

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YÜZEYİ MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFEN VE KARBON
NANOTÜPÜN POLİ(BÜTİLEN SÜKSİNAT)'IN İZOTERMAL
OLMAYAN KRİSTALİZASYON KİNETİĞİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

TUGAY YARICI

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YÜZEYİ MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFEN VE KARBON
NANOTÜPÜN POLİ(BÜTİLEN SÜKSİNAT)'IN İZOTERMAL
OLMAYAN KRİSTALİZASYON KİNETİĞİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ

TUGAY YARICI

Yrd.Doç.Dr. Mehmet KODAL
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Doç.Dr. Fatih ŞEN
Jüri Üyesi, Dumlupınar Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 27.12.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çevre bilincinin hızla artması ile biyobozunur polimerlere olan ilgi artmıştır. Özellikle ambalaj ve otomotiv sanayindeki hızlı büyümenin bir sonucu olarak ortaya çıkan plastik katı atık sorununun çözümü için biyobozunur polimer temelli malzemeler geliştirilmektedir. Biyobozunur polimerler arasında sentetik bir poliester olan poli(bütilen süksinat) (PBS) çeşitli potansiyel uygulamalar için ümit vaat edici bir polimerdir. PBS'nin mükemmel işlenebilirliği, onun tekstil alanında multifilament, monofilament, düz ve bölünmüş iplik olarak kullanılması ve ayrıca enjeksiyon kalıplı plastik ürünler olarak plastik alanında kullanılabilir olması, ambalaj ve şişe imalatında kullanılması, çeşitli potansiyel uygulamalar için umut verici bir polimer olmasını sağlamaktadır. Diğer taraftan, gaz bariyer özelliklerinin düşük olması, yüksek sıvı geçirgenliği ve kristalizasyon hızının yavaş olması uygulama alanını kısıtlamaktadır. PBS'nin ve diğer biyopolimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmek için sıklıkla kullanılan etkili yaklaşımların başında inorganik veya organik katkı maddeleri ilavesi gelmektedir. Son yıllarda, karbon temelli nanoparçacıklar (karbon nanotüp ve grafen) yüksek performanslı kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan güçlendirici dolgu maddelerinin başında gelmektedir. Bununla birlikte, literatürde karbon temelli nanoparçacıkların bir heterojen çekirdeklenme ajanı gibi davranarak polimerlerin kristalizasyon hızını artırdığından da bahsedilmektedir.

Grafen ve karbon nanotüp gibi karbon temelli nanoparçacıklar yapısal olarak karbon atomlarının kendi aralarında kovalent bağlanmasıyla oluşmakla beraber elektrostatik kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri gibi ikincil etkileşimlerin de etkisi altındadır. Karbon temelli nanoparçacıklar bu zayıf kuvvetler nedeniyle polimer matrisinde topaklanma eğilimi göstermektedirler. Bu durum, grafen ve karbon nanotüp gibi üstün mekanik, ısı, elektronik özelliklere sahip nanoparçacıkların uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Polimer kompozitlerde katkı malzemesi olarak kullanılan karbon temelli nanoparçacıkların Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan topaklanması, polimer-nanotanecek ara yüzey alanını azaltmaktadır. Bu durum, heterojen çekirdeklenmenin yani kristalizasyon sürecinin de etkilenmesine neden olmaktadır. Bu noktadan hareketle, yüksek lisans tez çalışması kapsamında grafen ve çok duvarlı karbon nanotüpün (MWCNT) yüzeyleri nitrik asit ve farklı molekül ağırlığında alkollerle modifiye edilerek modifiye-nanoparçacıklar elde edilmiştir. Elde edilen nanoparçacıkların farklı çözücülerdeki davranışları, PBS matrisindeki dağılımları, PBS'nin kristalizasyon hızına ve kristalizasyon morfolojisine etkileri derinlemesine tartışılmıştır.

Biyobozunur polimerlerin endüstriyel kullanımı son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır. Özellikle, endüstriyel olarak son dönemde öne çıkan alifatik biyobozunur temelli poliesterler kompozitler ülkemizde ambalaj, tekstil, enjeksiyon ve otomotiv gibi alanlarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmanın sonuçları, başta yukarıda bahsedilen sektörler olmak üzere hem sanayi hem de akademideki araştırmacılara yol

gösterici olacaktır. Bu yüksek lisans tez çalışmanın sonuçları çeşitli bilimsel platformlarda sunulmuş ve bilim camiasıyla paylaşılmıştır.

Bu tez çalışmasında gerek akademik birikimi ile gerek karakteri ve hayattaki duruşu ile bana her zaman yol gösterip, destek olan, değerli danışman hocam Yard.Doç.Dr. Mehmet Kodal'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca, bilgi ve birikimiyle her zaman bana destek olan Doç.Dr. Güralp Özkoç hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda daima bana destek veren Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü çalışanlarına destekleri için teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın çeşitli kısımlarında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım; Burak Kılıç, Samet Dursun, Seyhan Boyacıoğlu, Nazlı Yazıcı, Gizem Turgut, ayrıca Togayhan Kutluk hocama ve her zaman bana destek veren araştırma grubumdaki arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 2017/041 proje kapsamında destekleyen Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Ve son olarak bu süreçte yanımda olan, maddi ve manevi bütün desteklerini esirgemeyen canım ailem ve sevgili nişanlıma çok teşekkür ederim.

Aralık-2017

Tugay YARICI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvi
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER.....	3
1.1. Poli(bütülen süksinat)	3
1.1.1. Poli(bütülen süksinat)'ın sentezi.....	4
1.1.2. PBS'nin mekanik özellikleri	8
1.1.3. PBS'nin ısı özellikleri	9
1.1.4. PBS'nin biyobozunurluğu.....	10
1.1.5. Kristalizasyon davranışı	11
1.2. Karbon Temelli nanoparçacıklar.....	17
1.2.1. Grafen.....	19
1.2.2. Karbon nanotüpler.....	22
1.2.3. Grafen ve karbon nanotüplerin modifikasyonu.....	24
1.2.3.1. Fiziksel modifikasyon	24
1.2.3.2. Kimyasal modifikasyon	26
1.3. Polimerlerde Kristalizasyon Kinetiği.....	35
1.3.1.Çekirdeklenmenin genel tanımı; homojen ve heterojen çekirdeklenme	37
1.4. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazlar Hakkında Teorik Bilgi.....	40
1.4.1. Üretim yöntemleri	40
1.4.1.1. Ekstrüzyon işlemi.....	40
1.4.1.2. Enjeksiyonlu kalıplama.....	42
1.4.2. Karakterizasyon yöntemleri	44
1.4.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	44
1.4.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	46
1.4.2.3. Geçirimli elektron mikroskopu (TEM).....	49
1.4.2.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	49
1.4.2.5. Polarize optik mikroskop (POM).....	51
1.4.2.6. Temas açısı ölçümü.....	52
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	53
2.1. CNT ve Grafen Takviyeli Polimer Kompozitler	53
2.2. Grafen ve CNT Kimyasal Modifikasyonu ve PBS Esaslı Harmanların Kristalizasyon Kinetiği	56
2.3. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkıları	64
3. MALZEME VE YÖNTEMLER	66
3.1. Malzemeler	66

3.2. Yöntem.....	68
3.2.1. MWCNT ve Grafenlerin Yüzey Modifikasyonu	70
3.2.1.1. Fonksiyonelleştirme işlemi	70
3.2.1.2. Esterifikasyon reaksiyonu	72
3.2.2. Harmanlama ve enjeksiyon kalıplama ile numunelerin hazırlanması	74
3.2.3. Karakterizasyon.....	76
3.2.3.1. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT'nin hidrofil özellikleri.....	76
3.2.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri analizi	76
3.2.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi	77
3.2.3.4. Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) analizi	77
3.2.3.5. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi	78
3.2.3.6. Polarize optik mikroskop (POM) analizi	78
3.2.3.7. Temas açısı ölçümü ve yüzey enerji karakterizasyonu	78
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	79
4.1. Grafen ve MWCNT oksidasyon ve esterifikasyon sonrası FTIR sonuçları.....	79
4.1.1. TEM ile nanoparçacıkların modifikasyon öncesi ve sonrası morfolojilerinin incelenmesi.....	84
4.2. Modifikasyon Öncesi ve Sonrası Grafen ve MWCNT'nin PBS ve Farklı Çözücülerde Dağılımlarının POM ve SEM ile İncelenmesi	95
4.2.1. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT'lerin Farklı Çözücülerde Dağılımlarının POM ile incelenmesi	95
4.2.2. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT'lerin PBS Matris İçindeki Dağılımının SEM ile incelenmesi	98
4.3. İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiğinin İncelenmesi	102
4.4. Polarize Optik Mikroskop (POM) Çalışmaların İncelenmesi.....	144
4.5. Termodinamik Yapışma İş ve İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiği ile Ara Yüzey Etkileşimi Arasındaki İlişkinin Belirlenmesi	149
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	156
KAYNAKLAR	159
EKLER.....	173
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	197
ÖZGEÇMİŞ	198

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Poli(Bütülen Süksinat) (PBS) kimyasal yapısı	3
Şekil 1.2. İki aşamalı PBS reaksiyon şeması; 1.aşama:transesterifikasyon, 2.aşama: Polikondenzasyon.	6
Şekil 1.3. PBS'nin izosiyanat ve anhidrit ile zincir uzama reaksiyonu.....	7
Şekil 1.4. İzotermal kristalizasyon sonrası çeşitli sıcaklıklarda PBS örneklerinin 20 °C/dak ısıtma hızında elde edilmiş DSC termogramları.....	10
Şekil 1.5. Toprağa gömülmüş olan PBS'in biyozunurluğu.....	11
Şekil 1.6. A) 95°C, B) 70°C'de PBS'nin sfreulitik büyümesini göstren POM görüntüleri PBS eriyikten kristalleşme POM görüntüleri	12
Şekil 1.7. PBS'nin A) α ve B) β kristal yapılarının şematik gösterimi	15
Şekil 1.8. PBS kristallerinin çekirdeklenme yoğunluğu, (a) saf PBS, (b) PBS/SiO ₂	16
Şekil 1.9. PBS ve PBS/MWCNT nanokompozitlerin POM görüntüleri; a) PBS, b) PBS/MWCNT%0,1, c) PBS/MWCNT%0,2 [36].....	16
Şekil 1.10. PBS ve PBS/CNT nanokompozitlerin DSC termogramları, (a) kristalizasyon, (b) erime prosesi	17
Şekil 1.11. Karbon temelli nanoparçacıklar (grafen, karbon nanotüp, fulleren, karbon nanodiyamin).....	18
Şekil 1.12. Karbon temelli nanoparçacıkların kullanıldığı alanlar.....	19
Şekil 1.13. Grafen yapraklarının diğer karbon temelli nano yapılara dönüşümünün şematik gösterimi.....	20
Şekil 1.14. Farklı tabaka sayılarında grafen yaprakları; A: tek tabakalı grafen, B: iki tabakalı grafen, C: sekiz tabakalı grafen.....	20
Şekil 1.15. Grafen tabakalarının polimer matrisinde kısmen ayrılmış tabakalı (intercalated) ve yapraklanmış (exfoliated) yapılarının şematik gösterimi	21
Şekil 1.16. Poliimid matrisindeki grafen yapraklarının dağılımını gösteren TEM görüntüleri; (A) yapraklanmış, (B) kısmen ayrılmış	22
Şekil 1.17. Karbon nanotüplerin duvar yapılarına göre sınıflandırılması, SWCNT: tek duvarlı karbon nanotüp ve MWCNT: çok duvarlı karbon nanotüp.....	22
Şekil 1.18. Ağırlıkça %0,5 CNT içeren PBS nanokompozitin TEM resmi	23
Şekil 1.19. CNT ve grafenin fiziksel (kovalent olmayan etkileşim) ve kimyasal (kovalent bağlanma) modifikasyonun şematik gösterimi.....	24
Şekil 1.20. Karbon nanotüplerin fiziksel modifikasyonu, a) Polimer çözeltisi içinde sonik karıştırma ile SWCNT'nin dağıtılması, b) Yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan polimer kaplı karbon nanotüpler.....	25
Şekil 1.21. Farklı harmanlama yöntemleri ile hazırlanan TPU/nanoparçacık kompozitleri TEM görüntüleri a) TPU/TİG (eriyik harmanlama), b) TPU/TİG (çözeltiden dökme), c)	

TPU/TİG (yerinde polimerizasyon), d) TPU/GO (yerinde polimerizasyon).....	26
Şekil 1.22. Grafen ve karbon nanotüplerin karbon-karbon bağlarının orbital yapıları	27
Şekil 1.23. Karbon temelli nanoparçacıkların HNO ₃ ile yüzey oksidasyonu	28
Şekil 1.24. Oksidasyon sonrası karbon nanotüplerin TEM resimleri; a) işlenmemiş CNT'nin kapalı olan uç kısmı, b) okside edilmiş CNT'nin açılmış olan uç kısmı, c) okside CNT'nin hasar görmüş duvar yapısı	29
Şekil 1.25. Karbon nanotüplerin oksidasyonu sonrası duvar yapısında oluşan oksijen türevi gruplar	30
Şekil 1.26. CNT + nitrik asit/sülfürik asit reaksiyonu sonrası, oluşan grupların zamana ve sıcaklığa bağlı olarak konsantrasyon değişimleri.....	31
Şekil 1.27. Fonksiyonelleştirilmiş CNT'nin (F-CNT) ileri boyutta fonksiyonelleştirilmesi	32
Şekil 1.28. Polieteramin ile yüzeyi modifiye CNT'lerin; (A) su ve kloroformdaki dağılımları, (B) modifiye edilmemiş CNT ve (C) modifiye-CNT polimer matriste dağılımlarını gösteren SEM görüntüleri.....	33
Şekil 1.29. Fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin esterleşme ve amidasyon reaksiyonları.....	34
Şekil 1.30. Polimerlerin; (A) amorf ve (B) yarı kristalin yapıları (kırmızı bölgeler düzenli zincir yapılarını yani kristalin bölgeleri, düzensiz bölgeler ise amorf yapıyı temsil etmektedir).....	36
Şekil 1.31. Eriyik halden soğutulan bir polimerde, (A) embriyo kristallerin oluşması, (B) kristallerin büyümesi, (C) kristallerin büyümesinin tamamlanması aşamalarının şematik gösterimi.....	37
Şekil 1.32. Homojen ve heterojen çekirdeklenmede kritik yarıçap ve sistemin enerjisiyle ilgisini gösteren enerji diyagramı.....	38
Şekil 1.33. (A) Homojen çekirdeklenme, (B) Heterojen çekirdeklenmenin şematik gösterimi	39
Şekil 1.34. Çift vidalı bir sistemde vidaların dönüş yönüne göre sınıflandırılması.....	41
Şekil 1.35. Xplore model mikro harmanlayıcının kovan yapısı ve çalışma prensibi.....	41
Şekil 1.36. Enjeksiyon kalıplama cihazının kısımları	42
Şekil 1.37. Xplore marka mikro-enjeksiyon cihazı	43
Şekil 1.38. Mikro-harmanlayıcı ve mikro-enjeksiyon kalıplama cihazının kullanım aşamaları a) Belirlenen kompozisyondaki örneklerin besleme hunisi ile mikro-harmanlayıcıya aktarımı, b) belirlenen ekstrüzyon şartlarında harmanların hazırlanması, c) harmanlama işlemi sonrası elde edilen eriyiğin mikro-kalıplama cihazı transfer silindrine aktarılması, d) belirlenen basınç profilinde harmanların kalıplanması	44
Şekil 1.39. DSC hücresinin kesit alanı: 1- Numune ve referansların konulduğu platform, 2- Kromel ısıtıcı eleman, 3- Bakır ve nikel alaşımından oluşan gövde, 4- Kromel ısıtıcı eleman, 5- Gümüş fırın.....	45

Şekil 1.40. Polimerik bir malzemenin DSC termogramı.....	46
Şekil 1.41. Moleküllerin eğilme (bending), simetrik ve asimetrik esneme (stretching) hareketleri	47
Şekil 1.42. FTIR analizinin çalışma prensibi	48
Şekil 1.43. TEM'in şematik gösterimi	49
Şekil 1.44. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) şematik gösterimi.....	50
Şekil 1.45. (A) POM cihazının ve çalışma prensibi, (B) POM cihazı ile entegre olarak kullanılabilen termal ısı plaka seti.....	51
Şekil 1.46. Düz bir katı yüzeye düşürülen sıvı damlasının davranış şekilleri.....	52
Şekil 3.1. Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmaların şematik gösterimi.....	69
Şekil 3.2. Nanoparçacıkların oksidasyon işlemi için kurulan reflux sistemi	70
Şekil 3.3. Karbon temelli nanoparçacıkların nitrik asit ile reaksiyon mekanizması.....	71
Şekil 3.4. F-MWCNT ve aşı moleküllerinin DCC varlığında esterleşme reaksiyonunda kullanılan deney düzeneği	72
Şekil 3.5. DCC ile nanoparçacık yüzeyindeki karboksilik asit gruplarının önerilen reaksiyon mekanizması	73
Şekil 3.6: DCC ile nanotüp yüzeyindeki karboksilik asit ile anhidrit grubu sentezinin önerilen reaksiyonu mekanizması.....	74
Şekil 3.7. Tez çalışmasında kullanılan A) mikro harmanlama cihazı, B) mikro kalıplama cihazı.....	74
Şekil 3.8. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmalarında DSC analizlerinde izlenen yöntem.....	77
Şekil 4.1. Grafen ve F-Grafen FTIR spektralleri.....	80
Şekil 4.2. MWCNT ve F-MWCNT FTIR spektrumları.....	81
Şekil 4.3. H-Grafen, O-Grafen ve S-Grafen FTIR spektrumları.....	82
Şekil 4.4. H-MWCNT, O-MWCNT ve S-MWCNT FTIR spektrumları	82
Şekil 4.5. Grafenlerin oksidasyon öncesi ve sonrası TEM görüntüleri; Grafen (A, C) ve F-Grafen (B, D).....	85
Şekil 4.6. MWCNT (A ve C) ve F-MWCNT'nin (B ve D) TEM görüntüleri	86
Şekil 4.7. Karbon temelli petek şeklindeki bir yapının, oksidasyon sonrası yapısındaki değişimlerin üç boyutlu gösterimi	88
Şekil 4.8. Modifikasyon sonrası grafen için elde edilen TEM görüntüleri; (A) F-Grafen, (B) H-Grafen, (C) O-Grafen, (D) S-Grafen	89
Şekil 4.9. Kimyasal olarak modifiye edilmiş MWCNT TEM görüntüleri; A: F-MWCNT, B: H-MWCNT, C: O-MWCNT ve D: S-MWCNT	90
Şekil 4.10. Esterleşme sonrası yüzeye alkil zincirleri aşıl原因mış karbon temelli bir nanoparçacığın üç boyutlu gösterimi.....	92
Şekil 4.11. Modifikasyon öncesi ve sonrası grafenlerin su ve kloroform içinde davranışları; a: Grafen, b: F-Grafen, c: H-Grafen, d: O-Grafen ve e: S-Grafen	93
Şekil 4.12. Modifikasyon öncesi ve sonrası MWCNT'lerin su ve kloroform içinde davranışları; a: MWCNT, b: F-MWCNT, c: H-MWCNT, d: O-MWCNT ve e: S-MWCNT	94

Şekil 4.13. Modifikasyon öncesi ve sonrası grafenin su ve kloroformda elde edilmiş POM görüntüleri; A: Grafen (su içerisinde), B: F-Grafen (su içerisinde), C: H-Grafen (kloroform içerisinde), D: O-Grafen (kloroform içerisinde) ve E: S-Grafen (kloroform içerisinde).....	96
Şekil 4.14. Modifikasyon öncesi ve sonrası MWCNT'nin su ve kloroformda elde edilmiş POM görüntüleri; A: MWCNT (su içerisinde), B: F-MWCNT (su içerisinde), C: H-MWCNT (kloroform içerisinde), D: O-MWCNT (kloroform içerisinde) ve E: S-MWCNT (kloroform içerisinde).....	97
Şekil 4.15. Saf PBS'in SEM mikrografikleri (x5000, Ölçek: 20 µm)	98
Şekil 4.16. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen içeren PBS nanokompozitlerin SEM mikrografikleri: A ve B: PBS/Grafen0,50; C: PBS/F-Grafen0,50; D: PBS/H-Grafen0,50; E: PBS/O-Grafen0,50; F: PBS/S-Grafen0,50 (x50000, Ölçek: 2 µm).....	100
Şekil 4.17. Modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT içeren PBS nanokompozitlerin SEM mikrografikleri: A ve B: PBS/MWCNT0,50; C: PBS/F-MWCNT0,50; D: PBS/H-MWCNT0,50; E: PBS/O-MWCNT0,50; F: PBS/S-MWCNT0,50 (x50000, Ölçek: 2 µm).....	101
Şekil 4.18. Saf PBS ve grafen miktarına göre PBS/Grafen nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları.....	104
Şekil 4.19. Saf PBS ve F-Grafen miktarına göre PBS/F-Grafen nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları.....	104
Şekil 4.20. Saf PBS ve H-Grafen miktarına göre PBS/H-Grafen nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları.....	105
Şekil 4.21. Saf PBS ve O-Grafen miktarına göre PBS/O-Grafen nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları.....	105
Şekil 4.22. Saf PBS ve yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş ağırlıkça %0,5 grafen içeren PBS/Grafen nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	106
Şekil 4.23. Saf PBS ve MWCNT miktarına göre PBS/MWCNT nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları.....	109
Şekil 4.24. Saf PBS ve F-MWCNT miktarına göre PBS/F-MWCNT nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları.....	109
Şekil 4.25. Saf PBS ve H-MWCNT miktarına göre PBS/H-MWCNT nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları.....	110
Şekil 4.26. Saf PBS ve O-MWCNT miktarına göre PBS/O-MWCNT nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları.....	110

Şekil 4.27. Saf PBS ve yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş ağırlıkça %0,5 MWCNT içeren PBS/MWCNT nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	111
Şekil 4.28. Saf PBS için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi.....	113
Şekil 4.29. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PBS/Grafen0,5 B) PBS/F-Grafen0,5 C) PBS/H-Grafen0,5 D) PBS/O-Grafen0,5 E) PBS/S-Grafen0,5	114
Şekil 4.30. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PBS/MWCNT0,5 B) PBS/F-MWCNT0,5 C) PBS/H-MWCNT0,5 D) PBS/O-MWCNT0,5 ve E) PBS/S-MWCNT0,5	115
Şekil 4.31. Saf PBS için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi.....	116
Şekil 4.32. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PBS/Grafen0,5 B) PBS/F-Grafen0,5 C) PBS/H-Grafen0,5 D) PBS/O-Grafen0,5 E) PBS/S-Grafen0,5	117
Şekil 4.33. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PBS/MWCNT0,5 B) PBS/F-MWCNT0,5 C) PBS/H-MWCNT0,5 D) PBS/O-MWCNT0,5 E) PBS/S-MWCNT0,5	118
Şekil 4.34. Saf PBS'nin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrileri	120
Şekil 4.35. Nanokompozitlerin Avrami eğrileri: A) PBS/Grafen0,5 B) PBS/F-Grafen0,5 C) PBS/H-Grafen0,5 D) PBS/O-Grafen0,5 E) PBS/S-Grafen0,5	121
Şekil 4.36. Nanokompozitlerin Avrami eğrileri: A) PBS/MWCNT0,5 B) PBS/F-MWCNT0,5 C) PBS/H-MWCNT0,5 D) PBS/O-MWCNT0,5 E) PBS/S-MWCNT0,5.....	122
Şekil 4.37. Saf PBS için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri	128
Şekil 4.38. Nanokompozitlerin Ozawa eğrileri: A) PBS/Grafen0,5 B) PBS/F-Grafen0,5 C) PBS/H-Grafen0,5 D) PBS/O-Grafen0,5 E) PBS/S-Grafen0,5	129
Şekil 4.39. Nanokompozitlerin Ozawa eğrileri: A) PBS/MWCNT0,5 B) PBS/F-MWCNT0,5 C) PBS/H-MWCNT0,5 D) PBS/O-MWCNT0,5 E) PBS/S-MWCNT0,5.....	130
Şekil 4.40. Saf PBS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri	131
Şekil 4.41. Nanokompozitlerin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri: A) PBS/Grafen0,5 B) PBS/F-Grafen0,5 C) PBS/H-Grafen0,5 D) PBS/O-Grafen0,5 E) PBS/S-Grafen0,5.....	133
Şekil 4.42. Nanokompozitlerin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri: A) PBS/MWCNT0,5 B) PBS/F-MWCNT0,5 C) PBS/H-MWCNT0,5 D) PBS/O-MWCNT0,5 E) PBS/S-MWCNT0,5.....	134
Şekil 4.43. Saf PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen nanokompozitlerinin aktivasyon enerjisi-relatif kristalinite grafikleri.....	143

Şekil 4.44. Saf PBS, PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitlerinin aktivasyon enerjisi-relatif kristalinite grafikleri	143
Şekil 4.45. Saf PBS'nin POM görüntüleri (soğutma hızı: 1°C/dak)	145
Şekil 4.46. PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen nanokompozitlerinin POM görüntüleri (soğutma hızı: 1°C/dak)	147
Şekil 4.47. PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitlerinin POM görüntüleri (soğutma hızı: 1°C/dak).....	148
Şekil 4.48. PBS – modifiye grafen ve PBS/grafen sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon	155
Şekil 4.49. PBS – modifiye MWCNT ve PBS/MWCNT sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon	155



TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. PBS, PLA ve PP, HDPE, LDPE gibi poliolefinlerin bazı mekanik özellikleri.....	8
Tablo 1.2. PBS molekül ağırlığına göre mekanik özellikleri	9
Tablo 1.3. Kristalleşme sıcaklığına göre kristal morfolojisi parametreleri.....	13
Tablo 1.4. PBS'nin farklı ısı geçişlerinde elde edilmiş ısı özellikleri ve katı yapısı	14
Tablo 1.5. Fiziksel ve kimyasal modifikasyonun polimer kompozitlerdeki avantaj ve dezavantajı	35
Tablo 1.6. Bazı organik gruplara ve fonksiyonel gruplara ait spektrum dalga boyu aralıkları.....	48
Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler	67
Tablo 3.2. Grafen içeren nanokompozitler ve isimlendirmeleri.....	75
Tablo 3.3. MWCNT içeren nanokompozit ve isimlendirmeleri.....	76
Tablo 4.1. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafenler için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri FT-IR sinyallerinin açıklanması.....	83
Tablo 4.2. Modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri FT-IR sinyallerinin açıklanması.....	83
Tablo 4.3. Modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT ortalama çap değerleri ve grafen nanoparçacıkların ortalama uzunluk değerleri	91
Tablo 4.4. PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen nanokompozitlerin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş DSC verileri.....	107
Tablo 4.5. PBS, PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitlerin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş DSC verileri.....	112
Tablo 4.6. Saf PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri	124
Tablo 4.7. Saf PBS, PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri	125

Tablo 4.8. PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri.....	135
Tablo 4.9. PBS, PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri	137
Tablo 4.10. PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen nanokompozitleri için Dobrev ve Gutzow parametreleri ve farklı matematiksel modellerden elde edilmiş aktivasyon enerji değerleri.....	140
Tablo 4.11. PBS, PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitleri için Dobrev ve Gutzow parametreleri ve farklı matematiksel modellerden elde edilmiş aktivasyon enerji değerleri.....	140
Tablo 4.12. PBS, ve modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT içeren PBS nanokompozitleri için POM görüntülerinden elde edilen kristalizasyon sıcaklıkları ve ortalama sferulit çapları	146
Tablo 4.13. Gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri (mN/m) [167]	150
Tablo 4.14. Gösterge sıvılarının modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT'ler üzerinde ölçülen ortalama temas açıları	151
Tablo 4.15. Gösterge sıvılarının saf PBS, ağırlıkça % 0,5 modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT içeren PBS nanokompozitleri üzerinde ölçülen ortalama temas açıları.....	151
Tablo 4.16. Saf PBS, modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT'lerin yüzey enerji bileşenleri.....	153
Tablo 4.17. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT içeren PBS nanokompozitlerinin yüzey enerji bileşenleri	153
Tablo 4.18. Termodinamik yapışma işinin nanaoparçacık türüne göre değişimi	154

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

k_B	: Boltzman sabiti
$K(T)$: Ozawa kristalizasyon hız sabiti
m	: Ozawa üsteli
n	: Avrami üsteli
R	: İdeal gaz sabiti, (J/Kmol)
r_k	: Kritik yarıçap
t	: Kristalizasyon süresi, (dakika)
$t_{1/2}$: Kristalizasyon yarılanma süresi, (dakika)
T_{cc}	: Soğuk kristallenme sıcaklığı, ($^{\circ}C$)
$T_{cc,onset}$: Soğuk kristallenme başlangıç sıcaklığı, ($^{\circ}C$)
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı, ($^{\circ}C$)
T_m	: Erime sıcaklığı, ($^{\circ}C$)
T_{∞}	: Kristalizasyon bitiş sıcaklığı, ($^{\circ}C$)
W_{AD}	: Yapışma işi, (mj/m^2)
X_c	: Yüzde kristalinite
$X(t)$: Relatif kristalinite
Z	: Avrami hız sabiti
Z_c	: Jeziorny hız sabiti
ΔG	: Serbest entalpi enerjisi
ΔG_H	: Hacimsel serbest entalpi enerjisi
ΔH_c	: Kristalizasyon entalpisi, (J/g)
ΔH_m	: Erime entalpisi, (J/g)
γ_i^{TOT}	: Toplam yüzey enerjisi (mj/m^2)
γ_s^-	: Bazık bileşen (mj/m^2)
γ_s^+	: Asidik bileşen (mj/m^2)
γ_s^{AB}	: Asit-baz bileşeni (mj/m^2)
γ_s^{LW}	: Dispersif bileşen (mj/m^2)
γ	: Birim alanda ara yüzey enerjisi
β	: Soğutma hızı, ($^{\circ}C/dakika$)
ϕ	: Çekirdeklenme aktivitesi
θ	: Temas açısı

Kısaltmalar

CNT	: Carbon Nanotube (Karbon Nanotüp)
DCC	: N-N'-disikloheksilkarbodiimid
DMF	: Dimetilformamit
DSC	: Differential Scanning Calorimetri (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
F-CNT	: Functionalized Carbon Nanotube (Fonksiyonelleştirilmiş Karbon Nanotüp)
F-Grafen	: Fonksiyonelleştirilmiş Grafen

F-MWCNT	: Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube (Fonksiyonelleştirilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroftometre (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GO	: Grafen Oksit
HDPE	: High Density Polyethylene (Yüksek Yoğunluklu Poli Etilen)
H-Grafen	: Hekzanol ile Modifiye Edilmiş Grafen
H-MWCNT	: Hexanol-Modified Multi-Walled Carbon Nanotube (Hekzanol ile Modifiye Edilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
LDPE	: Low Density Polyethylene (Alçak Yoğunluklu Polietilen)
MWCNT	: Multi-Walled Carbon Nanotube (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
O-Grafen	: Oktadekanol ile Modifiye Edilmiş Grafen
O-MWCNT	: Octadecanol-Modified Multi-Walled Carbon Nanotube (Oktadekanol ile Modifiye Edilmiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
PBAT	: Poli(bütülenadipat tereftalat)
PBSA	: Poli(bütülen-süksinat-ko-adipat)
PBS	: Poli(Bütülen Süksinat)
PCL	: Poli(ϵ -kaprolakton)
PE	: Polietilen
PLA	: Poli(laktik asit)
POM	: Polarize Optik Mikroskop
PP	: Polipropilen
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopu)
SWCNT	: Single-Walled Carbon Nanotube (Tek Duvarlı Karbon Nanotüp)
TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskop)

YÜZEYİ MODİFİYE EDİLMİŞ GRAFEN VE KARBON NANOTÜPÜN POLİ(BÜTİLEN SÜKSİNAT)'IN İZOTERMAL OLMAYAN KRİSTALİZASYON KİNETİĞİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmasının amacı yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve çok duvarlı karbon nanotüpün (MWCNT) farklı çözücülerdeki davranışının, PBS matris içindeki dağılımının ve PBS'nin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğine olan etkilerinin incelenmesidir. Çalışmada oksidasyon ve esterifikasyon reaksiyonları ile grafen ve MWCNT yüzeyleri modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT farklı yükleme oranlarında (%0,25, %0,5 ve %1) PBS matris ile eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak harmanlanmıştır. Modifikasyon işlemlerinin başarılı olup olmadığını anlamak için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve geçirimli elektron mikroskopu (TEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal modifikasyonun nanoparçacıkların hidrofili özellikleri üzerine etkileri de incelenmiştir. Nanoparçacıkların PBS matris içindeki dağılımları taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile araştırılmıştır. PBS-grafen, PBS-modifiye grafen, PBS/MWCNT ve PBS/modifiye MWCNT arasındaki etkileşimler ise termodinamik yapışma ile belirlenmiş ve daha sonra izotermal olmayan kinetik çalışmalarla arasındaki korelasyon belirlenmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yardımıyla toplanan verilerden nanokompozitlerin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği araştırılmış, kristalizasyon davranışının Avrami, Ozawa ve birleştirilmiş Avrami-Ozawa modellerine uygunluğu incelenmiştir. Kristal büyümesi esnasındaki morfoloji ise polarize optik mikroskop (POM) kullanılarak izlenmiştir. FTIR analiz sonuçları yüzey modifikasyon işlemlerinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. Yüzeyi modifiye edilen nanoparçacıkların PBS matris içinde homojen bir şekilde dağıldıkları ve PBS'nin kristalizasyon kinetiğine farklı şekilde etki ettikleri tespit edilmiştir. PBS'nin kristalizasyon hızının genel olarak tüm nanoparçacıklar varlığında iyileştiği ve yüzeyi modifiye edilmemiş grafen ve MWCNT varlığında en yüksek kristalizasyon hızlarına ulaşıldığı görülmüştür. Çekirdeklenme hızı ile matris-nanoparçacıklar arasındaki termodinamik etkileşimlerin önemli olduğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiği, MWCNT, PBS, Yüzey modifikasyonu.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF SURFACE MODIFIED GRAPHENE AND CARBON NANOTUBE ON THE NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLY(BUTYLENE SUCCINATE)

ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the effects of unmodified and surface modified graphene and multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) on the non-isothermal crystallization kinetics of PBS. Moreover, their dissolution in different solvents, and their dispersion in PBS matrix were also investigated. The surfaces of graphene and MWCNT were modified by oxidation and esterification reactions. PBS nanocomposites containing 0.25, 0.5 and 1 wt% modified and unmodified nanoparticles were prepared by melt blending method in a twin-screw microcompounder. The modification process was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and transmission electron microscopy (TEM). The effects of chemical modification on the hydrophilic properties of nanoparticles have also been investigated. The dispersion of nanoparticles in PBS matrix was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). Interactions between PBS and graphene and also PBS and MWCNT were determined by thermodynamically adhesion. After that, correlation between non-isothermal crystallization kinetics of nanocomposites and mechanical adhesion was studied. The common kinetic models such as Avrami, Ozawa and combined Avrami-Ozawa were used to evaluate non-isothermal crystallization behaviour of graphene and MWCNT based PBS nanocomposites by using differential scanning calorimeter (DSC). Besides, a polarized optical microscope (POM) equipped with a hot-stage was used to examine the morphology during the crystal growth. FTIR analysis showed that the surface modification process has been successfully performed. It has been found that the surface modified nanoparticles were homogeneously dispersed in PBS matrix and affected the crystallization kinetics of PBS. The crystallization rate of PBS was generally improved in the presence of all nanoparticles and the highest crystallization rate of PBS was found in the presence of unmodified graphene and MWCNT. It was shown that thermodynamically interactions between nanoparticles and matrix were important for nucleation rate.

Keywords: Graphene, Non-isothermal Crystallization Kinetics, MWCNT, PBS, Surface Modification.

GİRİŞ

Çevresel duyarlılığın hızla artması ile biyobozunur polimerlere de ilgi artmıştır. Başta ambalaj, otomotiv ve tekstil gibi alanların yanı sıra; bu polimerler medikal sektöründe oldukça sık kullanılmaktadır. Biyobozunur malzemeler yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi ve biyolojik olarak parçalanabilmelerinden dolayı günümüzde oluşan katı plastik atık sorununa yenilikçi bir çözüm olmaktadır.

Alifatik poliestерler biyobozunur polimerler arasında en bilindik polimer grubudur. Poli(bütіlen süksinat) (PBS), poli(laktik asit) (PLA), poli(ε-kaprolakton) (PCL) ve poli(bütіlenadipat tereftalat) (PBAT) önemli alifatik poliestерlerdir. PBS eriyik halde işlenebilirliği kolay olan, esnek ve düşük camsı geçiş sıcaklığı, yüksek ısıl ve kimyasal dayanımı ile alifatik poliestерler arasında umut vaat eden lineer bir polimerdir. PBS, ticari olarak “bionolle“ olarak da bilinir. Bionolle, 1,4-bütadiol gibi glikollerin ve süksinik asit gibi dikarboksilik asitlerin polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenebilir. Bionolle'nin erime noktası 110-120°C aralığında, camsı geçiş sıcaklığı ise -40(-10) arasındadır. PBS, süksinik asit ve 1-4-bütandiol'un polikondenzasyon tepkimesi ile sentezlenmektedir. Düşük camsı geçiş sıcaklığı nedeniyle ambalaj sektöründe kullanımı uygundur. Ayrıca, kolay işlenebilir özelliği sayesinde, tekstil alanında, enjeksiyon kalıplı plastik ürün olarak plastik alanında ve şişe yapımında kullanılabilirler. Fakat zayıf darbe dayanımı, düşük gaz bariyeri özelliği, yüksek sıvı geçirgenliği uygulama alanında kısıtlamalara neden olmaktadır. PBS'nin kristalinitesi; mekanik, termal ve sıvı geçirgenliğini doğrudan etkilemektedir. PBS'nin kristalinitesini geliştirmek amacıyla kullanılan yöntemlerden bir tanesi organik ve inorganik katkıları kullanılmasıdır. Bu katkıları, PBS matrisin de bir çekirdeklendirici ajan görevi görüp kristalizasyonu geliştirmeyi amaçlamaktadır [1-4].

Son zamanlarda karbon nanotüp (CNT) ve grafen gibi karbon temelli nanoparçacıklar polimerlerin kristalizasyon davranışını iyileştirmek amacıyla

polimer kompozitler de çekirdeklendirme ajanı olarak kullanılmaktadırlar. Üstün mekanik, elektrik, optik ve ısı özelliklere sahip olan karbon nanotüp (CNT) ve grafen karbon temelli nanoparçacıklardır. Tüm bu özelliklerinden dolayı, bu nanoparçacıklar kompozit malzeme yapımında, elektronik devre elemanlarında sıklıkla kullanılmaktadırlar [5]. Ayrıca, geleceğin projesi olarak görülen uzay asansörü gibi zorlu mühendislik problemleri içeren projelerde de kullanılmaları planlanmaktadır.

Polimerlerde, eriyikten kristalizasyon iki aşamada gerçekleşmektedir, çekirdeklenme ve kristallerin büyümesi. Eriyik haldeki polimerin sıcaklığı düştükçe polimer zincirleri birbiri üzerine katlanarak matriste belirli bölgelerde çekirdekler oluşturur. Kristal büyümesi ise bu çekirdekler üzerinden gerçekleşir. Kristalizasyon kinetiğini sıcaklık, soğutma hızı ve polimerin ortalama molekül ağırlığı gibi birçok etken etkileyebilir. Çekirdeklendirici ajanlar, PBS matrisinde yabancı bir yüzey oluşturarak çekirdeklenmeyi hızlandırırlar. Son yıllarda, farklı geometrik yapılarından dolayı karbon nanotüpler, grafen ve fulleren gibi karbon temelli nanoparçacıkların çekirdeklendirici ajan olarak kullanımları son derece ilgi çekmektedir. Literatürde, karbon temelli nanoparçacıkların PBS kristalizasyon kinetiğine etkilerine inceleyen çalışmalar bulunmaktadır [6]. Bununla birlikte, karbon temelli nanoparçacıklar arasındaki zayıf van der Waals etkileşimlerinden dolayı polimer matris içinde yüksek topaklanma eğilimi sergilemektedirler. [7].

Bu tez çalışması kapsamında çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve grafen PBS'nin yavaş olan kristalizasyon hızının iyileştirilmesi için çekirdeklendirici ajan olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, MWCNT ve grafenin PBS matris içinde dağılımını iyileştirmek ve bu nanoparçacıkların matris içindeki dağılımının PBS'nin kristalizasyon hızına etkisini görmek amacıyla nanoparçacıkların yüzeyleri farklı yüzey modifikasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Bu amaçla, MWCNT ve grafenin yüzeyi önce asitle muamele edilmiştir. Daha sonra, farklı molekül ağırlığında alkoller (heksanol, oktadekanol ve heksakasanol) ile yüzey modifikasyon işlemine tabi tutularak yüzeylerinde farklı alkil zincir uzunluğuna sahip MWCNT ve grafen elde edilmiştir. Yüzeyi modifiye edilmiş ve yüzey modifikasyonuna tabi tutulmamış

MWCNT ve grafen eriyik karıştırma yöntemi ile farklı yükleme oranlarında PBS ile harmanlanarak PBS nanokompozitleri elde edilmiştir.

Projenin literatürden farklı olarak özgün olan tarafları;

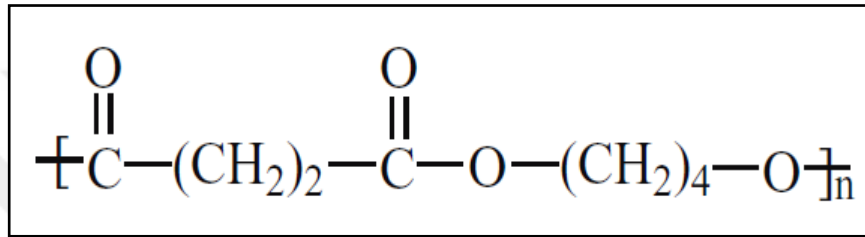
- 1- Literatürde, farklı zincir uzunluğunda alkil gruplarının PBS'nin kristalizasyonuna etkisini inceleyen ve sistematik olarak karşılaştıran herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.
- 2- Literatürde, yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT ve grafen ile harmanlanmış PBS'nin kristalizasyon hızlarının karşılaştırıldığı bir çalışma yoktur.
- 3- Literatürde, matris – tanecik ara yüzey etkileşimi ile PBS'nin kristalizasyon kinetiği arasındaki ilişkinin çalışıldığı bir yayın bulunmamaktadır.

Tez çalışması kapsamında, izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmalarının yanı sıra nanokompozitlerin yüzey enerji bileşenleri, ısıl, mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Bunlara ilaveten, saf PBS ve yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT ve grafen içeren PBS nanokompozitlerinin kristal morfolojileri polarize optik mikroskop (POM) ile incelenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Poli(bütülen süksinat)

Poli(bütülen süksinat) (PBS) temelde süksinik asit gibi di karboksilik asitlerin 1,4-bütandiol gibi glikollerin polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmektedir. Şekil 1.1'de PBS'nin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Poli(Bütülen Süksinat) (PBS) kimyasal yapısı

Süksinik asit endüstriyel uygulaması yaygın bir maddedir. En çok yüzey aktif maddesi olarak deterjan yapımında kullanılır. Ayrıca korozyonu önlemek amacıyla iyon tutucu, elektrolit kaplama sektöründe ve gıda sektöründe pH düzenleyici, aroma artırıcı olarak kullanılmaktadır. Süksinik asit kullanımı yıllık ortalama 30000 ton civarında olmakla birlikte ve üretimi her sene %10 artmaktadır [8]. Süksinik asit gibi 1,4-bütandiolde yenilenebilir, biyoteknolojik yöntemlerle üretilebilir bir maddedir ve kullanımını süksinik asitle doğru orantılı olarak artmaktadır. PBS ile ilgili ilk çalışmalar 1930-1932 yıllarında gerçekleştirilmiştir. Fakat zayıf reaksiyon şartları nedeniyle molekül ağırlığı oldukça düşük, mekanik özellikleri yetersiz olan bir polimer elde edilmiştir. Son yıllarda katı plastik atık sorununun artması ve PBS gibi biyolojik olarak bozunabilen polimerlere olan ihtiyaç, PBS üzerine olan araştırmaların artmasına neden olmuştur. İlk yüksek molekül ağırlığına sahip PBS 1990-1993 yıllarında geliştirilmiştir [9]. Bu gelişim mekanik özelliklerini geliştirmiş ve mühendislik uygulamaları için PBS kullanımını çekici kılmıştır. Günümüzde de yüksek molekül ağırlığına sahip PBS, bionolle ticari ismiyle üretilmektedir.

Poli(bütülen süksinat) alifatik poliester grubuna ait bir biyobozunur polimerdir. PBS beyaz, -40°C ve -10°C arasında bir camsı geçiş sıcaklığı (T_g), 110°C ve 120°C arasında erime sıcaklığına (T_m) sahip lineer bir termoplastik polimerdir. PBS'nin mekanik özellikleri poliolefinler ile benzerlik göstermektedir. Çekme dayanımı değeri polietilen ve polipropilen arasında ve sertliği yüksek yoğunluklu ve alçak yoğunluklu polietilen arasında bir değer sergilemektedir [9-11]. PBS diğer poliesterler ile kıyaslandığında daha yüksek hidroliz hızına sahiptir. Bu nedenle, tek kullanımlık ambalaj malzemesi olarak kullanılabilir, doğaya zararsızdır ve uygun koşullarda çok hızlı bozunabilir. PBS'nin bu özellikleri dikkate alındığında petrol kökenli ve çevre dostu olmayan poliolefinlerin yerine kullanılacak doğa dostu biyobozunur bir polimerdir. PBS yüksek ısı dayanımı sayesinde geniş bir işleme sıcaklığı aralığına sahiptir. PBS'nin mükemmel işlenebilirliği, onun tekstil alanında multifilament, monofilament, düz ve bölünmüş iplik olarak kullanılması ve ayrıca enjeksiyon kalıplı plastik ürünler olarak plastik alanında kullanılabilir olması, ambalaj ve şişe imalatında kullanılması, çeşitli potansiyel uygulamalar için umut verici bir polimer olmasını sağlamaktadır [1, 9, 10]. Diğer taraftan, PBS'nin yumuşak bir polimer olması, düşük eriyik viskozitesine sahip olması, gaz bariyer özelliklerinin düşük olması, yüksek sıvı geçirgenliği ve düşük kristalizasyon hızı işlenebilirliğini ve özellikle enjeksiyonlu kalıplama için potansiyel uygulamalarını kısıtlamaktadır. PBS'nin mekanik, ısı ve biyobozunur özelliği kristal yapıya ve kristalizasyon sürecine bağlıdır. Bu nedenle, kristalizasyon yeteneği son derece yüksek olmasına rağmen kristalizasyon hızının düşük olması PBS'den özellikle enjeksiyon kalıplı plastik ürünlerin eldesini kısıtlamaktadır.

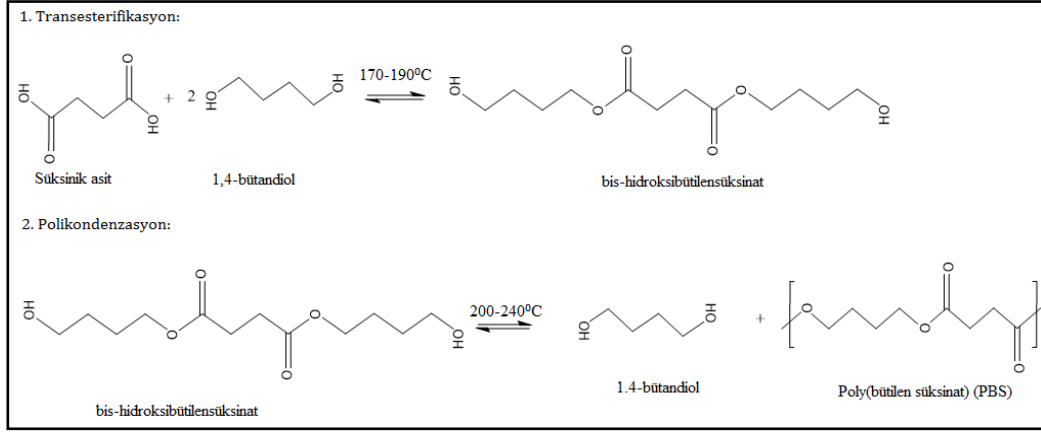
1.1.1. Poli(bütülen süksinat)'ın sentezi

Tüm poliesterlerde olduğu gibi PBS için en uygun sentez yöntemi transesterifikasyon polimerizasyon sentez reaksiyonudur. Transesterifikasyon polimerizasyon yönteminde PBS, tetra-*n*-bütil titanat veya tetraizopropil titanat gibi katalizörlerin varlığında dimetil süksinat ve 1-4-bütandiolün stokiometrik miktarlarından başlayarak veya 1-4-bütandiolün aşırı miktarı (%10'u geçmeyecek şekilde) kullanılarak eriyik polimerizasyon yöntemiyle sentezlenir. Bu yöntemde reaksiyon ortamından oksijenin uzaklaştırılması önem arz etmektedir. Transesterifikasyonun başlaması için reaksiyon ortamı azot atmosferinde yaklaşık

190°C'ye ısıtılır. Bu aşamada üretilen su ve metanol reaksiyon dengesini reaktantlar tarafına kaydırabilir. Bu nedenle metanol ve suyun ortamdan uzaklaştırılıp sıcaklığın 10-20 °C arasında artırılması gerekir [12]. Bu reaksiyon temelde transesterifikasyon (1. aşama) ve polikondenzasyon (2. aşama) olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır (Şekil 1. 2).

PBS eriyikten direk polimerizasyon yöntemiyle de sentezlenebilir. PBS'nin direkt polimerizasyonunda zincir uzatma basamağına gerek olmaksızın polimerizasyon işlemi dikarboksilik asit ve alkil diolden başlar. PBS'nin direkt eriyik polimerizasyonu iki aşamadan oluşur. İlki, "direkt polimerizasyon" olarak adlandırılan ve polimerizasyonun eriyik süksinik asit ve bütandiol içinde tamamlandığı aşamadır. Diğeri ise, polimerizasyonun hammaddelerin çözeltisi içinde (çözelti polimerizasyonu) tamamlandığı kısımdır. Direkt eriyik polimerizasyon yöntemi basit bir yöntem olmasının yanısıra bu yöntemle yüksek molekül ağırlığında PBS elde edilebilir. Bu yöntemin ekonomik olması ve gıda ile temas eden ambalaj malzemesi gibi potansiyel uygulamalarının olması nedeniyle en etkin polimerizasyon yöntemi olarak düşünülmektedir. İlk aşamada, esterifikasyon reaksiyonu atmosfer basıncı veya düşük vakum altında 150 – 200 °C aralığında gerçekleşir. İkinci aşamada, polikondenzasyon yüksek vakum altında 220 – 240 °C gerçekleşir. Oksidasyonu önlemek için, hem esterifikasyon hem de polikondenzasyon azot atmosferinde gerçekleştirilmelidir.

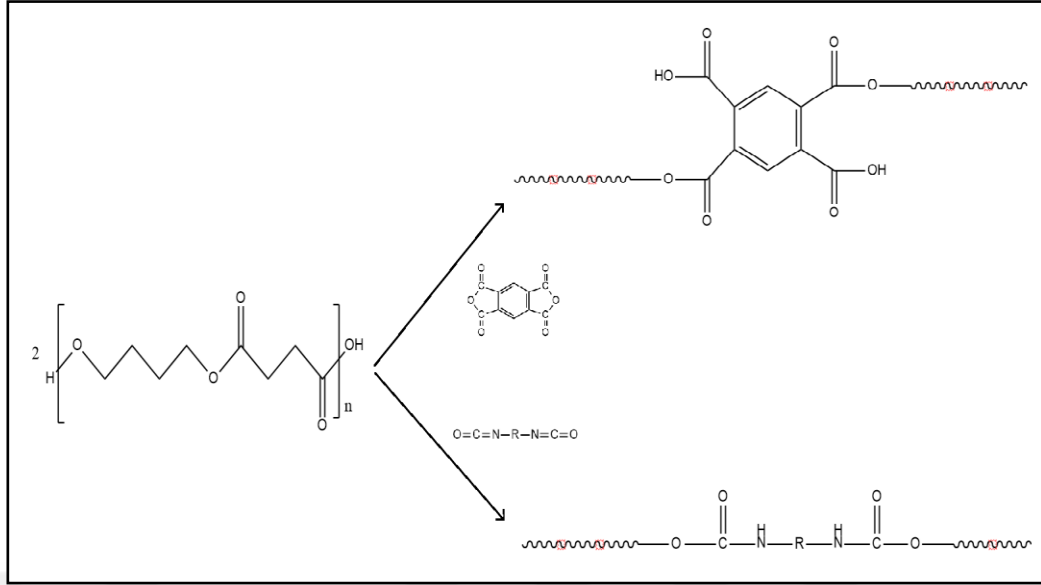
Yüksek molekül ağırlığında PBS elde etmek için dikkat edilmesi gereken noktalar vardır. Reaksiyon dengesi polimerlerde molekül ağırlığını etkilemektedir. Reaksiyon dengesini de reaksiyonun doğası, reaksiyon koşulları ve oluşan yan ürünler etkilemektedir. Polikondenzasyon reaksiyonlarında genellikle su gibi küçük moleküller oluşur. Bu moleküllerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılmaması reaksiyon verimini reaktantlar tarafına kaydırır. PBS sentezinde de oluşan suyun uzaklaştırılması yüksek molekül ağırlığına ulaşmak için gereklidir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığı reaksiyon verimi için önemlidir. Sıcaklığın artması esterleşmeyi geliştirir, fakat bu yan ürün oluşumunu arttıran bir durumdur. Reaksiyon sıcaklığını optimum şekilde ayarlamak molekül ağırlığının artmasına neden olacaktır. Reaksiyon dengesini ortama eklenen katalizörlerde etkilemektedir. Seçilecek katalizörün hidrolize karşı dirençli olması çok önemlidir [12- 14].



Şekil 1.2. İki aşamalı PBS reaksiyon şeması; 1.aşama: transesterifikasyon, 2.aşama: Polikondenzasyon.

PBS polimerizasyonu temelde polikondenzasyon ile gerçekleşen bir esterifikasyon reaksiyonudur. Polikondenzasyon aşamasında zincir uzunluğu reaksiyon veriminden dolayı belirli bir seviyede uzamaktadır. Bu durumda PBS molekül ağırlığını arttırmak için zincir uzatıcı ajanlar kullanılmaktadır. Zincir uzatıcı ajanlar PBS'nin zincir sonu grupları ($-\text{OH}$ veya $-\text{COOH}$) ile etkileşir ve iki polimer zincirini birleştirir. Literatürde zincir uzatıcı ajan olarak izosiyanat, anhidrit gibi maddeler PBS sentezinde kullanılmaktadır [9,15] (Şekil 1.3). Diğer taraftan, zincir uzatıcı ajan kullanımı PBS'nin kullanım alanını etkilemektedir. PBS biyobozunur olmasına rağmen zincir uzatıcı ajandan tam olarak arındırılmaması, gıda ürünleri için uygun bir ambalaj malzemesi olarak kullanımını engellemektedir.

Daha sağlıklı bir sentez yöntemi; di-etilen süksinat ve 1,4-bütandiol reaksiyonunda lipaz katalizi ile PBS sentezidir. Bu yöntemde, PBS molekül ağırlığının sıcaklığa bağlı olduğu bildirilmiştir [16]. Bu yöntemle sentezlenen PBS diğer yöntemler kullanılarak sentezlenen PBS'ye göre daha dar polidispersite indeksine sahiptir. Fakat üründe kalan lipaz katalizörü ürünün ısıl olarak işlenmesi sırasında sorunlara neden olabilmektedir. Ayrıca bu yöntemle molekül ağırlığı düşük olan PBS elde edilmektedir.



Şekil 1.3. PBS'nin izosiyanat ve anhidrit ile zincir uzama reaksiyonu

PBS'nin mekanik, ısıl ve biyobozunur özellikleri polimer zincir yapısıyla doğrudan ilgilidir. PBS özelliklerini uygulama alanına uyarlamak için son zamanlarda PBS kopolimerleri ve dallanmış zincir yapısında PBS sentezleri yapılmaktadır. PBS rastgele kopolimerleri; süksinik asit veya süksinat, 1,4-bütandiol veya adipik asit, tereftalik asit ve sebasik asit, sübstitüe yan gruplar içeren süksinik asit gibi diğer dikarboksilik asitler ve 1,3-propandiol ve diğer sübstitüe glikoller gibi alkilendioller kullanılarak elde edilir [12, 17, 18]. Genellikle kopolimerizsyon, kristalinite derecesinin azalmasına ve kopmada uzamanın iyileşmesine neden olur.

Eriyik dayanımı ve eriyik viskozitesi düşük olduğu için alifatik poliesterlere film şişirme yönteminin uygulanmasında birtakım zorluklarla karşılaşmaktadır. Eriyik işleme ile ilgili problemleri çözmek için polimerizasyon aşamasında PBS'nin molekül ağırlığını artırmak için uygun zincir uzatıcı ajanlar kullanılmaktadır. Eriyik bir polimerin reolojik özellikleri polimerin molekül ağırlığına, molekül ağırlık dağılımına ve polimerin dallanma miktarına bağlıdır. Uzama ile ilgili reolojik özellikler uzun dallanmış zincir yapısından önemli derecede etkilenmektedir. Bu nedenle dallanma ve dallanma oranı polimerin reolojik özelliklerini geliştirir. Dallanma; elyaf eğirme, film şişirme, vakum ile şekillendirme gibi proseslerde işlenebilirliği artırmaktadır. Bununla birlikte, dallanma eriyik dayanımı da artırmaktadır.

Uzun dallanmış zincir yapısında PBS elde etmek için, trimetilol propan, gliserol ve çok fonksiyonel gruplara sahip monomerler gibi dallanma ajanları kullanılmaktadır. Jel oluşumunu engellemek için dallanma ajanının miktarının %0,5-1'den daha düşük olması gerekmektedir [19].

1.1.2. PBS'nin mekanik özellikleri

PBS, polietilen gibi poliolefinlere benzer mekanik özellikler sergilemektedir. PBS çekme ve darbe dayanımı iyi olan, orta derecede kırılabilirlik ve sertliğe sahip tok bir polimerdir. Biyobozunur olması ve mekanik özelliklerinin poliolefinlere benzer olması onu ilgi çekici bir polimer yapmaktadır. Poli(laktik asit) (PLA) ile kıyaslandığında daha toktur, fakat daha düşük Young modülüne ve sertliğe sahiptir. Tablo 1.1'de, PBS'nin, PLA, poli(bütilen-süksinat-ko-adipat) (PBSA) ve bazı yaygın olarak kullanılan poliolefinlerle karşılaştırılmış özellikleri gösterilmektedir. Bununla birlikte, Tablo 1.2'de görüldüğü gibi PBS'nin molekül ağırlığı mekanik özelliklerini etkilemektedir. PBS'nin molekül ağırlığının artmasıyla; kopmada uzama, çekme dayanımı değerleri artmaktadır.

Tablo 1.1. PBS, PLA ve PP, HDPE, LDPE gibi poliolefinlerin bazı mekanik özellikleri [16]

Özellikler	PBS (Bionolle)	PLA (LACEA)	PBSA 3000	PP MA210	HDPE	LDPE F082
Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	-32	55	-45	-5	-120	-120
Erime sıcaklığı (°C)	114	170-180	96	163	129	110
Isıl eğilme sıcaklığı (°C)	97	55	69	110	82	49
Çekme dayanımı (MPa)	34	66	19	33	28	10
Kopmada uzamama (%)	560	4	807	415	700	300
Izod darbe dayanımı (J m ⁻¹)	300	29	>400	20	40	>400
Kristalinite derecesi (%)	35-45	-	20-30	56	69	49

Tablo 1.2. PBS molekül ağırlığına göre mekanik özellikleri [16]

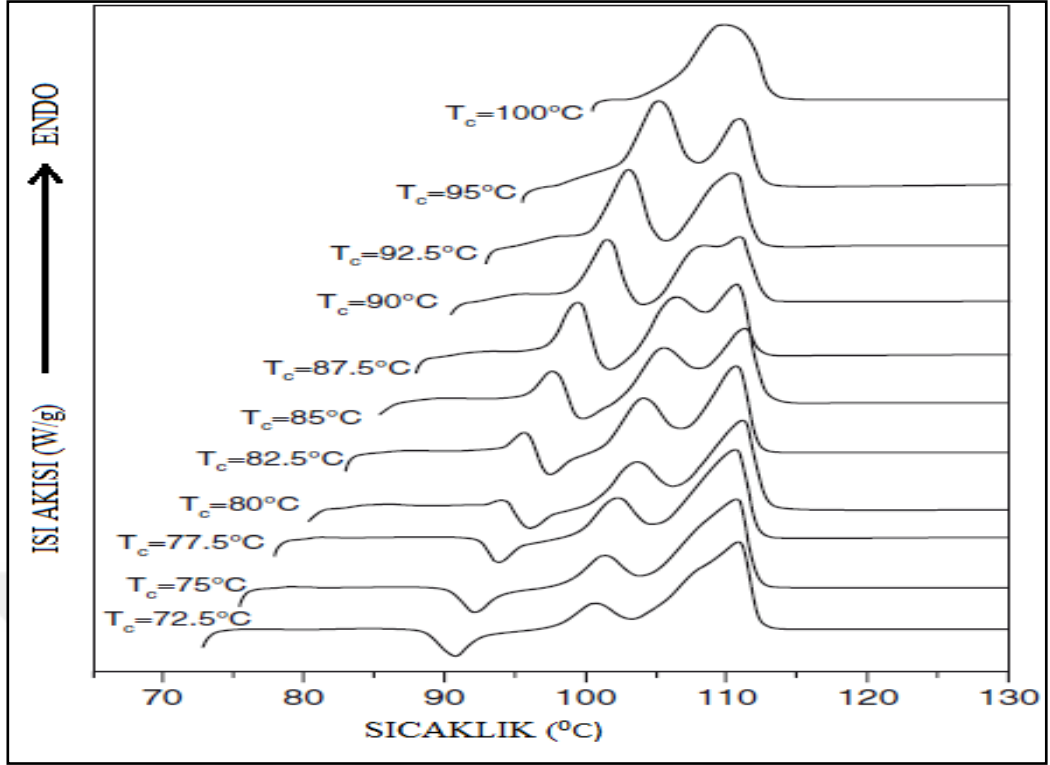
Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n)	Akma Dayanımı	Maksimum çekme dayanımı (MPa)	Kopmada uzama (%)
79000	18,8	37,6	355
57000	18,1	35,7	221
40600	18,6	35,0	167
32000	18,2	34,0	25,2

Kopolimerizasyon, PBS'nin mekanik özelliklerini ayarlamak için kullanılmaktadır. Komonomer miktarı %30 mol'den daha düşük olduğunda, kopolimerler düşük kristaliniteye sahip PBS-türü kristal yapıya sahip olmaktadır. Bu durum, çekme dayanımının azalmasına ancak kopmada uzama ve darbe dayanımının artmasına neden olmaktadır [20].

1.1.3. PBS'nin ısı özellikleri

Camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, ısı bozunma sıcaklığı ve ısı eğilme sıcaklığı yarı kristalin polimerlerin işlenmesi ve uygulama alanlarını etkilemektedir. Bu ısı özellikleri, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analiz (TGA) ve dinamik mekanik analiz (DMA) gibi yöntemlerle elde edilebilmektedir.

Alifatik poliester ailesindeki birçok polimer gibi PBS de 100°C'den yüksek bir erime sıcaklığına sahiptir. Buda uygulama alanları bakımından önemli bir unsurdur. Yarı-kristalin PBS homopolimeri 112-116 °C aralığında bir erime sıcaklığına sahiptir. PBS'nin erime sıcaklığı molekül ağırlığına ve üretimi esnasındaki ısı geçmişine bağlıdır. Erime sıcaklığı kristal yapıya göre değişiklik gösterir ve kristal yapı ise ısı geçmişiyle ilişkilidir. Şekil 1.4'de PBS örneklerinin izotermal kristalizasyon sonrası elde edilmiş olan DSC termogramları gösterilmektedir. Şekil 1.4'den görüleceği üzere bazı erime endotermi çift tepeye sahiptir. Bunun nedeni termal geçmişe göre bazı kristallerin daha az mükemmel olması ve bu kristallerin daha düşük sıcaklıklarda erimesidir. İkinci erime tepesi ise daha mükemmel kristal yapıların varlığını göstermektedir [21].



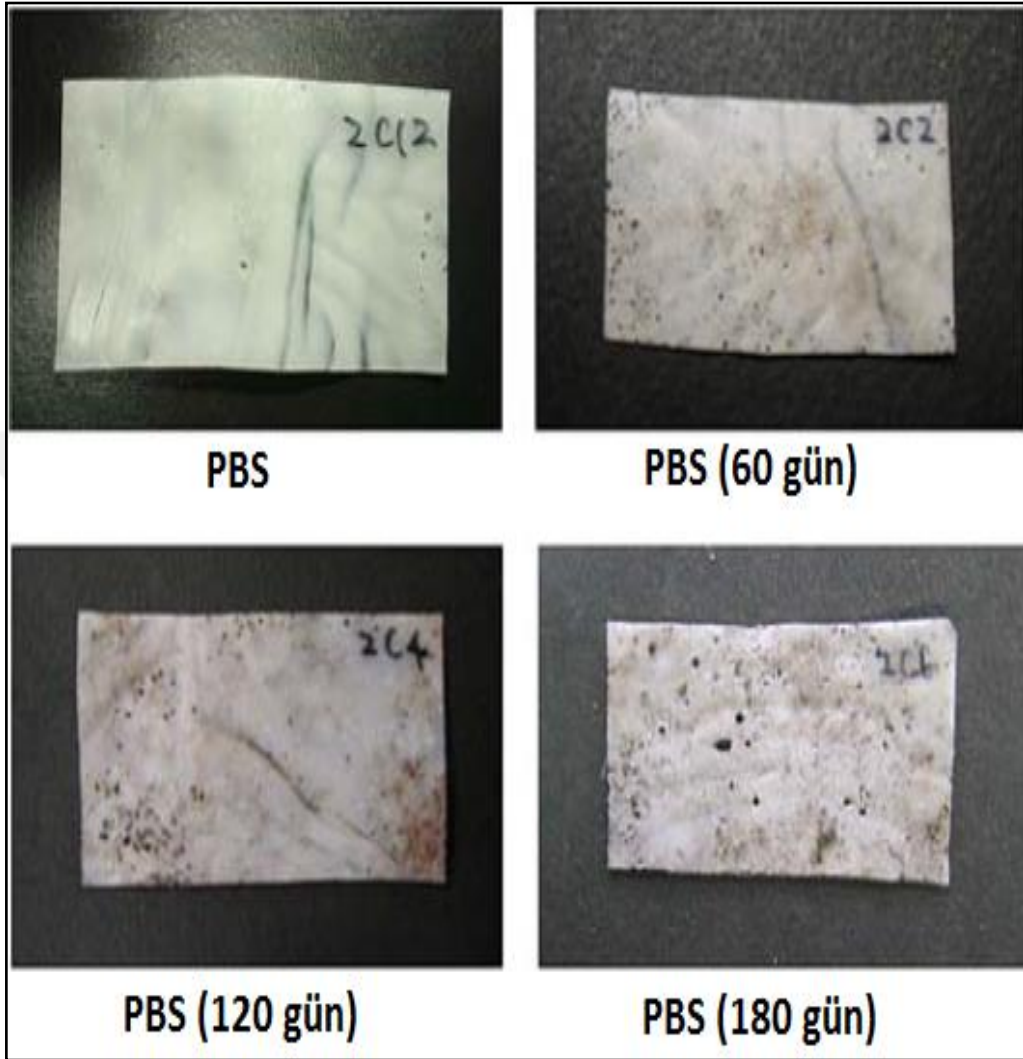
Şekil 1.4. İzotermal kristalizasyon sonrası çeşitli sıcaklıklarda PBS örneklerinin 20 °C/dak ısıtma hızında elde edilmiş DSC termogramları [21]

Yarı kristalin polimerlerde ısıl davranış; polimer zincirlerinin uzunluğu, molekül ağırlığı, zincir yan grupları ve polimerin kristal yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Düşük molekül ağırlığına sahip PBS zincirleri ısıl değişimiyle daha kolay düzenlenebilirler. Buda erime aralığının daralmasına neden olmaktadır. Yüksek molekül ağırlığına sahip PBS daha geniş bir aralıkta erime endotermi vermektedir.

1.1.4. PBS'nin biyobozunurluğu

PBS yenilenebilir, çevre dostu, biyobozunur bir polimerdir. Doğada mikroorganizmalar, enzimler ve hidroliz yoluyla CO_2 ve suya dönüşebilir. Bu sayede PBS tek kullanımlık ürün olarak geniş bir pazara sahip olmakla birlikte, bu durum daha geniş bir uygulama alanına sahip olmasına neden olmaktadır. PBS'nin biyolojik parçalanma hızı; ürünün şekline, polimerin kimyasal yapısına, kristal ve tabaka yapılarına bağlıdır. Sıcaklık, pH, oksijen oranı, gibi dış etkenler de PBS'nin biyobozunurluğunu etkileyen faktörlerdir [22]. PBS ve PBS kopolimerleri farklı kimyasal yapılarından dolayı farklı biyobozunurluklara sahiptirler. Şekil 1.5'de saf

PBS'in farklı zamanlarda elde edilmiş biyobozunurluk test sonuçları gösterilmektedir [23]

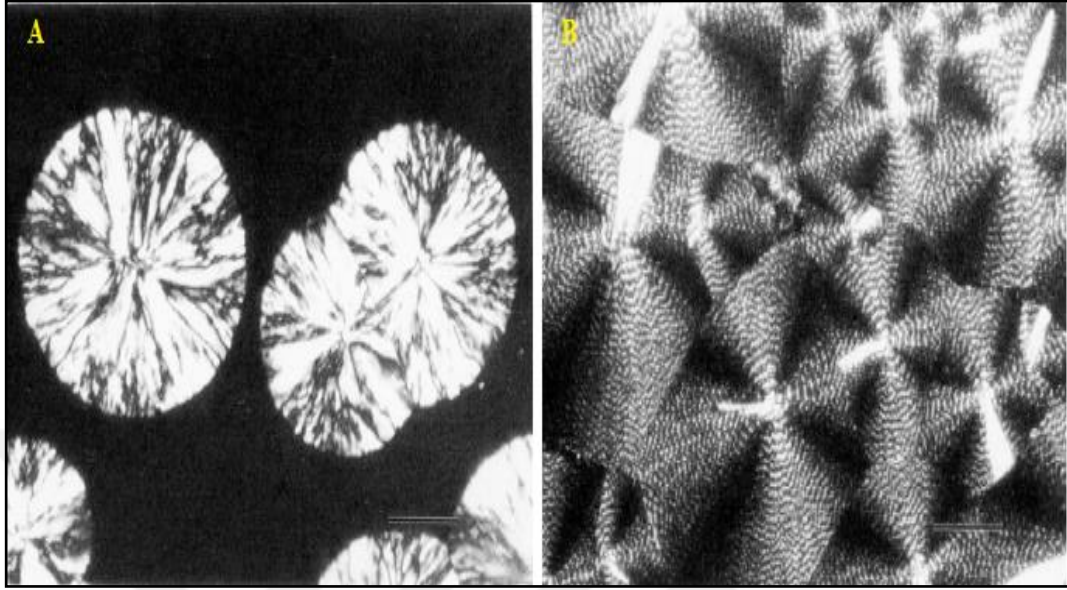


Şekil 1.5. Toprağa gömülmüş olan PBS'in biyozunurluğu [23]

1.1.5. Kristalizasyon davranışı

PBS'nin mekanik, ısıl, optik özellikleri ve biyolojik parçalanmasını etkileyen faktörlerin başında PBS'nin kristalizasyon davranışı ve kristal morfolojisi gelmektedir. Yarı kristalin bir polimer olan PBS'nin kristalinitesini ise kimyasal yapısı, ısıl geçmişi ve zincir uzunluğu gibi faktörler etkilemektedir. PBS birçok özellikleriyle poliolefinlere benzemektedir, kristalizasyon davranışı da bir poliolefin olan polietilene benzemektedir. Genellikle kristal morfolojik yapısı küresel olan PBS lamellerinin yapısı kristalizasyon sıcaklığına bağlıdır. Şekil 1.6'da, PBS'in polarize optik mikroskop (POM) resimleri gösterilmektedir. Şekil

1.6'dan görüleceği üzere PBS sferulitlerin büyüklüğü ve morfolojisi kristallenme sıcaklığı ile değişim göstermektedir [24].



Şekil 1.6. A) 95°C, B) 70°C'de PBS'nin sferulitik büyümesini gösteren POM görüntüleri PBS eriyikten kristalleşme POM görüntüleri [24]

PBS'nin eriyikten kristallenmesi iki aşamada gerçekleşen bir süreçtir. İlk aşama embriyo kristaller oluştuğu ve daha sonraki ikinci aşama ise embriyo kristallerin büyüdüğü aşamadır. Şekil 1.6'da görüldüğü gibi, azalan sıcaklıkla birlikte PBS matrisinde çekirdeklenme gerçekleşmekte ve ilk embriyo kristaller oluşmaktadır. Bu aşamada kristaller küresel şekillidirler ve düzenli faz sınırlarına sahiptir. Embriyo kristallerin oluşmasından sonra Şekil 1.6B'de görüldüğü gibi kristaller büyümeye başlamaktadır. Bu aşamada polimer zincirleri yeni oluşan faz yüzeyine difüze olmaktadır. Embriyo kristal oluşumu kristalizasyon süreci boyunca devam etmektedir. Oluşan yeni embriyoların ve büyüyen kristallerin birbirlerine temas etmesi sonucu kristallerin küresel yapılarında düzensiz faz sınırları oluşmaktadır [25, 26]. Kristal morfolojisi sıcaklıkla doğrudan orantılıdır. Kristalleşme sıcaklığının artmasıyla lamel kalınlığı da artar. Fakat homojen kristalizasyonda kristalizasyon sıcaklığının artması genellikle kristalleşme derecesini çok az etkilemektedir. Tablo 1.3'da, PBS'in farklı izotermal şartlarda elde edilmiş olan kristalinite dereceleri, lamel kalınlıkları ve amorf bölge kalınlıkları gösterilmektedir. Tablo 1.3'dan görüleceği üzere, izotermal koşullarda PBS'nin kristallenme sıcaklığının artırılmasıyla erime sıcaklığı ve lamel kalınlığı artarken

amorf bölge kalınlığı azalmaktadır. Ayrıca, yüzde kristalinite değerinin izotermal şartlarda sıcaklık değişiminden çok fazla etkilenmediği görülmektedir [27].

Tablo 1.3. Kristalleşme sıcaklığına göre kristal morfolojisi parametreleri [27]

Örnek	Kristalizasyon sıcaklığı T_c (°C)	Erime sıcaklığı T_m (°C)	X-ray kristalinite X_c (%)	Lamel kalınlığı l_c (nm)	Amorf bölge kalınlığı l_a (nm)
PBS	60	-	37±5	2,7	4,7
	70	-	39±5	3,3	4,5
	80	-	41±5	3,3	4,7
	85	103	39±5	3,9	4,1
	90	104	38±5	4,5	3,7
	95	107	42±5	4,6	3,8
	100	113	46±5	5,0	3,4
	105	115	43±5	5,6	3,2
	110	116	40±5	5,7	3,5

Kristallerin, filmlerin ve elyafların birim hücre parametreleri geniş açılı X-ışını kırınım diffraktometresinden elde edilebilir. PBS kristalizasyon şartlarına bağlı olarak α ve β kristallerine sahiptir. α kristalleri eriyikten soğutma esnasında oluşurken β kristalleri mekanik gerilme altında meydana gelmektedir. Her iki kristal türü de monoklinik yapıya bağlıdır. Monoklinik bir hücredeki α yapısındaki PBS kristalinin kafes parametreleri; $a=0,523$ nm, $b=0,912$ nm, $c=1,090$ nm ve $\beta=123,87^\circ$ 'dir. β yapısı için bu parametreler; $a=0,584$ nm, $b=0,834$ nm, $c=1,186$ nm ve $\beta=131,6^\circ$ 'dir. α ve β yapılarının moleküler konformasyonları birbirinden farklılık göstermektedir. α formu T_7GT G yapısında, β formu ise T_{10} yapısındadır. Şekil 1.7'de, PBS'nin α ve β moleküler konformasyonları gösterilmektedir. Şekil 1.7'den görüleceği üzere β yapısı α yapısına göre daha geniş bir zincir konformasyonuna sahiptir [24, 28].

PBS'nin mekanik, ısıl ve biyobozunurluk özellikleri kristal morfolojisiyle doğrudan ilişkilidir. Bir başka ifadeyle, kristalizasyon sürecindeki değişiklikler bu özellikleri etkileyen başlıca faktörlerdir. PBS'nin kristalin morfolojik özellikleri, PBS'nin molekül ağırlığına ve kristalizasyon sürecine bağlıdır. PBS kristal boyutlarının genellikle büyük olmasının nedeni çekirdeklenme yoğunluğunun düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Çekirdeklenme yoğunluğunun düşük olması, kristal büyüme hızı sabit kabul edildiğinden kristalizasyon hızının da düşük olması anlamına gelmektedir [29].

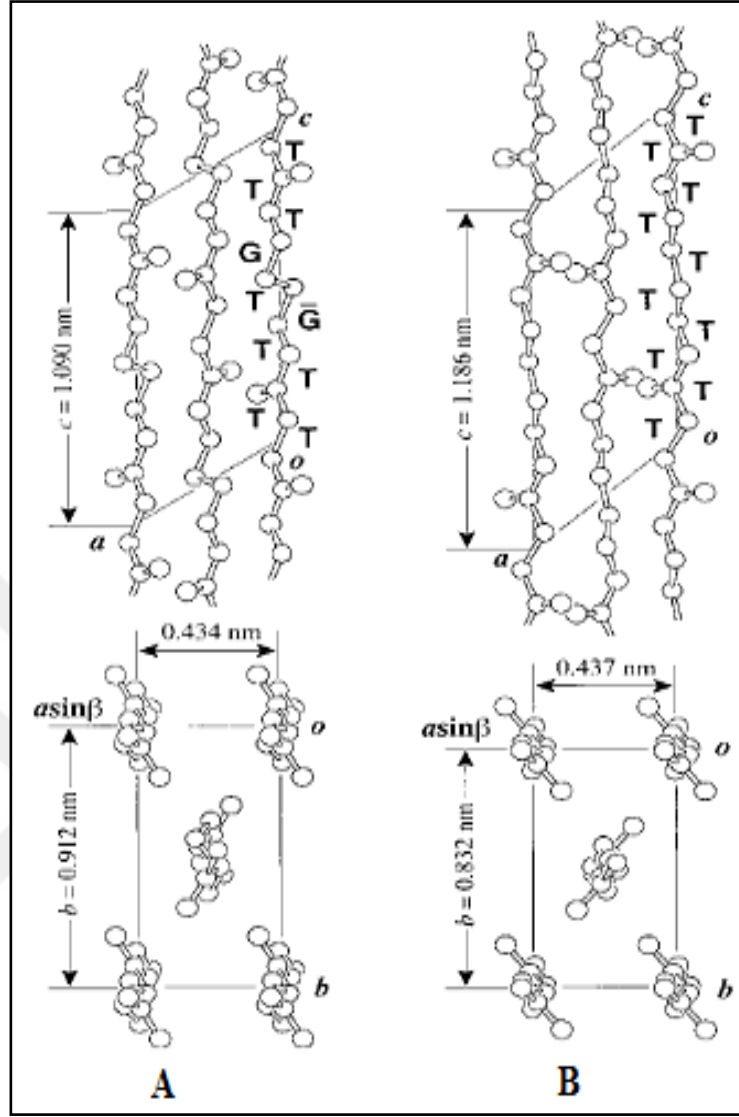
PBS'nin kristal yapısını ısı geçmişi de, bir başka ifadeyle işleme prosesi de etkilemektedir. Tablo 1.4'de, farklı ısı süreçlerinden geçirilen PBS numunelerin ısı özellikleri ve lamel kalınlıkları gösterilmektedir. PBS'in farklı kristalizasyon sıcaklıklarına bağlı olarak kristalinite değerinin ve lamel kalınlığının değiştiği görülmektedir. Ayrıca, buzla soğutulduktan sonra 75 °C'de tavlama örneklerinin %-kristalinite değerleri ve lamel kalınlıkları artmıştır [30].

Tablo 1.4. PBS'nin farklı ısı geçmişlerinde elde edilmiş ısı özellikleri ve katı yapısı [30]

Kristalizasyon sıcaklığı (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Kristalinite (%)	Lamel kalınlığı (nm)
Buzda soğutma	113,9	63,4	56,1	5,11
İzotermal olarak-25	113,9	63,7	56,4	5,92
İzotermal olarak-60	113,9	63,3	60,4	5,95
Tavlama-75	113,7	78,4	69,4	6,00

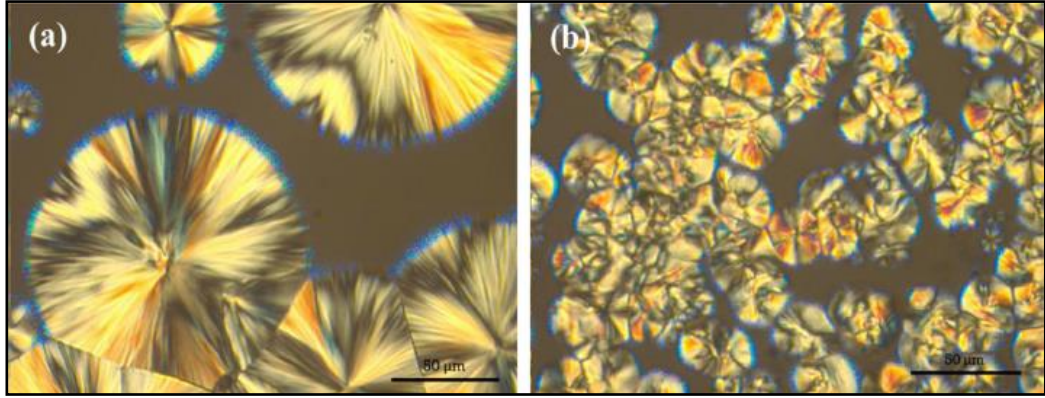
PBS'in yavaş olan kristalizasyon hızını iyileştirmek için katkı malzemelerinden de yararlanılmaktadır. Bu tür kristalizasyon heterojen kristalizasyon olarak adlandırılır. Heterojen çekirdeklenme esnasında polimer zincirleri bir yabancı yüzey üzerinde ilk etapta adsorplanırlar ve böylece embriyo kristaller oluşur [31]. Şekil 1.8'de, saf PBS ve PBS/SiO₂ kompozitlerinin polarize optik mikroskop görüntüleri gösterilmektedir. Saf PBS'nin çekirdeklenme yoğunluğu son derece düşük, kristaller düzgün ve büyüktür. (Şekil 1.8a). PBS/SiO₂ kompozitlerinde ise çekirdeklenme yoğunluğunun arttığı, daha küçük kristallerin oluştuğu ve kristal yapısının düzensiz olduğu görülmektedir. Bu durum SiO₂'nin bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak PBS'nin kristalizasyon hızını artırmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 1.8b) [32].

Çekirdeklendirici ajanlar PBS matrisinde yabancı bir ara yüzey oluşturup, faz değişiminin çekirdeklenme aşamasının daha hızlı olmasına ve çekirdeklenme yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. Çekirdeklendirici ajanlar kristallenme yeteneği olan polimerlerin kristallenme hızını artırıcı yönde hareket ederler [33].

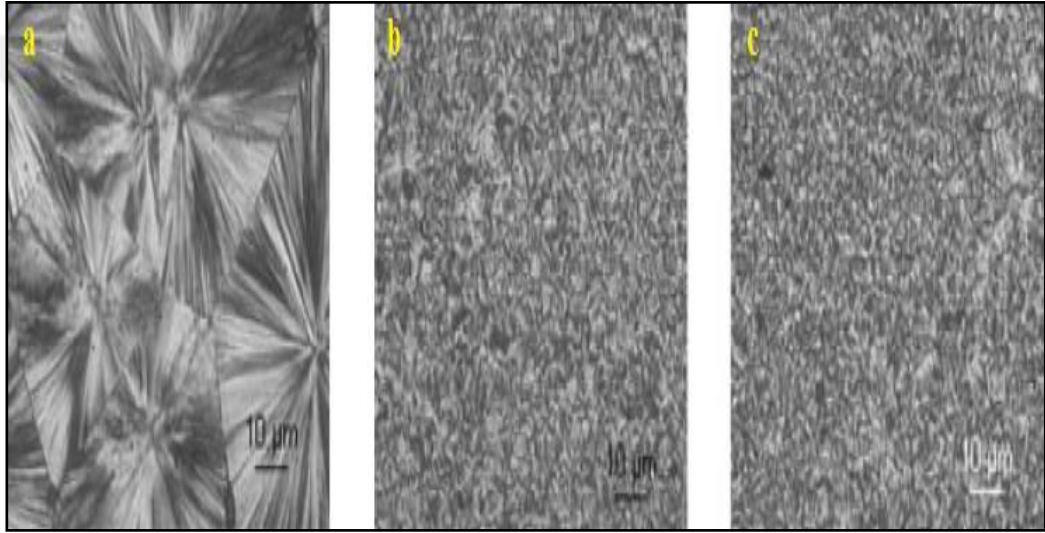


Şekil 1.7. PBS'nin A) α ve B) β kristal yapılarının şematik gösterimi [28]

Son zamanlarda karbon nanotüp (CNT), grafen gibi karbon temelli nanoparçacıklar PBS'nin hem çekirdeklenme yoğunluğunu hem de kristalizasyon hızını artırmak için kullanılmaktadır [34, 35]. Şekil 1.9'da saf PBS ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) katkılı PBS kompozitin POM görüntüleri gösterilmektedir. PBS kristal yapısı son derece düzgün bir kristal morfoloji ve büyük küresel şekiller sergilemektedir (Şekil 1.9a). MWCNT katkılı nanokompozitler de ise kristal boyutları, saf PBS ile kıyaslandığında göre son derece küçük ve düzensizdir (Şekil 1.9b ve Şekil 1.9c). Bunun durum, karbon nanotüplerin PBS matrisinde çekirdeklenme ajanı gibi davranıp, çekirdeklenme yoğunluğunu arttırmasından kaynaklanmaktadır [36].

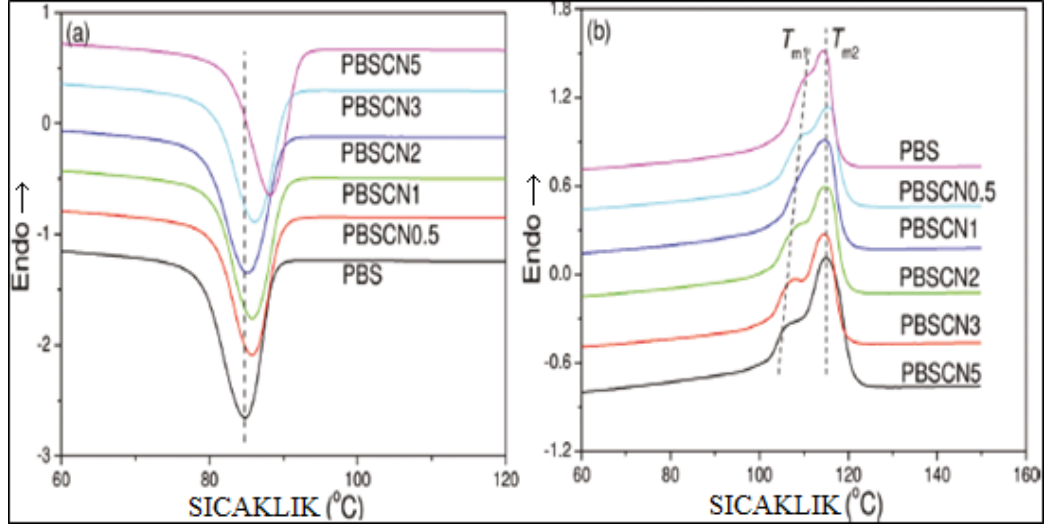


Şekil 1.8. PBS kristallerinin çekirdeklenme yoğunluğu, (a) saf PBS, (b) PBS/SiO₂ [32]



Şekil 1.9. PBS ve PBS/MWCNT nanokompozitlerin POM görüntüleri; a) PBS, b) PBS/MWCNT%0,1, c) PBS/MWCNT%0,2 [36]

Çekirdeklenme yoğunluğunun artmasıyla kristalizasyon hızı ve yüzde-kristalinite değerleri de artmaktadır. Şekil 1.10'da PBS ve PBS/CNT nanokompozitlerinin DSC termogramları gösterilmektedir. Eriyikten soğutma esnasında MWCNT bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak PBS'nin kristalizasyon sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara kaydırmıştır (Şekil 1.10a). Bu durum, MWCNT varlığında PBS'nin kristalizasyon hızının daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca, ikinci ısıtma bölgesinden elde edilen DSC termogramlarından görüleceği üzere (Şekil 1.10b) PBS/MWCNT nanokompozitlerinin saf PBA ile kıyaslandığında daha yüksek erime sıcaklığına sahip olduğu ve bimodal erime davranışı sergiledikleri görülmektedir. Bu durum yapı içinde daha az mükemmellikte kristallerin oluştuğunun bir göstergesidir [36, 37].

