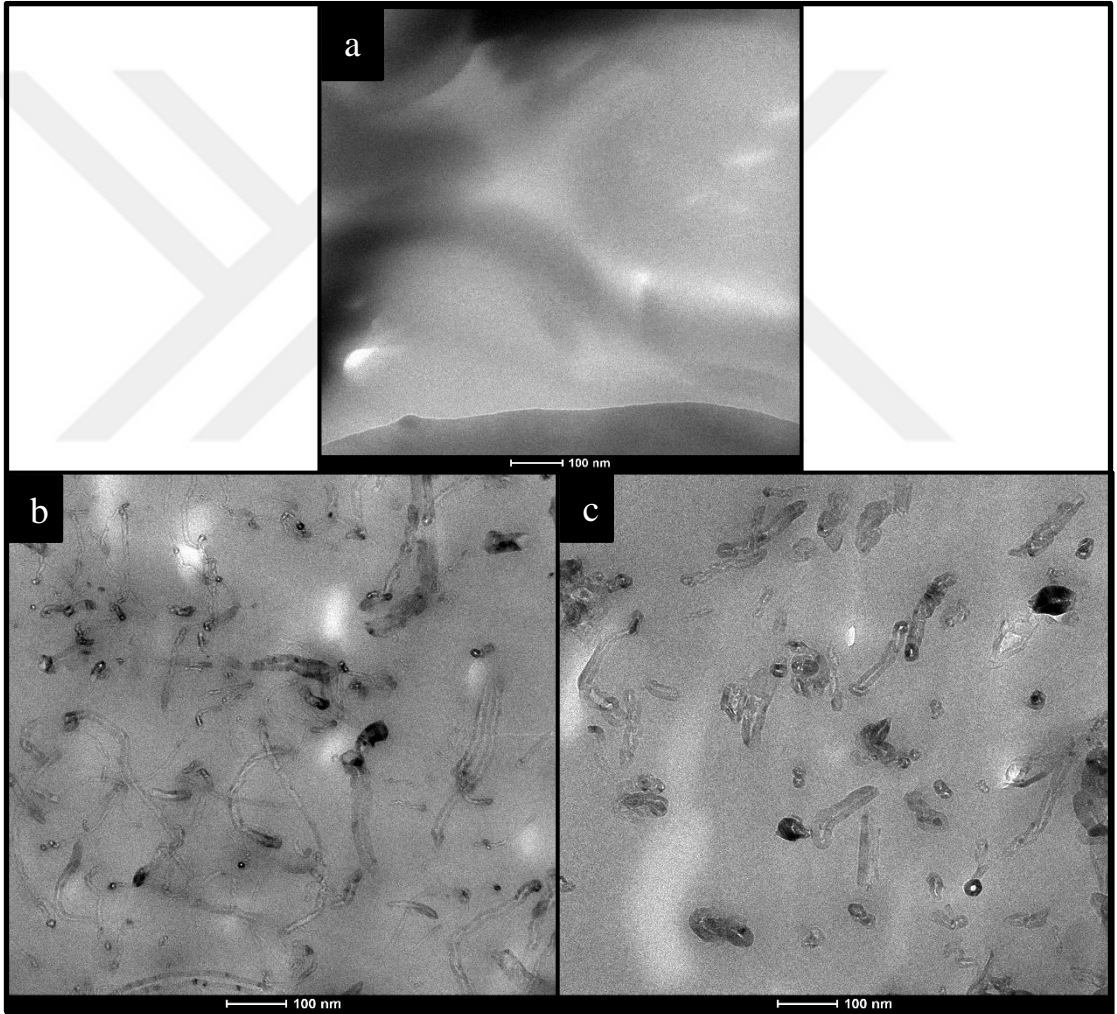
70PC/30PLA kontrol numunesinin ve %3 MWCNT katkıli nanokompozitin homojen dağılımının SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.16a ve Şekil 3.16b’de verilmektedir. %3 MWCNT katkıli nanokompozitte topaklanma görülmez iken, Şekil 3.16c incelendiğinde %5 saf MWCNT’nin SEM görüntüsünde topaklanmalar açıkça görülmektedir. Matrisin birçok bölgesinde topaklanmalar meydana gelmiştir ve bu da çekme dayanımındaki %3’ten %5’e geçerken olan çekme dayanımı değerindeki düşüşü açıklamaktadır. MWCNT-COOH ilaveli %3 ve %5’lik nanokompozitlerde ise Şekil 3.16d de görüldüğü gibi kısmen bir topaklanma oluşmuş fakat bu topaklanma %5’lik (Şekil 3.16e) ilavede ortadan kalkmıştır.



