

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



**METAKRİLAT TÜREVİ POLİMERLERİ/MODİFİYE KARBON
NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİNİN
KARAKTERİZASYONU VE TERMAL KİNETİK ÖZELLİKLERİ**

DOKTORA TEZİ

ZELİHA GAMZE AYANOĞLU

BALIKESİR, HAZİRAN-2019

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



METAKRİLAT TÜREVİ POLİMERLERİ/MODİFİYE KARBON
NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİNİN
KARAKTERİZASYONU VE TERMAL KİNETİK ÖZELLİKLERİ

DOKTORA TEZİ

ZELİHA GAMZE AYANOĞLU

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mehmet DOĞAN (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN

Prof. Dr. Muhammet Hamdi KARAOĞLU

Doç. Dr. Yasemin TURHAN

Dr. Öğretim Üyesi Aydın TÜRKYILMAZ

BALIKESİR, HAZİRAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Zeliha Gamze AYANOĞLU tarafından hazırlanan "METAKRİLAT TÜREVİ POLİMERLERİ/MODİFİYE KARBON NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİNİN KARAKTERİZASYONU VE TERMAL KİNETİK ÖZELLİKLERİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 20.06.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Mehmet DOĞAN

Üye

Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN

Üye

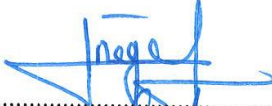

Prof. Dr. Muhammet Hamdi KARAOĞLU

Üye

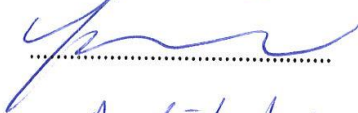

Doç. Dr. Yasemin TURHAN

Üye

Dr. Öğretim Üyesi Aydın TÜRKİYILMAZ


.....

.....


.....


.....

.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 2014/14 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**METAKRİLAT TÜREVİ POLİMERLERİ/MODİFİYE KARBON NANOTÜP
NANOKOMPOZİTLERİNİN
KARAKTERİZASYONU VE TERMAL KİNETİK ÖZELLİKLERİ
DOKTORA TEZİ
ZELİHA GAMZE AYANOĞLU
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. MEHMET DOĞAN)
BALIKESİR, HAZİRAN-2019**

Bu çalışmada, çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Matriks olarak poli(metil metakrilat) (PMMA) ve poli(butil metakrilat) (PBMA); dolgu maddesi olarak çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve modifiye çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT-OH, MWCNT-COOH ve MWCNT-O-APTS) kullanılmıştır. Nanokompozitlerin hazırlanmasında, polimer türü (PMMA/PBMA), çözücü etkisi (DMF/THF), dolgu maddesi türü (MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-COOH ve MWCNT-O-APTS) ve dolgu maddesi oranının (%0,25; 0,5 ve 1) etkileri incelenmiştir. Çalışmada kullanılan MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-COOH ve MWCNT-O-APTS dolgu maddelerinin yapısal, termal ve morfolojik özellikleri sırası ile FTIR-ATR (ATR Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi), BET (Brunauer, Emmet ve Teller yüzey alanı ölçüm cihazı), TG (termal gravimetre), DTA (diferansiyel termal analiz) ve SEM (taramalı elektron mikroskobu) kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen PMMA/MWCNT, PMMA/MWCNT-OH, PMMA/MWCNT-COOH, PMMA/MWCNT-O-APTS; PBMA/MWCNT, PBMA/MWCNT-OH, PBMA/MWCNT-COOH, PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerinin yapısal, termal, morfolojik ve mekanik özellikleri sırası ile, FTIR-ATR, TG/DTA, DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre), SEM, AFM ve çekme cihazı kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca TG/DTA ile elde edilen veriler Kissinger, FWO ve Friedmann termal kinetik fonksiyonlarında kullanılarak malzemelerin aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. FTIR analizleri, matriks ile dolgu maddeleri arasında fiziksel etkileşimlerin olduğunu göstermiştir. TG/DTA analizlerinden elde edilen sonuçlar, kompozit malzemelerin termal kararlılığında saf polimer filmine göre iyileşmeler olduğunu göstermiştir. DSC analizleri kompozit malzemelerin camsı geçiş sıcaklıklarında, saf polimerlere göre artış olduğunu göstermiştir. SEM analizleri MWCNT'lerin modifikasyonunu doğrulamıştır, ayrıca polimer matriks içerisinde dolgu maddelerinin dağılımını göstermiştir. AFM analizleri nanokompozitlerdeki dağılımın homojen olduğunu göstermiştir. PBMA matriksli nanokompozitlerin çekme-kopma testlerinden elde edilen uzama yüzdeleri, bu nanokompozitlerin elastik özelliğe sahip olduğunu göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: MWCNT, PMMA, PBMA, çözücü ortamında etkileştirme yöntemi, termal özellikler.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION AND THERMAL KINETIC PROPERTIES OF METHACRYLATE POLYMER DERIVATIVES/MODIFIED CARBON NANOTUBE NANOCOMPOSITES

PHD. THESIS

ZELIHA GAMZE AYANOĞLU

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, JUNE-2019

In this study, nanocomposite materials were prepared by solvent casting method. Poly(methyl methacrylate) (PMMA) and poly(butyl methacrylate) (PBMA) as matrix material; Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and modified multi-walled carbon nanotubes (MWCNT-OH, MWCNT-COOH, MWCNT-O-APTS) were used as fillers. In the preparation of nanocomposites, polymer type (PMMA/PBMA) solvent effect (DMF/THF), filler type (MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-COOH, MWCNT-O-APTS) and filler ratio (%0.25;0.5;1) effects were examined. The structural, thermal and morphological properties of the fillers investigated by using FTIR-ATR (ATR Fourier transform infrared spectrophotometer), BET (Brunauer, Emmet and Wires surface area measuring device), TG (thermal gravimeter), DTA (differential thermal analysis) and SEM (scanning electron microscopy). Also, the structural, thermal, morphological and mechanical properties of the nanocomposites (PMMA/MWCNT, PMMA/MWCNT-OH, PMMA/MWCNT-COOH, PMMA/MWCNT-O-APTS; PBMA/MWCNT, PBMA/MWCNT-OH, PBMA/MWCNT-COOH, PBMA/MWCNT-O-APTS) investigated by using FTIR-ATR, TG/DTA, DSC, SEM and AFM devices. The data obtained by TG/DTA were used to determine the activation energies of materials by using Kissinger, FWO and Friedmann thermal kinetic functions. FTIR analysis showed that there were physical interactions between matrix and fillers. The results obtained from the TG/DTA analysis showed that the thermal stability of the composite materials improved compared to the pure polymer film. DSC analysis showed that composite materials had an increase in glass transition temperatures compared to pure polymers. SEM analysis confirmed the modification of MWCNTs and also demonstrated the distribution of fillers in the polymer matrix. AFM analysis showed that the distribution in nanocomposites was homogeneous. The elongation percentages obtained from tensile-breaking tests of PBMA matrix nanocomposites showed that these nanocomposites had elastic properties.