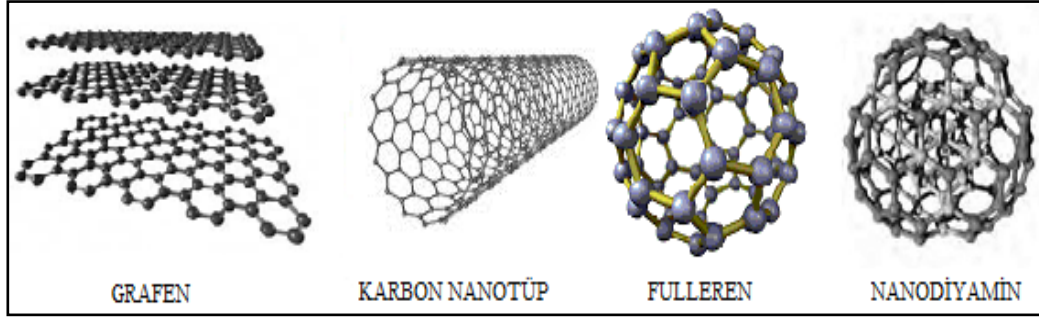


Şekil 1.10. PBS ve PBS/CNT nanokompozitlerin DSC termogramları, (a) kristalizasyon, (b) erime prosesi [37]

Nanoparçacıklar, en az bir boyutu nanometre mertebesinde olan malzemelerdir. Bu malzemeler yüksek en/boy oranları sayesinde üstün mekanik, ısıl, elektronik özelliklere sahiptirler [38, 39]. Şekil 1.11’de bazı karbon temelli nano-parçacıklar gösterilmiştir. Özellikle karbon nanotüp, grafen, karbondiyamin ve fulleren, gibi birçok karbon temelli nanoparçacıklar günümüzde üstün özelliklerinden dolayı kompozit malzeme yapımı, elektronik devre elemanları, ilaç sektörü ve benzeri birçok alanda sıklıkla kullanılmaktadır. Şekil 1.12’de karbon temelli parçacıkların başlıca kullanım alanları verilmiştir.

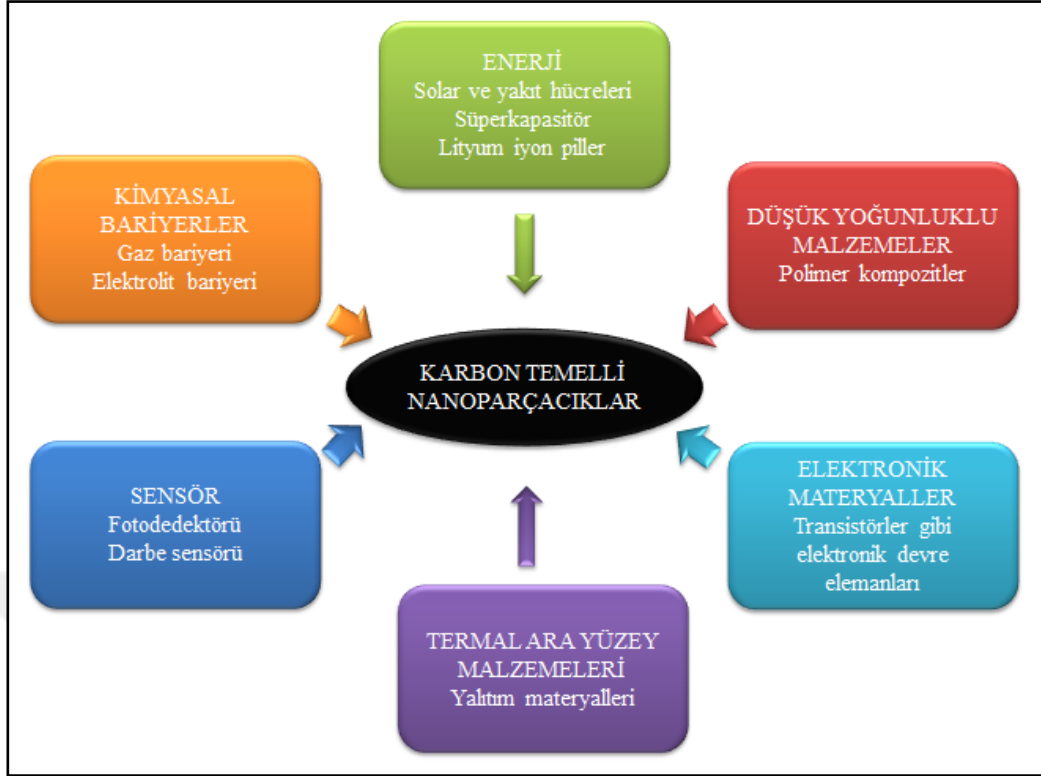
1.2. Karbon Temelli Nanoparçacıklar

Karbon temelli nanoparçacıklar yapısal olarak karbon atomlarının kendi aralarında kovalent bağlanmasıyla oluşmakla beraber elektrostatik kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri ve hidrofobik etkileşimler gibi kovalent olmayan kuvvetlerinde etkisi altındadırlar. Genellikle de bu kuvvetler sayesinde organik maddeler ile etkileşimde bulunurlar. Kovalent olmayan bu etkileşimler kullanım alanına göre yararlı olurken, bazı alanlarda ise dezavantaj oluşturmaktadırlar [5, 40, 41].



Şekil 1.11. Karbon temelli nanoparçacıklar (grafen, karbon nanotüp, fulleren, karbon nanodiyamin)

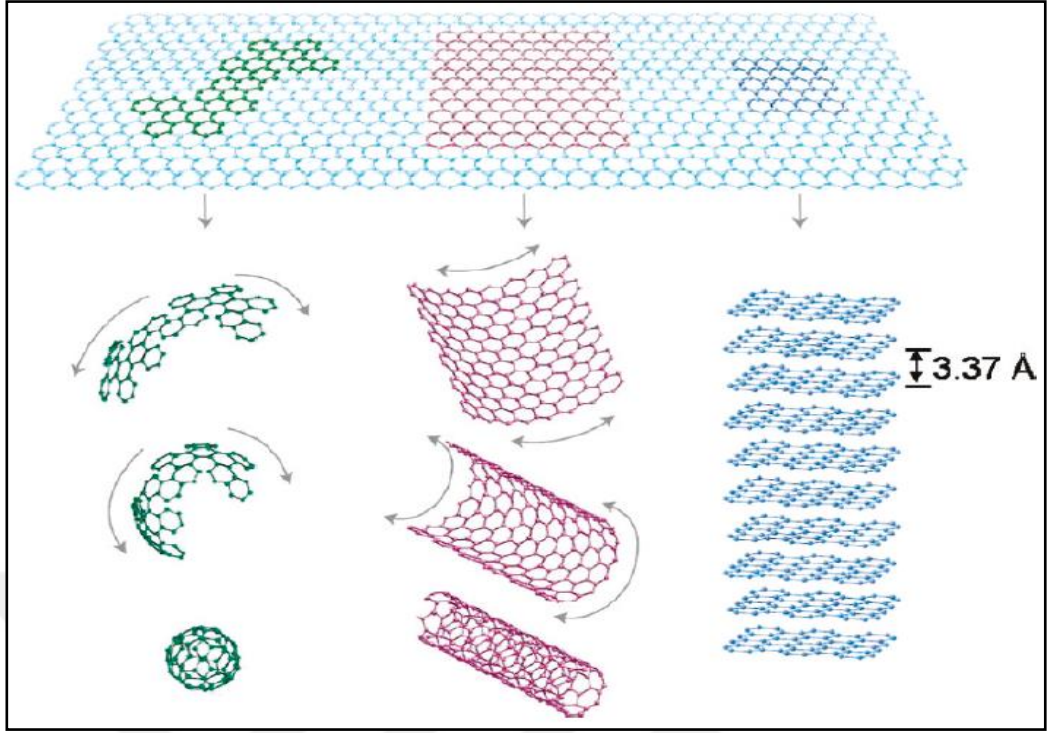
Son zamanlarda, özellikle karbon nanotüp ve grafiyen, yüksek performanslı kompozit malzemelerin geliştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadırlar (Şekil 1.12). Her iki nanoparçacık da yüksek yüzey alanına sahip olmasından dolayı üstün özelliklerini kompozit malzemelere aktarabilme potansiyeline sahiptirler [42]. Diğer taraftan, grafiyen ve karbon nanotüplerdeki ikincil Van der Waals kuvvetleri bu nanoparçacıkların polimer matris içinde topaklanmasına neden olmaktadır. Bu durum, nanoparçacık – polimer matris ara yüzey alanını azaltmakta ve yapı içinde zayıf noktalar oluşturarak özellikle mekanik özelliklerin olumsuz yönde etkilenmesine neden olmaktadır. Literatürde grafiyen ve karbon nanotüplerin polimer kompozitler içinde dağılımını geliştirmek için birçok çalışma mevcuttur. Bu yöntemler arasında, eriyik harmanlamada kullanılan vidanın tasarımının yapılması veya vida hızı, alıkonma süresi ve proses sıcaklığı gibi proses koşullarının değiştirilmesi gibi pratik yöntemler sıkça kullanılmaktadır [43]. Bu tür uygulamalar, etkin yöntemler olmasına karşın özellikle vida tasarımı zaman alıcı ve maliyetli bir işlemdir. Karbon temelli parçacıklar farklı geometrik şekilleri ve kimyasal yapıları sayesinde modifiye edilmeleri son derece uygundur. Literatürde, karbon temelli nano parçacıklar fiziksel modifikasyon ve kimyasal modifikasyon olmak üzere iki türde yüzey modifikasyona tabi tutulabilmektedirler [44, 45]. Karbon temelli parçacıkların hem fiziksel hem de kimyasal modifikasyonları, nano parçacıkların geometrik yapılarına göre bir takım farklılıklar içermektedir.



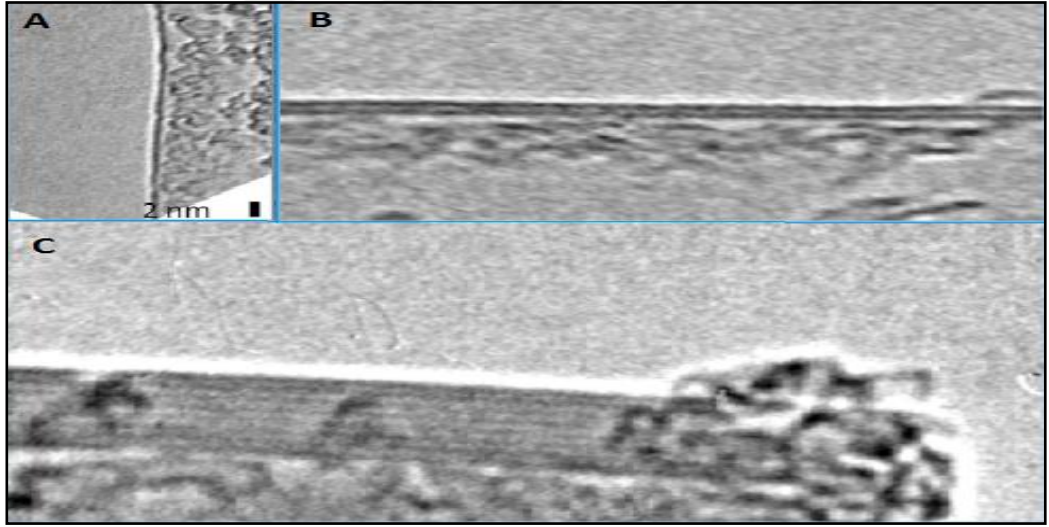
Şekil 1.12. Karbon temelli nanoparçacıkların kullanıldığı alanlar

1.2.1. Grafen

Grafen, karbonun allotroplarından birisidir. Grafen, karbon atomlarının tek düzlemde en yakın üç komşusu ile sp^2 hibritleşmesi yaparak bal peteği örgüsünü yapısındadır [46]. Ayrıca, grafit yapraklarının Van der Waals etkileşimleri sayesinde tabakalı yapılar olarak elde edilebilirler. Karbon temelli nanoparçacıklar arasında diğer nanoparçacıkların temel yapısı olarak görülürler. Bir başka ifadeyle, grafen yapraklarının birbiri üzerine katlanmasıyla; farklı türlerde karbon temelli parçacıklar oluşturulabilir. Şekil 1.13’de bir grafen yaprağının farklı geometrik kesimlerinin katlanarak; fulleren, karbon nanotüp ve grafit gibi nanoparçacıklara dönüşümünü göstermektedir. Grafen genellikle grafit benzeri fakat çok daha az tabaka sayısına sahip lameller şeklinde bulunmaktadır. Şekil 1.14’deki TEM görüntülerinde farklı tabaka sayılarına sahip grafen lamelleri gösterilmektedir (A: tek tabakalı grafen, B: iki tabakalı ve C: sekiz tabakadan oluşan grafen yığınlarını göstermektedir). Üstün mekanik özellikleri sayesinde günümüzde kompozit malzemelerin vazgeçilmez bileşenlerinden biri haline gelmiştir. Özellikle yarı iletken olarak elektronik sektöründe kullanılmaktadır [47, 48].



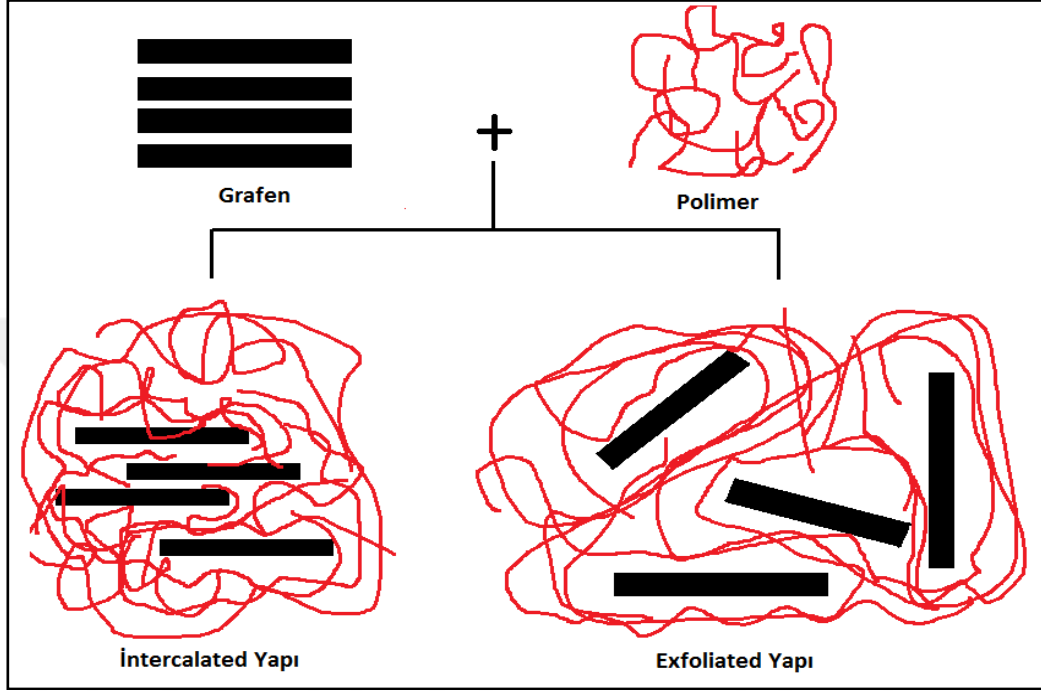
Şekil 1.13. Grafen yapraklarının diğer karbon temelli nano yapılara dönüşümünün şematik gösterimi [49]



Şekil 1.14. Farklı tabaka sayılarında grafen yaprakları; A: tek tabakalı grafen, B: iki tabakalı grafen, C: sekiz tabakalı grafen [50]

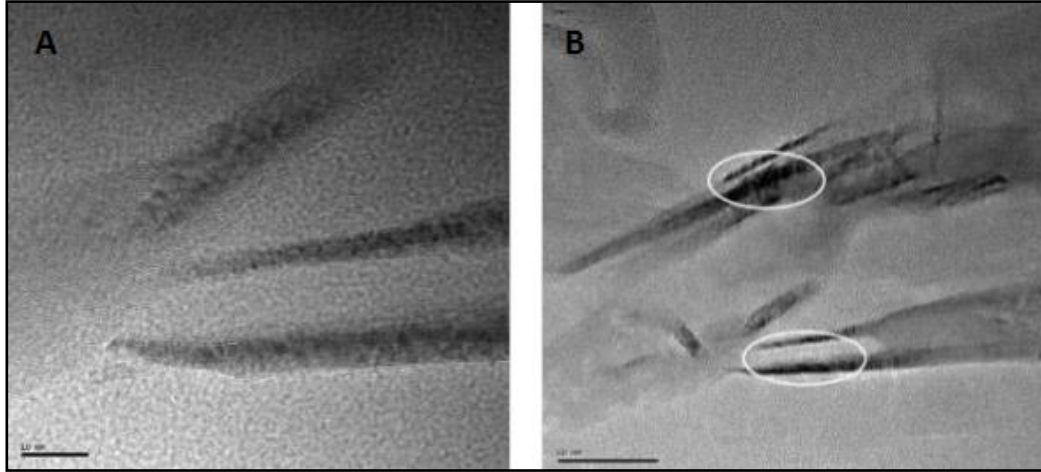
Son zamanlarda grafen yüksek performanslı polimer nanokompozit hazırlanmasında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [51]. Polimerin, ısıl, elektrik ve mekanik özelliklerini artırmakla birlikte kristalinitesini de etkilemektedirler [52, 53]. Matris içinde grafenin topaklanması ve tabakalı halde bulunması ara yüzey alanını düşürmekte ve dezavantaj oluşturmaktadır. Şekil 1.15’de bir polimer

matrisinde grafen yapraklarının farklı dağılımlarını temsil eden şematik gösterim verilmiştir. Tabakalı yapıya sahip olan nano boyuttaki grafen, polimer matris içinde tabakaları kısmen ayrılmış (intercalated) veya yapraklanmış (exfoliated) şeklinde bulunmaktadır [54].



Şekil 1.15. Grafen tabakalarının polimer matrisinde kısmen ayrılmış tabakalı (intercalated) ve yapraklanmış (exfoliated) yapılarının şematik gösterimi

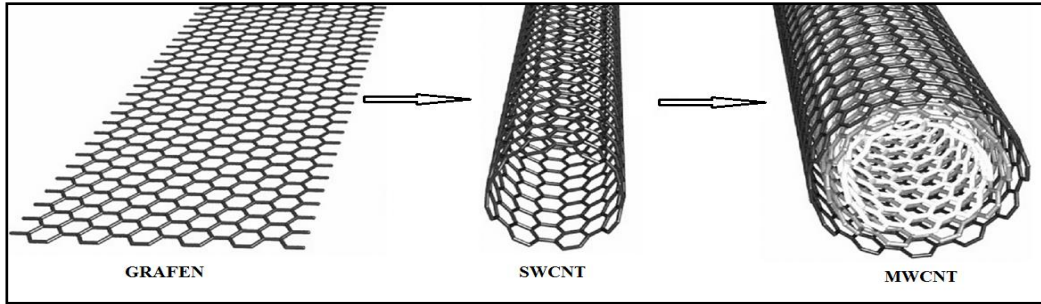
Şekil 1.16'da grafen tabakalarının farklı şekillerde poliimid matrisindeki dağılımları gösterilmektedir. Grafenin matris içinde dağılımının oldukça iyi olduğu gösteren yapraklanmış dağılım polimer zincirlerinin konformasyonundan ve Van der Waals etkileşimlerinden dolayı yapı zamanla kısmen açılmış (intercalated) hale gelebilmektedir. Yapraklanmış yapının polimer matris içinde zamanla değişimini önlemek için grafen yüzeyleri modifiye edilmektedirler [55]. Grafenler hem fiziksel olarak hem de kimyasal olarak modifiye edilebilirler. Fiziksel modifikasyonda zamanla tabakalar arasındaki zincirlerin yüzeye göç etmesiyle morfolojinin kısmen açılmış yapıya geçmesi, fiziksel modifikasyonun yetersizliğini göstermektedir. Kimyasal modifikasyonda ise grafen yüzeyine eklenen moleküller kovalent olarak bağlandığından morfoloji uzun süreler stabilitesini korumaktadır.



Şekil 1.16. Poliimid matrisindeki grafen yapraklarının dağılımını gösteren TEM görüntüleri; (A) yapraklanmış, (B) kısmen ayrılmış [56]

1.2.2. Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNT) tek bir grafen yaprağının kendi etrafında dönerek bir tüp şeklini alması olarak tanımlanabilir. Çapı 9-14 nm, uzunluğu ise birkaç μm 'dir. Karbon nanotüplerin uç kısımları genelde kapalıdır. Duvar yapısına göre temelde 2 gruba ayrılır; Single-walled (SWCNT, tek duvarlı) ve Multi-walled (MWCNT, çok duvarlı) [57, 58]. Şekil 1.17'de SWCNT ve MWCNT yapıları gösterilmiştir.

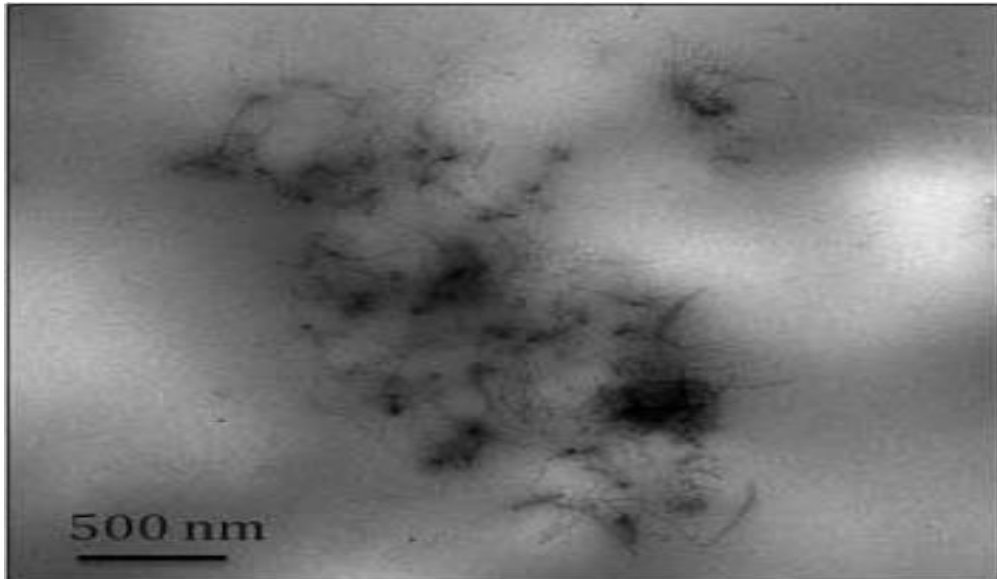


Şekil 1.17. Karbon nanotüplerin duvar yapılarına göre sınıflandırılması, SWCNT: tek duvarlı karbon nanotüp ve MWCNT: çok duvarlı karbon nanotüp

CNT'ler üstün mekanik, termal ve elektronik özelliklere sahip nanoparçacıklardır. $150-1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ gibi çok yüksek yüzey alanı değerlerine sahiptirler [59]. Yüksek yüzey alanları sayesinde, CNT kullanılarak yüksek performanslı kompozit malzemeler elde edilebilir. Sulu ortamlarda CNT, organik kirleticilerin ekstrakte edilmesi içinde kullanılabilirler. Bununla birlikte, birçok akademik çalışma gelecekte karbon nanotüplerden elde edilen filtreler ile temiz su ihtiyacının büyük bir kısmının karşılanacağını öngörmektedir [60, 61]. Antibakteriyel özellikte

olmasından dolayı gıda ambalaj uygulamalarında da kullanım alanı bulmaktadır. Yüksek yüzey alanının ve organik kirleticileri, inorganik iyonları tutabilmesi sayesinde, gıda ve biyomedikal gibi sektörlerde ambalaj malzemelerinin katkı maddesi olarak kullanıldılar [62].

Karbon nanotüplerin üretim tekniklerinden dolayı çok fazla metalik safsızlık ve istenmeyen karbon bileşikleri içerebilirler. Ayrıca karakteristik olarak sahip oldukları zayıf etkileşimler birçok çözücüde dağılmalarını engellemektedir. Tüm bunlar CNT'lerin kullanım alanını negatif bir şekilde etkilemektedir. Özellikle, polimer kompozit yapımında kullanıldığında, nanotüpler arasındaki Van der Waals etkileşimlerinden dolayı matris içinde topaklanma eğilimi gösterirler ve elde edilen kompozitin özelliklerinin istenilen seviyede olmamasına neden olurlar. Şekil 1.18'de, ağırlıkça %0,5 CNT içeren PBS nanokompozitin TEM fotoğrafı gösterilmektedir. Şekil 1.18'den görüleceği gibi, CNT PBS matrisinde belirli bir bölgede topaklanmıştır. Bunun nedeni olarak nanotüpler arasındaki Van der Waals etkileşimleri gösterilmiştir [63]. CNT'nin PBS matrisinde topaklanması CNT – PBS ara yüzey alanını azaltmakta ve mekanik, ısıl özellikleri etkilemektedir. CNT'lerin organik çözücülerde ve polimer matrislerde dağılımlarını iyileştirmek için yüzey modifikasyonu sıklıkla uygulanan bir yöntemdir [7, 64, 65].



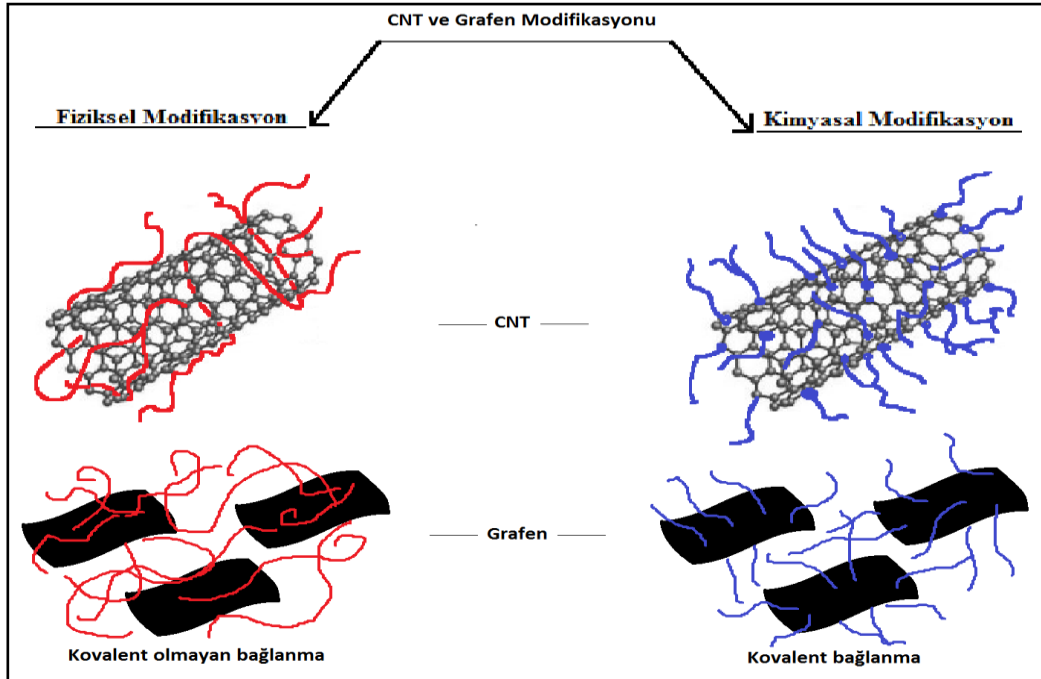
Şekil 1.18. Ağırlıkça %0,5 CNT içeren PBS nanokompozitin TEM resmi [63]

1.2.3. Grafen ve karbon nanotüplerin modifikasyonu

Karbon temelli nanoparçacıklar organik solvent ve polimer matrislerde topaklanma eğilimindedirler. Özellikle, grafen ve CNT son yıllarda polimer kompozit alanında sıkça kullanılmaktadır. Bu durum, bu parçacıkların kullanım amacına göre modifiye edilmesine yönelik çalışmaları da arttırmıştır. Uygulanan modifikasyonlar genellikle spesifiktir. Şekil 1.19’da gösterildiği gibi karbon nanotüpler ve grafenlerin yüzey modifikasyonun temelde iki şekilde yapılmaktadır: 1) fiziksel modifikasyon, 2) kimyasal modifikasyon.

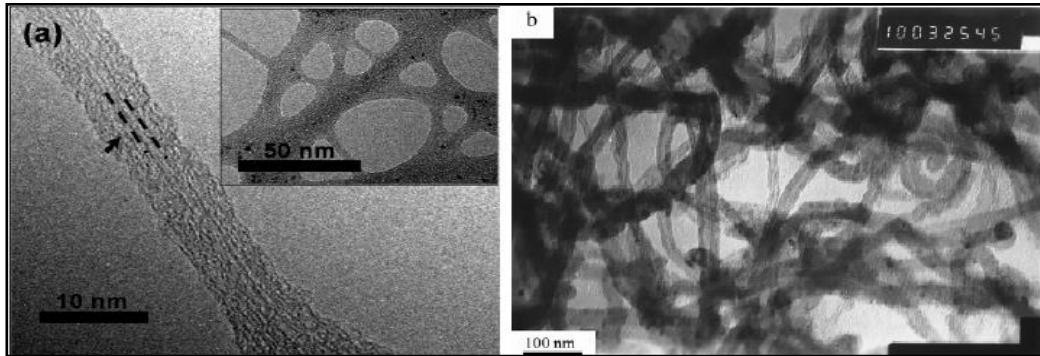
1.2.3.1. Fiziksel modifikasyon

Fiziksel modifikasyon; kovalent olmayan bağlar ile fonksiyonel ya da fonksiyonel olmayan guruplar içeren bileşiklerin nanoparçacık yüzeyine adsorpsiyonudur. Karbon temelli nanoparçacıkların, özellikle grafen ve CNT’nin polimerler ile fiziksel modifikasyonu genellikle iki şekilde yapılır. İlk ve en sık tercih edilen yöntem; polimer çözeltisiyle nanotüplerin ultrasonik karıştırma yöntemiyle karıştırılmasıdır. Sonik dalgalar sayesinde nanoparçacıklar çözelti içinde nano boyutlarda dağılır ve polimer zincirleri yüzeye adsorbe olurlar.

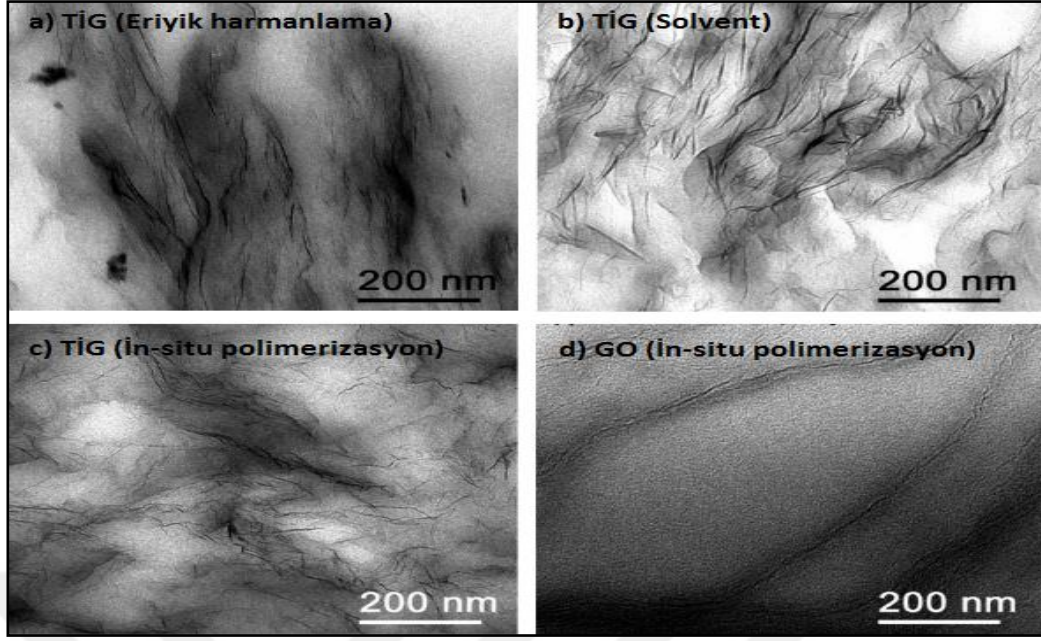


Şekil 1.19. CNT ve grafenin fiziksel (kovalent olmayan etkileşim) ve kimyasal (kovalent bağlanma) modifikasyonun şematik gösterimi

İkinci yöntem; yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde, monomer ve nanoparçacık karıştırıldıktan sonra polimerizasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu yöntemde de karıştırma işlemi genellikle ultrasonik karıştırıcı ile yapılır. Bu sayede polimer zincirleri nanoparçacıklar yüzeyine çok iyi bir şekilde tutunurlar. Şekil 1.20'de farklı fiziksel yöntemlerle modifiye edilmiş karbon nanotüplerin TEM analiz görüntüleri verilmiştir. Her iki fiziksel yöntemle de gerçekleştirilen modifikasyon sonucu karbon nanotüp yüzeyleri polimerle kaplanmış, matris içinde dağılımları iyileştirilmiş ve karbon nanotüp duvarlarında kalınlaşmalar gözlemlenmiştir [66, 67]. Şekil 1.21'de, termoplastik poliüretan (TPU) ile farklı yöntemlerle harmanlanmış, termal indirgenmiş grafen (TİG) ve grafen oksit (GO) nanoparçacıklarının TEM analizi resimleri gösterilmektedir. TEM analiz sonuçlarından, harmanlama prosesine göre TPU matrisi içindeki grafen dağılımında farklılıklar gözlemlenmiştir. Eriyik harmanlama yöntemine ile kıyaslandığında çözültiden dökme yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde nanoparçacık dağılımlarının daha iyi olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, Şekil 1.21c'den görüleceği üzere yerinde polimerizasyon (in-situ polimerizasyon) işlemine sonrası nanoparçacıkların matris içinde dağılımları daha da iyileştirilmiştir. Buda fiziksel modifikasyonun dağılım üzerindeki pozitif etkisini göstermektedir. Şekil 1.21d'de ise kimyasal olarak oksitlenmiş ve yüzeyinde oksijen türevi gruplar bulduran grafenin TPU matrisindeki dağılımı gösterilmektedir. Kimyasal olarak oksitlenmiş grafen yaprağının, TİG ile kıyaslandığında dağılımında oldukça ileri bir boyutta iyileşme elde edilmiştir.



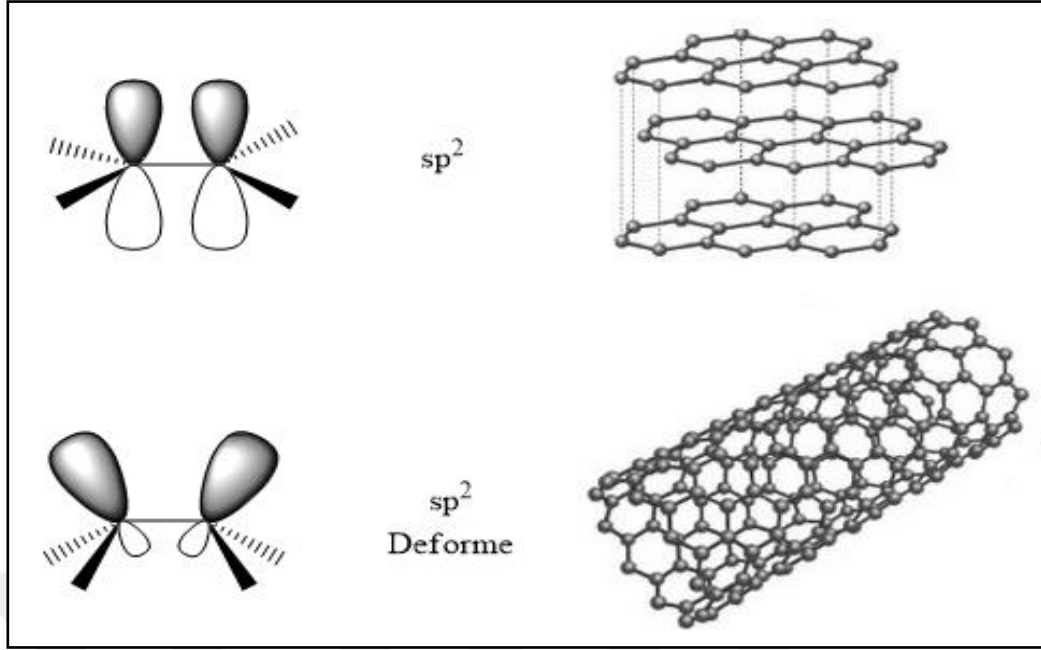
Şekil 1.20. Karbon nanotüplerin fiziksel modifikasyonu, a) Polimer çözültisi içinde sonik karıştırma ile SWCNT'nin dağıtılması [66], b) Yerinde emülsiyon polimerizasyonu ile hazırlanan polimer kaplı karbon nanotüpler [67]



Şekil 1.21. Farklı harmanlama yöntemleri ile hazırlanan TPU/nanoparçacık kompozitleri TEM görüntüleri a) TPU/TiG (eriyik harmanlama), b) TPU/TiG (çözültiden dökme), c) TPU/TiG (yerinde polimerizasyon), d) TPU/GO (yerinde polimerizasyon) [68]

1.2.3.2. Kimyasal modifikasyon

Kimyasal modifikasyon, nanoparçacık yüzeylerine ve uç bölgelerine kovalent olarak fonksiyonel bileşiklerin bağlanmasıdır. Grafen ve karbon nanotüplerin duvar yapısı sp^2 -hibritleşmesi ile birbirine altıgen şekillerde bağlanan karbon atomlarından oluşmuştur ve duvar yapısının kusursuzluğu nedeniyle çok az reaktiftirler. Grafen ve CNT türleri reaktivlik açısından farklılıklar gösterebilirler. CNT duvar yapısındaki silindirik şekil nedeniyle grafene göre daha reaktiftir. CNT ve grafen arasındaki bu farkın sebebi, CNT silindirik şeklini alırken P_y orbitalinin deforme olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 1.22’de, grafen ve CNT P_y orbitallerinin farkı gösterilmektedir. CNT’de birbirine sp^2 hibritleşmesi ile bağlanan iki karbon atomunun P_y orbitalleri birbirlerinin aksi yönünde eğilmiştir. Bu durum, bu orbitallerin birbirlerinden daha az etkilenmesine ve daha reaktif olmalarına neden olmaktadır.

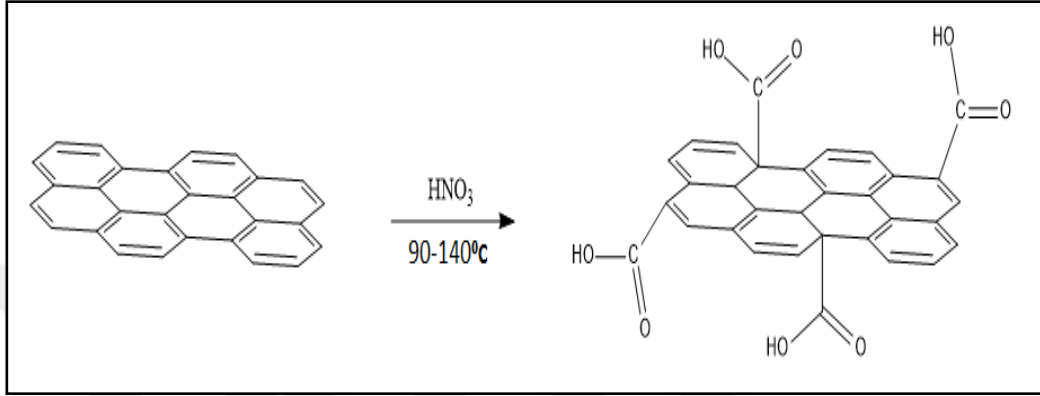


Şekil 1.22. Grafen ve karbon nanotüplerin karbon-karbon bağlarının orbital yapıları

Sadece grafen ve CNT arasında değil bütün karbon temelli nanoparçacıklar arasında, hatta SWCNT ve MWCNT arasında dahi duvar yapısından dolayı reaktivite farkı vardır [69].

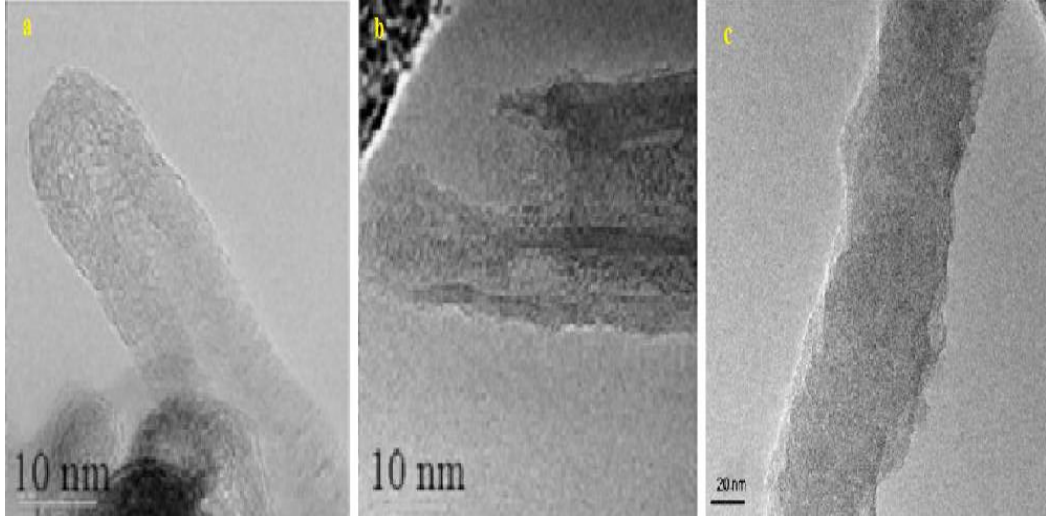
Duvar yapısı ve sayısı ne olursa olsun, spesifik bir kimyasal modifikasyon için karbon temelli nanoparçacıkların yüzeyinin fonksiyonelleştirilmesi gerekir. Duvar yapısında oluşturulan fonksiyonel gruplar kullanılarak, nanoparçacık yüzeyine istenilen organik bir grup kovalent olarak aşılabilir. Yüzeyde fonksiyonel grupların oluşturulmasının en kolay yöntemi, nanoparçacık yüzeylerinin okside edilmesidir. Yüzey oksidasyonu işleminin literatürde pek çok yöntemi bulunmaktadır [70, 71]. Karbon temelli nanoparçacıkların yüzeyleri reaktif olmamasına rağmen, yüzey oksidasyonu çok kolay bir işlemdir. En basit haliyle nanoparçacıkların NO_2 gazına tabi tutulması bile yüzeylerinin okside olması için yeterlidir. Yakın zamanda nitrik asit buharına tutulan CNT yüzeylerinde oksijen türevli reaktif guruplar olduğu rapor edilmiştir. Asit buharı ile oksidasyon kurutma ve filtre işlemi gerektirmediği için son derece pratik bir işlemdir. Ayrıca sıvı ortamda nitrik asit veya nitrik asit/sülfürik asit gibi asit karışımları gibi yöntemler de rapor edilmiştir [70, 71]. Şekil 1.23'de karbon temelli parçacıkların HNO_3 ile oksidasyon reaksiyonu gösterilmiştir.

Karbon temelli nanoparçacıkların yüzeylerinde oksidasyona en yatkın bölgeler uç kısımlarıdır. Örneğin, CNT oksidasyonu sonrası nanotüplerin uç kısımlarındaki semifulleren yapıdaki bölgeler hasar görür ve uç kısımlar açılır (Şekil 1. 24). Ayrıca duvar yapıları hasar görür ve nanotüpler kırılır. Benzer şekilde grafenin de duvar yapısında bozulmalar ve tabakaların ayrıldığı gözlemlenir [72, 73].



Şekil 1.23. Karbon temelli nanoparçacıkların HNO₃ ile yüzey oksidasyonu

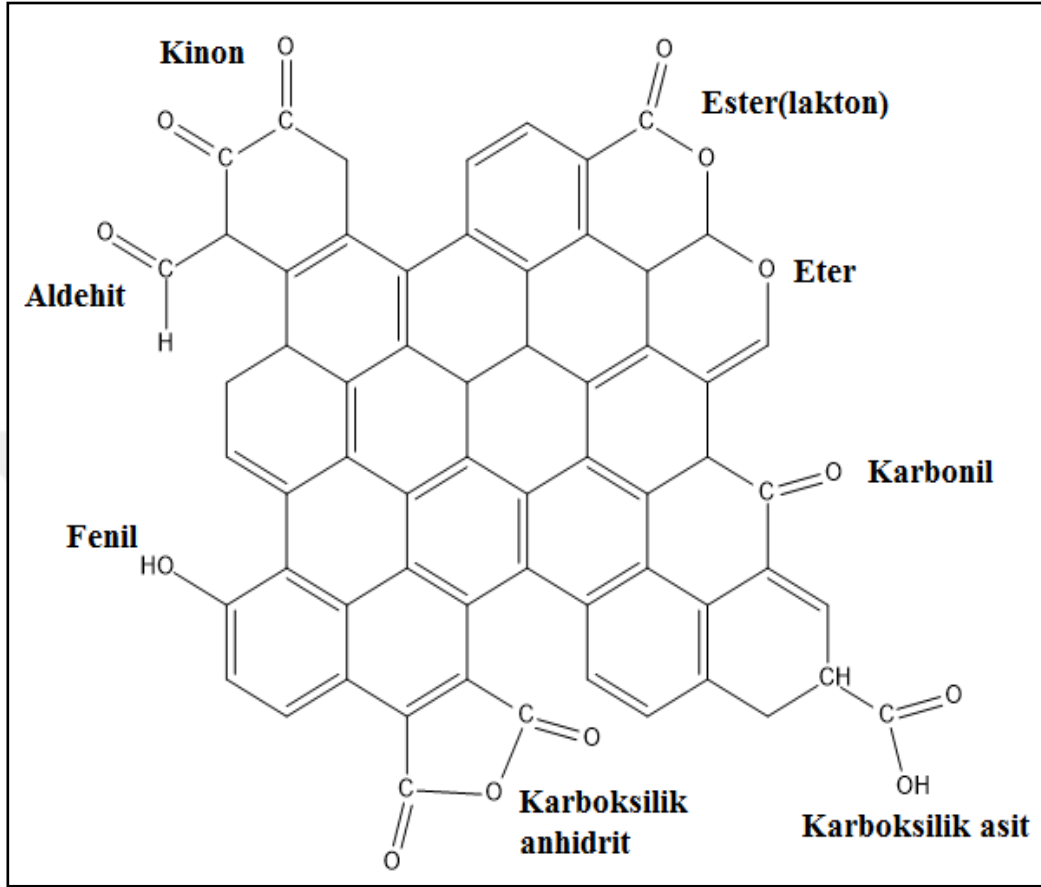
Nanoparçacık hasarı oksidasyon oranıyla artmaktadır. Bu hasarların sebebi ise yüzeyde oluşan, karboksilik asit gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar, duvar yapısındaki karbon atomu üzerinden oluşmaktadır. Nanoparçacıkların hasar oranı asit karışımının türüne, işlem sayısına ve oksidasyon reaksiyonundaki karıştırma türüne göre farklılık göstermektedir. Örneğin, nitrik asit/sülfürik asit karışımının ve sonikasyon işleminin oksidasyon oranını artırdığı ve buna bağlı olarak nanotüp yüzeyindeki hasarlarında artış gösterdiği bildirilmiştir [74]. Nanoparçacık yüzeylerinin hasarı, mekanik ve elektronik özelliklerini negatif yönde etkileyebilir. Özellikle, CNT oksidasyonunda mekanik özellikler gibi istenilen özellikleri optimum seviyede tutmak için hasar ve oksidasyon oranının iyi bir şekilde ayarlanması gerekmektedir. Literatürde birçok asit karışımı ve hidrojen peroksit gibi oksitleyiciler kullanılmaktadır [75].



Şekil 1.24. Oksidasyon sonrası karbon nanotüplerin TEM resimleri; a) işlenmemiş CNT'nin kapalı olan uç kısmı, b) okside edilmiş CNT'nin açılmış olan uç kısmı [72], c) okside CNT'nin hasar görmüş duvar yapısı [73]

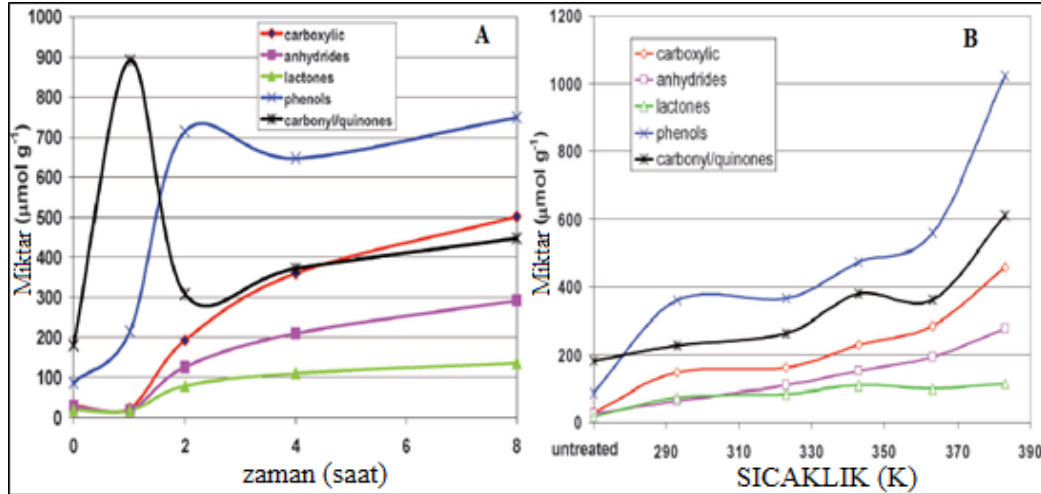
Karbon temelli nanoparçacıkların oksidasyonu sonrası yüzeyinde çeşitli fonksiyonel gruplar oluşmaktadır; karboksilik asit (COOH), karbonil (C=O), hidroksil (OH), anhidrit ve ayrıca çok az miktarda eter, ester ve aldehit gibi oksijen türevi gruplar oluşur. Şekil 1.25'de, oksidasyon sonrası karbon temelli nanoparçacık yüzeyinde oluşan reaktif gruplar gösterilmiştir. Oluşan grupların oranları oksidasyon yöntemiyle ve proses koşullarıyla değişim göstermektedir. Nitrik asit ve asit karışımlarında en fazla oluşan grup fenol ve karboksilik asit olarak bildirilmiştir. Özellikle fenol, karboksilik asit ve karboksilik anhidrit oranı birbiriyle ilişkilidir ve reaksiyonun süresine bağlı olarak bu oranlar değişmektedir. Bu değişimin sebebi her grubun birbirine dönüşerek oluşmasıdır. Şekil 1.26A-B'de, nitrik asit/sülfürik asit karışımıyla reaksiyona sokulan karbon nanotüplerin yüzeyinde oluşan grupların zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişen oranlarını göstermektedir [76]. Şekil 1.26A'dan görüleceği üzere, sıfır zamanında en yüksek seviyede bulunan karbonil grubu 1 saatlik süreden sonra maksimum seviyesine ulaşmıştır ve bu noktadan sonra azalmaya başlamıştır. Bu azalmanın sebebi, karbonil grubunun 1 proton alıp fenol grubuna dönüşmesidir. Fenol de karboksilik asit grubuna dönüştüğünden aynı eğriyi vermektedir. Aynı benzen halkısı üzerinde bir fenol ve bir karboksilik asit oluştuğunda, bu ikili kolayca reaksiyon verir ve karboksilik anhidrit oluşturur. Benzer durum iki karboksilik asit grubu içinde

geçerlidir. Bu nedenle, karboksilik asit ve anhidrit de benzer eğriler gösterdiği göstermektedir (Şekil 1.26A).



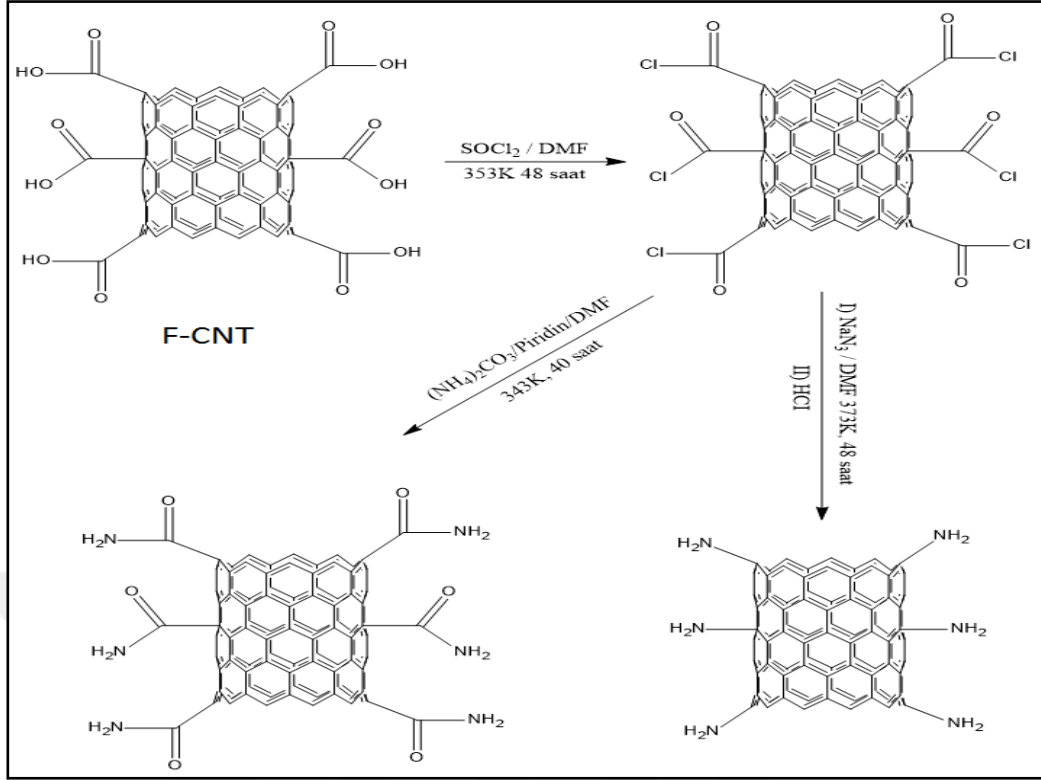
Şekil 1.25. Karbon nanotüplerin oksidasyonu sonrası duvar yapısında oluşan oksijen türevi gruplar

Oksidasyonda kullanılan asit ve asit karışımı fonksiyonel grupların konsantrasyonunu etkilemektedir. Nitrik asit ile gerçekleştirilen fonksiyonelleştirme işleminin temelinde nitrik asidin ısı ile bozunması vardır. HNO₃ sulu çözeltisi ısıtıldığında hidrojen (sulu ortamda hidronyum (H₃O⁺), NO₃⁻, NO₂⁺ oluşturmaktadır. Oksidasyon temelde NO₂ üzerinden yürümektedir. Fakat sadece nitrat bulunan bir ortamda oluşacak grup karbonilden öteye gidemez. Hidrojen oluşan karbonili protonlar ve fenol oluşturur. Nitrik asit oksidasyonunda tek başına olası bütün grupları oluşturabilir, fakat sülfürik asit gibi proton kaynağı olan asitler kullanıldığında karboksilik asit oluşumu kolaylaşır.



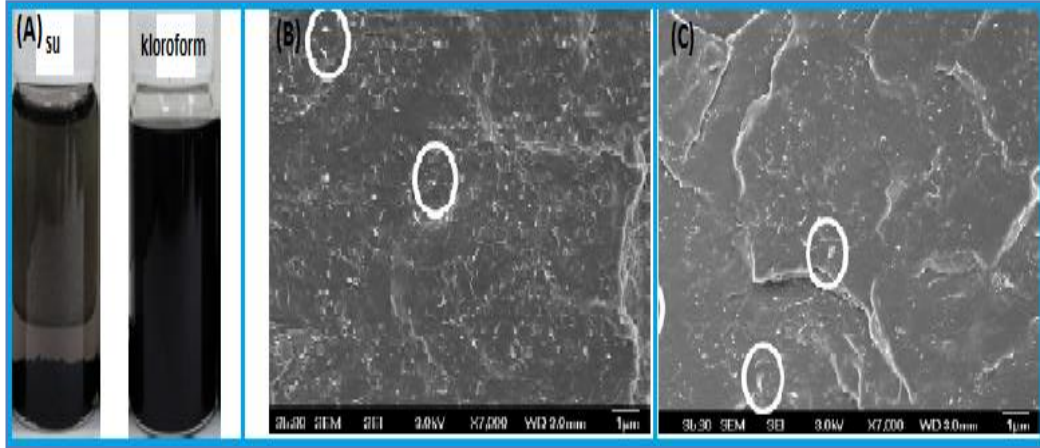
Şekil 1.26. CNT + nitrik asit/sülfürik asit reaksiyonu sonrası, oluşan grupların zamana ve sıcaklığa bağlı olarak konsantrasyon değişimleri [76]

Fonksiyonelleştirilmiş karbon temelli nanoparçacıklar, kimyasal modifikasyonun ikinci ve spesifik aşaması için hazır hale gelmektedir. Bu aşamada, yüzeydeki fonksiyonel grupları kullanarak, amaca uygun moleküller nanotüp yüzeyine aşılabilir. Modifikasyonun gerçekleşebilmesi için aşılacak olan molekülün, yüzeydeki gruplar ile reaksiyon verecek bir fonksiyonel gruba sahip olması gerekmektedir. Aşılama işleminin amaca uygun olması için iki önemli nokta bulunmaktadır; aşılacak molekülün sahip olduğu fonksiyonel grup ve aşılacak molekülün ana yapısı. Aşı molekülünün fonksiyonel grubu nanoparçacık yüzeyine bağlanacak bağın türünü belirlemektedir. Örneğin, aşı molekülünün fonksiyonel grubu $-OH$ ise ester, $-NH_2$ ise oluşacak bağ amit bağıdır. Ayrıca, nanoparçacık yüzeyindeki gruplar modifikasyon için gerekli olan reaksiyonun zorluğunu da belirlemektedir. Reaksiyon verimini arttırmak amacıyla, oksijen türevi fonksiyonel gruplar birkaç basit reaksiyon ile istenilen fonksiyonel gruba çevrilebilir [77]. Şekil 1.27'deki reaksiyon şeması fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp (F-CNT) yüzeyindeki grupların reaksiyon şemasını göstermektedir. Örneğin, F-CNT deki karboksilik asidin asit klorüre dönüştürülmesi esterleşme reaksiyonunu kolaylaştırabilir. Halojen grupların varlığında esterleşme reaksiyonu daha kolay gerçekleşmektedir.



Şekil 1.27. Fonksiyonelleştirilmiş CNT'nin (F-CNT) ileri boyutta fonksiyonelleştirilmesi

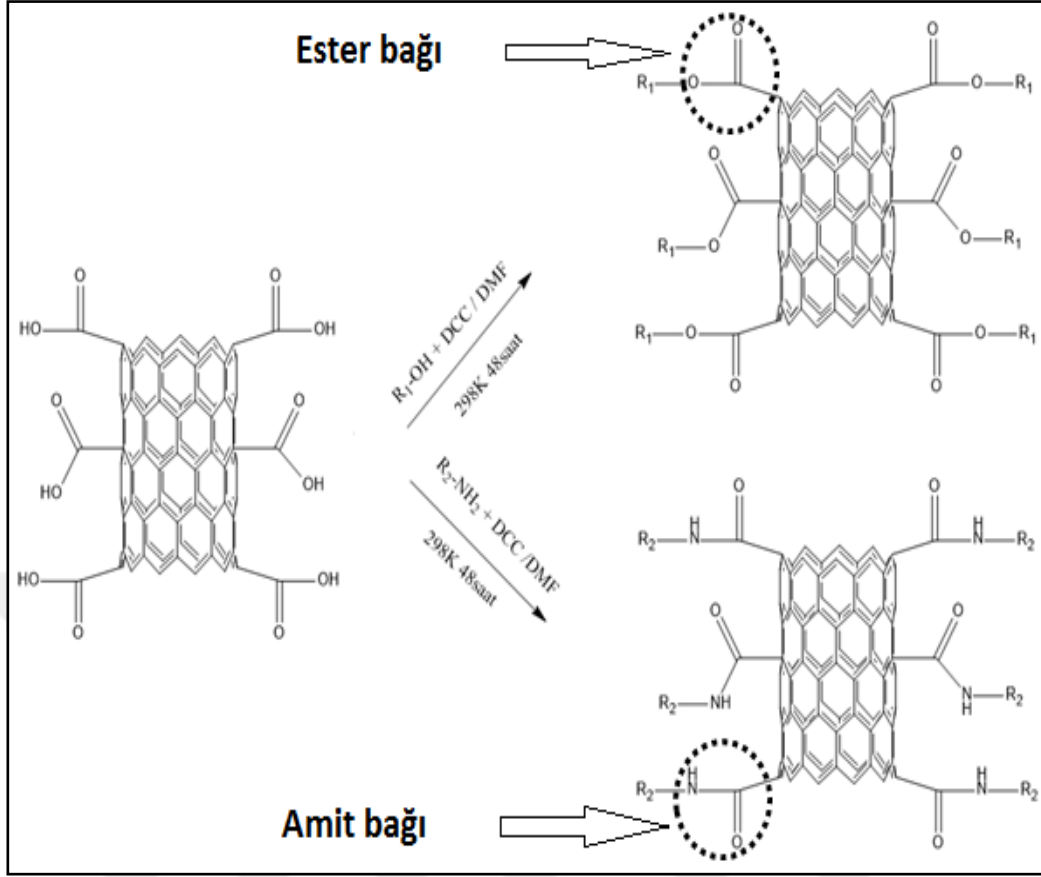
Aşı molekülünün seçimi modifikasyonun amacı için önemlidir. Yüzeğe aşılacak molekül, nanokompozitin hidrofili özelliklerini değiştirmesinin yanı sıra polimer matris içinde nasıl bir davranış sergileyeceğini de belirler. Polimer matrislerde grafen ve CNT dağılımları kötüdür, polimer matris içinde dağılımlarını geliştirmek için bu nanoparçacıkların hidrofili özelliklerini değiştirmemiz gerekmektedir. Örneğin, F-CNT hidrofilik yapıdayken, yüzeğe aşılana uzun karbon zincirine sahip moleküller genellikle yapıyı hidrofobik hale getirirler. Sonuçta CNT'nin organik yapılar içinde ve polimer matrislerde dağılımı iyileşir (Şekil 1.28) [11]. Modifikasyon uygulamalarına örnek olarak CNT, ilaç salınım sistemlerinde biyomarkır olarak kullanılabilir. Tıbbi olarak nanotüplerin kullanılabilmesi için biyo uyumluluğu ve biyo seçici olması gerekmektedir. İstenilen bu özellikleri elde etmek için ise organik aminler ile CNT'ler modifiye edilebilir veya proteinlerin temelini oluşturan aminoasitlerden yararlanılabilir. Günümüzde modifiye-CNT'ler ile kanser hücrelerini sağlam hücrelerden ayırabilen farklı biyomarkır türleri geliştirilebilmektedir. [78, 79].



Şekil 1.28. Polieteramin ile yüzeyi modifiye CNT'lerin; (A) su ve kloroformdaki dağılımları, (B) modifiye edilmemiş CNT ve (C) modifiye-CNT polimer matriste dağılımlarını gösteren SEM görüntüleri [11]

Modifikasyon çeşidi ana reaksiyona bağlıdır. F-CNT veya fonksiyonelleştirilmiş grafene (F-grafen) bağlanacak olan molekül bir alkol türevi (R-OH) ise esterleşme modifikasyonu, primer bir amin ise (R-NH₂) amitleme modifikasyonudur (Şekil 1. 29). Ayrıca, reaksiyonun gerçekleştirilebilmesi için nanoparçacıkların uygun bir çözücüde dağıtılması da gerekmektedir. Bu işlem için genellikle dimetilformamid (DMF) kullanılmaktadır. DMF'nin kaynama noktası 158°C'dir ve çoğu organik bileşenleri çözebildiğinden modifikasyon için uygun bir çözücüdür.

Modifikasyon reaksiyonun türü ne olursa olsun reaksiyon şartları reaksiyonun verimini etkilemektedir. Modifikasyon reaksiyonu sonucu su açığa çıkmaktadır. Su esterleşme reaksiyonunu tersine çevirerek, reaksiyon verimini etkileyebilir. Bu nedenle suyun reaksiyon ortamından uzaklaştırılması reaksiyon dengesini ürünlere kaydıracaktır. Bu amaçla, deney düzeneklerinden yararlanılabilir veya dehidratasyon ajanları kullanılarak, hem suyun oluşması engellenir hem de reaksiyon katalizlenebilir.



Şekil 1.29. Fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin esterleşme ve amidasyon reaksiyonları

Sonuç olarak karbon nanotüp ve grafen ile hazırlanan polimerler nanokompozitler için her amaca uygun bir modifikasyon şekli literatür de mevcut olmasa da, birçok problem için belirlenmiş yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerin temelinde, her zaman aşı molekülünün yani yüzeye kovalent olarak bağlanacak molekülün seçimine ve fonksiyonel grupların türüne dikkat edilmesi vardır.

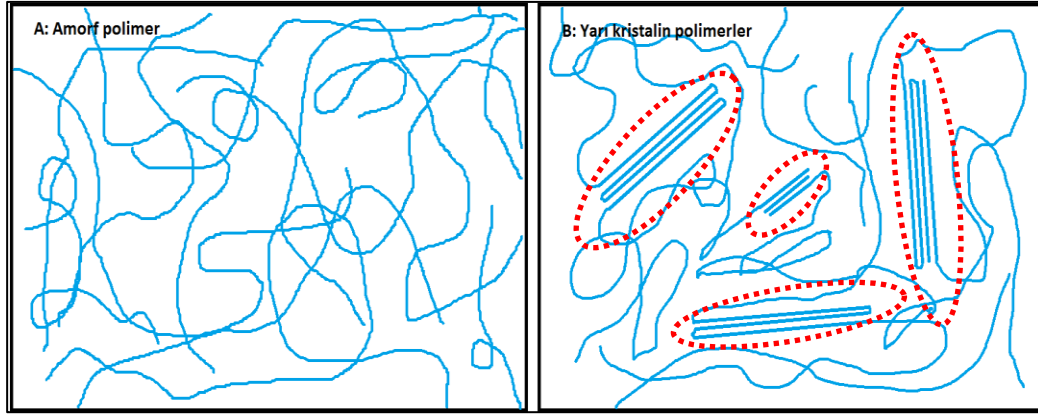
Tablo 1.5’de fiziksel ve kimyasal modifikasyonların polimer kompozitler de avantaj ve dezavantajları kısaca gösterilmiştir.

Tablo 1.5. Fiziksel ve kimyasal modifikasyonun polimer kompozitlerdeki avantaj ve dezavantajı [65]

Temel yöntem	Metot	Prensip	CNT hasarı	Kullanımı	Matrisle etkileşimi
Kimyasal modifikasyon	Duvar yapısının değiştirilmesi	C atomlarının sp^2 hibritleşmesini sp^3 dönüştürmek	Yüksek hasar	Zor	Çok iyi
Fiziksel modifikasyon	Polimer istifleme	Van der Waals etkileşimlerinin kullanılması	Hasar yok	Kolay	Değişken
	Surfaktant adsorpsiyon	Fiziksel adsorpsiyon	Hasar yok	Kolay	Zayıf

1.3. Polimerlerde Kristalizasyon Kinetiği

Polimerler tamamen amorf veya yarı kristalin yapıda maddelerdir. Bir polimerin doğal kristalinitesi; zincir uzunluğuna, polimer zincir yapısına (lineer, dallanmış ve çapraz bağlı polimer) ve polimerin türüne bağlıdır. Örneğin, polietilen (PE) lineer, dallanmış ve çapraz bağlı halde bulunabilen bir polimerdir. Lineer ve dallanmış zincir yapısındaki PE yarı kristalin yapıda bulunabilir. Çapraz bağlı polietilen sterik engellerden dolayı zincirler düzenli bir yapı oluşturamaz. Polimerlerin kristalinite değeri asla 100% olmaz, bu değer en az 35%, en fazla 85% olmaktadır. Yarı kristalin bir polimer matrisinde amorf ve kristalin bölgeler bulunur. Amorf bölgeler polimer zincirlerinin düzensiz bir yapıda olduğu bölgelerdir [80]. Kristalin bölgeler ise polimer zincirlerinin düzenli bir şekilde birbiri üzerine katlandığı bölgelerdir. Şekil 1.30'da, amorf ve yarı kristalin polimerlerin yapısı verilmiştir. Şekil 1.30A'da gösterilen morfoloji %100 amorf yapıyı, Şekil 1.30B'de ise kırmızı halka ile gösterilen, düzenli bir şekilde birbiri üzerine katlanan bölgeler kristal bölgeyi temsil etmektedir.

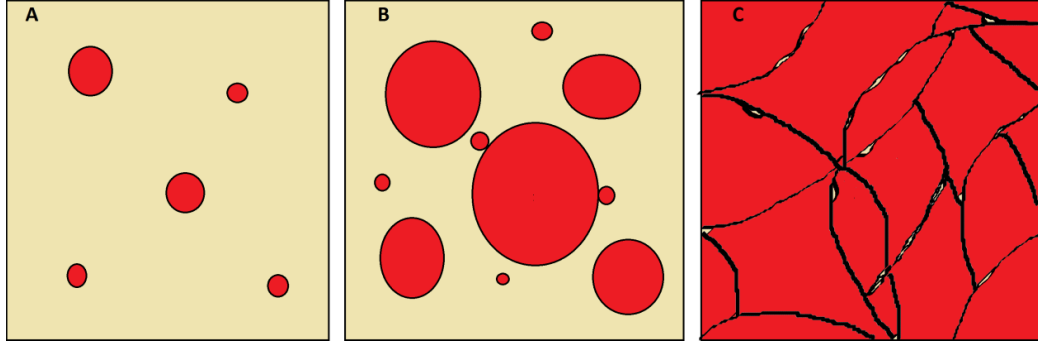


Şekil 1.30. Polimerlerin; (A) amorf ve (B) yarı kristalin yapıları (kırmızı bölgeler düzenli zincir yapılarını yani kristalin bölgeleri, düzensiz bölgeler ise amorf yapıyı temsil etmektedir)

Polimer kristalleri anizotropik yapıdadırlar. Bu anizotropikliğin nedeni, polimer zincirlerinin birbirlerine kovalent olarak bağlanması ve polimer zincirlerinin arasında Van der Waals ve hidrojen bağları gibi zayıf etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Polimerlerin mekanik özellikleri başta olmak üzere birçok özelliği kristal yapısıyla ilgilidir. Bu nedenle polimerlerin kristal yapılarının ve kristalizasyon sürecinin anlaşılması büyük önem taşımaktadır. Bir polimerin kristalinitesi belirlemek için genellikle diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılır. [81].

Polimerlerin yarı kristalin halleri yani hem amorf hem de kristalin fazdan dolayı kristallerin oluşum süreci karmaşıktır. Eriyikten kristallenme sürecinde kristal oluşumu sıcaklık değişimlerinden dolayı daha karmaşıktır. Eriyikten kristallenme süreci, soğutma anında sıcaklığın azalması ile polimer zincirlerinin düzenli bir yapıya geçmesi olarak tanımlanabilir. Fakat soğutma sıcaklığındaki değişim kristalleşme sürecini etkilemektedir. Çok yüksek soğutma hızlarında polimer zincirlerinin birbiri üzerine katlanıp, düzenli bir yapı oluşturması için zaman kısıtlıdır ve kristalinite oranı düşmektedir. Sferülit kristaller amorf faz içinden çekirdeklenecek, çekirdek merkezinden büyüyen ve amorf fazdan ayrılmış kristallerinden oluşan bir polikristalin agregadır. Eriyikten kristalizasyon sırasında amorf fazın sıcaklığının düşmesi ile polimer zincirleri belirli noktalardan düzenli yapıya geçerek çekirdeklenebilirler. Oluşan bu ilk embriyo kristaller amorf fazdan farklı bir yüzey oluşturur ve amorf fazdaki polimer zincirleri oluşan bu yüzeye difüze olarak yüzeyin yapısını taklit ederek kristalin büyümesine sebep olurlar. Şekil

1.31'de çekirdeklenme ve embriyo kristallerin sıcaklık değişimi ile büyümeleri gösterilmektedir. Eriyik halde bulunan polimer soğutulduğunda zincirler düzenli bir hal almaya başlamaktadırlar [81-83].



Şekil 1.31. Eriyik halden soğutulan bir polimerde, (A) embriyo kristallerin oluşması, (B) kristallerin büyümesi, (C) kristallerin büyümesinin tamamlanması aşamalarının şematik gösterimi

1.3.1. Çekirdeklenmenin genel tanımı; homojen ve heterojen çekirdeklenme

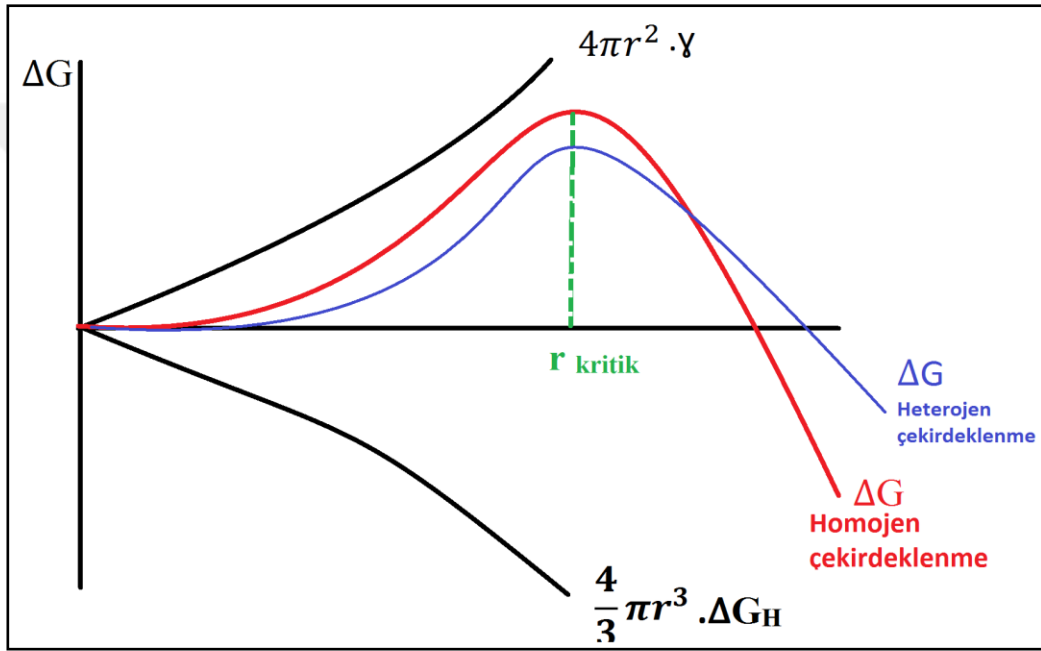
Çekirdeklenme; eriyik halde bulunan polimerin daha düşük sıcaklıklara getirilmesi esnasında matris içinde bazı polimer zincirlerinin rastgele bir şekilde düzenli yapıya geçmesidir. Çekirdeklenmenin ve faz değişiminin gerçekleşebilmesi için sistemin enerjisinde bir azalma gerekmektedir. Faz dönüşümlerinde sistemin enerjisine katkıda bulunan iki tür enerji bulunmaktadır. Bu enerjilerden ilki hacimsel serbest enerji değişimidir (ΔG_H) ve faz dönüşümü sonrasında birim hacimde sistemden salınan enerji miktarını temsil etmektedir. İkincisi ise ara yüzey enerjisidir (γ). Bu enerji türü de eriyik faz ile kristalin faz arasında bir ara yüzey oluşturmak için gerekli olan enerjiyi temsil etmektedir. Pozitif değerde bir enerji olduğundan ara yüzey oluşturulması için sisteme sağlanması gereken enerjiyi de temsil etmektedir. İhtiyaç duyulan bu enerji ise sistemden salınan (yani ΔG_H) enerji ile karşılanmaktadır [84].

Çekirdekler oluştuktan sonra iki şekilde davranabilir; büyüüp kristal oluşturabilirler veya dağılıp düzensiz yapıya geçebilirler. Çekirdeğin nasıl davranacağı aktivasyon enerjisinin en yüksek olduğu seviyedeki yarıçapının altında veya üstünde olmasına bağlıdır. Bu yarıçap değerine kritik yarıçap (r_k) denir. Oluşan çekirdek, r_k değerinden küçük ise çekirdek çözülerek dağılır, büyük ise büyümeye devam eder. Şekil 1.32'de, kritik yarıçap ve sistemin enerjisiyle

ilişkinini gösteren enerji diyagramı verilmiştir. Sistemin toplam enerji değişimi (ΔG) yarıçapa bağlı bir fonksiyondur ve Eşitlik (1.1)'de gibi verilir:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \Delta G_H + 4\pi r^2 \cdot \gamma \quad (1.1)$$

Burada; ΔG_H hacimsel serbest enerji değişimi, γ ise birim alanda ara yüzey enerjisini temsil etmektedir. Bu enerjileri toplam hacim ve toplam ara yüzey alanı ile çarpıp topladığımızda toplam enerji değişimi yani ΔG elde edilir.



Şekil 1.32. Homojen ve heterojen çekirdeklenmede kritik yarıçap ve sistemin enerjisiyle ilgisini gösteren enerji diyagramı

Yarıçap-toplam enerji değişimi enerji diyagramından ve Eşitlik (1.1)'den yararlanarak kritik yarıçap değerinin hesaplandığı Eşitlik (1.2) ve Eşitlik (1.3) elde edebilir. Şekil 1.32'deki ΔG eğrisinin r 'ye göre türevi alındığında ve denklem sıfıra eşitlenirse homojen çekirdeklenme için r_k değerini elde edilir.

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 4\pi r^2 \cdot \Delta G_H + 8\pi r \cdot \gamma = 0 \quad (1.2)$$

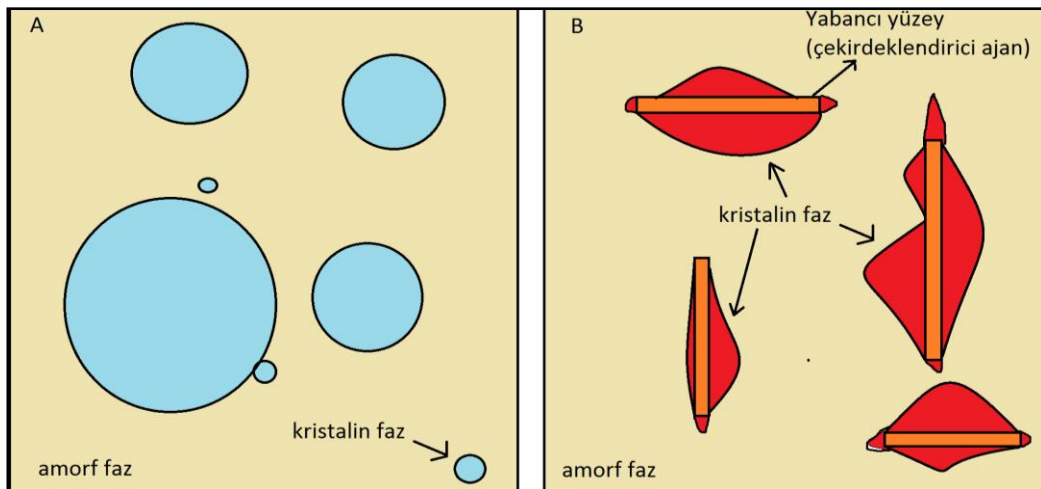
$$r_k = \frac{2 \cdot \gamma}{\Delta G_H} \quad (1.3)$$

Burada; $d\Delta G/dr$ sistemin toplam enerjisinin kristal yarıçapa göre değişimini vermektedir. Eşitlik (1.2) düzenlendiğinde Eşitlik (1.3) için verilen kritik yarıçap değerinin hesaplanabildiği denklem elde edilir. Ayrıca, Eşitlik (1.1)'de r yerine r_k yazıldığında çekirdeklenmenin başlayabilmesi için ne kadar enerji gerektiği hesaplanabilir (Eşitlik (1.2)):

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \cdot \pi \frac{\gamma^3}{\Delta G_H^2} \quad (1.4)$$

Burada; ΔG^* , çekirdeklenmenin başlayabilmesi için aşılması gereken enerji miktarını temsil etmektedir.

Eriyik haldeki bir polimer kendi kendine çekirdeklenmeye başlarsa buna homojen çekirdeklenme denir (Şekil 1.33A). Eşitlik (1.3)'den hesaplanan kritik yarıçap değeri homojen çekirdeklenme için geçerlidir. Bir diğer çekirdeklenme türü ise polimerin yabancı bir yüzey üzerinden çekirdeklenmeye başladığı heterojen çekirdeklenmedir (Şekil 1.33B) [80, 84]. Heterojen çekirdeklenmede, çekirdeklenme var olan yabancı bir yüzeyden başladığı için ara yüzey enerjisine gerek duymamaktadır. Buda çekirdeklenmenin kolaylaşmasına, çekirdeklenme hızının ve yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, endüstride plastik enjeksiyon kalıplı ürünlerin hazırlanmasında hem özellikleri iyileştirmek hem de üretim sürecini hızlandırmak için kullanılırlar heterojen çekirdeklenmeye sebep olan çekirdeklendirici ajanlar kullanılır.



Şekil 1.33. (A) Homojen çekirdeklenme, (B) Heterojen çekirdeklenmenin şematik gösterimi

1.4. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazlar Hakkında Teorik Bilgi

Bu kısımda yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan test ve üretim cihazları ve çalışma prensipleri, deneysel ve teorik yöntemler hakkında temel bilgiler verilmiştir.

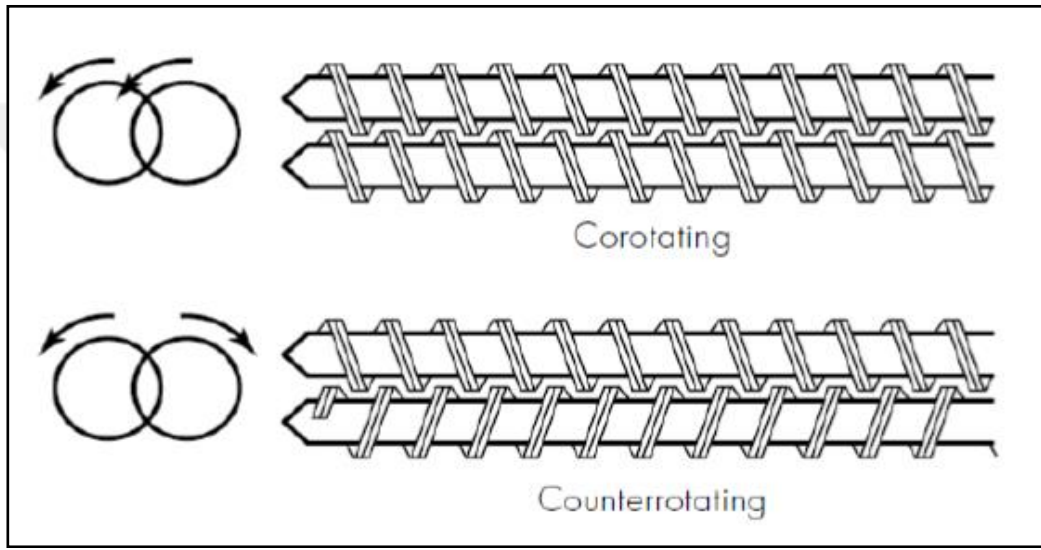
1.4.1. Üretim yöntemleri

1.4.1.1. Ekstrüzyon işlemi

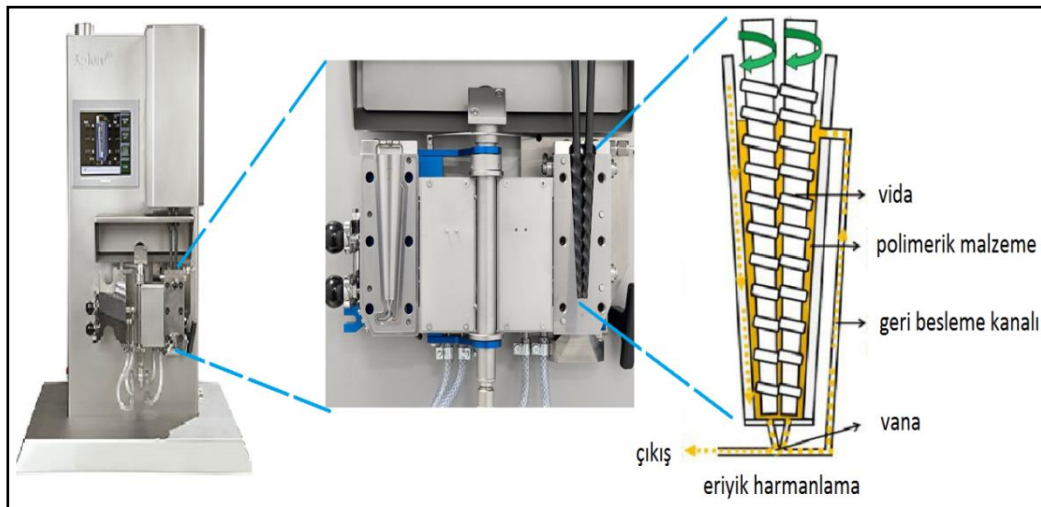
Ekstrüzyon; katı granül haldeki plastiği sıcaklık ve mekanik kayma kuvvetleri ile eriyik viskoz bir akışkana çevirip, daha sonra verimli bir kullanım için katı veya esnek film elde etmek için kullanılan yöntemdir. Ekstrüzyon çoğu plastik ürün üretimi için uygun bir yöntemdir. Ayrıca sürekli bir proses olduğundan endüstriyel kullanımı çok yaygındır. Ekstrüzyon işleminde plastik malzemenin kovan içerisinde eriyik viskoz hale getirilebilmesi için kovan üzerinde bulunan elektrik direnç ısıtıcılarından ve vidanın malzemeye uyguladığı mekanik kayma kuvvetlerinden yararlanır. Ekstrüzyon plastik malzemelere şekil vermenin yanı sıra harmanlama teknikleri için de kullanılmaktadır. En çok kullanılan plastik ekstrüzyon yöntemi vida ekstrüzyonudur. Sarmal vida kovan içerisinde dönerek hem ekstrüzyon işleminin sürekliliğine hem de malzemenin eriyik hale geçmesine katkıda bulunmaktadır. Özellikle iyi karışımlar elde etmek için çift vida kullanılmaktadır. Çift vidalar kullanım türüne göre aynı yönde (corotating) veya zıt yönde (counterrotating) döndürülebilir (Şekil 1.34). Vidaların sarmal hareketi sayesinde malzeme kovan içerisinde ilerler ve kafa (die) kısmında eriyik malzeme basınç altında tutulur. Kovanın kafa kısmındaki basınç sayesinde kafa kısmında eriyik malzeme spaghetti makarna şeklinde alınabilir. Kafa çıkışına eklenen ekstra cihazlar sayesinde film gibi yassı ürünler, boru, kablo yalıtımı gibi birçok ürün üretilebilir [85, 86].