Şekil 3.16.70PC/30PLA ve nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (x500 (200 µm) büyütme oranı) a)70PC/30PLA b) 70PC/30PLA/MWCNT%3 c) 70PC/30PLA/MWCNT%5 d)70PC/30PLA/MWCNT-COOH%3 e)70PC/30PLA/MWCNT-COOH%5

3.7.2. TEM

TEM analizi sonucu nanokompozitlerin yüzey morfolojileri incelenmiştir. Şekil 3.17a’da görüldüğü gibi 70PC/30PLA karışımında düz bir tabaka gözlenir iken Şekil 3.17b, 3.17c’deki nanotüp ilaveli nanokompozitlerin görüntülerinde MWCNT’ler net bir şekilde görülmektedir. Saf MWCNT’nin boyu MWCNT-COOH’a göre daha uzundur ve matrisin tamamını kaplamıştır. MWCNT-COOH ise daha kısa bir görünüme sahiptir ve matris içi dağılımda her noktaya uzanamadığı ve belli bölgelerde toplandığı görülmektedir.



Şekil 3.17. TEM görüntüleri (100 nm) a)70PC/30PLA b)70PC/30PLA/MWCNT%5 c)70PC/30PLA/MWCNT-COOH%5

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 70PC/30PLA karışımı içerisinde farklı özelliklerde MWCNT ilave edilerek olası özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. TGA analizi sonucunda $T_{5\%}$ 'ler incelendiğinde karbon nanotüplerin matris içerisinde bariyer etkisi gösterdiği ve bozunmayı geciktirdiği görülmüştür. En yüksek etkiyi 70PC/30PLA karışımına göre %12'lik bir artış ile %5' oranında PC-g-MWCNT katkılı nanokompozitten elde edilmiştir. Hazırlanan farklı yükleme oranlarındaki nanokompozitler nano boyuttaki katkıların yükleme oranlarında optimum bir değer olduğunu göstermiştir. Yüksek yükleme oranları iyi özellikler anlamına gelmediği görülmüştür. Yüksek miktardaki ilavelerin matris içinde topaklanmalara neden olduğu saptanmıştır. Karbon nanotüp ilaveleri %3'ten %5 yükleme oranına yükseltildiğinde bozunma sıcaklıklarında azalmalarla karşılaşmıştır. Saf MWCNT ilaveli kompozit hariç diğer nanotüplerin %5 oranında matrise ilavesinde tek aşamalı bir bozunma gerçekleştiği görülmüştür. DSC sonuçlarında modifiye edilmiş MWCNT'lerde artan yüzde oranlarında %kristanilite değerlerinde artışlar gözlenir iken saf MWCNT ilavesinde azalma meydana gelmiştir. PC-g-MWCNT katkılı nanokompozitlerde yükleme oranı arttıkça T_g değerlerinde azalmalar meydana gelmiştir. Bu da matris içinde bulunan PC'nin molekül ağırlığının azalmasına ve serbest hacmi arttırarak zincir hareketliliğini arttırmasıyla ilişkilendirilebilmektedir.

Çekme dayanımı testi sonucunda en yüksek çekme dayanımı değeri %3 oranında saf MWCNT katkılı nanokompozitte elde edilmiştir. 70PC/30PLA karışımına göre %20'lik bir artış gözlemlenmiştir. PC-g-MWCNT katkılı kompozitlerin her bir yüzdesinde 70PC/30PLA'ya göre çekme dayanımında azalmalar ile karşılaşmıştır. Bunu da PC ile MWCNT arasındaki zayıf ara yüzey yapışması olduğunu göstermektedir.

En yüksek ısı iletkenlik değeri karışıma göre %22'lik bir artış gösteren %3 yükleme oranına sahip MWCNT-COOH nanokompozitinde elde edilmiştir. İyi dağılımın ısı iletkenlik değerlerine etkileri görülmüştür.