KEYWORDS: MWCNT, PMMA, PBMA, solvent casting method, thermal properties.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|--|-------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ | vi |
| KISALTMALAR LİSTESİ | xiv |
| SEMBOL LİSTESİ | xv |
| BİRİM LİSTESİ | xvi |
| ÖNSÖZ | xvii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1 Polimerik Nanokompozitler ve Bileşenleri | 2 |
| 1.1.1 Dolgu Maddeleri | 3 |
| 1.1.1.1 Karbon Nanotüpler | 3 |
| 1.1.1.1.1 Karbon Nanotüp Üretimi | 6 |
| 1.1.1.1.2 Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları | 8 |
| 1.1.2 Polimerler..... | 8 |
| 1.1.2.1 Poli(metil metakrilat) (PMMA) | 9 |
| 1.1.2.2 Poli(butil metakrilat) (PBMA) | 10 |
| 1.2 Polimer/MWCNT Nanokompozitleri | 11 |
| 1.2.1 Karbon Nanotüplerin Polimer Matriks İçerisinde Dağılımı | 13 |
| 1.3 Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri | 14 |
| 1.3.1 Polimerizasyon Yöntemi..... | 14 |
| 1.3.2 Eritme Yöntemi..... | 15 |
| 1.3.3 Çözelti Ortamında Etkileştirme Yöntemi | 15 |
| 1.4 Polimer/MWCNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu..... | 16 |
| 1.4.1 Kimyasal Yapı Karakterizasyonu | 17 |
| 1.4.1.1 FTIR Analizi | 17 |
| 1.4.2 Termal Karakterizasyon..... | 18 |
| 1.4.2.1 TG/DTA Analizi | 18 |
| 1.4.2.2 DSC Analizi | 19 |
| 1.4.2.3 Termal Kinetik Analizler | 20 |
| 1.4.2.3.1 Sabit Isıtma Hızında Uygulanan Çözümler | 22 |
| 1.4.2.3.1.1 Coast Redfern Eşitliği..... | 22 |
| 1.4.2.3.1.2 Horowitz-Metzger Eşitliği | 23 |
| 1.4.2.3.2 Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen ölçümler ile yapılan çözümler | 23 |
| 1.4.2.3.2.1 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Eşitliği..... | 23 |
| 1.4.2.3.2.2 Flynn-Wall-Ozawa Eşitliği | 24 |
| 1.4.2.3.2.3 Friedmann Eşitliği..... | 24 |
| 1.4.2.4 Reaksiyon Mekanizmasının Belirlenmesi..... | 25 |
| 1.4.3 Morfolojik Karakterizasyon..... | 26 |
| 1.4.3.1 SEM Analizi | 26 |
| 1.4.3.2 TEM Analizi..... | 27 |
| 1.4.3.3 AFM Analizi | 28 |
| 1.4.4 Mekanik Analiz..... | 29 |
| 1.4.4.1 Çekme Mukavemeti Analizi | 29 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 1.5 | Literatür Özeti | 33 |
| 1.6 | Çalışmanın Amacı | 40 |
| 2. | MATERYAL VE METOT | 42 |
| 2.1 | Dolgu Maddelerinin Temini ve Modifikasyonu | 42 |
| 2.1.1 | MWCNT'nin Hidroksillenmesi | 43 |
| 2.1.2 | MWCNT-OH'in Silanlanması | 44 |
| 2.2 | Kullanılan Kimyasallar | 45 |
| 2.3 | Polimer/MWCNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması | 46 |
| 2.3.1 | PMMA/MWCNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması | 46 |
| 2.3.2 | PBMA/MWCNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması | 46 |
| 2.4 | Nanokompozitlerin Karakterizasyonu | 47 |
| 2.4.1 | Kimyasal Yapı Karakterizasyonu | 47 |
| 2.4.1.1 | FTIR | 47 |
| 2.4.2 | Termal Karakterizasyon | 47 |
| 2.4.2.1 | TG/DTA | 47 |
| 2.4.2.2 | DSC Analizi | 48 |
| 2.4.3 | Morfolojik Karakterizasyon | 49 |
| 2.4.3.1 | SEM | 49 |
| 2.4.3.2 | AFM | 50 |
| 2.4.4 | Mekanik Analiz | 51 |
| 2.4.4.1 | Çekme Testi | 51 |
| 3. | BULGULAR | 52 |
| 3.1 | MWCNT ve Modifiye MWCNT Örneklerinin Karakterizasyonu | 52 |
| 3.1.1 | FTIR Analizleri | 52 |
| 3.1.2 | BET Analizleri | 53 |
| 3.1.3 | TG/DTA Analizleri | 54 |
| 3.1.4 | SEM Görüntüleri | 54 |
| 3.2 | Nanokompozit Karakterizasyonu | 55 |
| 3.2.1 | PMMA/MWCNT ve PMMA/Modifiye MWCNT Nanokompozitleri | 56 |
| 3.2.1.1 | FTIR-ATR Analizleri | 56 |
| 3.2.1.2 | TG/DTA Analizleri | 61 |
| 3.2.1.3 | DSC Analizleri | 70 |
| 3.2.1.4 | Termal Kinetik Analizler | 71 |
| 3.2.1.5 | SEM Görüntüleri | 88 |
| 3.2.1.6 | AFM Görüntüleri | 90 |
| 3.2.2 | PBMA/MWCNT ve PBMA/Modifiye MWCNT Nanokompozitleri | 93 |
| 3.2.2.1 | FTIR-ATR Analizleri | 93 |
| 3.2.2.2 | TG/DTA Analizleri | 96 |
| 3.2.2.3 | DSC Analizleri | 101 |
| 3.2.2.4 | Termal Kinetik Analizler | 101 |
| 3.2.2.5 | SEM Görüntüleri | 110 |
| 3.2.2.6 | AFM Görüntüleri | 111 |
| 3.2.2.7 | Çekme Testi | 112 |
| 4. | TARTIŞMA VE SONUÇ | 119 |
| 4.1 | MWCNT Örneklerinin Karakterizasyonu | 119 |
| 4.1.1 | FTIR Analizleri | 119 |
| 4.1.2 | BET Analizleri | 119 |
| 4.1.3 | Termal Analizler | 119 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.1.4 | SEM Görüntüleri..... | 120 |
| 4.2 | Polimer/MWCNT ve Polimer/Modifiye MWCNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu | 121 |
| 4.2.1 | PMMA/MWCNT ve PMMA/Modifiye MWCNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu | 121 |
| 4.2.1.1 | FTIR Analizleri | 121 |
| 4.2.1.2 | Termal Analizleri | 122 |
| 4.2.1.3 | Termal Kinetik Analizleri | 127 |
| 4.2.1.4 | SEM | 131 |
| 4.2.1.5 | AFM | 132 |
| 4.2.2 | PBMA/MWCNT ve PBMA/Modifiye MWCNT Nanokompozitleri | 133 |
| 4.2.2.1 | FTIR-ATR Analizleri..... | 133 |
| 4.2.2.2 | Termal Analizleri | 134 |
| 4.2.2.3 | DSC Analizleri | 135 |
| 4.2.2.4 | Termal Kinetik Analizleri | 135 |
| 4.2.2.5 | SEM | 138 |
| 4.2.2.6 | AFM | 138 |
| 4.2.2.7 | Çekme Testi | 139 |
| 5. | SONUÇ VE ÖNERİLER | 142 |
| 6. | KAYNAKLAR..... | 145 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1: Nanoteknolojinin bazı uygulama alanları..... | 1 |
| Şekil 1.2: Bir grafen levhasından değişik yapılara sahip nanotüp oluşumunun gösterimi..... | 4 |
| Şekil 1.3: Tek duvarlı karbon nanotüp yapıları | 4 |
| Şekil 1.4: Farklı karbon nanotüp ve karbon yapılarının şematik gösterimi..... | 6 |
| Şekil 1.5: MWCNT'lerin potansiyel kullanım alanları | 8 |
| Şekil 1.6: Bağ yapılarındaki farklılığa göre polimerlerin yapısı | 9 |
| Şekil 1.7: PMMA'nın kimyasal yapısı | 9 |
| Şekil 1.8: PBMA'nın kimyasal yapısı | 10 |
| Şekil 1.9: Çözelti ortamında etkileştirme yönteminin şematik gösterimi..... | 16 |
| Şekil 1.10: FTIR cihazının şematik gösterimi | 18 |
| Şekil 1.11: Termogravimetrik analiz cihazının şematik gösterimi..... | 19 |
| Şekil 1.12: DSC'nin şematik gösterimi. | 20 |
| Şekil 1.13: SEM analizinin basamakları ve cihazın kısımları | 27 |
| Şekil 1.14: TEM cihazının şematik gösterimi | 28 |
| Şekil 1.15: AFM'nin şematik gösterimi | 29 |
| Şekil 1.16: Çekme cihazının şematik gösterimi | 29 |
| Şekil 1.17: Gerinme-Gerilme grafiğinde akma noktalarının gösterimi..... | 30 |
| Şekil 1.18: Gerinme-gerilme grafiğinde tokluk alanının gösterimi..... | 31 |
| Şekil 1.19: Gerinim (uzama)-gerilim (kuvvet) eğrisi | 31 |
| Şekil 1.20: Çekme testi aşamaları..... | 32 |
| Şekil 2.1: MWCNT'nin hidroksillenmesi | 43 |
| Şekil 2.2: MWCNT-OH'in silanlanması | 44 |
| Şekil 2.3: JASCO marka FTIR spektrometresi..... | 47 |
| Şekil 2.4: TG/DTA 6300 termogravimetrik analiz cihazı | 48 |
| Şekil 2.5: Perkin Elmer DSC 4000 cihazı | 48 |
| Şekil 2.6: Mettler Toledo Eş Zamanlı TG/DTA/DSC sistemi..... | 49 |
| Şekil 2.7: TESCAN marka SEM | 50 |
| Şekil 2.8: Nanosurf Easy Scan 2 AFM cihazı | 50 |
| Şekil 2.9: Testometric marka çekme cihazı | 51 |
| Şekil 3.1: MWCNT ve modifiye MWCNT örneklerinin FTIR-ATR spektrumları..... | 53 |
| Şekil 3.2: MWCNT ve modifiye MWCNT örneklerine ait TG eğrileri. | 54 |
| Şekil 3.3: MWCNT örneklerinin SEM görüntüleri. | 55 |
| Şekil 3.4: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları..... | 57 |
| Şekil 3.5: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları..... | 57 |
| Şekil 3.6: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları..... | 58 |
| Şekil 3.7 THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları..... | 59 |
| Şekil 3.8: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları..... | 59 |

| | |
|---|----|
| Şekil 3.9: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları | 59 |
| Şekil 3.10: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları..... | 60 |
| Şekil 3.11: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları..... | 60 |
| Şekil 3.12: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri | 62 |
| Şekil 3.13: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri | 62 |
| Şekil 3.14: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri | 63 |
| Şekil 3.15: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri | 63 |
| Şekil 3.16: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri | 64 |
| Şekil 3.17: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri | 64 |
| Şekil 3.18: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri | 65 |
| Şekil 3.19: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri | 65 |
| Şekil 3.20: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait TG eğrileri | 66 |
| Şekil 3.21: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri | 66 |
| Şekil 3.22: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait TG eğrileri | 67 |
| Şekil 3.23: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri | 67 |
| Şekil 3.24: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri | 68 |
| Şekil 3.25: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri | 68 |
| Şekil 3.26: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri | 69 |
| Şekil 3.27: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri | 69 |
| Şekil 3.28: PMMA (DMF) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri | 72 |
| Şekil 3.29: PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri..... | 72 |
| Şekil 3.30: PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri..... | 73 |
| Şekil 3.31: PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri..... | 73 |
| Şekil 3.32: PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri..... | 74 |
| Şekil 3.33: PMMA (DMF) filmine ait Kissinger eğrisi..... | 75 |
| Şekil 3.34: PMMA (DMF) filmine ait FWO eğrisi | 75 |