Bu yüksek lisans tezi çalışması kapsamında numuneleri hazırlamak için laboratuvar tipi bir mikro-harmanlayıcı Xplore Instruments marka bir ekstrüder kullanılmıştır. Mikro-harmanlayıcı cihazı dikey konumlandırılmış konik, çift vidalı bir ekstrüderdir. Kovan hacmi 15cm³'tür. Kovanın yapısındaki geri besleme kanalı sayesinde vidalar sonsuz vida özelliği gösterebilmektedir. Bu sayede alıkonma

zamanına bağılı olarak karışımlarda çok iyi düzeylerde dağılım elde edilebilmektedir (Şekil 1.35). Harmanların hazırlanması sırasında mikro-harmanlayıcıya beslenen polimer/dolgu maddesi karışımları belirlenen alıkonma süresi boyunca belirlenen vida hızında (rpm) ve belirlenen kovan sıcaklığında karıştırılır. Bu aşamada termo-oksidatif bozunmanın en aza indirilmesi için kovan argon gazı ile süpürülebilir (mikro-harmanlayıcı cihaz inert gazlar ile süpürme işlemine uygun donanıma sahiptir). Ayrıca, kuvvet (force) kontrol ve hız (speed) kontrol modları ile ekstrüzyon prosesinin kontrol edilmesi sağlanabilmektedir.



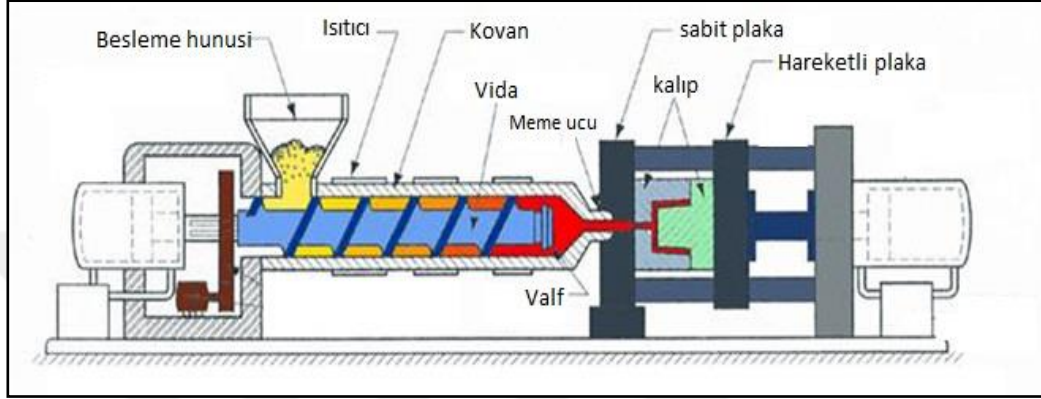
Şekil 1.34. Çift vidalı bir sistemde vidaların dönüş yönüne göre sınıflandırılması [86]



Şekil 1.35. Xplore model mikro harmanlayıcının kovan yapısı ve çalışma prensibi

1.4.1.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Enjeksiyon kalıplama plastik endüstrisinde yaygın şekilde kullanılan bir prosestir. Enjeksiyon, kalıplama prosesine uygun bir ekstrüder ucuna değiştirilebilen kalıp takılabilen mungeneli bir presten oluşmaktadır. Şekil 1.36’da enjeksiyon cihazının ekipmanları gösterilmektedir.



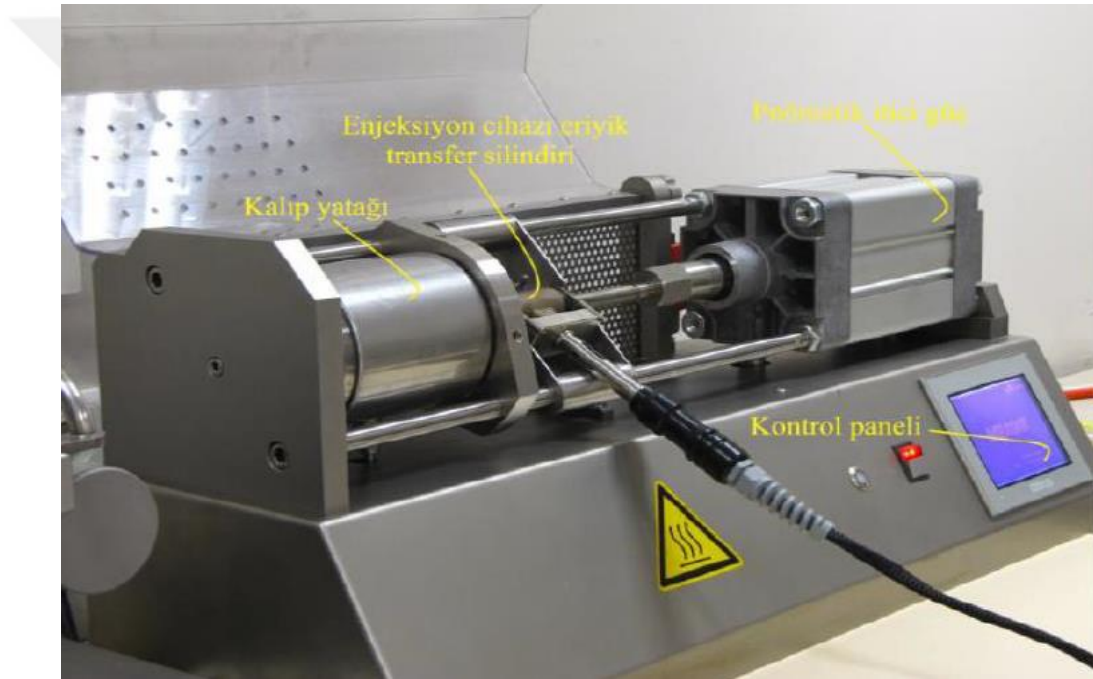
Şekil 1.36. Enjeksiyon kalıplama cihazının kısımları

Enjeksiyon kalıplama cihazındaki vida sarmal hareketi dışında genelde ileri ve geriye doğru hareket edebilir. Vidanın ucunda bulunan valf sayesinde kovan içerisindeki eriyik malzeme kontrol edilebilir valf kovan ucundayken vidalar sarmal hareket ile eriyik malzemeyi vida ucuna getirir. Bu durumda valf içerisinde belirli miktarda eriyik malzeme kovanın uç kısmına geçer, eriyik malzemenin sağladığı basınç ile vida kovan içerisinde geriye doğru hareket eder. Vidanın önünde uygun bir miktar erimiş plastik biriktiğinde, vida hızla ileri doğru hareket ettirilerek piston görevi görür ve erimiş plastiği yüksek basınç altında mungeneli kalıba enjekte eder. Daha sonra kalıp mungenesi açılıp ürün alınır ve vida ilk konumuna geri döner [87].

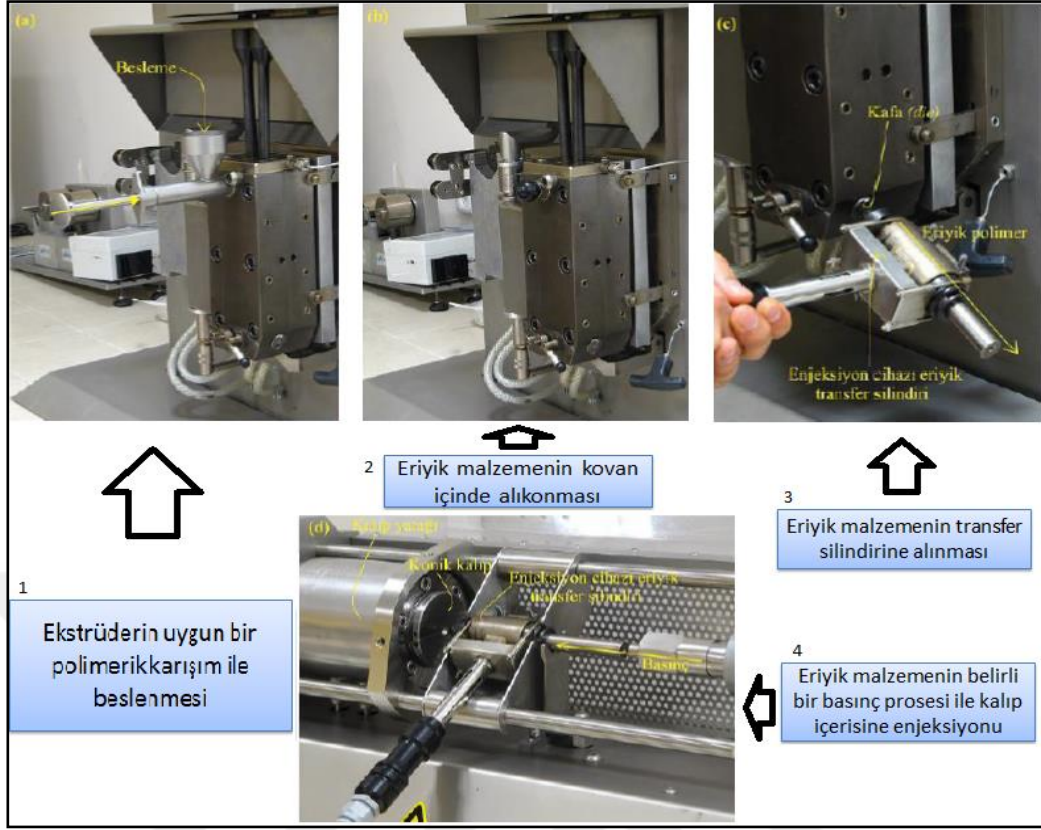
Bu yüksek lisans tez çalışmasında Xplore marka bir mikro-enjeksiyon kalıplama cihazı kullanılmıştır. Ekstrüder kovanındaki eriyik malzemeyi bir transfer silindiri yardımıyla mikro-enjeksiyon cihazına aktarılır. Transfer silindirinin sıcaklığı kovan sıcaklığıyla aynı değere set edilir. Enjeksiyon kalıplama cihazına entegre edilmiş kuru hava sistemi tarafından sağlanan basınç sayesinde eriyik malzeme kalıplara aktarılır. Farklı test ve uygulamalar için farklı kalıplar kullanılabilir Şekil 1.37’de yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan Tez çalışması kapsamında kullanılan Xplore marka mikro harmanlayıcı ile Xplore marka mikro-enjeksiyon

kalıplama cihazı eşzamanlı çalıştırılabilmektedir. Belirlenen kompozisyonlarda hazırlanan örnekler mikro harmanlayıcının besleme hunisine beslenip belirlenen karıştırma süresinde ve vida hızında karıştırıldıktan sonra elde edilen eriyik mikro-harmanlayıcının kafa (die) kısmından mikro-harmanlayıcının transfer

silindiri kısmına aktarılır. Transfer silindiri sıcaklığı mikro-harmanlayıcının kovan sıcaklığı ile aynı sıcaklığa daha önceden ayarlanabilmektedir. Transfer silinidrine aktarılan eriyik mikro-enjeksiyonlu kalıplama cihazı içinde bulunan kalıba uygun bir basınç profili kullanılarak enjekte edilir ve istenilen test örnekleri elde edilir. Tüm bu işlemler Şekil 1.38’de gösterilmektedir.



Şekil 1.37. Xplore marka mikro-enjeksiyon cihazı [88]



Şekil 1.38. Mikro-harmanlayıcı ve mikro-enjeksiyon kalıplama cihazının kullanım aşamaları a) Belirlenen kompozisyondaki örneklerin besleme hunisi ile mikro-harmanlayıcıya aktarımı, b) belirlenen ekstrüzyon şartlarında harmanların hazırlanması, c) harmanlama işlemi sonrası elde edilen eriyiğin mikro-kalıplama cihazı transfer silindirine aktarılması, d) belirlenen basınç profilinde harmanların kalıplanması [88]

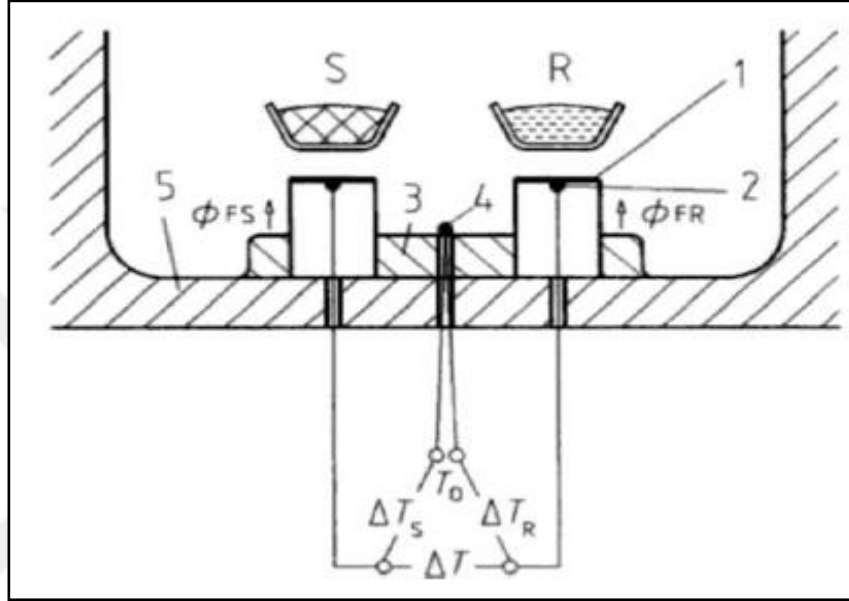
1.4.2. Karakterizasyon yöntemleri

Bu bölümde yüksek lisans tezi kapsamında kullanılan karakterizasyon yöntemlerinin genel tanımlarını ve kullanılan cihazların işleyişinden bahsedilmiştir.

1.4.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

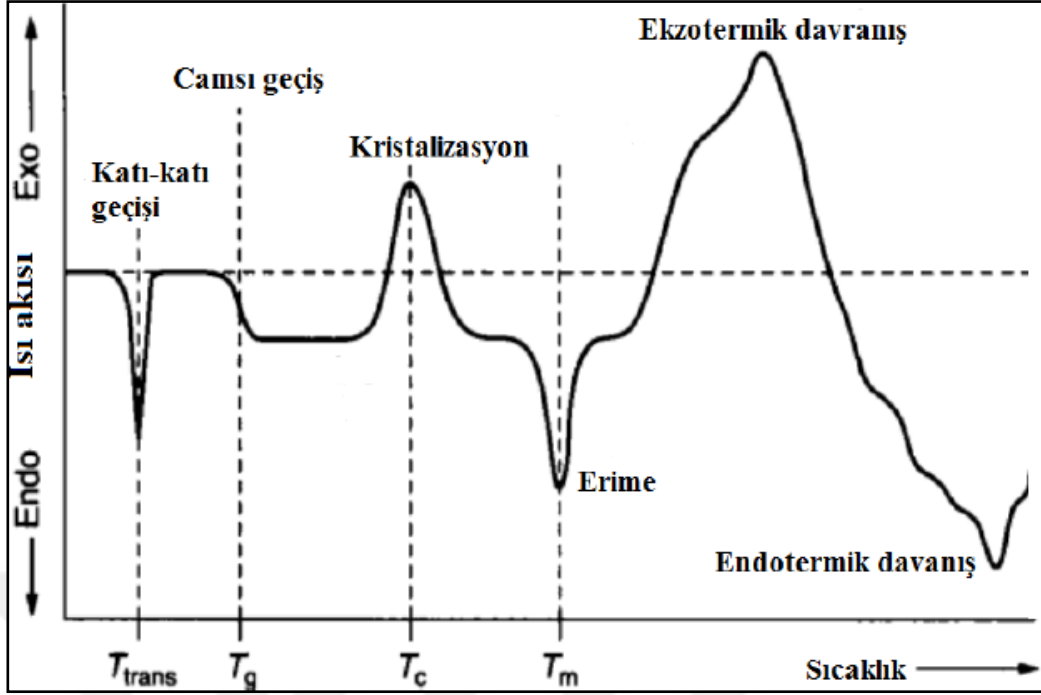
Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) bir maddenin ısı kapasitesinin (C_p) sıcaklığa göre değişimini belirleyen bir ısıl analiz yöntemidir. Analizin temel mantığı belirli bir kütledeki maddenin ısıtılırken veya soğutulurken ısı akışındaki değişimler ile C_p değerindeki değişimleri analiz etmesine dayanmaktadır. Isı akışı ve C_p değerindeki değişimler sayesinde test edilen maddenin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı gibi ısıl geçişleri tespit edilebilir [89].

Cihaz altın kaplama iki tane platforma sahiptir. Bu platformlardan birine numunenin konulduğu alüminyum kap (DSC pan) diğerine ise referans olarak kullanılacak olan boş alüminyum kap konulur. İki platform testin başlatılmasıyla aynı hızda ısıtılır veya soğutulurak örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı belirlenir. Şekil 1.39'da ısı akısı (heat flux) yöntemiyle çalışan bir DSC hücresinin kesit alanı gösterilmektedir.



Şekil 1.39. DSC hücresinin kesit alanı: 1- Numune ve referansların konulduğu platform, 2- Kromel ısıtım elemanı, 3- Bakır ve nikel alaşımından oluşan gövde, 4- Kromel ısıtım elemanı, 5- Gümüş fırın [89]

DSC analizi tamamlandıktan sonra Şekil 1.40'da gösterildiği gibi DSC termogramları elde edilir ve buradan test edilen malzemeye ait ısı geçişleri belirlenebilir. Test sonucu alınan termogramda y ekseninde ısı akısı, x ekseninde zaman veya sıcaklık bulunur.



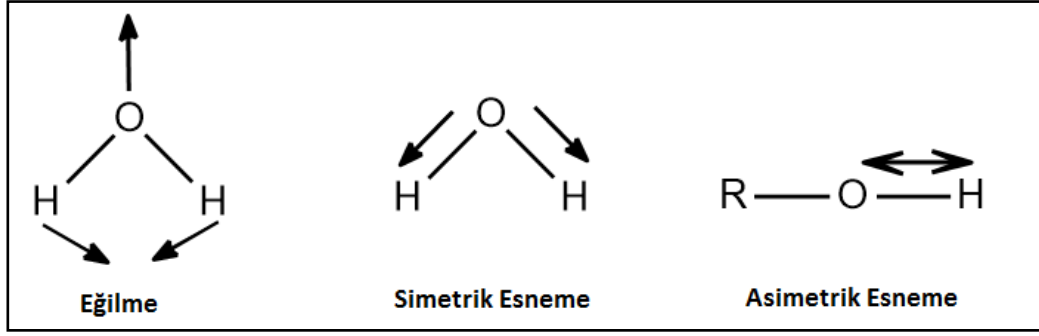
Ŗekil 1.40. Polimerik bir malzemenin DSC termogramı [90]

1.4.2.2. Fourier dönüşümlü kızılltesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılltesi spektroskopisi moleküller bağları yaptığı gerilme, titreşim ve dönme gibi hareketlere dayanan bir tekniktir. Numuneye etkileŝime giren infrared (IR) ışınları sayesinde FTIR spektrumu elde edilir. Her madde kendine özgü bir spektrum sergiler. FTIR, moleküler yapı tayininde kullanılmaktadır.

FTIR analizinde iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bunun nedeni moleküldeki atomların titreŝirken atomlar arasındaki mesafenin devamlı büyüyüp küçülmesinden kaynaklanır. İnfared ıŝınlarının elektriksel alan titreŝimi ile atomlar arasındaki titreşim birbiri ile uyunca ışın madde tarafından absorplanır ve ışını absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha fazla asimetric bir hal alır ve dipol moment artar [91].

Titreşim, bağ uzunluğundaki (esneme-streching) veya bağ açısındaki (eğilme-bending) değişimleri içerir. Esneme ve eğilme hareketleri temelde birinden farklıdır. Bunun nedeni, eğilme hareketi bağ açısını deęiŝtirirken esneme hareketinde bağ açısı deęiŝmez. Esneme hareketi simetric veya asimetric olabilir (Ŗekil 1.41) [92].



Şekil 1.41. Moleküllerin eğilme (bending), simetrik ve asimetrik esneme (stretching) hareketleri [92]

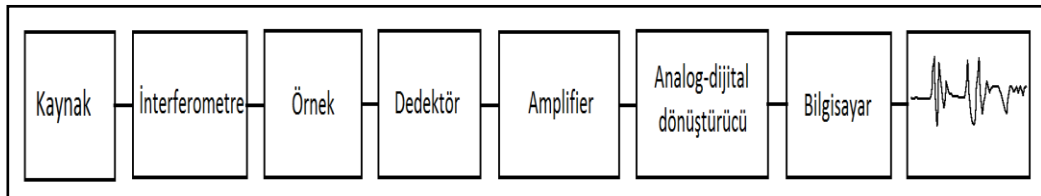
Eğilme hareketi kendi içinde farklılıklar gösterebilir. Bu farklılığın nedeni düzlemsel hareketlerdir. Eğilme hareketinde düzlem içi ve düzlem dışı hareketler bulunur. Düzlem içi sallanma, düzlem içi makaslama, düzlem dışı öne-arkaya sallanma ve düzlem dışı bükülme olmak üzere toplamda dört farklı davranışa sahiptir.

FTIR spektrumları iki temel bölgeden oluşmaktadır. İlk bölge 1500-400 cm^{-1} arası parmak izi bölgesidir. Parmak izi bölgesinde gözlemlenen bütün sinyaller test edilen moleküle özgüdür. İkinci bölge ise 4000-1500 cm^{-1} arasındaki fonksiyonel grup bölgesidir. Bu bölgede okunan sinyaller -COOH, -OH, -C=O gibi fonksiyonel gruplara aittir. Tablo 1.6'da bazı organik gruplara ait spektrum bantları ve şiddetleri verilmiştir. Bu iki bölgede oluşan bantlardan yararlanarak yapı tayinine yardımcı olabilecek datalar elde edilebilir veya önceden hazırlanmış kütüphaneler ile direkt bir yapı tayini elde edilebilir [93].

Bu yüksek lisans tez araştırması kapsamında PerkinElmer Spectrum 100 marka FT-IR cihazı kullanılmıştır. Testler germanyum dedektör ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 1.42'de FTIR cihazının basit çalışma prensibi verilmiştir. Işın kaynağından elde edilen radyasyon detektöre ulaşmadan önce bir interferometre kanalıyla örnek üzerine aktarılır. Detektörden elde edilen sinyaller bir amplifierde çoğaltıldıktan sonra elde edilen analog veriler bir analog-dijital dönüştürücüde dijital hale dönüştürülür ve buradan Fourier transformu için bilgisayara aktarılır [92].

Tablo 1.6. Bazı organik gruplara ve fonksiyonel gruplara ait spektrum dalga boyu aralıkları [93]

Grup	Frekans aralığı (cm ⁻¹)	Şiddeti
ALKİL		
C-H (gerilme)	2853-2962	Orta-kuvvetli
İzopropil, -CH(CH ₂) ₂	1380-1385 ve 1365-1370	Kuvvetli Kuvvetli
Ter-Bütil, C(CH ₃) ₃	1385-1395 ve 1365	Orta Kuvvetli
ALKENİL		
C-H	3010-3095	Orta
C=C	1260-1680	Değişken
R-CH=CH ₂	985-1000 ve 905-920	Kuvvetli Kuvvetli
R ₂ C=CH ₂	880-900	Kuvvetli
cis-RCH=CHR	675-730	Kuvvetli
trans-RCH=CHR	960-975	Kuvvetli
ALKOLLER, FENOLLER VE KARBOKSİLİK ASİTLER		
O-H (gerilme)		
Alkoller, fenoller (seyreltik çözeltiler)	3590-3650	Keskin, değişken
Alkoller, fenoller (hidrojen bağlı)	3200-3550	Geniş, keskin
Karboksilik asit (hidrojen bağlı)	2500-3000	Geniş, değişken
ALDEHİR, KETON, ESTER VE KARBOKSİLİK ASİT		
C=O (gerilme)	1630-1780	Kuvvetli
Aldehitler	1690-1740	Kuvvetli
Ketonlar	1680-1750	Kuvvetli
Esterler	1735-1750	Kuvvetli
Karboksilik asitler	1710-1780	Kuvvetli
Amitler	1630-1690	Kuvvetli
AMİNLER		
N-H	3300-3500	Orta
NİTRİLLER		
C≡N	2220-2260	Orta

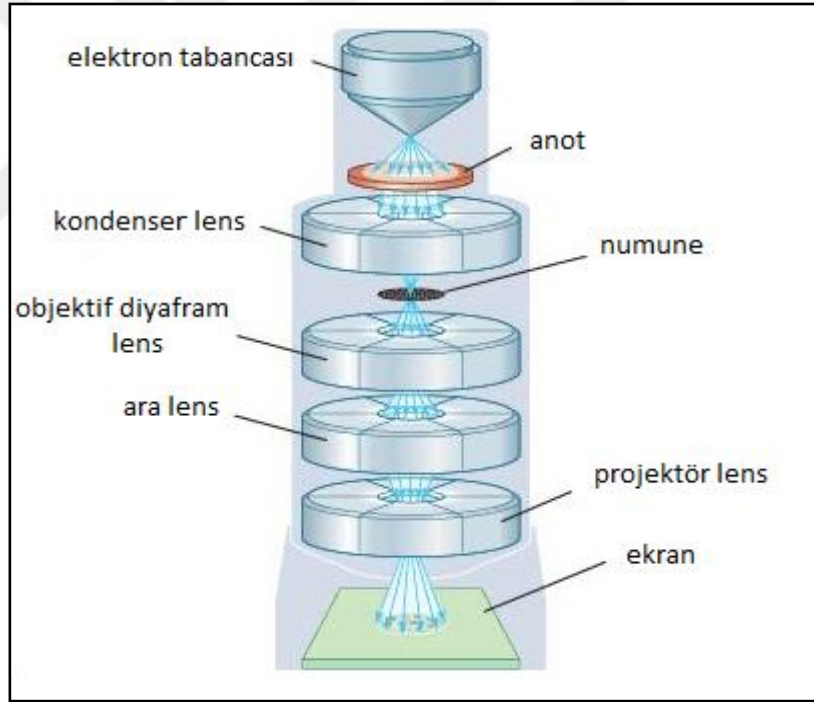


Şekil 1.42. FTIR analizinin çalışma prensibi [92]

1.4.2.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) angström seviyeden mikrometreye seviyeye kadar gözlem yapmamızı sağlayan bir yöntemdir. Yüksek enerjili, küçük dalga boyuna sahip elektronlar yüksek çözünürlüklü resimler elde edilmesini sağlarlar. Elektronların dalga boyu hızıyla ilişkilidir. 200 kV hızındaki bir elektronun dalga boyu $0,02705\text{\AA}$, 300 kV hızındaki bir elektron ise $0,01969\text{\AA}$ 'dır. Buda TEM analizinde çözünürlük oranının 1\AA altında olduğu anlamına gelmektedir [94].

Şekil 1.43'de, TEM cihazının şematik gösterimi mevcuttur. Elektron tabancasından çıkan elektron demetleri anot ile yönlendirilirler. Daha sonra kondenser lens serisinden geçerek numune üzerine düşerler. Objektif lens ilk görüntüyü yakalar ve elde edilen bu görüntünün ara ve projektör lensler ile kalitesi artırılır [95].



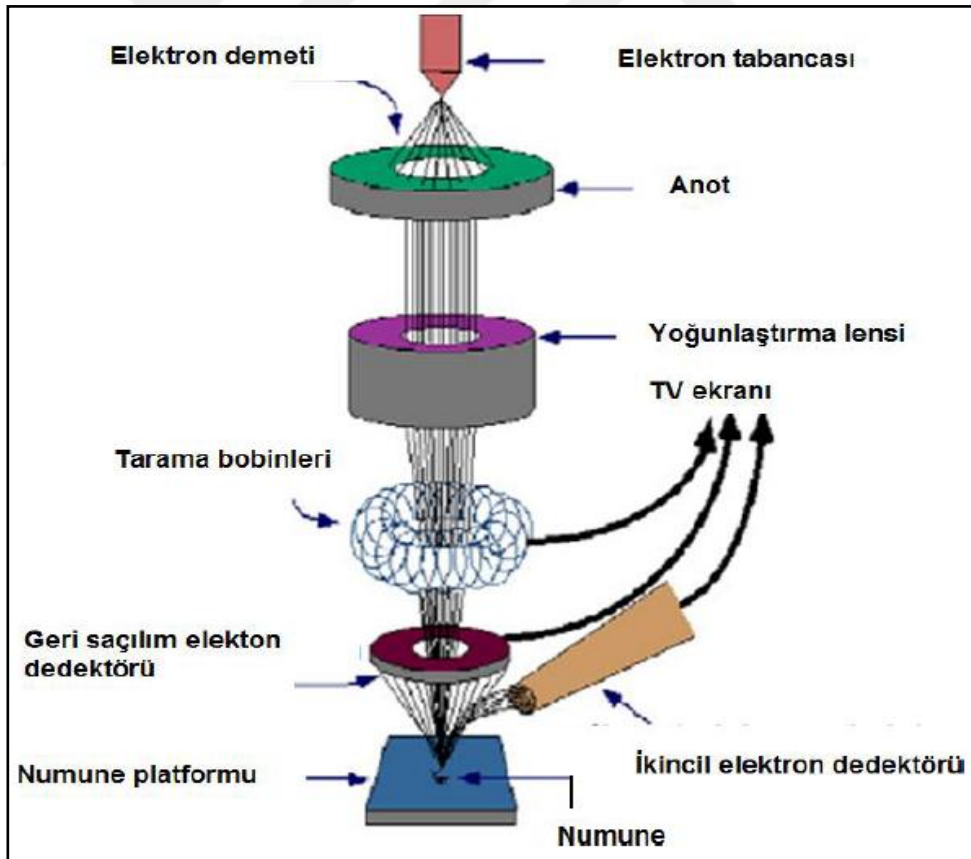
Şekil 1.43. TEM'in şematik gösterimi [94]

1.4.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizinde, vakum altında elektromanyetik lensler ile yoğunluğu düşürülmüş elektron demetlerinin numune üzerine düşürülmesiyle yansıyan elektronlar ve maddenin yaptığı ışımalardan oluşan numuneye ait yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilir. Sistemin vakum altında

olmasının sebebi çözünürlük ve elektronların yüksek enerjisi yüzünden oluşabilecek oksidasyonu önlemektir [96].

Şekil 1.44’de, SEM cihazının şematik gösterimi verilmiştir. Cihazın tepe kısmında bulunan elektron tabancasından elde edilen elektron demetleri anot yardımıyla düz bir şekilde numuneye yönlendirilir. Elektron demeti vakumda ilerler ve numuneye düşmeden önce yoğunlaştırıcı lens ile numune yüzeyine odaklanır. Numune yüzeyinden yansıyan elektronlar ve numunenin yaptığı X-ışınları dedektörler tarafından yakalanıp sinyale çevrilirler. Elde edilen sinyal bilgisayar tarafından yorumlanır ve numunenin yüzey fotoğrafı elde edilir. SEM analizi öncesi numunenin hazırlanışı çok önemlidir. Vakumdan dolayı nem oluşma riskine karşı numunenin kuru olması gerekir. Eğer numune polimerler gibi iletken olmayan malzemelerden oluşuyorsa numune yüzeyi önceden ince bir iletken tabakası ile kaplanmalıdır. Bu iletken kaplama genellikle altındır [96, 97].

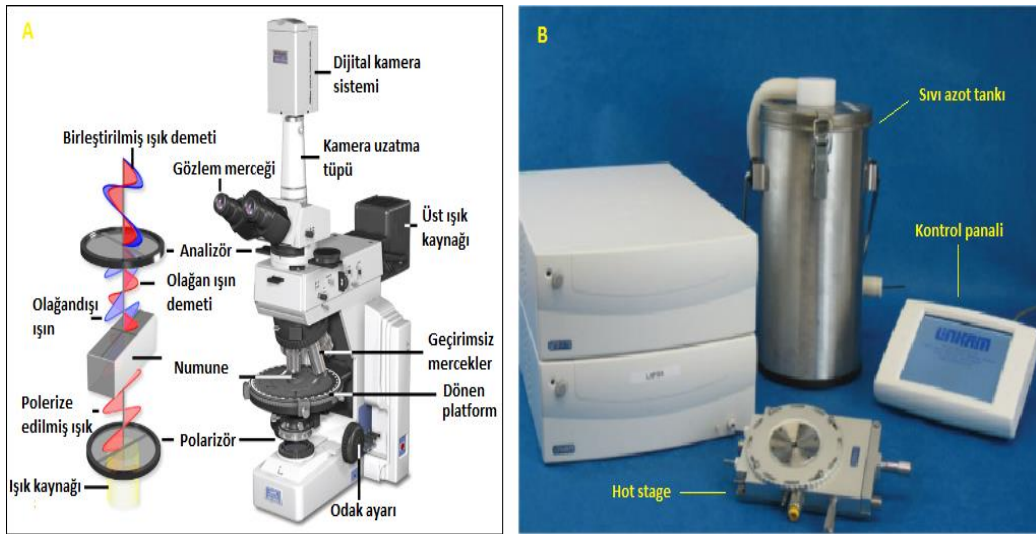


Şekil 1.44. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik gösterimi [97]

1.4.2.5. Polarize optik mikroskop (POM)

Polarize optik mikroskop (POM) anizotropik numunelerin nicel ve nitel analizi için tasarlanmış yüksek hassasiyet ve yüksek çözünürlüklü bir ışık mikroskopudur. POM temelde iki farklı polarizörden oluşmaktadır. Birinci polarizör numune ve ışık kaynağı arasında ışık yolunda bir noktada bulunmaktadır. İkinci polarizör bir diğer isimle analizör, nesnel mercek açıklığı ve kamera portu arasındaki optik yolda bulunmaktadır. Şekil 1.45A'da, POM cihazı ve bölümleri ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. Özellikle, POM'un kristalografi alanında kullanımı son derece yaygındır. Basit ve pratik olmasının yanı sıra yüksek kalitede görüntü alınabilmekte ve kristal morfolojisini çok iyi yansıtmaktadır. Bu nedenle jeoloji, kimya ve malzeme alanında sıklıkla kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir [98].

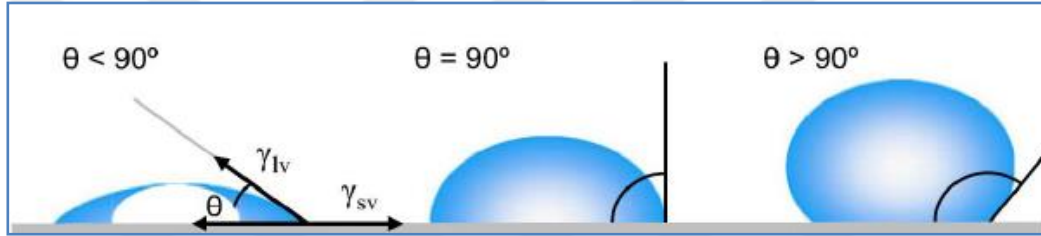
POM ile entegre edilebilen ekstra cihazlar ile sıcaklıkla birlikte malzemedeki hal ve faz değişimleri gözlemlenebilir. Dönen platform üzerine yerleştirilen bir ısı plakası (hot stage) sayesinde numune POM altında kontrollü bir şekilde ısıtılıp soğutulabilir. Sıcaklık değişimi ile gerçekleşen faz değişimi POM kamera sistemi yardımı ile yüksek kalitede fotoğraflanabilir ya da video çekilebilir (Şekil 1.45B). Böylece, kristalizasyon gibi faz değişim süreçlerinde çekirdeklenme, embriyo kristal oluşumu ve kristallerin büyümelerini eş zamanlı olarak gözlemlenebilir ve morfolojileri hakkında bilgi edinilebilir. [99].



Şekil 1.45. (A) POM cihazının ve çalışma prensibi, (B) POM cihazı ile entegre olarak kullanılabilen termal ısı plaka seti [98, 99]

1.4.2.6. Temas açısı ölçümü

Temas açısı numune yüzeyinin heterojinitesi, pürüzlülüğü ve yüzey enerjisi hakkında bilgi vermektedir. Temas açısı, düz katı bir yüzeye damlatılmış bir sıvının katı-sıvı ve sıvı-buhar fazları arasında oluşturduğu geometrik bir açı değeridir (Şekil 1.46). Katı pürüzsüz bir yüzeye düşürülen bir sıvı damlasının davranışını üç temas açısı değeri arasında sınıflandırılmaktadır. Şekil 1.46'da görüldüğü gibi, temas açısı 90° , $>90^\circ$ veya $<90^\circ$ olabilir. Temas açısının 35° 'den küçük olduğu durumlarda yüzeyin hidrofilik, 90° 'den büyük olduğu durumlarda ise hidrofobik ve $35-90^\circ$ arasında olduğu durumlarda ise kısmen ıslatılabilir olduğu kabul edilir [100].



Şekil 1.46. Düz bir katı yüzeye düşürülen sıvı damlasının davranış şekilleri [100]

Bir sıvının damla şekli yüzey gerilim kuvvetleri ile belirlenir. Sıvı moleküllerin her biri komşu molekülü çeker ve böylece sıvı içinde net kuvvet sıfır olur. Fakat sıvı yüzeyindeki moleküllerin komşu molekülleri olmadığından net yük sıfırdan farklıdır. Sonuç olarak, bu kuvvet farkı yüzey gerilim kuvvetinin oluşmasına neden olmaktadır. Denge halinde bulunan sıvı, katı ve buhar fazlarının davranışını açıklayan genel bir Young eşitliği bulunmaktadır (Eşitlik 1.5):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_y \quad (1.5)$$

Burada γ_{SV} , γ_{LV} ve γ_{SL} sırasıyla katı-buhar, sıvı-buhar ve katı-sıvı ara yüzeylerinin yüzey serbest enerjilerini temsil etmektedir. [100, 101].

2. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümde yüksek lisans tez çalışmasının amacı kapsamında araştırılan bilimsel araştırmalar anlatılmıştır. İlk olarak karbon nanotüp ve grafen katkı polimer nanokompozitlerin hazırlanması, özellikleri ve başlıca problemler ve çözüm yöntemleri irdelenmiştir. Daha sonra, nanotüp ve grafen yapraklarının kimyasal modifikasyonları ile ilgili araştırmalar ele alınmıştır. Kimyasal modifikasyon ile PBS matrisinde parçacık dağılımının gelişimini ve kristalizasyon kinetiğine etkileri anlatılmıştır. Son olarak ise PBS'nin kristalizasyon kinetiği ile ilgili çalışmalar incelenmiş ve literatürdeki çalışmalardan farklı olarak yüksek lisans tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalar detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

2.1. CNT ve Grafen Takviyeli Polimer Kompozitler

Bu bölümde; CNT ve grafen takviyeli polimer kompozitlerin hazırlanışı, hangi özelliklerin geliştirilmeye çalışıldığı, problemler ve bu problemlerin çözümlerine yönelik literatürdeki çalışmalardan bahsedilmiştir.

2002 yılında Petra Pötschke ve arkadaşları, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) takviyeli polikarbonat (PC) kompozitleri hazırlamıştır. Ağırlıkça %0,5-15 katkı oranında eriyik harmanlama ile hazırlanan kompozitlerin reolojik özelliklerini incelemişlerdir. Eriyik harmanlama bir çift vidalı ekstrüder sisteminde 240°C ve 280 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Çapı 10-15 nm aralığında ve boyu 1-10 µm aralığında MWCNT çalışma kapsamında kullanılmıştır. MWCNT katkı oranı arttıkça viskozitenin de arttığı bildirilmiştir. Ayrıca, bu artışın karbon fiber ve karbon karasında rapor edilenden daha yüksek olduğu, bunun muhtemel sebebinin MWCNT'nin yüksek en-boy oranının olduğu belirtilmiştir. Viskozite artışıyla birlikte, depo modülü (G') ve kayıp modül (G'') değerlerinde artış rapor edilmiştir. Ağırlıkça %2 MWCNT yüklemelerinde, düşük frekanslarda kompozitler Newtonian olmayan davranışlar göstermiştir ve %2 katkı oranının reolojik eşik noktası olabileceği belirtilmiştir. Sonuçta reolojik ve perkolasyon eşiğin, ağırlıkça %1-2 oranları arasında bulunduğunu rapor etmişlerdir [102].

2003 yılında Petra Pötschke ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada, PC-MWCNT nanokompozitleri laboratuvar tipi bir mikro harmanlayıcı kullanılarak eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Ağırlıkça %0,5-5 aralığında katkı oranlarında MWCNT içeren polikarbonat kompozitlerine 10^{-4} ve 10^7 Hz frekans aralığında kompleks permitivite ve AC iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Nanokompozitler çift vidalı geri besleme kanalı bulunan bir mikro harmanlayıcıda iki farklı proses ile hazırlanmıştır. İlk proseste, kompozitler 150 rpm'de 5 dakika alıkonma süresinde farklı yükleme oranlarında (%0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4 ve5) MWCNT içerecek şekilde hazırlanmıştır. İkinci proses de ise katkı oranı ağırlıkça % 1 ve 1,5 olarak belirlenmiş ve alıkonma zamanı 15 dakikaya çıkartılmıştır. Ayrıca, 50 rpm gibi düşük vida hızlarında çalışılmıştır. Alıkonma süresi arttıkça MWCNT'nin polimer matrisindeki dağılımında kayda değer bir gelişme gözlemlenmiştir. Karıştırma süresinin etkisi, polimer zincirlerinin MWCNT topaklarının arasına girmesi ve dağılımın geliştirmesi için gerekli olan süre olarak rapor edilmiştir. Karıştırma süresinin perkolasyon eşiğini etkilediği bildirilmiştir. 250 °C'de 150 rpm 5 dakika alıkonan PC-MWCNT nanokompozitlerin de perkolasyon eşiği ağırlıkça yaklaşık %1,4 katkı oranı olarak bulunmuştur. Ayrıca, MWCNT katkı oranının artması ile dielektrik sabitinin de arttığı bildirilmiştir. Vida hızı karbon nanotüplerin matris içinde dağılımında önemli etkilere sahip olduğu rapor edilmiştir. Perkolasyon eşiğinin altında vida hızının artırılmasının karbon nanotüplerin dağılımını geliştirdiği, perkolasyon noktasının üstündeki konsantrasyonlarda yüksek vida hızının MWCNT'lerin birbiri içine geçip kırılmasına ve topaklanmasına neden olduğu ifade edilmiştir [43].

Tobias Villmow ve Petra Pötschke 2008 yılında çift vidalı bir ekstrüder sistemi kullanarak poli(laktik asit) (PLA)/MWCNT nanokompozitleri hazırlamışlardır. Çalışmanın temelini üretim proses koşullarının MWCNT'nin PLA matrisinde dağılımına etkilerinin incelenmesi oluşturmuştur. Bu amaçla iki farklı vida profili, dört farklı masterbatch, farklı sıcaklık profili ve vida hız profili incelenmiştir. Sonuç olarak daha önceki makalelere benzer olarak, belirli konsantrasyon aralıklarında vida hızının artırılması ile MWCNT topaklarının boyutlarının da küçüldüğü rapor edilmiştir. Sıcaklık profilindeki değişiklikler ise matris içinde MWCNT dağılımını çok fazla etkilememiştir [103].

Petra Pötschke ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu üç çalışma; polimer-MWCNT nanokompozitlerin hazırlanmasında çift vidalı bir ekstrüder sistemi kullanılmasının etkin bir yöntem olduğunu, sıcaklık, vida hızı, vida türü ve hatta katkı oranı dahil bütün proses şartlarının kompozitin temel özelliklerini etkilediğini göstermektedir.

Fathilah B. Ali ve Raja Mohan ise 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada biyobozunur alifatik bir poliester olan PBS ile MWCNT katkılı nanokompozitler hazırlamışlardır. Kompozitler 120°C'de 60 rpm vida hızında eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Karbon nanotüplerin nanokompozit üzerine etkilerini incelemişlerdir. Karbon nanotüp katkısıyla soğutma esnasında kristalizasyon sıcaklığında artış gözlemlenmiş ve MWCNT'nin PBS matrisinde çekirdeklendirici ajan olarak görev yaptığını rapor edilmiştir. Ayrıca, MWCNT konsantrasyonunun artması ile kristalizasyon sıcaklığının da arttığını bildirmiştir. Ağırlıkça %0,1 ve %0,5 MWCNT katkı oranında kopmada uzama değerlerinde artış elde edilmiş ancak katkı maddelerinin yüksek yükleme oranlarında, kopmada uzama değerleri düşmüştür. Bu azalmanın sebebi olarak karbon nanotüplerin arasındaki Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklı topaklanmalar gösterilmiştir [104].

Oana M. Istrate, Keith R. Paton ve Umar Khan eriyik harmanlama yöntemi ile grafen katkılı poli(etilen tereftalat) (PET) kompozitler hazırlamışlardır. SEM ve TEM analiz sonuçları, grafen yapraklarının polimer matrisinde rastgele yönlendiğini ve dağılımın iyi olduğunu göstermiştir. PET/grafen nanokompozitlerinin mekanik özelliklerinin saf PET ile karşılaştırıldığında daha iyi olduğu bildirilmiştir. Ağırlıkça %0,07 gibi düşük bir grafen yükleme oranlarında dahi PET'in çekme modülünde %10'dan daha fazla ve çekme mukavemetinde %40'dan fazla artış gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, düşük grafen yükleme oranlarının (%0,1 ağırlıkça) endüstriyel uygulamalar için istenilen mekanik özelliklerin elde edilmesi için yeterli olduğu ve endüstriyel ölçekte bir uygulamaya yol açabileceği rapor edilmiştir [105].

Xin Wang, Hongyu Yang ve arkadaşları PBS/nano-grafen nanokompozitlerini çözeltiden dökme yöntemi ile hazırlanmıştır. Kimyasal olarak indirgenmiş grafen (GO) atomik kuvvet mikroskopu (AFM), TEM, XRD ve Raman spektrumlarıyla karakterize edilmiştir. PBS matrisinde nano-grafen yapraklarının dağılımı SEM analizi ile karakterize edilmiş ve grafen yapraklarının matris içinde homojen şekilde

dağıldığı rapor edilmiştir. Ağırlıkça %2 grafen katkısı ile çekme mukavemetinde % 21'lik artış ve depo modülünde %24'lük bir iyileşme gözlemlenmiştir. Grafen ilavesinin PBS'nin kristalizasyon prosesine katkısının olmadığı, fakat elektriksel iletkenliği ve termal dayanımı arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar grafen yapraklarının etkin ara yüzey etkileşimlerine bağlanmıştır [106].

2.2. Grafen ve CNT Kimyasal Modifikasyonu ve PBS Esaslı Harmanların Kristalizasyon Kinetiği

Bu bölümde grafen ve karbon nanotüplere uygulanan yüzey modifikasyonları ile ilgili literatürde gerçekleştirilen çalışmalar ile ilgili bilgi verilmiştir. Ayrıca, farklı kimyasal modifikasyonlar ile elde edilmiş nanoparçacıklar ile hazırlanan polimer kompozitlerin özellikleri ile ilgili çalışmalar irdelenmiştir.

Karbon atomunun allotroplarından olan karbon nanotüpler ve grafenler, benzersiz mekanik, elektrik, manyetik, optik ve ısıl özelliklere sahiptirler [107-109]. Bununla birlikte, bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak polimerlerin kristalizasyon hızını artırma potansiyeline sahiptirler. Bu amaç doğrultusunda, literatürde çalışmalar mevcuttur.

Örneğin, Tsuji ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çeşitli katkı maddelerinin (talk, fulleren C₆₀, montmorillonit ve çeşitli polisakkaritler) poli(L-laktik asit)'in (PLLA) izotermal olmayan kristalizasyon davranışına olan etkileri araştırılmıştır. Çalışmada gerçekleştirilen ısıl analizler fullerenin bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak PLLA'nın kristalizasyonunu hızlandırdığını göstermiştir [110]. Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak PBS/çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) nanokompozitleri hazırlanmıştır. MWCNT ilavesinin PBS'nin kristal morfolojisine etki etmediği ancak MWCNT'nin düşük yükleme oranlarında dahi heterojen bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak eriyikten soğutma esnasında PBS'nin kristalizasyon sıcaklığını artırdığını tespit etmişlerdir [34]. Papageorgiou ve arkadaşları tarafından yakın zamanda yapılan çalışmada ise, çözeltilerden dökme tekniği kullanılarak PBS/MWCNT/gümüş nanokompozitleri hazırlanmış ve elde edilen nanokompozitlerin izotermal ve izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği incelenmiştir. Yazarlar, genel anlamda

MWCNT'nin matris içerisinde iyi bir şekilde dağılmadığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte, gümüş içeren nanokompozitlerin MWCNT içerenlere kıyasla daha hızlı kristallendikleri ifade edilmiştir. Bu durumun MWCNT'nin sahip olduğu zayıf Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklandığı belirtilmiştir [111]. Zhu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, eriyik harmanlama yöntemi ile hazırladıkları poli(bütlen süksinat-ko-bütlen adipat) (PBSA)/MWCNT nanokompozitlerinin morfolojisini ve kristalizasyon davranışını incelemişlerdir. PBSA'nın izotermal ve izotermal olmayan eriyik kristalizasyonu, MWCNT varlığında iyileşmiş ve MWCNT içeriği heterojen çekirdeklenme etkisi göstermiştir. İzotermal kristalizasyonda, PBSA/MWCNT nanokompozitlerinde PBSA'nın kristal yapısının MWCNT varlığından etkilenmediği ifade edilmiştir [112]. Yuan ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında, kütlece %0,5-5 yükleme oranında MWCNT içeren PBS/MWCNT kompozitlerini eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlamışlar ve bu kompozitlerin reolojik özelliklerini ve izotermal kristalizasyon kinetiğini incelemişlerdir. Yukarıda bahsedilen çalışmalara benzer şekilde bu çalışmada da MWCNT'nin özellikle yüksek yükleme oranlarında agregatlar oluşturduğu ifade edilmektedir. Bununla birlikte, polarize optik mikroskop (POM) resimlerinden, MWCNT varlığında daha fazla sferulit yoğunluğu olduğunu ve MWCNT'nin PBS'nin kristalizasyon hızını bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak artırdığını göstermişlerdir [37]. Song ve Qiu tarafından 2010 yılında yapılan çalışmada, kütlece %1 oranında MWCNT içeren PBS nanokompozitlerini çözültiden dökme yöntemiyle hazırlamışlardır. İzotermal ve izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği DSC ile, sferulitik morfoloji POM ile ve kristal yapısı X-ışını kırınım difraktometresi (XRD) ile incelenmiştir. Yazarlar, MWCNT'nin heterojen çekirdeklenme etkisi göstererek PBS'nin kristalizasyonunu artırdığını, bununla birlikte PBS'nin kristalizasyon mekanizmasının ve kristal yapısının değişmediğini ifade etmişlerdir [113].

S. Filizgok, M. Kodal ve G. Özkoç MWCNT, karbon karası (CB) ve fulleren gibi karbon temelli nanoparçacıklar kullanarak PBS nanokompozitleri hazırlamışlardır. Çalışmada nanoparçacıkların geometrilerine odaklanılmış, kristalizasyon kinetiğine etkileri ve PBS matrisindeki dağılımları incelenmiştir. Kompozitler eriyik harmanlama yöntemi ile 170°C'de, 100 rpm karıştırma hızı ve 3 dakika alıkonma süresinde hazırlanmıştır. Eriyik harmanlamadan önce malzemeler vakum altında

60°C’de 24 saat kurutulmuştur. Nanoparçacık yükleme oranı olarak ağırlıkça %0,25-1 ele alınmıştır. Kristalizasyon prosesi DSC analizinin soğutma evresinden alınan datalar kullanılarak, Avrami ve Ozawa gibi kinetik modeller ile incelenmiştir. Kristal morfolojisi ve kristalizasyon süreci ve POM ile ve nanoparçacıkların matris içindeki dağılımları TEM analizi ile incelenmiştir. Karbon karası, fulleren ve karbon nanotüpün PBS matrisinde çekirdeklendirici ajan gibi davrandıkları tespit edilmiştir. Soğutma esnasında en yüksek kristalizasyon sıcaklık değerleri MWCNT içerenlerde elde edilmiştir. Nanoparçacıkların yükleme oranının artmasıyla kristalizasyon sıcaklığının da soğutma esnasında arttığı bildirilmiştir. Nanoparçacık varlığında çekirdeklenme yoğunluğunun da arttığı ve PBS kristallerinin boyutlarında buna bağlı olarak azalmalar gözlemlendiği rapor edilmiştir. Kinetik modellerden elde edilen veriler, PBS’nin kristalizasyon hızının nanoparçacıklar varlığında arttığını göstermiştir. En yüksek kristalizasyon hızı MWCNT varlığında elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm nanoparçacıkların Van der Waals etkileşimleri nedeniyle PBS matrisinde topaklandıkları rapor edilmiştir. Topaklanma, ara yüzey alanını düşürüp kompozitlerin kristalizasyonun gelişimini sınırlandırmıştır. Sonuçta kristalizasyon hızı PBS/CNT>PBS/F>PBS/CB>saf PBS şeklinde rapor edilmiştir [63].

İnert yapılarına rağmen, nanotüpler birbirleriyle demetler oluşturarak topaklanma eğilimi sergilerler ve bu durum polimer matris içinde iyi bir dağılım göstermemelerine neden olur. Polimer matris içinde nanotüplerin dağılımını artırmak için nanotüplerin yüzeylerinin modifiye edilmesi, bir başka ifadeyle yüzeylerinin fonksiyonlaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla, yüzey modifikasyonunda kullanılan yöntemler kovalent ve kovalent olmayan yüzey modifikasyonudur. Kovalent olmayan yüzey modifikasyonunda, polimer zincirleri nanotüpün çevresini sararlar veya çeşitli sürfaktan molekülleri nanotübün yüzeyine adsorbe edilirler. Bu tür modifikasyon en sık kullanılan modifikasyon yöntemi olmakla beraber, modifiye edilen moleküller sadece fiziksel olarak yüzeye bağlanırlar. Kovalent bağlanma olarak adlandırılan yüzey modifikasyonunda ise polimer zincirleri nanotüp yüzeyine veya nanotüp polimer zincirine aşılırlar [77].

Literatürde, nanotüplerin yüzey modifikasyonu sonucu PBS matris içinde daha iyi dağıldığını ve bu durumun PBS’nin kristalizasyon kinetiğini olumlu yönde

etkilediğini gösteren çalışmalar mevcuttur. 2011 yılında Tan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, fiziksel karıştırma ve hidroliz yöntemiyle PBS/tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) nanokompozitleri hazırlanmıştır. Modifikasyon işlemi iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir [114]. İlk olarak, SWCNT konsantre H_2SO_4/HNO_3 çözeltisinde, ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca dağıtılmış ve manyetik karıştırıcıda $50^\circ C$ 'de 20 saat boyunca karıştırılmıştır. Saf suyla yıkandıktan sonra vakum altında kurutulmuş ve yüzeyinde karboksil grupları içeren SWCNT elde edilmiştir. Sonrasında çeşitli kimyasal işlemlere maruz bırakılarak yüzeyinde açıl aminopropiltrioksolan içeren SWCNT'ler (APTES-SWCNT) elde edilmiştir. Yazarlar, yüzey modifikasyonu işleminin SWCNT ile PBS arasındaki ara yüzey etkileşimini önemli derecede iyileştirdiğini ve PBS zincirlerinin SWCNT-APTES yüzeyine kovalent olarak bağlandıklarını belirtmişlerdir. Ayrıca, APTES-SWCNT bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak PBS'nin kristalizasyon hızını artırmıştır [114]. Aynı yazarlar tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada ise, bir önceki çalışmalarında kullanılan yüzey modifikasyonu bu sefer MWCNT'ye uygulanmış ve yüzeyinde açıl aminopropiltrioksolan içeren MWCNT'ler (APTES-MWCNT) elde edilmiştir. Daha sonra, fiziksel karıştırma ve silikasyon yöntemleriyle poli(bütilen süksinat-ko-etilen glikol) (PBSG)/APTES-MWCNT nanokompozitleri hazırlanarak kristalizasyon davranışı ve mekanik dayanımı incelenmiştir. İzotermal kristalizasyon kinetiği çalışmaları APTES-MWCNT'nin kuvvetli bir heterojen çekirdeklenme ajanı gibi davrandığını ve PBSG'nin kristalizasyonunu artırdığını göstermiştir [115]. Lin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise MWCNT yüzeyi iki kademeli bir modifikasyona tabi tutulmuştur. İlk olarak, asitle muamele edilerek karboksil fonksiyonel grupları daha sonra ise yüzeyine polieteraminler aşılanmıştır. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) sonuçları yüzey modifikasyonu işleminin MWCNT'nin matris içinde dağılımını çok önemli derecede iyileştirdiğini göstermiştir [11]. Literatürde, karbon nanotüp yüzeyinin sadece tek aşamalı modifikasyona tabi tutulduğu çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmaların tamamında da MWCNT kullanılmış ve MWCNT'nin yüzeyi asitle muamele (nitrik asit veya nitrik asit/sülfürik asit karışımı) edilerek yüzeyi fonksiyonel hale getirilmiştir. Çalışmalardan genel olarak elde edilen ortak veriler ise modifiye edilmiş MWCNT'nin PBS içinde üniform dağıldığı ve PBS'nin kristalizasyon hızını artırdığı şeklinde özetlenebilir [36, 116-119].

Ara yüzey etkileşimini etkileyen bir diğer faktör ise taneciğin polimer matrisi ıslatabilirliğidir. Bu noktada kullanılan katkı maddesinin parçacık şekli de ön plana çıkmaktadır. Literatürde, farklı parçacık geometrisine sahip nanotaniciklerin PBS'nin kristalizasyon hızını nasıl etkilediğine yönelik sadece bir tane çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada, küresel geometride silika ve gümüş nanotanicikleri ve tabakalı yapıda grafen oksit ve MWCNT kullanılmıştır. Grafen ve karbon nanotüp gibi karbon temelli nanoparçacıkların kimyasal modifikasyonu iki temel aşamadan oluşmaktadır. Nanoparçacıkların yüzeyine kovalent olarak farklı bir kimyasal grup bağlanabilmesi için yüzeyde reaktif grupların oluşturulması gerekmektedir [32]. Literatürde nanoparçacıkların fonksiyonelleştirilmesinin de birçok yöntem bulunmaktadır.

V. Datsyuk, M. Kalyva ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüpleri çeşitli asit ve asit karışımları ve peroksit kullanarak okside etmişlerdir. Ayrıca oksidatif olmayan HCl kullanılmış, tüm yöntemler karşılaştırılmıştır. Çalışma kapsamında oksidasyon için 4 yöntem kullanılmıştır. Birinci yöntemde, MWCNT 500 ml bir balonda 200 ml HCl ile 3 saat boyunca mekanik karıştırma ile karıştırılmıştır. İkinci yöntemde 0,3g MWCNT 25ml %65'lik nitrik asit ile 48 saat boyunca reflux sisteminde tutulmuştur. Üçüncü yöntemde ise, 70:30 oranında sülfürik asit ve hidrojen peroksit karışımında (25ml) 0,3 g MWCNT 5 saat boyunca karıştırılmıştır. Son olarak dördüncü yöntemde ise, 50:50 oranında amonyum hidroksit ve hidrojen peroksit karışımında (25ml) 0,3g MWCNT ile 80°C'de 5 saat karıştırılmıştır. Her bir yöntem ile hazırlanan fonksiyonel karbon nanotüp (F-MWCNT) yüzeylerinde oluşan karboksilik asit gruplarının varlığı X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve titrasyon yöntemi ile karakterize edilmiştir. Yazarlar, diğer yöntemler ile kıyaslandığında nitrik asit ile reflux sisteminde tutulan MWCNT yüzeyinde daha yüksek konsantrasyonda karboksilik asit oluştuğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca, karbon nanotüplerin asit ile muamele edilmesinden sonra yapılarında hasar oluştuğu ve en yüksek hasar oranına nitrik asit ile gerçekleştirilen yüzey modifikasyonunda ulaşıldığı bildirilmiştir [71].

Iann Gerber ve arkadaşları 2008 yılında, nitrik asit ile CNT oksidasyonunu hem deneysel hem de teorik olarak incelemişlerdir. Nitrik asit ile gerçekleştirilen oksidasyon reaksiyonlarında, zamanın ve sıcaklığın reaksiyon ve nanotüp

yüzeyindeki farklı oksijen türevi grupların üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada, nanotüp yüzeyinde oluşan karboksilik asit, karbonil, fenol ve anhidrit gibi oksijen türevi grupların konsantrasyon değişimlerine odaklanılmıştır. Reaksiyon süresi arttıkça yüzeydeki toplam oksijen konsantrasyonu da arttığı ifade edilmiştir. Ayrıca, sabit sıcaklıkta reaksiyonun 60-90 dakika aralığında CNT yüzeyinde en yüksek konsantrasyona karbonil grubunun sahip olduğu, 8 saat sonunda hidroksil ve karboksilik asit gruplarının baskın olduğu bildirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla birlikte CNT yüzeyindeki bütün grupların konsantrasyonlarında artış gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, nitrik asit ile CNT oksidasyonunda yüzeyde oluşan oksijen türevi grupların birbirine dönüşerek reaksiyonun ilerlediği bildirilmiştir [76].

Liang Song ve Zhaobin Qiu 2009 yılında yaptıkları çalışmada, biyobozunur poli(bütilen süksinat) (PBS) ile fonksiyonel karbon nanotüpü (F-MWCNT) eriyik harmanlama yöntemi kullanarak hazırlamışlardır. DSC analizi ile kristalizasyon kinetiği ve erime davranışı, POM ile kristal morfolojisi ve MWCNT'nin PBS matris içindeki dağılımı ise SEM ve TEM analizi ile incelenmiştir. F-MWCNT'nin polimer matrisinde saf MWCNT'ye göre daha iyi bir dağılım gösterdiği ve kristalizasyon sıcaklığının saf MWCNT ve PBS göre daha yüksek olduğu, hem MWCNT hem de F-MWCNT varlığında çekirdeklenme yoğunluğunun ve hızının arttığı rapor edilmiştir [117].

Hannes C. Schniepp, Je-Luen Li ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada, sülfürik asit, nitrik asit, potasyum klorat kullanılarak elde ettikleri bir oksitleyici karışım ile grafen yapraklarını okside etmişlerdir. Oksidasyon sonrası kırılan ve bükülen grafen yapraklarının yapısı atomik kuvvet spektroskopisi ile incelenmiştir. Grafenin izolatör olmasına rağmen elektrik iletkenliğinin mevcut olduğu, mekanik ve ısıl özelliklerinin yeni nesil polimer kompozit uygulamaları için uygun olduğu rapor edilmiştir [120].

Sung-Tso Lin, Kuan-Liang Wei ve arkadaşları, çok duvarlı karbon nanotüpleri önce HNO_3 ile modifiye ettikten sonra yüksek molekül ağırlıklı poli(oksialkilen)-amitler ile modifiye etmişleridir. Elde edilen iki tür modifiye karbon nanotüplerden birisi yüzeyinde hidrofilik özellik gösteren poli(oksietilen) içerirken, diğeri hidrofobik poli(oksipropilen) içermektedir. Modifiye nanotüplerin karakterizasyonu AFM ve

SEM gibi yöntemler ile gerçekleştirilmiş ve farklı morfolojik özellikler gözlemlenmiştir. MWCNT modifikasyonunda su oluşumunu engellemek, reaksiyon verimini artırmak ve reaksiyonu hızlandırmak için N,N'-disikloheksilkarbodiimid (DCC) kullanılmasının yanı sıra iki farklı yol daha denenmiştir. DCC'nin amidasyon reaksiyonunda dehidratasyon ajanı gibi davrandığı bildirilmiştir. Farklı türde organik bileşiklerin hidrofili özelliklerinden yararlanarak farklı çözücülerde nanotüplerin dağılımının geliştirilebileceği rapor edilmiştir [121].

Ami Eitan, Kuiyang Jiang ve arkadaşları MWCNT yüzeyini epoksi esaslı bir kimyasal ile modifiye etmişlerdir. İlk olarak, 3:1 oranında H₂SO₄/HNO₃ oksitleyici asit karışımı ile MWCNT yüzeylerinde karboksilik asit grupları oluşturulmuştur. Daha sonra, di-glisidil eter bisfenol A temelli bir epoksi reçine MWCNT yüzeyine bağlanmıştır. Fonksiyonelleştirilmiş nanotüpler ve epoksi reçine ayrı ayrı kaplarda aseton ile çözündürülmüş ve daha sonra iki çözelti birleştirilip katalizör olarak KOH eklenerek 1 saat sonik-banyoda tutulmuştur. Daha sonra, 5 saat boyunca 70°C'de karıştırılmıştır. Kimyasal modifikasyonun gerçekleştiğini kontrol etmek için analitik yöntemler kullanılmış ve modifiye edilmiş nanotüplerin çeşitli çözeltilerde dağılımları incelenmiştir. Epksit halkası ile karboksilik asit arasındaki reaksiyonlar FTIR ile tespit edilmiştir. Modifiye edilmiş nanotüplerin kimyasal yapısının karboksilatlanmış nanotüplerden farklı olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, modifikasyon öncesi ve sonrası yapılan titrasyon analizinde nanotüp yüzeyindeki karboksilik asitlerin epoksit gruplar tarafından tüketildiği bildirilmiştir. Karboksilatlanmış nanotüplerin titrasyon sonucu yüzeydeki karboksilik asit konsantrasyonu $2,7 \times 10^{-3}$ mol COOH/g nanotüp iken, epoksit grupların reaksiyonu sonucu bu değer $0,2 \times 10^{-3}$ mol COOH/g nanotüp olarak bulunmuştur. Nanotüp yüzeyinde oluşturulan epoksi moleküllerinin polimer matris ve nanotüpler arasındaki arayüzey etkileşimini iyileştirdiği tespit edilmiştir. [122].

Lei Gong ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada, esterifikasyon ile grafen oksit (GO) ve poli(vinil alkol) (PVA)'yı kovalent olarak birbirlerine bağlamışlardır. Modifiye edilen GO (GO-es-PVA) çözelti fazında Nylon-6 (PA6) ile karıştırılıp, çözelti dökme yöntemi ile ağırlıkça %0,2, 0,5, 1 modifiye GO-PA6 temelli kompozitler hazırlamışlardır. PVA moleküllerinin grafen üzerine aşılmasını FTIR ve XPS analizi ile onaylanmıştır. Ayrıca, PA6/GO-es-PVA kompozitlerinin

kristalizasyon davranışı DSC ve dağılımları SEM ve TEM analizi ile incelenmiştir. Sonuç olarak, grafen yapraklarının PVA ile modifikasyonu sonrası PA6 matrisi içinde dağılımının ve ara yüzey etkileşiminin son derece geliştiği bildirilmiştir. Bunlara ilaveten, PVA ile PA6 zincirlerinin etkileşmesinden dolayı PA6/GO-es-PVA kompozitlerinin kristalizasyonu prosesinin geliştiği rapor edilmiştir [123].

Y.F. Shih, L.S. Chen ve R.J. Jeng ise çok duvarlı karbon nanotüpleri DCC dehidratasyon ajanı kullanarak başarıyla modifiye etmişlerdir. Modifikasyonda 18 karbon uzunluğuna sahip stearyl alkol kullanılmıştır. Modifikasyonun ilk aşamasında MWCNT nitrik asit ile reflux sisteminde 40 dakika 120°C'de karıştırılmıştır. Bu aşamada MWCNT yüzeyinde karboksilik asit (COOH) grupları oluşturulmuştur. Reaksiyondan sonra oluşan F-MWCNT deiyonize su ile yıkayıp filtre edildikten sonra vakum altında 40°C'de kurutulmuştur. Son olarak F-MWCNT dimetilformamid (DMF) içinde dağıtılıp, DCC ve stearyl alkol eklenip oda sıcaklığında 48 saat karıştırılıp süzme ve kurutma işlemi tekrardan uygulanmıştır. Reaksiyon sonunda stearyl alkol ve -COOH grupları esterleşme reaksiyonu ile kovalent olarak birbirine bağlanmıştır. Modifikasyon sonrası PBS/CNT ve PBS/CNT-C18 nanokompozitleri 60 rpm vida hızında, 120°C'de eriyik harmanlama ile 5 dakika karıştırılarak hazırlanmış ve sıcak pres ile basılarak film haline getirilmiştir. PBS matrisine CNT ve türevleri ağırlıkça %0,5, 1,5, 3 oranında eklenmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin mekanik, ısıl ve elektrik iletkenlik özellikleri araştırılmıştır. Modifikasyon sonrası CNT-C18 yüzeyindeki alkil zincirleri sayesinde karbon nanotüpler hidrofobik bir yapı kazanmış ve organik solvent ve polimer matrisindeki dağılımları iyileşmiştir. Ayrıca, ağırlıkça %3 CNT-C18 içeren nanokompozitlerin bozunma sıcaklığında 12,3°C'lik bir artış elde edilmiştir. Morfoloji analiz sonuçları, ağırlıkça CNT-C18'in PBS matrisinde son derece iyi bir şekilde dağıldığını göstermiştir. DSC verilerinden, PBS/CNT-C18 nanokompozitinin hem PBS/CNT hem de saf PBS göre soğutma esnasında daha yüksek kristalizasyon sıcaklığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, PBS/CNT-C18 nanokompozitlerin 25°C'de elde edilen depo modülü (E') ve kayıp modül (E'') değerlerinin sırasıyla %120 ve %55 kadar arttığı bildirilmiştir. Yüzey modifikasyonuna tabi tutulan karbon nanotüpler varlığında PBS'nin elektrik direnç değerleri ise 109 katın üzerinde bir azalma göstermiştir [107].

2.3. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkılar

Yukarıda önemli noktaları öne çıkartılarak bahsedilen PBS temelli nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu konusunda yayınlanmış çalışmalar incelendiğinde aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılmaktadır:

- Literatürde, farklı zincir uzunluğunda alkil gruplarının PBS'nin kristalizasyonuna etkisini inceleyen ve sistematik olarak karşılaştıran herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.
- Literatürde, yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT ve grafen ile harmanlanmış PBS'nin kristalizasyon hızlarının karşılaştırıldığı bir çalışma yoktur.
- Literatürde, matris – tanecik ara yüzey etkileşimi ile PBS'nin kristalizasyon kinetiği arasındaki ilişkinin çalışıldığı bir yayın bulunmamaktadır.

Bu noktalardan hareketle; bu tez çalışmasında PBS'nin uygulama alanının genişletilmesi ve çevre dostu malzemeler elde edilebilmesi için, PBS'nin yavaş olan kristalizasyon hızının artırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla, PBS için potansiyel birer heterojen çekirdeklenme ajanı olan karbon temelli nanoparçacıklar olan karbon nanotüp ve grafen kullanılmıştır. Tez çalışması kapsamında, grafen ve karbon nanotüpün PBS matris içinde dağılımını iyileştirmek ve grafen – PBS ve karbon nanotüp – PBS arasındaki ara yüzey etkileşimini artırmak için iki aşamalı bir yüzey modifikasyonu işlemi yapılmıştır. İlk aşamada, nanotaneciklerin yüzeyleri karboksilik asit fonksiyonel grupları içerecek şekilde modifiye edilmiştir. İkinci aşamada ise, farklı molekül ağırlığında alkoller kullanılarak nanotüplerin yüzeylerine farklı zincir uzunluğunda alkil grupları aşılmaştır. Böylece, farklı zincir uzunluğunda alkil grupları içeren grafen ve karbon nanotüpün PBS için heterojen çekirdeklenme etkisi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Literatürde bu şekilde bir yayın bulunmamaktadır. Proje kapsamında, yüzeyi modifiye edilmemiş grafen ve karbon nanotüp içeren PBS nanokompozitleri de hazırlanmış ve izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışılarak yüzeyi modifiye edilmiş grafen ve karbon nanotüp içeren PBS nanokompozitlerinin izotermal kristalizasyon kinetiği ile kıyaslanmıştır. Literatürde, yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve karbon nanotüpün heterojen çekirdeklenme etkisinin sistematik olarak karşılaştırıldığı herhangi bir yayın bulunmamaktadır. Tez çalışmasının diğer bir özgün tarafı ise, nanotüplerin PBS'nin kristalizasyon hızını nasıl etkilediğine dair bir mekanizma tanımlanmış

olmasıdır. Literatürde, nanotüplerin PBS'nin kristalizasyon hızına nasıl etki ettiğine dair herhangi bir mekanizmadan bahsedilmemiştir. Böylelikle, bu tez çalışması kapsamında literatürdeki bu boşluk da doldurulmuş olacaktır. Tez çalışması kapsamında yine literatürden farklı olarak ilk defa, yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve karbon nanotüplerle harmanlanmış PBS'nin kristalizasyon kinetiği ile nanotanecikler – PBS ara yüzey etkileşimleri arasındaki korelasyonlar belirlenmiştir.



3. MALZEME VE YÖNTEMLER

Bu bölümde yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan malzemeler, özellikleri ve kullanılan deneysel, karakterizasyon yöntemlerinden bahsedilmiştir.

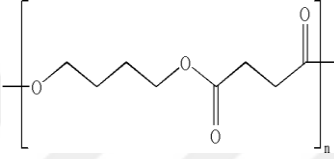
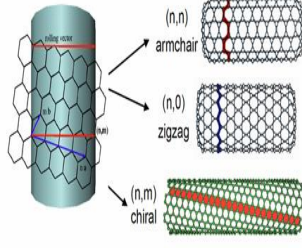
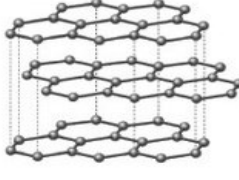
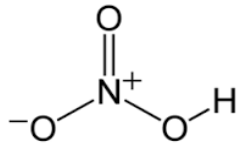
3.1. Malzemeler

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan malzemeler ve genel özellikler Tablo 3.1’de verilmiştir.

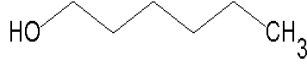
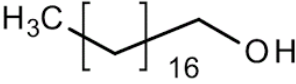
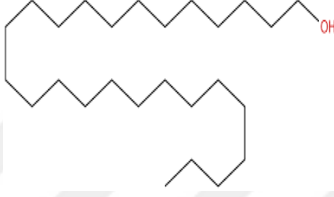
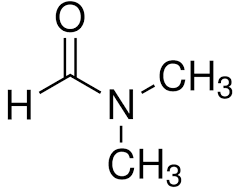
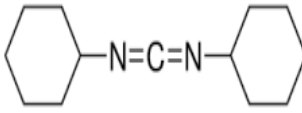
Tez çalışması kapsamında, tek duvarlı nanotüplere göre daha ucuz olması, endüstriyel olarak ve kimyasal reaksiyonlar için daha uygun olması ve yüksek en/boy oranına sahip olmasından dolayı çok duvarlı karbon nanotüp kullanılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan MWCNT’nin özellikleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir. Karbon nanotüplerin kimyasal modifikasyon sırasında duvar yapıları hasar görmektedir. Tez çalışması kapsamında, MWCNT kullanımının bir diğer sebebi de bu hasarları minimum oranda tutmaktır. Grafen seçiminde ise ara yüzey alanının büyük olmasına ve grafen tabakalarının yüksek olmamasına dikkat edilmiştir. Grafen ve MWCNT fonksiyonelleştirilmesi için, yüksek oksidasyon verimi elde edilebilmesi, ucuz ve basit bir yöntem olması nedeniyle HNO_3 kullanılmıştır. Modifikasyon için çözücü olarak hem karbon nanotüplerin dağılımının iyi olması hem de aşırı moleküllerini (yüzeyle kovalent olarak bağlanacak farklı zincir uzunluğunda alkiller) çözebilen dimetilformamid (DMF) kullanılmıştır. Nanoparçacıklar yüzeyinde farklı zincir uzunluğunda alkiller elde etmek için farklı molekül ağırlığında alkoller çalışma kapsamında kullanılmıştır. Tablo 3.1’de gösterilen 6 karbon atomuna sahip 1-hekzanol, 18 karbonlu 1-oktadekanol ve 26 karbonlu 1-hekzakasanol, nanoparçacıklar yüzeyinde farklı zincir uzunluğunda alkiller elde etmek için kullanılmıştır. Alkollerin yapısında bulunan hidroksil grupları sayesinde kovalent olarak nanotüp yüzeylerine bağlanmasını hedeflenmiştir. HNO_3 ile modifiye edilmiş nanoparçacıklar (F-MWCNT ve PBS/F-Grafen) yüzeyindeki $-\text{COOH}$ grupları ile aşırı molekülünün $-\text{OH}$ grubu esterleşme reaksiyonu vererek su ve ester bağ oluşturur.

Böylece bir su molekülünün ayrılmasıyla, aşı molekülü ester bağı ile kovalent olarak nanotüp yüzeyine bağlanmış olur. Bu reaksiyonda su oluşum reaksiyon verimini kötü yönde etkilemektedir. Bu nedenle, reaksiyon ortamından suyu uzaklaştırmak için bir dehidratasyon ajanı olan N,N'-disikloheksilkarbodiimid (DCC) tez çalışması kapsamında kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

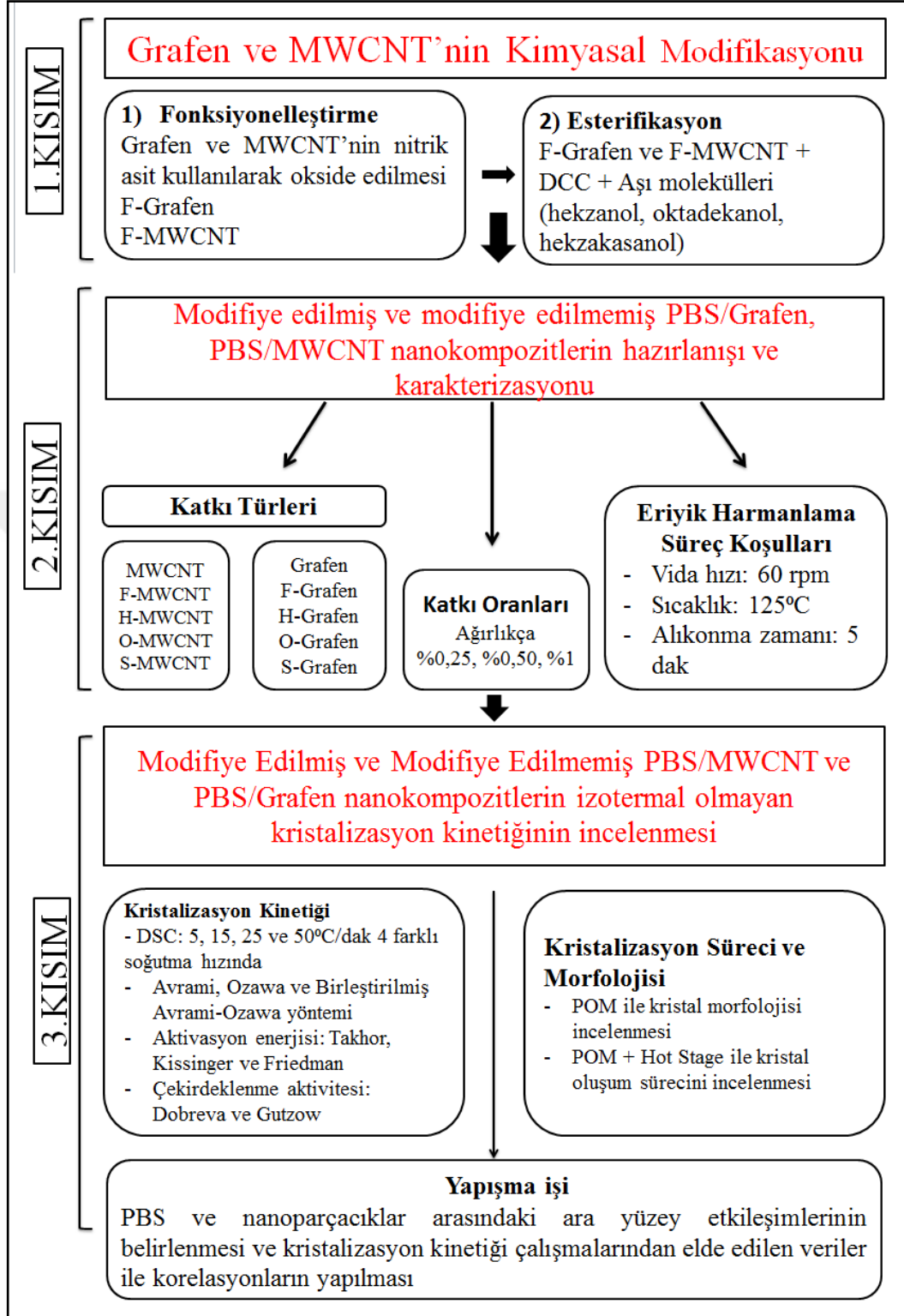
Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Kimyasal Yapısı	Özellikleri
PBS	Reverdia	 <p>Poli(bütilen süksinat)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Erime noktası: 90 – 120°C - Yoğunluk: 1,25 g/cm³ - Camsı Geçiş Sıcaklığı: -45 – (-10)°C - Üstün mekanik ve termal özellikler - İyi işlenebilirlik - Yüksek kimyasal direnç
Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT)	Nanografi		<p>Ortalama çapı: 8,0 nm Ortalama uzunluğu: 1,5µm Üstün elektrik ve ısı iletkenliği Safılık: >%90</p>
GRAFEN	Nanografi		<p>Ortalama çap: 5-10 nm Ortalama uzunluk: 5-10 µm Spesifik ara yüzey alanı: 150m²/g Üstün elektriksel ve ısı iletkenlik Safılık: >%99</p>
Nitrik asit	Sigma-Aldrich		<p>Molekül ağırlığı: 63,01 g/mol Görünüm: Sıvı, renksiz İlk kaynama noktası: 120,5°C</p>

Tablo 3.1. (Devam). Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

1-hekzanol	Sigma-Aldrich	 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	Molekül ağırlığı: 102,14 g/mol Görünüm: Sıvı, renksiz İlk kaynama noktası: 156°C
1-oktadekanol	Sigma-Aldrich	 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OH}$	Molekül ağırlığı: 270,49 g/mol Görünüm: Katı, renksiz İlk kaynama noktası: 170°C
1-hekzakasanol	Sigma-Aldrich	 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{25}\text{OH}$	Molekül ağırlığı: 382,71 g/mol Görünüm: Kristal, beyaz Erime noktası: 79°C
Dimetilformamid (DMF)	Sigma-Aldrich		Molekül ağırlığı: 73,09 g/mol Görünüm: Sıvı, renksiz İlk kaynama noktası: 153°C
N-N'-disikloheksil-karbodiimid (DCC)	Sigma-Aldrich		Molekül ağırlığı: 206,33 g/mol Görünüm: Sıvı Yoğunluk: 0,898 g/cm ³

3.2. Yöntem

Bu kısımda tez çalışması kapsamında nanoparçacıklar yüzeyine uygulanan yüzey modifikasyonu işlemleri, yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT ve grafen içeren PBS nanokompozitlerinin hazırlanışı ve karakterizasyon yöntemlerinden bahsedilmiştir. Yüksek lisans tez çalışmasında yapılan çalışmaların kapsamlı bir gösterimi Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Tez çalışması kapsamında yapılan çalışmaların şematik gösterimi

3.2.1. MWCNT ve Grafenlerin Yüzey Modifikasyonu

Tez çalışmasının ilk kısmında grafen ve MWCNT yüzeyleri kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Karbon nanotüp ve grafenlerin yüzey modifikasyonu iki temel aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşama HNO_3 kullanılarak nanoparçacık yüzeylerinin fonksiyonelleştirilmesi, ikinci aşama ise esterifikasyon aşamasından oluşmaktadır.

3.2.1.1. Fonksiyonelleştirme işlemi

Nanoparçacıkların oksidasyon reaksiyonu ile fonksiyonelleştirme işlemi için %65 derişiklikte HNO_3 kullanılmıştır. Yaklaşık 0,3 g MWCNT ile 50 ml nitrik asit 100 ml bir cam reaksiyon balonunda karıştırılıp, yarım saat sonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra, bu karışım 120°C sıcaklıkta bir yağ banyosu ve geri soğutucu sistemden oluşan reflux sistemine alınıp 24 saat boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. Şekil 3.2'de oksidasyon işlemi için tez çalışması kapsamında kurulan ısı kontrollü reflux sisteminin resmi verilmiştir.

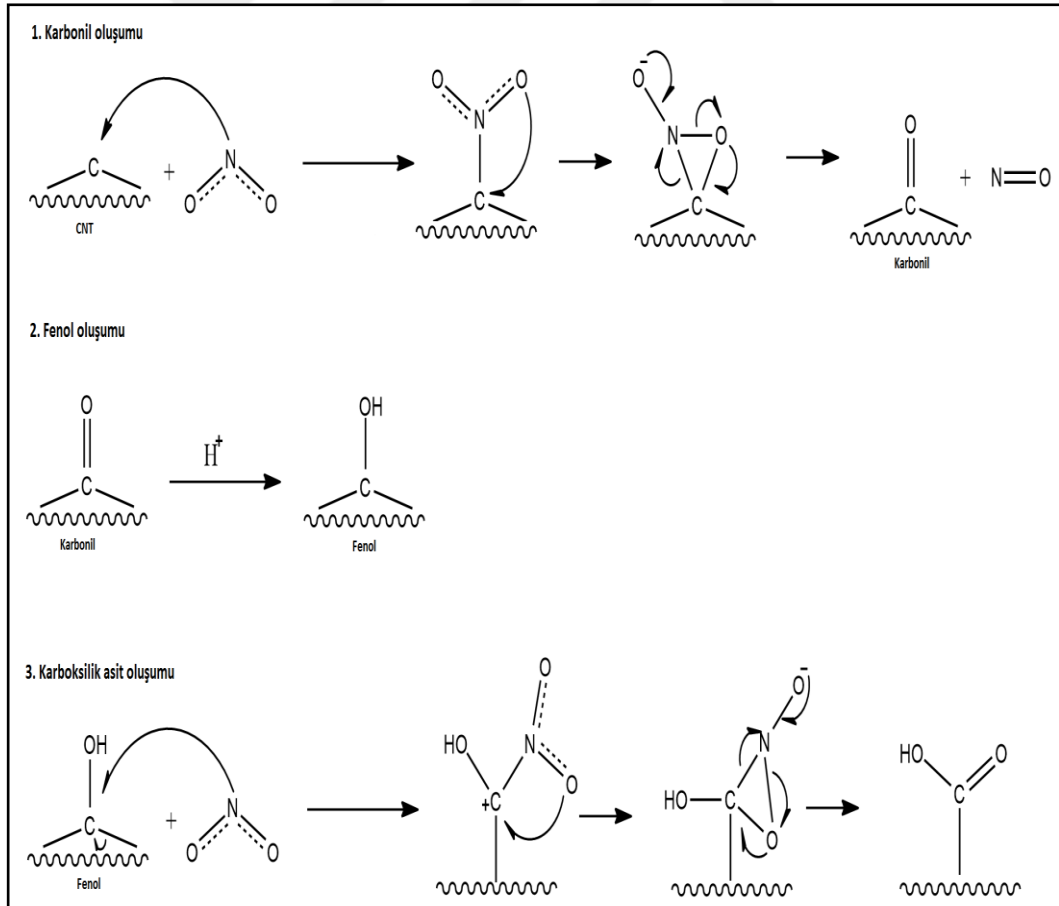


Şekil 3.2. Nanoparçacıkların oksidasyon işlemi için kurulan reflux sistemi

24 saat sonunda reflux sisteminden alınan karışıma 30-50 ml kadar deiyonize su eklenmiştir. Daha sonra karışım 50 ml vida kapaklı plastik santrifüj tüplerine konulup 4500 rpm'de 20 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Çöktürülen karbon

nanotüpler seyreltik etanol çözeltisiyle kalan asitleri nötrlemek için yıkanmış ve daha sonra tekrar santrifüjlenmiştir. Çöken nanotüpler deiyonize su ile son kez yıkanıp, vakum altında 40°C’de 48 saat boyunca kurutulmuştur. Aynı işlemler grafen için de uygulanmıştır.