Dağılımı arttırması için matris içindeki polimer ile modifiye edilip hazırlanan nanokompozitlerin en düşük ısı iletkenlik değerlerini verdiği görülmüştür. Bunu da MWCNT'nin modifikasyonu sırasında CNT duvarlarında oluşan hasarlardan kaynaklandığı dnlmektedir. Bu durumda da CNT kendi özelliklerini matris içerisine aktaramamıtır.

Elektriksel iletkenlik sonuçlarında en düşük değerler MWCNT-COOH katkılı nanokompozitlerden elde edilmiştir. MWCNT'nin asit ile muamelesi sonucunda karbon atomunun sp^2 hibridizasyonunda meydana gelen tahribatlardan kaynaklandığı dnlmektedir. En yüksek elektriksel iletkenlik değerleri ise PC-g-MWCNT nanokompozitlerinde elde edilmiştir. Katkı malzemesinin PC etrafındaki seçici lokalizasyonu iletkenlik değerlerine olumlu sonuçlar sağlamıştır.

Tüm sonuçlar bir arada değerlendirilecek olur ise; yüksek dayanım istendiğinde saf MWCNT, yüksek ısı iletkenlik istendiğinde MWCNT-COOH ve yüksek elektriksel iletkenlik istendiğinde ise PC-g-MWCNT'nin %3 oranında kullanılması PC/PLA matrisi için önerilir.

Çalışmanın ilerleyen aşamalarında fonksiyonelletirme işleminde CNT'lere daha az zarar verecek prosesler belirlenebilir. Matris ile daha uyumlu bir modifikasyon gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda PC/PLA karışımı için perkolasyon eşiğinin belirlenebilmesi adına %3-%5 arasında aralığı daha az olan yükleme oranları seçilerek kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Mishra J., Tiwari S.K., Abolhasani M.M., Azimi S., et al., Fundamental of Polymer Blends and Its Thermodynamics, Editörler: Mishra R.K., Thomas S., Kalarikkal N., *Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends*, 1st ed., Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Kerala, 27–55, 2017.
- [2] Strong A.B., *Plastics Materials and Processing*, 3rd ed., Pearson Education, Atlantic Highlands, 2006.
- [3] Hamad K., Kaseem M., Ayyoob M., Joo J., et al., Polylactic Acid Blends: The Future of Green, Light and Tough, *Progress in Polymer Science*, 2018, **85**(18), 83–127.
- [4] Peacock A.J., Calhoun A., *Polymer Chemistry: Properties and Application*, 1st ed., Cincinnati, 2006.
- [5] Niaounakis M., Blending, Editörler: Ebnesajjad S., *Biopolymers: Processing and Product*, 1st ed., Elsevier, Waltham, 117–185, 2015.
- [6] Hazer S., Coban M., Aytac A., A Study on Carbon Fiber Reinforced Poly(lactic acid)/Polycarbonate Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, **135**(48), 1–9.
- [7] Jang M.G., Lee Y.K., Kim W.N., Influence of Lactic Acid-Grafted Multi-Walled Carbon Nanotube (LA- g -MWCNT) on the Electrical and Rheological Properties of Polycarbonate / Poly (lactic acid)/ LA- g -MWCNT Composites, *Macromolecular Research*, 2015, **23**(10), 916–923.
- [8] Eitan A., Fisher F.T., Reinforcement Mechanisms in MWCNT-Filled Polycarbonate, *Composites Science and Technology*, 2006, **66**(9), 1162–1173.
- [9] Jordan J., Jacob K.I., Tannenbaum R., Sharaf M.A., et al., Experimental Trends in Polymer Nanocomposites - A Review, *Materials Science and Engineering A*, 2005, **393**(1–2), 1–11.
- [10] Mittal V., *Polymer Nanocomposites Technology: An Overview*, Editörler: Mittal V., *Advances in Polymer Nanocomposite Technology*, 1st ed., Nova Science, New York, 1–27, 2010.
- [11] Winey K.I., Vaia R.A., *Polymer Nanocomposites*, Mrs Bulletin, 2007, **32**(1), 314–322.