| | |
|--|----|
| Şekil 3.35: PMMA (DMF) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedman eğrileri | 75 |
| Şekil 3.36: PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) filmine ait Kissinger eğrisi | 76 |
| Şekil 3.37: PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) filmine ait FWO eğrisi | 76 |
| Şekil 3.38: PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri..... | 76 |
| Şekil 3.39: PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) filmine ait Kissinger eğrisi | 77 |
| Şekil 3.40: PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) filmine ait FWO eğrisi | 77 |
| Şekil 3.41: PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri..... | 77 |
| Şekil 3.42: PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) filmine ait Kissinger eğrisi | 78 |
| Şekil 3.43: PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) filmine ait FWO eğrisi..... | 78 |
| Şekil 3.44: PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri..... | 78 |
| Şekil 3.45: PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) filmine ait Kissinger eğrisi | 79 |
| Şekil 3.46: PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) filmine ait FWO eğrisi... | 79 |
| Şekil 3.47: PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) filminin farklı dönüşüm .. | 79 |
| Şekil 3.48: THF ortamında hazırlanana saf PMMA filminin farklı ısıtma..... | 80 |
| Şekil 3.49: PMMA/ MWCNT (THF, %0,5) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri..... | 80 |
| Şekil 3.50: PMMA/ MWCNT-OH (THF, %0,5) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri..... | 81 |
| Şekil 3.51: PMMA/ MWCNT-COOH (THF, %0,5) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri..... | 81 |
| Şekil 3.52: PMMA/ MWCNT-O-APTS (THF, %1) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri..... | 82 |
| Şekil 3.53: PMMA (THF) filmine ait Kissinger eğrisi..... | 83 |
| Şekil 3.54: PMMA (THF) filmine ait FWO eğrisi | 83 |
| Şekil 3.55: PMMA (THF) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri | 83 |
| Şekil 3.56: PMMA/MWCNT (THF, %0,5) filmine ait Kissinger eğrisi | 84 |
| Şekil 3.57: PMMA/MWCNT (THF, %0,5) filmine ait FWO eğrisi | 84 |
| Şekil 3.58: PMMA/MWCNT (THF, %0,5) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri..... | 84 |
| Şekil 3.59: PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) filmine ait Kissinger eğrisi... | 85 |
| Şekil 3.60: PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) filmine ait FWO eğrisi | 85 |
| Şekil 3.61: PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri..... | 85 |
| Şekil 3.62: PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) filmine ait Kissinger eğrisi | 86 |
| Şekil 3.63: PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) filmine ait FWO eğrisi.... | 86 |
| Şekil 3.64: PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) filminin farklı dönüşüm.. | 86 |
| Şekil 3.65: PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) filmine ait Kissinger eğrisi | 87 |
| Şekil 3.66: PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) filmine ait FWO eğrisi | 87 |
| Şekil 3.67: PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri..... | 87 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 3.68: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri | 88 |
| Şekil 3.69: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri | 89 |
| Şekil 3.70: PMMA/MWCNT (THF, %0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri. | 90 |
| Şekil 3.71: PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri. | 90 |
| Şekil 3.72: PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri | 91 |
| Şekil 3.73: PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri | 91 |
| Şekil 3.74: PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri. | 91 |
| Şekil 3.75: PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) nanokompozitine ait AFM görüntüleri | 92 |
| Şekil 3.76: PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri | 92 |
| Şekil 3.77: PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri | 92 |
| Şekil 3.78: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları..... | 93 |
| Şekil 3.79: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları..... | 94 |
| Şekil 3.80: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları..... | 94 |
| Şekil 3.81: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları | 95 |
| Şekil 3.82: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri..... | 97 |
| Şekil 3.83: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri | 97 |
| Şekil 3.84: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri | 98 |
| Şekil 3.85: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri | 98 |
| Şekil 3.86: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait TG eğrileri..... | 99 |
| Şekil 3.87: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri | 99 |
| Şekil 3.88: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri..... | 100 |
| Şekil 3.89: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri | 100 |
| Şekil 3.90: THF ortamında hazırlanan saf PBMA filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri..... | 102 |
| Şekil 3.91: PBMA/ MWCNT (THF, %1) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri..... | 103 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 3.92: PBMA/MWCNT-OH (THF, %1) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri..... | 103 |
| Şekil 3.93: PBMA/ MWCNT-COOH (THF, %0,5) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri..... | 104 |
| Şekil 3.94: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri..... | 104 |
| Şekil 3.95: PBMA (THF) filmine ait Kissinger eğrisi..... | 105 |
| Şekil 3.96: PBMA (THF) filmine ait FWO eğrisi | 105 |
| Şekil 3.97: PBMA (THF) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri | 105 |
| Şekil 3.98: PBMA/MWCNT (THF; %1) filmine ait Kissinger eğrisi | 106 |
| Şekil 3.99: PBMA/MWCNT (THF; %1) filmine ait FWO eğrisi | 106 |
| Şekil 3.100: PBMA/MWCNT (THF; %1) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri..... | 106 |
| Şekil 3.101: PBMA/MWCNT-OH (THF; %1) filmine ait Kissinger eğrisi... | 107 |
| Şekil 3.102: PBMA/MWCNT-OH (THF; %1) filmine ait FWO eğrisi | 107 |
| Şekil 3.103: PBMA/MWCNT-OH (THF; %1) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri..... | 107 |
| Şekil 3.104: PBMA/MWCNT-COOH (THF; %0,5) filmine ait Kissinger eğrisi | 108 |
| Şekil 3.105: PBMA/MWCNT-COOH (THF; %0,5) filmine ait FWO eğrisi | 108 |
| Şekil 3.106: PBMA/MWCNT-COOH (THF; %0,5) filminin farklı dönüşüm..... oranlarındaki Friedmann eğrileri108 | |
| Şekil 3.107: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF; %1) filmine ait Kissinger eğrisi..... | 109 |
| Şekil 3.108: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF; %1) filmine ait FWO eğrisi | 109 |
| Şekil 3.109: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF; %1) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri | 109 |
| Şekil 3.110: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye | 110 |
| Şekil 3.111: PBMA/MWCNT (THF, %1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri | 111 |
| Şekil 3.112: PBMA/MWCNT-OH (THF, %1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri | 111 |
| Şekil 3.113: PBMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri | 112 |
| Şekil 3.114: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri | 112 |
| Şekil 3.115: PBMA (THF) filminin çekme testi sırasındaki fotoğrafları | 113 |
| Şekil 3.116: PBMA/MWCNT (THF; %0,25) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları | 113 |
| Şekil 3.117: PBMA/MWCNT (THF; %0,5) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları | 114 |
| Şekil 3.118: PBMA/MWCNT (THF; %1) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları | 114 |
| Şekil 3.119: PBMA/MWCNT-OH (THF; %0,25) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları..... | 115 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 3.120: PBMA/MWCNT-OH (THF; %0,5) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları | 115 |
| Şekil 3.121: PBMA/MWCNT-OH (THF; %1) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları | 115 |
| Şekil 3.122: PBMA/MWCNT-COOH (THF; %0,25) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları | 116 |
| Şekil 3.123: PBMA/MWCNT-COOH (THF; %0,5) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları | 116 |
| Şekil 3.124: PBMA/MWCNT-COOH (THF; %1) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları | 117 |
| Şekil 3.125: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF; %0,25) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları | 117 |
| Şekil 3.126: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF; %0,5) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları | 118 |
| Şekil 3.127: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF; %1) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları | 118 |
| Şekil 4.1: Bir poli(metakrilat)'ın 2 β -hidrojeni ile deesterifikasyonu | 123 |
| Şekil 4.2: PMMA'nın termal bozunma mekanizması | 123 |
| Şekil 4.3: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin Friedmann eşitliği ile hesaplanan aktivasyon enerjilerinin dağılımı | 129 |
| Şekil 4.4: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin farklı dönüşüm oranlarında Friedmann eşitliği ile hesaplanan aktivasyon enerjilerinin dağılımı | 130 |
| Şekil 4.5: (1) PMMA/MWCNT (%0,5); (2) PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) ; (3)PMMA/MWCNT-COOH (THF, %1); (4) PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) nanokompozitlerine ait alan pürüzlülük parametrelerinin dağılımı | 132 |
| Şekil 4.6: (1) PMMA/MWCNT (DMF, %0,25); (2) PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,5); (3)PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1); (4) PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) nanokompozitlerine ait alan pürüzlülük parametrelerinin dağılımı | 133 |
| Şekil 4.7: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin farklı dönüşüm oranlarında Friedmann eşitliği ile hesaplanan aktivasyon enerjileri dağılımı | 137 |
| Şekil 4.8: (1) PBMA/MWCNT (THF, %1); (2) PBMA/MWCNT-OH (THF, %1); (3) PBMA/MWCNT-COOH (THF,%0,5) (4) PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, 1%) nanokompozitlerine ait alan pürüzlülük parametrelerinin dağılımı | 139 |
| Şekil 4.9: Bileşim oranlarına bağlı olarak PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT filmlerinin çekme mukavemeti dağılımları | 141 |