Reaksiyon sonunda nanoparçacık yüzeylerinde karboksilik asit grupları oluşturulmuştur. Nitrik asit ile karboksilik asit oluşumu 3 adımda gerçekleşmektedir. Şekil 3.3’de, karbon temelli nanoparçacıkların 3 aşamalı reaksiyon mekanizması gösterilmektedir. Bu reaksiyon mekanizması hem grafen hem de CNT’ler için geçerlidir. Bu reaksiyon mekanizmasından görüleceği gibi oksidasyon işleminden HNO₃ ısıl bozulmasıyla oluşan NO₂ sorumludur. İlk adımda NO₂ nanotüp yüzeyindeki karbon atomunun p orbitaline saldırarak karbonil grubunu, ikinci adımda ise karbonil grubu protonlanarak hidroksil grubunu oluşturur. Üçüncü adımda ise, NO₂ tekrar saldırarak karboksilik asit grubunu oluşturmaktadır [125]



Şekil 3.3. Karbon temelli nanoparçacıkların nitrik asit ile reaksiyon mekanizması

3.2.1.2. Esterifikasyon reaksiyonu

HNO₃ ile muamele edildikten sonra fonksiyonelleştirilen karbon nanotüp (F-MWCNT) ve grafen (F-Grafen) nanoparçacıklarının bir sonraki yüzey modifikasyonunda 1-hekzanol, 1-oktadekanol, 1-hekzakasanol olmak üzere 3 farklı molekül ağırlığına sahip alkoller kullanılmıştır.

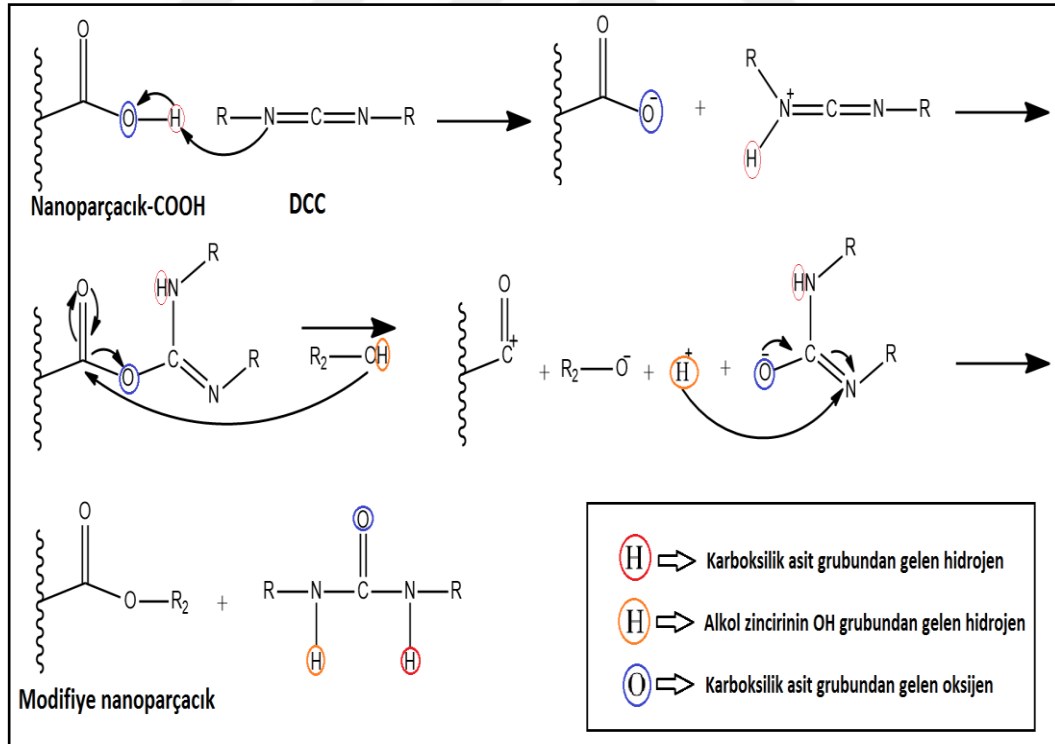
İlk olarak, yaklaşık 0,3g F-MWCNT 3 farklı cam balonda 30 ml DMF içinde dağıtılıp, 30 dakika boyunca sonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra, 3 reaksiyon balonundan ilkinde 3 ml 1-hekzanol, ikincisine 1,15g 1-oktadekanol ve üçüncüsüne 0,13 g 1-hekzakasanol eklenip, kısa bir süre karıştırılmıştır. Son olarak her bir cam balona 2'şer ml DCC eklenmiş ve 48 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Esterifikasyon reaksiyonlarının gerçekleştirildiği deney düzeneği Şekil 3.4'de gösterilmektedir.



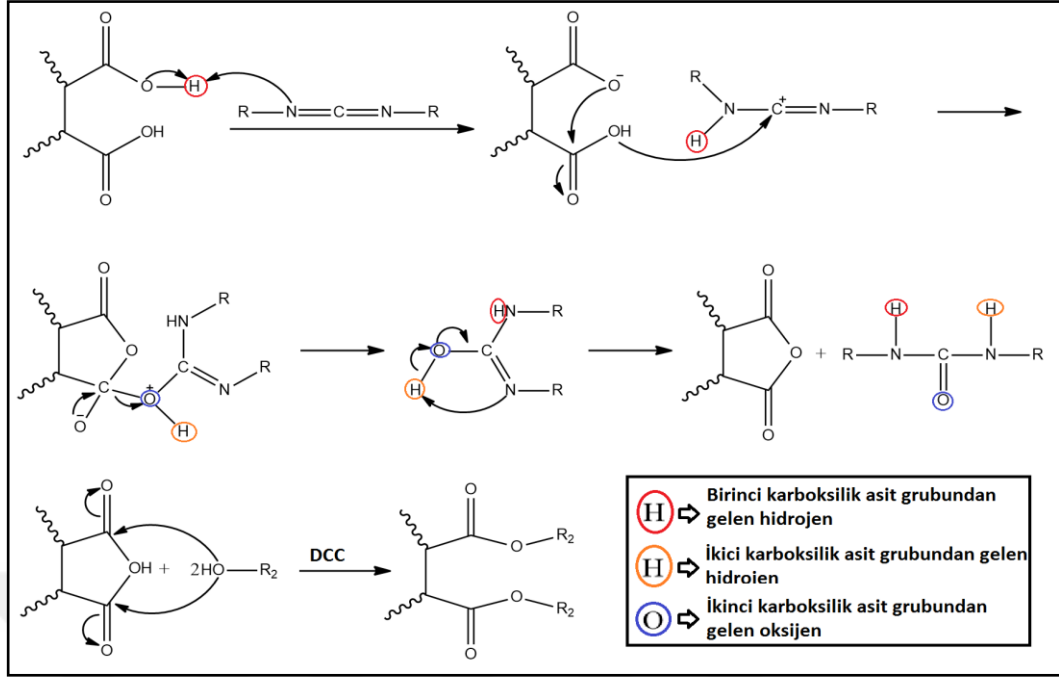
Şekil 3.4. F-MWCNT ve aşı moleküllerinin DCC varlığında esterleşme reaksiyonunda kullanılan deney düzeneği

Asit ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin ve grafenlerin alkoller ile reaksiyonundan ester ve su oluşmaktadır. Reaksiyon sırasında oluşan su DCC kullanılarak engellenmiş ve reaksiyon verimi arttırılmıştır. Literatürde, bu amaçla kullanılan DCC için 2 farklı reaksiyon mekanizmasından bahsedilmektedir [107, 126]. Şekil 3.5'de, DCC ile CNT modifikasyonu için ilk önerilen reaksiyon mekanizması verilmiştir. Bu reaksiyon mekanizmasında DCC reaksiyonun bir

parçası olarak, karboksilik asitten çıkan oksijen, hidrojen ve aşı molekülünden gelen (alkol) hidrojeni tutarak su oluşumunu engellediği görülmektedir. Reaksiyon verimini artırmasının yanı sıra reaksiyonunda daha kolay ve daha hızlı ilerlemesini sağlamıştır. Şekil 3.6'da ise DCC ile CNT modifikasyonunun ikinci önerilen reaksiyon mekanizması verilmiştir. Önerilen ikinci reaksiyon mekanizmasında; DCC, nanoparçacık yüzeyinde yan yana iki karboksilik asit grubunu birleştirerek anhidrit oluşumunu sağlamaktadır. Yüzeyde oluşan anhidrit alkoller ile karboksilik asit gruplarına göre daha kolay esterleşme reaksiyonu vermektedir. DCC bu reaksiyonda anhidrit oluşumunu kolaylaştırırken anhidrit ile alkollerin esterleşmesine katkıda bulunmaktadır [107]. Fakat bu reaksiyon karboksilik asit gruplarının konumu yüzünden toplam reaksiyon kapasitesinde düşük oranlarda gerçekleşmektedir. Ayrıca anhidrit grupları nanotüp yüzeyinde sadece DCC ile oluşmaz. Anhidrit, nitrik asitle okside edildiği sırada da oluşan oksijen türevi reaktif gruplardan bir tanesidir [76].



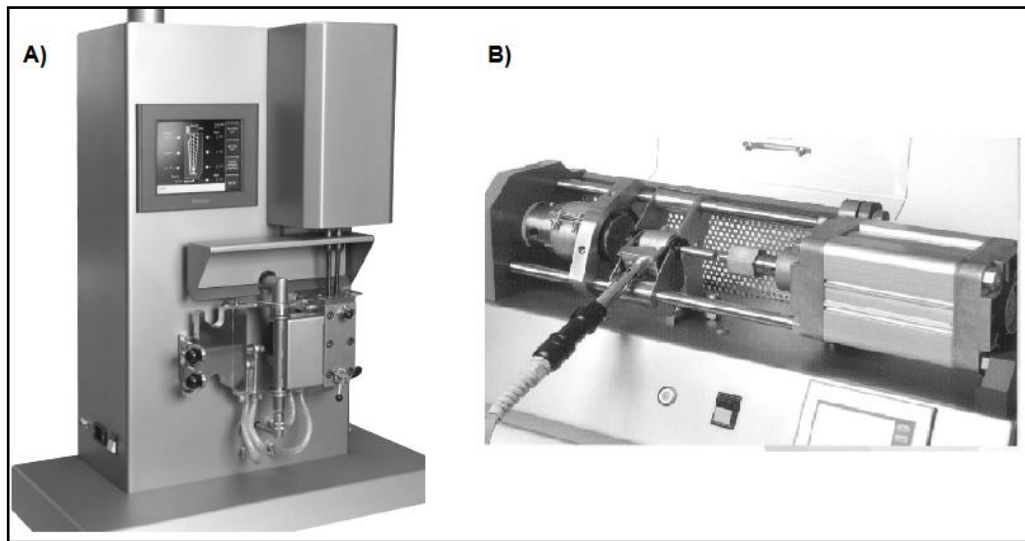
Şekil 3.5. DCC ile nanoparçacık yüzeyindeki karboksilik asit gruplarının önerilen reaksiyon mekanizması



Şekil 3.6. DCC ile nanotüp yüzeyindeki karboksilik asit ile anhidrit grubu sentezinin önerilen reaksiyonu mekanizması

3.2.2. Harmanlama ve enjeksiyon kalıplama ile numunelerin hazırlanması

Tez çalışması kapsamında yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT ve grafen içeren PBS nanokompozitleri 15 ml hacimli ve çift vidalı bir Xplora marka mikro harmanlayıcı cihazı ile harmanlandıktan sonra hemen 12 ml Xplora marka mikro kalıplama cihazı ile standart test örnekleri haline getirilmiştir. (Şekil 3.7A, B).



Şekil 3.7. Tez çalışmasında kullanılan A) mikro harmanlama cihazı, B) mikro kalıplama cihazı

Yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT ve grafen içeren PBS nanokompozitlerindeki nanoparçacık yükleme miktarları %0,25, %0,5 ve %1 olacak şekilde ele alınmıştır. Karıştırma işleminden önce PBS granüller 60°C’de 24 saat vakumlu etüvde kurutulmuştur. Karıştırma işlemi esnasında termo-oksidatif bozunmayı en aza indirmek için kovan argon gazı ile süpürülmüştür. Mikro-harmanlama işleminden hemen sonra eriyik haldeki karışım mikro kalıplama cihazının transfer silindiri yardımıyla alınarak ISO 527 ve ISO 180’e uygun olarak kalıplanmıştır.

Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de hazırlanan karışımların bir listesi görülmektedir. Karışımlar 60 rpm vida hızı, 5 dakika alıkonma süresi ve 125°C ekstrüzyon şartlarında harmanlanmıştır. Enjeksiyon kalıplama makinesinin eriyik sıcaklığı ve kalıp sıcaklığı sırasıyla 125°C ve 25°C’dir. Enjeksiyon basıncı ise 10 bardır. Hazırlanan nanokompozitler MWCNT ve Grafen türüne ve yükleme oranına göre isimlendirilmiştir. Örneğin, PBS/S-MWCNT0,5’de ağırlıkça %0,5 oranında hegzakasanol ile modifiye edilmiş MWCNT (S-MWCNT) bulunmaktadır.

Tablo 3.2. Grafen içeren nanokompozitler ve isimlendirmeleri

PBS (% wt)	Grafen (Yüzeyi modifiye edilmemiş) (% wt)	Modifiye edilmiş Grafen (% wt)				İsimlendirme
		Fonksiyonel (F)	Hekzanol (H)	Oktadekanol (O)	Hekzakasanol (S)	
		F-Grafen	H-Grafen	O-Grafen	S-Grafen	
100	-	-	-	-	-	PBS
99,75	0,25	-	-	-	-	PBS/Grafen0,25
99,50	0,50	-	-	-	-	PBS/Grafen0,50
99	1	-	-	-	-	PBS/Grafen1
99,75	-	0,25	-	-	-	PBS/F-Grafen0,25
99,50	-	0,50	-	-	-	PBS/F-Grafen0,50
99	-	1	-	-	-	PBS/F-Grafen1
99,75	-	-	0,25	-	-	PBS/H-Grafen0,25
99,50	-	-	0,50	-	-	PBS/H-Grafen0,50
99	-	-	1	-	-	PBS/H-Grafen1
99,75	-	-	-	0,25	-	PBS/O-Grafen0,25
99,50	-	-	-	0,50	-	PBS/O-Grafen0,50
99	-	-	-	1	-	PBS/O-Grafen1
99,75	-	-	-	-	0,25	PBS/S-Grafen0,25
99,50	-	-	-	-	0,50	PBS/S-Grafen0,50
99	-	-	-	-	1	PBS/S-Grafen1

Tablo 3.3. MWCNT içeren nanokompozit ve isimlendirmeleri

PBS (%wt)	MWCNT (Yüzeyi modifiye edilmemiş) (%wt)	Modifiye edilmiş MWCNT (%wt)				İsimlendirme
		Fonksiyonel (F)	Hekzanol (H)	Oktadekanol (O)	Hekzakasanol (S)	
		F- MWCNT	H-MWCNT	O- MWCNT	S- MWCNT	
100	-	-	-	-	-	PBS
99,75	0,25	-	-	-	-	PBS/MWCNT0,25
99,50	0,50	-	-	-	-	PBS/MWCNT0,50
99	1	-	-	-	-	PBS/MWCNT1
99,75	-	0,25	-	-	-	PBS/F-MWCNT0,25
99,50	-	0,50	-	-	-	PBS/F-MWCNT0,50
99	-	1	-	-	-	PBS/F-MWCNT1
99,75	-	-	0,25	-	-	PBS/H-MWCNT0,25
99,50	-	-	0,50	-	-	PBS/H-MWCNT0,50
99	-	-	1	-	-	PBS/H-MWCNT1
99,75	-	-	-	0,25	-	PBS/O-MWCNT0,25
99,50	-	-	-	0,50	-	PBS/O-MWCNT0,50
99	-	-	-	1	-	PBS/O-MWCNT1
99,75	-	-	-	-	0,25	PBS/S-MWCNT0,25
99,50	-	-	-	-	0,50	PBS/S-MWCNT0,50
99	-	-	-	-	1	PBS/S-MWCNT1

3.2.3. Karakterizasyon

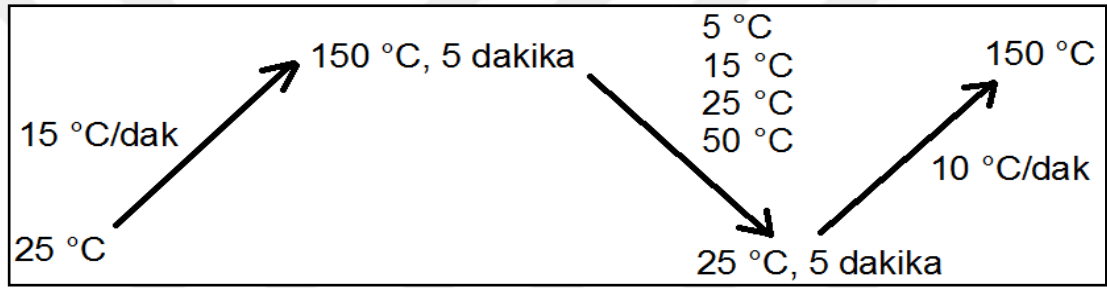
3.2.3.1. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT'nin hidrofil özellikleri

Grafen ve MWCNT nanoparçacıkların oksidasyon sonrası ve esterifikasyon sonrası hidrofil özellikleri su ve kloroformdan oluşan bir deney düzeneği ile incelenmiştir. Bu amaçla, 5 ml su ve 5 ml kloroform içeren 10 ml ufak şişelere yaklaşık 0,1 g yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT nanoparçacıklara ayrı ayrı eklenmiştir. Daha sonra 10 dakika boyunca sonik banyoda karıştırılmış ve 15 dakika karışımın ayrışması için beklenmiştir.

3.2.3.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri analizi

Saf PBS, modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT ve grafen içeren PBS nanokompozitlerinin nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon davranışı çalışmaları için enjeksiyonlu kalıplama ile üretilen örneklerden elde edilmiş yaklaşık 10 mg kadar örnek DSC ile analiz edilmiştir. DSC'de izlenen yol Şekil 3.8'de şematik olarak gösterilmektedir. Örnekler öncelikle oda sıcaklığından 150°C'ye 15°C/dak hızla ısıtılmıştır. Daha sonra termal geçişin ortadan kaldırılması amacıyla örnekler bu sıcaklıkta 5 dakika boyunca inert atmosferde tutulmuştur. Ardından 5, 15, 25 ve 50°C/dak hızla oda sıcaklığına soğutulularak kristallendirilmiştir. İkinci ısıtmada bu örnekler 10°C/dak hızla tekrar

ısıtılmışlardır. Farklı soğutma hızları ile kristallendirilmiş örneklerin ısıtılması ile elde edilen ikinci ısıtma termogramlarından relatif kristalinite elde edilmiştir. Relatif kristalinite ve kristallenme süresi eğrilerinden kristalizasyon yarılanma zamanı ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır. Kristalizasyon yarılanma süresi, PBS, ve farklı tür ve oranda MWCNT ve grafen içeren nanokompozitlerinin kristalizasyon hızlarının karşılaştırılması konusunda bilgi vermektedir. Bununla birlikte DSC analizi ile elde edilen verilerden Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami ve Ozawa kinetik modelleri çalışılmıştır. Örneklerin aktivasyon enerjileri Kissinger, Takhor, Friedman matematiksel modelleri ile ve çekirdeklenme aktiviteleri ise Dobrev ve Gutzow modeli kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 3.8. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmalarında DSC analizlerinde izlenen yöntem

3.2.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Grafen ve MWCNT nanoparçacıkların kimyasal modifikasyon öncesi ve sonrası FTIR (PerkinElmer Spectrum 100 marka) analizleri $4000-750 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin siyah olmasından dolayı dedektör olarak germanyum kristal kullanılmıştır. Elde edilen spektrumlarda nanoparçacık yüzeylerinin oksidasyonu sonrası oluşan reaktif gruplara ve esterleşme sonrası ester bağlarına ait bant aralıkları incelenmiştir.

3.2.3.4. Geçirimli elektron mikroskopu (TEM) analizi

Modifikasyon öncesi ve sonrası MWCNT ve grafen nanoparçacıklarının morfolojik özellikleri TEM analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Nanoparçacıkların kolloidal bir süspansiyonu içerisine daldırılan 400 mesh karbon film kaplı bakır grid ile örnekler alınmış ve daha sonra TEM analizine tabi tutulmuştur. Analizler yüksek kontrastlı FEI model 120 kV CTEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.5. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi

Saf PBS, modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT ve grafen içeren PBS nanokompozitlerinin morfolojileri taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin çekme testi ile elde edilen kırılma yüzeyleri QUANTA 400F model SEM cihazı ile incelenmiştir. Analizden önce örnekler altın ile kaplanmıştır.

3.2.3.6. Polarize optik mikroskop (POM) analizi

Saf PBS, modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT ve grafen içeren PBS nanokompozitlerinden ince filmler elde edebilmek amacıyla 150°C'de 3 dakika boyunca preslenen örnekler oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bu filmlerde kristal gelişim morfolojisinin incelenmesi amacıyla Nikon LV100 POL marka polarize optik mikroskopa (POM) bağlı Linkam THMS 600 marka ısıtma tablası kullanılmıştır. Örneklerin kristallenme davranışları örneklerin 25°C'den 150°C'ye kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmesinden sonra 1°C/dak soğutma hızıyla 75°C'ye kadar soğutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu ısıtma ve soğutma evrelerinde örnekler POM cihazı ile 200 kat büyütülmüş ve faz değişimleri video çekim ile kayıt altına alınmıştır.

3.2.3.7. Temas açısı ölçümü ve yüzey enerji karakterizasyonu

Örneklerin temas açısı ölçümleri Attension Theta Lite model bir temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Liftshitz-van der Waals etkileşimleri için gösterge sıvısı olarak bromonaftalin, asit-baz komponentinin belirlenmesi için etilen glikol ve deiyonize su ikilisi kullanılmıştır. Ortalama temas açısı değerlerini elde etmek için her bir örnekten 10 adet üretilip ölçüm tekrarlanmıştır. PBS/MWCNT ve PBS/grafen sübstratların hazırlanması amacıyla çekme çubuklarının uç kısımlarından 1 x 1 cm ebadında örnekler kesilmiştir. POSS sübstratların hazırlanması amacıyla toz halindeki örnekler 25 mm çapında 5 mm yüksekliğindeki disk şekilli kalıpların içerisinde oda sıcaklığında 150 MPa basınç ile sıkıştırılarak hazırlanmıştır. Ortalama temas açıları belirlendikten sonra Bölüm 4.5'de bahsedilen matematiksel yaklaşımlar kullanılarak örneklerin yüzey enerji ve yapışma işi değerleri belirlenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar üç temel kısımda değerlendirilmiştir. İlk kısımda grafen ve nanotüplerin oksidasyon (HNO_3 ile işleme) ve esterifikasyon sonrası modifikasyonların gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak amacıyla yapılan FTIR ve TEM analizlerinden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Ayrıca, kimyasal modifikasyonun nanoparçacıkların hidrofili özelliklerini üzerine etkileri de incelenmiştir. İkinci kısımda, nanoparçacıkların su ve kloroform içinde ve PBS matrisinde dağılımları sırasıyla POM ve SEM analizleri ile incelenmiş ve yorumlanmıştır. Yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT ve grafenin kalınlıkları ve PBS matris içindeki ortalama partikül boyutları Eşitlik (4.1) kullanılarak belirlenmiştir.

$$(D)_{\text{avg}} = (\sum n_i D_i) / (\sum n_i) \quad (4.1)$$

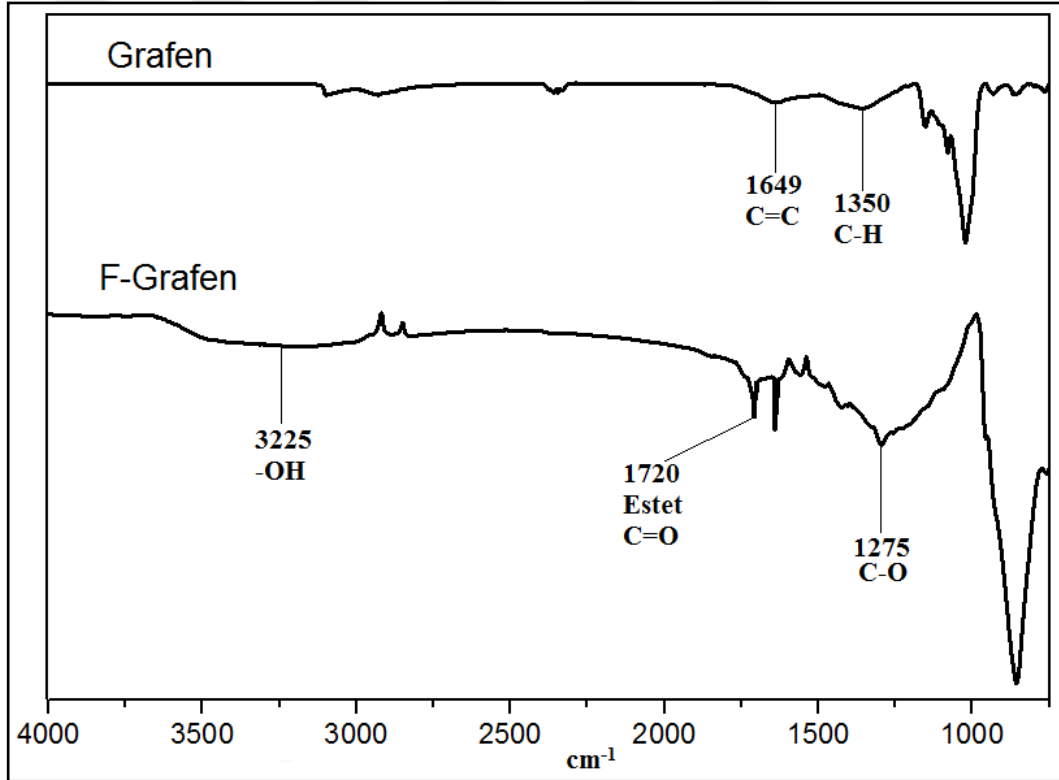
Burada; D_{avg} ortalama partikül boyutunu, D partikül sayısı, n çapı temsil etmektedir. Üçüncü kısımda ise, modifiye edilmiş ve edilmemiş nanoparçacık takviyeli PBS nanokompozitlerinin ve saf PBS'nin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği Avrami ve Ozawa gibi çeşitli kinetik modeller ile çalışılmıştır. Bunlara ilaveten, PBS - grafen ve PBS - MWCNT etkileşimleri belirlenerek termodinamik yapışma işi değerleri belirlenmiş ve kinetik modellerle aralarındaki korelasyonlar tespit edilmiştir.

4.1. Grafen ve MWCNT oksidasyon ve esterifikasyon sonrası FTIR sonuçları

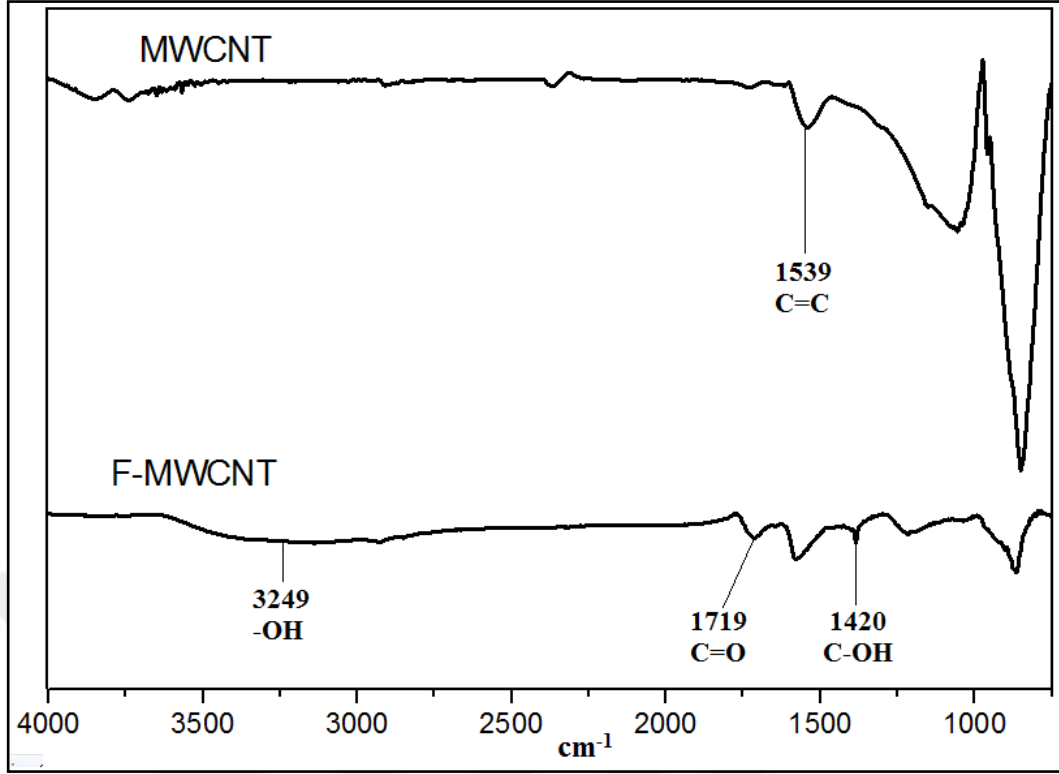
Grafen ve MWCNT nitrik asit ile oksidasyonu sonrası, yüzeydeki oksijen türevi grupların varlığını teyit etmek için FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 4.1'de modifiye edilmemiş grafen ve F-Grafen, Şekil 4.2'de ise modifiye edilmemiş MWCNT ve F-MWCNT'nin FTIR spektralleri verilmektedir. Modifiye edilmemiş grafenin spektrumunda görülen ve 2932, 2300, 1649, 1350 cm^{-1} 'de elde edilen absorpsiyon bantları Tablo 4.1'de açıklanmıştır. Modifiye edilmemiş MWCNT'ye ait FTIR spektrumlarından elde edilen 2755, 2338, 1539 cm^{-1} 'deki absorpsiyon bantları ise

Tablo 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.1’de görülen ve 1649 cm^{-1} gelen bant C=C, 2932 cm^{-1} C-H sp^3 hibritleşmesinin gerilme titreşimine, $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bantlar ise aromatik karbon halkalarına aittir.

Şekil 4.2’de görülen ve 2755 cm^{-1} ve 1539 cm^{-1} gelen bantlar sırasıyla C-H ve C=C gerilme titreşimine aittir. Grafen ve MWCNT nitrik asit ile reflux sisteminde 24 saat tutulduktan sonra yüzeyinde karboksilik asit grupları oluşmaktadır. $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ ve $1720\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$ aralığında gelen pikler sırasıyla hidroksil (-OH) grubuna ve karbonil (C=O) gruplarını göstermektedir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). Yüzeyi modifiye edilmemiş nanoparçacıkların FTIR spektralarından farklı olarak elde edilen bu pikler asit ile yüzey modifikasyonundan sonra nanoparçacıklar yüzeyinde -COOH gruplarının oluştuğunun bir kanıtıdır [91, 93].

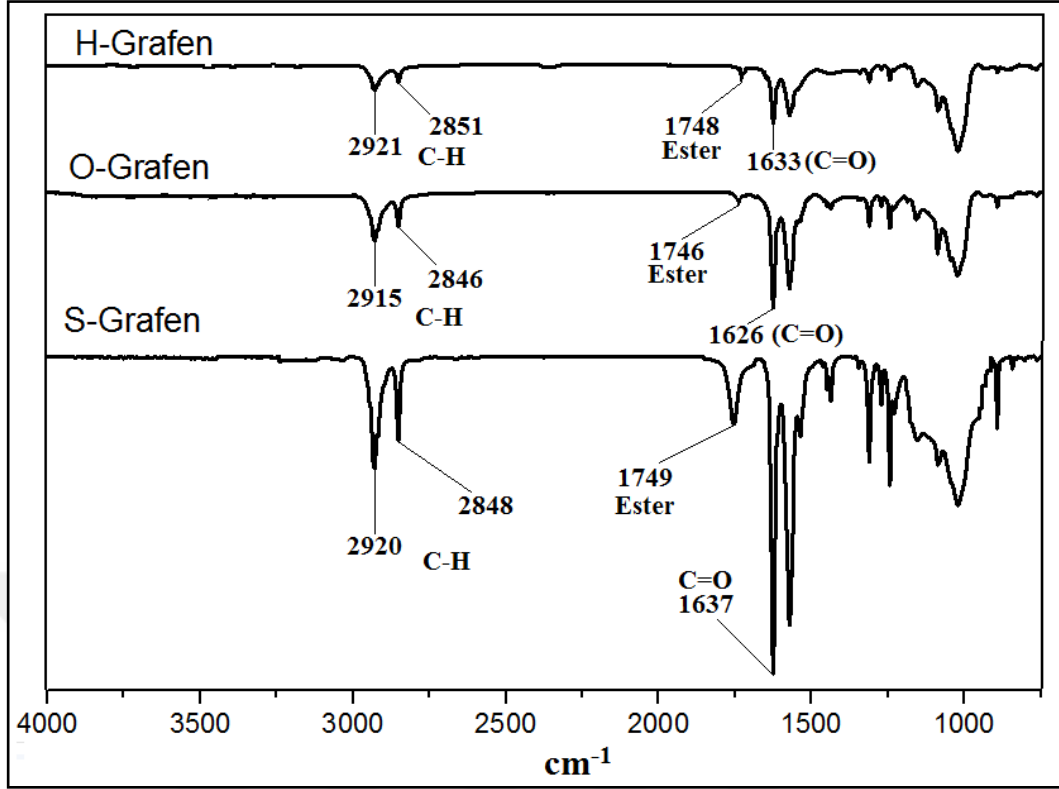


Şekil 4.1. Grafen ve F-Grafen FTIR spektraları

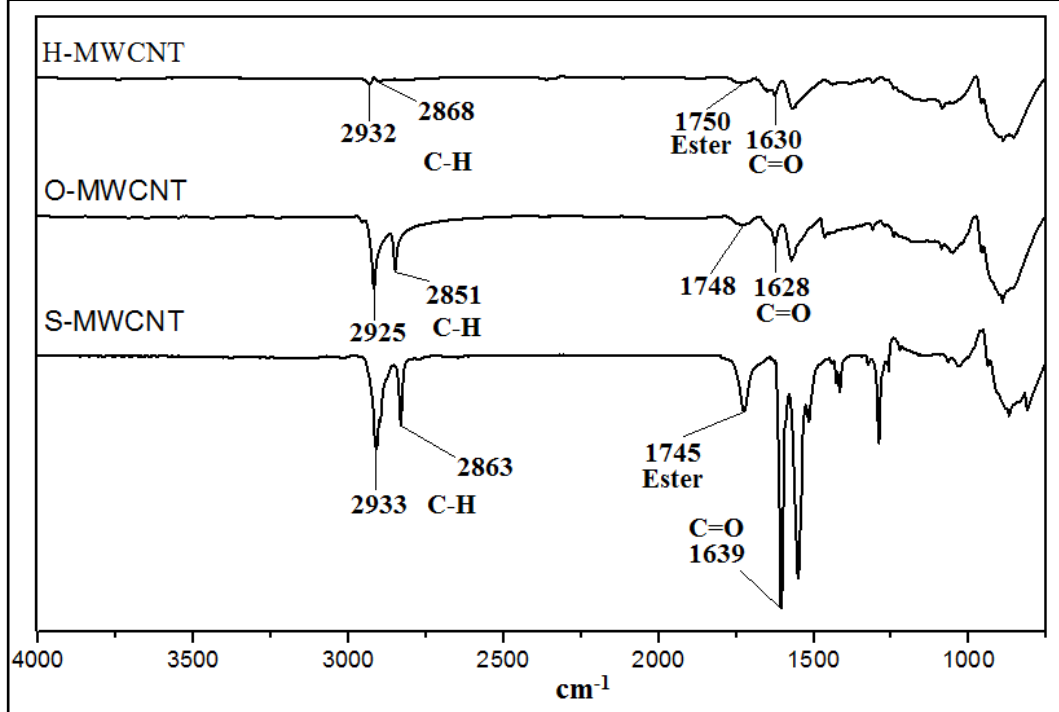


Şekil 4.2. MWCNT ve F-MWCNT FTIR spektrumları

Şekil 4.3’de, H-Grafen, O-Grafen ve S-Grafen için elde edilen FT-IR spektralleri verilmiştir. H-MWCNT, O-MWCNT ve S-MWCNT FT-IR spektralleri ise Şekil 4.4’de verilmiştir ve elde edilen absorpsiyon bantları Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de özetlenmiştir. Nanoparçacıkların yüzey modifikasyonunda kullanılan alkollerin türünden bağımsız olarak, 2800-3000, 1600-1650 ve 1730-1760 cm^{-1} ’de elde edilen pikler yüzey modifikasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini bir başka ifadeyle, nanoparçacıkların yüzeyinde farklı grupların varlığını göstermiştir. 3000-2800 cm^{-1} arasında gelen iki bant C-H sp^3 hibritleşmesinin gerilim titreşimine aittir ve aşı moleküllerinin (hekzanol, oktadekanol, heksakasanol) karbon zincirlerine aittir. Bununla birlikte, 1748-1750 cm^{-1} bant aralığında gelen sinyaller ise ester bağına ait karakteristik bir banttir. Ayrıca, 1630 cm^{-1} civarlarında gelen bant ise ester bağında bulunan karbon oksijen çift bağına (C=O) aittir. F-Grafen ve F-MWCNT spektrumlarındaki 3400-3200 cm^{-1} bant aralığında gelen -OH grubuna ait sinyal, esterifikasyon sonrası kaybolmuştur. Bu durum karboksilik asit gruplarının, aşı moleküllerinin -OH grupları ile reaksiyonuna girdiğinin bir kanıtıdır.



Şekil 4.3. H-Grafen, O-Grafen ve S-Grafen FTIR spektrumları



Şekil 4.4. H-MWCNT, O-MWCNT ve S-MWCNT FTIR spektrumları

Tablo 4.1. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafenler için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri FT-IR sinyallerinin açıklanması

Örnek	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Açıklama
Grafen	2932	C-H
	2300	C≡C
	1649	C=C (aromatik)
	1350	C-H veya Aromatik grup
F-Grafen	3225	-OH (Hidroksil grubu)
	1720	C=O (Karbonil)
	1648	C=C
	1275	C-O
H-Grafen	2950-2800	C-H
	1748	C=O (Ester)
	1630	C=O
O-Grafen	2950-2800	C-H
	1746	C=O (Ester)
	1626	C=O
S-Grafen	2950-2800	C-H
	1749	C=O (Ester)
	1637	C=O

Tablo 4.2. Modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT için FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri FT-IR sinyallerinin açıklanması

Örnek	Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Açıklama
MWCNT	2755	C-H
	2338	C≡C
	1539	C=C
F-MWCNT	3249	-OH (Hidroksil grubu)
	1719	C=O(Karbonil)
	1540	C=C
	1420	C-OH
	1275	C-O
H-MWCNT	2950-2800	C-H
	1750	C=O (Ester)
	1630	C=O
	1539	C=C
O-MWCNT	2950-2800	C-H
	1748	C=O (Ester)
	1628	C=O
	1538	C=C
S-MWCNT	2950-2800	C-H
	1745	C=O (Ester)
	1639	C=O
	1540	C=C

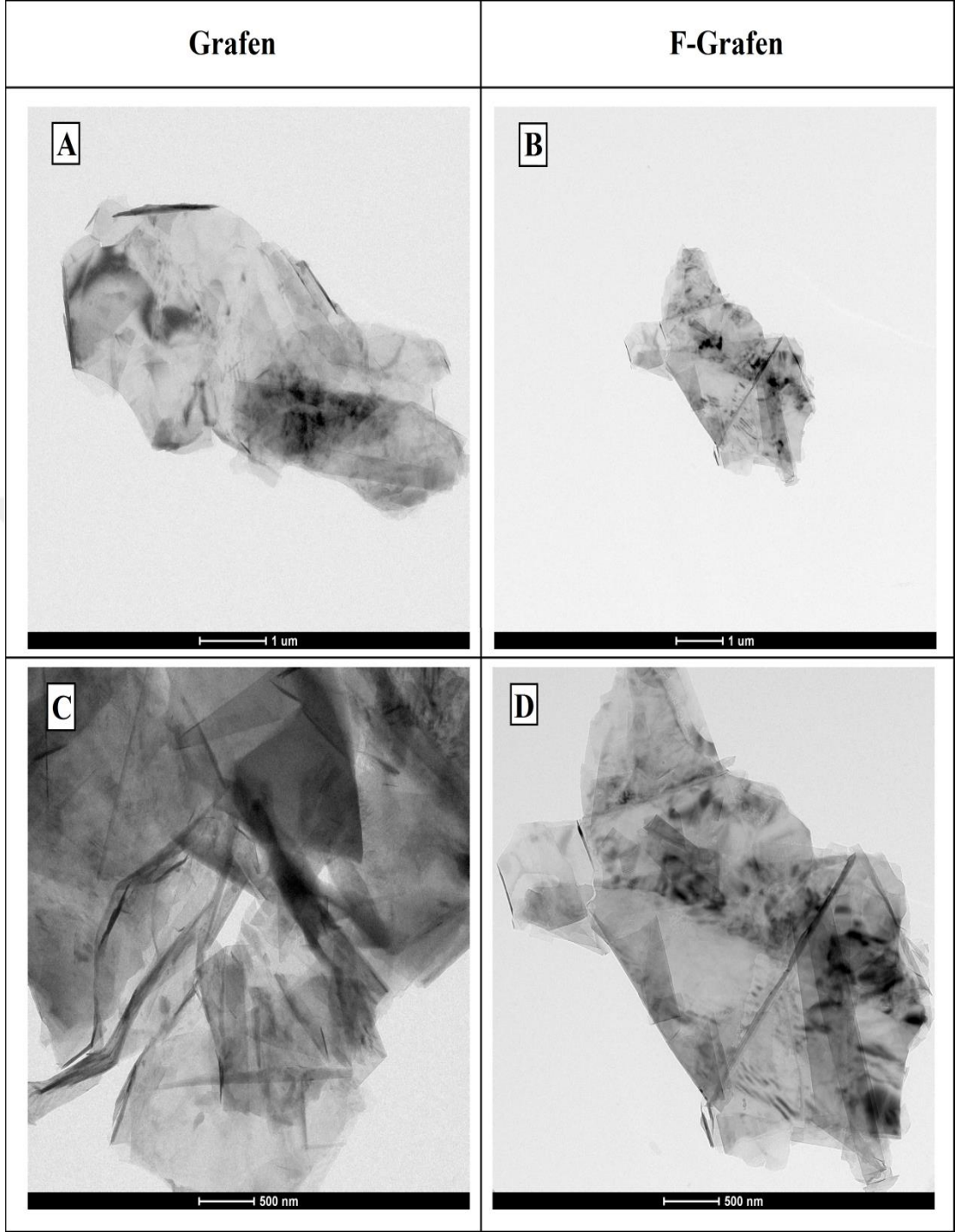
Sonuç olarak, alkoller kullanılarak gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu sonrası FTIR spektrumlarındaki 1740-1750 cm⁻¹ arasında gözlemlenen karakteristik ester

piki ve alkil zincirlerinden gelen C-H bağına ait bantlar kimyasal modifikasyonu onaylamaktadır [126].

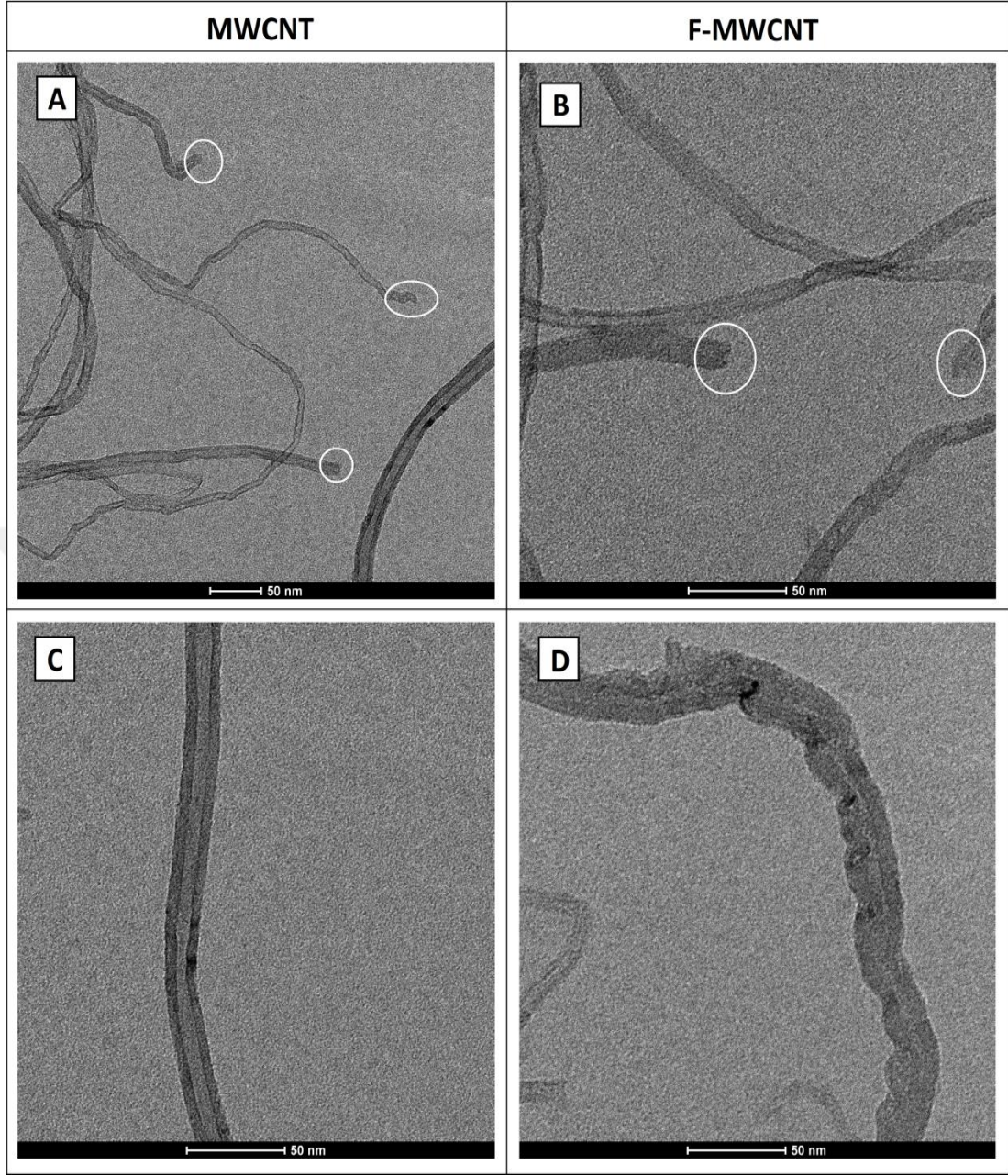
4.1.1. TEM ile nanoparçacıkların modifikasyon öncesi ve sonrası morfolojilerinin incelenmesi

Her iki yüzey modifikasyon sonrası MWCNT ve grafen yüzeyinde meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla yüksek lisans tez çalışması kapsamında TEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Başarılı bir kimyasal modifikasyonu sonrası, grafenin tabakalı yapıları açılır ve grafen yapraklarında kırılmalar ve kıvrılmalar gerçekleşir. Şekil 4.5’de, Grafen ve F-Grafen TEM görüntüleri verilmektedir. TEM görüntülerinden grafen yapraklarının nitrik asit ile oksidasyonu sonrası kırıldıkları, boylarının kısaldığı ve yarı saydam tabakalar oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.5A ve Şekil 4.5B) [127]. Ayrıca, kısmende olsa tabaka sayısında azalma ve tek okside grafen yaprağının saf grafene göre kalınlaştığı tespit edilmiştir (Şekil 4.5C ve Şekil 4.5D). Grafen yapraklarındaki bu kalınlaşma yüzeyde oluşan oksijen türevi fonksiyonel gruplardan (COOH, OH, C=O vb.) kaynaklanmaktadır [128].Grafen yapraklarının kıvrılmasının ve kırılıp boylarının kısılmasının sebebi ise nitrik asit ile oksidasyon sonrası, yüzeyde kovalent olarak bağlanan fonksiyonel grupların yapı üzerinde zayıf noktalar oluşturmasıdır. Şekil 4.5B’den farklı olarak Şekil 4.5D’de görülen yarı saydam grafen tabakalarının yüzeylerindeki yaygın koyu bölgeler yüzeydeki fonksiyonel gruplardan ya da bu grupların neden olduğu bozunmalardan kaynaklanmaktadır [129]. Grafen yapraklarının yapılarındaki tüm bu değişimler, grafen yüzeyindeki oksijen türevi fonksiyonel grupların varlığını teyit etmektedir.



Şekil 4.5. Grafenlerin oksidasyon öncesi ve sonrası TEM görüntüleri; Grafen (A, C) ve F-Grafen (B, D)

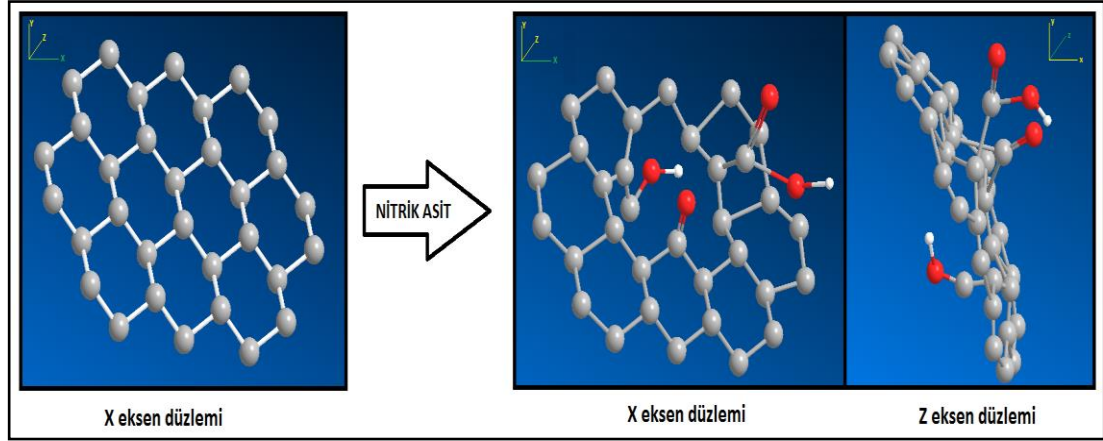


Şekil 4.6. MWCNT (A ve C) ve F-MWCNT'nin (B ve D) TEM görüntüleri

Benzer şekilde, başarılı bir kimyasal modifikasyonu sonrası karbon nanotüplerin de oksidasyon sonrası morfolojilerinde değişiklikler gerçekleşmesi beklenmektedir. Şekil 4.6A-D'de MWCNT ve F-MWCNT'nin TEM görüntüleri verilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin ortalama çapları 8 nm civarındadır. MWCNT nitrik asit ile muamele edildiğinde ise kırılıp boylarının kısaldığı görülmektedir. Bu kırılmaların sebebi oksidasyon sonrası nanotüplerin yüzeyinde zayıf noktalar oluşmasıdır. Karbon nanotüplerin semifulleren yapıdaki uç yapıları diğer bölgelere göre oksidasyona daha yatkındır. Bu nedenle oksidasyon sonucunda bu bölgelerin yapısı bozulup,

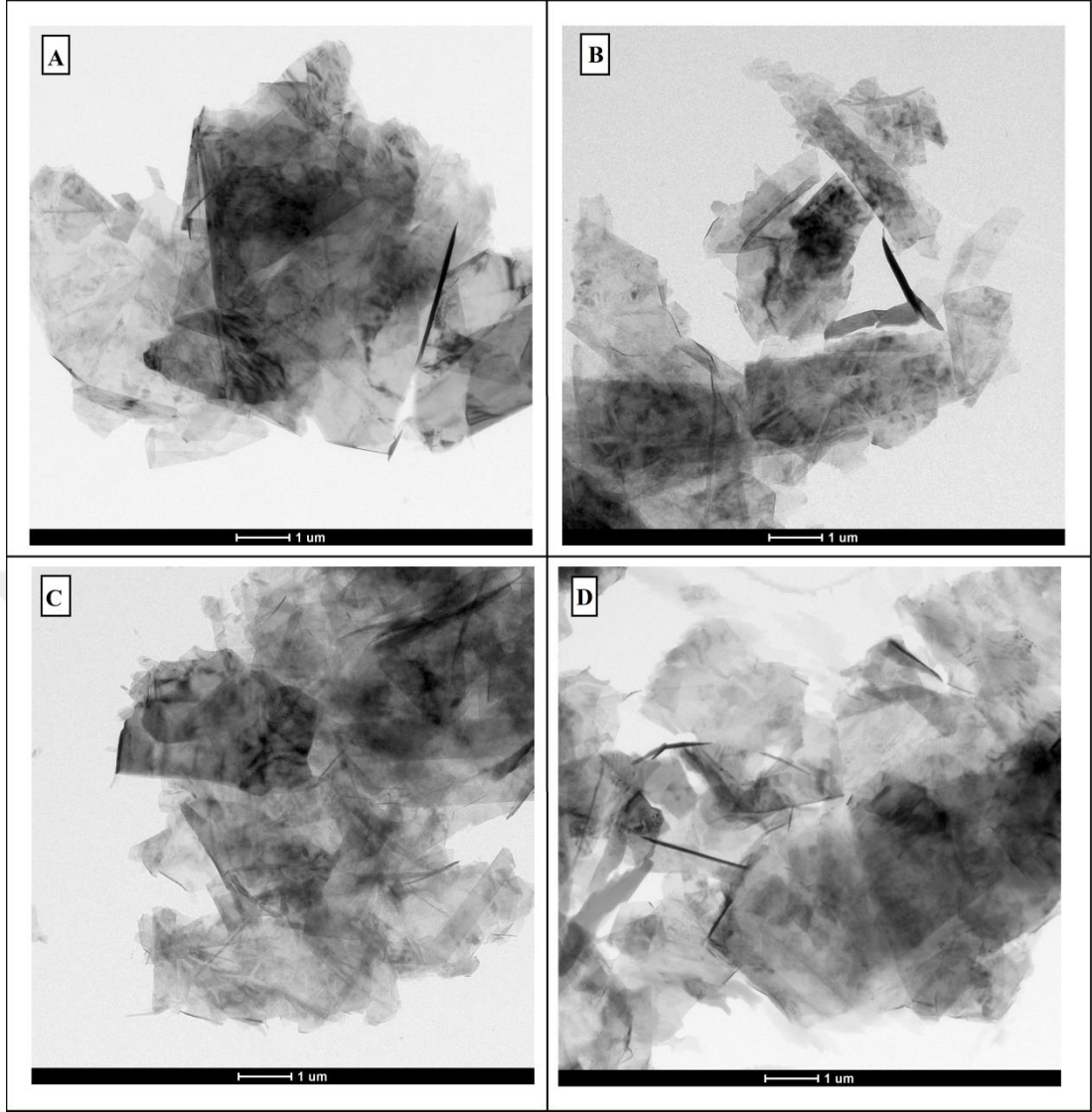
nanotüplerin uç kısımları açılmıştır. Literatürde benzer bulgular elde edilmiştir [75, 74, 130, 131]. Şekil 4.6A ve Şekil 4.6B incelendiğinde, saf nanotüplerin uç kısımları kapalı ve semifulleren yapıda iken, nitrik asit ile işlenmiş nanotüplerin (F-MWCNT) uç kısımları açık ve semifulleren yapının bozulduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.6C ve Şekil 4.6D'den görüleceği üzere, MWCNT son derece düzgün duvar yapısına sahipken, F-MWCNT duvarlarının ise hasar gördüğü görülmektedir.

Sonuç olarak, TEM analizi sonrası okside grafen ve MWCNT nanoparçacıkların literatürle uyumlu olarak yapılarında hasarlar, kırılmalar ve uç kısımlarında açılmalar gözlemlenmiştir. Grafen ve MWCNT nanoparçacıkların nitrik asit ile oksidasyonu sonrası yapılarında hasarlar oluşmasının sebebi; daha önceki bölümlerde de anlatıldığı gibi (Bölüm 1.1.8.2), NO₂ ve üzerinden yürüyen oksidasyon reaksiyonunda karboksilik asit oluşturmak için karbon temelli nanoparçacıkların temel yapılarında bulunan karbon atomları kullanılır. Buda, grafen ve karbon nanotüplerin petek şeklindeki yapılarının bozulmasına, yüzeyinde zayıf noktalar ve hasar görmüş alanlar oluşturmasına sebep olmaktadır. Şekil 4.7'de, karbon atomlarından oluşan petek şeklindeki bir yapının, oksidasyon sonrası yapısal değişimleri üç boyutlu halde gösterilmiştir. Şekil 4.7'de, gri renk karbon atomunu, kırmızı renk oksijen atomunu ve beyaz küreler ise hidrojen atomunu temsil etmektedir. Oksidasyon öncesi karbon temelli petek yapı x eksenı boyunca uzanmakta ve yapısı son derece düzgün bir morfoloji göstermektedir. Oksidasyon sonrası ise x eksen düzleminde görüldüğü gibi, petek şeklindeki temel yapı bozulmaktadır. Ayrıca, okside olan parçaya z eksen düzleminde bakıldığında ise yapının ovalleştiği görülmektedir [120].



Şekil 4.7. Karbon temelli petek şeklindeki bir yapının, oksidasyon sonrası yapısındaki değişimlerin üç boyutlu gösterimi

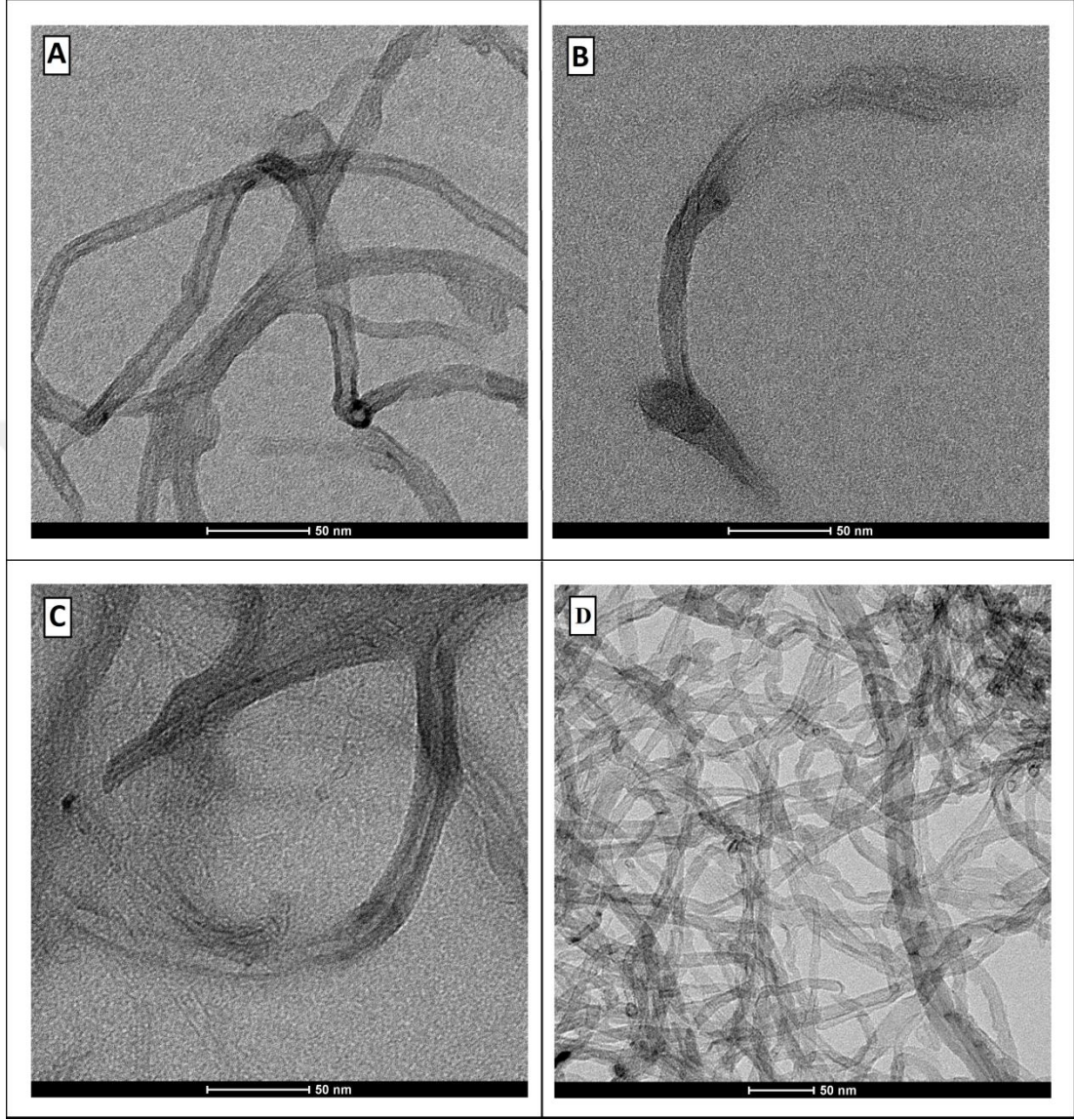
Benzer şekilde, grafen ve MWCNT yüzeyine aşılana alkil zincirleri de bu nanoparçacıkların temel yapılarında farklılığa neden olmaktadır. Şekil 4.8’de modifikasyon sonrası (F-Grafen, H-Grafen, O-Grafen ve S-Grafen) grafen için elde edilen TEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekil 4.8’den görüleceği üzere, alkol ile modifiye edilen grafenler (H-Grafen, O-Grafen ve S-Grafen), F-Grafene göre daha koyu bölgelere sahip olduğu ve grafen yapraklarının daha çok kırıldığı görülmektedir. Grafen yapraklarındaki bu koyu bölgeler yüzeydeki alkil zincirlerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, alkoller ile modifiye edilen grafenlerin TEM görüntülerinde grafenlerin tabakalı yapılarının son derece bozulduğu ve tekli yaprak yapıda oldukları görülmektedir. Şekil 4.8B-D’de, modifiye grafen yapraklarının modifikasyon sonrası yapılarındaki bozulmalar nedeniyle kıvrılmalar görülmüştür. Ayrıca, yüzeyinde alkil zincirleri bulunan modifiye grafen yapraklarının, saf grafen ve F-Grafene oranla daha kalınlaştığı tespit edilmiştir (Tablo 4.3). Sonuç olarak; H-Grafen, O-Grafen ve S-Grafen nanoparçacıklarının TEM görüntülerinde gözlemlenen; kalınlaşma, kırılma, tabakaların ayrılması ve kıvrılmalar gibi yapısal değişiklikler kimyasal modifikasyonu ve yüzeydeki alkil zincirlerinin varlığını teyit etmektedir.



Şekil 4.8. Modifikasyon sonrası grafen için elde edilen TEM görüntüleri; (A) F-Grafen, (B) H-Grafen, (C) O-Grafen, (D) S-Grafen

Şekil 4.9'A-D'de yüzeyi modifiye edilmiş MWCNT'lerin (F-MWCNT, H-MWCNT, O-MWCNT ve S-MWCNT) TEM görüntüleri verilmiştir. MWCNT'lerde alkil zincirlerinin yüzeye aşılmasıyla, alkil zincirlerinin uzunluğu ile orantılı olarak nanotüplerin ortalama çapları değişimler göstermekte ve nanotüp boyları kısalmaktadır. F-MWCNT'nin aşı molekülleri ile esterifikasyonu sonrası dış duvarlarında kalınlaşmalar (koyu renkli kısımlar) görülmektedir. Şekil 4.9B'den görüleceği üzere, hekzanol ile modifikasyon sonrası orta gövdeler alkil zincirlerinin aşılmasından dolayı kalınlaşmış, uç kısımları ise ağır hasar görmüştür. Oktadekanol ile modifikasyon sonrası ise nanotüp dış duvarlarında alkil

zincirlerinden kaynaklı renlerde koyulaşma ve bariz bir kalınlaşma tespit edilmiştir (Şekil 4.9C).



Şekil 4.9. Kimyasal olarak modifiye edilmiş MWCNT TEM görüntüleri; A: F-MWCNT, B: H-MWCNT, C: O-MWCNT ve D: S-MWCNT

Ayrıca, MWCNT ve okside nanotüplere oranla boyları kısalmış ve uç kısımları hasar görmüştür. Fakat, H-MWCNT ile karşılaştırıldığında boylarının oldukça uzun olduğu görülmektedir. Özellikle, O-MWCNT için düzgün bir nanotüp yapısı ve alkil zincirlerinden kaynaklanan kalınlaşmalar tespit edilmiştir. Şekil 4.9D'den görüleceği üzere heksakasanol ile modifikasyon sonrasında, MWCNT'lerin boylarında kısaltmalar ve ortalama çaplarında artışlar bulunmuştur.

Genel olarak, kimyasal modifikasyon sonrasında karbon nanotüplerin tamamında hasarlar ve ortalama \AA değerlerinde artışlar gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, kimyasal modifikasyon sonrası grafen yaprakları hasar görmüş ve kırılmıştır bu nedenler ortalama uzunluk değerleri azalmıştır (Tablo 4.3).

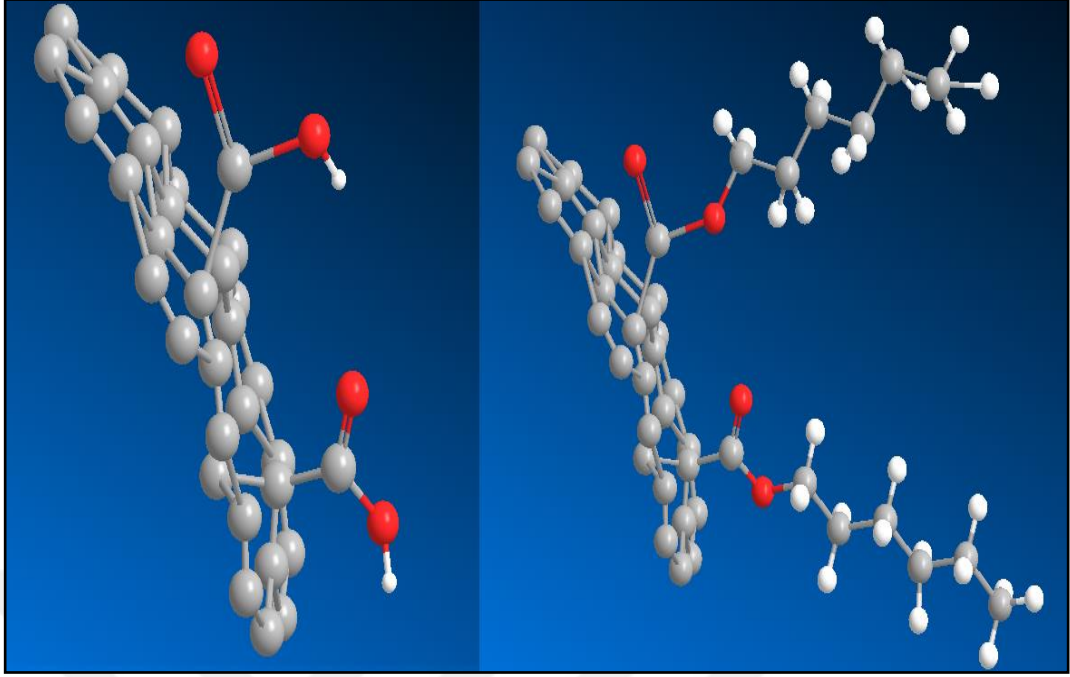
Sonuç olarak, fonksiyonelleştirilmiş grafen ve karbon nanotüplerin, alkoller ile reaksiyonu morfolojilerinde kritik değişikliklere neden olmuştur. TEM analiz sonuçlarından her iki nanoparçacık türünde de karbon petek yapısının dış yüzeylerinde koyu bölgeler tespit edilmiştir. Bu bölgeler esterleşme sonucu yüzeye kovalent olarak bağlanan alkil zincirlerinden kaynaklanmıştır.

Tablo 4.3. Modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT ortalama \AA değerleri ve grafen nanoparçacıkların ortalama uzunluk değerleri

MWCNT ORTALAMA \AA DEĞERLERİ	
MWCNT	8,03 nm
F-MWCNT	8,88 nm
H-MWCNT	14,28 nm
O-MWCNT	20,23 nm
S-MWCNT	25,40 nm

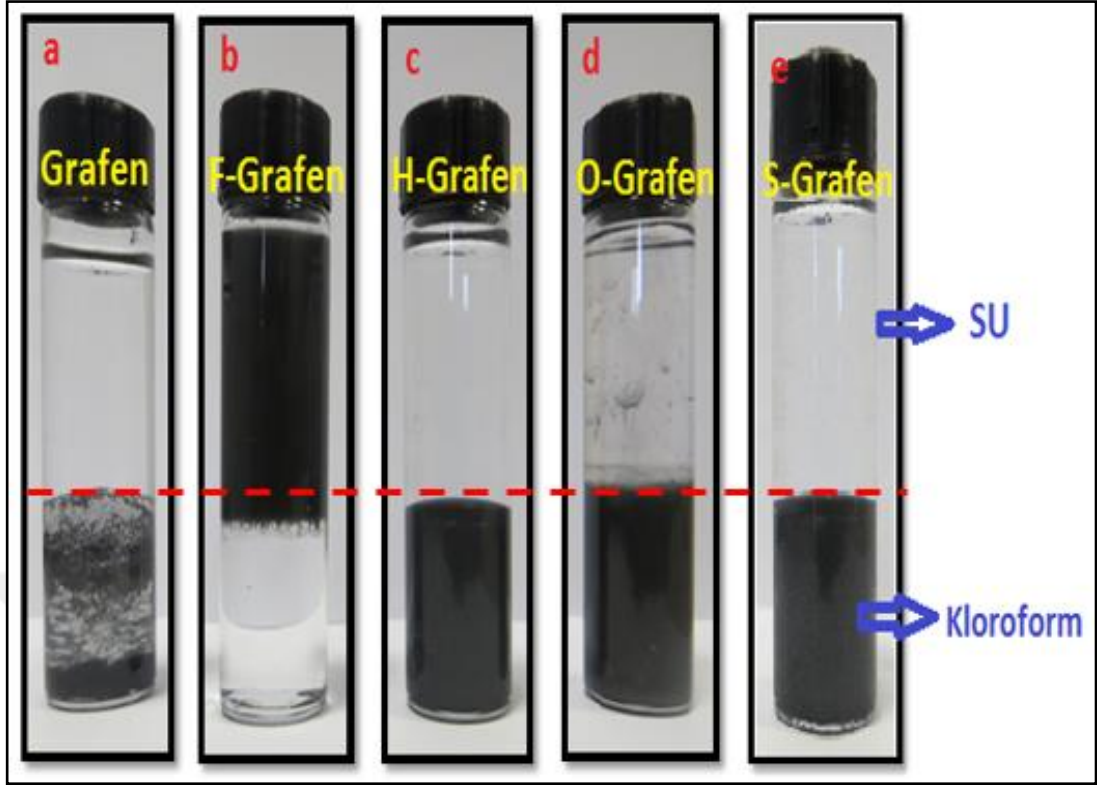
GRAFENLERİN ORTALAMA UZUNLUK DEĞERLERİ	
Grafen	5,75 μm
F-Grafen	3,40 μm
H-Grafen	2,35 μm
O-Grafen	1,91 μm
S-Grafen	2,29 μm

Şekil 4.10'da, fonksiyonelleştirilmiş karbon temelli bir nanoparçacığın alkoller ile esterleşme reaksiyonu ve alkil zincirlerinin kovalent olarak yüzeye bağlanması sonucu, yapısındaki değişiklikler 3 boyutlu şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Esterleşme sonrası yüzeye alkil zincirleri aşılammış karbon temelli bir nanoparçacığın üç boyutlu gösterimi

Alkil zincirleri kovalent olarak yüzeye karboksilik asit grupları üzerinden bağlanır. Karboksilik asit gruplarının varlığı ve alkil zincirlerin bağlanmasıyla hem MWCNT hem de grafen yapraklarının özellikleri değişmektedir. Bu değişim başlıca MWCNT ve grafenin çözülebilirliğini ve solvent seçimini etkilemektedir. Tez çalışması kapsamında modifiye edilen MWCNT ve grafen nanoparçacıkların solvent seçimi ve hidrofili özellikleri su ve kloroformdan oluşan bir deney sistemi ile incelenmiştir. Şekil 4.11’de, grafenin hidrofili özelliği ve solvent tercihiine ait resimler gösterilmektedir. Saf grafen su ve kloroformdan oluşan deney sisteminde her iki solventi tercih etmeyip, karıştırıldıktan 5 dakika sonra şişe dibine çökmüştür (Şekil 4.11a). Bu durum, grafen yaprakları arasında bulunan zayıf ikincil Van de Waals etkileşimlerinden kaynaklanmıştır. Grafenler, nitrik asit ile okside edildiklerinde ise yüzeylerindeki karboksilik asit grupları nedeniyle hidrofilik bir özellik kazanmış ve solvent olarak suyu tercih etmişlerdir (Şekil 4.11b). Esterleşme reaksiyonu sonrasında modifiye grafenler, yüzeylerindeki alkil zincirleri nedeniyle organik solvent olan kloroformu tercih etmişler ve dolayısıyla hidrofobik bir karakter sergilemişlerdir (Şekil 4.11c-e). Hem F-Grafen hem de alkil zinciri aşılammış grafenler solventler ile karıştırıldıktan 2 ay sonra bile çökme göstermemişlerdir. Bu durum yüzey modifikasyonun stabilitesini zamanla koruduğunu göstermektedir.

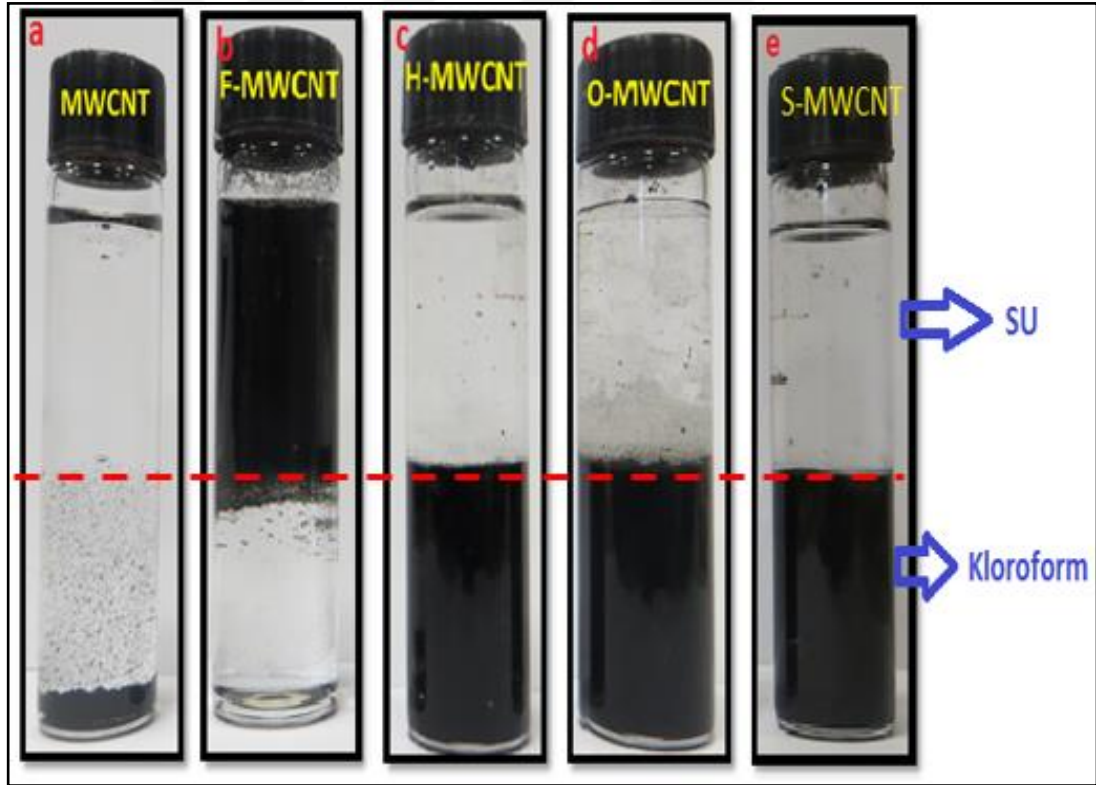


Şekil 4.11. Modifikasyon öncesi ve sonrası grafenlerin su ve kloroform içinde davranışları; a: Grafen, b: F-Grafen, c: H-Grafen, d: O-Grafen ve e: S-Grafen

Şekil 4.12a-e’de ise MWCNT’nin hidrofili özelliği ve solvent tercihi için resimler gösterilmektedir. Saf MWCNT Van Der Waals etkileşimlerinden dolayı topaklanma eğilimi göstermiş ve karıştırıldıktan yaklaşık 5 dakika sonra şişe dibine çökmüştür (Şekil 4.12a). MWCNT nitrik asit ile oksidasyonu sonrası yüzeyde oluşan karboksilik asitler nedeni ile hidrofilik bir yapı kazanmış ve suyu tercih etmiştir (Şekil 4.12 b). Şekil 4.12c-e’de görüleceği üzere, H-MWCNT, O-MWCNT ve S-MWCNT nanoparçacıkları, yüzeylerine aşıl原因an alkil zincirleri nedeniyle hidrofobik bir yapı kazanmış ve organik solventi (kloroform) tercih etmişlerdir. Benzer şekilde, her iki modifikasyon sonrası elde edilen MWCNT’lerin tamamı 2 ay sonra bile çökme göstermemişlerdir.

Sonuç olarak, grafen ve MWCNT nanoparçacıklarının oksidasyon ve alkil zincirleri ile modifikasyonu sonrası hidrofili özelliklerinin birbirine zıt şekilde değiştiği tespit edilmiştir. Modifiye edilmemiş grafen ve MWCNT nanoparçacıklarının solvent tercihinde bulunmama sebebi bu nanoparçacıklar arasındaki Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanmıştır. F-Grafen ve F-MWCNT nanoparçacıklarının suyu tercih etmelerinin sebebi ise yüzeydeki karboksilik asit gruplarının su molekülleri ile

hidrojen bağları üzerinden zayıf etkileşimlerde bulunmasıdır. Alkollerle modifiye edilmiş grafen (H-Grafen, O-Grafen, S-Grafen) ve MWCNT (H-MWCNT, O-MWCNT, S-MWCNT) nanoparçacıkların kloroformu tercih etmesi ise alkil zincirlerinden ileri gelmiştir. Bu hidrofobik etkileşim termodinamik yasalar ile açıklanabilir. Termodinamiğin ikinci yasasına göre bir sistemin entropisi (düzensizliği) her zaman artma eğilimindedir. Alkollerle modifiye edilen nanoparçacıklar sulu ortama bırakıldıklarında, su molekülleri her bir alkil zinciri etrafında düzenli bir yapı oluştururlar. Düzenli su molekülleri sistemin (yani suyun) entropisini azaltmaktadır. Sistem entropisini her zaman maksimumda tutmak isteyeceğinden, alkil zincirlerini iterler ve dış yüzeyinde alkil zincirleri ile arasında bir faz sınırı yaratarak ara yüzey alanını küçültürler. Bu durum, sadece faz sınırındaki su moleküllerinin düzenli yapıda olmasına neden olur. Bu nedenle alkollerle modifiye edilen nanoparçacıklar hidrofobik bir özellik göstermişlerdir.



Şekil 4.12. Modifikasyon öncesi ve sonrası MWCNT'lerin su ve kloroform içinde davranışları; a: MWCNT, b: F-MWCNT, c: H-MWCNT, d: O-MWCNT ve e: S-MWCNT

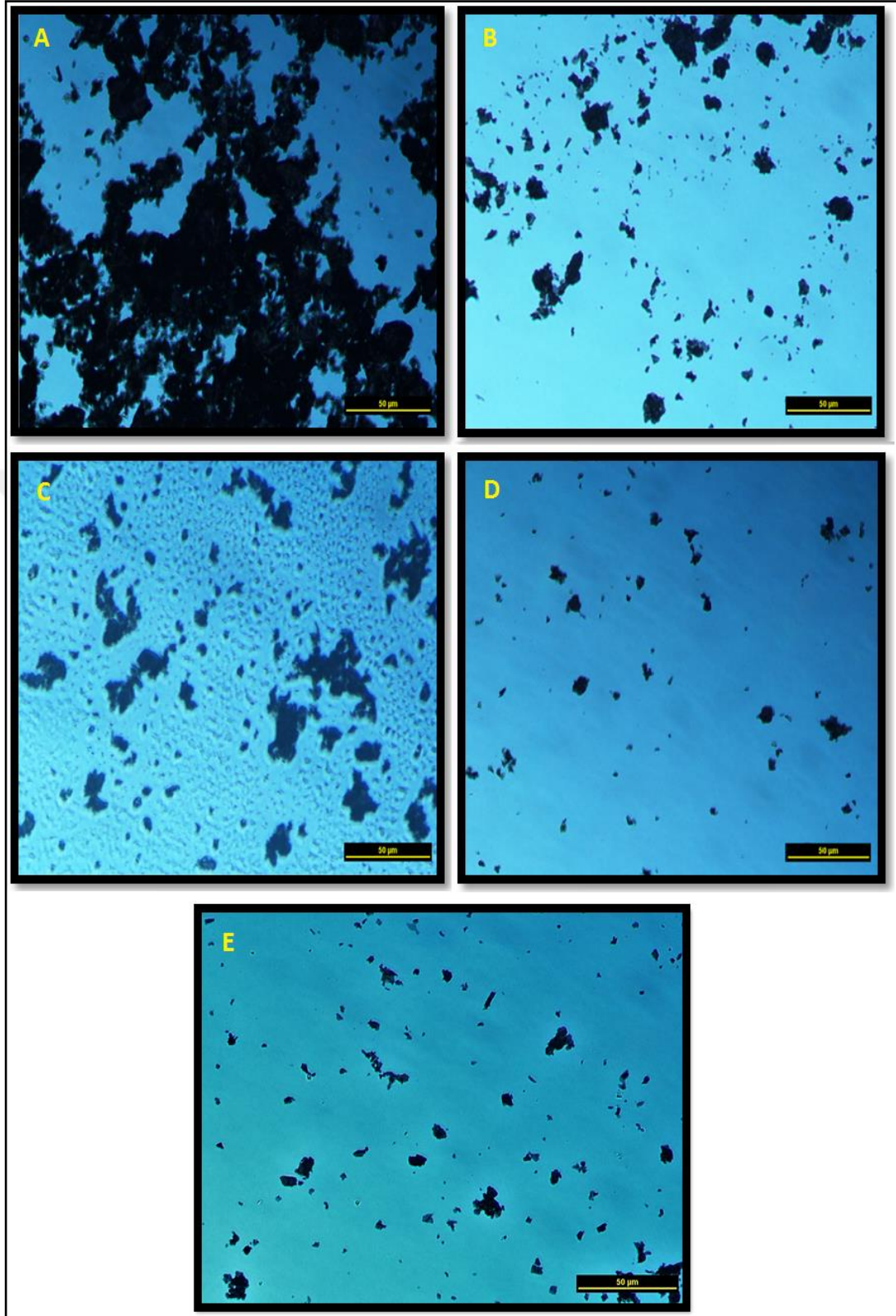
4.2. Modifikasyon Öncesi ve Sonrası Grafen ve MWCNT'nin PBS ve Farklı Çözücülerde Dağılımlarının POM ve SEM ile İncelenmesi

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında modifiye edilen ve edilmeyen nanoparçacıkların farklı çözücülerde ve PBS matrisinde dağılımları sırasıyla POM ve SEM analizleri ile incelenmiştir.

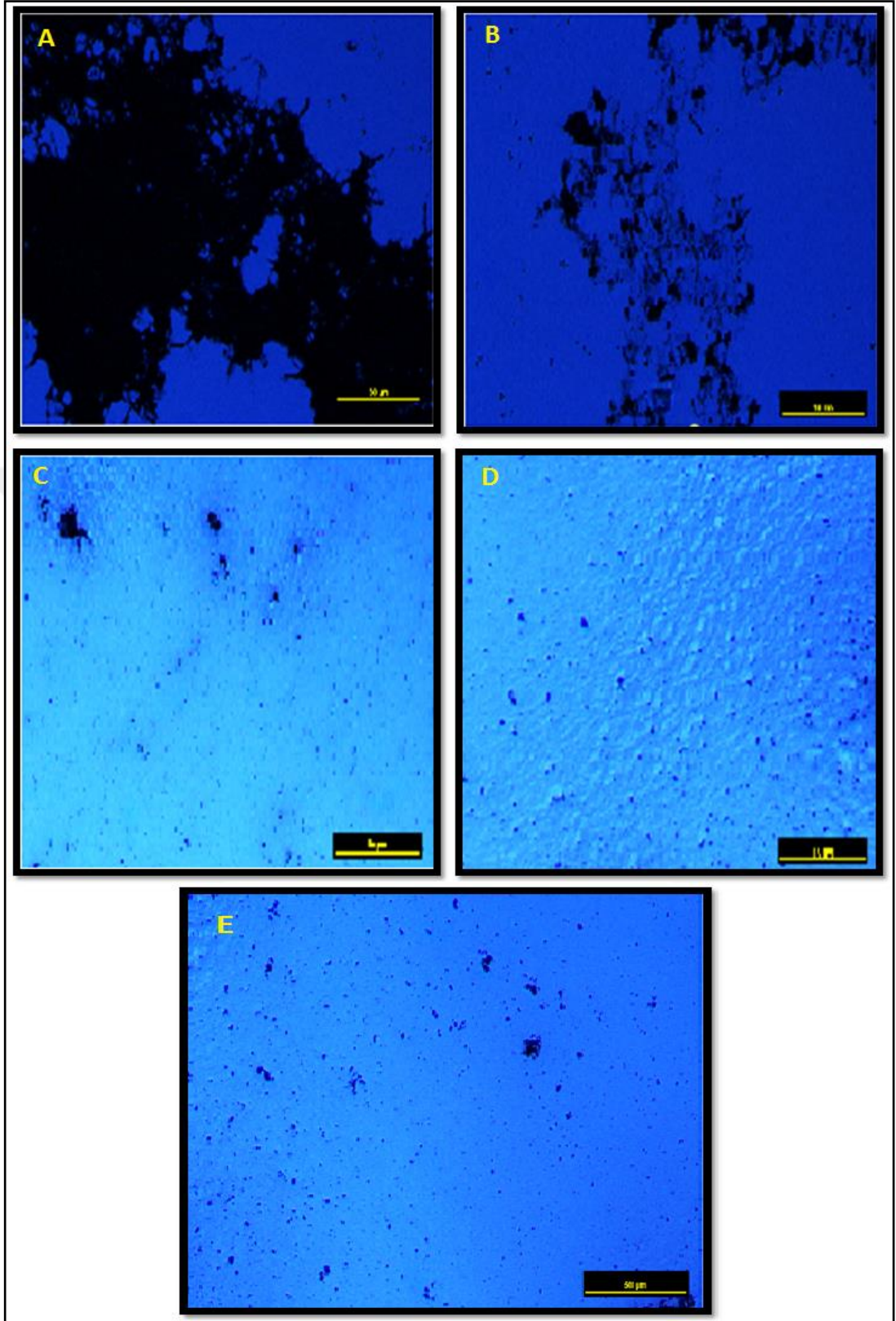
4.2.1. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT'lerin Farklı Çözücülerde Dağılımlarının POM ile İncelenmesi

Şekil 4.13'de, modifiye edilmiş ve edilmemiş grafenlerin farklı çözücü içindeki dağılımlarını gösteren POM görüntüleri verilmiştir. Grafen yapraklarının su içerisinde büyük topaklar halinde bulunduğu görülmektedir. Bu durum daha öncede bahsedildiği gibi Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Her bir topak yaklaşık olarak 100-500 µm aralığında değişim göstermektedir (Şekil 4.13A). F-Grafenin su içerisindeki dağılımı, yüzeyindeki karboksilik asit grupları nedeniyle gelişmiştir. Topak boyutları ise 10-50 µm aralığındadır. Topak boyutlarının küçülmesi ve küçük topakların belirli bölgelerde birikmesi, karboksilik asitlerin kendi aralarında ve su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.13B). Şekil 4.13C-E 'de sırasıyla H-Grafen, O-Grafen ve S-Grafenin kloroform içerisindeki POM görüntüleri gösterilmektedir. Alkil zincir uzunluğunun artmasıyla birlikte hidrofobik karakter belirginleşmiş ve kloroform içinde grafenlerin dağılımları oldukça iyileşmiştir. H-Grafen, O-Grafen ve S-Grafen için elde edilen topak boyutları sırasıyla 5-50 µm, 3-10 µm ve 2-10 µm'dir.