- [12] Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., et al., Swelling Behavior of Montmorillonite Cation Exchanged for W -Amino Acids by E-Caprolactam, *Journal Materials Research*, 1993, **8**(5), 1174–1178.
- [13] Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E., Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application, *Journal of Composite Materials*, 2006, **40**(17), 27–32.
- [14] Yu Y., Zou J., Cheng C., Synthesis and Biomedical Applications of Functional Poly(α -hydroxyl acid)s, *Polymer Chemistry*, 2014, **5**(20), 5854–5872.
- [15] Du N., Guo W., Yu Q., Guan S., et al., Poly(d,l-lactic acid)-: Block -Poly(N - (2-Hydroxypropyl)Ethacrylamide) Nanoparticles for Overcoming Accelerated Blood Clearance and Achieving Efficient Anti-Tumor Therapy, *Polymer Chemistry*, 2016, **7**(36), 5719–5729.
- [16] Avérous L., Polylactic Acid : Synthesis , Properties and Applications, Editörler: Gandini A., Belgacem M.N., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 1st ed., Elsevier, Oxford 2008, 433–450.
- [17] Lin L., Deng C., Wang Y., Improving the Impact Property and Heat- Resistance of PLA / PC Blends Through Coupling Molecular Chains at the Interface, *Polymers Advanced Techonologies*, 2015, **26**(10), 1247–1258.
- [18] Gupta B., Revagade N., Hilborn J., Poly(lactic acid) Fiber: An Overview, *Progress in Polymer Science*, 2007, **32**(4), 455–482.
- [19] Tormala P., Rokkaned P., Ultra-High-Strenght Absorbable Self-Polyglycolide (SR-PGA) Composite Rods for Internal Fixation of Bone Fractures : In Vitro and In Vivo Study, *Journal of Biomedical Materials Research*, 1991, **25**(1), 1–22.
- [20] Li M., Ma C.M., Lin M., Chang F., Chemical Reactions Occurring During the Preparation of Polycarbonate-Epoxy Blends, *Polymer*, 1997, **38**(19), 4903–4913.
- [21] LeGrand D.G., Bendler J.T., *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*, 1st ed., Marcel Dekker, Basel, 2000.
- [22] Pérez J.M., Vilas J.L., Laza J.M., Arnáiz S., et al., Effect of Reprocessing and Accelerated Ageing on Thermal and Mechanical Polycarbonate Properties, *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, **210**(5), 727–733.
- [23] Abbasi S., Carreau P.J., Derdouri A., Moan M., Rheological Properties and Percolation in Suspensions of Multiwalled Carbon Nanotubes in Polycarbonate, *Rheologica Acta*, 2009, **48**(9), 943–959.
- [24] Rogers T., Everything You Need To Know About Polycarbonate (PC), <https://www.creativemechanisms.com/blog/everything-you-need-to-know-about-polycarbonate-pc>, (Ziyaret Tarihi: 23.05.2015).

- [25] Barry M., Polymer Blending for Packaging Applications, Editörler: Andrew W., *The Science and Technology of Flexible Packaging*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam 2016, 149–177.
- [26] Yu L., Dean K., Li L., Polymer Blends and Composites from Renewable Resources, *Progress in Polymer Science*, 2006, **31**(6), 576–602.
- [27] Karsli N.G., Aytac A., Properties of Alkali Treated Short Flax Fiber Reinforced Poly (Lactic Acid)/ Polycarbonate Composites, *Fibers and Polymers*, 2014, **15**(12), 2607–2612.
- [28] Hanada T., Okada Y., Yase K., Structure of Multi-Walled and Single-Walled Carbon Nanotubes. EELS Study, Editörler: Tanaka K., Yamabe T., Fukui K., *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, 1st ed., Elsevier, Oxford, 29–40, 1999.
- [29] Louie S.G., *Carbon Nanotubes*, 1st ed., Topics in Applied Physics, 2001.
- [30] Balasubramanian K., Burghard M., Chemically Functionalized Carbon Nanotubes, *Small*, 2005, **1**(2), 180–192.
- [31] Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., et al., Polymer Nanocomposites Based on Functionalized Carbon Nanotubes, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**(7), 837–867.
- [32] Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C., Carbon nanotube – Polymer Composites : Chemistry , Processing , Mechanical and Electrical Properties, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**(3), 357–401.
- [33] Ma P.C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.K., Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, **41**(10), 1345–1367.
- [34] Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., et al., Ultra-low Electrical Percolation Threshold in Carbon-Nanotube-Epoxy Composites, *Polymer*, 2003, **44**(19), 5893–5899.
- [35] Cruz H., Son Y., Effect of Aspect Ratio on Electrical , Rheological and Glass Transition Properties of, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, **18**(2), 943–950.
- [36] Matyjaszewski Polymer Group, Densely Grafted Linear Copolymers, Carnegie Mellon University, https://www.cmu.edu/maty/materials/Polymers_with_Specific_Architecture/densely-grafted-linear-copolymers.html, (Ziyaret Tarihi: 31.05.2019).
- [37] Yu M.-F., Lourie O., Dyer M.J., Katerina M., Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, *Science*, 2000, **287**(1), 637–640.