TABLO LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|-----|
| Tablo 1.1: Dolgu maddesi-matriks materyallerine göre nanokompozit türleri.. | 2 |
| Tablo 1.2: Karbon nanotüp sentezleme yöntemleri | 7 |
| Tablo 1.3: Polimer/MWCNT nanokompozitlerinin karakterizasyonunda kullanılan teknikler..... | 17 |
| Tablo 1.4: Polimer/MWCNT sistemleri ile ilgili literatürdeki çalışmalar | 37 |
| Tablo 2.1: Hazır olarak temin edilen MWCNT'nin özellikleri..... | 42 |
| Tablo 2.2: Hazır olarak temin edilen MWCNT-COOH'in özellikleri | 42 |
| Tablo 2.3: Kullanılan polimer, çözücü ve modifiyer bilgileri..... | 45 |
| Tablo 3.1: MWCNT ve modifiye MWCNT örneklerine ait BET yüzey alanları | 53 |
| Tablo 3.2: DMF ortamında hazırlanan PMMA/modifiye MWCNT | 70 |
| Tablo 3.3: THF ortamında hazırlanan PMMA/modifiye MWCNT | 71 |
| Tablo 3.4: THF ortamında hazırlanan PBMA/modifiye MWCNT | 101 |
| Tablo 3.5: PBMA/MWCNT nanokompozitlerinin çekme testinden elde edilen değerler | 113 |
| Tablo 3.6: PBMA/MWCNT-OH nanokompozitlerinin çekme testinden elde edilen değerler | 114 |
| Tablo 3.7: PBMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerinin çekme testinden elde edilen değerler | 116 |
| Tablo 3.8: PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerinin çekme testinden elde edilen değerler | 117 |
| Tablo 4.1: MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin TG analizinin sonunda kalan rezidü miktarları | 120 |
| Tablo 4.2: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin TG ve d[TG] eğrilerinden elde edilen verileri..... | 125 |
| Tablo 4.3: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin TG ve d[TG] eğrilerinden elde edilen verileri..... | 126 |
| Tablo 4.4: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve modifiye MWCNT | 128 |
| Tablo 4.5: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve modifiye MWCNT..... | 129 |
| Tablo 4.6: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve modifiye MWCNT..... | 130 |
| Tablo 4.7: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve modifiye MWCNT..... | 131 |
| Tablo 4.8: THF ortamında hazırlanan PMMA nanokompozitlerine ait pürüzlülük..... | 132 |
| Tablo 4.9: DMF ortamında hazırlanan PMMA nanokompozitlerine ait pürüzlülük..... | 133 |
| Tablo 4.10: PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin TG ve d[TG] eğrilerinden elde edilen verileri..... | 134 |

| | |
|--|-----|
| Tablo 4.11: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWVNT ve modifiye MWCNT nanokompozitlerinin Kissinger ve FWO metotları kullanılarak hesaplanan R^2 ve aktivasyon enerjisi (kj/mol) değerleri..... | 136 |
| Tablo 4.12: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWVNT ve modifiye MWCNT nanokompozitlerinin Friedmann metodu kullanılarak hesaplanan R^2 ve aktivasyon enerjisi (kj/mol) değerleri..... | 137 |
| Tablo 4.13: THF ortamında hazırlanan PBMA nanokompozitlerine ait pürüzlülük parametreleri..... | 138 |



KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|---------------|---|
| CMNC | : Seramik matriks nanokompozitler |
| MMNC | : Metal matriks nanokompozitler |
| PMNC | : Polimer matriks nanokompozitler |
| CNT | : Karbon nanotüp |
| SWCNT | : Tek duvarlı karbon nanotüp |
| MWCNT | : Çok duvarlı karbon nanotüp |
| KBÇ/CVD | : Kimyasal buhar çökeltme |
| IKBÇ | : Isıl kimyasal buhar çökeltme |
| PGKBÇ/PECVD | : Plazma ile güçlendirilmiş kimyasal buhar çökeltme |
| MDPGBÇ/MWPCVD | : Mikrodalga plazmayla kimyasal buhar çökeltme |
| PMMA | : Poli(metil metakrilat) |
| PBMA | : Poli(butil metakrilat) |
| XRD | : X-ışını kırınımı difraksiyonu |
| BET | : Brunauer, Emmet ve Teller yüzey alanı ölçüm cihazı |
| FTIR | : Fourier Transform infrared |
| AFM | : Atomik kuvvet mikroskobu |
| FE-SEM | : Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu |
| SEM | : Taramalı elektron mikroskobu |
| TEM | : Geçirimli elektron mikroskobu |
| DSC | : Diferansiyel taramalı kalorimetre |
| TG | : Termal gravimetri |
| TGA | : Termogravimetrik analiz |
| DTA | : Diferansiyel termal analiz |
| TMA | : Termomekanik analiz |
| DMA | : Dinamik mekanik analiz |
| XPS | X-Ray fotoelektron Spektroskopisi |
| NMR | Nükleer manyetik rezonans |
| ICTAC | : Uluslararası termal analiz ve kalorimetri federasyonu |
| FWO | : Flynn-Wall-Ozawa metodu |
| KAS | Kissinger-Akahira-Sunose metodu |
| CCD | : Yükleme iliştilmiş aygıt |
| SDS | : Sodyum dodesil sülfat |
| HDPE | : Yüksek yoğunluklu polietilen |
| MWCNT-COOH | : Karboksil grubu ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp |
| MWCNT-OH | : Hidroksil grubu ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp |
| MWCNT-O-APTS | : Silan grubu ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp |
| DMF | : N, N-dimetil formamid |
| THF | : Tetrahidrofuran |
| APTS | : 3-Aminopropiltrietoksisilan |
| ss | : Standart sapma |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|----------------------|---|
| A | : Dönüşüm oranı |
| B | : Isıtma hızı |
| E_a | : Aktivasyon enerjisi |
| A | : Arrhenius faktörü |
| R | : Gaz sabiti |
| W_0 | : Başlangıç kütlesi |
| W_f | : Son kütle |
| W_1 | : Herhangi bir andaki birinci kütle |
| W_2 | : Herhangi bir andaki ikinci kütle |
| T_0 | : Başlangıç sıcaklığı |
| T_f | : Son sıcaklık |
| T_1 | : Herhangi bir andaki birinci sıcaklık |
| T_2 | : Herhangi bir andaki ikinci sıcaklık |
| T_{max} | : Maksimum bozunma sıcaklığı |
| T_x | : Yüzde x kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık |
| $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ | : Demir (II) klorür tetrahidrat |
| H_2O_2 | : Hidrojen peroksit |
| HCl | : Hidroklorik asit |
| T_g | : Camsı geçiş sıcaklığı |
| R^2 | : Regrasyon katsayısı |

BİRİM LİSTESİ

| | |
|-------------------|--|
| °C | : Santigrat derece |
| dk | : Dakika |
| % | : Yüzde |
| Torr | : Milimetre cıvaya eşit bir basınç ölçü birimi |
| °C/dk | : Isıtma hızı |
| wt % | : Kütlece yüzde |
| G | : Gram |
| mL | : Mililitre |
| mm | : Milimetre |
| nm | : Nanometre |
| µm | : Mikrometre |
| g/cm ³ | : Yoğunluk |
| m ² /g | : Yüzey alanı |
| S/cm | : Elektriksel iletkenlik |
| kHz | : Kiloherz |
| Kv | : Gerilim |
| cm ⁻¹ | : Dalga boyu sayısı |
| %T | : Yüzde geçirgenlik |
| MPa | : Megapascal |
| kJ/mol | : Enerji |

ÖNSÖZ

Lisans öğrenimimden bu yana, seçimlerimde çok büyük etkisi olan, bu yolda bana çok değerli katkıları bulunan, çalışmalarım sırasında her türlü imkanı sağlayan, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans dönemimden itibaren, bana hem hocalık hemde ablalık yaparak, manevi desteğini esirgemeyen, görüş ve önerileri ile çalışmalarımındaki katkıları çok kıymetli olan, saygıdeğer hocam Doç. Dr. Yasemin TURHAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam sırasında görüş ve önerileri ile katkı sağlayan sayın Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında gerek manevi destekleri ile gerek analizlerimde, çalışmalarımında her zaman yanımda olan arkadaşlarım; Berna KOÇER KIZILDUMAN'a, Zeynep BİCİL'e, Mehmet Emin DİKEN'e, Ersin YANMAZ'a ve Fatih PEHLİVAN'a teşekkür ederim.