Şekil 4.13'de, modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT'lerin farklı çözücü içindeki dağılımlarını gösteren POM görüntüleri verilmiştir. Modifiye edilmemiş MWCNT'nin su içerisinde çok büyük topaklar halinde bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.14A). F-MWCNT'de ise hidrofilik karakterinden dolayı su içerisinde dağılımı gelişmiştir (Şekil 4.14B). Şekil 4.14C-E'de sırasıyla H-MWCNT, O-MWCNT ve S-MWCNT nanoparçacıkların kloroform içerisindeki POM görüntüleri verilmiştir. Alkollerle modifiye edilen MWCNT'lerin topak boyutlarının ise yaklaşık olarak 1-5 µm aralığında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. Modifikasyon öncesi ve sonrası grafenin su ve kloroformda elde edilmiş POM görüntüleri; A: Grafen (su içerisinde), B: F-Grafen (su içerisinde), C: H-Grafen (kloroform içerisinde), D: O-Grafen (kloroform içerisinde) ve E: S-Grafen (kloroform içerisinde)

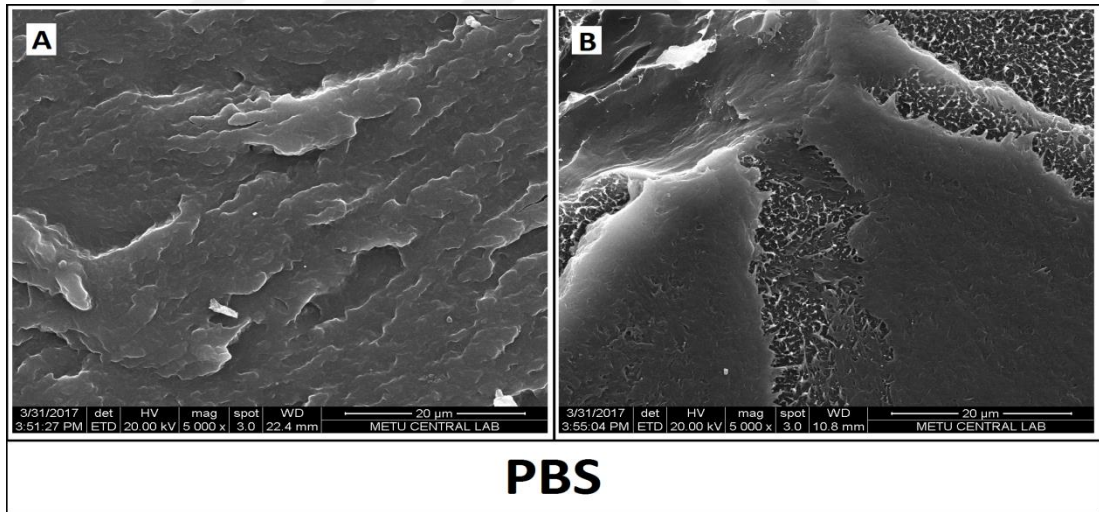


Şekil 4.14. Modifikasyon öncesi ve sonrası MWCNT'nin su ve kloroformda elde edilmiş POM görüntüleri; A: MWCNT (su içerisinde), B: F-MWCNT (su içerisinde), C: H-MWCNT (kloroform içerisinde), D: O-MWCNT (kloroform içerisinde) ve E: S-MWCNT (kloroform içerisinde)

Genel olarak, grafen ve MWCNT'nin kimyasal modifikasyonlar sonrası morfolojilerinde gerçekleştirilen değişiklikler, nanoparçacıkların hidrofili özellikleri başta olmak üzere birçok özelliklerini değiştirmiştir. Yüzeylerine alkil zinciri takılmış grafen ve MWCNT'lerin çözücüler içerisindeki dağılımları gelişmiştir. Özellikle esterifikasyon reaksiyonları sonrası, yüzeydeki alkil zincir uzunluğu arttıkça çözücü içerisindeki toprak boyutlarının bariz bir şekilde küçüldüğü ve bu durumun çözücü içinde nanoparçacıkların dağılımını iyileştirdiği tespit edilmiştir.

4.2.2. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT'lerin PBS Matris İçindeki Dağılımının SEM ile incelemesi

Şekil 4.15-Şekil 4.17'de saf PBS ve modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT içeren nanokompozitlerinin kriyojenik ortamda kırılmış yüzeylerinden elde edilen taramalı elektron mikroskopu (SEM) analiz sonuçları gösterilmektedir. Şekil 4.15'den görüldüğü üzere saf PBS yumuşak bir yüzey morfolojisi sergilemektedir.



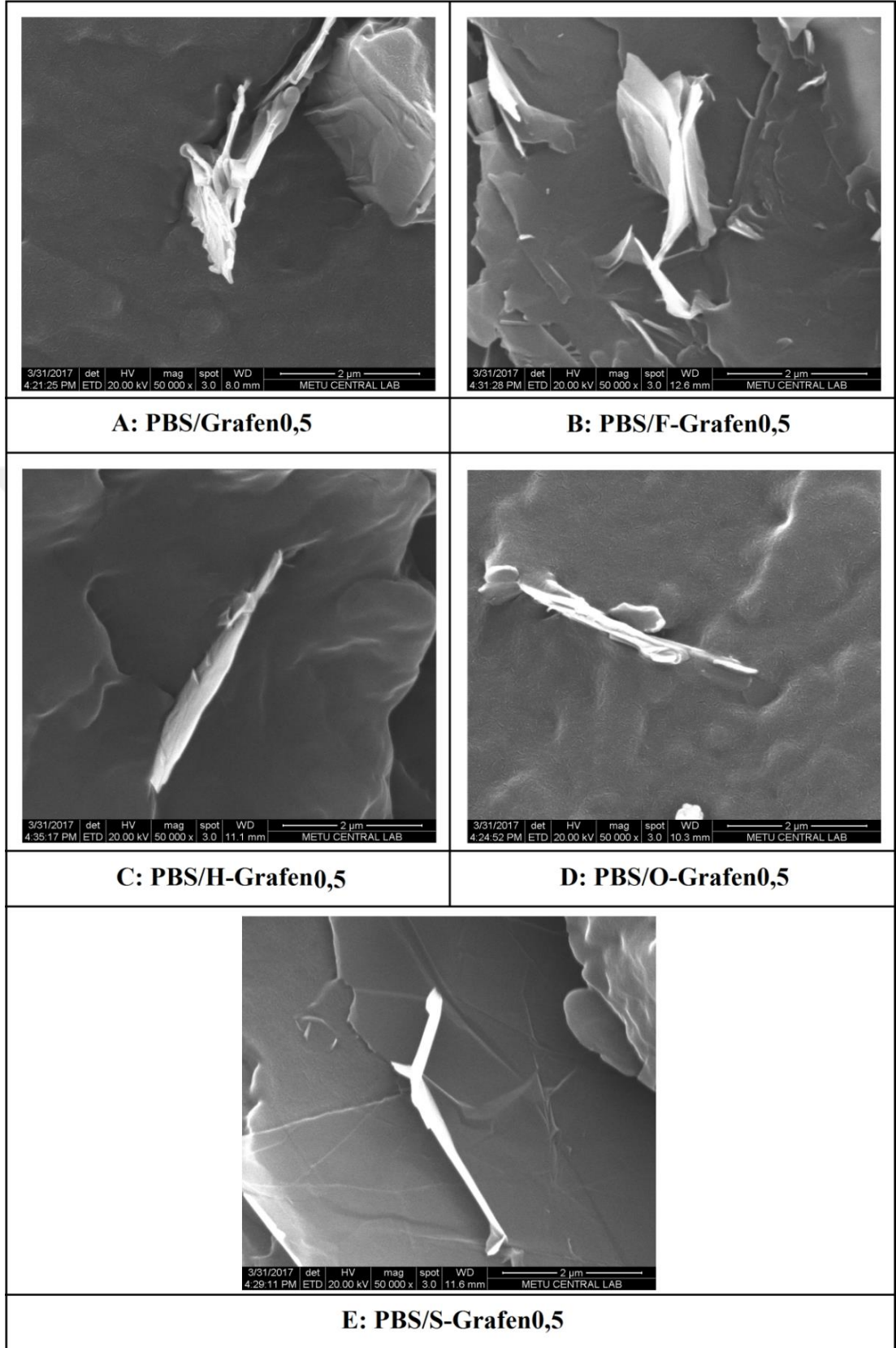
Şekil 4.15. Saf PBS'in SEM mikrografikleri (x5000, Ölçek: 20 µm)

Şekil 4.16'da, yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş ağırlıkça %0,5 grafen içeren PBS nanokompozitlerin kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntüleri gösterilmektedir. Saf grafenin tabakalı yapıda olduğu ve PBS matris içinde topaklandığı görülmektedir (Şekil 4.16A ve Şekil 4.16B) Nitrik asitle modifikasyon sonrasında ise, grafenin (F-Grafen) matris içinde dağılımı kısmen iyileşmiştir. Grafen yapraklarının tabaka sayısının saf grafene göre azaldığı ve tabakaların kısmen ayrılmış (intercalated) yapıda oldukları görülmektedir. Ayrıca, oksidasyon sonrası

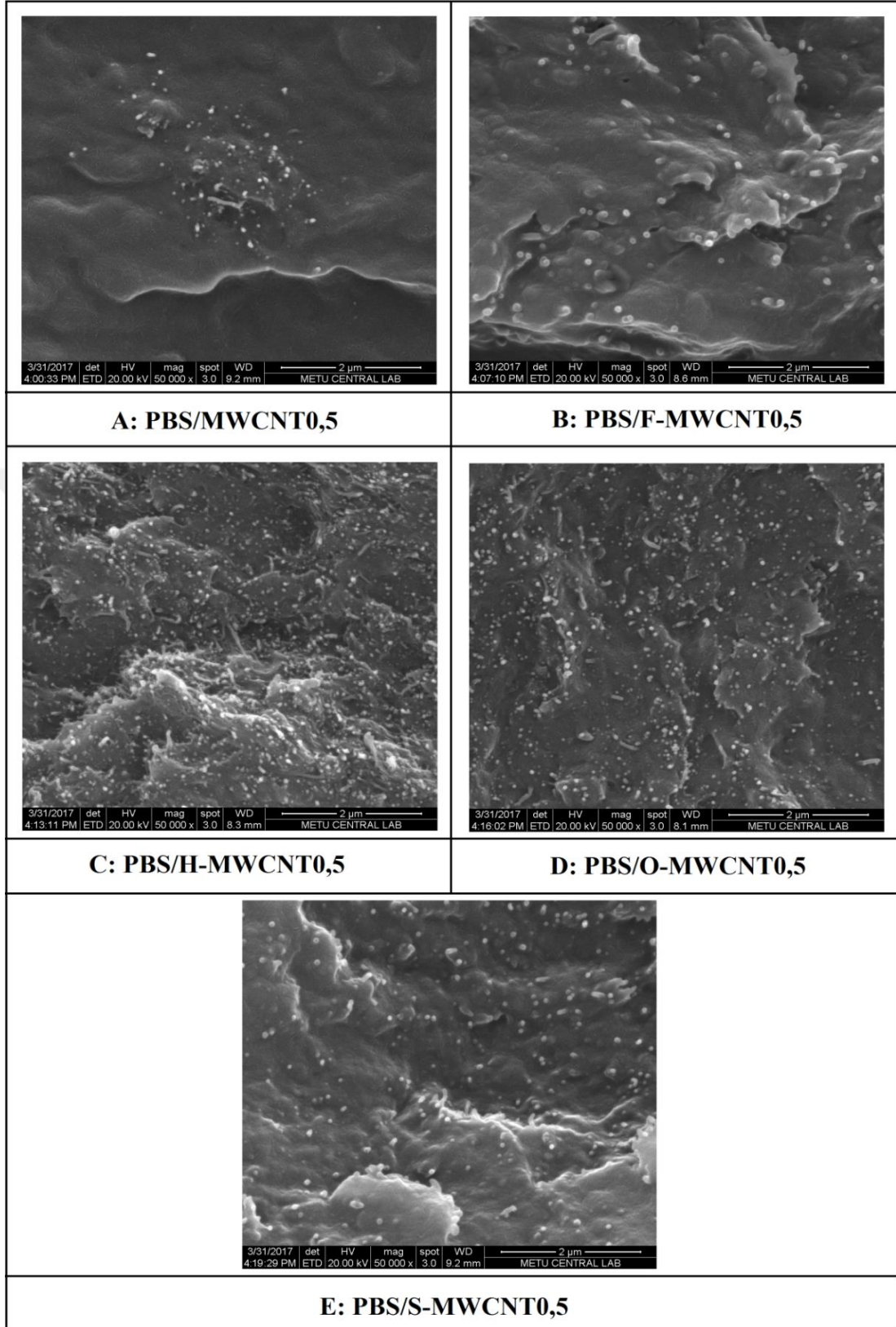
grafen yapraklarındaki hasarlar nedeni ile yapraklar kırılmış ve bükülmüşlerdir (Şekil 4.16C). Farklı molekül ağırlığında alkoller kullanılarak modifiye edilmiş grafen (H-Grafen, O-Grafen ve S-Grafen) katkı PBS nanokompozitlerin SEM görüntülerinden, grafenlerin PBS matrisinde tekli yapraklar (exfoliated) halinde dağıldıkları tespit edilmiştir (Şekil 4.16D-F). Elde edilen bulgular, esterifikasyon reaksiyonları sonrası grafenlerin PBS matris içinde dağılımlarının iyileştiğini göstermiştir.

Şekil 4.17’de, ağırlıkça %0,50 modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT içeren PBS nanokompozitlerinin kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM analiz sonuçları görülmektedir. Şekil 4.17A-B’de görüldüğü üzere, yüzeyi modifiye edilmemiş MWCNT matris içinde belirli bölgelerde topaklanmıştır. Yüzey oksidasyonu sonrasında ise, MWCNT’nin matris içinde dağılımının kısmen geliştiği ve daha küçük parçacık boyutlarında PBS matrisinde dağıldığı elde edilmiştir (Şekil 4.17C). Esterifikasyon reaksiyonları sonrasında ise, kullanılan alkol türünden bağımsız olarak modifiye MWCNT’lerin yapı içinde dağılımlarının oldukça iyileştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.17D-F).

Yüzeyi modifiye edilmemiş her bir MWCNT partikülünün PBS matris içinde yaklaşık 0,05–0,29 μm tanecik boyutunda olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, küçük tanecik boyutundaki partiküller bir araya gelerek ortalama boyutu 1,76 μm olan büyük topaklar oluşturmuştur. Oksidasyon sonrasında ise topaklanmanın olmadığı ve MWCNT’lerin (F-MWCNT) tekdüze ve 0,17 μm ortalama tanecik boyutunda PBS matris içinde dağıldıkları tespit edilmiştir. Esterifikasyon reaksiyonları sonrasında ise MWCNT’lerin tanecik boyutunun 0,01-0,05 μm arasında değiştiği ve matris içinde oldukça iyi dağıldıkları görülmektedir (Şekil 4.17A-E). Genel bir ifadeyle, yüzey modifikasyonu işlemleri sonucu MWCNT nanoparçacıkları PBS matris içinde daha küçük boyutlarda ve homojen olarak dağıldıkları SEM analiz sonuçlarından tespit edilmiştir.



Şekil 4.16. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen içeren PBS nanokompozitlerin SEM mikrografikleri: A ve B: PBS/Grafen0,50; C: PBS/F-Grafen0,50; D: PBS/H-Grafen0,50; E: PBS/O-Grafen0,50; F: PBS/S-Grafen0,50 (x50000, Ölçek: 2 µm)



Şekil 4.17. Modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT içeren PBS nanokompozitlerin SEM mikrografikleri: A ve B: PBS/MWCNT0,50; C: PBS/F-MWCNT0,50; D: PBS/H-MWCNT0,50; E: PBS/O-MWCNT0,50; F: PBS/S-MWCNT0,50 (x50000, Ölçek: 2 µm)

4.3. İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiğinin İncelenmesi

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan nanokompozitlerin izotermal olmayan kristalizasyon kinetikleri DSC analizinden elde edilen veriler kullanılarak, Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami-Ozawa gibi kinetik modeller ile incelenmiştir. Ayrıca, nanokompozitlere ait aktivasyon enerjileri Kissinger, Takhor ve Friedman metotları kullanılarak hesaplanmıştır. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen, ve MWCNT nanoparçacıkların çekirdeklenme aktiviteleri Dobрева ve Gutzow tarafından geliştirilen model ile incelenmiştir.

Şekil 4.18-Şekil 4.22’de saf PBS ve yüzeyi modifiye edilmemiş ve farklı yöntemler ile modifiye edilmiş grafen içeren PBS nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan izotermal olmayan kristalizasyon DSC termogramları gösterilmektedir. Hem saf PBS hem de grafen içeren tüm nanokompozitlerin yüksek soğutma hızlarında (15°C/dak, 25°C/dak ve 50°C/dak) elde edilmiş olan DSC kristalizasyon termogramları ise EK-A’da (Şekil A.1-Şekil A.12) gösterilmektedir. Şekil 4.23-Şekil 4.27’de ise yüzeyi modifiye edilmemiş ve farklı yöntemler ile modifiye edilmiş MWCNT içeren PBS nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan izotermal olmayan kristalizasyon DSC termogramları gösterilmektedir. MWCNT içeren tüm nanokompozitlerin yüksek soğutma hızlarında (15°C/dak, 25°C/dak ve 50°C/dak) elde edilmiş olan DSC kristalizasyon termogramları ise EK-A’da (Şekil A.13-Şekil A.25) gösterilmektedir. Hekzakasanol çok pahalı bir kimyasal olduğu için POM ve TEM analiz sonuçları baz alınarak izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları için %0,5 yükleme oranı temel alınmıştır.

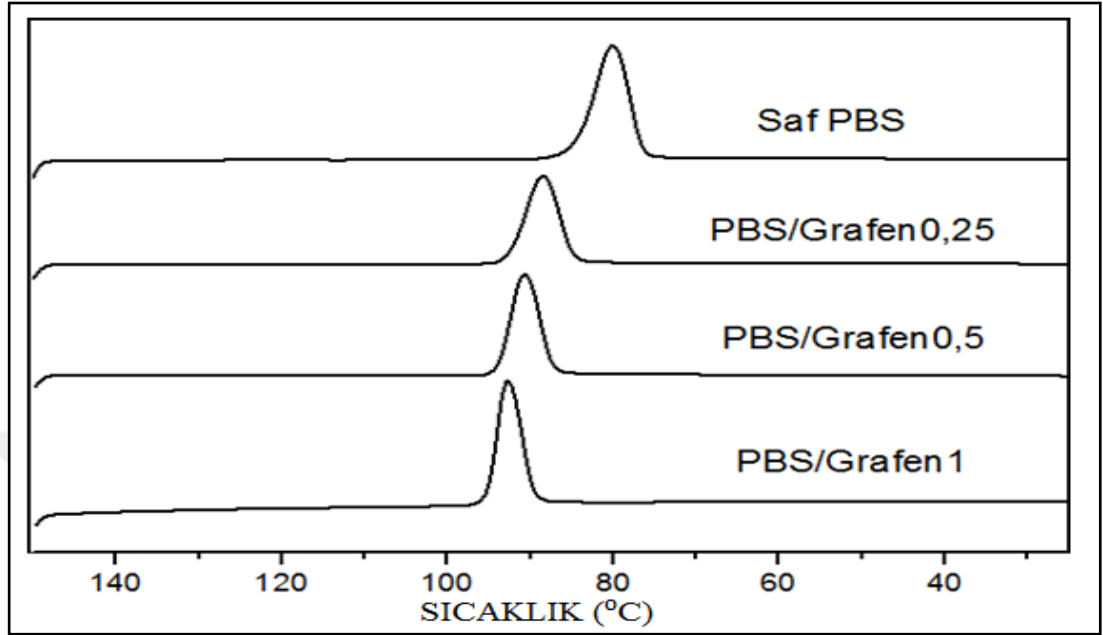
Kristalizasyon başlangıç sıcaklığı ($T_{c,onset}$), kristalizasyon pik sıcaklığı ($T_{c,pik}$), kristalizasyon yarılanma süresi ($t_{1/2}$) değerleri DSC analizinden elde edilen soğutma termogramlarından elde edilmiş ve elde edilen sayısal veriler grafen içeren nanokompozitler için Tablo 4.4’de ve MWCNT içeren nanokompozitler için ise Tablo 4.5’de verilmiştir.

Şekil 4.18- Şekil 4.22’den görüleceği üzere, saf PBS ile kıyaslandığında hem yüzeyi modifiye edilmiş hem de modifiye edilmemiş grafen içeren PBS nanokompozitlerin

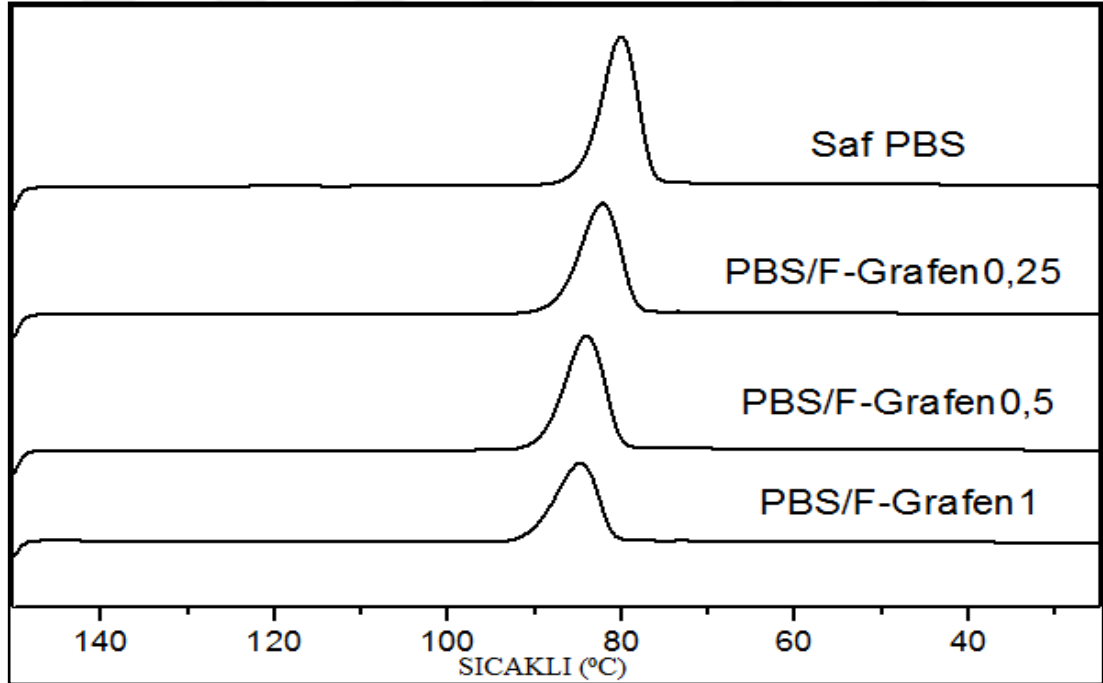
5 °C/dak soğutma hızında elde edilen eriyikten kristalizasyon pik sıcaklıkları soğutma esnasında yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bununla birlikte, soğutma hızının artmasıyla birlikte tüm örneklerin kristalizasyon başlangıç sıcaklıklarının düşük sıcaklık değerlerine kaydığı görülmektedir (Şekil A.1-Şekil A.12). Ancak, saf PBS ile kıyaslandığında modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen içeren nanokompozitlerin soğutma esnasında daha yüksek sıcaklıklarda kristallenmeye başladıkları da görülmektedir. Saf PBS'in en yüksek soğutma hızı olan 50 °C/dakikada herhangi bir kristallenme davranışı sergilemediği tespit edilmiştir (Şekil A.8-Şekil A.12). Düşük soğutma hızlarında, kristallenmenin başlama ve bitiş sıcaklıkları arasında, yarı-kristalin polimerlerin pek çoğu kristallerin büyümesinde gerekli olan yeterli segment hareketi sağlamak için daha fazla zaman harcarlar [131, 132]. Böylelikle embriyo kristaller oluşabilir ki bunlar kristalizasyonu başlatan çekirdeklerdir. Ancak, eriyik halden hızlı bir şekilde soğutulduğu zaman polimer moleküllerinin hareketi soğutma hızını takip edemez [133].

Tablo 4.4'den görüleceği üzere, PBS'ye ağırlıkça %0,25 gibi düşük bir yükleme oranında dahi yüzeyi modifiye edilmemiş grafen eklendiğinde tüm soğutma hızlarında (50 °C/dak hariç) kristalizasyon başlangıç sıcaklığı daha yüksek değerler sergilemektedir. Grafen miktarının artan miktarlarda kullanılmasıyla birlikte verilen bir soğutma hızında kristalizasyon sıcaklıklarının daha da yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı ve hatta 50 °C/dak soğutma hızında dahi örneklerin kristallendikleri tespit edilmiştir. Bu durum grafenin PBS için heterojen bir çekirdeklenem ajanı gibi davranmasından kaynaklanmıştır. Yüzeyi okside edilerek ya da esterifikasyon reaksiyonları ile modifiye edilen grafenlerin de (F-Grafen, H-Grafen, O-Grafen ve S-Grafen) saf PBS ile kıyaslandığında tüm soğutma hızlarında daha yüksek kristalizasyon sıcaklık değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, yüzeyi modifiye edilmemiş grafen içeren nanokompozitler ile kıyaslandığında, yüzeyi modifiye edilen grafen içeren nanokompozitlerin kısmen daha düşük ya da daha aynı kristalizasyon sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, yüzeyi modifiye edilen grafenlerin PBS'nin kristalizasyon mekanizmasını değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Her ne kadar yüzeyi modifiye edilen grafenler varlığında PBS'nin kristalizasyon hızı artsada, PBS matris içinde yüzey modifikasyonu sonrası

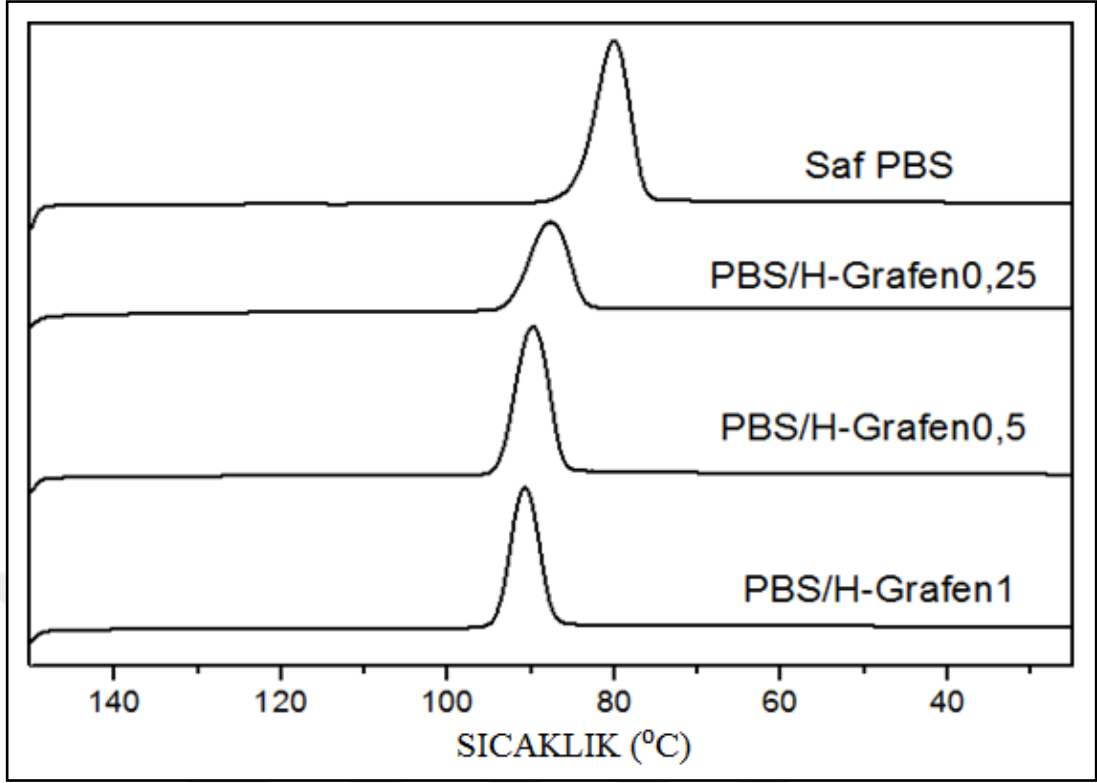
oldukça iyi dağılan grafenler PBS'nin kristallenmesi için zincir hareketliliğini kısıtlamışlardır [134].



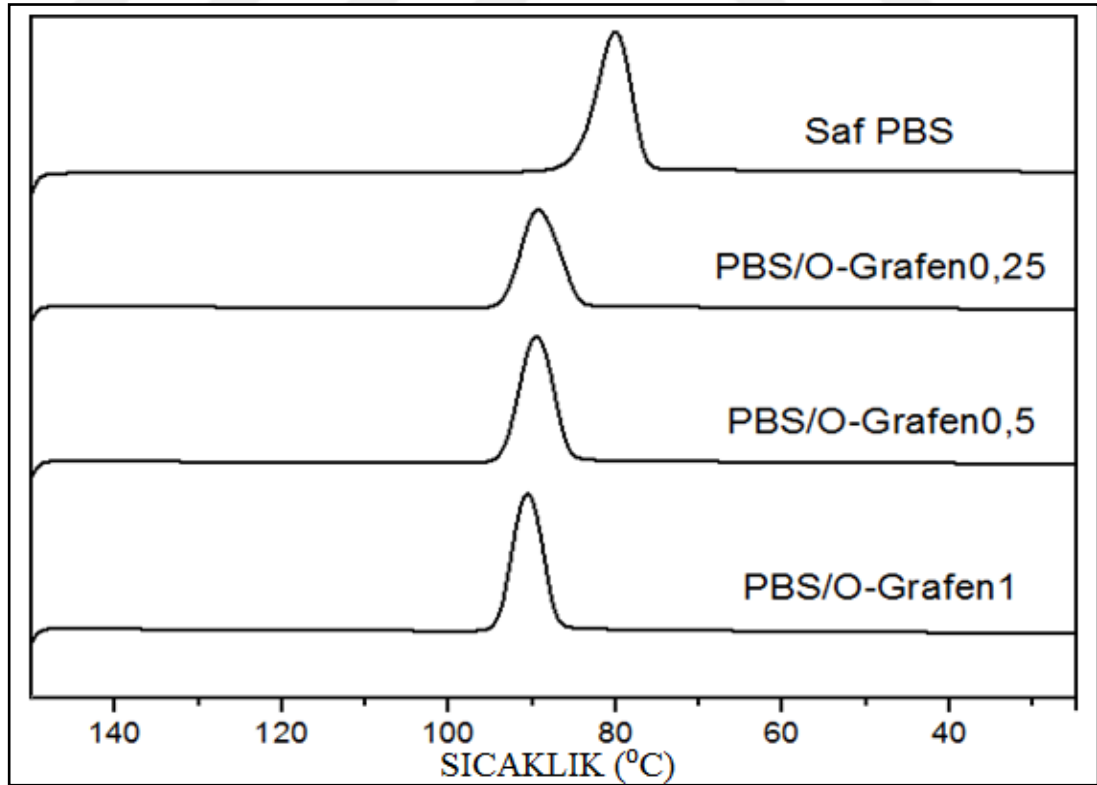
Şekil 4.18. Saf PBS ve grafen miktarına göre PBS/Grafen nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



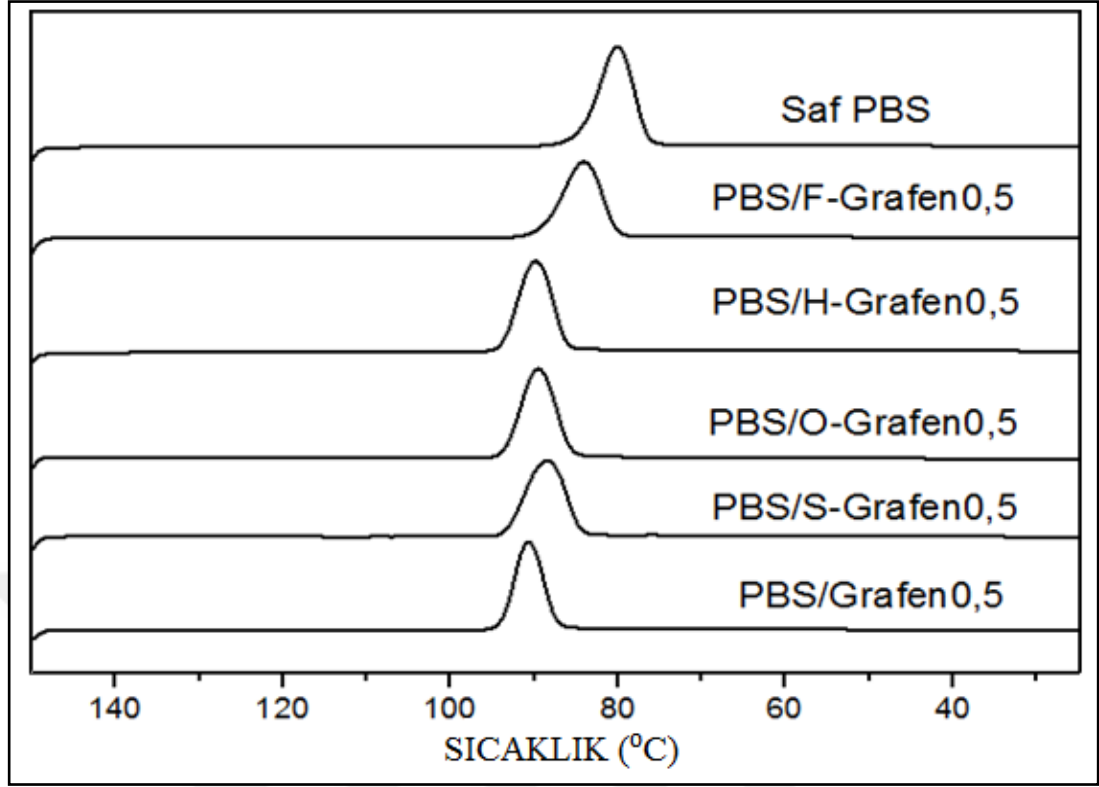
Şekil 4.19. Saf PBS ve F-Grafen miktarına göre PBS/F-Grafen nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil 4.20. Saf PBS ve H-Grafen miktarına göre PBS/H-Grafen nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil 4.21. Saf PBS ve O-Grafen miktarına göre PBS/O-Grafen nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil 4.22. Saf PBS ve yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş ağırlıkça %0,5 grafen içeren PBS/Grafen nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları

Benzer bulgular MWCNT içeren nanokompozitler için de elde edilmiştir. Şekil 4.23'de görüldüğü üzere MWCNT ilavesiyle birlikte soğutma esnasında (5 °C/dak hariç) PBS'nin kristalizasyon sıcaklığı yüksek değerlere kaymıştır. Bu durum, MWCNT'nin PBS için heterojen bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandığını göstermektedir. Ayrıca, artan MWCNT'nin yükleme oranının %0,25'den %0,5'e çıkarılmasıyla çok yüksek soğutma hızlarında bile PBS'nin kristallenmesine pozitif yönde etki ettiği görülmektedir (Şekil A.21). Ayrıca, soğutma hızının artması ile birlikte polimer zincirlerinin konformasyonel düzene geçmeleri için gerekli olan zaman azaldığından dolayı kristalizasyon başlangıç sıcaklığı daha düşük değerlere kaymıştır (Şekil A.13, Şekil A.17, Şekil A.21).

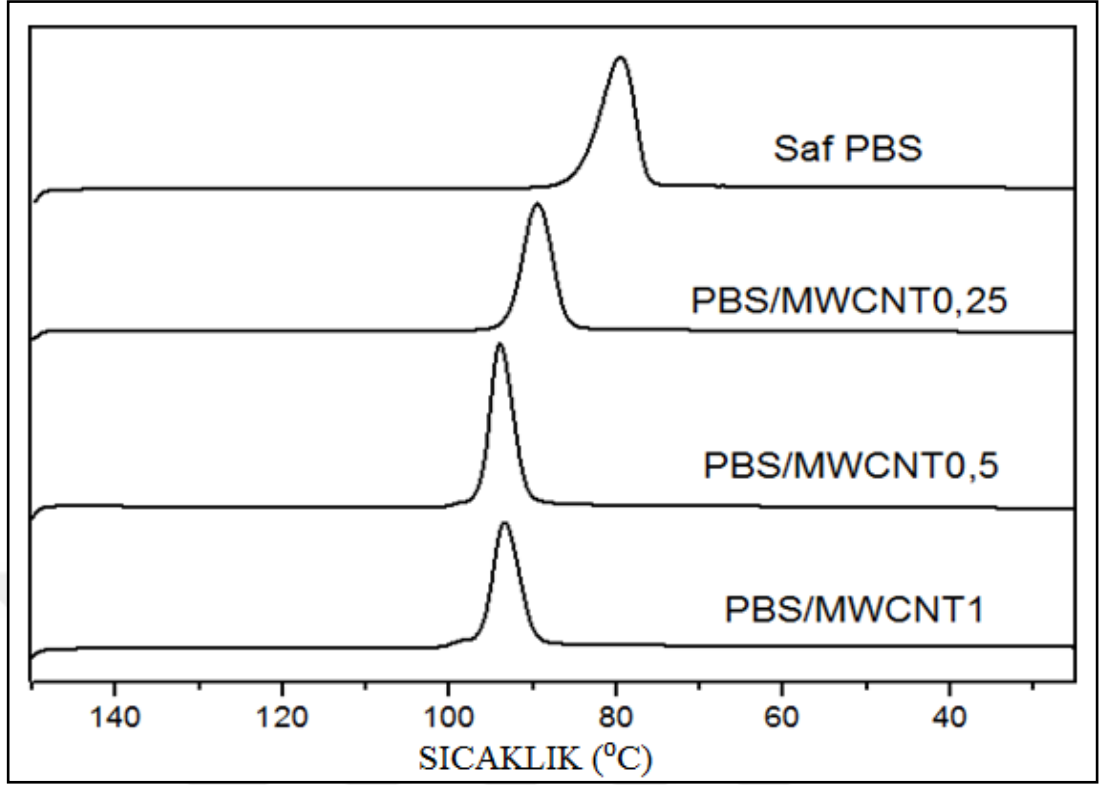
Tablo 4.4. PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen nanokompozitlerin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş DSC verileri

Malzeme	Soğutma hızı (β , °C/dak)	Tc, onset (°C)	Tc, pik (°C)	Yarılanma Zamanı ($t_{1/2}$, dak)
PBS	5	84,47	80,05	2,32
	15	79,27	73,85	0,89
	25	70,08	61,78	0,69
	50	-	-	-
PBS/Grafen0,25	5	92,50	88,43	1,34
	15	87,38	81,64	0,62
	25	80,54	71,21	0,59
	50	-	-	-
PBS/Grafen0,50	5	94,34	90,65	1,19
	15	89,43	85,17	0,53
	25	82,45	75,65	0,43
	50	72,42	63,25	0,31
PBS/Grafen1	5	95,16	92,67	1,11
	15	90,74	87,71	0,47
	25	84,88	79,55	0,45
	50	75,98	69,14	0,26
PBS/F-Grafen0,25	5	87,26	82,25	2,17
	15	80,34	74,72	0,82
	25	68,28	58,25	0,76
	50	-	-	-
PBS/F-Grafen0,50	5	89,02	84,02	1,90
	15	83,73	76,26	0,86
	25	74,38	64,48	0,69
	50	-	-	-
PBS/F-Grafen1	5	90,46	84,72	1,92
	15	83,89	76,65	0,83
	25	74,88	64,49	0,72
	50	-	-	-
PBS/H-Grafen0,25	5	92,49	87,62	1,62
	15	86,34	79,97	0,73
	25	78,86	68,32	0,60
	50	-	-	-
PBS/H-Grafen0,50	5	93,45	89,51	1,35
	15	88,68	83,46	0,61
	25	85,36	79,77	0,42
	50	-	-	-
PBS/H-Grafen1	5	94,03	90,55	1,19
	15	89,03	84,53	0,52
	25	87,63	82,87	0,38
	50	-	-	-
PBS/O-Grafen0,25	5	93,26	89,32	1,35
	15	87,64	81,24	0,69
	25	83,90	76,59	0,49
	50	-	-	-
PBS/O-Grafen0,50	5	93,74	89,83	1,30
	15	88,83	83,95	0,57
	25	85,85	80,00	0,41
	50	-	-	-
PBS/O-Grafen1	5	94,13	90,71	1,29
	15	89,90	84,98	0,56
	25	87,08	81,31	0,39
	50	-	-	-
PBS/S-Grafen0,50	5	93,25	88,44	1,45
	15	86,73	80,56	0,67
	25	79,26	69,55	0,57
	50	-	-	-

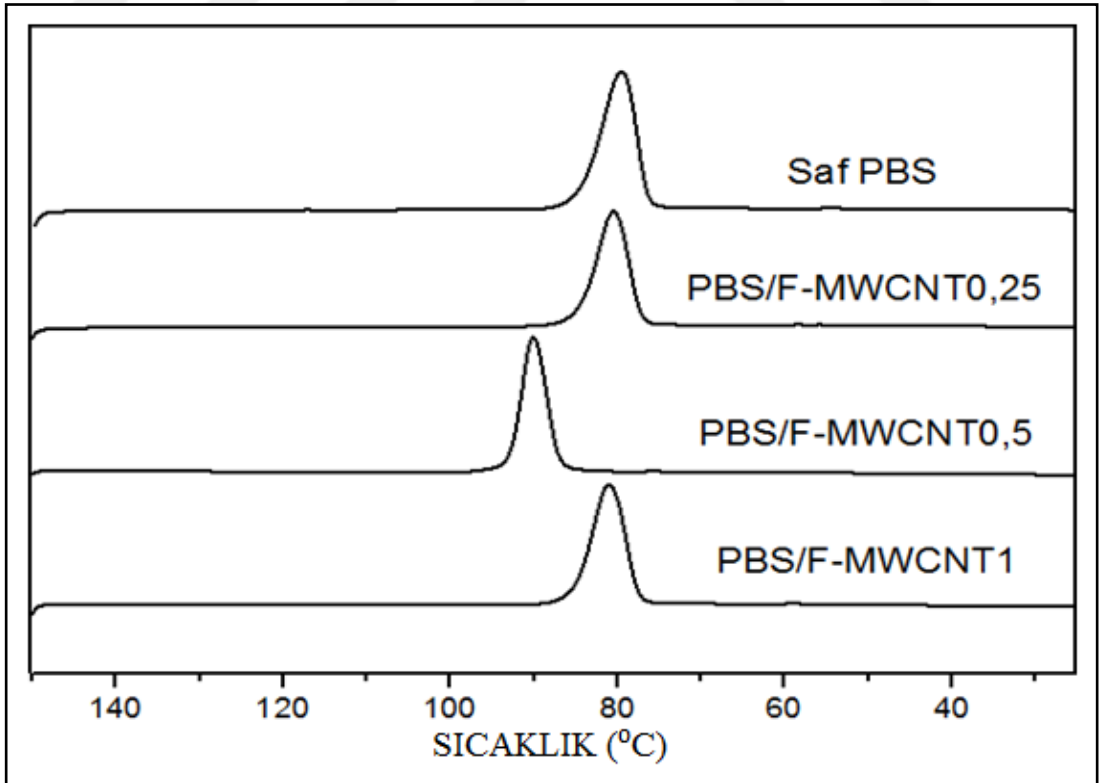
Yüzeyi okside edilen MWCNT içeren PBS nanokompozitlerin verilen bir soğutma hızında elde edilen kristalizasyon sıcaklık değerleri saf PBS ile karşılaştırıldığında kısmen daha yüksek, bununla birlikte saf MWCNT içerenlere göre daha düşüktür (Tablo 4.5). Bu durum, PBS matrisinde oksidasyon sonrası daha iyi dağıtılan MWCNT'lerin (F-MWCNT) kristalizasyon hızını artırmasına rağmen kristallenmeyi baskılanmasından ve yapının oksidasyon sonrası hidrofilik bir karakter kazanmasından kaynaklanmıştır (Şekil 4.24, Şekil A.14, Şekil A.18, Şekil A.22).

Yüzeyi farklı alkollerle modifiye edilen MWCNT'leri içeren nanokompozitlerin ilavesiyle birlikte yapı hidrofobik bir karakter sergilemiş ve bu durum H-MWCNT, O-MWCNT ve S-MWCNT içeren nanokompozitlerin hem saf PBS hem de F-MWCNT içeren nanokompozitlere kıyasla verilen bir soğutma hızında daha yüksek kristalizasyon sıcaklık değerleri sergilemesine neden olmuştur (Şekil 4.25-Şekil 4.27, Şekil A.15, Şekil A.16, Şekil A.19, Şekil A.20, Şekil A.23-Şekil A.25). Ancak, en yüksek kristalizasyon hızı yüzeyi modifiye edilmemiş MWCNT'ler varlığında elde edilmiştir. Bu durum, alkoller ile yüzey modifikasyonuna tabi tutulduktan sonra MWCNT'ler yüzeyine aşıl原因 uzun alkil zincir gruplarının PBS zincirlerinin katlanmasını baskılamasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Literatüre benzer bulgular rapor edilmiştir [135].

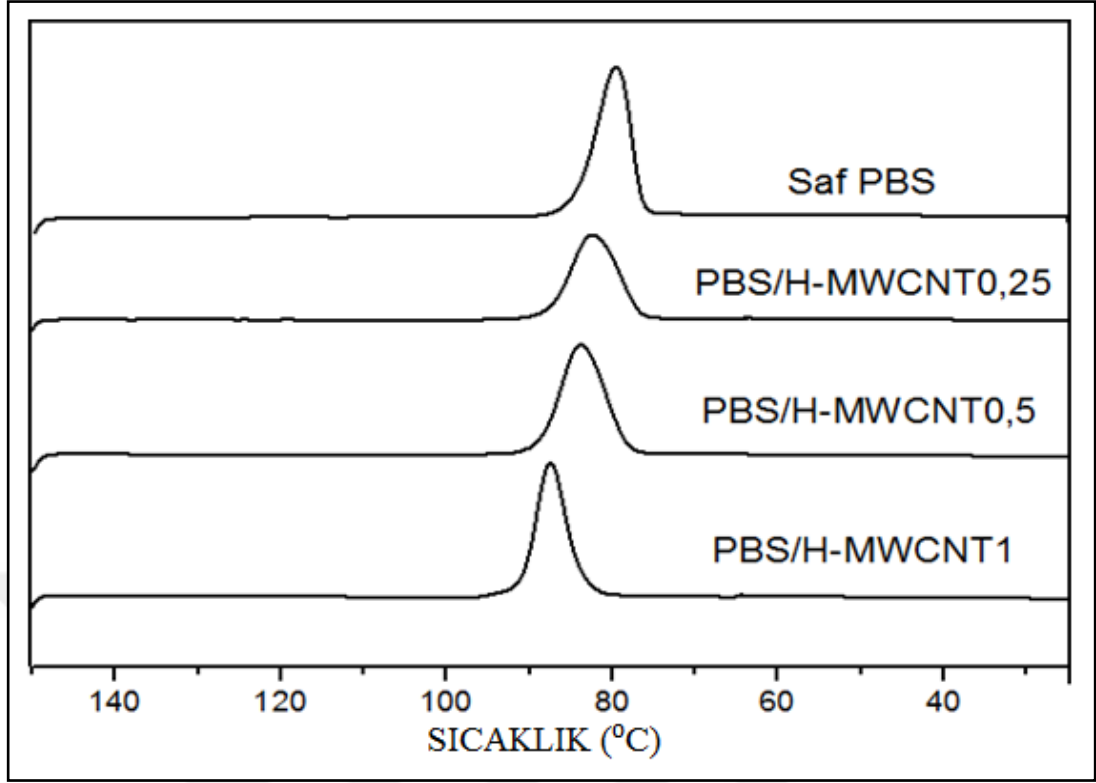
Genel olarak, yüzeyi modifiye edilmemiş grafen ve MWCNT içeren nanokompozitlerin kristalizasyon hızının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, kısmen de olsa en yüksek kristallenme hızı saf MWCNT varlığında elde edilmiştir. Silindirik geometride olan MWCNT'nin yapraklı ve düzlemsel yapıda olan grafene göre nispeten daha etkin bir heterojen çekirdeklenme ajanı etkisi gösterdiği tespit edilmiştir.



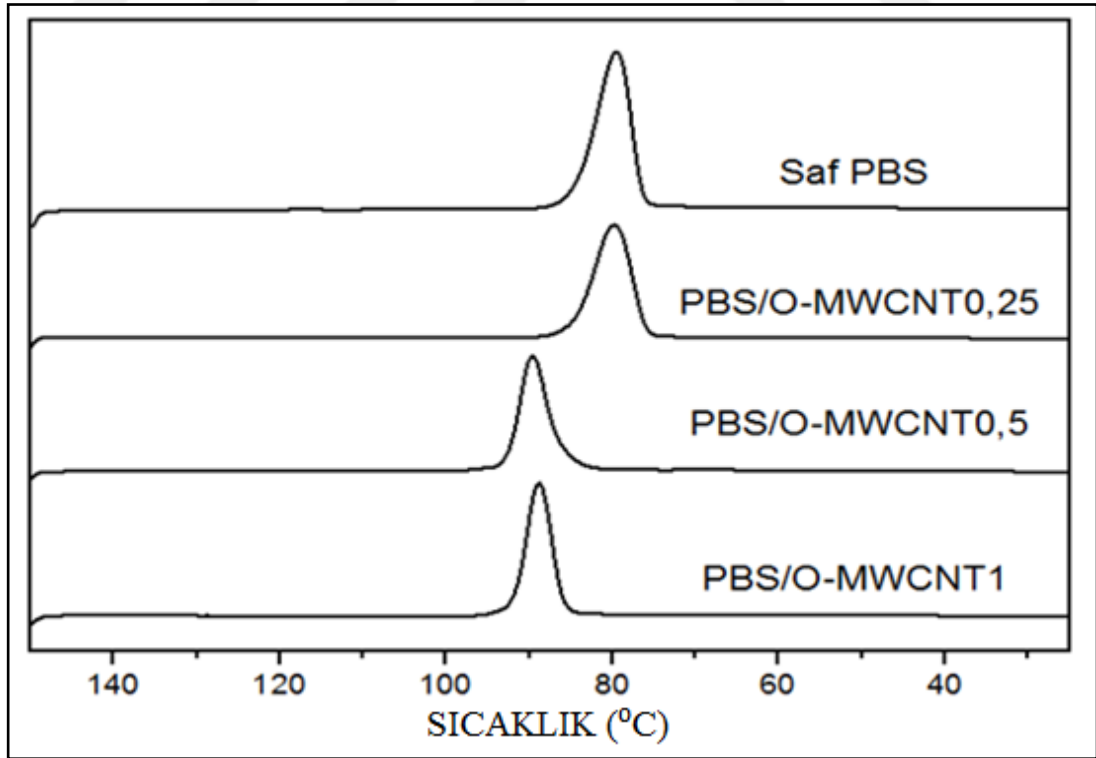
Şekil 4.23. Saf PBS ve MWCNT miktarına göre PBS/MWCNT nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



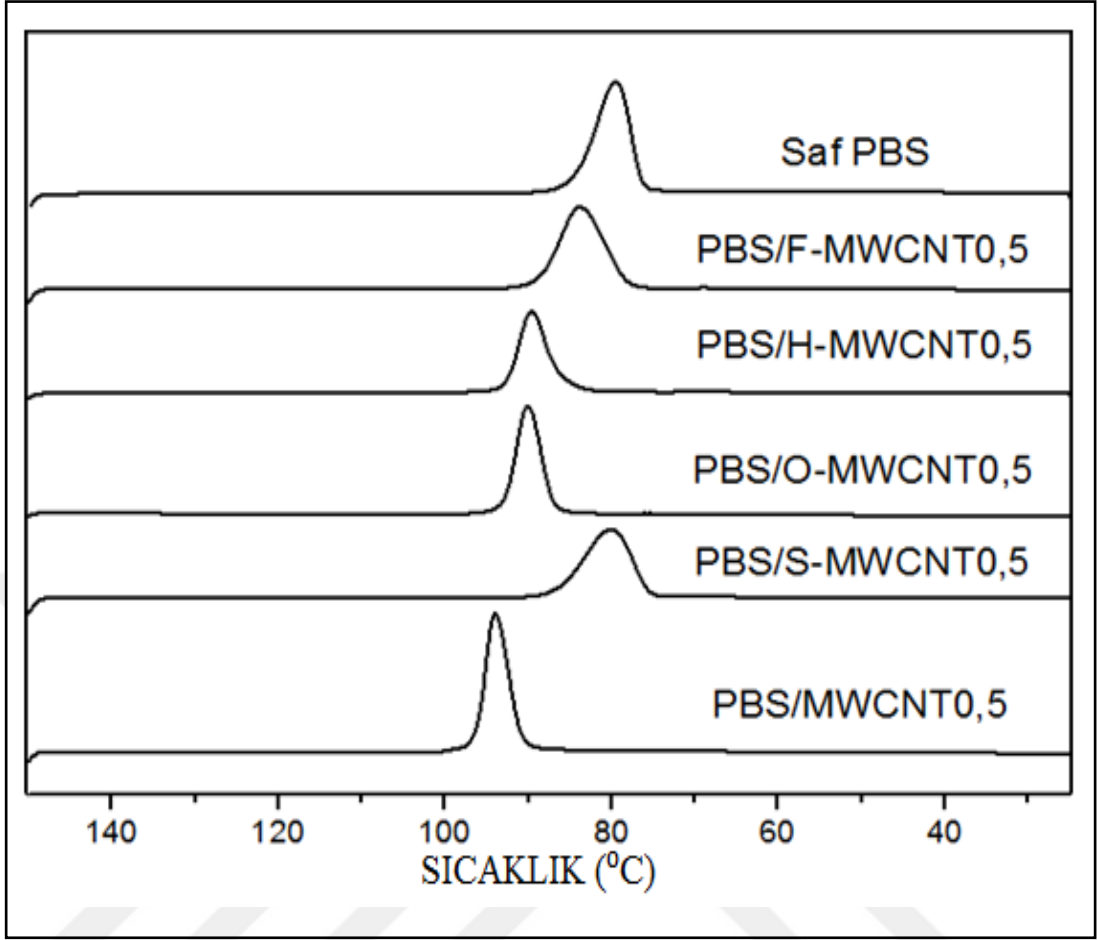
Şekil 4.24. Saf PBS ve F-MWCNT miktarına göre PBS/F-MWCNT nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil 4.25. Saf PBS ve H-MWCNT miktarına göre PBS/H-MWCNT nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil 4.26. Saf PBS ve O-MWCNT miktarına göre PBS/O-MWCNT nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil 4.27. Saf PBS ve yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş ağırlıkça %0,5 MWCNT içeren PBS/MWCNT nanokompozitlerin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları

Tablo 4.5. PBS, PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitlerin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş DSC verileri

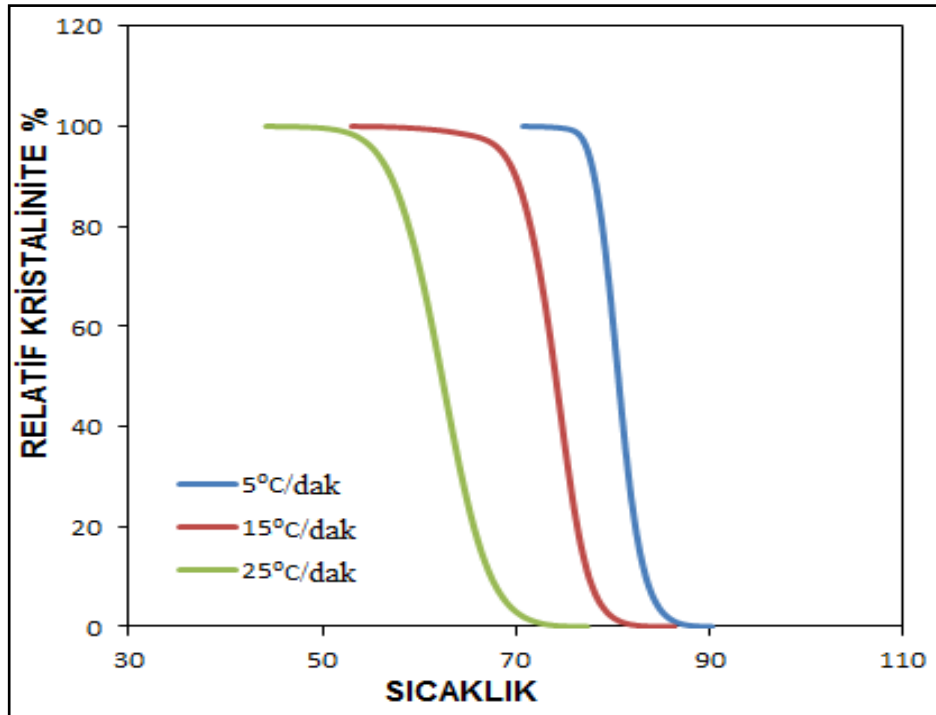
Malzeme	Soğutma hızı (β , °C/dak)	T _c , onset (°C)	T _c , pik (°C)	Yarılanma Zamanı (t _{1/2} , min)
PBS	5	84,47	80,05	2,32
	15	79,27	73,85	0,89
	25	70,08	61,78	0,69
	50	-	-	-
PBS/MWCNT0,25	5	92,91	89,44	2,16
	15	87,38	82,71	0,91
	25	83,40	77,35	0,44
	50	-	-	-
PBS/MWCNT0,5	5	96,30	93,94	1,46
	15	91,69	88,52	0,64
	25	88,19	83,95	0,51
	50	58,17	48,69	0,31
PBS/MWCNT1	5	96,17	93,36	1,74
	15	91,46	87,49	0,69
	25	87,47	81,33	0,61
	50	60,64	50,11	0,44
PBS/F-MWCNT0,25	5	84,55	80,44	1,88
	15	78,30	72,97	0,78
	25	71,10	62,93	0,56
	50	-	-	-
PBS/F-MWCNT0,5	5	86,32	82,00	2,35
	15	80,70	75,64	0,88
	25	76,87	70,81	0,68
	50	-	-	-
PBS/F-MWCNT1	5	85,07	80,96	1,80
	15	78,99	73,39	0,78
	25	72,76	64,12	0,58
	50	-	-	-
PBS/H-MWCNT0,25	5	87,42	82,40	2,07
	15	82,80	76,80	0,95
	25	78,62	72,30	0,50
	50	-	-	-
PBS/H-MWCNT0,5	5	88,60	83,50	2,10
	15	84,57	80,30	0,84
	25	80,84	75,25	0,65
	50	-	-	-
PBS/H-MWCNT1	5	90,33	87,41	1,62
	15	86,36	82,52	0,69
	25	82,06	76,59	0,51
	50	-	-	-
PBS/O-MWCNT0,25	5	84,62	79,80	2,24
	15	78,33	72,31	0,85
	25	68,66	58,73	0,67
	50	-	-	-
PBS/O-MWCNT0,50	5	90,05	86,35	1,99
	15	84,58	80,13	0,76
	25	81,65	76,44	0,50
	50	52,93	42,00	0,22
PBS/O-MWCNT1	5	92,00	88,78	1,41
	15	86,73	82,80	0,64
	25	83,38	78,57	0,45
	50	-	-	-
PBS/S-MWCNT0,50	5	86,36	83,09	1,50
	15	80,66	74,53	0,78
	25	72,13	70,40	0,70
	50	-	-	-

Temelde kristalizasyon hızının belirlenebilmesi için relatif kristalinite, sıcaklık veya zaman bilgileri kullanılarak hesaplanabilir. Eşitlik (4.2)'de, kristalizasyon sıcaklığı, relatif kristalinitenin bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir;

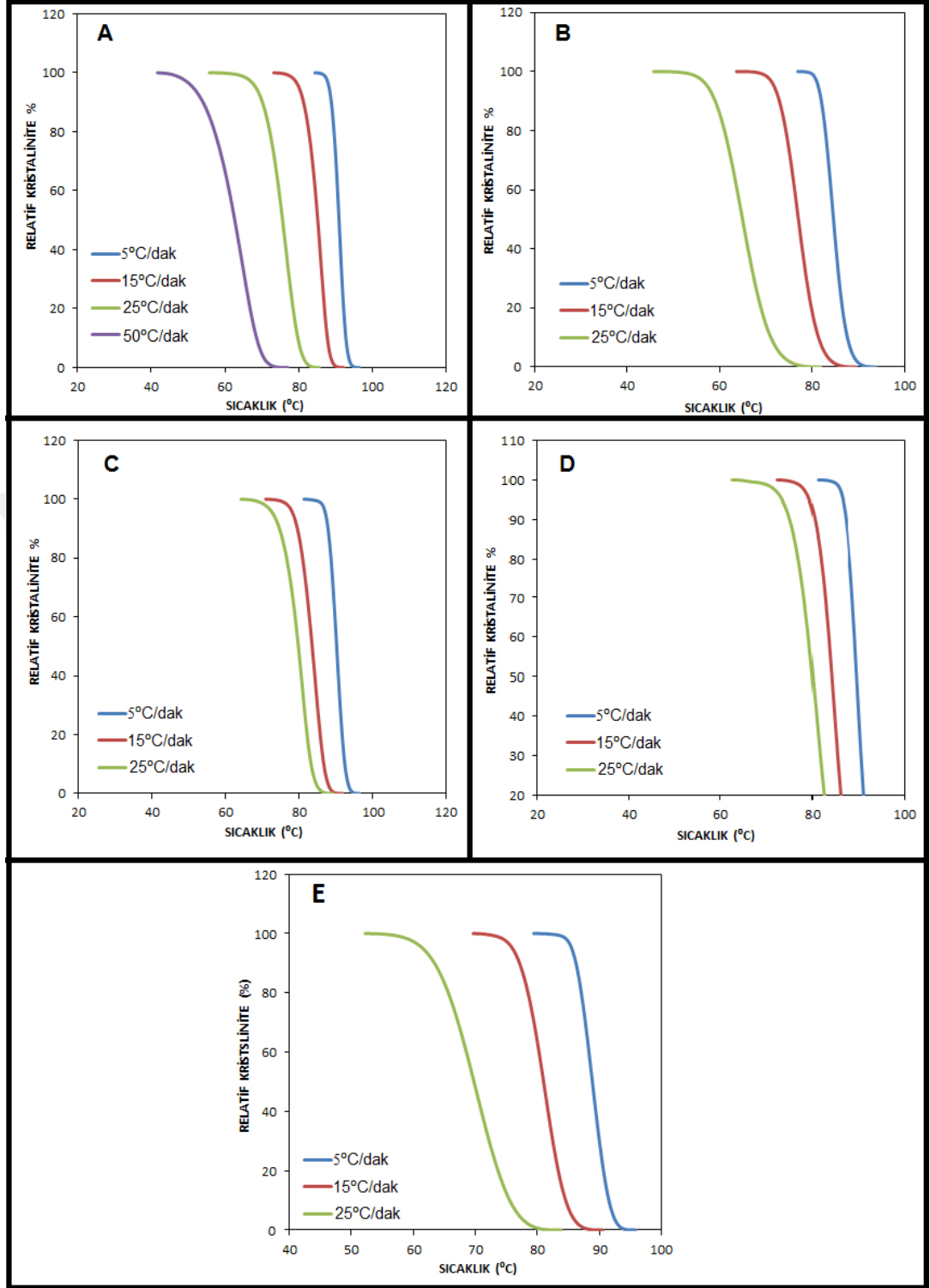
$$X(T) = \int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT / \int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT \quad (4.2)$$

Bu denklemde; T kristalizasyon sürecinde her hangi bir sıcaklığı, T₀ ve T_∞ kristalizasyon başlangıç ve bitiş sıcaklığını göstermektedir. dH_c ise dT sıcaklık aralığında değişen diferansiyel kristalizasyon entalpisini göstermektedir. Kristalizasyon hızının belirlenmesi için relatif kristalinite zamana veya sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmelidir.

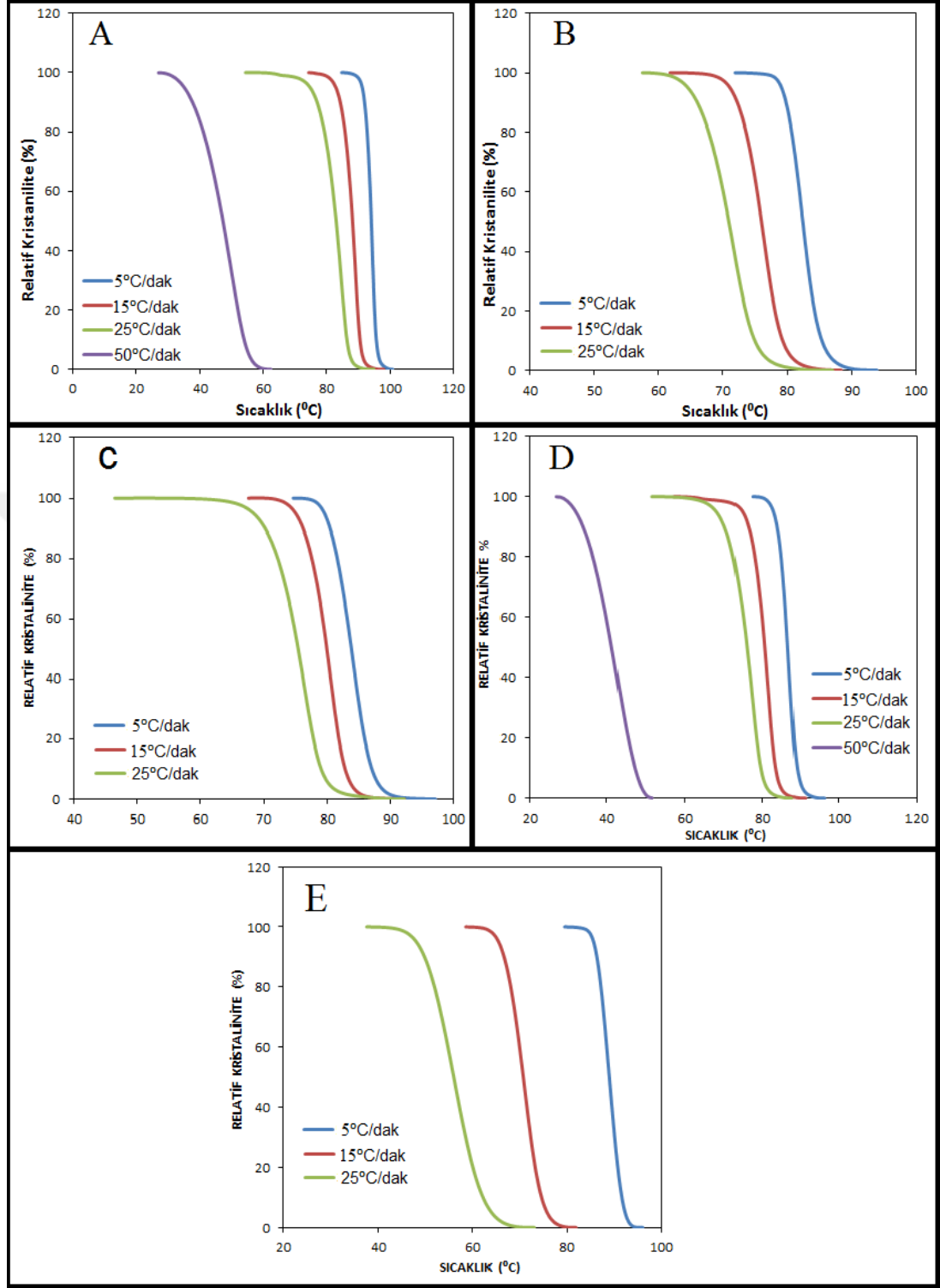
Şekil 4.28'da saf PBS, Şekil 4.29'de ağırlıkça %0,5 modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen içeren nanokompozitlerin, Şekil 4.30'de ise ağırlıkça %0,5 modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT içeren nanokompozitler için relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir. %0,25 ve %1 nanoparçacık içeren PBS nanokompozitlerinin relatif kristalinite-sıcaklık grafikleri ise Şekil A.26-Şekil A.29 arasında verilmiştir.



Şekil 4.28. Saf PBS için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi



Şekil 4.29. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PBS/Grafen0,5 B) PBS/F-Grafen0,5 C) PBS/H-Grafen0,5 D) PBS/O-Grafen0,5 E) PBS/S-Grafen0,5



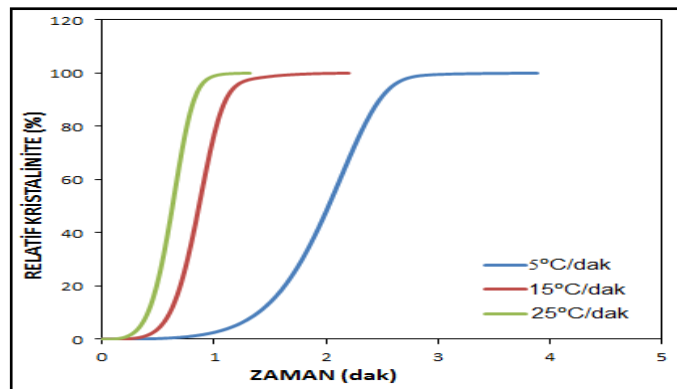
Şekil 4.30. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PBS/MWCNT0,5 B) PBS/F-MWCNT0,5 C) PBS/H-MWCNT0,5 D) PBS/O-MWCNT0,5 ve E) PBS/S-MWCNT0,5

Tüm nanokompozitler için elde edilen eğrilerin tamamı sigmodial bir eğilim sergilemektedir. Soğuma sırasındaki kristalizasyon sürecinde ilk olarak çekirdeklenmeler gerçekleşir. Çekirdeklenme aşaması eğrilerdeki ilk platoya denk gelmektedir. Çekirdeklenme teorik olarak sürekli devam eden bir evredir ve kristalizasyon sürecinin sonuna kadar devam etmektedir. Oluşan çekirdekler sıcaklığın düşmesi ile büyümeye başlamakta ve kristalizasyon hızı artmaktadır. Bu aşamayı relatif kristalinite-sıcaklık eğrilerinde ikinci lineer bölge temsil etmektedir. Relatif kristalinitenin en yüksek değerler sergilediği eğrilerin üst kısmında kristalizasyon hızı düşüktür. Bu durum, birbirine temas ederek büyüyen kristallerden kaynaklanmaktadır [136, 137].

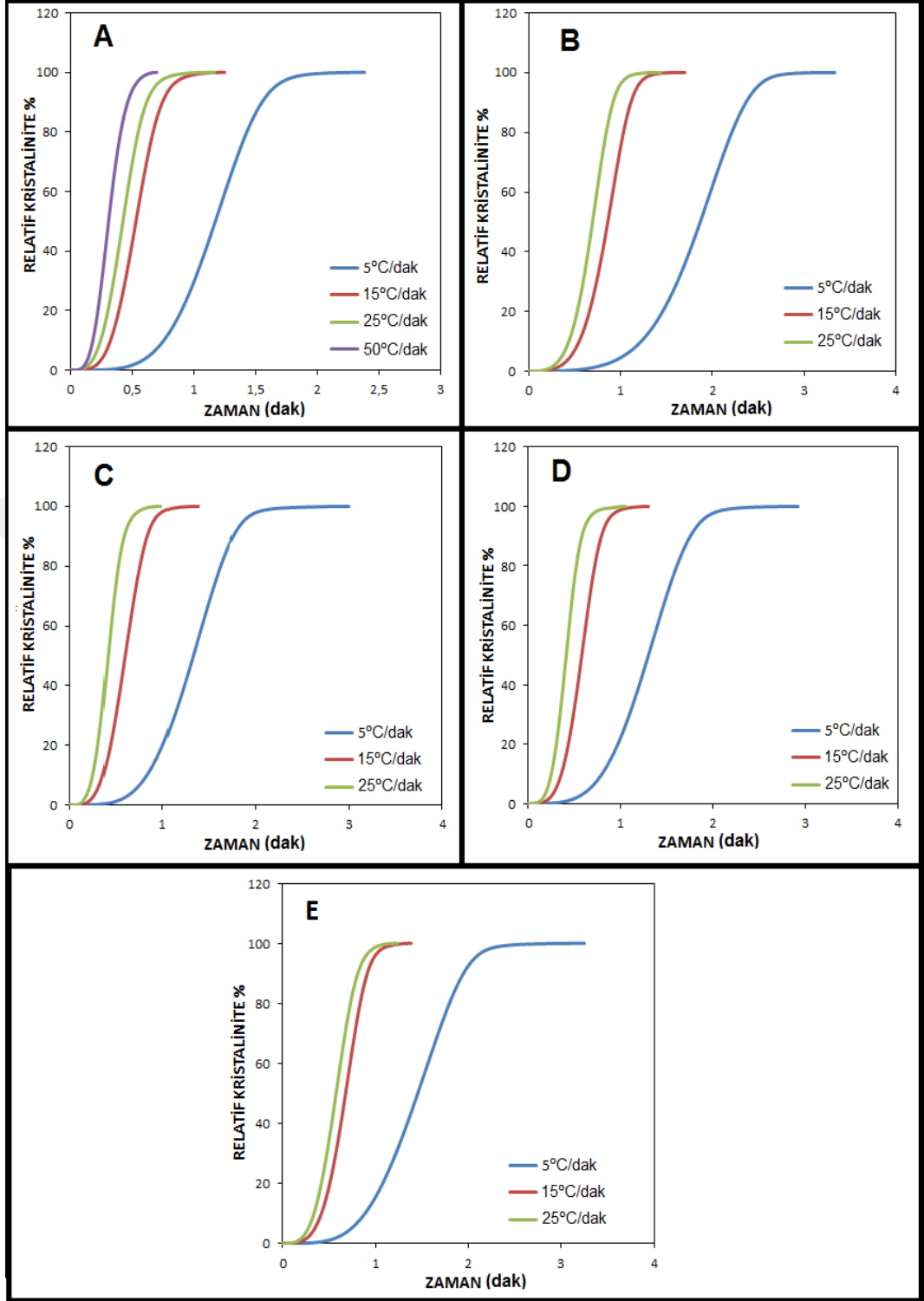
Kristalizasyon hızını, kristalizasyon zamanını kullanarak da hesaplayabiliriz. Kristalizasyon zamanı (t) Eşitlik (4.3)'de verilmiştir;

$$t=(T_0-T)/\beta \quad (4.3)$$

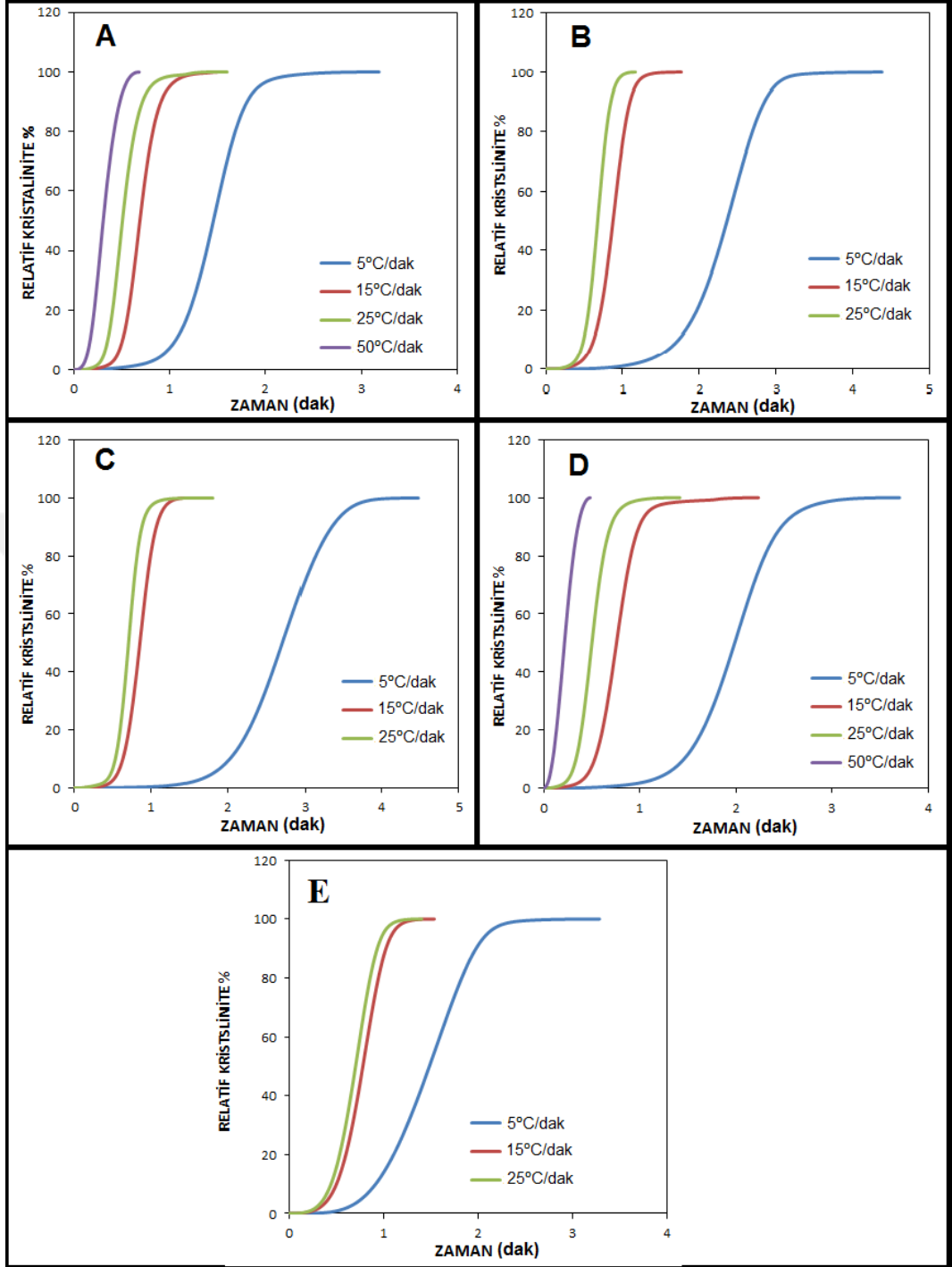
Burada; β soğutma hızı, T ise t anındaki sıcaklıktır. Bu denklemden yola çıkarak relatif kristalinite-zaman ilişkisine, oradan da kristalizasyon hızına ulaşılabilir. Ayrıca, kristalizasyon yarılanma süreleri ($t_{1/2}$), bir başka ifadeyle %50 relatif kristaliniteye ulaşmak için gerekli olan süre hesaplanabilir. Şekil 4.31'de saf PBS, Şekil 4.32'de ağırlıkça %0,5 modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen içeren nanokompozitlerin, Şekil 4.33'de ise ağırlıkça %0,5 modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT içeren nanokompozitler için relatif kristalinitenin zamanla değişimi gösterilmektedir. %0,25 ve %1 nanoparçacık içeren PBS nanokompozitlerinin relatif kristalinite-sıcaklık grafikleri ise Şekil A.30-Şekil A.33 arasında verilmiştir.



Şekil 4.31. Saf PBS için farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi



Şekil 4.32. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PBS/Grafen0,5 B) PBS/F-Grafen0,5 C) PBS/H-Grafen0,5 D) PBS/O-Grafen0,5 E) PBS/S-Grafen0,5



Şekil 4.33. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PBS/MWCNT0,5 B) PBS/F-MWCNT0,5 C) PBS/H-MWCNT0,5 D) PBS/O-MWCNT0,5 E) PBS/S-MWCNT0,5

Şekil 4.31’de görüleceği gibi, saf PBS için 3 farklı soğutma hızında $X(t)-t$ eğrileri elde edilmiştir. Eğride tamamı t_0 anından başlamaktadır ve soğutma hızının artması ile eğri daralmış ve sola kaymıştır. Bu kaymanın ve daralmanın temel nedenlerinden bir tanesi, örnek daha hızlı soğuttuğumuzda aşırı soğuma miktarının da artmasından

kaynaklanmaktadır. Aşırı soğuma miktarı serbest hacimsel enerjiyle doğrudan ilişkilidir ve kristalizasyonun sürecinin itici kuvvetlerinden biridir. Soğuma hızının artmasıyla 1. ve 2. Plato bölgeleri daralmış ve kristallerin büyümesini temsil eden lineer eğrinin eğimi artmıştır. Tüm bu olgular eriyikten kristallenme sırasında kristalizasyon hızının soğutma hızının artması ile arttığını göstermektedir. PBS'ye modifiye edilmiş ve edilmemiş %0,5 grafen ve MWCNT eklenmesi ile saf PBS ile benzer eğriler gösterirken kristalizasyon süreci için gerekli olan sürenin kısaldığı görülmektedir (Şekil 4.32 ve Şekil 4.33). Benzer eğriler, yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT'nin diğer yükleme oranlarında da gözlemlenmiştir PBS/Grafen ve PBS/MWCNT nanokompozitlerin diğer yükleme oranlarında da (Şekil A.30-Şekil A.33). X(t)-t eğrilerinden elde edilen kristalizasyon yarılanma süresi ($t_{1/2}$) değerleri Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'de verilmiştir. PBS/Grafen, PBS/H-Grafen ve PBS/O-Grafen nanokompozitlerinde katkı oranının artması ile $t_{1/2}$ değerlerinde de kısmi bir azalma gözlemlenmiştir. Ayrıca, PBS/MWCNT nanokompozitlerinde MWCNT'nin özellikle %1 gibi yüksek yükleme oranlarında PBS matris içinde aşırı topaklanma eğiliminden dolayı $t_{1/2}$ değerlerinde yükselmeler gözlemlenmiştir. PBS/F-MWCNT, PBS/H-MWCNT ve PBS/O-MWCNT nanokompozitlerinde katkı oranının değişmesiyle birlikte $t_{1/2}$ değerlerinde kayda değer bir değişim gözlemlenmiştir. Genel olarak, verilen bir soğutma hızında hem yüzeyi modifiye edilmiş hem de modifiye edilmemiş MWCNT ve grafen varlığında saf PBS'nin kristalizasyon yarılanma sürelerinin azaldığı elde edilmiştir.

Yarı-kristalin polimerlerin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğini incelemek için genellikle Avrami modeli kullanılmaktadır [138-140]. Polimerlerde izotermal olmayan kristalizasyonu iki temel aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada sıcaklığın düşmesi ile çekirdeklenme gerçekleşmektedir. İkinci aşamada ise oluşan çekirdekler kritik yarıçapın üzerinde ise büyümeye başlamaktadır. İzotermal olmayan koşullarda Avrami modeli X(T)-T eğrilerin lineer kısmına yani kristallerin büyüme aşamasına uygulanabilmektedir (Şekil 4.34-Şekil 4.36 ve Şekil A.34-Şekil A.37) [131]. Avrami modelinin matematiksel ifadesi denklem 4.4'de verilmiştir;

$$1-X(t)=\exp(-Zt^n) \quad (4.4)$$

Bu denklemde; $X(t)$ t anındaki relatif kristalinite derecesi, Z , çekirdeklenme ve büyüme hızı hakkında bilgi veren Avrami hız sabiti ve n ise çekirdeklenme türü ve oluşan kristallerin morfolojisi hakkında bilgi veren Avrami üstelidir.

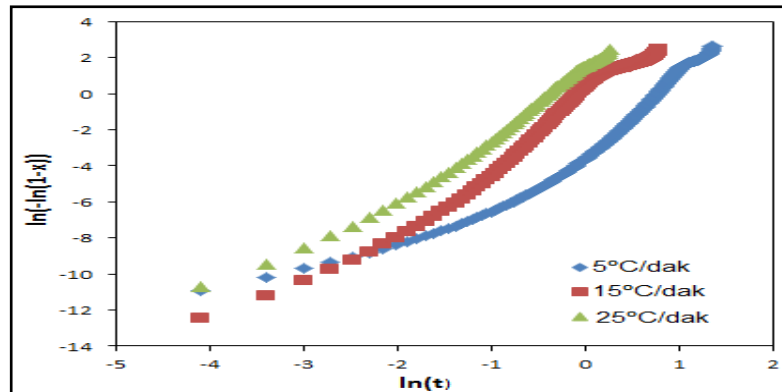
Z ve n değerlerini bulabilmek için Eşitlik (4.4)'ün iki kere logaritması alınarak düzenlenir Eşitlik (4.5);

$$\ln(-\ln(X(t))) = \ln Z + n \cdot \ln t \quad (4.5)$$

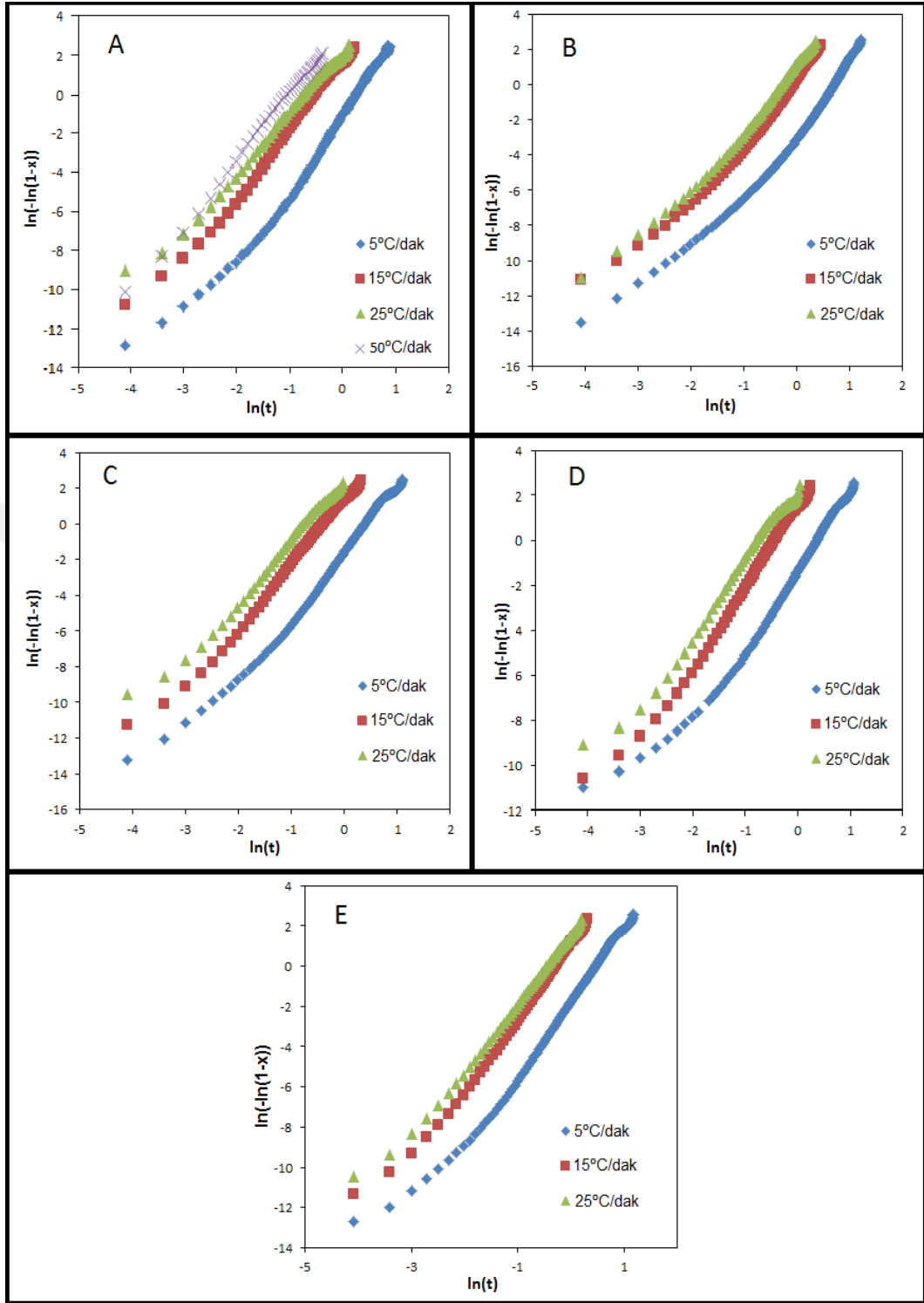
Eşitlik 4.5'den yararlanarak $\ln(-\ln(x(t)))$ 'ye karşı $\ln t$ grafiğe geçirildiğinde grafiğin eğimi n değerini kayma noktası ise Z değerini vermektedir. Avrami eğrilerinden elde edilen, bu Z değeri izotermal kristalizasyon kinetiği için geçerlidir. Jeziorny [141]; izotermal olmayan kristalizasyon prosesinde sıcaklık değişimini hesaba katmak için Avrami eşitliğini revize etmiştir Eşitlik (4.6):

$$\ln Z_c = \frac{\ln Z}{\beta} \quad (4.6)$$

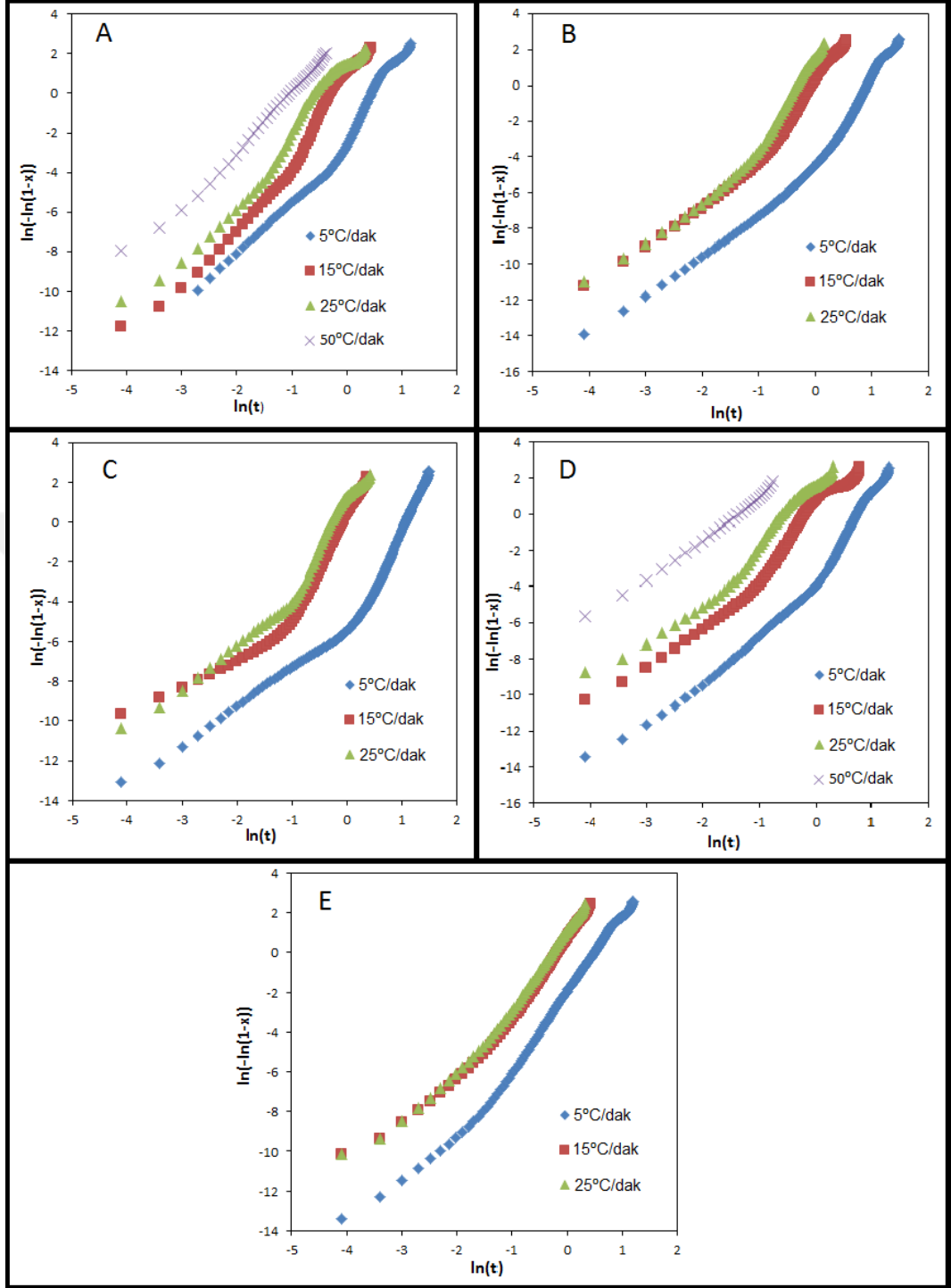
Burada, Z Avrami hız sabitini, β soğutma hızını Z_c ise Jeziorny hız sabitini ifade etmektedir. Şekil 4.34'de saf PBS, Şekil 4.35'de ağırlıkça %0,5 modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen içeren nanokompozitlerin, Şekil 4.36'de ise ağırlıkça %0,5 modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT içeren nanokompozitler için relatif kristalinitenin zamanla değişimi gösterilmektedir. %0,25 ve %1 nanoparçacık içeren PBS nanokompozitlerinin relatif kristalinite-sıcaklık grafikleri ise Şekil A.34-Şekil A.37 arasında verilmiştir.