- [38] Ruoff R.S., Lorents D.C., Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotubes, *Carbon*, 1995, **33**(7), 925–930.
- [39] Mittal V., *Polymer Nanotube Nanocomposites*, 2nd ed., Scrivener Publishing, Beverly, 2014.
- [40] Suhr J., Zhang W., Ajayan P.M., Koratkar N.A., Temperature-Activated Interfacial Friction Damping in Carbon Nanotube Polymer Composites, *Nano Letters*, 2006, **6**(2), 219–223.
- [41] Alig I., Pötschke P., Lellinger D., Skipa T., et al., Establishment , Morphology and Properties of Carbon Nanotube Networks in Polymer Melts, *Polymer*, 2012, **53**(1), 4–28.
- [42] Marković G., Marinović-Cincović M., Jovanović V., Samaržija-Jovanović S., et al., Polymer characterization (II), *Polymer Science*, 2016, **57**(2), 251.
- [43] Büyüksırt T., Kuleaşan H., Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı, *Gıda*, 2014, **39**(4), 235–241.
- [44] Cheremisinoff N.P., *Polymer Characterization Laboratory Techniques and Analysis*, Noyes Publications, New Jersey, 1996.
- [45] Campbell D., Pethrick R.A., White J.R., *Polymer Characterization Physical Techniques*, 2nd ed., Taylor&Francis, Florida, 2000.
- [46] Brewis D., Briggs D., *Mechanical Properties and Testing of Polymers*, 3rd ed., Springer-Science+Business Media, B.V., Berlin, 1996.
- [47] Savage T., Rao A.M., Thermal Properties of Nanomaterials and Nanocomposites, Editörler: Tritt T.M., *Thermal Conductivity*, 3rd ed., Kluwe Academic/Plenum, New York, 262–282, 2004.
- [48] Biercuk M.J., Llaguno M.C., Radosavljevic M., Hyun J.K., et al., Carbon Nanotube Composites for Thermal Management, *Applied Physics Letters*, 2002, **80**(15), 2767–2769.
- [49] Price D.M., Jarratt M., Thermal Conductivity of PTFE and PTFE Composites, *Thermochimica Acta*, 2002, **392**, 231–236.
- [50] Hyup D., Tae P., Kan G., Kyun Y., et al., Effect of Multi-Walled Carbon Nanotube Dispersion on the Electrical and Rheological Properties of Poly (propylene carbonate)/Poly (lactic acid)/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites, *Journal of Materials Science*, 2013, **48**(1), 481–488.
- [51] Ali A.M., Ahmad S.H., Tarawneh M.A., Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Thermal Conductivity of Polylactic Acid Nanocomposite, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2016, **20**(5), 1084–1089.