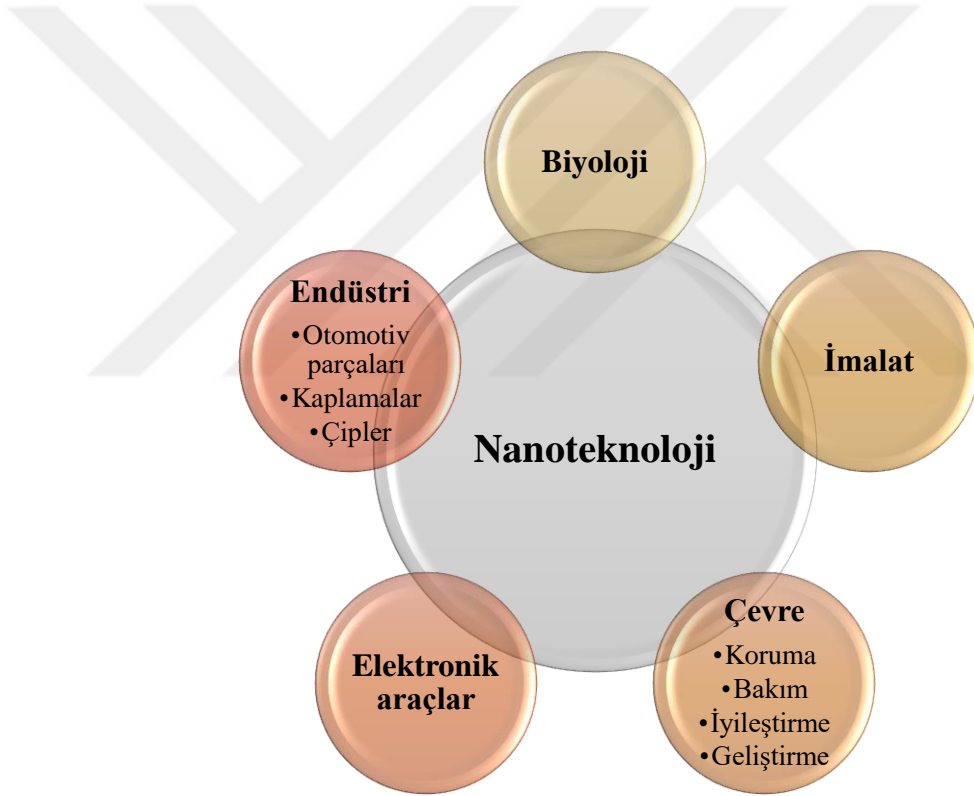
TÜBİTAK BUTAL bünyesinde analizlerimi gerçekleştirmemde desteğini esirgemeyen kurumsal danışmanım Sayın Anıl ÇETİNOĞLU'na ve Sayın Doç. Dr. Mehmet Akif ÇİMENİNOĞLU'na, çalışmalarım sırasında karşılaştığım problemler ile ilgili desteklerini esirgemeyen sevgili Sayın Hacer KAYAR ve Murat KAYAR'a, gerçekleştirdiğim analizler sırasındaki her türlü desteğini eksik etmeyen sevgili çalışma arkadaşım Burcu DENEMEÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hayatım boyunca, maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve haklarını ödeyemeyeceğim canım annem Sebahat ALP'e ve canım babam Kadir ALP'e, her zaman, her şeyiyle benim için örnek olmuş ablam Özge Nalan BİLİŞİK'e, manevi desteği benim için eşsiz olan canım kardeşim Tuğçe ALP'e, bebekliğimden beri bir an olsun arkamdan ayrılmadığını bildiğim dostum Çiğdem KARAGÜLLE'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, sevgili eşim Emre AYANOĞLU'na, doktora sürecimin başından beri göstermiş olduğu özverili desteği, motivasyonumu hep güçlü tutmaya çalışması, güvenini hep hissettirdiği ve elini omzumdan hiç ayırmadığı için sonsuz ve en içten teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Nanokelimesi, Yunanca “nanos” kelimesinden türetilmiştir ve son derece küçük veya cüce anlamına gelmektedir. Nanoteknoloji kelimesindeki nano ise, milyarda biri (10^{-9}) ifade eder. Nanoteknoloji, 100 nanometrenin altında büyük ölçekte, maddenin yapısını kontrol etmeye ve bunlardan yararlanmaya çalışan moleküler seviyedeki fonksiyonel sistemlerin bir mühendisliği olup, geniş bir konu yelpazesini kapsamaktadır [1]. Nanoteknolojinin bazı uygulama alanları Şekil 1.1’de gösterilmiştir [2].



Şekil 1.1: Nanoteknolojinin bazı uygulama alanları

Endüstri alanında Şekil 1.1’de verilen malzemeler ve bunun dışında kalan çoğu yan parça, birer kompozittir ve bu kompozitlerden içerisinde nano boyutta bir bileşen içerenlere, nanokompozit adı verilir. Nanokompozitler, en az bir boyutu nanometre seviyesinde (<100 nm) olan kompozit malzemelerdir [3]. Nanokompozitlerin avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Nanokompozitlerde matris malzemenin özelliklerinde iyileşme sağlamak için az miktarda dolgu maddesi eklenirken, geleneksel kompozitlerde mikro boyutta yüksek konsantrasyonda mikro parçacık kullanılır. Bu durum nanokompozitlerin, geleneksel kompozitlere göre daha hafif olmasını sağlar.
- Boyut bağımlı özelliklere sahip olan nanomalzemeler, geleneksel kompozitlere göre iyileştirilmiş termal, kimyasal, mekanik, optik, manyetik ve elektriksel özelliklere sahiptir [4]. Nanokompozit materyaller, Tablo 1.1’de gösterildiği gibi dolgu maddesi-matriks materyallerine göre 3 sınıfta incelenebilirler.

Tablo 1.1: Dolgu maddesi-matriks materyallerine göre nanokompozit türleri

| Sınıfı | Örnekleri |
|--|---|
| Seramik matriks nanokompozitler (CMNC) | Al_2O_3/SiO_2 , SiO_2/Ni , Al_2O_3/TiO_2 Al_2O_3/SiC , Al_2O_3/CNT |
| Metal matriks nanokompozitler (MMNC) | $Fe-Cr/Al_2O_3$, Ni/Al_2O_3 , Co/Cr , Fe/MgO , Al/CNT , Mg/CNT |
| Polimer matriks nanokompozitler (PMNC) | Termoplastik/termoset polimer/tabakalı killer, polyester/ TiO_2 , polimer/ CNT |

Bu kompozitler içerisinde en çok uygulama alanı bulan, polimer matriksli nanokompozitlerdir.

1.1 Polimerik Nanokompozitler ve Bileşenleri

Polimerlerin hafifliği ve kolay işlenebilirliği, bu tür kompozitlerin yaygın kullanım alanına sahip olmasını sağlamıştır. Polimer matriks ile doğal veya sentetik dolgu maddesinin harmanlanmasıyla oluşan bu malzeme grubu yüksek mukavemet, boyutsal ve ısıl kararlılık, sertlik ve aşınmaya karşı dayanıklılık gibi üstün özelliklere sahiptir [5]. Kompozit malzemelerin %90 gibi büyük bir oranı polimer esaslı matrislerle üretilirler. Başlıca kullanım alanları ise, yüksek korozyon direncinden dolayı denizcilik uygulamaları, hafifliği sebebiyle otomotiv ve diğer taşımacılık endüstrileri, spor malzemeleri ve yanmazlık özelliği istenen otomotiv iç dekorasyonu gibi alanlardır. Birçok dolgu maddesi mevcuttur. Al_2O_3 , TiO_2 gibi metal oksitler,

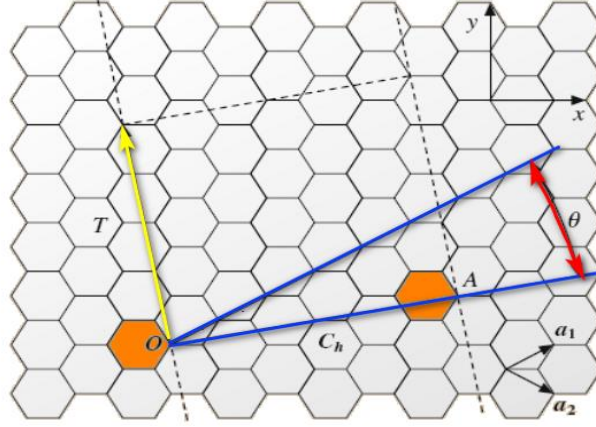
fullerenler, karbon nanotüpler, tabakalı silikatlar veya plakalı kil mineralleri yaygın kullanılan dolgu maddeleridir. Tabakalı silikatlar veya plakalı kil mineralleri, polimer matriks içerisinde eklendiğinde çözücüye karşı direnci ve mekanik özellikleri arttırdığı için polimer teknolojisinde 50 yıldır uygulama alanı bulmaktadır. Tabakalı silikatlar ile poliamid-6 kullanılarak güçlendirilmiş polimer sistemleri 1976'da yerinde polimerizasyon tekniği ile hazırlanmış ve raporlanmıştır. Bunu takip eden 10 yıl içerisinde TOYOTA, benzer bir teknolojiyi kullanarak ürün piyasaya sürmüştür. Bu ürün hala otomotiv endüstrisinde kullanılmaktadır [6].

1.1.1 Dolgu Maddeleri

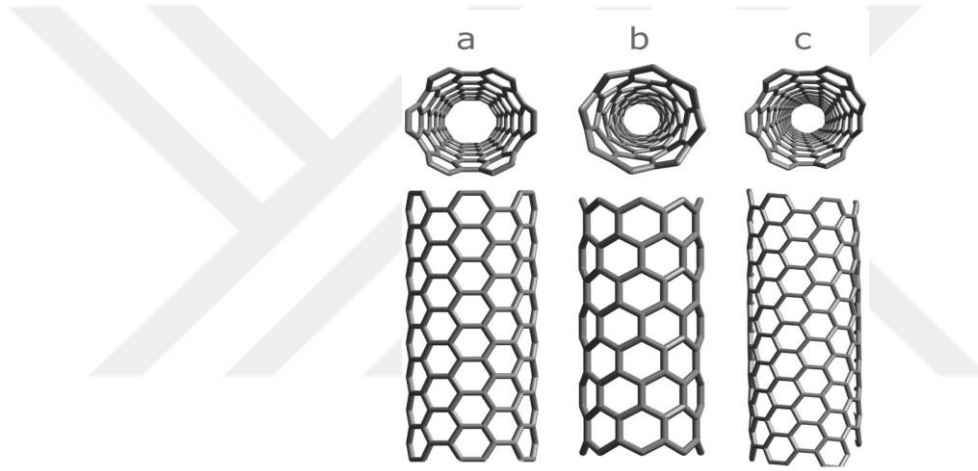
Dolgu maddesi olarak kullanılan parçacıklarda boyut makrodan nano boyuta düştükçe, fiziksel özelliklerde farkedilir değişiklikler gözlenir [7]. Nano malzemeler hacimlerine oranla oldukça büyük yüzey alanlarına sahiptirler. Parçacık ve fiberlerin, birim hacim için yüzey alanı malzemenin çapı ile ters orantılı olduğundan, küçük çaplardaki malzemeler birim hacim için büyük yüzey alanlarına sahiptirler [8]. Nanotüpler, nanofiberler, killer gibi tabakalı parçacıklar ve küresel parçacıklar dolgu maddesi olarak kullanılabilen malzemelere örnek olarak verilebilir [4].