Şekil 4.34. Saf PBS'nin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrileri



Şekil 4.35. Nanokompozitlerin Avrami eğrileri: A) PBS/Grafen0,5 B) PBS/F-Grafen0,5 C) PBS/H-Grafen0,5 D) PBS/O-Grafen0,5 E) PBS/S-Grafen0,5



Şekil 4.36. Nanokompozitlerin Avrami eğrileri: A) PBS/MWCNT0,5 B) PBS/F-MWCNT0,5 C) PBS/H-MWCNT0,5 D) PBS/O-MWCNT0,5 E) PBS/S-MWCNT0,5

Şekil 4.34-Şekil 4.36 ve Şekil A.34-Şekil A.37'den görüleceği üzere, Avrami eğrileri farklı eğime sahip birincil kristalizasyon ve ikinci kristalizasyon olmak üzere iki temel kısımdan oluşmaktadır. Birincil kristalizasyon çekirdeklenme ve çekirdeklerin büyüme evresi, ikincil kristalizasyon ise birincil kristalizasyon aşaması sonlandıktan

sonra oluşan kristallerin daha mükemmel yapılara dönüştüğü aşamadır. İkincil kristalizasyon aşaması birincil kristalizasyon aşamasına göre çok daha yavaştır [142]. Bu durum, ikincil kristalizasyon aşamasında büyüyen kristellerin birbirine temas etmesinde kaynaklanmaktadır. Avrami eğrilerinde doğrusallıktan sapmanın gerçekleştiği kısımlar ikincil kristalizasyona karşılık gelmektedir. Avrami modelinin kinetik parametrelerini elde etmek için kristalizasyonun en hızlı olduğu birincil kristalizasyon kısmından yararlanılır. Şekil 4.34-Şekil 4.36 ve Şekil A.34-Şekil A.37'deki Avrami eğrilerinden görüleceği üzere, birincil kristalizasyon $\ln(-\ln(1-x))$ 'nin negatif olduğu kısımlara karşılık gelmektedir.

Tablo 4.6'da saf PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen nanokompozitlerin Avrami eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri verilmiştir. Tablo 4.7'de ise PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitlerin Avrami kinetik parametreleri verilmektedir.

Avrami eğrilerinden elde edilen n ve Z_c değerleri saf PBS ve tüm nanokompozitlerde soğutma hızının artması ile artmaktadır (Tablo 4.6 ve Tablo 4.7). Soğutma hızının artması kristallerin morfolojilerini ve büyüme hızlarını etkilemiştir. Saf PBS'nin n değerleri yaklaşık 1,42-2,51 arasında değişmektedir. Buda saf PBS'nin kristal yapılarının 2 boyutlu (2D) ve tabakalı halde olduğunu göstermektedir. PBS/MWCNT ve PBS/Grafen nanokompozitlerinde MWCNT ve grafenin yükleme oranına bağlı olarak farklı soğutma hızlarında elde edilen Avrami üsteli değeri $1,89 < n < 4,27$ arasında değişen değerler almaktadır. Bu değer literatür incelendiğinde, oluşan çekirdeklerin kristallenmenin başladığı andan itibaren tabakalı veya küresel olarak büyüdüklerini işaret etmektedir [143-145]. Avrami üsteli n değerlerinin 2 veya 3'e yakın değerler alması örneklerin birincil kristallenmesinin iki boyutlu (2D) ve küresel şekilde olabileceğini ifade etmektedir. Kristallerin büyümesi küresel difüzyon ile kontrol edilmektedir [144, 145]. PBS/modifiye-Grafen ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitlerinde n değerinin 2-3 arasında olduğu görülmektedir. Özellikle, yüksek soğutma hızlarında ($25^\circ\text{C}/\text{dak}$) n değeri yaklaşık olarak 3'tür. Bu durum, yüzeyi modifiye edilen nanoparçacıklar varlığında kristal yapıların iki ya da üç boyutlu ve tabakalı ya da küresel yapıda olduklarını işaret etmektedir.

Tablo 4.6. Saf PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri

Örnek	$\beta(^{\circ}\text{C/dak})$	n	Z	Z_c	R^2
PBS	5	1,42	4,12E-3	3,33E-1	0,994
	15	2,44	8,30E-2	8,47E-1	0,996
	25	2,51	3,52E-1	9,59E-1	0,997
	50	-	-	-	-
PBS/Grafen0,25	5	1,89	1,08E-2	4,00E-1	0,986
	15	1,96	9,59E-2	8,55E-1	0,989
	25	2,04	1,90E-1	9,35E-1	0,982
	50	-	-	-	-
PBS/Grafen0,5	5	2,56	3,60E-2	5,14E-1	0,996
	15	2,98	1,50E0	1,03E0	0,995
	25	3,24	9,64E0	1,09E0	0,999
	50	3,93	86,7E0	1,10E0	1,000
PBS/Grafen1	5	2,58	4,58E-2	5,39E-1	0,999
	15	3,21	2,07E0	1,05E0	0,994
	25	3,53	5,20E0	1,06E0	0,996
	50	4,27	234,2E0	1,11E0	0,999
PBS/F-Grafen0,25	5	2,53	7,45E-3	3,75E-1	0,999
	15	2,23	1,12E-1	8,64E-1	0,999
	25	2,58	2,54E-1	9,46E-1	0,996
	50	-	-	-	-
PBS/F-Grafen0,5	5	2,18	8,81E-3	3,88E-1	1,000
	15	2,39	1,39E-1	8,76E-1	0,997
	25	2,66	5,48E-1	9,76E-1	0,998
	50	-	-	-	-
PBS/F-Grafen1	5	2,63	1,58E-2	4,35E-1	1,000
	15	2,36	1,67E-1	8,87E-1	0,998
	25	2,87	6,08E-1	9,80E-1	0,999
	50	-	-	-	-
PBS/H-Grafen0,25	5	2,97	2,15E-2	4,64E-1	1,000
	15	2,24	1,52E-1	8,82E-1	0,996
	25	2,42	6,50E-1	9,82E-1	0,998
	50	-	-	-	-
PBS/H-Grafen0,5	5	2,59	3,03E-2	4,97E-1	0,999
	15	2,46	2,18E-1	9,04E-1	0,984
	25	2,50	9,19E-1	9,97E-1	0,996
	50	-	-	-	-
PBS/H-Grafen1	5	2,37	3,22E-2	5,02E-1	0,997
	15	2,76	9,69E-1	9,97E-1	0,997
	25	2,85	1,29E0	1,01E0	0,987
	50	-	-	-	-
PBS/O-Grafen0,25	5	2,25	3,00E-2	4,96E-1	0,999
	15	2,36	2,41E-1	9,09E-1	0,998
	25	2,52	8,72E-1	9,94E-1	0,992
	50	-	-	-	-
PBS/O-Grafen0,5	5	2,14	3,27E-2	5,04E-1	0,992
	15	2,42	2,52E-1	9,12E-1	0,997
	25	2,96	4,19E0	1,06E0	0,988
	50	-	-	-	-
PBS/O-Grafen1	5	2,94	3,40E-2	5,08E-1	0,998
	15	3,14	8,89E-1	9,92E-1	0,993
	25	3,19	9,47E0	1,09E0	0,995
	50	-	-	-	-
PBS/S-Grafen0,5	5	2,32	1,47E-2	4,30E-1	0,996
	15	2,63	2,67E-1	9,09E-1	0,997
	25	2,70	8,19E-1	9,92E-1	0,999
	50	-	-	-	-

Tablo 4.7. Saf PBS, PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri

Örnek	β (°C/dak)	n	Z	Z _c	R ²
Saf PBS	5	1,42	4,12E-3	3,33E-1	0,994
	15	2,44	8,30E-2	8,47E-1	0,996
	25	2,51	3,52E-1	9,59E-1	0,997
	50	-	-	-	-
PBS/MWCNT0,25	5	2,07	1,03E-2	4,01E-1	1,000
	15	2,87	1,22E-1	8,69E-1	0,999
	25	2,43	9,50E-1	9,97E-1	0,999
	50	-	-	-	-
PBS/MWCNT0,50	5	2,08	2,47E-2	4,77E-1	0,999
	15	2,87	3,00E-1	9,22E-1	0,998
	25	3,17	1,42E0	1,01E0	0,997
	50	3,38	4,15E0	1,07E0	0,999
PBS/MWCNT1	5	2,29	4,00E-2	5,25E-1	0,997
	15	2,30	2,86E-1	9,19E-1	0,999
	25	2,88	9,47E-1	9,98E-1	0,997
	50	3,24	1,03E0	1,00E0	0,998
PBS/F-MWCNT0,25	5	1,82	4,79E-3	3,43E-1	0,996
	15	2,13	8,39E-2	8,47E-1	0,999
	25	2,21	3,89E-1	9,62E-1	0,999
	50	-	-	-	-
PBS/F-MWCNT0,50	5	2,20	5,55E-3	3,53E-1	0,999
	15	2,22	9,19E-2	8,52E-1	0,999
	25	3,08	5,05E-1	9,73E-1	0,998
	50	-	-	-	-
PBS/F-MWCNT1	5	2,21	1,57E-2	4,36E-1	0,999
	15	2,31	1,18E-1	8,67E-1	0,998
	25	2,33	4,17E-1	9,66E-1	0,998
	50	-	-	-	-
PBS/H-MWCNT0,25	5	2,03	8,00E-3	3,80E-1	0,999
	15	2,46	9,93E-2	8,57E-1	0,999
	25	2,45	5,36E-1	9,75E-1	0,997
	50	-	-	-	-
PBS/H-MWCNT0,50	5	2,09	6,32E-3	3,63E-1	1,000
	15	2,84	1,55E-1	8,66E-1	0,993
	25	3,70	6,73E-1	9,84E-1	0,999
	50	-	-	-	-
PBS/H-MWCNT1	5	1,83	2,34E-2	4,72E-1	0,992
	15	2,16	1,43E-1	8,79E-1	0,992
	25	2,44	7,07E-1	9,86E-1	0,999
	50	-	-	-	-
PBS/O-MWCNT0,25	5	2,15	6,32E-3	3,63E-1	0,999
	15	2,13	8,73E-2	8,49E-1	0,999
	25	2,36	3,14E-1	9,54E-1	0,997
	50	-	-	-	-
PBS/O-MWCNT0,50	5	2,05	1,19E-2	4,12E-1	0,999
	15	2,15	1,28E-1	8,72E-1	1,000
	25	2,43	7,27E-1	9,87E-1	0,999
	50	2,11	14,98E0	1,06E0	1,000
PBS/O-MWCNT1	5	1,76	2,79E-2	4,89E-1	0,997
	15	2,10	1,62E-1	8,86E-1	0,999
	25	2,34	8,14E-1	9,92E-1	0,999
	50	-	-	-	-
PBS/S-MWCNT0,5	5	2,25	8,94E-3	3,89E-1	0,997
	15	2,11	1,08E-1	8,62E-1	0,999
	25	2,57	4,40E-1	9,68E-1	0,996
	50	-	-	-	-

Saf PBS için farklı soğutma hızlarında elde edilen Z_c değerleri (0,333; 0,847 ve 0,959) tüm nanokompozitler için verilen bir soğutma hızında elde edilen Z_c değerleri ile kıyaslandığında en düşük değerleri sergilediği görülmektedir. Z_c değeri kristalizasyonun hızı hakkında bilgi vermektedir ve ne kadar yüksek ise kristalizasyon o kadar hızlıdır. Tablo 4.6’da görüldüğü gibi, modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen içeren nanokompozitler arasında en yüksek Z_c değerini PBS/Grafen1 ve PBS/Grafen0,5 nanokompozitleri sergilemiştir. PBS/H-Grafen, PBS/O-Grafen ve PBS/S-Grafen nanokompozitleri ise saf PBS göre oldukça yüksek Z_c değerlerine sahiptir.

Tablo 4.7’de görüldüğü üzere, PBS/MWCNT1 ve PBS/MWCNT0,5 nanokompozitleri, MWCNT katkılı nanokompozitler arasında en yüksek Z_c değerine sahip olduğu görülmektedir. Esterifikasyon sonrası elde edilen MWCNT’leri içeren PBS/H-MWCNT, PBS/O-MWCNT VE PBS/S-MWCNT nanokompozitleri de saf PBS oranla yüksek Z_c değerleri göstermektedir. Bununla birlikte, modifiye nanotüplerin yüzeyindeki alkil zincirinin uzunluğunun da Z_c değerlerini etkilediği elde edilmiştir. Alkollerle modifiye edilen MWCNT katkılı nanokompozitler arasında, PBS/O-MWCNT nanokompozitlerinin en yüksek Z_c değerine sahip olduğu görülmektedir. Genel bir trend olarak modifiye nanotüplerin yüzeyindeki alkil zincir uzunluğu arttıkça, Z_c değerleri de artmaktadır. Aynı trend modifiye-grafen katkılı nanokompozitlerde de gözlemlenmekte, fakat MWCNT katkılı nanokompozitler kadar belirgin değildir. PBS/O-Grafen nanokompozitleri de diğer modifiye grafen katkılı nanokompozitlerden daha yüksek Z_c değerleri sergilemektedir. Bununla birlikte, en yüksek molekül ağırlığında alkol ile modifiye edilen ya da yüzeyinde en uzun alkil zincir grubu ihtiva eden MWCNT nanokompozitlerinin, yüzeyinde daha kısa zincir uzunluğunda alkil grubu içeren MWCNT katkılı nanokompozitlere kıyasla verilen bir soğutma hızında daha düşük Z_c değerlerine sahip olduğu elde edilmiştir. Bu durum, MWCNT yüzeyindeki alkil zincirinin 18 C’yi geçmesi durumunda kristalizasyon hızını yavaşlattığını göstermiştir. Buna rağmen, saf PBS ile kıyaslandığında kristalizasyon hızı daha yüksektir.

Genel olarak, modifiye edilen nanoparçacıkların PBS’nin kristalizasyon prosesini geliştirdiği tespit edilmiştir. Ancak, en yüksek kristalizasyon hızının yüzeyi modifiye edilmemiş grafen ve MWCNT içeren nanokompozitlerde olduğu görülmektedir. Bu

durum, daha öncede bahsedildiği gibi yüzey modifikasyonu sonrası PBS matris içinde oldukça homojen dağıtılan grafen ve MWCNT'lerin zincir hareketliliğini azaltmasına ve esterifikasyon reaksiyonları sonrası yüzeye aşıl原因an alkil zincir gruplarının PBS zincirlerinin katlanmasını engelleyici pendant grupları şekline davranması şeklinde açıklanabilir.

İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiğini incelemek için Avrami'den farklı olarak Ozawa yöntemi de kullanılmaktadır [146]. Avrami modelinde soğutma hızı ve sıcaklık değişimleri ihmal edilmiştir. Fakat sıcaklık değişimleri, özellikle soğutma hızı kristalizasyon sürecini etkilemektedir. Ozawa, Avrami denkleminde soğutma hızını ekleyerek yeniden düzenlemiştir (Eşitlik (4.7));

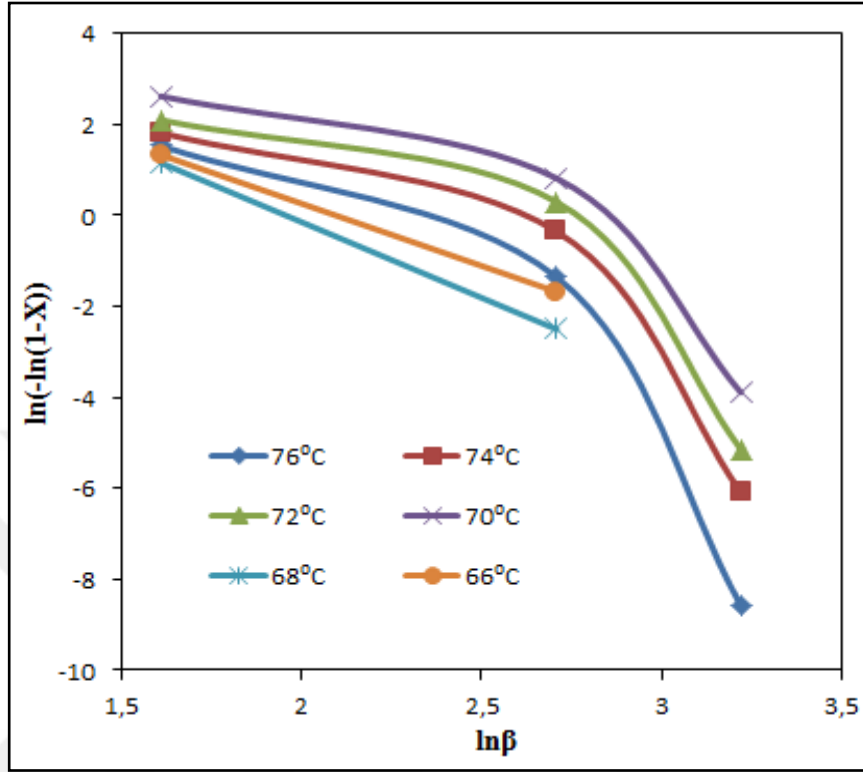
$$\ln\left(-\ln\left(1-X(t)\right)\right)=\ln K(T)-m\cdot\ln\beta \quad (4.7)$$

Ozawa denkleminde; m Ozawa üsteli, K(T) ise Ozawa hız sabitidir. Bu denklemden yararlanarak elde edilen $\ln(-\ln(1-X(t)))$ 'ye karşı $\ln\beta$ grafiğinden, K(T) ve m değerleri bulunabilir. Fakat Avrami modelinin geçerli olabilmesi için elde edilen eğrilerin lineer olması gerekmektedir [147]. Eğer doğrular lineer ise eğiminden m değeri, kayma noktasından ise K(T) değeri hesaplanabilir.

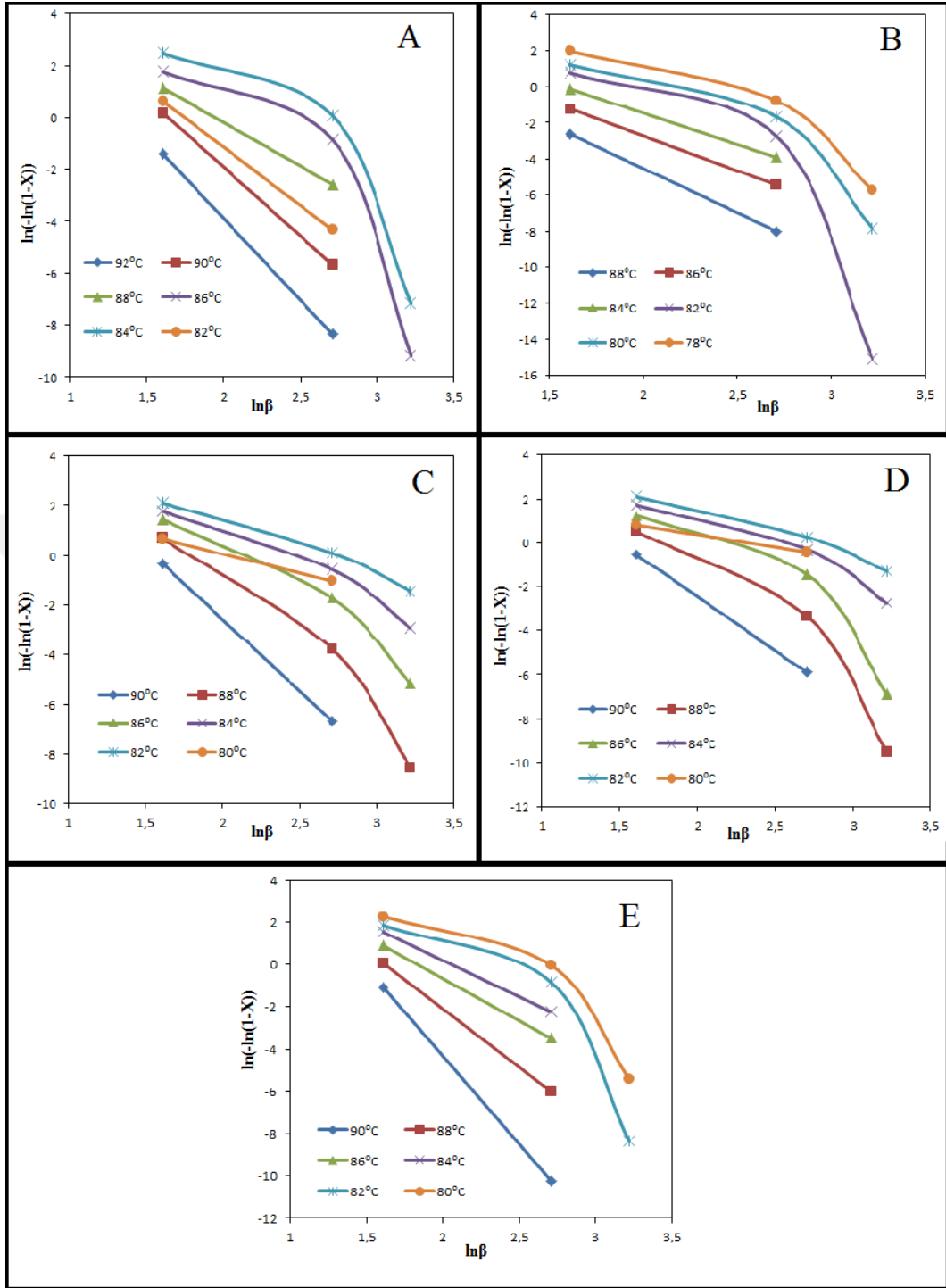
Şekil 4.37'da saf PBS, Şekil 4.38'da ağırlıkça %0,5 modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen içeren nanokompozitlerin, Şekil 4.39'de ise ağırlıkça %0,5 modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT içeren nanokompozitler için Ozawa eğrileri gösterilmektedir. %0,25 ve %1 nanoparçacık içeren PBS nanokompozitlerinin Ozawa grafikleri ise Şekil A.38-Şekil A.41 arasında verilmiştir.

Görüldüğü üzere hem saf PBS hem de tüm nanokompozitlerde elde edilen Ozawa eğrilerinin doğrusal olmadıkları görülmektedir. Bu bulgular, yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm örnekler için Ozawa modelinin geçerli olmadığını görülmektedir. Ozawa eşitliğinden meydana gelen sapma, verilen bir sıcaklıkta ve farklı soğutma hızlarında kristalizasyonun farklı periyotlarda meydana gelmesinden kaynaklanmış olabilir. Örneğin, yüksek soğutma hızlarında kristalizasyon başlangıç aşamasında meydana gelirken, düşük soğutma hızlarında ikincil kristalizasyonun gerçekleştiği son aşamada meydana gelmiş olabilir [148]. Bununla birlikte, farklı soğutma hızlarından dolayı, kristalizasyon prosesi farklı

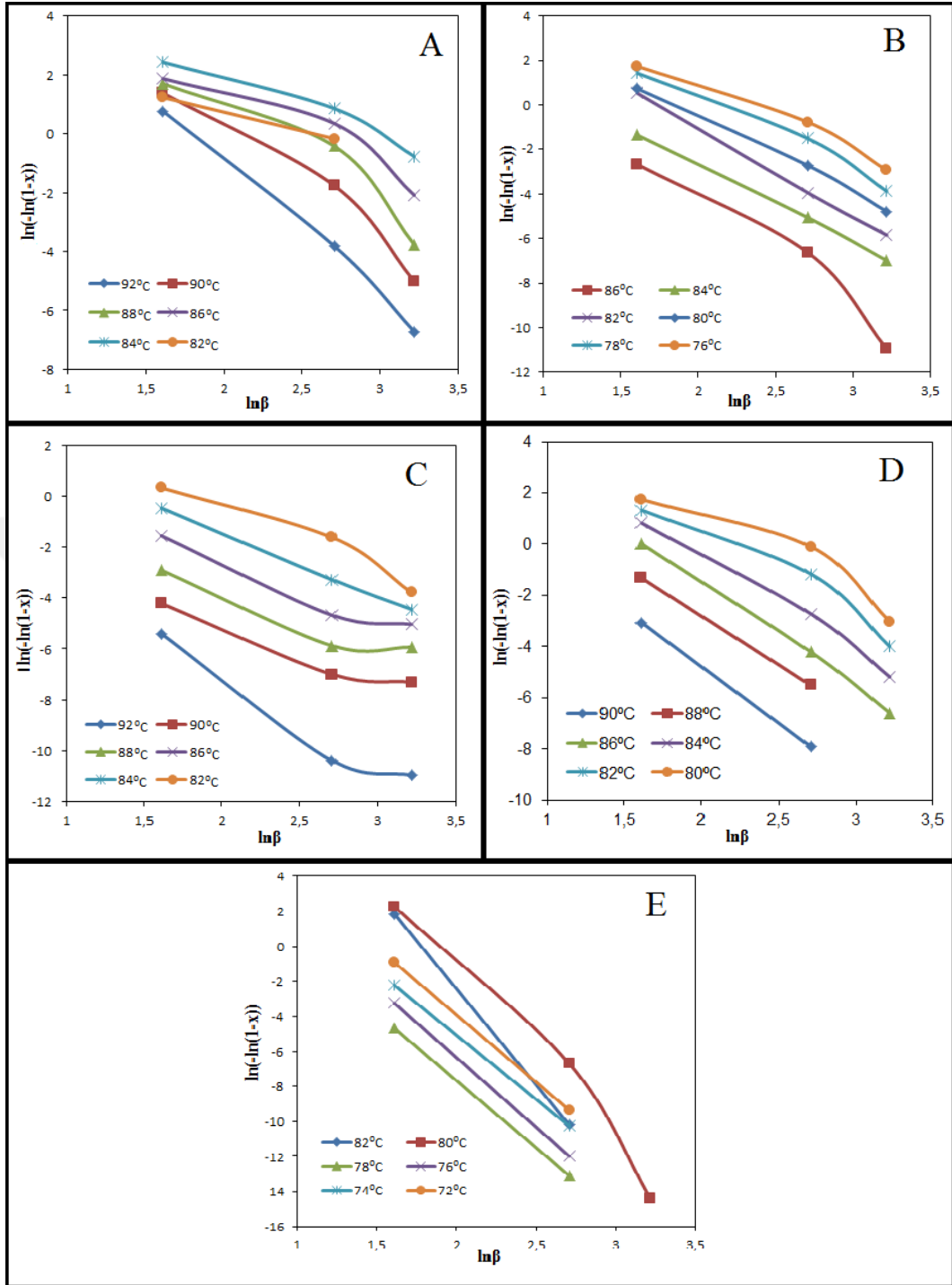
sıcaklık aralıklarında meydana gelir. Bundan dolayı, verilen bir sıcaklık ve soğutma hızında kristalizasyon aşaması birbirinden farklı olacaktır [131].



Şekil 4.37. Saf PBS için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan Ozawa eğrileri



Şekil 4.38. Nanokompozitlerin Ozawa eğrileri: A) PBS/Grafen0,5 B) PBS/F-Grafen0,5 C) PBS/H-Grafen0,5 D) PBS/O-Grafen0,5 E) PBS/S-Grafen0,5



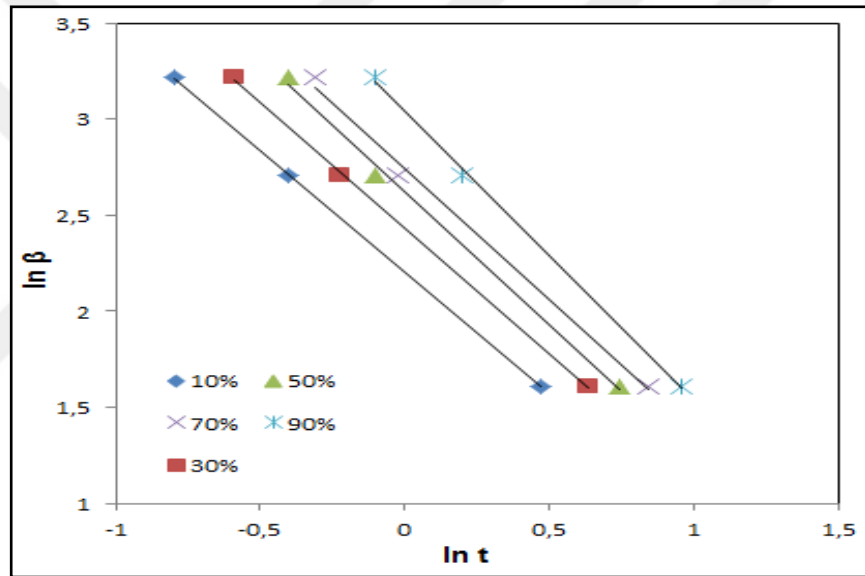
Şekil 4.39. Nanokompozitlerin Ozawa eğrileri: A) PBS/MWCNT0,5 B) PBS/F-MWCNT0,5 C) PBS/H-MWCNT0,5 D) PBS/O-MWCNT0,5 E) PBS/S-MWCNT0,5

Liu ve Mo; Avrami ve Ozawa modellerini birleştirerek, belirli bir kristalinite derecesinde izotermal olmayan kristalizasyon süreci ile ilgili yeni bir model önermişlerdir (Eşitlik (4.8) ve Eşitlik (4.9)) [83]:

$$\ln Z + n \cdot \ln t = \ln K(T) - m \cdot \ln \beta \quad (4.8)$$

$$\ln \beta = \ln F(T) - \alpha \cdot \ln t \quad (4.9)$$

$F(T)$ birim zamanda belirli bir kristalinite derecesine ulaşmak için gerekli olan soğutma hızıdır ($F(T) = [K(T)/Z]^{1/m}$). α ise Avrami üstelinin (n), Ozawa üsteline (m) oranıdır ($\alpha = n/m$).

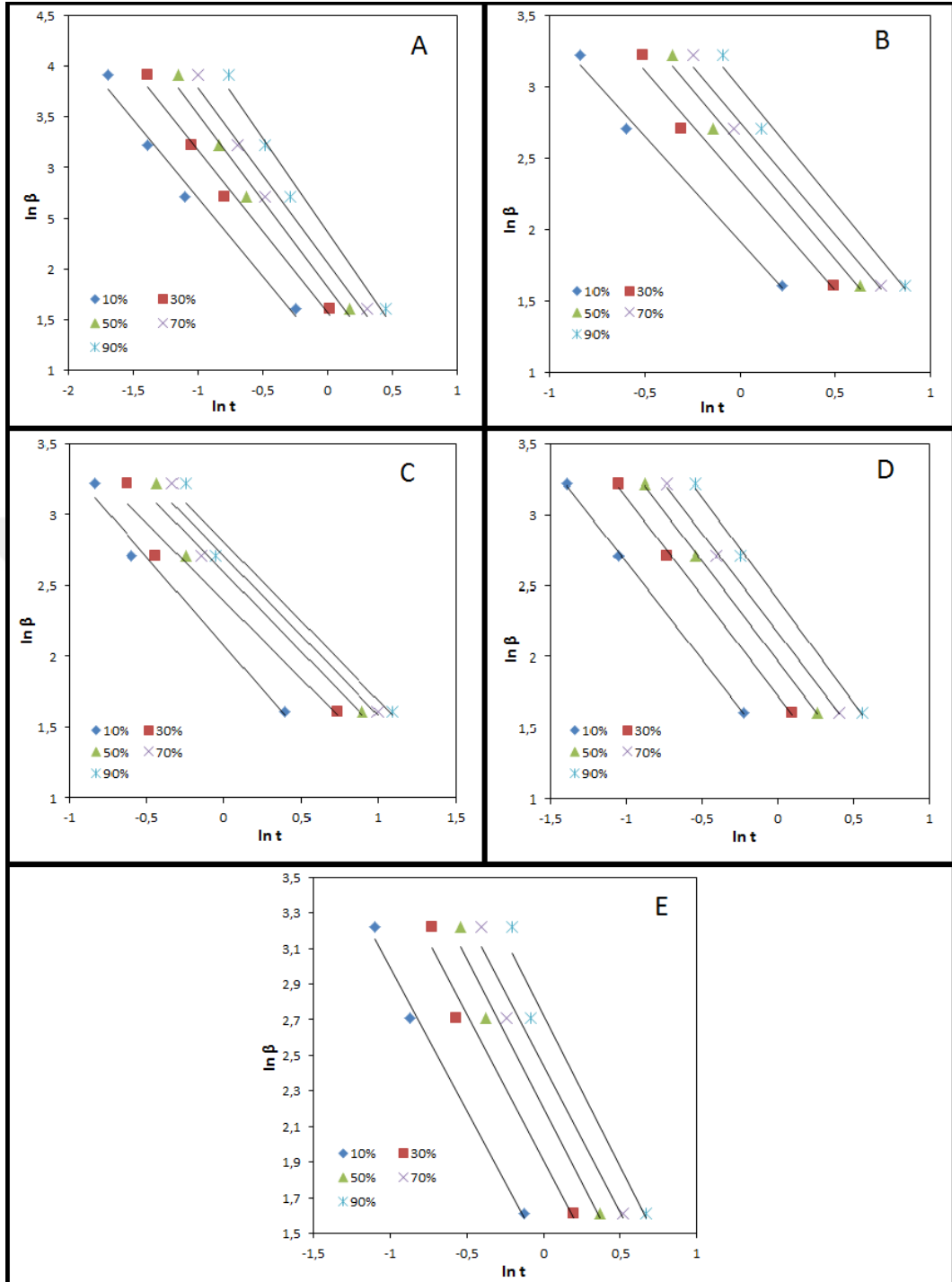


Şekil 4.40. Saf PBS için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri

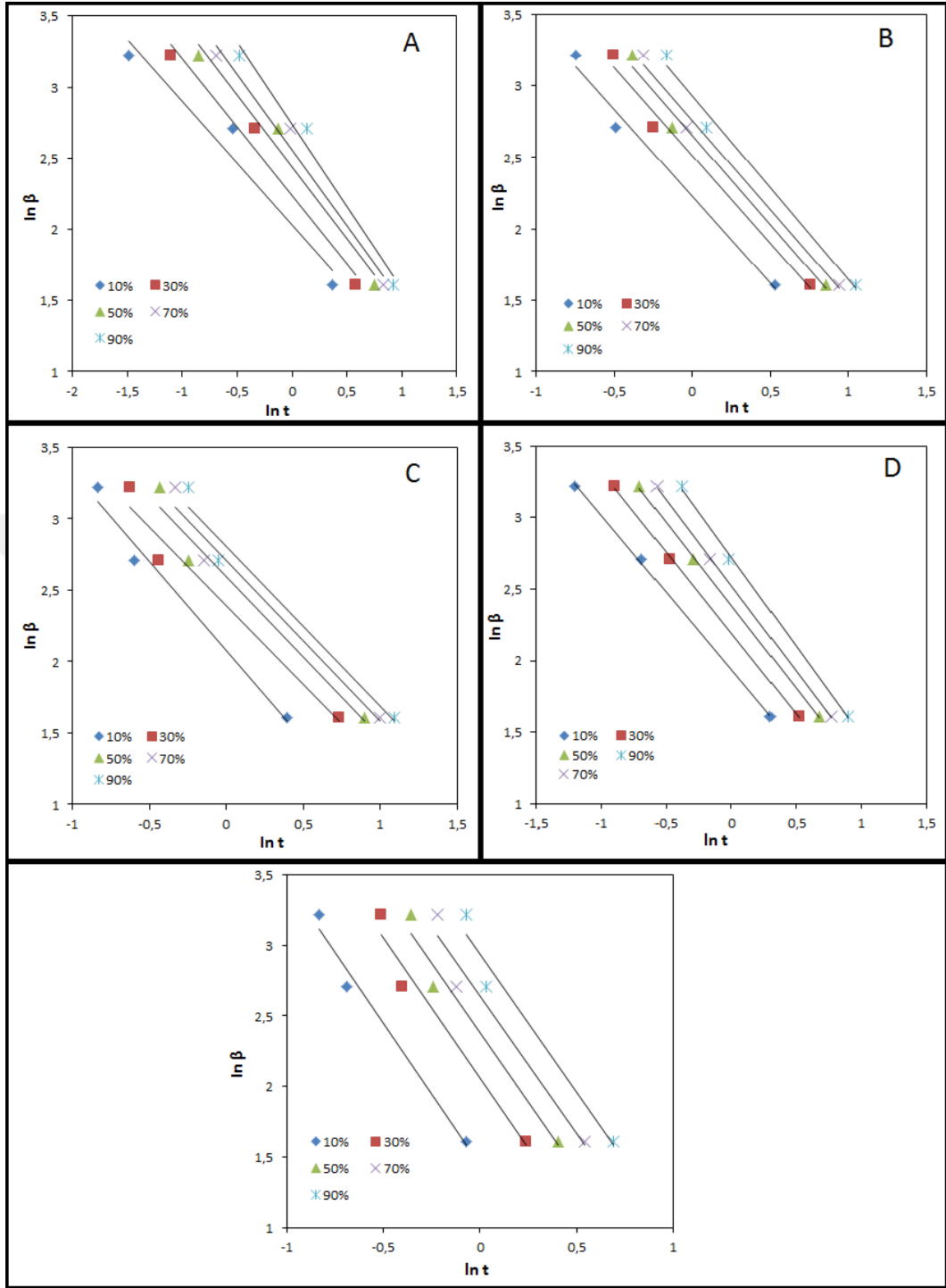
Birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinde; $F(T)$ 'nin küçük değerler alması birim zamanda belirli bir kristalinite değerine ulaşmak için düşük soğutma hızları, yüksek olması durumunda daha yüksek soğutma hızlarına gereksinim olduğu anlamına gelmektedir. Eşitlik (4.9)'dan yararlanarak çizilen $\ln \beta$ 'ya karşı $\ln t$ grafiğinin eğiminden α , kayma noktasından ise $F(T)$ değeri elde edilmektedir. Şekil 4.40'de saf PBS, Şekil 4.41'da ağırlıkça %0,5 modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen içeren nanokompozitlerin, Şekil 4.42'de ise ağırlıkça %0,5 modifiye edilmiş ve edilmemiş MWCNT içeren nanokompozitler için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri gösterilmektedir. %0,25 ve %1 nanoparçacık içeren PBS nanokompozitlerinin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri ise Şekil A.42-Şekil A.45 arasında verilmiştir.

Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'dan görüleceği üzere, saf PBS ve tüm nanokompozitlerde relatif kristalinite değeri artıkça, $F(T)$ değeri de artmaktadır. Saf PBS'nin belirli bir kristalinite değerinde tüm nanokompozitler için elde edilen $F(T)$ değerleri ile kıyaslandığında daha büyük bir $F(T)$ değeri sergilediği görülmektedir. Tüm nanokompozitlerin saf PBS göre düşük $F(T)$ değerleri sergilemeleri, kristalizasyon hızının daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir (Tablo 4.8 ve Tablo 4.9). Tüm nanokompozitler içinde en düşük $F(T)$ değerlerini PBS/Grafen1 ve PBS/MWCNT0,5 nanokompozitleri sergilemiştir.

Modifiye nanoparçacıklar ile hazırlanan nanokompozitlerin $F(T)$ değerleri modifiye edilmemiş grafen ve MWCNT katkılı kompozitlerden büyük, saf PBS'den ise küçüktür. Ayrıca modifiye grafen ve MWCNT yüzeylerindeki alkil zincirlerinin uzunluğuna bağlı olarak $F(T)$ değerleri de değişmekte ve zincir uzunluğunun artması ile özellikle düşük relatif kristalinite değerlerinde $F(T)$ değeri azalmaktadır. Bununla birlikte, saf PBS'den daha düşük $F(T)$ değerlerine sahip olmasına rağmen bir başka ifadeyle daha yüksek kristalizasyon hızı sergilemesine rağmen, S-Grafen ve S-MWCNT içeren nanokompozitler diğer alkollerle modifiye edilen nanoparçacık içeren nanokompozitlere göre daha yüksek $F(T)$ değerleri sergilemektedir. Kristalizasyon hızı baz alındığında, elde edilen bulguların tamamı Avrami kinetik modelinden elde edilen bulgularla örtüşmektedir. Bu da kinetik modellerin birbirleri ile uyumlu olduğu anlamına gelmektedir. Avrami modeli ve DSC termogramlarından soğutma esnasında elde edilen kristalizasyon sıcaklıkları ile uyumlu olarak, modifiye edilen nanokompozitler arasında en düşük $F(T)$ değerlerini PBS/O-Grafen ve PBS/O-MWCNT, nanokompozitleri vermiştir (Tablo 4.8 ve Tablo 4.9).



Şekil 4.41. Nanokompozitlerin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri: A) PBS/Grafen0,5 B) PBS/F-Grafen0,5 C) PBS/H-Grafen0,5 D) PBS/O-Grafen0,5 E) PBS/S-Grafen0,5



Şekil 4.42. Nanokompozitlerin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri: A) PBS/MWCNT0,5 B) PBS/F-MWCNT0,5 C) PBS/H-MWCNT0,5 D) PBS/O-MWCNT0,5 E) PBS/S-MWCNT0,5

Tablo 4.8. PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(T) (%)	A	F(T)
PBS	10	1,27	9,04
	30	1,31	11,40
	50	1,37	13,71
	70	1,37	15,54
	90	1,50	20,83
PBS/Grafen0,25	10	1,51	3,81
	30	1,57	6,22
	50	1,62	8,12
	70	1,68	10,26
	90	1,79	14,07
PBS/Grafen0,5	10	1,53	3,18
	30	1,61	4,78
	50	1,70	6,15
	70	1,72	7,77
	90	1,85	10,59
PBS/Grafen1	10	1,53	3,10
	30	1,54	4,62
	50	1,56	6,95
	70	1,67	6,99
	90	1,80	9,23
PBS/F-Grafen0,25	10	1,31	8,36
	30	1,33	11,72
	50	1,35	14,19
	70	1,38	16,61
	90	1,4	19,89
PBS/F-Grafen0,5	10	1,47	6,80
	30	1,54	10,40
	50	1,56	13,22
	70	1,57	15,72
	90	1,61	19,95
PBS/F-Grafen1	10	1,50	6,69
	30	1,51	10,57
	50	1,52	13,25
	70	1,55	16,32
	90	1,60	20,57

Tablo 4.8. (Devam) PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(T) (%)	A	F(T)
PBS/H-Grafen0,25	10	1,44	5,14
	30	1,51	8,00
	50	1,55	10,33
	70	1,57	12,83
	90	1,63	16,91
PBS/H-Grafen0,5	10	1,37	3,95
	30	1,34	6,00
	50	1,36	7,51
	70	1,39	9,08
	90	1,44	11,51
PBS/H-Grafen1	10	1,32	3,45
	30	1,36	5,04
	50	1,41	6,24
	70	1,45	7,66
	90	1,47	9,75
PBS/O-Grafen0,25	10	1,57	3,75
	30	1,61	6,16
	50	1,62	8,21
	70	1,57	10,47
	90	1,61	14,25
PBS/O-Grafen0,5	10	1,37	3,64
	30	1,39	5,65
	50	1,40	7,18
	70	1,41	8,76
	90	1,44	11,07
PBS/O-Grafen1	10	1,24	4,08
	30	1,28	5,79
	50	1,31	7,07
	70	1,34	8,47
	90	1,41	10,53
PBS/S-Grafen0,5	10	1,60	4,01
	30	1,64	6,74
	50	1,67	9,08
	70	1,64	11,49
	90	1,70	15,29

Tablo 4.9. PBS, PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(T) (%)	A	F(T)
PBS	10	1,27	9,04
	30	1,31	11,40
	50	1,37	13,71
	70	1,37	15,54
	90	1,50	20,83
PBS/MWCNT0,25	10	0,84	7,65
	30	0,95	9,40
	50	1,01	11,41
	70	1,07	12,88
	90	1,16	15,39
PBS/MWCNT0,5	10	1,47	5,25
	30	1,48	7,40
	50	1,51	8,80
	70	1,58	10,37
	90	1,71	13,57
PBS/MWCNT1	10	1,22	6,13
	30	1,26	8,30
	50	1,31	9,93
	70	1,38	11,83
	90	1,47	14,72
PBS/F-MWCNT0,25	10	1,26	8,67
	30	1,29	10,08
	50	1,33	11,89
	70	1,35	14,11
	90	1,53	18,73
PBS/F-MWCNT0,5	10	1,21	9,27
	30	1,23	12,33
	50	1,24	14,22
	70	1,25	15,80
	90	1,28	18,67
PBS/F-MWCNT1	10	1,29	8,07
	30	1,38	10,01
	50	1,4	12,08
	70	1,47	14,25
	90	1,59	18,90

Tablo 4.9. (Devam) PBS, PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT için birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinden elde edilen farklı soğutma hızlarında hesaplanmış kinetik parametre değerleri

Örnek	X(T) (%)	A	F(T)
PBS/H-MWCNT0,25	10	1,07	8,02
	30	1,10	10,06
	50	1,11	12,02
	70	1,13	13,25
	90	1,11	16,06
PBS/H-MWCNT0,5	10	1,10	7,14
	30	1,10	9,97
	50	1,12	11,94
	70	1,13	13,87
	90	1,13	15,96
PBS/H-MWCNT1	10	1,36	7,09
	30	1,37	8,61
	50	1,38	10,20
	70	1,39	12,07
	90	1,45	16,01
PBS/O-MWCNT0,25	10	1,16	8,53
	30	1,19	11,11
	50	1,27	12,74
	70	1,30	14,95
	90	1,35	18,98
PBS/O-MWCNT0,5	10	1,07	6,92
	30	1,13	8,94
	50	1,05	10,72
	70	1,11	12,27
	90	1,24	14,88
PBS/O-MWCNT1	10	1,05	6,37
	30	1,40	7,79
	50	1,53	8,87
	70	1,51	10,37
	90	1,56	14,06
PBS/S-MWCNT0,5	10	1,11	7,30
	30	1,90	10,36
	50	1,91	12,17
	70	1,94	15,77
	90	1,95	18,90

Yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT'nin PBS matris için çekirdeklenme aktivitesini ölçmek için yüksek lisans tez çalışması kapsamında Dobrev ve Gutzow kinetik modelleri çalışılmıştır. Dobrev ve Gutzow [149, 150] çekirdeklendirme ajanlarının etkinliğini ölçmek için bir yöntem geliştirmiştir (Eşitlik (4.10)):

$$\varphi = \frac{B^*}{B} \quad (4.10)$$

Burada, φ çekirdeklenme aktivitesi, B^* ve B ise sırasıyla heterojen kristalizasyon ve homojen kristalizasyon ortam parametreleridir. B parametresi Eşitlik (4.11)'deki gibi açıklanmıştır:

$$B = \frac{\omega \sigma^3 V_m^2}{3nk_B T_m^0 \Delta S_m^2} \quad (4.11)$$

Burada, V_m kristallenen fazın molar hacmi, σ spesifik enerji, w geometrik faktör, ΔS_m erime entropisi, T_m^0 denge erime sıcaklığı ve k_B Boltzman sabitidir. Bununla birlikte, B parametresi deneysel veriler varlığında Eşitlik (4.12) kullanılarak da elde edilebilir:3

$$\ln \beta = C - \frac{B}{\Delta T_c^2} \quad (4.12)$$

Burada; C sabit, $\Delta T_c = T_m - T_c$, β ise soğutma hızıdır. Bu denklem kullanılarak; $\ln \beta$ 'ya karşı $1/\Delta T_c^2$ grafiğe geçirildiğinde eğimden saf PBS için B , nanokompozitler için ise B^* parametreleri bulunabilir. Elde edilen değerler Eşitlik (4.10)'da yerine konularak, çekirdeklenme aktivitesi (φ) değerleri bulunur. Bu yöntemle göre, φ değeri sıfıra ne kadar yakın ise katkı maddelerinin çekirdeklenme aktivitesi o kadar yüksek demektir. Aksi durumda, yani φ bire ne kadar yakın ise çekirdeklenme aktivitesi o kadar düşük demektir.

Tablo 4.10'da saf PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen ve Tablo 4.11'de ise PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitleri için elde edilen B , B^* ve φ değerleri verilmiştir.

Tablo 4.10. PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen nanokompozitleri için Dobrega ve Gutzow parametreleri ve farklı matematiksel modellerden elde edilmiş aktivasyon enerji değerleri

Örnek	B	B*	B*/B	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) (Kissinger)	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) (Takhor)
PBS	3486	-	-	-85,50	-79,8
PBS/Grafen0,25	-	1759	0,50	-98,10	-92,30
PBS/Grafen0,5	-	1506	0,43	-112,18	-106,26
PBS/Grafen1	-	1449	0,41	-130,55	-124,58
PBS/F-Grafen0,25	-	2503	0,72	-64,95	-59,25
PBS/F-Grafen0,5	-	2406	0,69	-84,59	-78,82
PBS/F-Grafen1	-	2268	0,65	-82,11	-76,34
PBS/H-Grafen0,25	-	1750	0,50	-87,33	-81,50
PBS/H-Grafen0,5	-	2161	0,62	-177,92	-171,97
PBS/H-Grafen1	-	1917	0,54	-219,37	-213,37
PBS/O-Grafen0,25	-	1766	0,51	-140,42	-134,49
PBS/O-Grafen0,5	-	2025	0,58	-188,11	-182,15
PBS/O-Grafen1	-	1756	0,50	-194,71	-188,74
PBS/S-Grafen0,5	-	1577	0,45	-90,55	-84,69

Tablo 4.11. PBS, PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitleri için Dobrega ve Gutzow parametreleri ve farklı matematiksel modellerden elde edilmiş aktivasyon enerji değerleri

Örnek	B	B*	B*/B	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) (Kissinger)	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol) (Takhor)
PBS	3486	-	-	-85,5	-79,8
PBS/MWCNT0,25	-	2086	0,59	-147,8	-141,8
PBS/MWCNT0,5	-	1188	0,34	-182,8	-176,8
PBS/MWCNT1	-	1147	0,30	-149,7	-143,7
PBS/F-MWCNT0,25	-	3307	0,94	-93,7	-88,0
PBS/F-MWCNT0,5	-	3769	1,08	-153,3	-147,5
PBS/F-MWCNT1	-	3244	0,93	-98,7	-92,9
PBS/H-MWCNT0,25	-	3311	0,95	-169,9	-164,1
PBS/H-MWCNT0,5	-	2370	0,68	-198,0	-196,8
PBS/H-MWCNT1	-	2318	0,66	-159,1	-153,2
PBS/O-MWCNT0,25	-	3186	0,91	-74,8	-69,2
PBS/O-MWCNT0,5	-	2172	0,62	-173,8	-167,9
PBS/O-MWCNT1	-	2214	0,63	-174,5	-168,6
PBS/S-MWCNT0,5	-	3381	0,96	-135,3	-129,4

Tablo 4.10'dan görüleceği üzere %0,25 grafen içeren PBS/Grafen nanokompozitinin ϕ değeri 0,50 iken, grafen içeriğinin artmasıyla birlikte çekirdeklenme aktivitesi değeri daha da azalarak sifıra yaklaşmıştır. Bununla birlikte, grafen içeren tüm nanokompozitler içinde en düşük ϕ değeri yüzeyi modifiye edilmemiş grafen içeren PBS nanokompozitlerinde elde edilmiştir. Bu bulgular, grafenin çekirdeklenme aktivitesinin çok yüksek olduğu anlamına gelmektedir. PBS/F-Grafen

nanokompozitlerinin ϕ değerleri ise 0,72-0,65 arasındadır. F-Grafen yükleme oranı artıkça ϕ değeri azalmıştır. Modifiye-grafenler arasında ise en düşük ϕ değerini PBS/O-Grafen nanokompozitleri göstermiştir. PBS/H-Grafen0,25, PBS/H-Grafen0,5 ve PBS/H-Grafen1 nanokompozitleri için ϕ değerleri sırasıyla 0,50, 0,62 ve 0,54 şeklinde elde edilmiştir. Bu bulgular H-Grafen'nin çekirdeklenme aktivitesini kanıtlamaktadır. Benzer bir trend Tablo 4.11'de görüldüğü üzere PBS/H-MWCNT nanokompozitleri için de elde edilmiştir. H-MWCNT'nin düşük yükleme oranlarına göre yüksek yükleme oranlarında çekirdeklenme aktivitesi çok belirgindir. MWCNT katkılı nanokompozitlerde en düşük ϕ değerleri PBS/MWCNT nanokompozitlerinde elde edilmiştir. PBS/F-MWCNT nanokompozitlerinde ise ϕ değerleri 1 yaklaşmaktadır. Bu durum F-MWCNT'nin çekirdeklenme aktivitesinin son derece düşük olduğu anlamına gelmektedir. Bu durumun F-MWCNT'nin hidrofilik özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Alkollerle modifiye edilen MWCNT içeren nanokompozitlerde ise en düşük ϕ değeri PBS/O-MWCNT nanokompozitlerinde elde edilmiştir. Genel olarak, tüm nanokompozitler için ϕ değerlerinin sıfıra yaklaşması hem yüzeyi modifiye edilmiş hem de edilmemiş grafen ve MWCNT'lerin çekirdeklenme ajanı gibi davrandıklarını göstermektedir.

Aktivasyon enerjisi (ΔE) polimerlerin kristalizasyon süreci için önemli bir faktördür. Aktivasyon enerjisinin hesaplanabilmesi için literatürde birçok matematiksel yaklaşım mevcuttur. Tez çalışması kapsamında Kissinger [149, 151] ve Takhor [152, 153] tarafından önerilen yaklaşımlar kullanılmıştır. Eşitlik (4.13) ve Eşitlik (4.14)'de sırasıyla Kissinger ve Takhor denklemleri gösterilmektedir.

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (4.13)$$

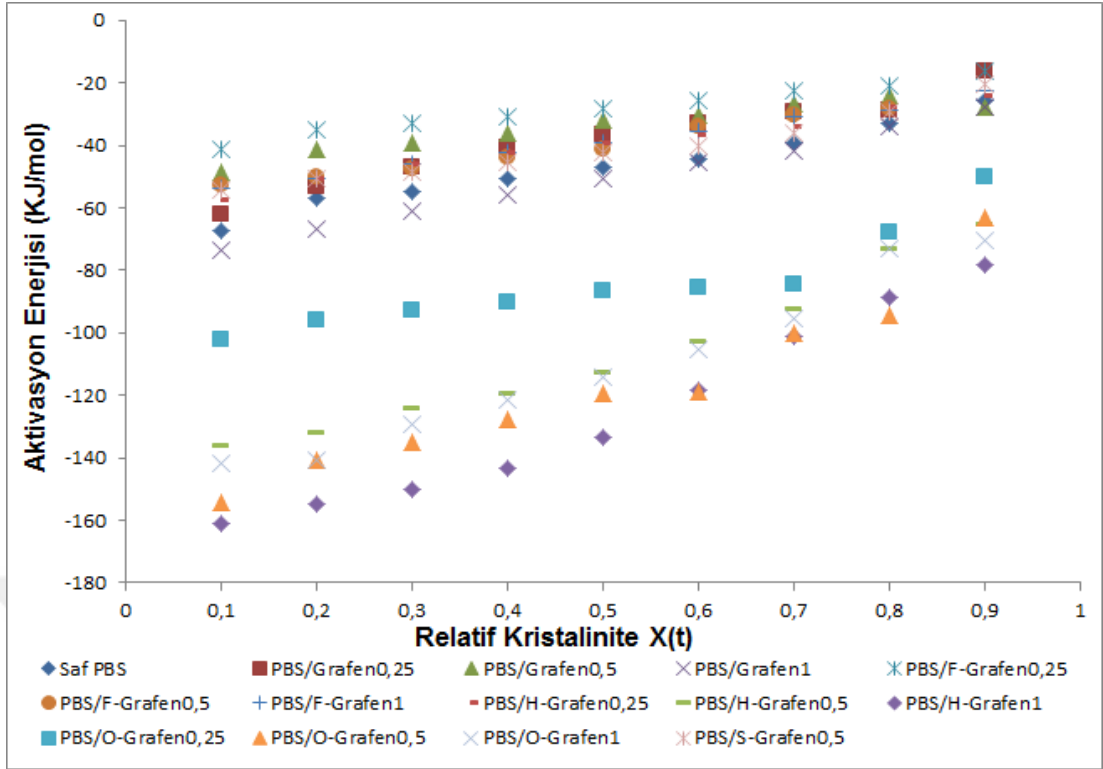
$$\frac{d(\ln\beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (4.14)$$

Burada, R gaz sabiti, T_p pik sıcaklığı, β soğutma hızı ve ΔE aktivasyon enerjisidir. Takhor matematiksel yaklaşımında, $1/T_p$ 'ye karşı $\ln \beta$ grafik edildiğinde elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta E/R$ değerleri elde edilir. Kissinger matematiksel yaklaşımında ise $1/T_p$ 'ye karşı $\ln(\beta/T_p^2)$ grafiğin eğiminden $-\Delta E/R$ değerleri elde edilir. Saf PBS ve tüm nanokompozitler için elde edilen aktivasyon enerji değerleri ise Tablo 4.10 ve Tablo 4.11'de verilmiştir. Aktivasyon enerjisi kristalizasyon yeteneğinin bir göstergesidir [154]. Genellikle aktivasyon enerjisinin düşük olması kristalizasyon yeteneğinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir [154]. Tablo 4.10 ve Tablo 4.11'den görüleceği üzere tüm nanokompozitler saf PBS göre daha düşük bir aktivasyon enerjisi sergilemiştir. Ayrıca, modifiye grafen ve MWCNT katkılarında yüzeydeki zincir uzunluğunun artması ile aktivasyon enerjisi azalmıştır. PBS/F-MWCNT nanokompozitinin aktivasyon enerjisi değerinin ise saf PBS'ye yakın bir değer sergilediği görülmektedir. Bu sonuçlar, saf PBS'nin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğinin modifiye edilmiş ve edilmemiş nanoparçacıklar varlığında kolaylaştığını göstermiştir.

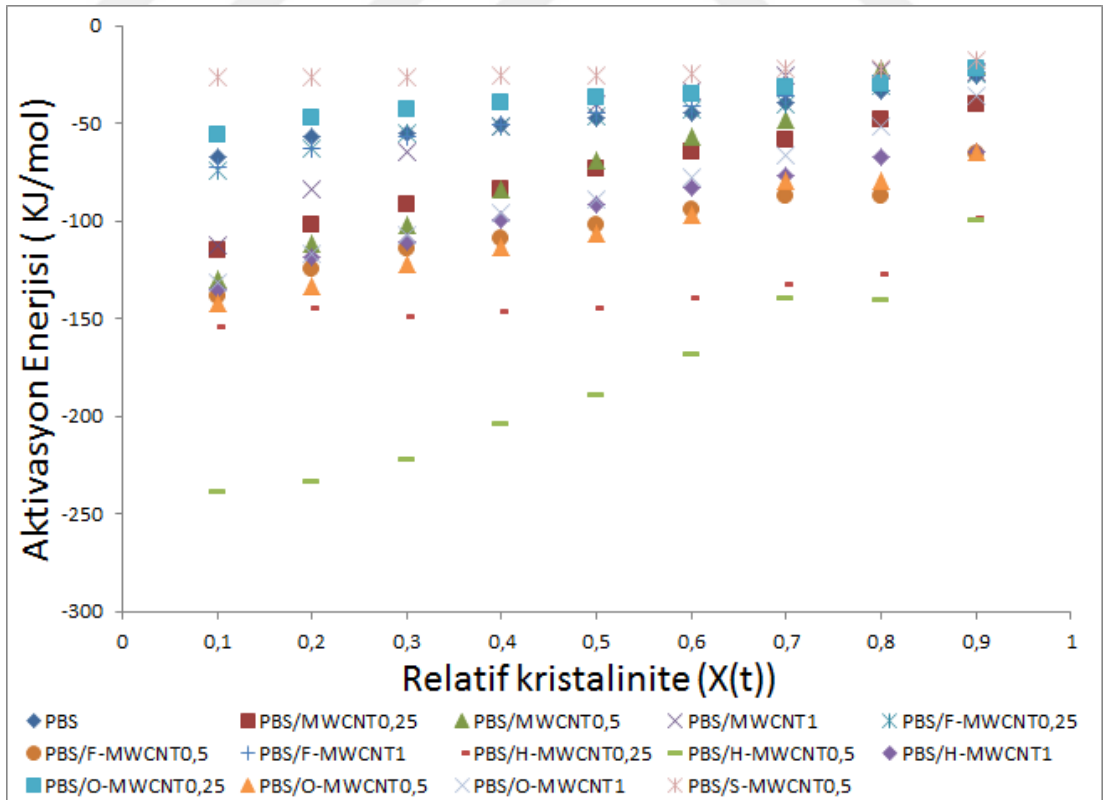
Friedman aktivasyon enerjisini hesaplamak için başka bir yöntem geliştirmiştir [155-157]. Friedman yönteminde aktivasyon enerjisi her bir kristalinite değeri için hesaplanabilmektedir. Bu yüzden kristalizasyon sürecinin aktivasyon enerjisi ile ilişkisi daha ayrıntılı bir şekilde incelenebilmektedir. Eşitlik (4.15)'de Friedman denklemi verilmiştir:

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)_{x,t} = C - \frac{\Delta E_{x,t}}{RT_{x,t}} \quad (4.15)$$

Burada, dX/dt verilen bir relatif kristalinite değeri için (X_t) zamanın bir fonksiyonu olarak anlık kristalizasyon hızını, R evrensel gaz sabitini, $\Delta E_{x,t}$ ise X_t 'nin verilen bir değerinde prosesin efektif enerji bariyerini göstermektedir ve C ise bir sabiti göstermektedir. Eşitlik (4.15) kullanılarak dx/dt 'ye karşı $1/T$ grafiğe geçirildiğinde eğimden aktivasyon enerjisi elde edilir. Saf PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen, PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitleri için aktivasyon enerjisi-relatif kristalinite grafikleri Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'da verilmiştir.



Şekil 4.43. Saf PBS, PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen nanokompozitlerinin aktivasyon enerjisi-relatif kristalinite grafikleri



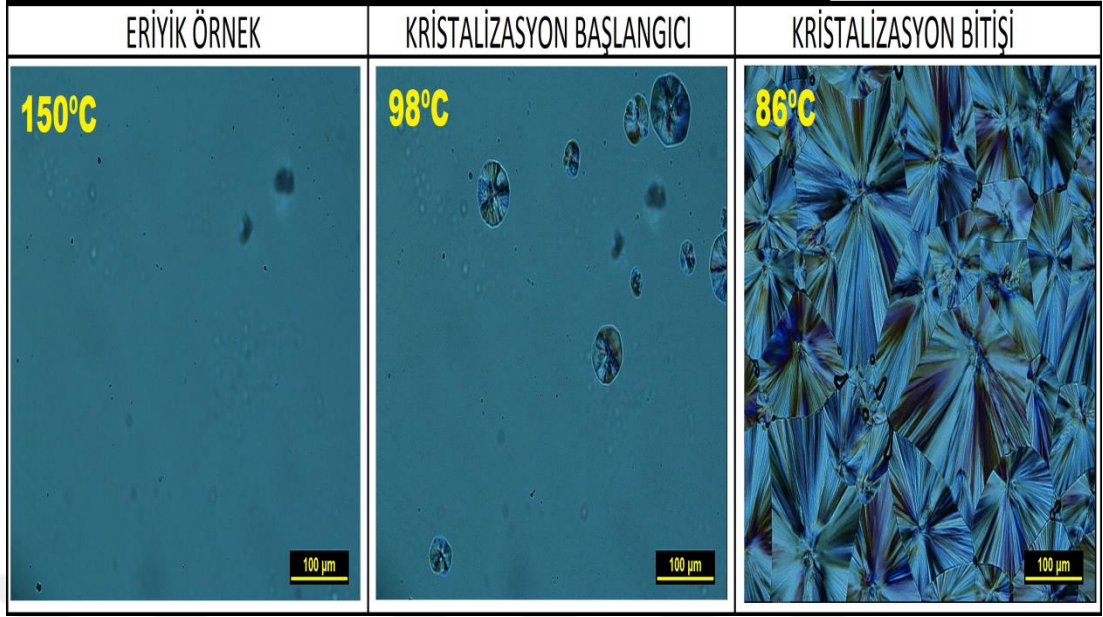
Şekil 4.44. Saf PBS, PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitlerinin aktivasyon enerjisi-relatif kristalinite grafikleri

Saf PBS ve tüm nanokompozitler için elde edilen aktivasyon enerjilerinin negatif değerler aldığı görülmektedir (Şekil 4.43 ve Şekil 4.44). Buda sıcaklığın azalmasıyla kristallizasyonun arttığı anlamına gelmektedir. Ayrıca, relatif kristalinite değerleri arttıkça aktivasyon enerjisi de artmaktadır. Bu artış kristalinite oranının artmasıyla kristallenmenin zorlaştığını göstermektedir. Şekil 4.43'den görüleceği üzere, grafen içeren nanokompozitler içinde PBS/H-Grafen0,5 ve PBS/O-Grafen1 nanokompozitlerinin en düşük aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmektedir. PBS/Grafen nanokompozitleri saf PBS'ye yakın aktivasyon enerjisi değerleri sergilemiştir. Benzer bulgular MWCNT içeren nanokompozitler için de elde edilmiştir. Şekil 4.44'den görüleceği üzere H-MWCNT içeren nanokompozitler verilen bir relatif kristaliniteye en düşük aktivasyon enerjisi değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

4.4. Polarize Optik Mikroskop (POM) Çalışmaların İncelenmesi

Tez çalışması kapsamında saf PBS'nin ve nanokompozitlerin kristal morfolojisini incelemek amacıyla POM analizleri yapılmıştır. Bu amaçla; DSC verileri baz alınarak belirlenen sıcaklık aralığında, POM analizlerinde, PBS ve PBS nanokompozitleri 25°C'den 150 °C'ye ısıtılmış, ardından ısıl geçişin ortadan kaldırılması için 150 °C'de 5 dakika bekletilmiş ve son olarak 1 °C/dak hızla 75°C'ye soğutulmuştur. Eriyikten soğuma sırasında gerçekleşen çekirdeklenme, embriyo kristal oluşumu ve kristallerin büyümesi gözlemlenerek kristalizasyon süreci incelenmiştir.

Şekil 4.45'de saf PBS ve Şekil 4.46'de ise ağırlıkça %0,5 grafen içeren PBS/Grafen, PBS/modifiye-Grafen nanokompozitlerin çekirdeklenme başlangıç sıcaklığı ve sferülit oluşumunu gösteren POM mikrografları gösterilmiştir. Şekil 4.45'den görüleceği üzere Saf PBS 98°C'de kristallenmeye başlamış ve kristalizasyon süreci 86°C'de tamamlanmıştır. 98°C'de oluşmaya başlayan küresel yapıdaki sferulitler ortalama 50-110 µm ortalama çapında iken kristallenme tamamladıktan sonra sferulitlerin büyüdüğü ve ortalama çaplarının 250-500 µm arasında değiştiği görülmektedir.



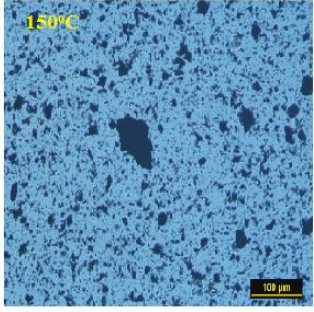
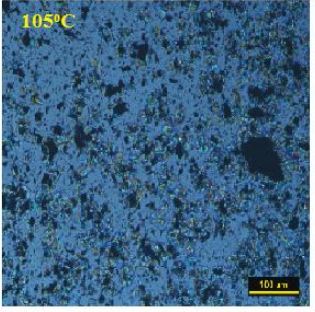
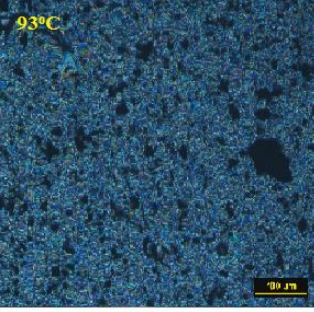
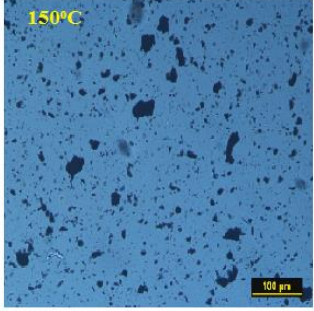
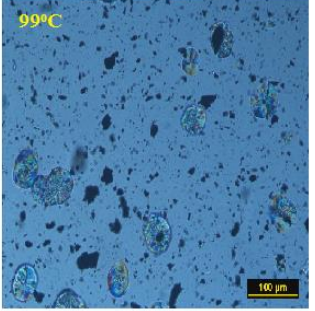
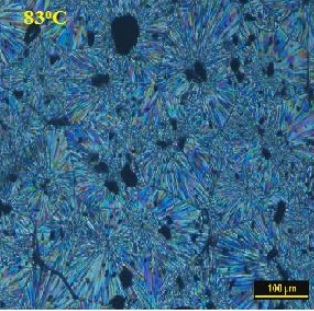
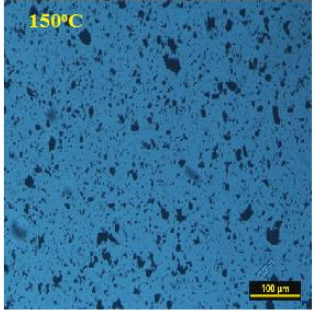
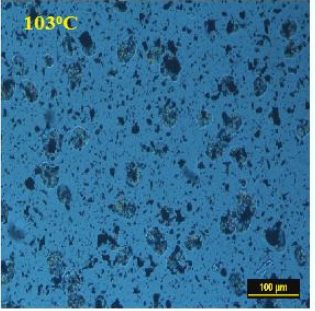
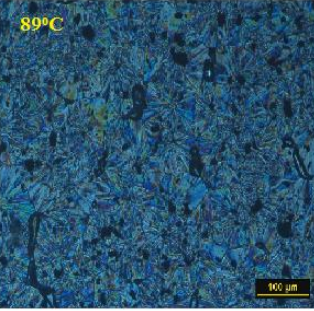
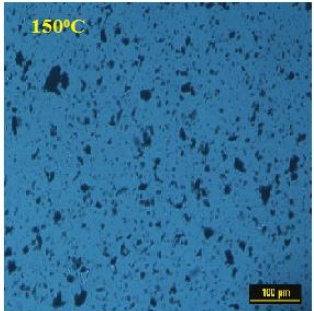
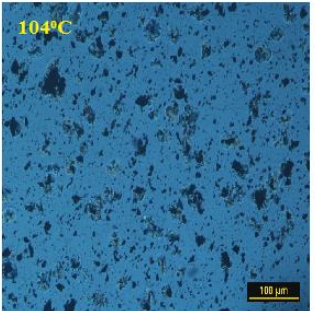
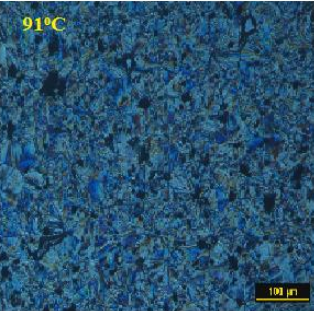
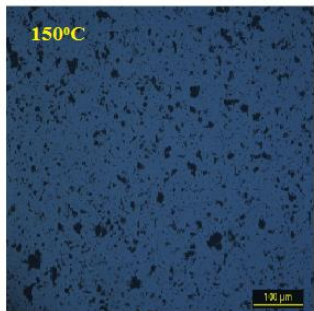
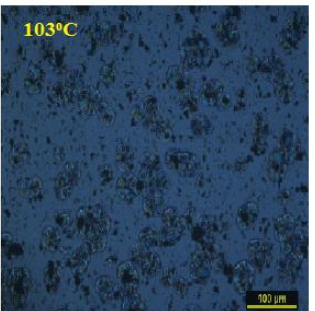
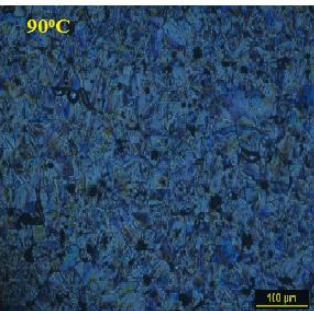
Şekil 4.45. Saf PBS'nin POM görüntüleri (soğutma hızı: 1°C/dak)

%0,5 oranında grafen ilavesiyle birlikte saf PBS'ye kıyasla kristal oluşumunun soğutma esnasında yüksek sıcaklıklara kaydığı tespit edilmiştir (Şekil 4.46). Ayrıca, oluşan kristallerin ortalama öaplarının azaldığı ve kristal yoğunluğunun arttığı bulunmuştur (Tablo 4.12). Okside grafen nanoparçacıkları katkulu PBS nanokompozitlerde ise kristalizasyon başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının saf PBS ile benzer değerler sergilediği, ortalama sferulit çapının arttığı ve çekirdeklenme yoğunluğunun azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.46 ve Tablo 4.12). Alkollerle modifikasyon sonrası soğutma esnasında kristalizasyon başlangıç sıcaklığı tekrar yüksek değerlere kaymış ve F-Grafen içeren nanokompozitler ve saf PBS ile kıyaslandığında ortalama sferulit çaplarında azalmalar gözlenmiştir. Çekirdeklenme yoğunluğunun artması sferulit boyutlarının küçülmesine neden olmuştur.

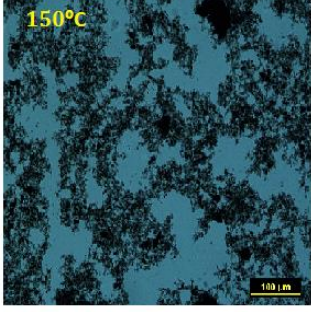
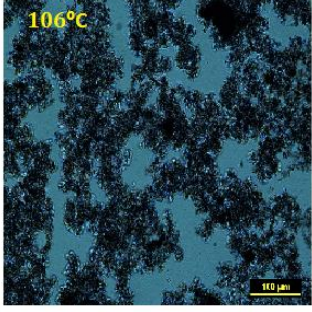
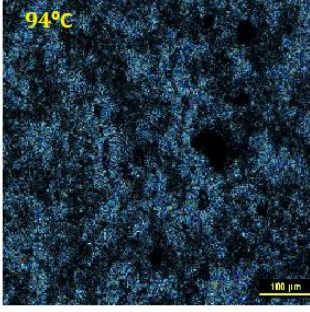
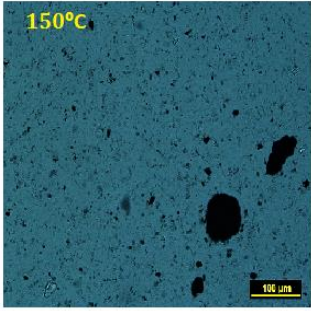
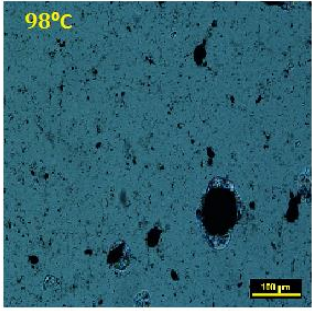
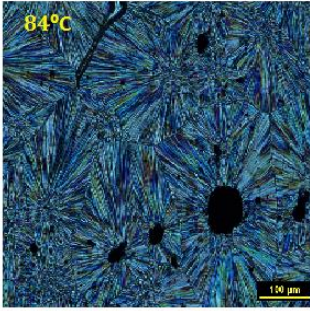
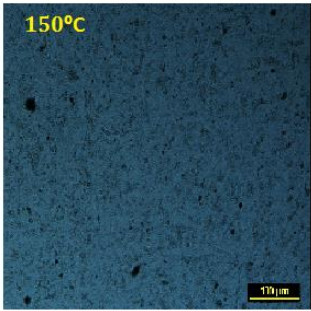
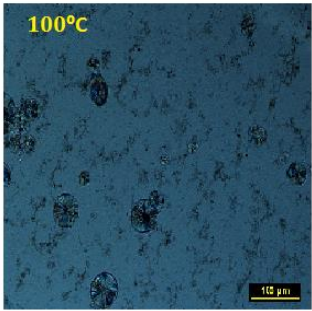
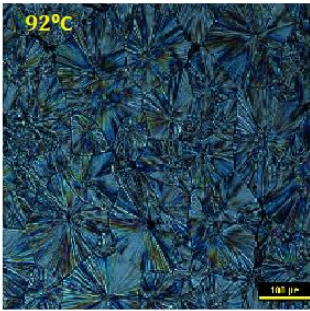
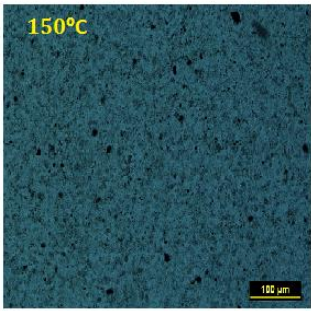
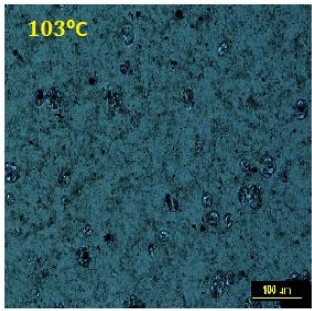
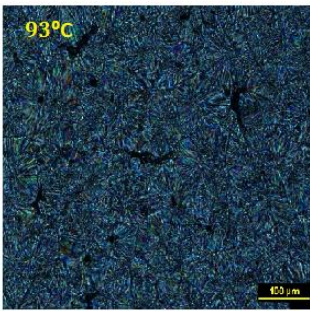
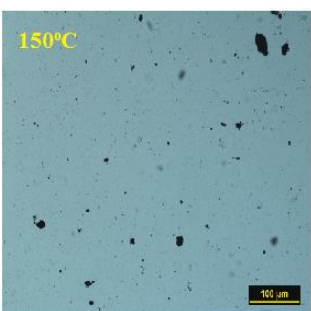
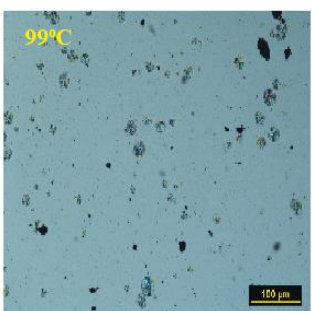
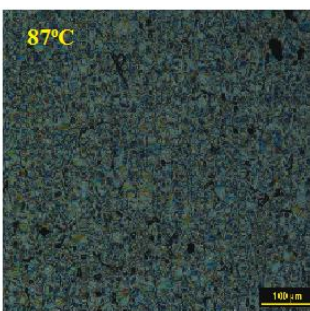
Tablo 4.12. PBS, ve modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT içeren PBS nanokompozitleri için POM görüntülerinden elde edilen kristalizasyon sıcaklıkları ve ortalama sferulit çapları

Örnek adı	Kristalizasyon başlangıç sıcaklığı (°C)	Kristalizasyon bitiş sıcaklığı (°C)	Ortalama sferulit çapı (µm)		Çekirdeklenme yoğunluğu	
			Kristalizasyon başlangıcında	Kristalizasyon bitişinde	Kristalizasyon başlangıcında	Kristalizasyon bitişinde
PBS	98	86	50-110	250-500	Az	Az
PBS/Grafen0,5	105	93	3,5-7	15-21	Çok	Çok
PBS/F-Grafen0,5	99	83	42-78	178-215	Az	Orta
PBS/H-Grafen0,5	103	89	23-35	57-71	Orta	Çok
PBSO-/Grafen0,5	104	91	8-35	43-55	Çok	Çok
PBS/S-Grafen0,5	103	90	21-35	55-70	Çok	Çok
PBS/MWCNT0,5	106	104	3,5-7	15-20	Çok	Çok
PBS/F-MWCNT0,5	98	84	35-50	214-228	Az	Orta
PBS/H-MWCNT0,5	100	92	35-70	178-192	Az	Orta
PBS/O-MWCNT0,5	103	93	3,5-35	42-64	Çok	Çok
PBS/S-MWCNT0,5	99	87	7-21	46-71	Çok	Çok

Benzer bulgular MWCNT içeren nanokompozitlerde de elde edilmiştir. Kristallenme en erken yüzeyi modifiye edilmemiş MWCNT varlığında başlamıştır. PBS/MWCNT nanokompozitleri ile kıyaslandığında okside edilen MWCNT içeren PBS nanokompozitlerinde ise kristallenme daha geç başlamış, ancak esterikasyon reaksiyonları ile modifiye edilen MWCNT'ler varlığında kristallenme başlangıç sıcaklığı tekrar yüksek sıcaklık değerlerine kaymıştır (Şekil 4.47 ve Tablo 4.12). Bununla birlikte, en yüksek çekirdeklenme yoğunluğu PBS/MWCNT0,5, PBS/MWCNT0,5 ve PBS/S-MWCNT0,5 nanokompozitlerinde elde edilmiştir. POM analizinden elde edilen verilerin kinetik modellerden elde edilen verilerle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

ÖRNEK	Eriyik Numune	Kristallizasyonun başlaması	Kristalizasyonun Bitişi
PBS/Grafen0,5	 150°C	 105°C	 93°C
PBS/F-Grafen0,5	 150°C	 99°C	 83°C
PBS/H-Grafen0,5	 150°C	 103°C	 89°C
PBS/O-Grafen0,5	 150°C	 104°C	 91°C
PBS/S-Grafen0,5	 150°C	 103°C	 90°C

Şekil 4.46. PBS/Grafen ve PBS/modifiye-Grafen nanokompozitlerinin POM görüntüleri (soğutma hızı: 1°C/dak)

ÖRNEK	Eriyik Numune	Kristallizasyonun başlaması	Kristalizasyonun Bitişi
PBS/MWCNT0,5			
PBS/F-MWCNT0,5			
PBS/H-MWCNT0,5			
PBS/O-MWCNT0,5			
PBS/S-MWCNT0,5			

Şekil 4.47. PBS/MWCNT ve PBS/modifiye-MWCNT nanokompozitlerinin POM görüntüleri (soğutma hızı: 1°C/dak)

4.5. Termodinamik Yapışma İşi ve İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiği ile Ara Yüzey Etkileşimi Arasındaki İlişkinin Belirlenmesi

PBS-MWCNT, PBS/modifiye-MWCNT, PBS-Grafen ve PBS/modifiye-Grafen ara yüzeyindeki kimyasal ve fiziksel etkileşimleri incelemek amacıyla termodinamik yapışma enerjisi yani yapışma işi yaklaşımı kullanılmaktadır [159-162]. Bu yöntemde, birbirine temas eden iki fazın (katkı maddesi ve polimer matris) yüzey etkileşimlerini ve özelliklerini kullanarak, katkı-matris arayüzeyindeki teorik termodinamik yapışma işi hesaplanır. Termodinamik yapışma yaklaşımına göre, ara fazda gerçekleşen atomlar ve moleküller arasındaki etkileşimler nedeniyle yapışkan subsrata yapışır ve her iki faz arasında kuvvetli etkileşimler gerçekleşir [160, 163].