- [52] Zhang F., Li Q., Improved Thermal Conductivity of Polycarbonate Composites Filled with Hybrid Exfoliated Graphite/Multi-Walled Carbon Nanotube Fillers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, **123**(1), 431–437.
- [53] Pötschke P., Liebscher M., Gärtner T., Tzounis L., et al., Influence of the MWCNT Surface Functionalization on the Thermoelectric Properties of Melt-Mixed Polycarbonate Composites, *Composites Science and Technology*, 2014, **101**(47), 133–138.
- [54] Pegel S., Ha L., Kretschmar B., Villmow T., et al., Influence of Twin-Screw Extrusion Conditions on the Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in a Poly (lactic acid) Matrix, *Polymer*, 2008, **49**(16), 3500–3509.
- [55] Yoon J.T., Jeong Y.G., Lee S.C., Min B.G., Influences of Poly(lactic acid) - Grafted Carbon Nanotube on Thermal , Mechanical , and Electrical Properties of Poly (lactic acid), *Polymers Advanced Techonologies*, 2009, **20**(7), 631–638.
- [56] Kuan C., Kuan H., Ma C.M., Chen C., Mechanical and Electrical Properties of Multi-walled Carbon Nanotube/Poly(lactic acid) Composites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, **69**(6), 1395–1398.
- [57] Lin L., Deng C., Lin G., Wang Y., Mechanical Properties , Heat Resistance and Flame Retardancy of Glass Fiber-Reinforced PLA-PC Alloys Based on Aluminum Hypophosphite, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2014, **53**(6), 613–625.
- [58] Yuryev Y., Mohanty A.K., Misra M., Novel Durable Biocomposites from Biobased PC/PLA Blend Matrix System, *Composites Part B*, 2017, **130**(16), 158–166.
- [59] Maiti S., Khatua B.B., Properties of Polycarbonate (PC)/Multi-Wall Carbon Nanotube (MWCNT) Nanocomposites Prepared by Melt Blending, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, **11**(10), 8613–8620.
- [60] Pötschke P., Fornes T.D., Paul D.R., Rheological Behavior of Multiwalled Carbon Nanotube/Polycarbonate Composites, *Polymer*, 2002, **43**(11), 3247–3255.
- [61] Rostami A., Masoomi M., Fayazi M.J., Vahdati M., Role of Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs) on Rheological, Thermal and Electrical Properties of PC/ABS Blend, *RSC Advances*, 2015, **5**(41), 32880–32890.
- [62] Wegrzyn M., Ortega A., Benedito A., Gimenez E., Thermal and Electrical Conductivity of Melt Mixed Polycarbonate Hybrid Composites Co-Filled with Multi-Walled Carbon Nanotubes and Graphene Nanoplatelets, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132**(37), 1–8.
- [63] Choi E.Y., Kim J.Y., Kim C.K., Fabrication and Properties of Polycarbonate Composites With Polycarbonate Grafted Multi-Walled Carbon Nanotubes by Reactive Extrusion, *Polymer*, 2015, **60**(1), 18–25.

- [64] Gojny F.H., Nastalczyk J., Roslaniec Z., Schulte K., Surface Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes in CNT/Epoxy-Composites, *Chemical Physics Letters*, 2003, **370**(5), 820–824.
- [65] Wang L., Qiu J., Sakai E., Thermal Behavior and Mechanical Properties of Nanocomposites of Polycarbonate Reinforced with Multiwalled Carbon Nanotubes, *Society of Plastics Engineers*, 2017, **38**(1), 303–313.
- [66] Raja M., Ryu S.H., Shanmugharaj A.M., Thermal, Mechanical and Electroactive Shape Memory Properties of Polyurethane (PU)/Poly (lactic acid) (PLA)/CNT Nanocomposites, *European Polymer Journal*, 2013, **49**(11), 3492–3500.
- [67] Wu D., Wu L., Zhang M., Zhao Y., Viscoelasticity and Thermal Stability of Polylactide Composites with Various Functionalized Carbon Nanotubes, *Polymer Degradation and Stability*, 2008, **93**(8), 1577–1584.
- [68] Najafi N., Heuzey M.C., Carreau P.J., Polylactide (PLA)-Clay Nanocomposites Prepared by Melt Compounding in the Presence of A Chain Extender, *Composites Science and Technology*, 2012, **72**(5), 608–615.
- [69] Wang L., Qiu J., Sakai E., Wei X., The Relationship Between Microstructure and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes/Polylactic acid Nanocomposites Prepared by Twin-Screw Extrusion, *Composites Part A*, 2015, **89**(5), 19–25.
- [70] Quan H., Zhang S., Qiao J., Zhang L., The Electrical Properties and Crystallization of Stereocomplex Poly(lactic acid) Filled with Carbon Nanotubes, *Polymer*, 2012, **53**(20), 4547–4552.
- [71] Barrau S., Vanmansart C., Moreau M., Addad A., et al., Crystallization Behavior of Carbon Nanotube A Polylactide Nanocomposites, *Macromolecules*, 2011, **44**(16), 6496–6502.
- [72] Yuen S., Ma C.M., Wu H., Kuan H., et al., Preparation and Thermal , Electrical and Morphological Properties of Multiwalled Carbon Nanotube and Epoxy Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **103**(2), 1272–1278.
- [73] Jin S.H., Choi D.K., Lee D.S., Electrical and Rheological Properties of Polycarbonate/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, **313**(1), 242–245.
- [74] Rostami A., Nazockdast H., Karimi M., Graphene Induced Microstructural Changes of PLA/MWCNTs Biodegradable Nanocomposites: Rheological, Morphological, Thermal and Electrical Properties, *RSC Advances*, 2016, **6**(2), 49747–49759.
- [75] Kim K.H., Jo W.H., A Strategy for Enhancement of Mechanical and Electrical Properties of Polycarbonate/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites, *Carbon*, 2008, **47**(4), 1126–1134.