1.1.1.1 Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler ilk defa 1991 yılında Iijima tarafından bilim dünyası ile tanıştırılan yapılardır [9]. Karbon nanotüpler basit olarak, karbon atomlarının bal peteğine benzer biçimde oluşturduğu düzlemsel yapının, silindirik olarak sarılması ile meydana gelmiş yapılar olarak tanımlanabilirler. Düzgün karbon nanotüplerde atomlar grafitte benzer şekilde birbirleri ile sp^2 etkileşimi ile bağlanırlar, sadece altıgen geometri oluştururlar ve her atomun sadece üç komşusu bulunur. Tek bir grafit levhanın sarılmasından oluşan tüpler, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) olarak adlandırılır. Koltuk tipi nanotüp, zigzag tipi nanotüp ve her iki tür nanotüpten farklı yapıya sahip kiral tip nanotüp olmak üzere üç şekilde oluşum gösterirler (Şekil 1.2-1.3).



Şekil 1.2: Bir grafen levhasından değişik yapıya sahip nanotüp oluşumunun gösterimi [10].

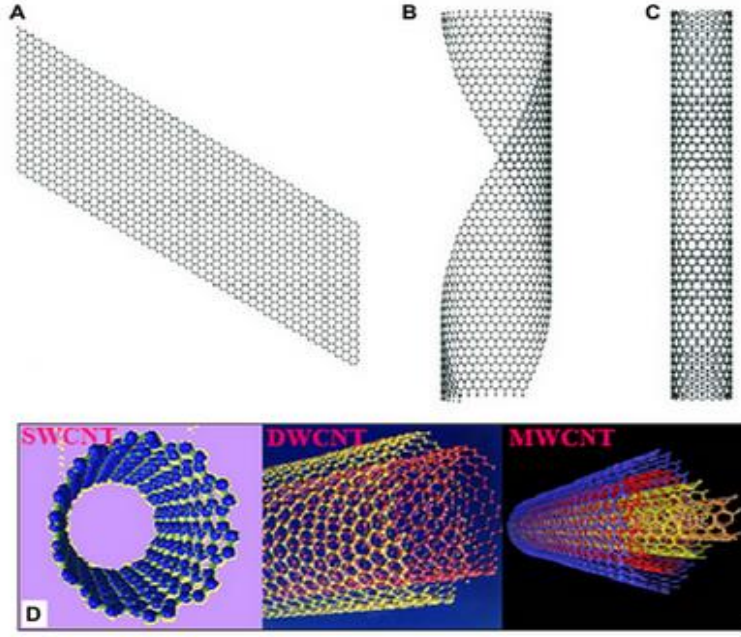


Şekil 1.3: Tek duvarlı karbon nanotüp yapıları
(a) Koltuk (armchair) (b) Zigzag (c) Kiral (Chiral) [11]

Nanotüplerin eş eksenli olarak iç içe geçmesi sonucu oluşan çoklu karbon silindirlere, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) adı verilir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır. MWCNT'ler büyük yarıçaplarından dolayı SWCNT'lere oranla daha az eğilebilirler [12].

SWCNT ve MWCNT'lerin çapları moleküler boyutlarda olmakla birlikte 1000 veya daha yüksek en boy oranına sahiptirler ve katılar gibi özelliklere, ayrıca elektronik, optik ve çeşitli alanlarda potansiyel olarak kullanımları için, yeni veya geliştirilmiş özelliklere sahiptirler. MWCNT'ler elektriksel ve ısıl iletkenlik, mukavemet, sertlik ve tokluk gibi teorik sınırlarına çok yakın olağanüstü yüksek malzeme özelliklerine sahiptirler. En iyi elektron alan yayıcısıdırlar. Gelişmiş mekanik

özelliklerinden dolayı günlük malzemelerde, kıyafetler veya spor malzemeleri, savaş kıyafetleri, uzay asansörleri gibi malzemelerde kullanımları söz konusudur. MWCNT'ler polimer matriks içerisinde kullanıldığında, çapraz bağlanma olasılıkları yüksektir ve bu yüksek mukavemetli süper kompozit malzemeler elde etmek için iyi bir yoldur. Elektrik devreleri için ideal bileşenleri üretmek içinde MWCNT'ler kullanılabilir. Oda sıcaklığında çalışabilen ve tek bir elektron kullanılarak dijital anahtarlama özelliğine sahip olan nanotüp esaslı transistörler yapılmaktadır. İlk nanotüp entegre devresi 2004 yılında yapılmıştır. Kılıç yapımında kullanılan Şam çeliklerinde de CNT'ler bulunur. CNT'ler polimer matriks içerisinde kompozit elyaf olarak kullanılarak son ürünün mekanik, termal ve elektriksel özelliklerini iyileştirmek için kullanılırlar. CNT takviye edilmiş seramik malzeme, geleneksel seramikten daha serttir. Bu seramik malzemeler türbin kanadı kaplamak için kullanılabilirler. Katalizör destekleri için yan duvarlarına kimyasal türler eklenme imkanı söz konusudur. Bu özellik ile nöron artışı, vasküler stentler ve rejenerasyon gibi biyotıbbi uygulamalarda kullanılabilirler. Hücrelerin CNT'lerin içerisinde büyüdüğü gözlemlenmiştir, bu da onların toksik özelliklerinin olmadığını göstermektedir. Hücreler, CNT'ler ile bağ yapmazlar, bu yüzden protez kaplamalarında, gemiler için kir tutmayan kaplamaların üretiminde kullanılabilirler. Mukavemet ve esnekliklerinden dolayı nano ölçekli yapıların kontrolünde kullanılırlar. Ayrıca, MWCNT'ler saf karbon polimerleridir ve zengin karbon kimyası kullanılarak reaksiyona sokulabilirler ve manipüle edilebilirler. Bu özellikleri, malzemeyi, elektronik, kimyasal işleme ve enerji yönetiminde yenilikçi uygulamalara izin vermek için yapıyı modifiye etme, çözünürlük ve dağılımı optimize etme fırsatı sağlar. Genel olarak, yüksek elektriksel iletkenliği (bakır kadar iyi bir iletkenlik), çelikten 15-20 kat daha güçlü mekanik mukavemete sahip olması ve çelikten 5 kat daha hafif olması (elmas ile aynı, bakırdan 5 kat fazla) özellikleri ile MWCNT'ler endüstri için ilgi çekici bir malzeme grubunu oluştururlar [12][13]. Anlatılan bütün bu özelliklerinden dolayı CNT'ler nanoteknoloji için önemli bir role sahiptir ve bu özelliklerinin sağladığı potansiyel uygulama alanları, Şekil 1.5'te görülebilir.



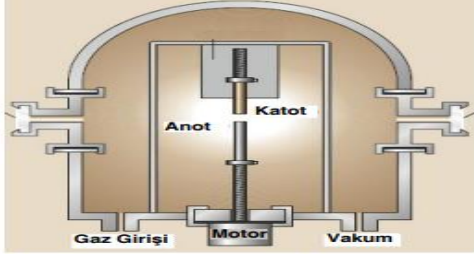
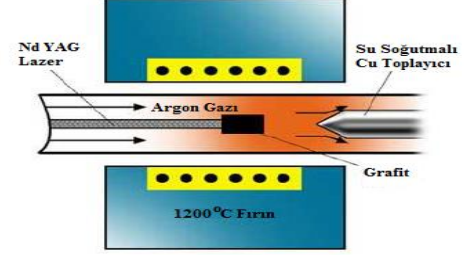
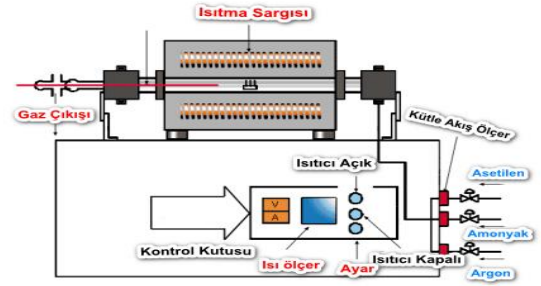
Şekil 1.4: Farklı karbon nanotüp ve karbon yapılarının şematik gösterimi [14]

- (a) Grafit levha (b) Kısmen kıvrılmış grafit levha (c) SWCNT
(d) 3 farklı tür karbon nanotüp yapısı; SWCNT, DWCNT ve MWCNT

1.1.1.1.1 Karbon Nanotüp Üretimi

Karbon nanotüp sentezi için uzun süren çalışmaların sonunda belirli yöntemler geliştirilmiştir (Tablo 1.2). Sentez yöntemleri farklı uygulama ve kullanım istekleri doğrultusunda şekillendirilmiştir. Üretimin yüksek saflıkta olmasını sağlamak, düşük sıcaklıklarda sentezin mümkün kılınması ve üretim kapasitesinin artırılması üzerine yapılan çalışmalar farklı yöntemleri ortaya çıkarmış ve üretimde uygulanan malzemelerin fiziksel hallerinden yararlanılarak, katı halde karbondan ve gaz halde karbondan sentezleme şeklinde bir sınıflandırma oluşturulmuştur. Bu fiziksel hallerin dışında kalan ve farklı isteklere cevap veren durumlar, diğer sentezleme yöntemleri olarak tanımlanmıştır. Katı halde karbondan sentez yöntemleri, ark boşaltma yöntemi ve solar fırın yöntemidir. Gaz halde karbondan sentez yöntemleri, kimyasal buhar çökeltme (KBÇ veya CVD), ısıl kimyasal buhar çökeltme (IKBÇ veya thermal CVD), plazmayla güçlendirilmiş kimyasal buhar çökeltme (PGKBÇ, PECVD), mikrodalga plazmayla kimyasal buhar çökeltme (MDPGBÇ, MWPCVD), buhar fazında büyütme olarak sıralanabilir. Diğer yöntemler ise, hidrotermal sentezleme ve elektroliz olarak sınıflandırılabilir.