Polimerik veya metalik olmayan bir malzemenin (i) toplam yüzey enerjisi (γ_i^{TOT}), iki bileşenden oluşmaktadır; Liftshitz-Van der Waals, γ_i^{LW} , ve asit-baz bileşeni, γ_i^{AB} [159, 160, 164]. Toplam yüzey enerjisinin matematiksel ifadesi Eşitlik (4.16)'da gösterilmiştir.

$$\gamma_i^{\text{TOT}} = \gamma_i^{\text{LW}} + \gamma_i^{\text{AB}} \quad (4.16)$$

Eşitlik (4.16)'da görüleceği gibi toplam yüzey enerjisi Liftshitz-Van der Waals (γ_i^{LW}) ve asit-baz bileşenlerinin toplamına eşittir. Asit-baz bileşeni (γ_i^{AB}) bir Lewis asidi ve bir Lewis bazının doğal etkileşimine dayanan bir bileşendir. Bu nedenle γ_i^{AB} değeri iki bileşenden oluşur: serbest yüzey enerjisinin Lewis asidi bileşeni, γ_i^+ , ve Lewis bazı bileşeni, γ_i^- . Lewis asidik bileşeni ve Lewis bazik bileşenin toplamı γ_i^{AB} değerini verir (Eşitlik (4.17));

$$\gamma_i^{\text{AB}} = 2(\gamma_i^+ \gamma_i^-) \quad (4.17)$$

Eğer (i) fazı sadece Lewis asidi ve Lewis bazı bileşenlerine sahip ise bu bileşen (i) fazının toplam yüzey serbest enerjisine katılmaz. Temas eden fazın (j) zıt bileşeni ile etkileşir. Temas açısı θ ve “Young eşitliği” kullanılarak γ_i^{AB} , γ_i^+ ve γ_i^- değerleri Eşitlik (4.18)'deki gibi hesaplanır [159, 160, 165];

$$(1 + \cos \theta)\gamma_i^{\text{TOT}} = 2[(\gamma_i^{\text{LW}} \gamma_j^{\text{LW}})^{1/2} + (\gamma_i^+ \gamma_j^-)^{1/2} + (\gamma_i^- \gamma_j^+)^{1/2}] \quad (4.18)$$

Katı bir i fazının γ_i^{LW} bileşenini belirlemek için polar olmayan bir sıvı ile temas açısı kullanılır. Bu durumda $(\gamma_i^+ \text{ ve } \gamma_j^-)$ değerleri sıfır ve $\gamma_j^{TOT} = \gamma_j^{LW}$ olacaktır. Eşitlik (4.19) kullanılarak katı bir yüzeyin γ_i^{LW} bileşeni polar olmayan bir sıvı ile temas açısı değeri kullanılarak belirlenebilir;

$$(1 + \cos \theta) \gamma_j^{TOT} = 2(\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW})^{1/2} \quad (4.19)$$

Polar olmayan yüzey bileşeni γ_L^{LW} , asidik ve bazik yüzey parametreleri (γ_L^+ ve γ_L^-), katı (S) ile temas halindeki γ_L yüzey gerilimine sahip bipolar bir sıvı (L) için Eşitlik (4.20)'de ki gibidir;

$$(1 + \cos \theta_L) \gamma_L^{TOT} = 2[(\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW})^{1/2} + (\gamma_L^+ \gamma_S^-)^{1/2} + (\gamma_L^- \gamma_S^+)^{1/2}] \quad (4.20)$$

Katının γ_S^- ve γ_S^+ parametrelerini elde etmek için Eşitlik (4.20)'deki denklem ikinci bir bipolar sıvı kullanılarak elde edilen temas açısı (θ_2) için yazabiliriz. Daha sonra iki bilinmeyenli denklem oluşturulur ve γ_S^- ve γ_S^+ parametrelerini elde etmek için birlikte çözülür [166].

Temas halindeki fazların, örneğin polimer matris (faz-1) ve tanecik (faz-2) için bilinen yüzey enerjisi bileşenlerinden faz-1 ve faz-2 arasındaki yapışma işi (W_a) Eşitlik (4.21) kullanılarak dispersif bileşen (γ_i^{LW}) ve asit/baz bileşenlerinin toplamından hesaplanabilir [165]:

$$W_a^{TOT} = W_a^{LW} + W_a^{AB} = 2[(\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW})^{1/2} + (\gamma_1^+ \gamma_2^-)^{1/2} + (\gamma_1^- \gamma_2^+)^{1/2}] \quad (4.21)$$

Modifiye edilmiş ve edilmemiş PBS - Grafen ve PBS - MWCNT fazları arasındaki etkileşimleri belirlemek için kullanılan gösterge sıvılarına ait yüzey gerilim değerleri Tablo 4.13'de görülmektedir. Kullanılan test sıvılarından etilen glikol ve deiyonize su polar, bromonaftalin ise apolar yapıdadır.

Tablo 4.13. Gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri (mN/m) [167]

Yüzey gerilimi	Bromonaftalin	Etilen glikol	Deiyonize su
γ_L^{TOT}	44,6	48	72,8
γ_L^{LW}	44,6	29	21,8
γ_L^{AB}	-	19	51,0
γ_L^-	-	47	25,5
γ_L^+	-	1,92	25,5

Gerçekleştirilen yüzey enerjisi ölçümleri sonucunda modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT nanoparçacıkları (süstrat) ve saf PBS, modifiye edilmiş ve edilmemiş PBS/Grafen ve PBS/MWCNT nanokompozitleri için elde edilen temas açısı değerleri sırasıyla Tablo 4.14 ve Tablo 4.15’de gösterilmiştir.

Tablo 4.14. Gösterge sıvılarının modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT’ler üzerinde ölçülen ortalama temas açıları

Süstrat	Temas açısı (θ)		
	Bromonaftalin	Etilen glikol	Deiyonize su
Grafen	29,05	50,97	85,72
F-Grafen	51,98	38,47	78,39
H-Grafen	22,65	60,39	92,94
O-Grafen	20,65	65,66	96,61
S-Grafen	18,64	70,45	100,69
MWCNT	30,63	32,89	70,28
F-MWCNT	52,94	19,34	61,89
H-MWCNT	24,18	70,89	82,67
O-MWCNT	21,32	72,66	87,65
S-MWCNT	15,21	79,74	94,60

Tablo 4.15. Gösterge sıvılarının saf PBS, ağırlıkça % 0,5 modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT içeren PBS nanokompozitleri üzerinde ölçülen ortalama temas açıları

Süstrat	Temas açısı (θ)		
	Bromonaftalin	Etilen glikol	Deiyonize su
Saf PBS	31,30	54,89	64,49
PBS/Grafen0,5	26,22	48,55	66,35
PBS/F-Grafen0,5	47,58	25,02	61,52
PBS/H-Grafen0,5	21,12	49,51	69,39
PBS/O-Grafen0,5	19,77	53,04	76,99
PBS/S-Grafen0,5	17,75	55,89	80,91
PBS/MWCNT0,5	27,80	50,06	68,39
PBS/F-MWCNT0,5	55,39	25,97	62,24
PBS/H-MWCNT0,5	22,62	53,14	73,61
PBS/O-MWCNT0,5	20,54	56,32	75,58
PBS/S-MWCNT0,5	15,75	62,09	89,14

Temas açısı değerleri ve Eşitlik (4.18) kullanılarak elde edilen yüzey enerji bileşen değerleri Tablo 4.16 ve Tablo 4.17’de verilmiştir.

Tablo 4.16’den görüleceği üzere, PBS’de dispersif komponentin sayısal değeri asit-baz komponentden büyüktür. Bu da PBS’nin genel olarak apolar, hidrofobik karakterde bir polimer olduğunu göstermektedir. Bu bulgu PBS/su temas açısıyla da

(64,49°) ile de doğrulanmaktadır. PBS'nin γ_s^{AB} bileşeni incelendiğinde, bazik karakterin daha baskın olduğu gözlenmektedir. Bu durum, PBS'nin ana zincirinde bulunan ester yapısındaki elektron zengini veya elektron bağışlayan karbonil gruplarına bağlanabilir. PBS'nin asidik karakteri ise zincir sonlarındaki elektron çeken karboksilik asitlerden ileri gelmektedir. Ancak bu grupların azlığı, asidik özelliğin düşük izlenmesine sebep olmaktadır. Yüzeyi modifiye edilmemiş grafen ve MWCNT için toplam yüzey enerji bileşen değerleri (γ_s^{TOT}) sırasıyla 40,61 ve 44,27 mJ/m² olarak elde edilmiştir. Bulunan değerler literatür ile uyumludur [168]. Saf grafenin dispersif bileşen değeri nitrik asitle yüzey modifikasyonu sonrası 39,17 mJ/m²'den 29,12 mJ/m²'ye ve saf MWCNT'nin ise 38,59 mJ/m²'den 28,64 mJ/m²'ye düşmüştür. Bu durum, nitrik asit ile modifikasyon sonrası nanoparçacıkların hidrofobik bir karakter kazanmasından kaynaklanmıştır. Nanoparçacıkların asit baz bileşeni değerindeki artış ise oksidasyon sonrası yüzeyde oluşan karboksilik, anhidrit, lakton, fenol ve karbonil gibi polar grupların varlığından kaynaklanmaktadır. Okside edilen nanoparçacıklar ile kıyaslandığında (F-Grafen ve F-MWCNT), alkollerle esterifikasyon reaksiyonları sonrasında ise her iki nanoparçacığın da dispersif bileşen değerlerinin arttığı görülmektedir. Yüzeye aşılana alkil grupları nedeniyle nanoparçacıkların hidrofobik özellik göstermeleri bu durumu açıklamaktadır. Esterifikasyon reaksiyonları, okside edilen nanoparçacıklar (F-MWCNT ve F-Grafen) yüzeyindeki karboksilik asit grupları üzerinden gerçekleştiğinden asidik bileşen değerleri ve aynı zamanda -OH grupları da harcandığından bazik bileşen değerleri de azalmaktadır.

Tablo 4.16. Saf PBS, modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT'lerin yüzey enerji bileşenleri

Nanoparçacık türü ve saf PBS	Bazik Bileşen γ_s^- (mJ/m ²)	Asidik Bileşen γ_s^+ (mJ/m ²)	Asit-Baz Bileşeni γ_s^{AB} (mJ/m ²)	Dispersif Bileşen γ_s^{LW} (mJ/m ²)	Toplam Yüzey Enerjisi γ_s^{TOT} (mJ/m ²)
PBS	24,35	0,12	3,43	38,35	41,77
Grafen	2,15	0,24	1,45	39,17	40,61
F-Grafen	4,36	2,50	6,60	29,12	35,72
H-Grafen	0,80	0,006	0,01	41,23	41,24
O-Grafen	0,485	0,007	0,36	41,78	42,14
S-Grafen	0,14	0,26	0,38	42,29	42,67
MWCNT	8,57	0,94	5,67	38,59	44,27
F-MWCNT	14,67	3,33	13,99	28,64	42,63
H-MWCNT	10,56	1,05	6,67	40,77	47,44
O-MWCNT	6,68	1,09	5,40	41,60	47,00
S-MWCNT	3,99	2,05	5,72	43,05	48,78

Tablo 4.17'de, modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT içeren PBS nanokompozitlerinin yüzey enerji bileşen değerleri görülmektedir. Tablo 4.17'de en dikkat çekici bulgular en yüksek dispersif bileşen değerlerinin PBS – alkil grupları içeren nanoparçacıklar arasında olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.17. Modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT içeren PBS nanokompozitlerinin yüzey enerji bileşenleri

Örnek	Bazik Bileşen γ_s^- (mJ/m ²)	Asidik Bileşen γ_s^+ (mJ/m ²)	Asit-Baz Bileşeni γ_s^{AB} (mJ/m ²)	Dispersif Bileşen γ_s^{LW} (mJ/m ²)	Toplam Yüzey Enerjisi γ_s^{TOT} (mJ/m ²)
PBS/Grafen	18,16	0,0004	0,16	40,13	40,29
PBS/F-Grafen	16,03	2,17	11,78	31,27	43,05
PBS/H-Grafen	14,84	0,01	0,57	41,65	42,23
PBS/O-Grafen	8,48	0,01	0,43	42,01	42,44
PBS/S-Grafen	6,14	0,02	0,78	42,50	43,28
PBS/MWCNT	8,57	0,002	0,13	39,60	39,73
PBS/F-MWCNT	15,98	2,98	13,81	27,41	41,22
PBS/H-MWCNT	11,86	0,02	0,96	41,24	42,20
PBS/O-MWCNT	11,13	0,10	2,08	41,81	43,89
PBS/S-MWCNT	2,52	0,11	1,04	42,94	43,98

Tablo 4.18'de gösterilen PBS – MWCNT, PBS – modifiye MWCNT, PBS – Grafen, PBS – modifiye Grafen sisteminde arayüzeyde meydana gelen termodinamik yapışma incelendiğinde, dispersif bileşenlerden kaynaklanan yapışma işi değerlerinin katkısının daha fazla olduğu görülmektedir. Toplam yapışma işine dispersif

komponentlerden, bir diğer ifadeyle apolar etkileşimlerden kaynaklanan W_{AD}^{LW} 'nin katkısı daha fazladır. Tablo 4.18'de görüldüğü gibi, en yüksek dispersif bileşen değerleri yüzeyi alkollerle modifiye edilen nanoparçacıklar ve PBS matris arasında görüldüğünden dolayı, en yüksek yapışma işi değerleri PBS – alkollerle modifiye edilen nanoparçacıklar arasında elde edilmiştir.

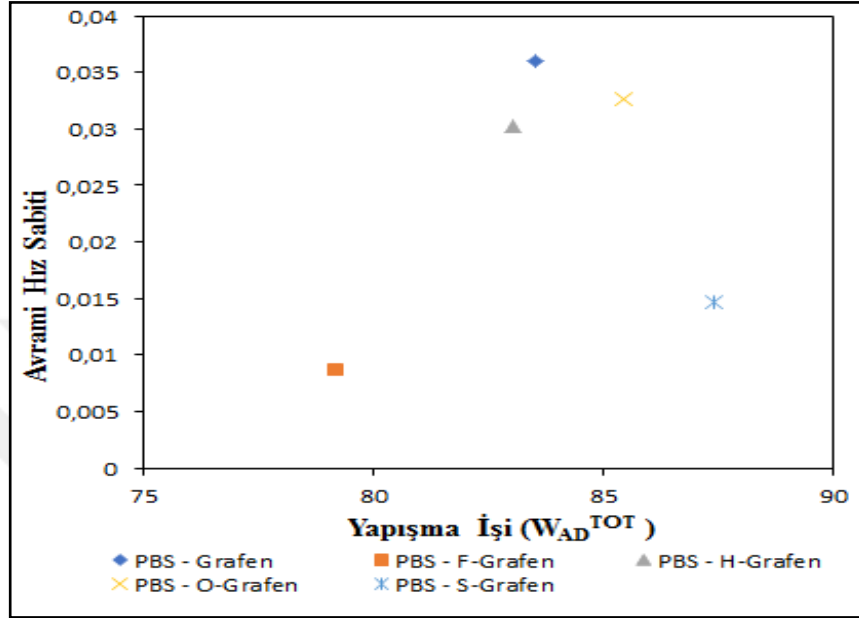
Tablo 4.18. Termodinamik yapışma işinin nanoparçacık türüne göre değişimi

Matris – Tanecik	Dispersif Bileşen W_{AD}^{LW} (mJ/m ²)	Asit-Baz Bileşeni W_{AD}^{AB} (mJ/m ²)	Yapışma İşisi (W_{AD}^{TOT}) (mJ/m ²)
PBS – Grafen	79,83	4,31	83,54
PBS - F-Grafen	60,34	18,80	79,15
PBS - H-Grafen	82,87	0,17	83,05
PBS - O-Grafen	83,79	1,66	85,45
PBS - S-Grafen	84,79	2,64	87,43
PBS – MWCNT	78,18	7,95	86,14
PBS – F-MWCNT	56,03	27,83	83,87
PBS – H-MWCNT	82,00	7,97	89,97
PBS – O-MWCNT	83,40	8,57	91,98
PBS – S-MWCNT	85,99	5,85	91,85

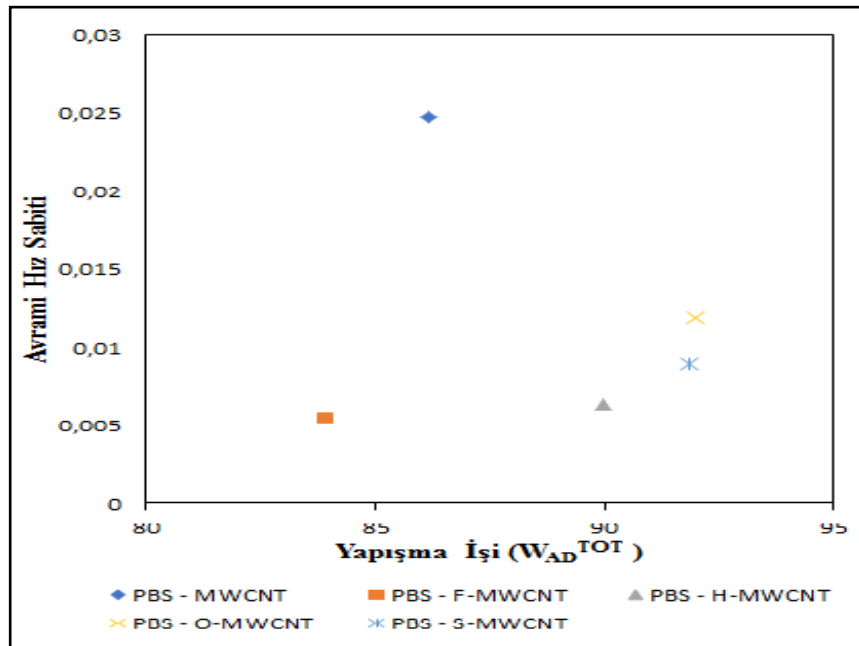
Ara yüzey etkileşimleri ile kristalizasyon kinetiği arasındaki ilişkinin irdelenmesi için kristalizasyonun başladığı çekirdeklenme evresine odaklanılmıştır. Heterojen çekirdeklenme esnasında polimer zincirleri bir yabancı yüzey üzerinde ilk etapta adsorplanırlar [31]. Kristallenme hızını kontrol eden bu basamak polimer ile yabancı yüzey arasındaki fizikokimyasal etkileşimlerin seviyesinden etkilenecektir. Bu sebeple çekirdeklenme basamağı ile ilgili olan kinetik parametreler ile yapışma işi arasındaki korelasyon araştırılmıştır. Korelasyon çalışmalarında model sistem olarak %0,5 nanoparçacık yükleme oranı ve 5°C/dak soğutma hızı temel alınmıştır. Ayrıca, Avrami hız sabiti embriyo kristallerin oluştuğu bölgeden elde edildiği ve en çok kullanılan kinetik model olduğundan dolayı korelasyon çalışmalarında baz alınmıştır.

Şekil 4.48'de PBS – modifiye grafen ve PBS/grafen ve Şekil 4.49'de ise PBS – modifiye MWCNT ve PBS/MWCNT sistemleri için Avrami hız sabiti ile yapışma işi arasında elde edilen değişimler görülmektedir. En yüksek yapışma işi değerleri yüzeyi alkollerle modifiye edilen nanoparçacıklarda elde edilmesine rağmen en yüksek kristalizasyon hızı yüzeyi modifiye edilmemiş nanoparçacıklar varlığında elde edilmiştir. Bilindiği üzere yapışma işi arttıkça iki faz arasında ara yüzey etkileşimi de artmaktadır. Alkollerle modifikasyon sonrasında hem nanoparçacıkların

hidrofobik bir karakter kazanması hem de matris içinde iyi dağılımları PBS – nanoparçacık etkileşimi de artırmıştır. Bu durum PBS zincir katlanmasını baskılamış ve kristalizasyon hızının düşmesine neden olmuştur. Elde edilen bulgular kinetik modellerle iyi bir uyum sergilemektedir.



Şekil 4.48. PBS – modifiye grafen ve PBS/grafen sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon



Şekil 4.49. PBS – modifiye MWCNT ve PBS/MWCNT sistemleri için Avrami kristalizasyon hız sabiti ve yapışma işi arasındaki korelasyon

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında PBS'nin yavaş olan kristalizasyon hızını iyileştirmek için grafen ve MWCNT nanoparçacıkları kullanılmıştır. Nanoparçacıkların yüzeyleri nitrik asit ve farklı molekül ağırlığındaki alkoller kullanılarak modifiye edilmiştir. Böylelikle yüzey modifikasyonun PBS'nin kristalizasyon hızına da etkisi derinlemesine tartışılmıştır. Yüzeyi modifiye edilmemiş ve yüzeyi modifiye edilmiş grafen ve MWCNT nanoparçacıkları PBS ile eriyik harmanlama yöntemi ile karıştırılmış ve ardından enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile kalıplanarak nanokompozitler elde edilmiştir. Nanoparçacık yükleme oranı olarak %0,25, %0,5 ve %1 temel alınmıştır.

Yüzey modifikasyonu işlemlerinin başarılı bir şekilde olup olmadığını anlamak için FTIR ve TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, nanoparçacıkların hidrofili özellikleride su ve kloroformdan oluşan sistem kullanılarak incelenmiştir. Yüzeyi modifiye edilmemiş ve yüzeyi modifiye edilmiş grafen ve MWCNT nanoparçacıklarının PBS matris içindeki dağılımları SEM analizleri ile belirlenmiştir. PBS – MWCNT, PBS – modifiye MWCNT, PBS – Grafen, PBS – modifiye Grafen nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami ve Ozawa, Kissinger, Takhor, Friedman ve Dobrev ve Gutzow modelleri çalışılmıştır.

Ayrıca, izotermal olmayan kinetik çalışmalarının yanısıra eriyikten izotermal olmayan kristalizasyon morfolojisi sıcak tablalı polarize optik mikroskop ile gözlenmiştir. Bu çalışmalara ilaveten gösterilen PBS – MWCNT, PBS – modifiye MWCNT, PBS – Grafen, PBS – modifiye Grafen sistemleri için termodinamik yapışma işi belirlendikten sonra ara yüzey etkileşimi ile kinetik çalışmalar arasında korelasyonlar belirlenmiştir.

Çalışmanın öne çıkan sonuçları aşağıda maddelenmektedir:

1- Grafen ve MWCNT'lerin oksidasyon ve esterifikasyon reaksiyonları sonrası FTIR spektralarında gözlemlenen ester, karbonil ve hidroksil gruplarına ait bandlar oksidasyon ve esterleşme reaksiyonlarını onaylamıştır.

2- Grafen ve MWCNT'lerin oksidasyon ve esterifikasyon reaksiyonları sonrası elde edilen TEM görüntülerinde her iki nanoparçacığında temel morfolojilerinde gözlemlenen değişimler de modifikasyon işlemlerinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir.

3- Yüzeyi modifiye edilmemiş grafen ve MWCNT'nin hidrofobik ya da hidrofilik bir karakter göstermediği bununla birlikte okside edilen nanoparçacıkların hidrofilik ve alkollerle modifiye edilen nanoparçacıkların ise hidrofobik yapıda oldukları tespit edilmiştir.

4- SEM analiz sonuçları yüzeyi modifiye edilen nanoparçacıkların PBS matris içinde oldukça homojen bir şekilde dağıldıklarını göstermiştir. Bu bulgular POM analizleri ile de desteklenmiştir.

5- Avrami temelli kinetik analizlerinden, hazırlanan nanokompozitler için genel olarak oluşan çekirdeklerin kristallenmenin başladığı andan itibaren küresel olarak ya da tabakalı yapıya benzer bir şekilde büyüdükleri elde edilmiştir.

6- Tüm nanokompozitler için Ozawa temelli izotermal olmayan kristalizasyon modelinin uygun olmadığı tespit edilmiştir.

7- Birleştirilmiş Avrami ve Ozawa modeli sonuçlarının hem kristalizasyon yarılanma süresi hem de Avrami analizleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. En yüksek kristalizasyon hızının modifiye edilmemiş grafen ve MWCNT varlığında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, yüzey modifikasyonu işleminin PBS'nin kristalizasyon hızını baskıladığı fakat saf PBS'den daha yüksek kristallenme hızına sahip olduğunu göstermiştir.

8- Dobreva ve Gutzow modelinden yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT nanoparçacıklarının PBS nanokompozitleri için bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandıkları ve Kissinger, Takhor ve Friedman yöntemlerinden ise nanoparçacık ilavesi ile birlikte PBS için aktivasyon enerjisinin genel olarak azaldığı tespit edilmiştir.

9- POM analiz sonuçları da yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş grafen ve MWCNT nanoparçacıklarının bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandığını ve tabakalı

veya küresel yapıda kristallerin oluştuğunu göstermiştir. Bununla birlikte, okside edilen nanoparçacık katkılı PBS nanokompozitlerde bu davranışın çok belirgin olmadığı gözlemlenmiştir.

10- Termodinamik yapışma işi analizlerinden En yüksek yapışma işi değerleri yüzeyi alkollerle modifiye edilen nanoparçacıklarda elde edilmesine rağmen en yüksek kristalizasyon hızı yüzeyi modifiye edilmemiş nanoparçacıklar varlığında elde edilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Okamoto K., Sinha R. S., Okamoto M., New Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites. II. Effect of Organically Modified Layered Silicates on Structure, Properties, Melt Rheology, and Biodegradability, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2003, **41**(24), 3160–3172.
- [2] Díaz A., Franco L., Puiggali J., Study on the Crystallization of Poly(butylene azelate-co-butylene succinate) Copolymers. *Thermochim Acta*, 2014, **575**, 45-54.
- [3] Ratto J. A., Stenhouse P. J., Auerbach M., Mitchell J., Farrell R., Processing, Performance and Biodegradability of a Thermoplastic Aliphatic Polyester/Starch system, *Polymer*, 1999, **40**, 6777–6788.
- [4] Phua Y.J., Chow W.S., Mohd Ishak Z.A., The Hydrolytic Effect of Moisture and Hygrothermal Aging on Poly(butylene succinate)/Organo-Montmorillonite Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2011, **96**(7), 1194-1203.
- [5] Guillermo L. A., Lucen A R, Cárdenas S., Valcárcel. M., Nanoparticle-Based Microextraction Techniques in Bioanalysis, *Bioanalysis*, 2011, **3**(22), 2533–2548.
- [6] Song L., Qiu Z., Influence of Low Multi-Walled Carbon Nanotubes Loadings on The Crystallization Behavior of Biodegradable Poly(butylene succinate) Nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.*, DOI: 10.1002/pat.1652.
- [7] Vaisman L., Marom G., Wagner H.D., Dispersions of Surface-Modified Carbon Nanotubes in Water-Soluble and Water-Insoluble *Polymers*, *Adv. Funct. Mater.*, DOI: 10.1002/adfm.200500142.
- [8] Cukalovic A., Stevens C. V., Feasibility of production methods for succinic acid derivatives: a marriage of renewable resources and chemical technology, *Biofuels*, *Bioprod. Bioref.*, 2008, **2**, 505–529.
- [9] Fujimaki T., Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. *Polym Degrad Stab*, 1998, **59**(1-3), 209–214.
- [10] Ojijo V., Ray S. S., Nano-biocomposites based on synthetic aliphatic polyesters and nanoclay, 2014, **62**, 1-57.

- [11] Lin C. S., Shih Y.F., Jeng R. J., Dai S. A., Lin J. J., Lee C. C., Nanocomposites with enhanced electrical properties based on biodegradable poly(butylene succinate) and polyetheramine modified carbon nanotube, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, **43**(2), 322–328.
- [12] Taerki V., Matzinos P., Pavlidou E., Panayiotou C., Biodegradable aliphatic polyesters. Part II. Synthesis and characterization of chain extended poly(butylene succinate-co-butylene adipate), *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(2), 377-384.
- [13] Mochizuki M., Mukai K., Yamada K., Ichise N., Murase S., Iwaya M., Structural Effects upon Enzymatic Hydrolysis of Poly(butylene succinate-co-ethylene succinate)s, *Macromolecules*, 1997, **30**(24), 7403-7407.
- [14] Yanga J., Zhanga S., Liua X., Caoa A., A Study on Biodegradable Aliphatic Poly(tetramethylene succinate): the Catalyst Dependences of Polyestersyntheses and Their Thermal Stabilities, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **81**(1), 1–7.
- [15] Zhao J. B., Li K. Y., Yang W. T., Chain Extension of Polybutylene Adipate and Polybutylene Succinate with Adipoyl- and Terephthaloyl-Biscaprolactamate, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **106**(1), 590–598.
- [16] Xu J., Gua B-H., *Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 2010.
- [17] Nagataa M., Gotob H., Sakaib W., Tsutsumi N., Synthesis and enzymatic degradation of poly(tetramethylene succinate) copolymers with terephthalic acid, *Polymer*, 2000, **41**(11), 4373–4376.
- [18] Deng L. M., Wang Y. Z., Yang K. K., Wang X. L., Zhou Q., Ding S. D., A new biodegradable copolyester poly(butylene succinate-co-ethylene succinate-co-ethylene terephthalate), *Acta Materialia*, 2004, **52**(20), 5871–5878.
- [19] Kim E. K., Bae J. S., Im S. S., Kim B. C., Han Y. K., Preparation and Properties of Branched Polybutylenesuccinate, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **80**(9), 1388–1394.
- [20] Xu Y., Xu J., Liu D., Guo B. Xie X., Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **109**(3), 1881–1889.
- [21] Papageorgiou G. Z., Bikiaris D. N., Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates). A comparative study, *Polymer*, 2005, **46**(26), 12081–12092.

- [22] Taerki V., Matzinos P., Pavlidou E., Vachliotis D., Panayiotou C., Biodegradable Aliphatic Polyesters. Part I. Properties and Biodegradation of Poly(butylene succinate-co-butylene adipate), *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(2), 367-376.
- [23] Teramoto N., Urata K. Ozawa K., Shibata M., Biodegradation of Aliphatic Polyester Composites Reinforced by Abaca Fiber, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, **86**(3), 401-409.
- [24] Ihn K. J., Yoo E. S., Im S. S., Structure and Morphology of Poly(tetramethylene succinate) Crystals, *Macromolecules*, 1995, **28**(7), 2460-2464.
- [25] Takayanagi M., Yamashita T., Growth Rate and Structure of Spherulite in Fractionated Poly(ethylene adipate), *Journal of Polymer Science*, 1956, **22**(102), 552-555.
- [26] Geil P. H., Anderson F. R., Wunderlich B., Arakawa T., Morphology of Polyethylene Crystallized from the Melt Under Pressure. *Journal of Polymer Scienc*i, 1964, **2**(8), 3707-3720.
- [27] Gan Z., Abe H., Kurokawa H., Doi Y., Solid-State Microstructures, Thermal Properties, and Crystallization of Biodegradable Poly(butylene succinate) (PBS) and Its Copolyesters, *Biomacromolecules*, 2001, **2**(2), 605-613.
- [28] Ichikawaa Y., Kondoa H., Igarashia Y., Noguchia K., Okuyamaa K., Washiyamab J., Crystal Structures of α and β Forms of Poly(tetramethylene succinate), *Polymer*, 2000, **41**(12), 4719–4727.
- [29] Faz Dönüşüm Kinetiği, <https://muhendishane.org/> (Ziyaret tarihi: 22 Ekim 2017).
- [30] Cho K., Lee J., Kwon K., Hydrolytic Degradation Behavior of Poly(butylene succinate)s with Different Crystalline Morphologies, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **79**(6), 1025–1033.
- [31] Hundin J. M., Monasse B., Crystallization mechanisms and relevant theories, Editors: Cunha A. M., Fakirov S., *Structure development during polymer processing*, 1st ed., Kluwer Academic Publishers, Boston, 93-112, 2000
- [32] Papageorgiou D. G., Chrissafis K., Pavlidou E., Deliyanni E. A., Papageorgiou G. Z., Terzopoulou Z., Bikiaris D. N., Effect of Nanofiller's Size and Shape on The Solid State Microstructure and Thermal Properties of Poly(butylene succinate) Nanocomposites, *Thermochimica Acta*, 2014, **590**, 181–190.
- [33] Chen G. X., Yoon J. S., Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(butylene Succinate) Composites with a Twice Functionalized Organoclay, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2005, **43**(7), 817–826.

- [34] Wang G., Guo B., Xu J., Li., Rheology, Crystallization Behaviors, and Thermal Stabilities of Poly(butylene succinate)/Pristine Multiwalled Carbon Nanotube Composites Obtained by Melt Compounding, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**(1), 59–67.
- [35] Jin T. X., Liu C., Zhou M., Chai S. G., Chen F., Fu Q., Crystallization, mechanical performance and hydrolytic degradation of poly(butylene succinate)/graphene oxide nanocomposites obtained via in situ polymerization, *Composites: Part A*, 2015, **68**, 193–201.
- [36] Pramoda K. P., Linh N. T. T., Zhang C., Liu T., Multiwalled Carbon Nanotube Nucleated Crystallization Behavior of Biodegradable Poly(butylene succinate) Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **111**(6), 2938–2945.
- [37] Yuan L., Wu D., -Zhang M., Zhou W., Lin D., Rheological Percolation Behavior and Isothermal Crystallization of Poly(butyene Succinate)/Carbon Nanotube Composites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**(24), 14186–14192.
- [38] Tretyakov Y. D., Goodilin E. A., Key Trends in Basic and Application-Oriented Research on Nanomaterials. *Russian Chemical Reviews*, 2009, **78**(9), 801- 820.
- [39] He L., Toh C. S., Recent Advances in Analytical Chemistry—A Material Approach, *Analytica Chimica Acta*, 2006, **556**(1), 1–15.
- [40] Scida K., Stege P. W., Haby G., Messina G. A., García C. D., Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical Review, *Analytica Chimica Acta*, 2011, **691**(1-2), 6–17.
- [41] Valcarcel M., Cardenas S., Simonet B. M., Moliner-Martinez Y., Lucena R., Carbon Nanostructures as Sorbent Materials in Analytical Processes, *Trends in Analytical Chemistry*, 2008, **27**(1), 34-43.
- [42] Zhanga B. T., Zhenga Z., Lib H. F., Lin J.M., Application of Carbon-Based Nanomaterials in Sample Preparation, *Analytica Chimica Acta*, 2013, DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.aca.2013.03.054>.
- [43] Pötschke P., Dudkin S.M., Alig I., Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate—multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer*, 2003, **44**(17), 5023–5030.
- [44] Allen M. J., Tung V. C., Kaner R. B., Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, *Chem. Rev.*, 2010, **110**(1), 132–145.
- [45] Fujigaya T. and Nakashima N., Methodology for Homogeneous Dispersion of Single-walled Carbon Nanotubes by Physical Modification, *Polymer Journal*, 2008, **40**(7), 577–589.
- [46] Geim A. K., Kim P., Carbon Wonderland, *Scientific American*, 2008, **298**, 90-97.

- [47] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in Graphene, *Nature*, 2005, **438**, 197–200.
- [48] Zhang Y., Tan Y. W., Stormer H. L., Kim P., Experimental Observation of The Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene, *Nature*, 2005, **438**, 201–204.
- [49] Kim H., Abdala A. A., Macosko C. W., Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, 2010, **43**(16), 6515–6530.
- [50] Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri m., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Physical Review Letters*, 2006, **97**(18-3), 187401.
- [51] Hu K., Kulkarni D. D., Choi I., Tsukruk V. V., Graphene-Polymer Nanocomposites for Structural and Fuctional Applications, *Progress in Polymer Science*, 2014, **39**(11), 1934–1972.
- [52] Zhao Y.F., Xiao M., Wang S.J., Ge X.C., Meng Y.Z., Preparation and properties of electrically conductive PPS/expanded graphite nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 2007, **67**(11-12), 2528–2534.
- [53] Zheng W., Lu X., Wong S. C., Electrical and Mechanical Properties of Expanded Graphite-Reinforced High-Density Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **91**(5), 2781–2788.
- [54] Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia Y, Wu Y., Nguyen S.T., Ruof R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, 2007, *Carbon* **45**(7), 1558–1565.
- [55] Song P., Liu L., Fu S., Yu Y., Jin C., Wu Q., Zhang Y. and Li Q., Striking multiple synergies created by combining reduced graphene oxides and carbon nanotubes for polymer nanocomposites, *Nanotechnology*, 2013, **24**(12), 125704.
- [56] Cho D., Lee S., Yang G., Fukushima H., Drzal L. T., Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Phenylethynyl-Terminated Polyimide Composites ReinforcedWith Expanded Graphite Nanoplatelets, *Macromol. Mater. Eng.*, 2005, **290**(3), 179–187.
- [57] Iijima S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, 1991, **354**, 56-58.
- [58] Kumar M. and Ando Y., Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, **10**(6), 3739–3758.

- [59] Hussain C. M., Mitra S., Micropreconcentration units based on carbon nanotubes (CNT), *Anal Bioanal Chem*, 2011, **399**(1), 75–89.
- [60] Cai Y., Jiang G., Liu J., Zhou Q., Multiwalled Carbon Nanotubes as a Solid-Phase Extraction Adsorbent for the Determination of Bisphenol A, 4-n-Nonylphenol, and 4-tert-Octylphenol, *Anal. Chem.*, 2003, **75**(10), 2517-2521.
- [61] Niu H. Y., Cai Y.Q., Shi Y.L., Wei F. S., Liu J. M., Jiang G. B., A new solid-phase extraction disk based on a sheet of single-walled carbon nanotubes, *Anal Bioanal Chem*, 2008, **392**(5), 927–935.
- [62] Azeredo H. M. C., Nanocomposites for Food Packaging Applications, *Food Research International*, 2009, **42**(9), 1240–1253.
- [63] Filizgok S., Kodal M., Ozkoc G., Non-Isothermal Crystallization Kinetics and Dynamic Mechanical Properties of Poly(Butylene Succinate) Nanocomposites with Different Type of Carbonaceous Nanoparticles, *Polymer Composites*, 2016, DOI 10.1002/pc.
- [64] Salavagione H. J., Martínez G., Ellis G., Recent Advances in the Covalent Modification of Graphene With Polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, 2011, **32**(22), 1771–1789.
- [65] 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*, 2010, **41**(10), 1345–1367.
- [66] Hwang Y. J., Nish A., Doig J., Douven S., Chen C. W., Chen L. C., Nicholas R. J., Polymer Structure and Solvent Effects on the Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, **130**(11), 3543-3553.
- [67] Xia H., Wang Q., Qiu G., Polymer-Encapsulated Carbon Nanotubes Prepared through Ultrasonically Initiated In Situ Emulsion Polymerization, *Chem. Mater.*, 2003, **15**(20), 3879-3886.
- [68] Kim H., Miura Y., Macosko C. W., Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity, *Chem. Mater.* 2010, **22**(11), 3441–3450.
- [69] Meyyappan M., *Carbon Nanotubes Science and Applications*, CRC Press LLC, Florida, 2005.
- [70] Xia W., Jin C., Kundu S., Muhler M., A Highly Efficient Gas-Phase Route for The Oxygen Functionalization of Carbon Nanotubes Based on Nitric Acid Vapor, *Carbon*, 2009, **47**(3), 919-922.
- [71] Datsyuka V., Kalyvaa M., Papagelisb K., Parthenios J., Tasisb D., Siokoua A., Kallitsisa I., Galiotisa C., Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Carbon*, 2008, **46**(6), 833-840.

- [72] Ma P. C., Tang B. Z., Kim J. K., Conversion of semiconducting behavior of carbon nanotubes using ball milling, *Chemical Physics Letters*, 2008, **458**(1-3), 166–169.
- [73] Pat A. M., Avilés F., Toro P., Pedram M. Y., Rodríguez J. V. C., Mechanical properties of PET composites using multiwalled carbon nanotubes functionalized by inorganic and itaconic acids, *eXPRESS Polymer Letters*, 2012, **6**(2), 96–106.
- [74] Xing Y., Li L., Chusuei C. C., Hull R. V., Sonochemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Langmuir*, 2005, **21**(9), 4185-4190.
- [75] Aviles F., Rodriguez J. V. C., Tah L. M., Pat A. M., Coronado R. V., Evaluation of Mild Acid Oxidation Treatments for MWCNT Functionalization, *Carbon*, 2009, **47**(13), 2970-2975.
- [76] Gerber I., Oubenali M., Bacsa R., Durand J., Gonçalves A., Pereira M.F.R., Jolibois F., Perrin L., Poteau R., Serp P., Theoretical and Experimental Studies on the Carbon-Nanotube Surface Oxidation by Nitric Acid: Interplay between Functionalization and Vacancy Enlargement, *Chem. Eur. J.* 2011, **17**, 11467 – 11477.
- [77] Mittal V., *Carbon Nanotubes Surface Modifications*, Editor: Mittal, V., *Surface Modification of Nanotube Fillers*, John Wiley and Sons Inc, New York, 2011.
- [78] Nednoor P., Chopra N., Gavalas V., Bachas L. G., Hinds B. J., Reversible Biochemical Switching of Ionic Transport through Aligned Carbon Nanotube Membranes, *Chem. Mater.*, 2005, **17**(14), 3595-3599.
- [79] Yu X., Munge B., Patel V., Jensen G, Bhirde A., Gong J. D., Kim S. N., Gillespie J., Gutkind J.S., Papadimitrakopoulos F., Rusling J. F., Carbon Nanotube Amplification Strategies for Highly Sensitive Immunodetection of Cancer Biomarkers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128** (34), 11199–11205.
- [80] Mandelkem L. *Crystallization of Polymers second edition*, ikinci baskı, Cambridge university press, Cambridge UK, 2004.
- [81] Cunha A.M. and Fakirov S., *Structure Development During Polymer Processing*, birinci baskı, Kluwer Academic Publishers, U.S.A, 2000.
- [82] Nakamura K., T. Watanabe T., Katayama K., Amano T., Some Aspects of Nonisothermal Crystallization of Polymers. I. Relationship Between Crystallization Temperature, Crystallinity, and Cooling Conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, 1972, **16**(5), 1077-1091.
- [83] Liu T., Mo Z., Wang S., Zhang H., Nonisothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly(Aryl Ether Ether Ketone Ketone), *Polymer Engineering and Science*, 1997, **37**(3), 568-575.

- [84] Çekirdeklenmenin genel tanımı, <https://muhendishane.org/> (Ziyaret tarihi: 22 Ekim 2017).
- [85] Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*, 4th ed., Hanser Gardner Publications, Munchen, 2011.
- [86] Goffreda F., Griff A., Livinghouse T., Walsh T., Scuralli J., *Tool and Manufacturing Engineers Handbook: Plastic part manufacturing*, 5th ed., Society of Manufacturing Engineers, New York, 1998.
- [87] Zeng R., Tanner R. I., Fan X. J., *Injection molding-interaction theory and modelling methods*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 2011.
- [88] Karagöz S., Poli(laktik asit)/modifiye termoplastik nişasta karışımları, Yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 301647.
- [89] Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J., *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [90] Stuart B. H., *Polymer Analysis*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2003.
- [91] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch, *Enstrümantal Analiz ilkeleri*, 6. Baskı, Bilim yayınevi, İstanbul Türkiye, 2013.
- [92] Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2004
- [93] Graham Solomons T. W. and Fryhle Craig B., *Organik Kimya*, 7. Baskı, Literatür yayınları, Türkiye, 2002.
- [94] Williams D. B., Carter C. B., *The transmission electron microscope*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [95] Ford B.J., Bradbury S., Joy D.C., Transmission Electron Microscope, <https://www.britannica.com/technology/transmission-electron-microscope> (Ziyaret tarihi: 07 Ekim 2017).
- [96] Reimer L., *Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [97] Scanning Electron Microscopy, <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>, (Ziyaret tarihi: 07 Ekim 2017).
- [98] Polarized Optical Microscope (POM), <http://www.microscopyu.com/articles/polarized/polarizedintro.html>, (Ziyaret tarihi: 10 Ekim 2017).

- [99] Linkam THMS600 Thermal Stage, <https://www.mccrone.com/linkam-thms600-thermal-stage>, (Ziyaret tarihi: 11 Ekim 2017).
- [100] Yuan Y., Lee T. R., Contact angle and wetting properties, Editors: Bracco G., Holts B., *Surface Science Techniques*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 1-34, 2013.
- [101] Amin M., Akbar M., Amin S., Hydrophobicity of silicone rubber used for outdoor insulation, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2007, **16**, 10-26.
- [102] Pötschke P., Fornes T. D., Paul D. R., Rheological Behavior of Multiwalled Carbon Nanotubes/Polycarbonate Composites, *Polymer*, 2002, **43**(11), 3247-3255.
- [103] Villmow T., Pötschke P., Pegel S., Haussler L., Kretzschmar B., 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.
- [104] Ali F. B., Mohan R., Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Biodegradable Poly(butylene Succinate)/Carbon Nanotubes Nanocomposites, *Polymer Composites*, 2010 DOI 10.1002/pc.
- [105] Istrate O. M., Paton K. R., Khan U., Neill A. O., Bell A. P., Coleman J. N., Reinforcement in Melt-Processed Polymer–Graphene Composites at Extremely Low Graphene Loading Level, *Carbon*, 2014, **78**, 243 –249.
- [106] Wang X., Yang H., Song L., Hu Y., Xing W, Lu H., Morphology, Mechanical and Thermal Properties of Graphene-Reinforced Poly(butylene succinate) Nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 2011, **72**(1), 1–6.
- [107] Shih Y.F., Chen L.S., Jeng R.J., Preparation and Properties of Biodegradable PBS/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites. *Polymer*, 2008, **49**(21), 4602–4611.
- [108] Baughman R. H., Zakhidov A. A., De Heer W. A., Carbon Nanotubes-The Route toward Applications, *Science*, 2002, **297**, 787-792.
- [109] Thostenson E. T., Ren Z., Chou T. W., Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and Their Composites: A Review, *Composites Science and Technology*, 2001, **61**, 1899-1912.
- [110] Tsuji H., Takai H., Fukuda N., Takikawa H., Non-isothermal Crystallization Behavior of Poly(L-lactic acid) in the Presence of Various Additives, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, **291**, 325-335.
- [111] Papageorgiou D. G., Zhuravlev E., Papageorgiou G. Z., Bikiaris D., Chrissafis K., Schick C., Kinetics of Nucleation and Crystallization in Poly(Butylene Succinate) Nanocomposites, *Polymer*, 2014, **55**, 6725-6734

- [112] Zhu S., Zhao, Y., Qiu, Z., Biodegradable Poly(butylene succinate-co-butylene adipate)/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites: Preparation, Morphology, and Crystallization Behavior, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **124**, 4268–4273.
- [113] Song L., Qiu, Z. Biodegradable Poly(butylene succinate)/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposite at Low Carbon Nanotubes Loading: Morphology, Crystallization and Mechanical Property, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, **10**(2), 965-972.
- [114] Tan L., Chen, Y., Zhou, W., Ye, S., Wei J., Novel Approach Toward Poly(Butylene Succinate)/Single-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites with Interfacial-Induced Crystallization Behaviors and Mechanical Strength, *Polymer*, 2011, **52**, 3587-3596.
- [115] Tan L., Chen, Y., Zhou, W., Ye, S., Crystallization Behavior and Mechanical Strength of Poly(butylene succinate-co-ethylene glycol)-Based Nanocomposites Using Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes, *Polymer Engineering and Science*, 2012 **52**, 2506–2517.
- [116] Zhaobin Q., Siyu Z., Yang W., Crystallization Kinetics and Morphology Studies of Biodegradable Poly(Butylene Succinate-co-Butylene Adipate)/Multiwalled Carbon Nanotubes, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, **9**, 4961-4969.
- [117] Song L., Qui Z., Crystallization Behavior and Thermal Property of Biodegradable Poly(Butylene Succinate)/Functional Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposite, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**, 632–637.
- [118] Zhao Y., Qiu Z., Morphology, Crystallization and Mechanical Properties of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-butylene carbonate)/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites, *Macromolecular Research*, 2014, **22**, 693-700.
- [119] Lim S. K., Lee S. I., Jang S. G., Lee S. G., Choi H. J., Chin I. J., Synthetic Aliphatic Biodegradable Poly(Butylene Succinate)/MWNT Nanocomposite Foams and Their Physical Characteristics, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2011, **50**, 1171–1184
- [120] Schniepp H. C., Li J. L., McAllister M. J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D. H., Prudhomme R. K., Car R., Saville D. A., Aksay I. A., Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**(17), 8535-8539.
- [121] Lin S. T., Wei K. L., Lee T. M., Chiou K. C., Lin L. J., Functionalizing Multi-Walled Carbon Nanotubes with. *Nanotechnology*, 2006, **17**(13), 3197–3203.

- [122] Eitan A., Jiang K., Dukes D., Andrews R., Schadler L. S., Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes: Toward the Tailoring of the Interface in Polymer Composites, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3198-3201.
- [123] Gong L., Yin B., Li L., Yang M., Nylon-6/Graphene Composites Modified Through Polymeric Modification of Graphene. *Composites: Part B*, 2015, **73**, 49–56.
- [124] Silva Jr A. M. D., Santos H. D. F., Giannozzi P., Carbonyl Group Generation on Single-Wall Carbon Nanotubes with nitric Acid: A Theoretical Description, *Chemical Physics Letters*, 2013, **582**, 123–128.
- [125] Chen C., Zhang J., Peng F., Su D., Efficient Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Nitrogen Dioxide, *Materials Research Bulletin*, 2013, **48**, 3218–3222.
- [126] Chen C., Zhang Y., Manipulation of Single-Wall Carbon Nanotubes into Dispersively Aligned Arrays Between Metal electrodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, **39**, 172–176.
- [127] Goncalves G., Marques P. A. A. P., Granadeiro C. M., Nogueira H. I. S., Singh M. K., Gracio J., Surface Modification of Graphene Nanosheets with Gold Nanoparticles: The Role of Oxygen Moieties at Graphene Surface on Gold Nucleation and Growth, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 4796–4802.
- [128] Kuila T., Bose S., Hong C. E., Uddin M. E., Khanra P., Kim N. H., Lee J. H., Preparation of functionalized graphene/linear low density polyethylene composites by a solution mixing method, *Carbon*, 2011, **49**, 103 –105 .
- [129] Lesiaka S. B., Malolepszyc A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemekd J., Jiricekd P., BieloshapkadaInstitute I., Graphene Oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2014, **195**, 145–154.
- [130] Sun Y. P., Fu K., Lin Y., Huang W. Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 1096-1104
- [131] Gumus S., Ozkoc G., Aytac A., Plasticized and Unplasticized PLA/Organoclay Nanocomposites: Short and Long-Term Thermal Properties, Morphology, and Nonisothermal Crystallization Behavior, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **123**, 2837-48.
- [132] Zhang C., Zhu B., Ji G., Xu Y., Studies on nonisothermal crystallization of ultra-high molecular weight polyethylene in liquid paraffin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **99**, 2782-2788.
- [133] Zhang G., Chen X., Wang W., Wang M., Liu T., Li C., Nonisothermal Crystallization and Melting Behavior of a Luminescent Conjugated Polymer, Poly(9,9-dihexylfluorene-*alt-co*-2,5-didecyloxy-1,4-phenylene), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2007, **45**, 976-987.

- [134] Paskiewicz S., Nachman M., Szymczyk A., Spitalsky Z., Mosnacek J., Roslaniec Z., Influence of expanded graphite (EG) and graphene oxide (GO) on physical properties of PET based nanocomposites, *Polish Journal of Chemical Technology*, 2014, **4** (16), 45-50.
- [135] Jung, M., Huh M., Park Y., Kang S., Russell R., Holden P., Yun S., Effect of carbon nanotube functionalization on the structure and properties of poly(3-hydroxybutyrate)/MWCNT biocomposites, 18th *International Conference on Composite Materials*, Jeju Island, South Korea, 21-26 August 2011.
- [136] Zhizhong S., Weihong G., Yongjun L., Qiuying L., Chifei W., Non-isothermal crystallization kinetics of poly(lactic acid)/modified carbon black composite, *Polym. Bull.*, 2009, **62**, 629-642.
- [137] Papageorgiou G. Z., Achilias D.S., Bikiaris D. N., Karayannidis G. P., Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO₂ nanocomposites, *Thermochim. Acta*, 2005, **427**, 117-128.
- [138] Avrami M., Granulation, Phase change, and microstructure kinetics of phase change. III, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 177-185.
- [139] Avrami M., Kinetics of Phase Change. I General Theory, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 1103-1113.
- [140] Avrami M., Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei, *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 212-225.
- [141] Jeziorny A., Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c., *Polymer*, 1978, **19**, 1142-1144.
- [142] Ren M., Song J., Zhao Q., Li Y., Chen Q., Zhang H., Mo Z., Primary and secondary crystallization kinetic analysis of nylon 1212, *Polym. Int.*, 2004, **53**, 1658-1665.
- [143] Wu D., Wu L., Wu L., Xu B., Zhang Y., Zhang M., Nonisothermal Cold Crystallization Behavior and Kinetics of Polylactide/Clay Nanocomposites, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2007, **45**, 1100-1113.
- [144] Mano J. F., Wang Y., Viana J. C., Denchev Z., Oliveira M. J., Cold Crystallization of PLLA Studied by Simultaneous SAXS and WAXS, *Makromol. Mater. Eng.*, 2004, **289**, 910-915.
- [145] Schmidt S. C., Hillmyer M. A., Polylactide stereocomplex crystallites as nucleating agents for isotactic polylactide, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2001, **39**, 300-313.

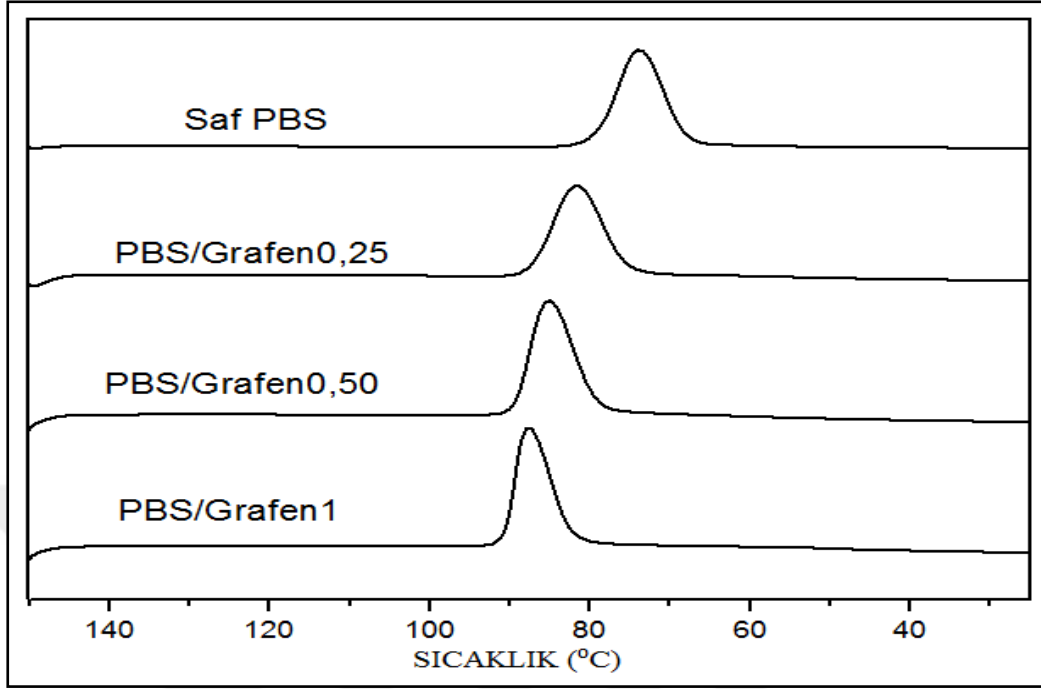
- [146] Ozawa T., Kinetics of non-isothermal crystallization, *Polymer*, 1971, **12**, 150-158.
- [147] Li X., Guo W., Zhou Q., Xu S., Wu C., Non-isothermal crystallization kinetics of (ethylene terephthalate)/grafted carbon black composites, *Polym. Bull.*, 2007, **59**, 685-697.
- [148] Cebe P., Non-isothermal crystallization of poly(etheretherketone) aromatic polymer composite, *Polym. Composite*, 1988, **9**, 271-279.
- [149] Durmus A., Ercan N., Soyubol G., Deligöz H., Kaşgöz A., Nonisothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites prepared by melt processing, *Polym. Composite*, 2010, **31**, 1056-1066.
- [150] Dobreva A., Gutzow I., Activity of substrates in the catalyzed nucleation of glass-forming melts. II. Experimental evidence, *J. Non-Cryst. Solids*, 1993, **162**, 13-25.
- [151] Kissinger H. E., Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1956, **57**, 217-221.
- [152] Wang Y., Shen C., Li H., Li Q., Chen J., Nonisothermal melt crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **91**, 308-314.
- [153] Takhor R. L., *Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses*, American Ceramic Society: Columbus., OH, 166-72, (1971).
- [154] Ge C., Shi L., Yang H., Tang S., Nonisothermal Melt Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate)/Barite Nanocomposites, *Polym. Composite*, DOI: 10.1002/pc.20937.
- [155] Zhou W.Y., Duan B., Wang M., and Cheung W.L., Crystallization kinetics of poly(L-lactide)/carbonated hydroxyapatite nanocomposite microspheres, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113**(6), 4100-4115.
- [156] Vyazovkin S., Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on cooling?, *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, **23**(13), 771-775.
- [157] Vyazovkin S., Dranca I., Isoconversional Analysis of Combined Melt and Glass Crystallization Data, *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, **207**(1), 20-25.
- [158] Friedman H.L., Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.*, 1974, **6**(1), 183-195.
- [159] Ozkoc G., Bayram G., Bayramli E., Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach, *Polymer*, 2004, **45**, 8957-8966.

- [160] Akbay A. R., Bayramli E., The effect of surface activation in polymer matrix-carbon fiber interactions, *J. Adh.*, 1995, **50**, 155-164.
- [161] Park S. J., Jin J. S., Lee J. R., Influence of silane coupling agents on the surface energetics of glass fibers and mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced composites, *J. Adh. Sci. Technol.*, 2000, **14**, 1677-1689.
- [162] Park S. J., Jin J. S., Effect of silane coupling agent on mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2003, **41**, 55-62.
- [163] Pisanova E., Mader E., Acid-base interactions and covalent bonding at a fiber-matrix interface: contribution to the work of adhesion and measured adhesion strength, *J. Adh. Sci. Technol.*, 2000, **14**, 415-436.
- [164] Guo C., Li L., Wang Q., Investigation on the compatibilizing effect of m-isopropenyl- α,α -dimethylbenzyl isocyanate grafted polypropylene on polypropylene and wood flour composites, *Wood Sci. Technol.*, 2012, **46**, 257-270.
- [165] Van Oss C. J., Good R. J., Chaudhury M. K., Additive and non additive surface tension components and interpretation of contact angles, *Langmuir*, 1988, **4**, 884-891.
- [166] Akovali G., Torun T. T., Bayramli E., Erinç N. K., Mechanical properties and surface energies of low density polyethylene-poly(vinyl chloride) blends, *Polymer*, 1998, **39**, 1363-1368.
- [167] McMahon P. E., Ying L., Effects of fiber/matrix interactions on the properties of graphite/epoxy composites, *NASA contractor report*, 3607, 47-48, 1982.
- [168] Peng-Cheng M., Jang-Kyo K., *Carbon nanotubes for polymer reinforcements*, 1rd ed., CRC Press Taylor and Francis Group, USA, 2011.

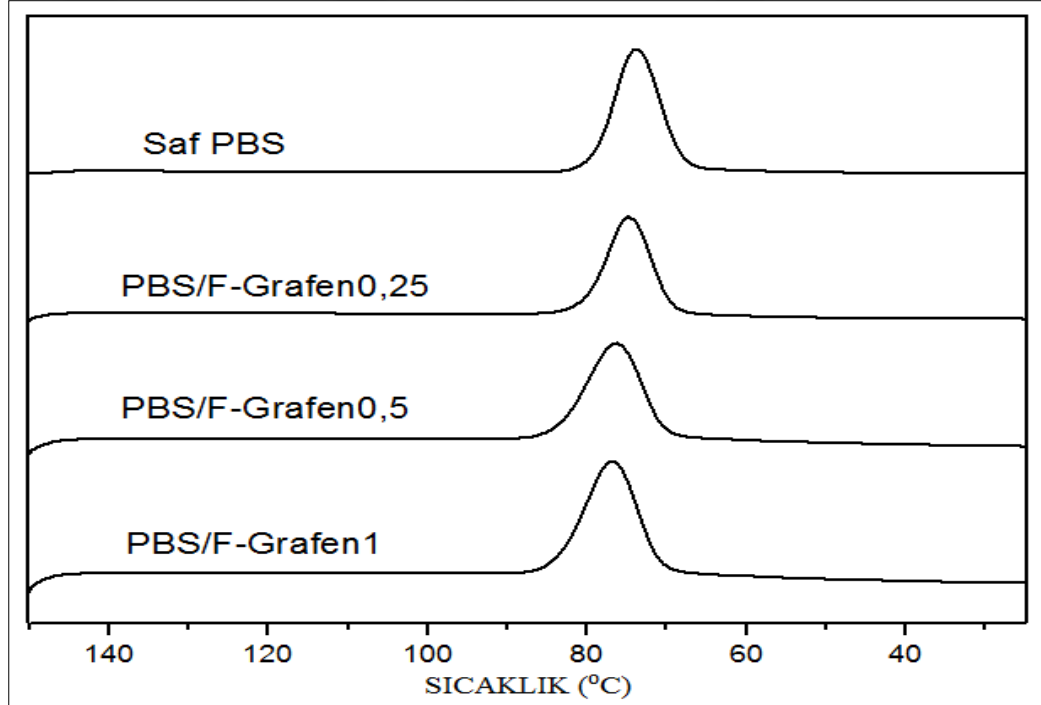


EKLER

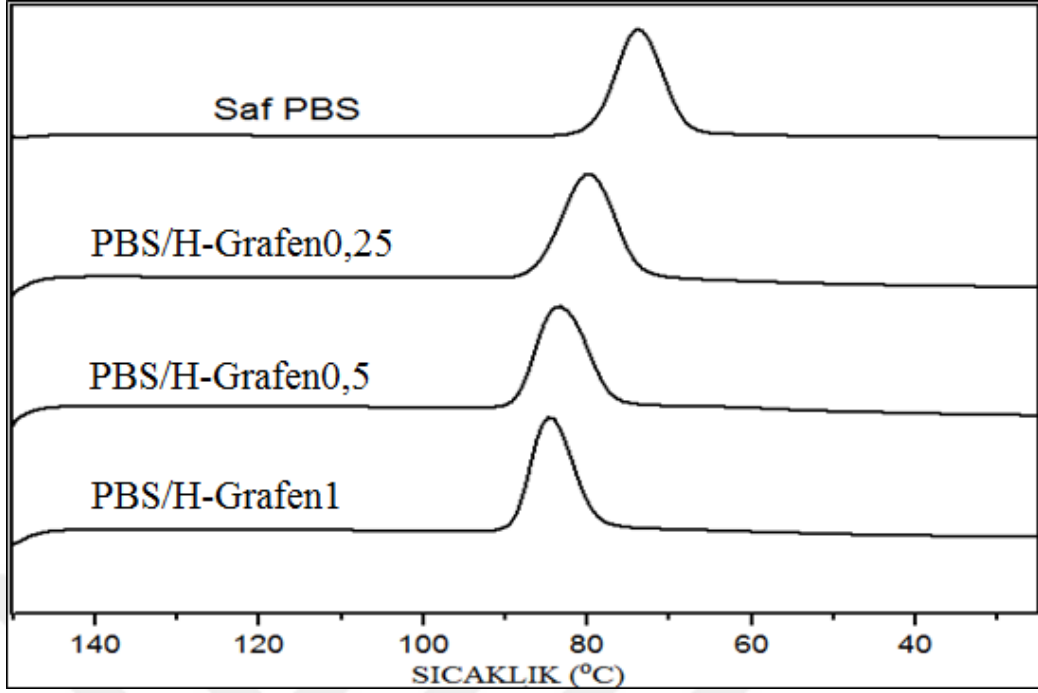
Ek-A



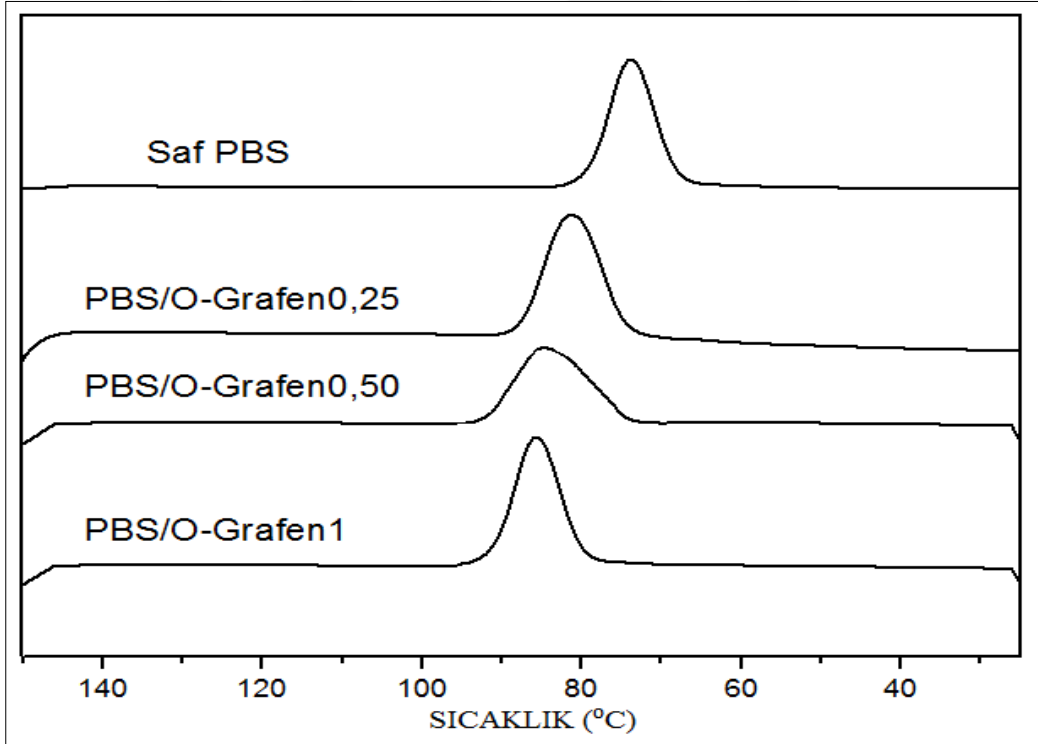
Şekil A.1. Saf PBS ve grafen miktarına göre PBS/Grafen nanokompozitlerin 15°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



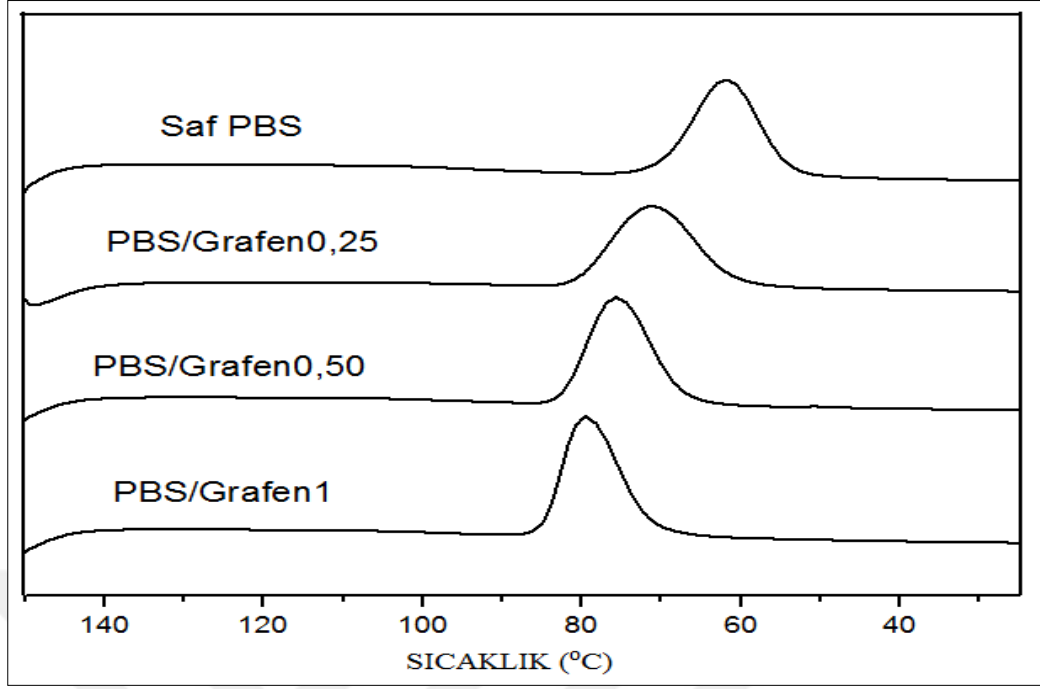
Şekil A.2. Saf PBS ve F-Grafen miktarına göre PBS/F-Grafen nanokompozitlerin 15°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



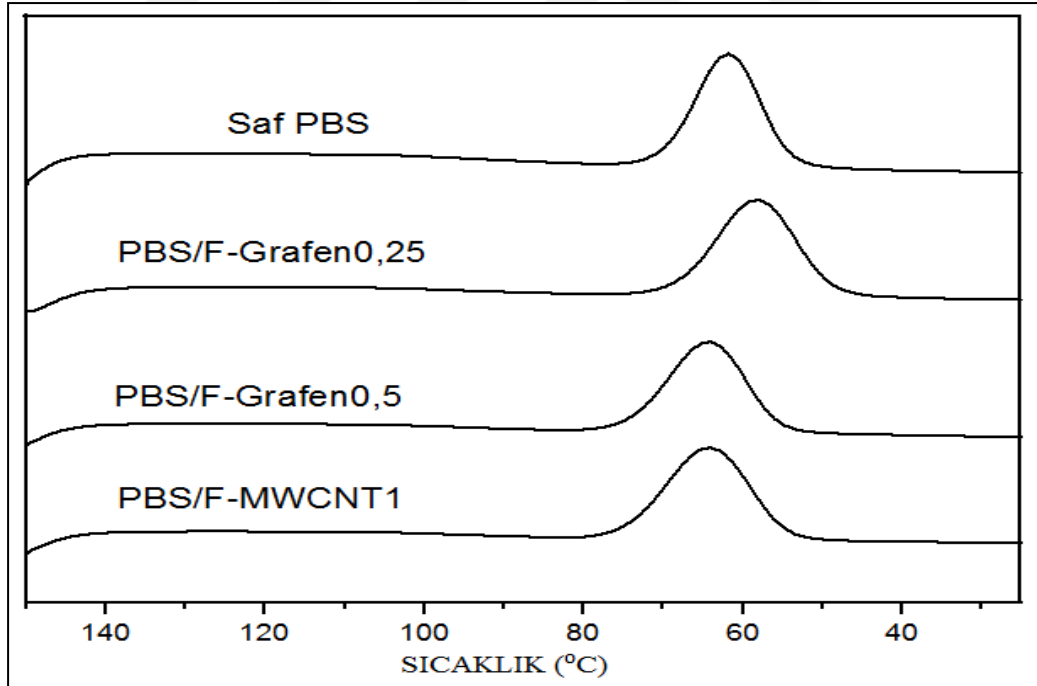
Şekil A.3. Saf PBS ve H-Grafen miktarına göre PBS/H-Grafen nanokompozitlerin 15°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



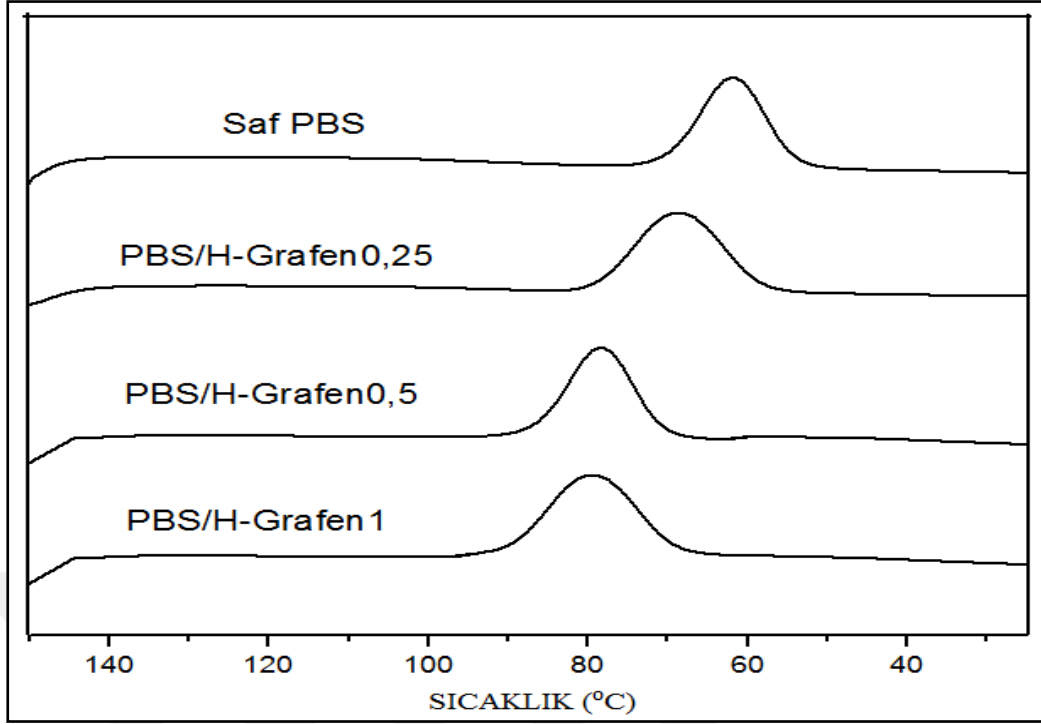
Şekil A.3. Saf PBS ve O-Grafen miktarına göre PBS/O-Grafen nanokompozitlerin 15°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



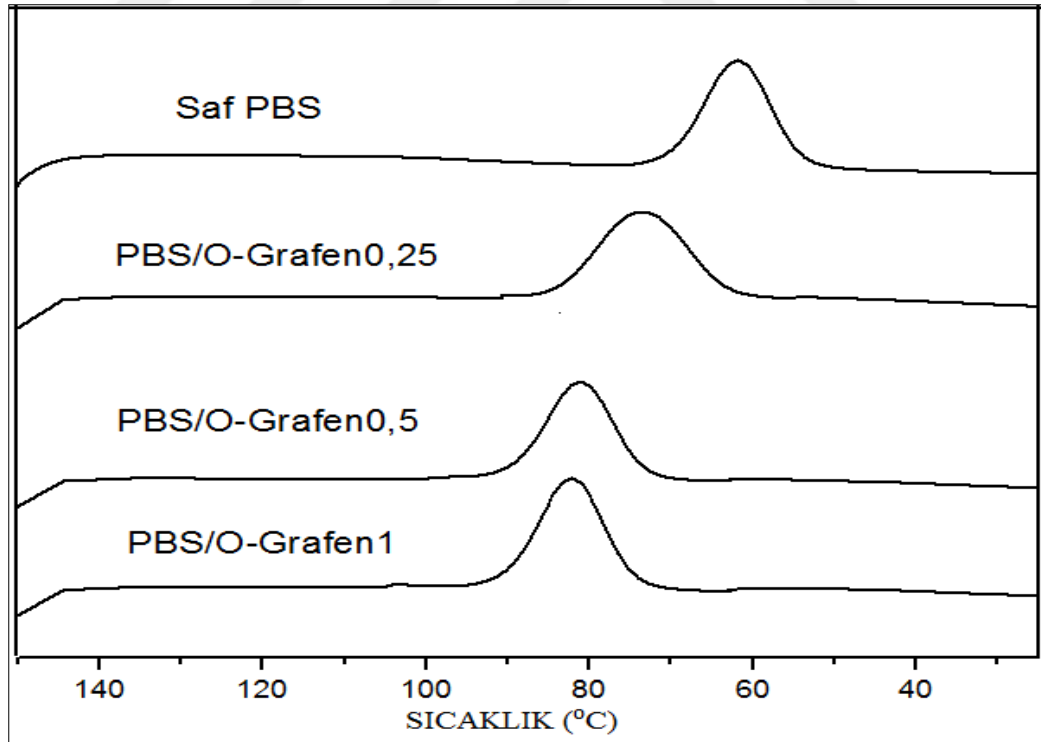
Şekil A.4. Saf PBS ve grafen miktarına göre PBS/Grafen nanokompozitlerin 25°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



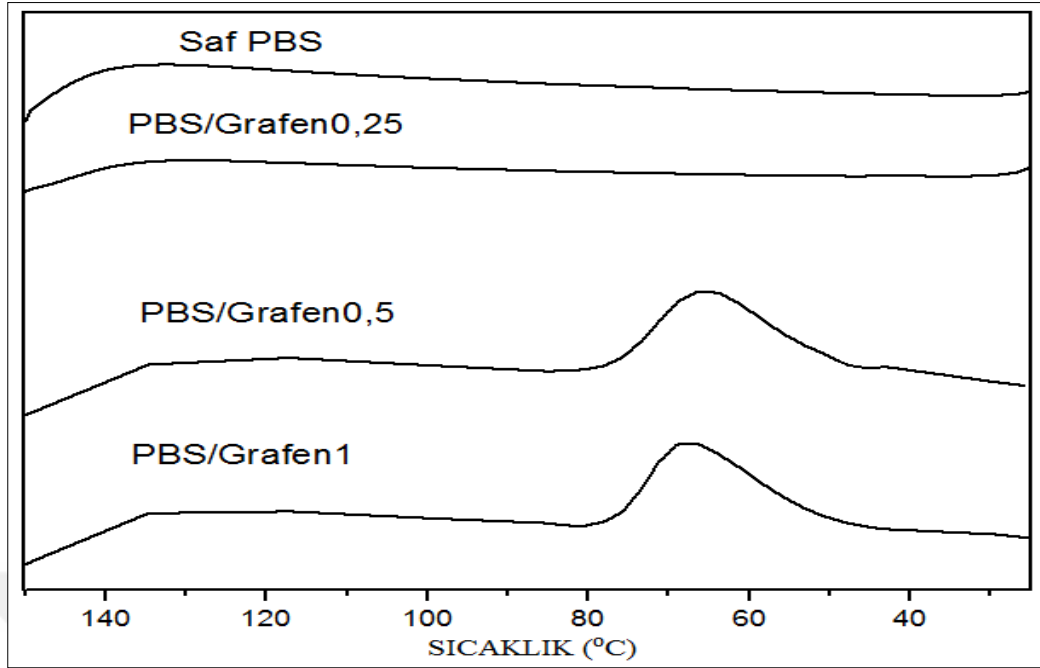
Şekil A.5. Saf PBS ve F-Grafen miktarına göre PBS/F-Grafen nanokompozitlerin 25°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



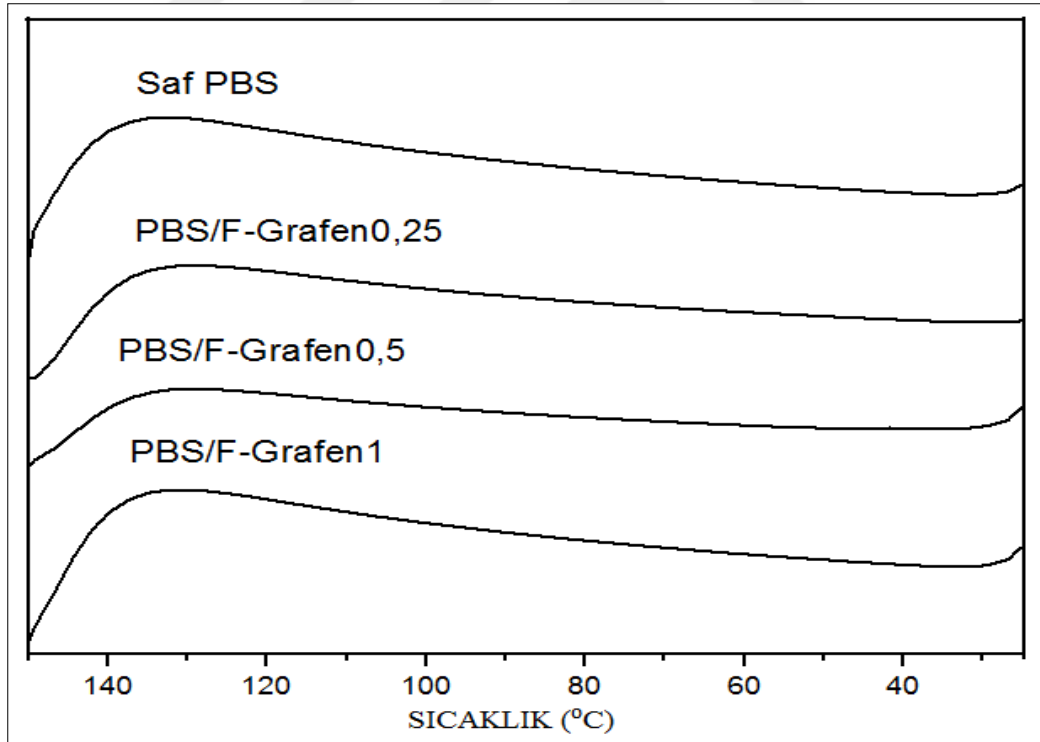
Şekil A.6. Saf PBS ve H-Grafen miktarına göre PBS/H-Grafen nanokompozitlerin 25°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



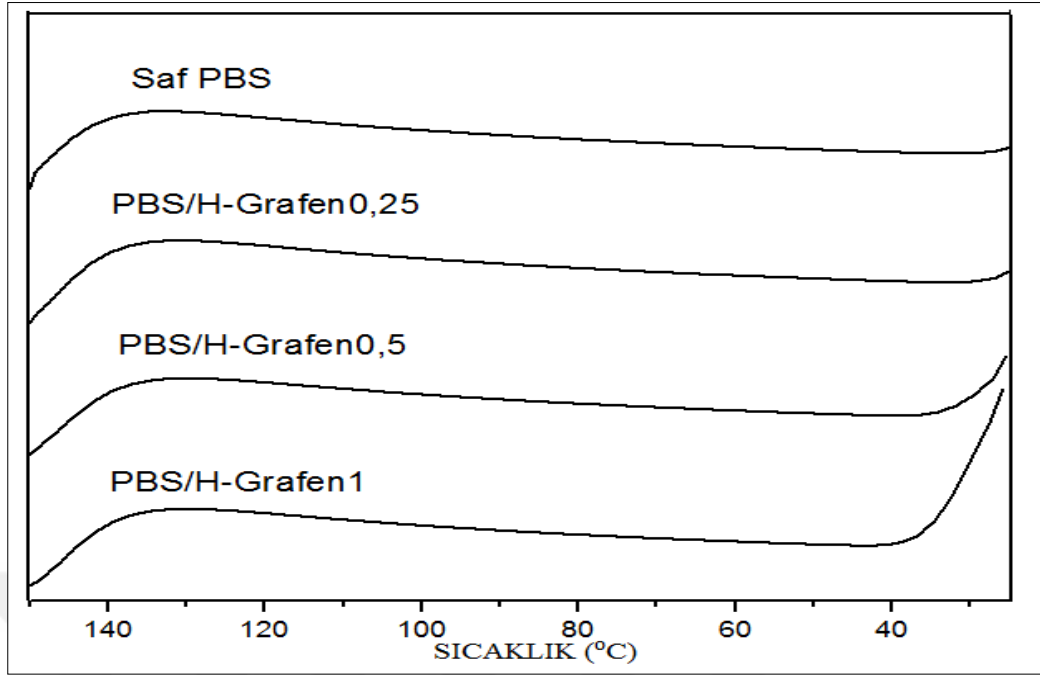
Şekil A.7. Saf PBS ve O-Grafen miktarına göre PBS/O-Grafen nanokompozitlerin 25°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



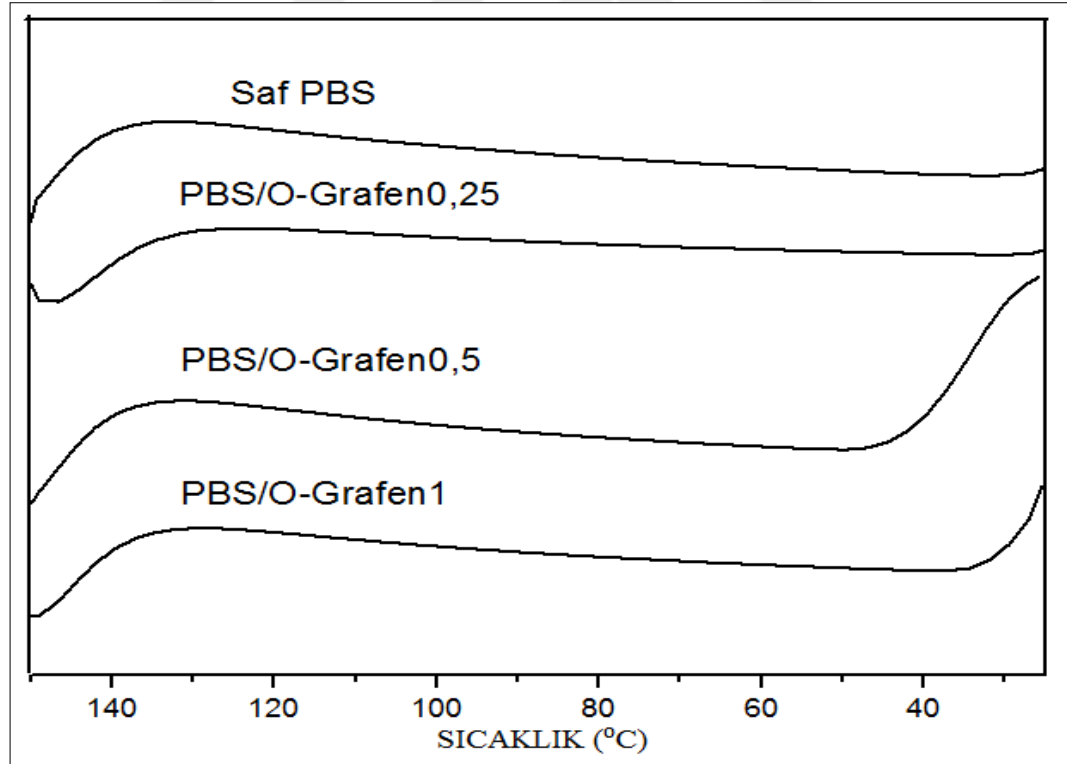
Şekil A.8. Saf PBS ve grafen miktarına göre PBS/Grafen nanokompozitlerin 50°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



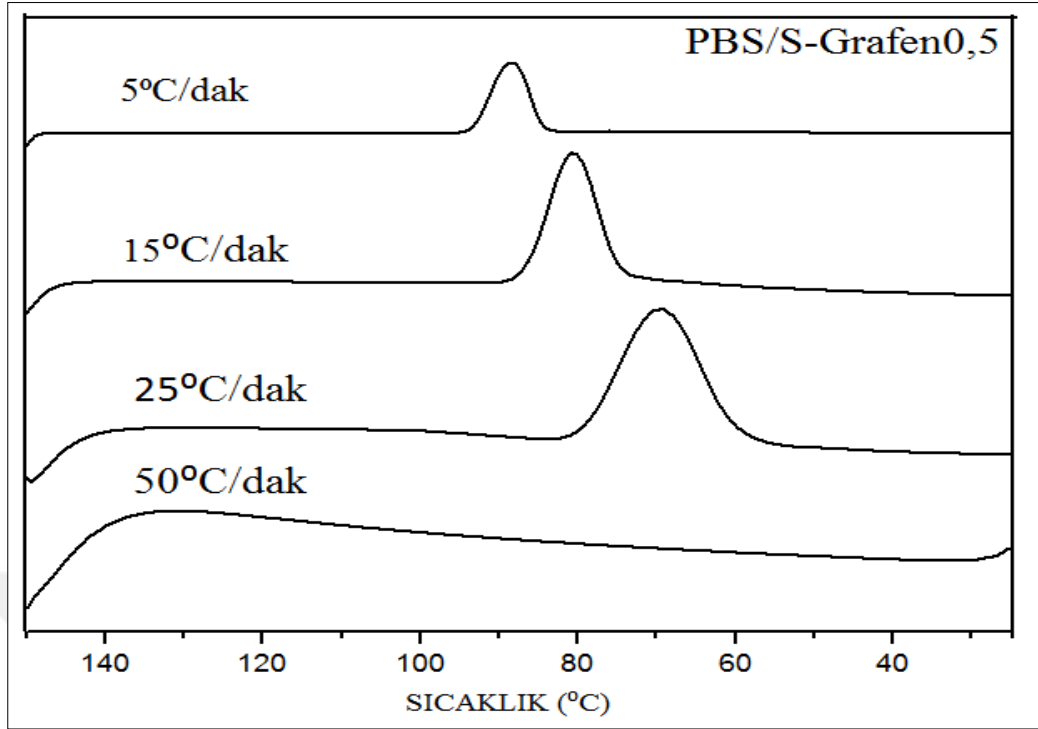
Şekil A.9. Saf PBS ve F-Grafen miktarına göre PBS/F-Grafen nanokompozitlerin 50°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