- [76] Babal A., Gupta R., Singh V.N., Mathur R.B., et al., Mechanical and Electrical Properties of High Performance MWCNT/Polycarbonate Composites Prepared by Industrial Viable Twin Screw Extruder with Back Flow Channel, *RSC Advances*, 2014, **4**(15), 64649–64658.
- [77] Han Z., Fina A., Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and Their Polymer Nanocomposites : A Review, *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**(7), 914–944.
- [78] Hong W., Tai N., Investigations on The Thermal Conductivity of Composites Reinforced with Carbon Nanotubes, *Diamond and Related Materials*, 2008, **17**(7–10), 1577–1581.
- [79] Wang S., Characterization and Analysis of Electrical Conductivity Properties of Nanotube Composites, Florida State University, 2005.
- [80] Wang Y., Chiao S.M., Hung T.-F., Yang S.-Y., Improvement in Toughness and Heat Resistance of Poly(lactic acid)/Polycarbonate Blend Through Twin-Screw Blending: Influence of Compatibilizer Type, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **125**(2), 402–412.
- [81] Bao D., Liao X., He T., Yang Q., et al., Preparation of Nanocellular Foams from Polycarbonate/Poly(lactic acid) Blend by Using Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of Polymer Research*, 2013, **20**(11), 290–300

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Urtekin G.**, Hazer S., Tınmaz B., Uysal G., Aytaç A., Investigation of Thermal and Mechanical Properties of The Egg Shell Reinforced PLA Composites, 7. *Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 9-12 Eylül 2018.
- [2] **Urtekin G.**, Hazer S., Aytaç A., Cam Elyaf Takviyesinin Poli(Laktik Asit)/Polikarbonat Karışımlarının Isıl ve Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, 7. *Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 9-12 Eylül 2018.
- [3] **Urtekin G.**, Aytaç A., Fonksiyonelleştirilmiş ve Fonksiyonelleştirilmemiş MWCNT Katkılı PC/PLA Nanokompozitlerinin Özelliklerinin Karşılaştırılması, *International Eurasian Conference on Science, Engineering, and Technology*, Ankara, Türkiye, 22-23 Kasım 2018.
- [4] **Urtekin G.**, Hazer S., Karbon Elyaf Takviyeli PC/PLA Kompozitlerinin Alev Geciktiriciliğinin İyileştirilmesi, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 26-28 Nisan 2019.
- [5] **Urtekin G.**, Aytaç A., Fonksiyonelleştirilmiş MWCNT Katkılı PC/PLA kompozitlerinin Karakterizasyonu, *International Eurasian Conference on Biological, and Chemical*, Ankara, Türkiye, 28-29 Haziran 2019.

ÖZGEÇMİŞ

1994 yılında Yalova'da doğdu. Orta öğrenim ve lise öğrenimini Yalova'da tamamladı. 2011 yılında lise öğrenimini okul ikincisi olarak bitirdi. Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2016 yılında mezun oldu. 2017 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisansa başladı. Yüksek lisansı süresince TÜBİTAK projesinde yer aldı. 2017 Nisan ayından itibaren de TÜPRAŞ ile ortak bir projede yöneticilerden biri olarak çalışıyor.