Tablo 1.2: Karbon nanotüp sentezleme yöntemleri

| Hal | Yöntem | Prensip | Şematik Gösterim |
|------|---|---|---|
| Katı | Ark boşaltma yöntemi | Biri anot diğeri de katot olmak üzere hazırlanmış iki grafit çubuk arasında ark oluşumunu sağlayacak şekilde bir mesafe oluşturulur ve uygulanan doğru akım sonucu nano tüp sentezi gerçekleşir [10]. |  |
| Katı | Lazer ile aşındırma yöntemi | Bir grafit parça hedef olarak kullanılır ve 500 torr basınç altında, yaklaşık 1200 °C sıcaklıkta çalışan bir fırın içinde lazer ünitesiyle bombardımana maruz bırakılarak, CNT sentezi gerçekleştirilir [10]. |  |
| Gaz | Kimyasal buhar biriktirme (çökertme, CVD) yöntemi | Metal tanecikler katalizör olarak kullanılarak, yüksek sıcaklıkta bu katalizörlerin üzerinde karbon nanotüp biriktirme yoluyla CNT sentezi gerçekleştirilir [15]. |  |

1.1.1.1.2 Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları

| Elektriksel İletkenlik | Mekanik Dayanım | Termal İletkenlik |
|---|---|--|
| <ul style="list-style-type: none">• Yakıt doldurma kapakları• Otomotiv yakıt hatları• Yakıt filtresi gövdesi• Cep telefonları• Kaplamalar | <ul style="list-style-type: none">• Elektrostatik boyalar (araba gövde panellerinde, ayna korumaları)• Yapıştırıcılar• Polimer fiberler• Uçak parçaları• Spor eşyaları• Kaplamalar | <ul style="list-style-type: none">• Elektronik bileşenler• Elastomerler |

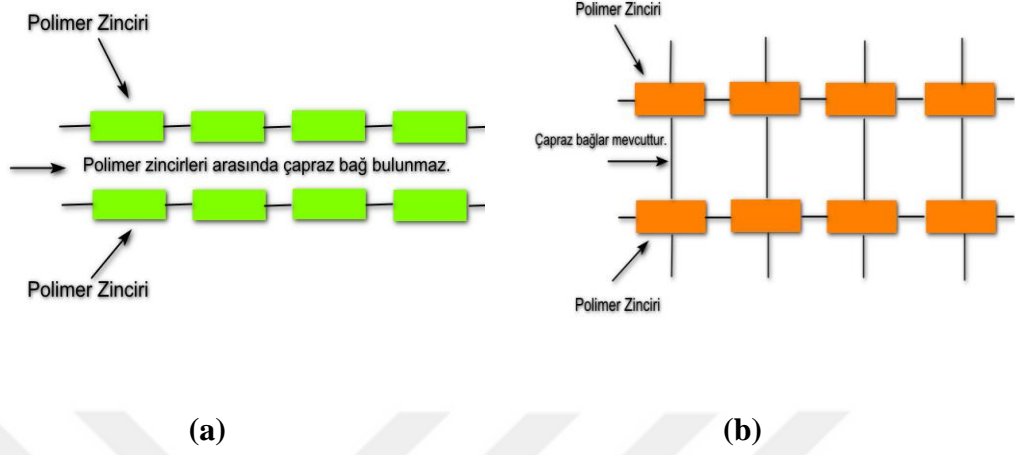
Şekil 1.5: MWCNT'lerin potansiyel kullanım alanları

Şekil 1.5'te görülen alanlar dışında ayrıca; fotokataliz, ilaç, nanoölçekli elektronik malzemeler, hidrojen depolama, analitik kimya, mekanik sistemler, SEM problemleri, elektron alan emisyonu uçları, korozyon önleyici ve anilin, paladyum, pentaklorofenol, ağır metaller ve mangan gibi kimyasallar için adsorban olarak kullanılabilirler [16].

1.1.2 Polimerler

Polimerler yüksek moleküler ağırlığa sahip organik bileşikler olup monomer adı verilen birimin sürekli tekrarlanması ile oluşurlar. 103 ila 106 monomer, kimyasal reaksiyonlar sonucu bir araya gelerek polimerleri oluştururlar. Polimer reçineler, polimer zincirlerini birbirine bağlayan bağ yapılarındaki farklılıklarından dolayı termoplastikler ve termosetler olarak sınıflandırılırlar (Şekil 1.6). Uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşan, molekülleri birbirine oldukça zayıf Van der Waals bağları ve mekanik kilitlemeler ile bağlı olan termoplastiklerin, sıcaklığın artması halinde mekanik kilitleme etkisinin azalması sebebiyle viskoziteleri kolaylıkla azaltılabilir ve termoplastikler zayıf bağ yapıları dolayısıyla sıcaklıkla eritilerek tekrar

şekillendirilebilirler. Uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşmuş termosetler üç boyutlu karmaşık katı yapıya sahiptirler ve termoplastiklere göre daha dayanıklı ve rijit bir yapıya sahiptirler [7].

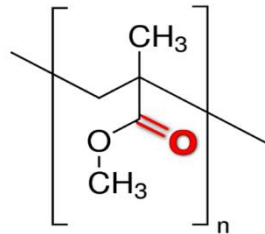


Şekil 1.6: Bağ yapılarındaki farklılığa göre polimerlerin yapısı

(a) Termoplastik (b) Termoset

Poliakrilatlar, boyama, kağıt, yapıştırıcı, tekstil ve deri endüstrilerindeki geniş uygulamalarından dolayı ilgi çekici bir araştırma konusudur. Akirlik polimerlerin termal ve foto oksidatif bozunma davranışları hakkında bilgi, onların verimli kullanılmasını, ürünlerin yaşam döngüsünü, son kullanımdan sonra atılmaları veya geri dönüşümleri hakkında yorum yapmayı sağlar [17]. Metakrilat bazlı polimerler mükemmel optik özellikler, şeffaflık, kimyasal kararlılık ve geniş direnç aralığı gibi dikkat çekici özellikler gösterirler.

1.1.2.1 Poli(metil metakrilat) (PMMA)

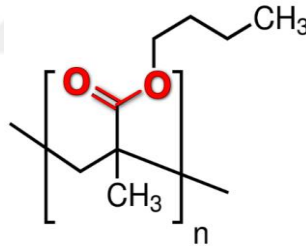


Şekil 1.7: PMMA'nın kimyasal yapısı

PMMA'nın (Şekil 1.7) genel özellikleri, olağanüstü optik özellikler, rijitlik ve boyutsal sağlamlık, güneş ışınlarına ve hava etkisiyle aşınmaya karşı mükemmel direnç, saydamlık ve parlak görünüm, sertlik ve çizilmeye karşı direnç gibi

özelliklerdir. PMMA yüksek ışık geçirgenliği, olağanüstü uzun hizmet ömrü ile mor ötesi ışınlarla ve hava koşullarına karşı gösterdiği yüksek direnç ve sınırsız renk seçenekleri gibi spesifik özellikleri sayesinde diğer plastikler arasında kendini öne çıkarmaktadır. Buna ek olarak PMMA, en yüksek yüzey sertliğine sahip termoplastiktir. Bütün termoform yöntemleri kullanılarak üretilebildiğinden dolayı çok kreatif, çeşitli bir kapsam sunar. PMMA'nın bir diğer faydası ise %100 geri dönüştürülebilir olması ve bu sayede doğal kaynak israfının önlenmesine önemli bir katkı sağlamasıdır. Çeşitli modifikasyonlarla PMMA'ya, darbe dayanımı, gıdaya uygunluk, UV saydamlık, ileri kimyasal direnç, mat ve buzlu yüzey gibi özellikler kazandırılabilir. Bütün bu özellikleri PMMA'nın otomotiv, aydınlatma, kozmetik ve tıbbi endüstriler için tercih edilen polimer olmasını sağlar. PMMA ile hazırlanan kompozit malzemelerin uygulama alanları oldukça geniş ve ilgi çekicidir. Bu nedenle literatürde oldukça çeşitli çalışmalar mevcuttur.

1.1.2.2 Poli(butil metakrilat) (PBMA)



Şekil 1.8: PBMA'nın kimyasal yapısı

Butil metakrilat grubu içeren polimerler, metakrilat polimerlerinden düşük olan camsı geçiş sıcaklıkları sebebi ile kısmen ilgi çekmektedir. Çoğunlukla polimer karışımlarında modifiye edici olarak rol oynamakta ya da kullanım amacına yönelik olarak uygun özellikler elde etmek için monomerinin kopolimerleri oluşturulmaktadır [18]. PBMA (Şekil 1.8) çoğunlukla kumaşlarda, kemik sertleştirici (bone cement) gibi biyomedikal materyallerde ve kontrollü salıverme ilaç dağıtım sistemlerinde kullanılmaktadır. Düşük camsı geçiş sıcaklığı ve kısmen zayıf mekanik özellikleri nedeniyle, tek başına nadiren kullanılmaktadır. PBMA, sahip olduğu şeffaflık ve kolay işlenebilirlikten dolayı farklı nanokompozitlerin sentezlenmesinde polimer matrisi olarak kullanılabilir. PBMA'nın polar grupları diğer polimer veya dolgu maddeleri ile

güçlü bağların oluşmasında reaktif grup olarak rol oynarlar. Ancak kompozit malzemelerin özellikleri, nanoparçacıkların geometrilerine, polaritelerine, kristalinitelerine bağlıdır. Polimer nanokompozitler genellikle çözelti ortamında etkileştirme veya eritme yönetimi kullanılarak hazırlanırlar. Çözelti ortamında etkileştirme yönteminde polimer veya nanoparçacıklar çözücü ortamında çok iyi dağılmamakta, aynı zamanda çözücünün buharlaştırılması ile nanoparçacıklar çözültiden uzaklaşabilmektedir. Eritme yönteminde, polimer zincirlerinin konformasyonel entropileri kaybolur ve bu da polimerin mekanik özelliklerini düşürebilir. Bu yöntemlerin en büyük dezavantajları nanoparçacıkların homojen dağılımının zor olması ve polimer zincirleri için de kolayca aglomere olmasıdır [19].