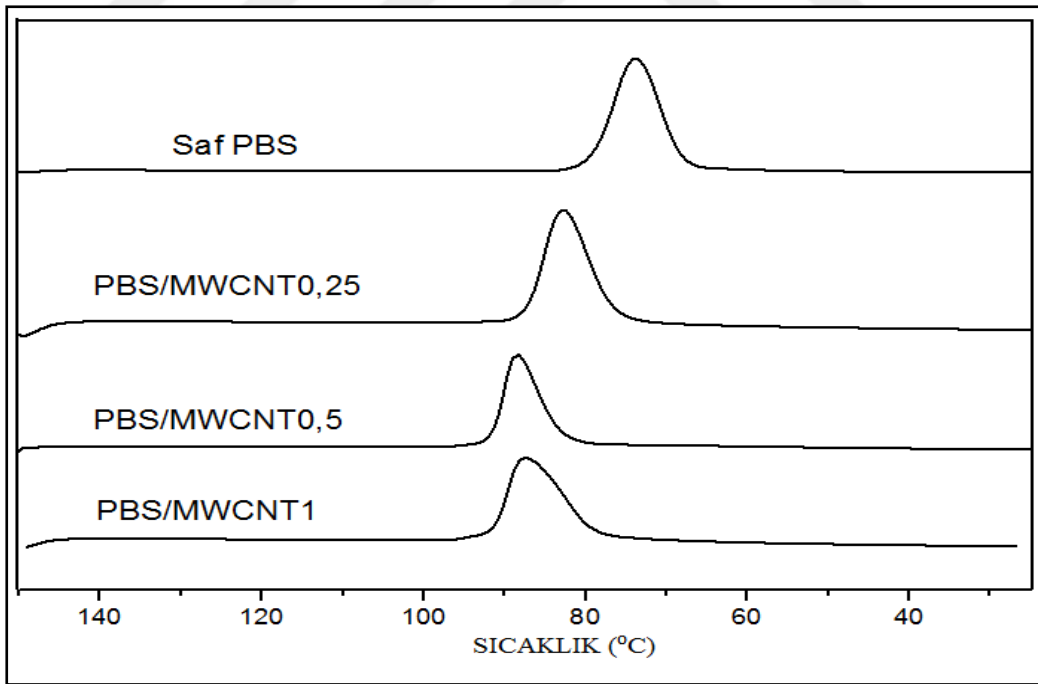
Şekil A.10. Saf PBS ve H-Grafen miktarına göre PBS/H-Grafen nanokompozitlerin 50°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



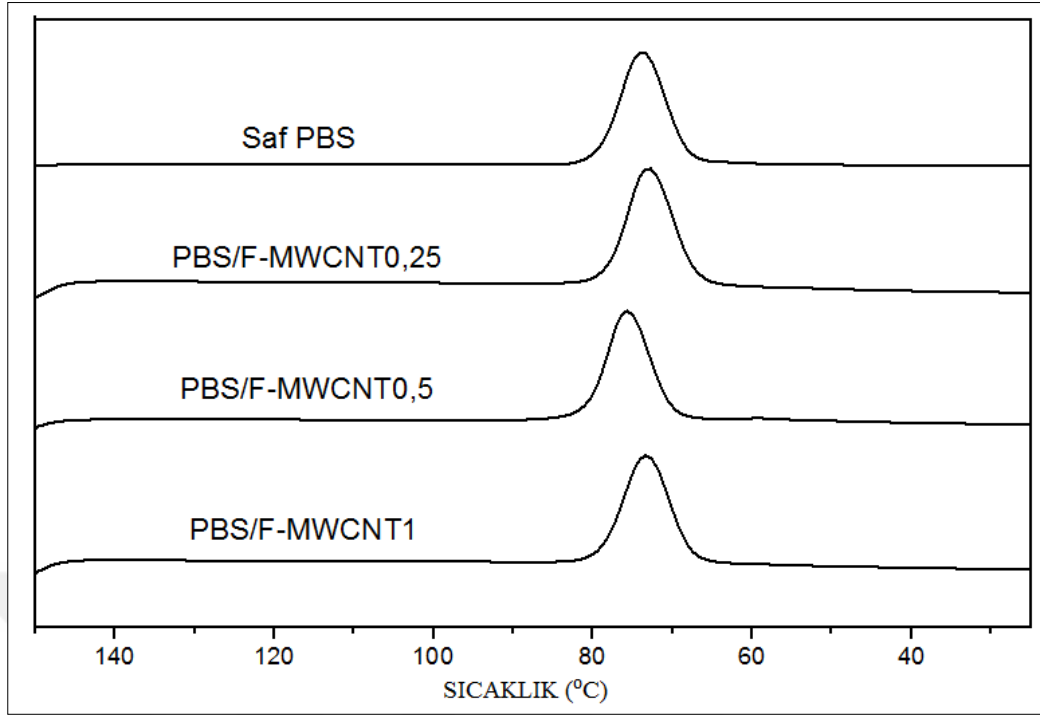
Şekil A.11. Saf PBS ve O-Grafen miktarına göre PBS/O-Grafen nanokompozitlerin 50°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



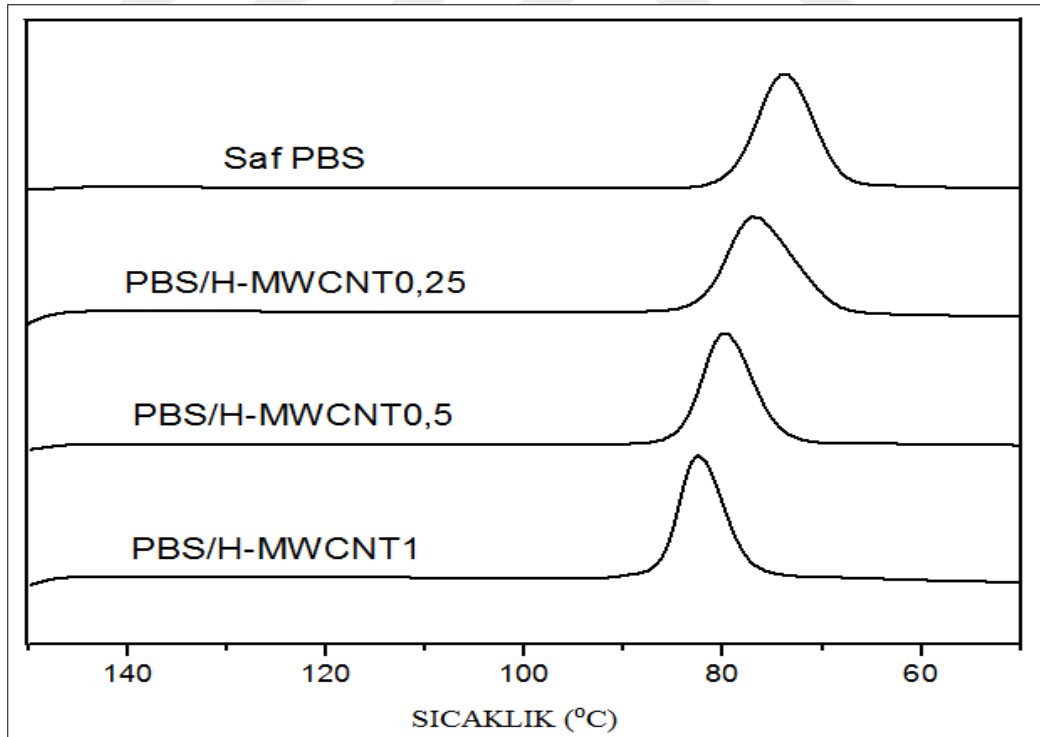
Şekil A.12. Saf PBS ve ağırlıkça %0,5 S-Grafen içeren PBS/S-Grafen nanokompozitlerin 50°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



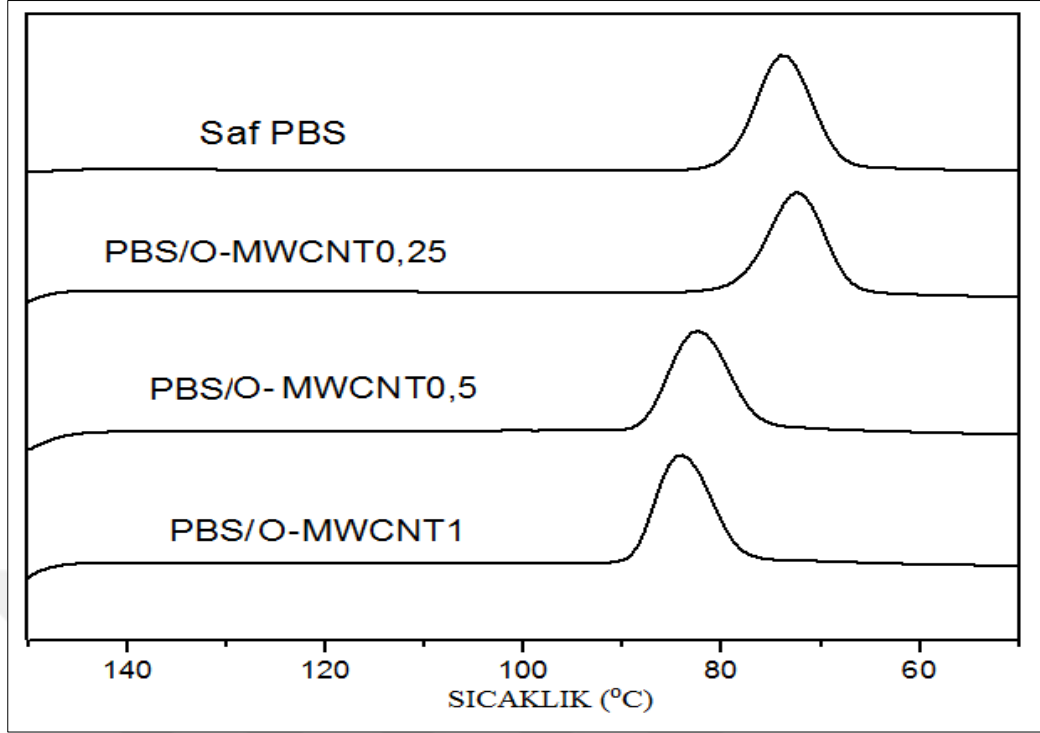
Şekil A.13. Saf PBS ve MWCNT miktarına göre PBS/MWCNT nanokompozitlerin 15°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



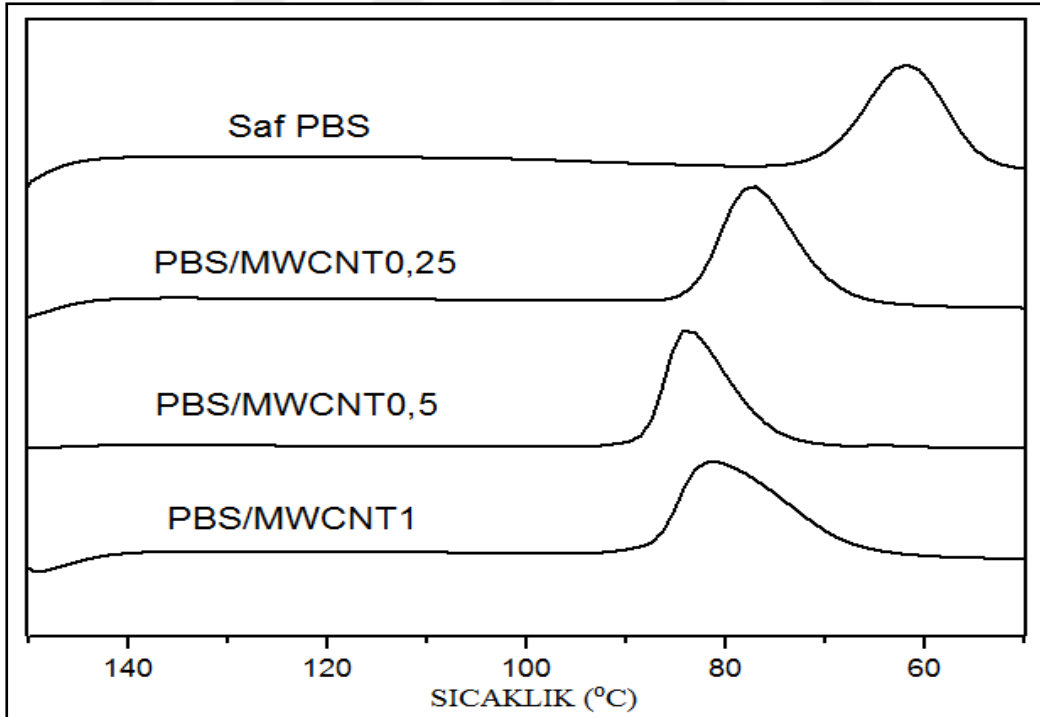
Şekil A.14. Saf PBS ve F-MWCNT miktarına göre PBS/F-MWCNT nanokompozitlerin 15°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



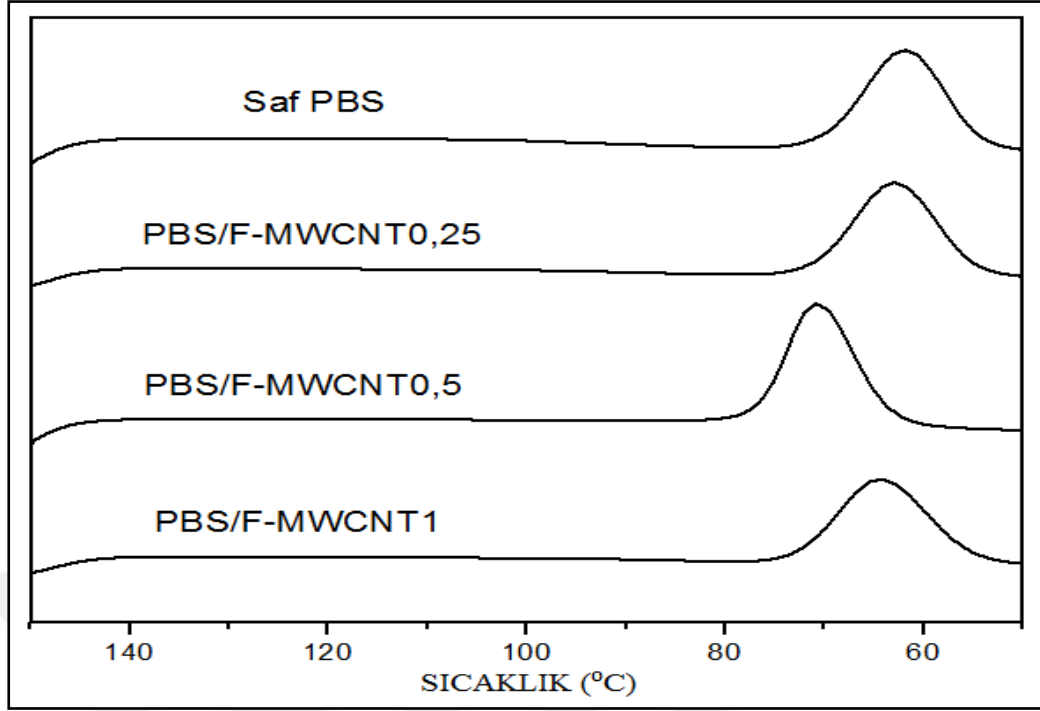
Şekil A.15. Saf PBS ve H-MWCNT miktarına göre PBS/H-MWCNT nanokompozitlerin 15°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



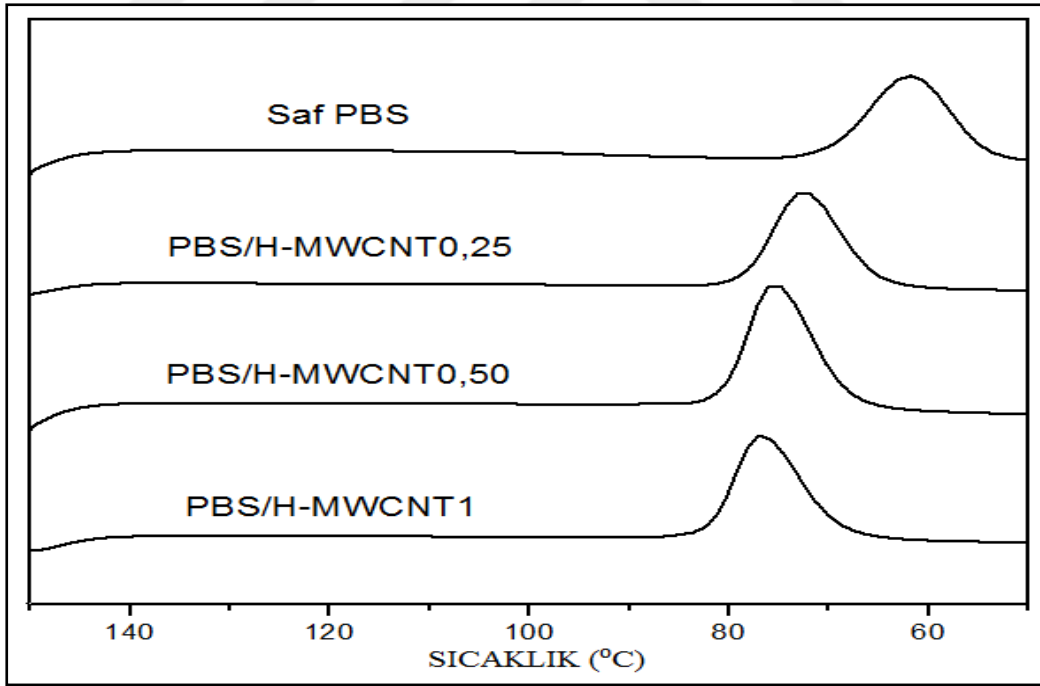
Şekil A.16. Saf PBS ve O-MWCNT miktarına göre PBS/O-MWCNT nanokompozitlerin 15°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



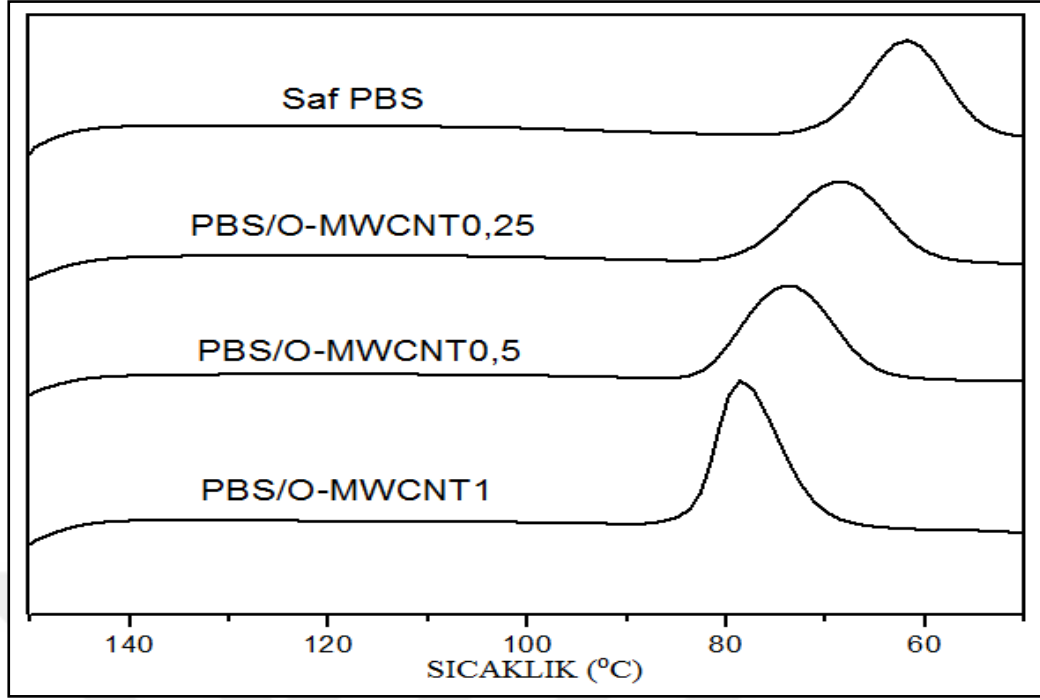
Şekil A.17. Saf PBS ve MWCNT miktarına göre PBS/MWCNT nanokompozitlerin 25°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



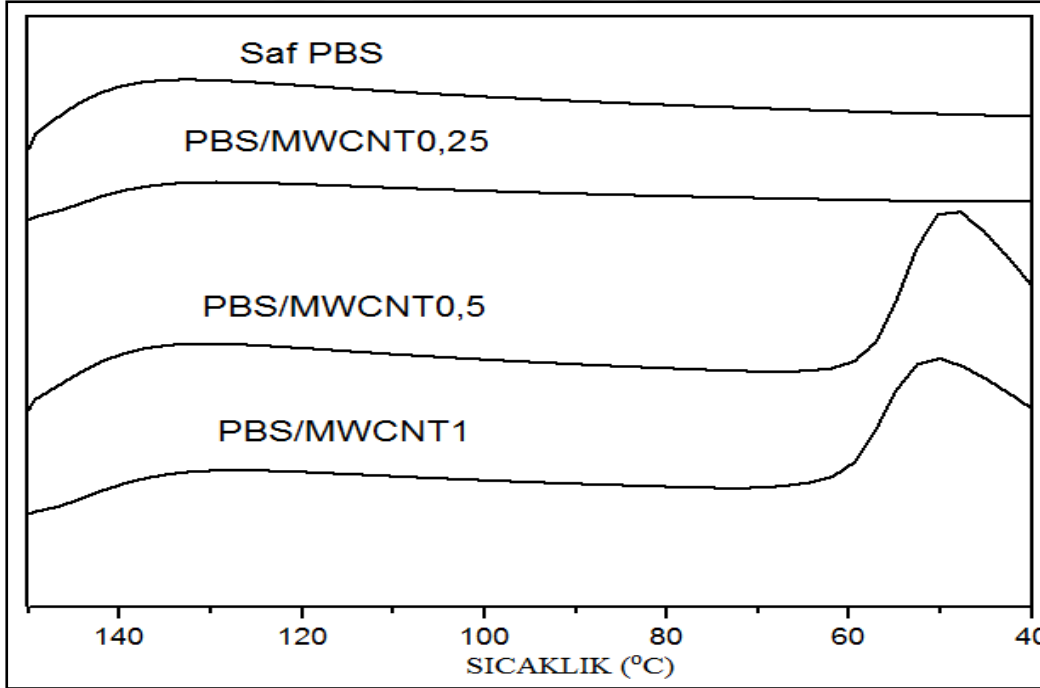
Şekil A.18. Saf PBS ve F-MWCNT miktarına göre PBS/F-MWCNT nanokompozitlerin 25°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



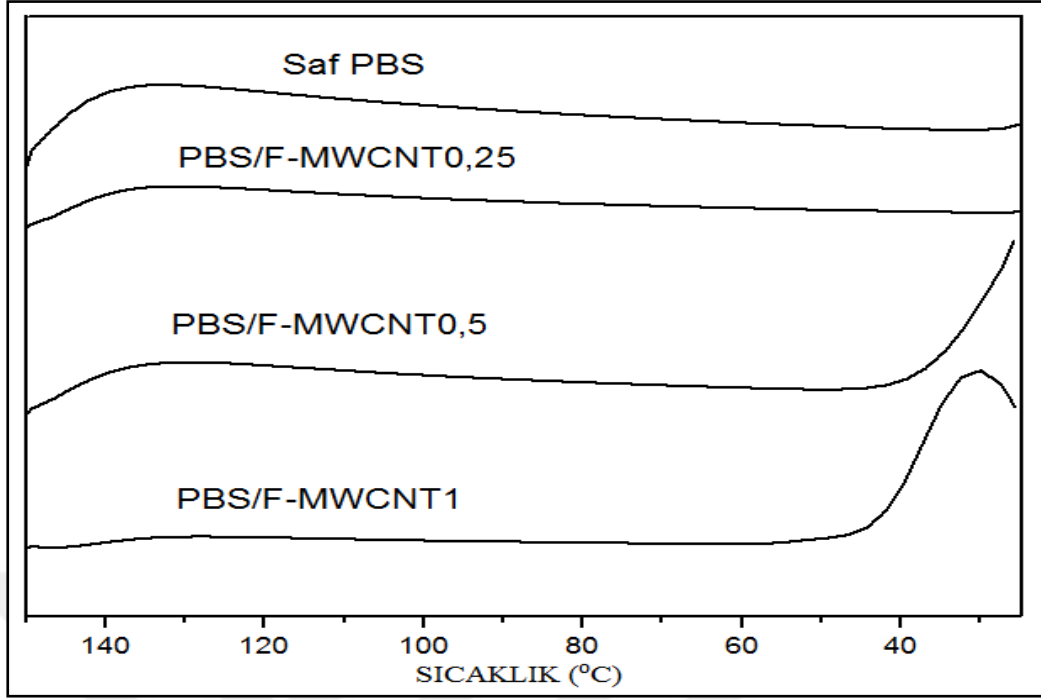
Şekil A.19. Saf PBS ve H-MWCNT miktarına göre PBS/H-MWCNT nanokompozitlerin 25°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



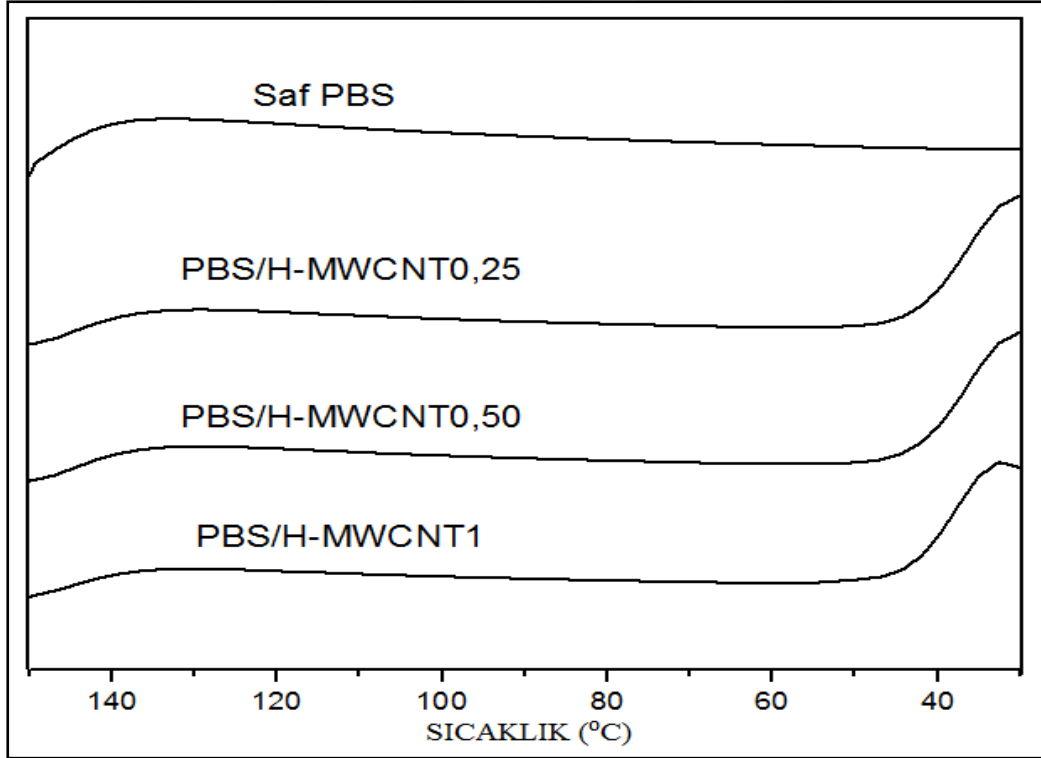
Şekil A.20. Saf PBS ve O-MWCNT miktarına göre PBS/O-MWCNT nanokompozitlerin 25°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



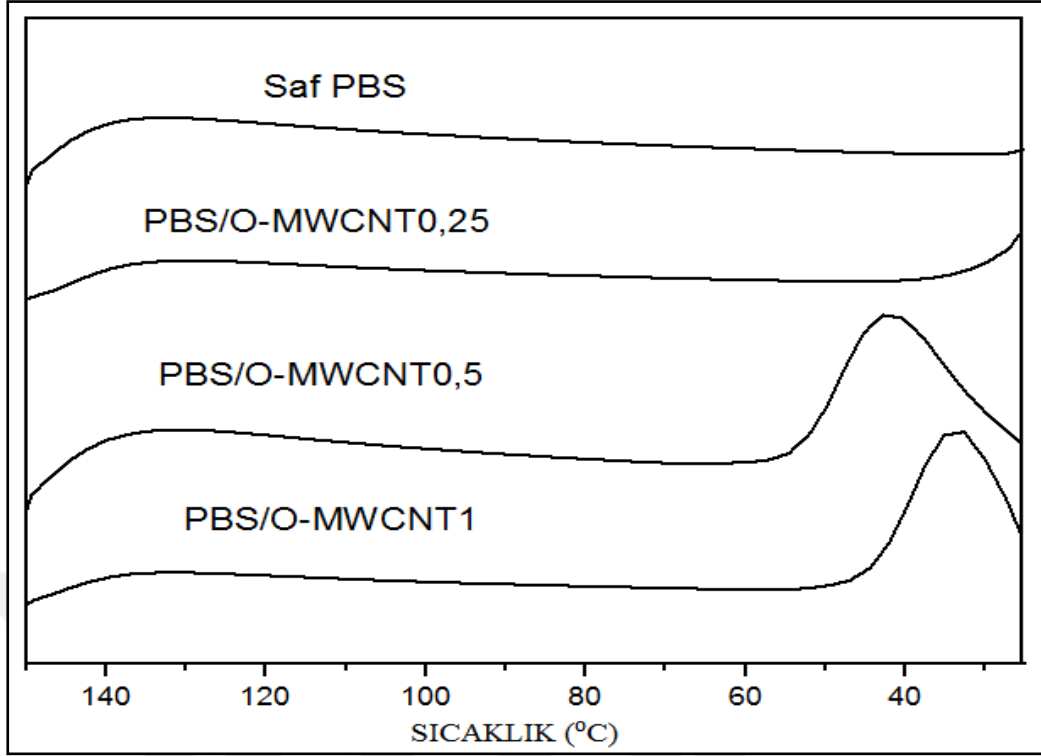
Şekil A.21. Saf PBS ve MWCNT miktarına göre PBS/MWCNT nanokompozitlerin 50°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



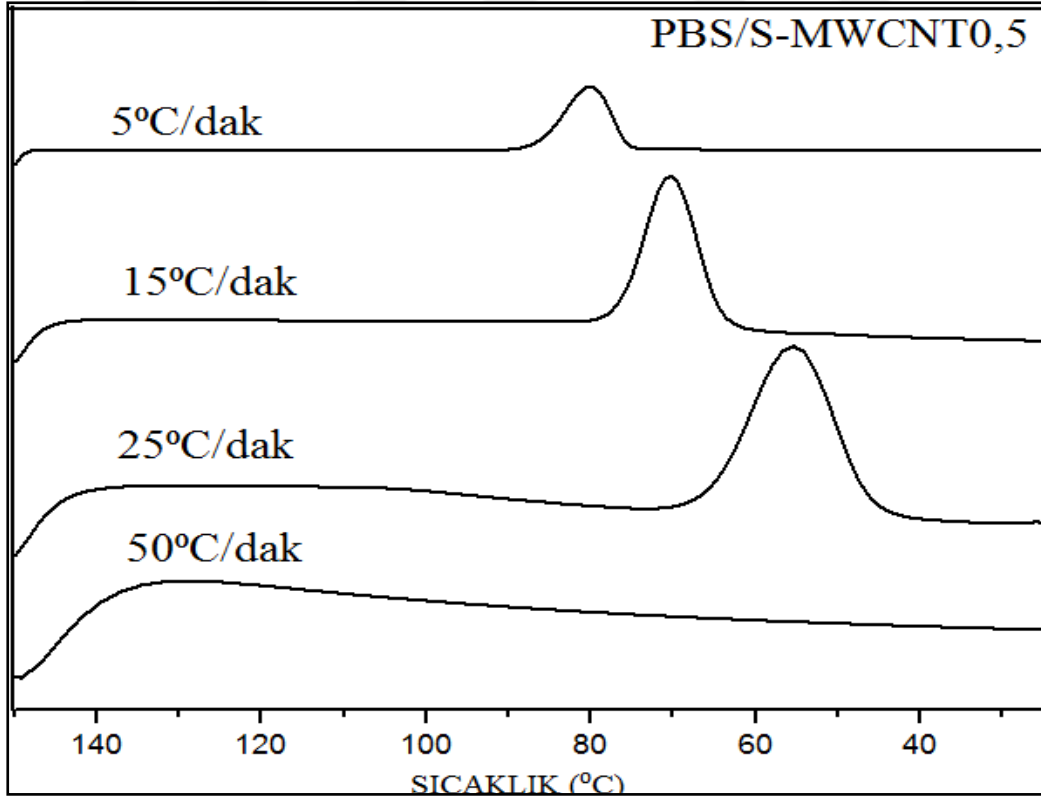
Şekil A.22. Saf PBS ve F-MWCNT miktarına göre PBS/F-MWCNT nanokompozitlerin 50°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



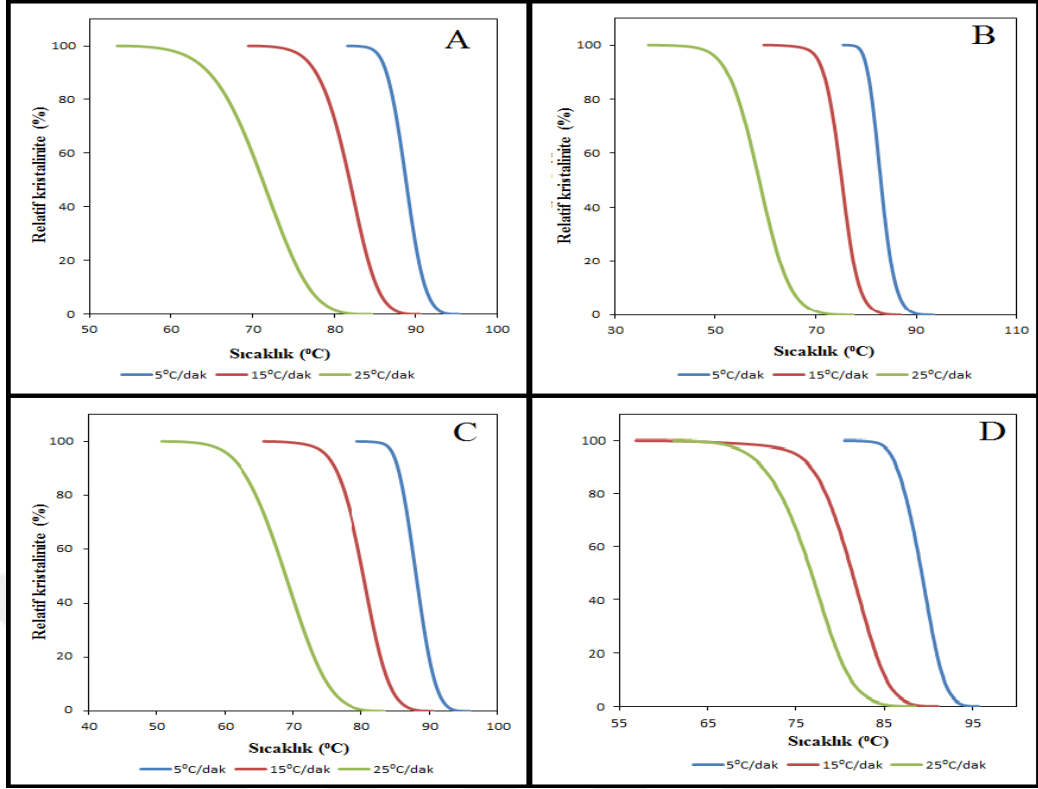
Şekil A.23. Saf PBS ve H-MWCNT miktarına göre PBS/H-MWCNT nanokompozitlerin 50°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



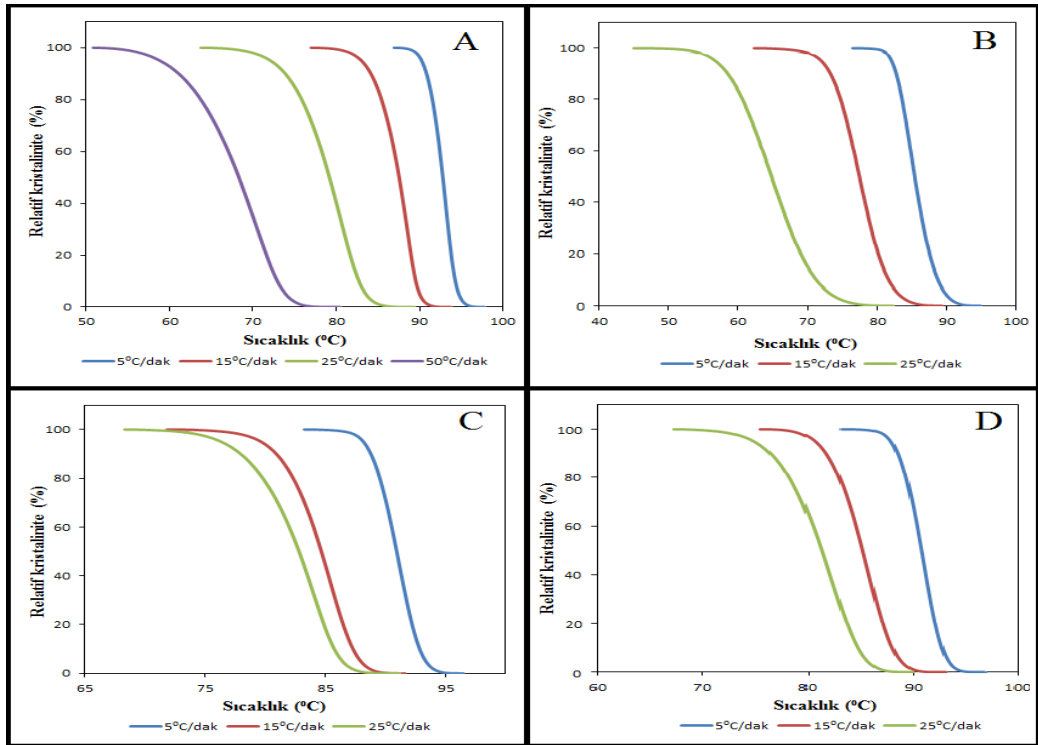
Şekil A.24. Saf PBS ve O-MWCNT miktarına göre PBS/O-MWCNT nanokompozitlerin 50°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



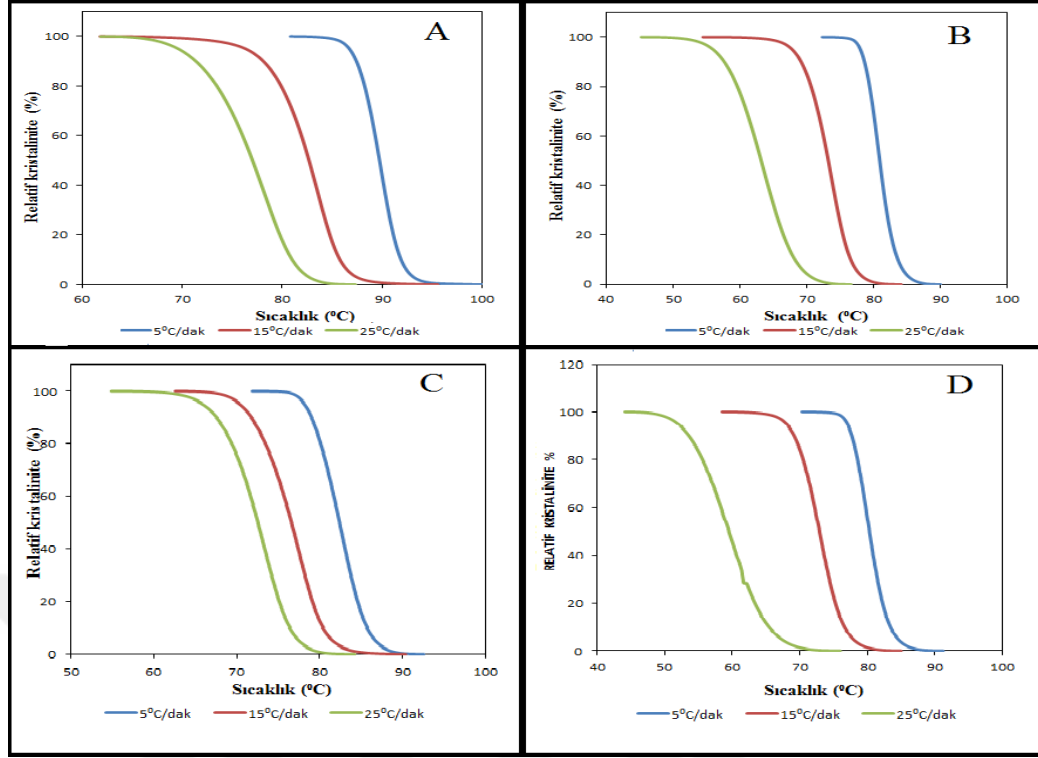
Şekil A.25. Saf PBS ve ağırlıkça %0,5 S-MWCNT içeren PBS/S-MWCNT nanokompozitlerin 50°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramlar



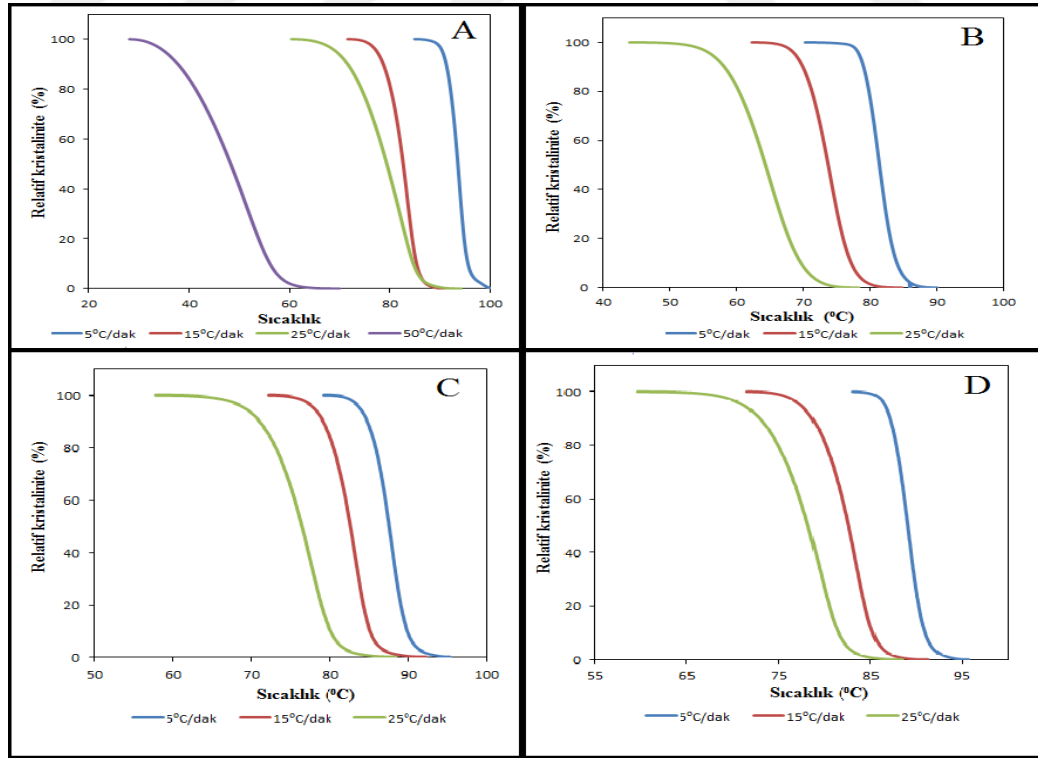
Şekil A.26. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PBS/Grafen0,25 B) PBS/F-Grafen0,25 C) PBS/H-Grafen0,25 D) PBS/O-Grafen0,25



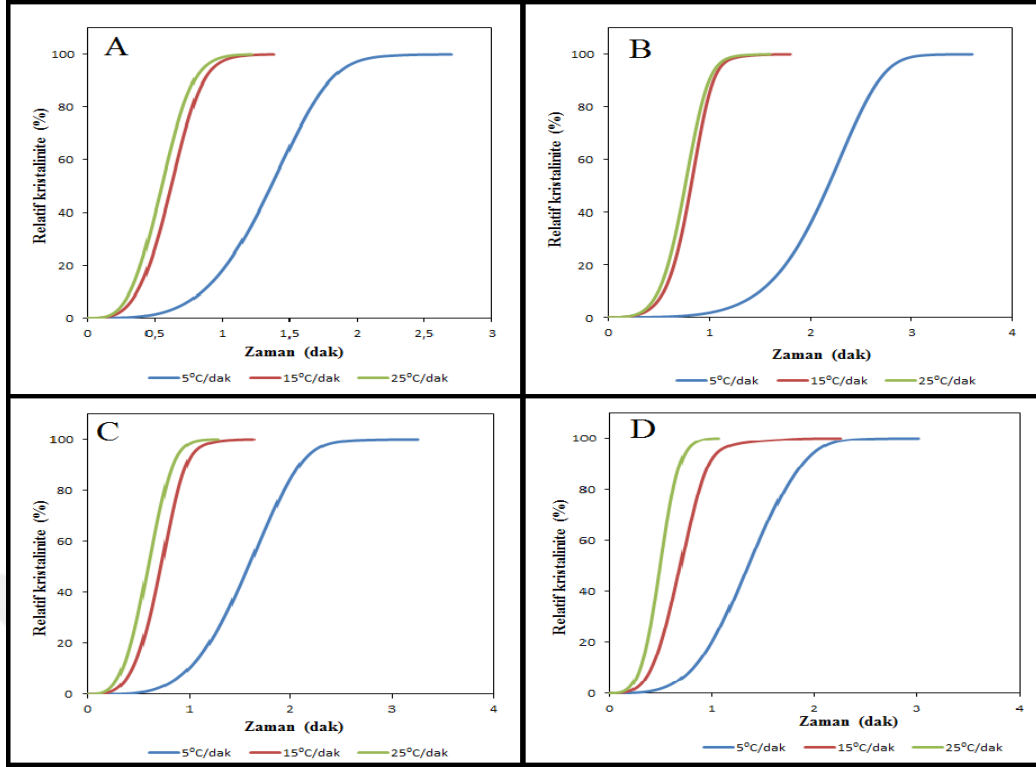
Şekil A.27. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PBS/Grafen1 B) PBS/F-Grafen1 C) PBS/H-Grafen1 D) PBS/O-Grafen1



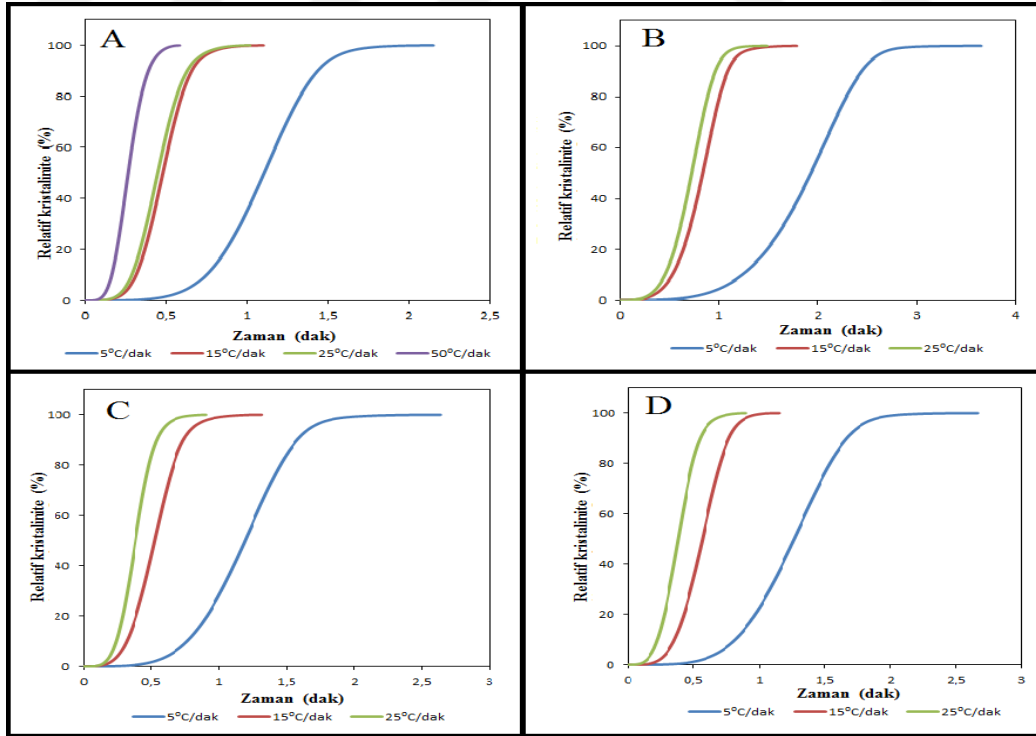
Şekil A.28. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PBS/MWCNT0,25 B) PBS/F-MWCNT0,25 C) PBS/H-MWCNT0,25 D) PBS/O-MWCNT0,25



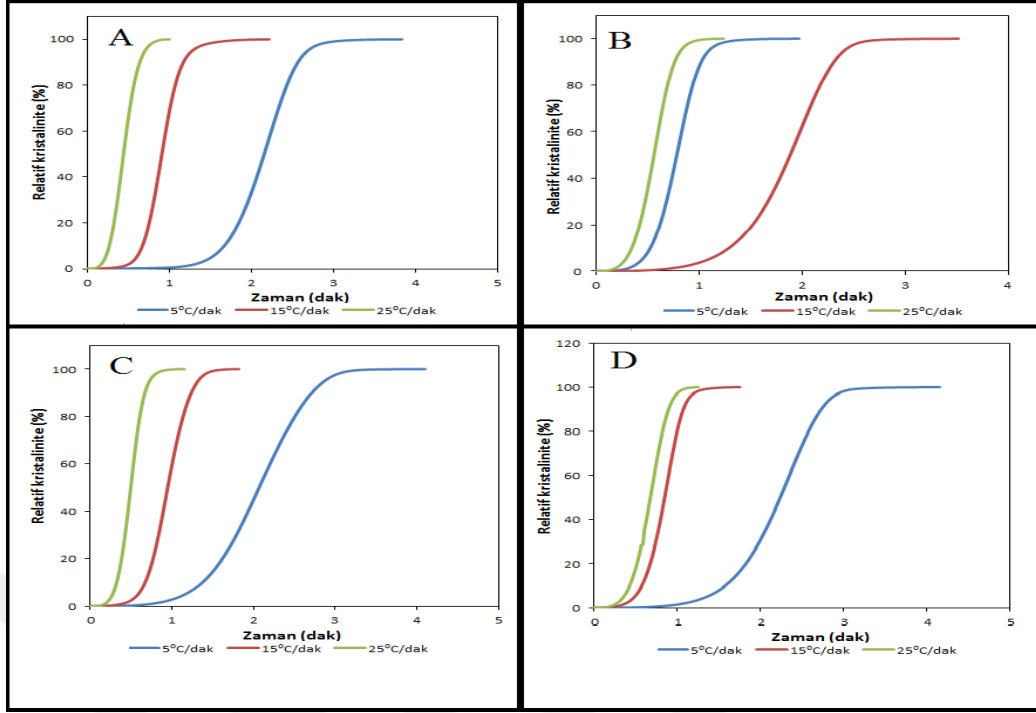
Şekil A.29. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) PBS/MWCNT1 B) PBS/F-MWCNT1 C) PBS/H-MWCNT1 D) PBS/O-MWCNT1



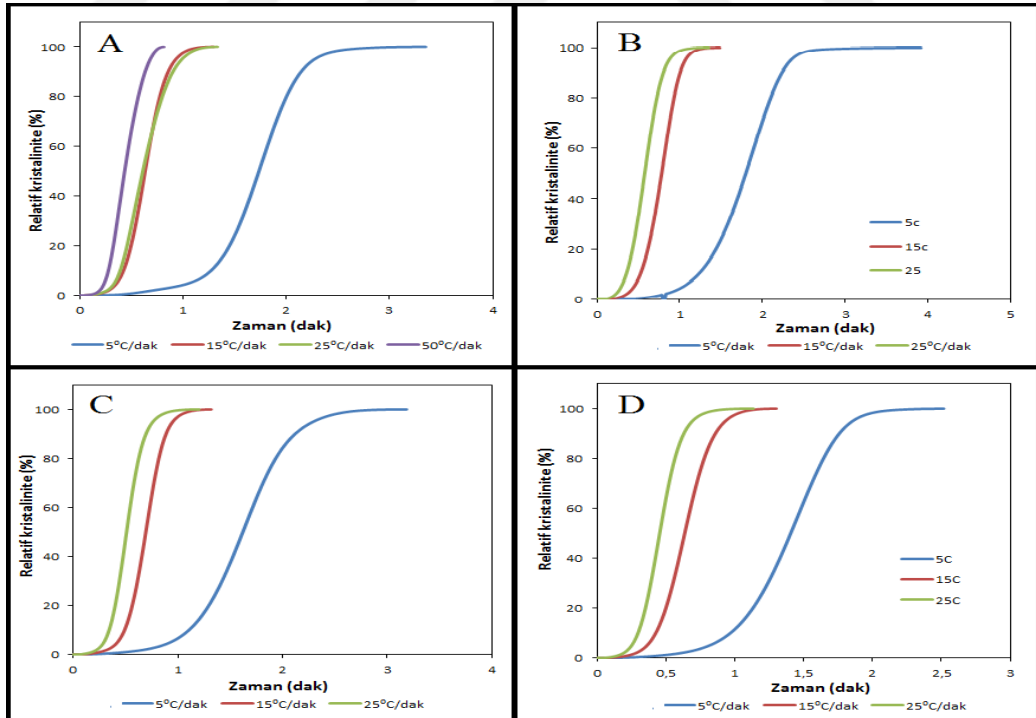
Şekil A.30. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PBS/Grafen0,25 B) PBS/F-Grafen0,25 C) PBS/H-Grafen0,25 D) PBS/O-Grafen0,25



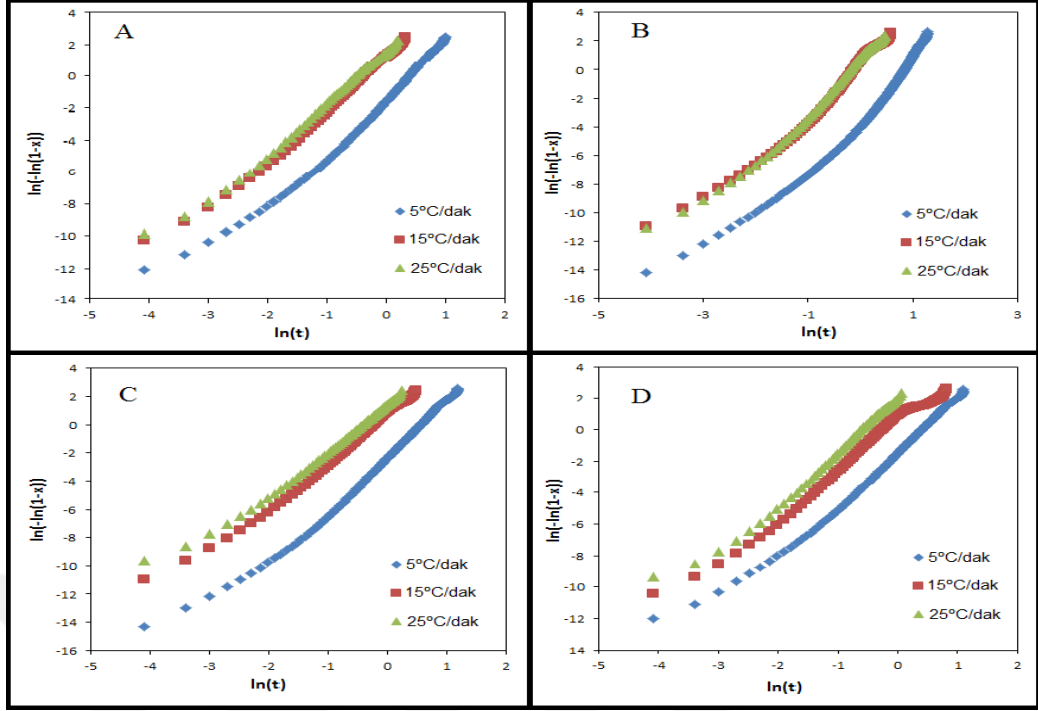
Şekil A.31. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PBS/Grafen1 B) PBS/F-Grafen1 C) PBS/H-Grafen1 D) PBS/O-Grafen1



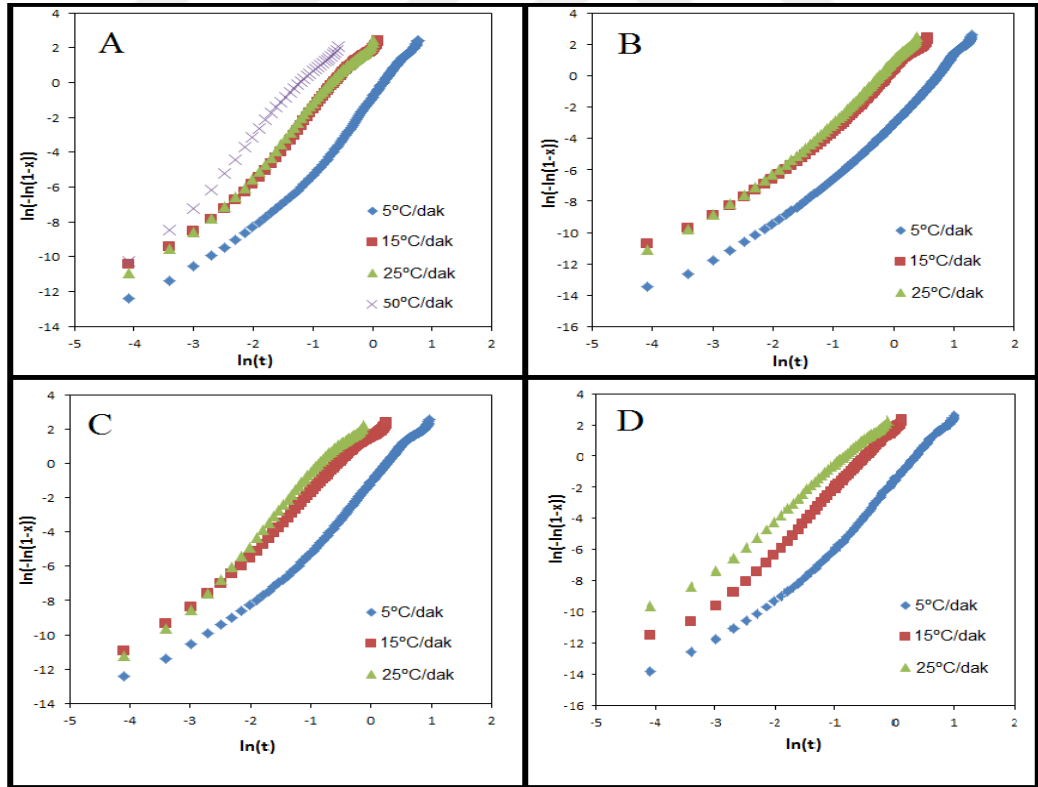
Şekil A.32. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PBS/MWCNT0,25 B) PBS/F-MWCNT0,25 C) PBS/H-MWCNT0,25 D) PBS/O-MWCNT0,25



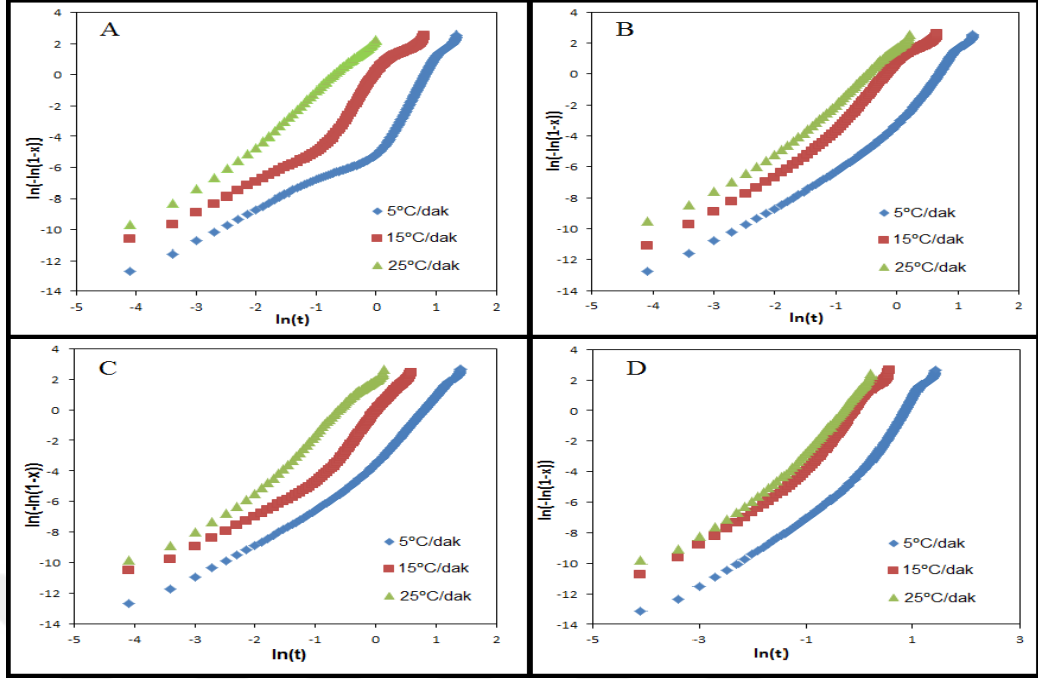
Şekil A.33. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zamanla değişimi: A) PBS/MWCNT1 B) PBS/F-MWCNT1 C) PBS/H-MWCNT1 D) PBS/O-MWCNT1



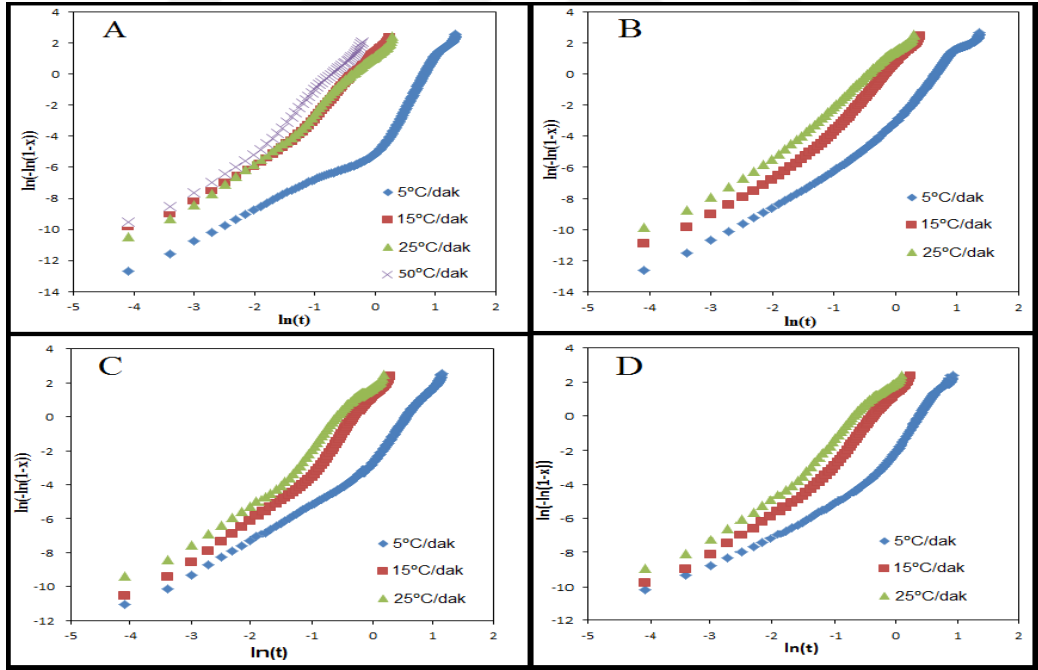
Şekil A.34. Nanokompozitlerin Avrami eğrileri (A) PBS/Grafen0,25 (B) PBS/F-Grafen0,25 (C) PBS/H-Grafen0,25 (D) PBS/O-Grafen0,25



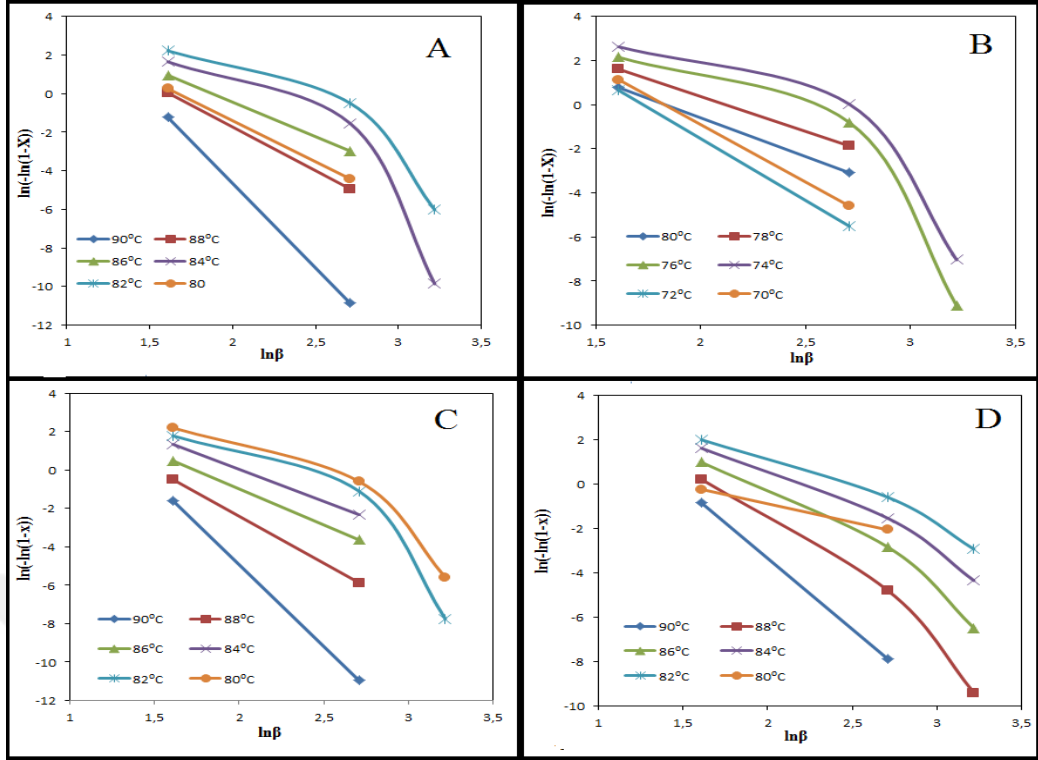
Şekil A.35. Nanokompozitlerin Avrami eğrileri (A) PBS/Grafen1, (B) PBS/F-Grafen1, (C) PBS/H-Grafen01, (D) PBS/O-Grafen1



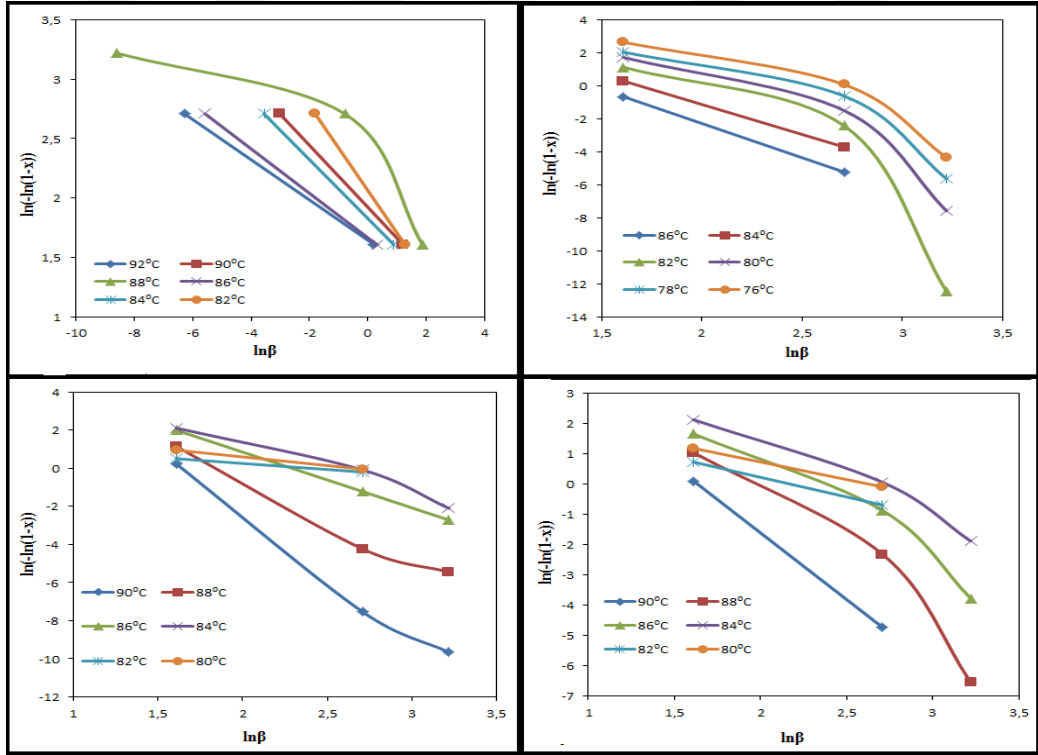
Şekil A.36. Nanokompozitlerin Avrami eğrileri (A) PBS/MWCNT0,25 (B) PBS/F-MWCNT0,25 (C) PBS/H-MWCNT0,25 (D) PBS/O-MWCNT0,25



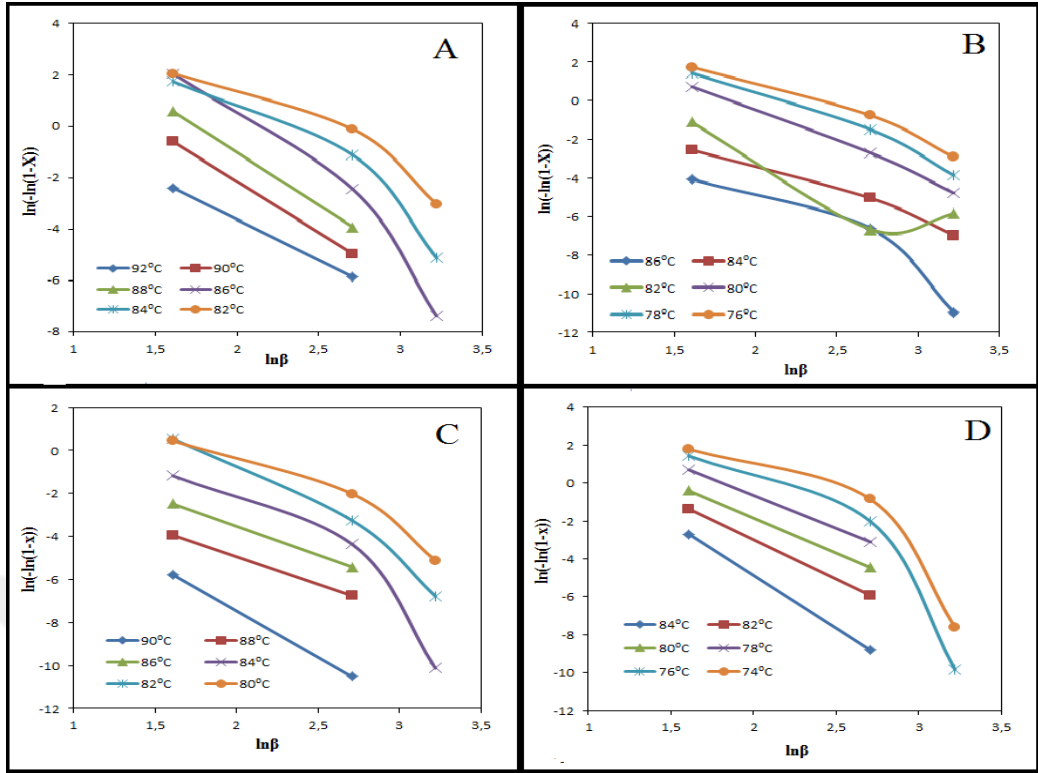
Şekil A.37. Nanokompozitlerin Avrami eğrileri (A) PBS/MWCNT1, (B) PBS/F-MWCNT1, (C) PBS/H-MWCNT1, (D) PBS/O-MWCNT1 nanokompozitlerin Avrami eğrileri



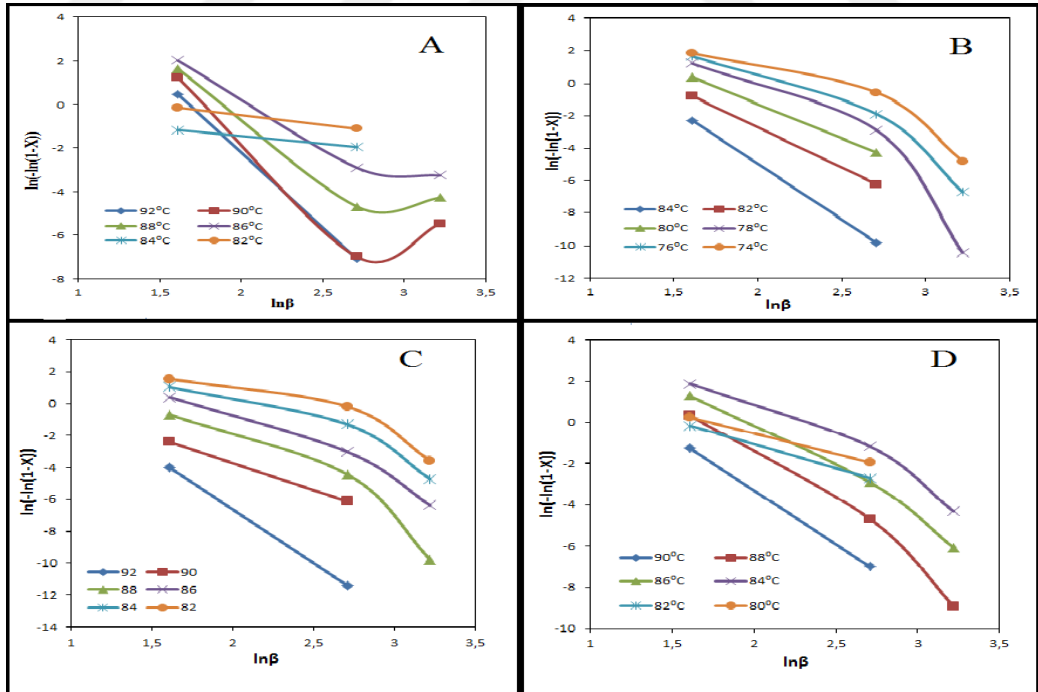
Şekil A.38. Nanokompozitlerin Ozawa eğrileri: A) PBS/Grafen0,25 B) PBS/F-Grafen0,25 C) PBS/H-Grafen0,25 D) PBS/O-Grafen0,25



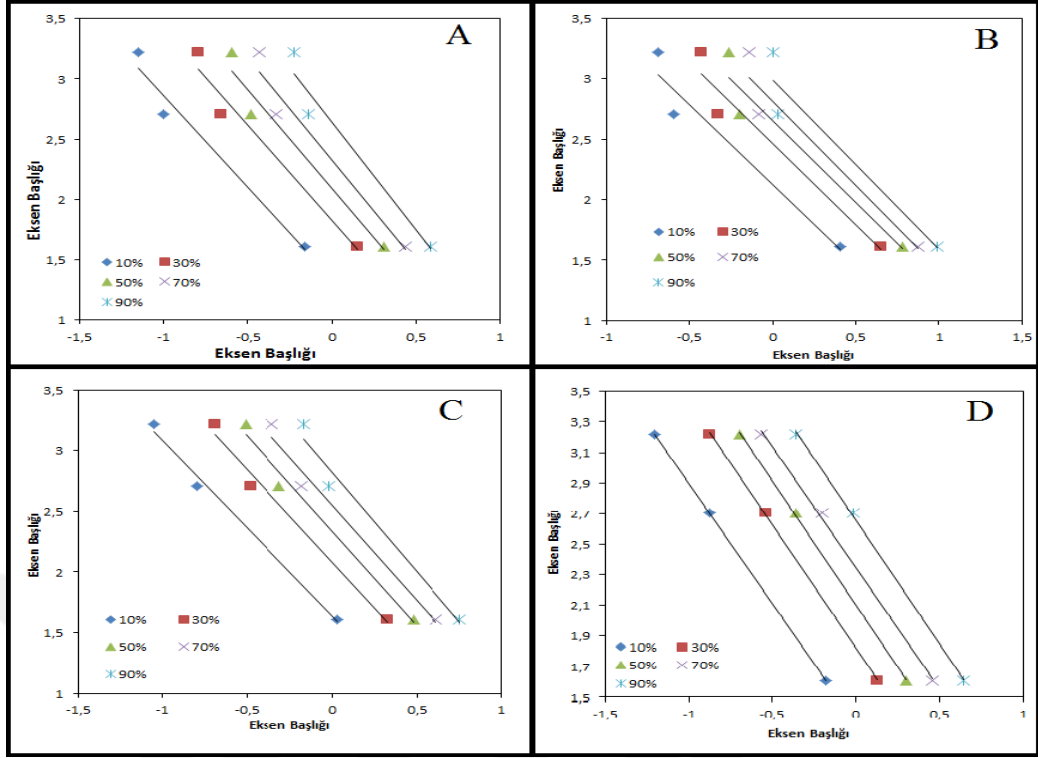
Şekil A.39. Nanokompozitlerin Ozawa eğrileri: A) PBS/Grafen1 B) PBS/F-Grafen1 C) PBS/H-Grafen1 D) PBS/O-Grafen1



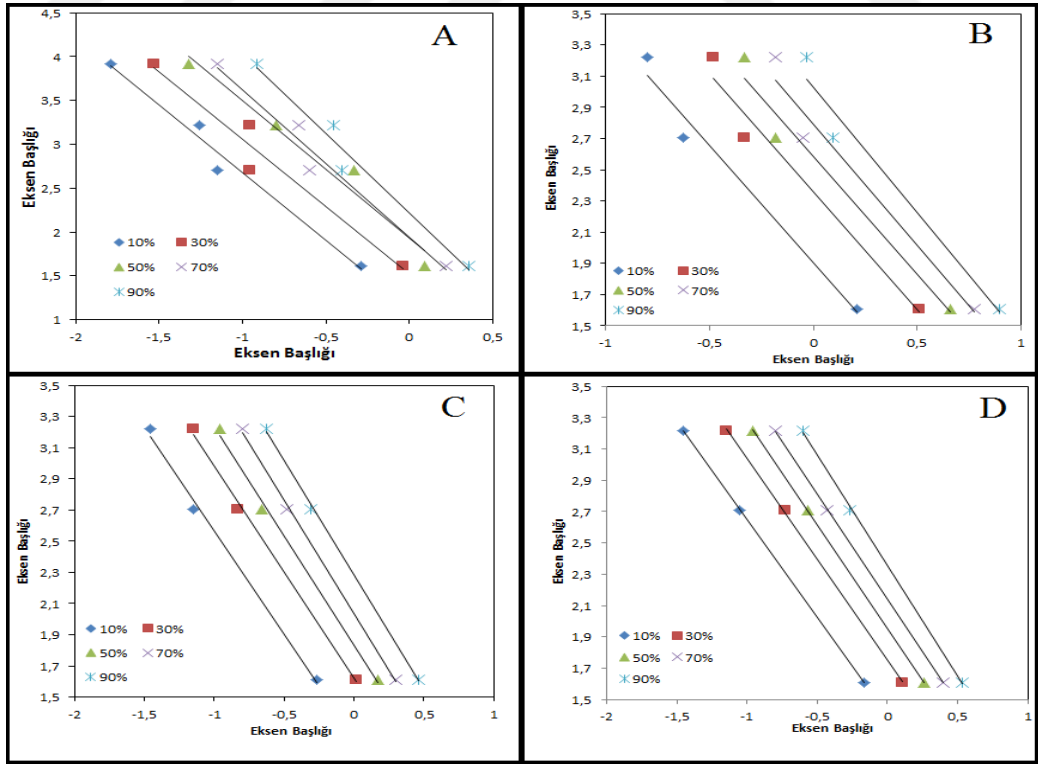
Şekil A.40. Nanokompozitlerin Ozawa eğrileri: A) PBS/MWCNT0,25 B) PBS/F-MWCNT0,25 C) PBS/H-MWCNT0,25 D) PBS/O-MWCNT0,25



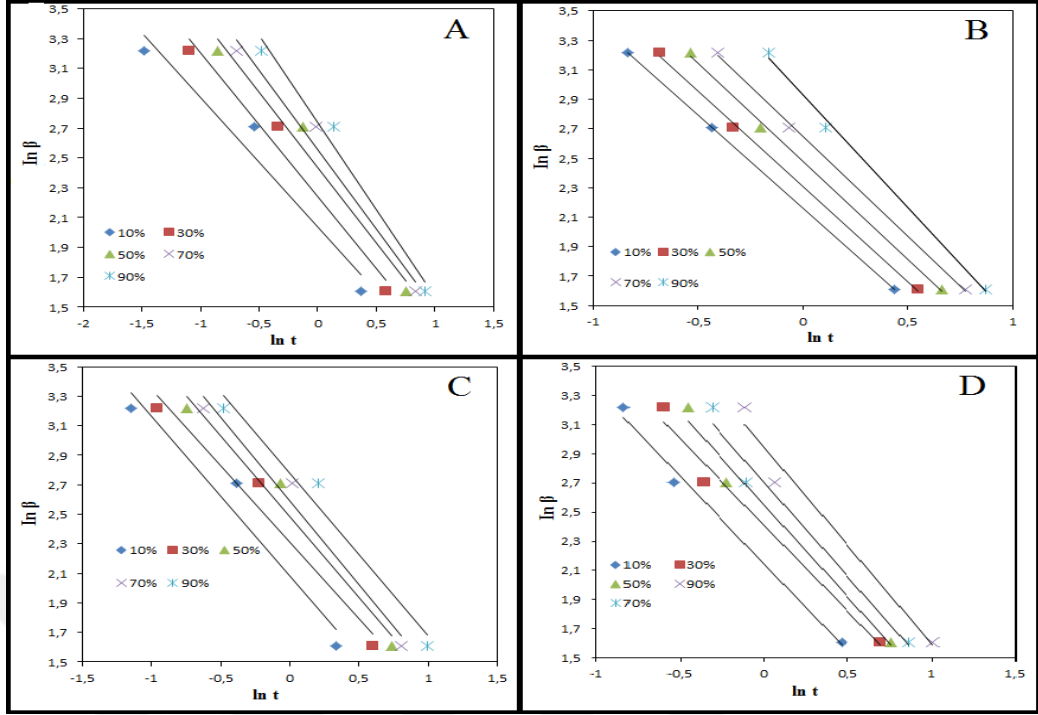
Şekil A.41. Nanokompozitlerin Ozawa eğrileri: A) PBS/MWCNT1 B) PBS/F-MWCNT1 C) PBS/H-MWCNT1 D) PBS/O-MWCNT1



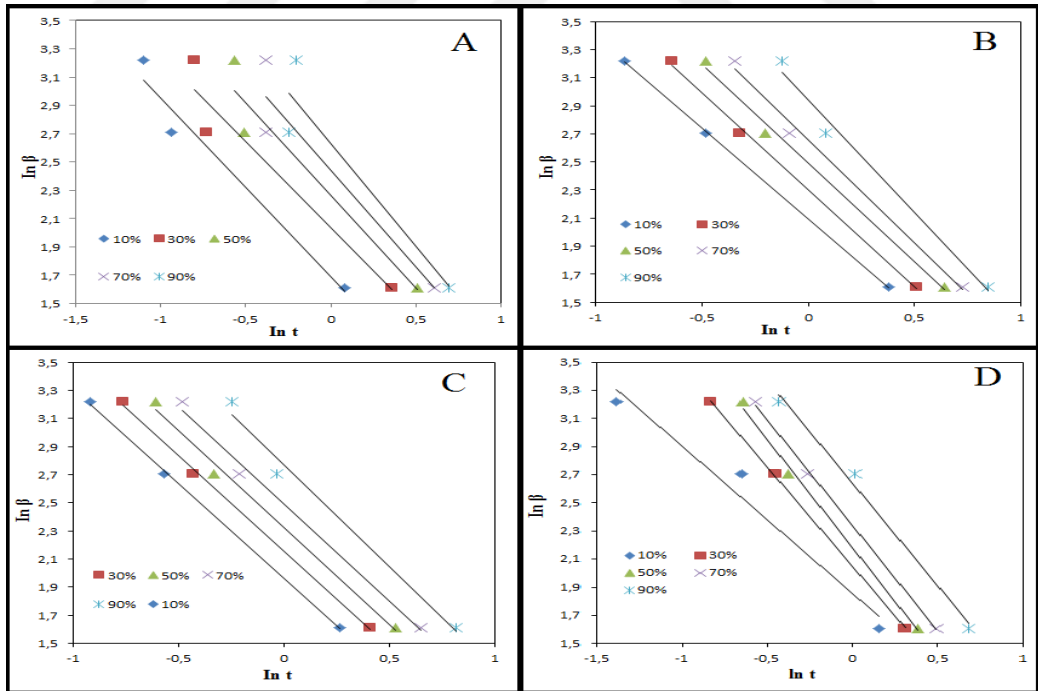
Şekil A.42. (A) PBS/Grafen0,25, (B) PBS/F-Grafen0,25, (C) PBS/H-Grafen0,25, (D) PBS/O-Grafen0,25 Avrami-Ozava birleştirilmiş kinetik model eğrileri



Şekil A.43. (A) PBS/Grafen1, (B) PBS/F-Grafen1, (C) PBS/H-Grafen1, (D) PBS/O-Grafen1 Avrami-Ozava birleştirilmiş kinetik model eğrileri



Şekil A.44. (A) PBS/MWCNT0,25, (B) PBS/F-MWCNT0,25, (C) PBS/H-MWCNT0,25, (D) PBS/O-MWCNT0,25 Avrami-Ozava birleştirilmiş kinetik model eğrileri



Şekil A.45. (A) PBS/MWCNT1, (B) PBS/F-MWCNT1, (C) PBS/H-MWCNT1, (D) PBS/O-MWCNT1 Avrami-Ozava birleştirilmiş kinetik model eğrileri

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Yarıcı T.**, Kodal M., Özkoç G., Yüzeyi Modifiye Edilmiş Karbon Nanotüpün Poli(bütülen Süksinat)'ın İzotermal olmayan Kristalizasyon Kinetiğine Etkisinin İncelenmesi, *29. Ulusal Kimya Kongresi*, Ankara, Türkiye, 10-14 Eylül 2017.
- [2] **Yarıcı T.**, Kodal M., Özkoç G., Oktadekanol ile Modifiye edilmiş Karbon Nanotüp/Poli(Bütülen Süksinat) Nanokompozitlerin İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiğinin İncelenmesi, *6. Fiziksel Kimya Kongresi*, Zonguldak, Türkiye, 15-18 Mayıs 2017.
- [3] **Yarıcı T.**, Kodal M., Özkoç G., The Effect of Surface Modification of Graphene with Hexanol on the Non-İsothermal Crystalization Kinetics of Poly(buthylene succinate), *4th International Multidisciplinary Congress of Eurasia*, Rome, İtaly, 23-25 August 2017.
- [4] **Yarıcı T.**, Kodal M., Özkoç G., The Effects of Surface Modification of MWCNTs with Hexanol on the Non-isothermal Crystallization Kinetics of Poly(butylene succinate), *PPS Europe Africa Conferance*, Dresden, Germany, 26-29 June 2017.
- [5] Karaağaç B., Dursun S., Yazıcı N., Kılıç B., **Yarıcı T.**, Özkoç G., Kodal M., Evaluating the octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane as an adhesion promoter for polymeric textile cords and tire-rubber matrix, *International Elastomer Conference*, Cleveland, OH, ABD, 9-12 October 2017.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İstanbul Üsküdar ilçesinde doğdu. Orta öğretimini İstanbul Pendik ilçesinde, lise öğretimini ise Tuzla ilçesinde tamamladı. 2007 yılında Tuzla lisesinden mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi, Köseköy M.Y.O, Fermantasyon bölümünde üniversite eğitime başladı. Daha sonra 2012-2015 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünde üniversite eğitime devam etti. 2015-2016 öğretim yılının ikinci yarısında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalında yüksek lisan öğretime başladı. 2016-2017 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi bünyesinde, TÜBİTAK proje asistanı olarak görev aldı.