1.2 Polimer/MWCNT Nanokompozitleri

Polimer nanokompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanılan karbon nanotüpler (CNT's) düşük yoğunluk, yüksek dayanım, geniş yüzey alanı, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı eşsiz nanomalzemelerdir. Karbon nanotüplerin dolgu maddesi olarak kullanıldığı polimerik nanokompozit malzemeler ile ilgili yapılan çalışmalar gün geçtikçe artan bir ilgi ile araştırılmaktadır. Polimerik CNT nanokompozitleri otomobiller ve uçaklar için yüksek dayanım/ağırlık oranlarından dolayı uygun yapısal materyallerdir. Ek olarak, CNT'lerin yüksek elektriksel iletkenlikleri onları, elektromanyetik girişim koruyucu ve antistatik ambalajlar için uygun materyaller yapar. Polimerler ve polimer matriks kompozit malzemeler, ulaşım, otomotiv, havacılık, savunma, spor malzemeleri, enerji ve altyapı sektörleri dahil olmak üzere artan sayıda endüstriyel uygulamada kullanılmaktadır. Bununla birlikte, kompozit uygulamalarda karbon nanotüplerin etkin kullanımı, bunların bütünlüğünü bozmadan matriks boyunca homojen olarak dağılma yeteneğine büyük ölçüde bağlıdır. Matriksten CNT'ye transfer yükü kompozitlerin mekanik özelliklerinde önemli bir rol oynar. Eğer matriks ile CNT'ler arasındaki yapışma, yüksek yükleri sürdürebilecek kadar güçlü değilse, CNT'lerin yüksek gerilme mukavemeti etkisini kaybeder. Yük aktarımı, fiber ile matriks arasındaki arayüzey kesme gerilimine bağlıdır. Yüksek bir ara yüzey kesme gerilmesi, uygulanan yükü kısa bir mesafede fibere aktarır ve düşük bir ara yüzey kesme gerilmesi uzun bir mesafe gerektirecektir.

Polimerlerin optik ve elektriksel özellikleri CNT'ler gibi nanoparçacıkların ortama eklenmesi ile değiştirilebilir. Iijima'nın 1991'deki keşfinden sonra CNT/polimer matrisli malzemelerin hazırlanması oldukça fazla ilgi görmüştür. Boyut, üretim metodu, yöntem koşulları, polimer karakteri, dağılım ve nanotüplerin hizalanması gibi birçok etkili parametre olduğundan bu malzemelerin elde edildiği çalışmaların sonuçlarını genellemek oldukça zordur. Ancak çalışmaların çoğu CNT yüklenmiş kompozitlerin özelliklerinde, saf polimerlere göre önemli derecede iyileşme olduğunu göstermektedir [20]. CNT'lerin basit polimer materyallere eklenmesi onların elektriksel iletkenlik, iyi mekanik dayanım gibi özelliklerini etkileyici şekilde değiştirmektedir. CNT/polimer nanokompozitler kolayca kalıplanırlar ve elde edilen şekil verilmiş bu plastik maddeler, geleneksel karbon veya cam fiberlerin kullanıldığı polimer kompozitlerle karşılaştırıldığında kusursuz yüzey görünümüne sahiptirler. CNT ve polimer matris arasındaki iyi ara yüzey çekimi (yapışma) kompozitteki yük transferi verimi için en önemli faktördür. Yani, oldukça yüksek dayanımlı polimer kompozitler için, kümelenme olmadan CNT'nin polimer matris içinde düzgün dağılımı ve böylece güçlü CNT polimer matris etkileşimini göstermesi istenmektedir. CNT'nin dağılımına bağlı olarak CNT/polimer kompozitlerin üretimindeki zorluklardan dolayı, CNT'nin avantajları kompozitlerde tamamıyla kullanılamamaktadır. CNT yüzeyinin modifikasyonu CNT'nin ıslanabilirlik ve çözünürlüğünün geliştirilmesi için kullanılır. Bu modifikasyon kovalent bağlı veya kovalent bağlı olmayan şeklinde mümkündür. Kovalent bağlı olmayan yaklaşım yüzey aktif madde modifikasyonunu, polimer absorpsiyonunu içerir ve burada kullanılan polimerler, in-situ halka açılması polimerizasyonu veya emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen polimerler olarak değişmektedir. Kovalent bağlı olmayan yaklaşımın avantajı, CNT'nin mükemmel yapısı ve mekanik özelliklerinin korunmasıdır. Dezavantajı ise, CNT ile matris arasındaki kuvvetlerin oldukça zayıf olması ve bundan dolayı polimer matristen CNT dolgu maddesine yük transferinin verimli olamamasıdır [21].

Ajayan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, PMMA'yı amorf karakterinden, iyi gerilme dayanımından, sertliğinden, yüksek rijit yapısından, yapısının kolay anlaşılmasından ve üretiminin geniş bir alan için uygun olmasından dolayı, yalıtım polimeri olarak tercih etmişlerdir CNT'ler düşük yoğunluk, yüksek en boy oranı, gerilim dayanımı ve sıradışı elastik modülü gibi üstün özelliklerinden dolayı polimerlerin güçlendirilmesi için dolgu maddesi olarak ilgi çekicidirler. Polimerik

CNT nanokompozitleri otomobiller ve uçaklar için yüksek dayanım/ağırlık oranlarından dolayı uygun yapısal materyallerdir. Ek olarak, yüksek elektriksel iletkenlikleri CNT'leri, elektromanyetik girişim koruyucu ve antistatik ambalajlar için uygun materyaller yapar.

Polimer nanokompozit malzemelerde takviye dolgu maddesi olarak kullanılan CNT'ler ise düşük yoğunluk, yüksek dayanım, geniş yüzey alanı, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik vb. özellikleriyle bilinen benzersiz nanomalzemelerdir. Karbon nanotüplerin dolgu maddesi olarak kullanıldığı polimerik nanokompozit malzemelerin üretimi ile ilgili yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

1.2.1 Karbon Nanotüplerin Polimer Matriks İçerisinde Dağılımı

Polimer matriks ile CNT arasında 3 çeşit etkileşim söz konusudur [13].

a. Mikro-mekanik kilitleme: Nanotüpler ile hazırlanan kompozitlerde, bu etkileşim, nanotüpler atomik olarak pürüzsüz yapıya sahip olduklarından zor olabilir. Altıgen olmayan kusurların bir sonucu olarak ortaya çıkan değişken çap ve bükümler/bükülmeleri de içeren, CNT boyunca bulunan bölgesel heterojenlik, mekanik kilitleme yoluyla CNT-polimer etkileşimine katkıda bulunur.

b. CNT'ler ve matriks arasındaki kimyasal bağlar: Bu, bir stres transferini sağlayan iyonik veya kovalent bağ aracılığıyla arayüzey etkileşimini geliştirir.

c. CNT'ler ve matriks arasındaki zayıf Van der Waals etkileşimleri: CNT ve polimer arasında kimyasal bağ olmadığı zaman olası etkileşimin temeli elektrostatik etkileşim ve Van der Waals kuvvetleridir.

Polimer matriks içindeki CNT'lerin dispersiyonunu iyileştirmek için, optimum fiziksel harmanlama, yerinde polimerizasyon ve kimyasal fonksiyonelleştirmeler gibi çeşitli teknikler vardır.

a. Optimum fiziksel harmanlama: Konvansiyonel olarak doldurulmuş polimerleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılan birleştirme tekniği, polimerik kompozitlerde dolgu maddesi olarak mikron büyüklüğündeki dolgu maddelerinin yerine nano boyuttaki dolgu maddelerinin kullanılması durumunda, en uygun ve pratik yoldur. Ancak, nano dolgu maddelerinin polimer matriksindeki dağılımı, nano dolgu maddeleri için aglomerasyona olan güçlü eğilime bağlı olarak mikro-dolgu

maddelerinden daha zordur. Polimer/CNT kompozitleri için, ultrasonikasyon ve yüksek hızlı makaslama gibi yüksek güç dağılım yöntemleri, bir polimer matrisinde CNT'lerin dispersiyonunu iyileştirmek için en basit ve en uygun olanlardır.

b. Yerinde Polimerizasyon: CNT'lerin işlenebilirliğini geliştirmek, elektriksel manyetik ve optik özelliklerini iyileştirmek için, bazı iletken ve konjuge polimerler ile yerinde polimerizasyon gerçekleştirmek etkili bir yol olabilir.

c. Kimyasal Fonksiyonelleştirme: CNT'lerin yüzeyleri, polimer/CNT kompozitlerinde iyi bir dağılım sağlamak için kimyasal olarak işlevsel hale getirilmeli ve arayüz alanı çok büyük olmasına rağmen, çevredeki polimer zincirleri ile bu ara yüzey arasında güçlü bir etkileşim olmalıdır.

1.3 Nanokompozit Hazırlama Yöntemleri

Polimer matrisli nanokompozitlerin hazırlanması için genel olarak üç yöntem mevcuttur. Bunlar,

- ✓ Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi,
- ✓ Eritme yöntemi
- ✓ Çözelti ortamında etkileştirme (solvent casting) yöntemi olarak sıralanabilir.

Yukarıdaki yöntemlerden biri ile imal edilen polimer nanokompozitler en sonunda enjeksiyon kalıplama, döküm, sıkıştırma kalıplama, şişirme, döner kalıplama, ekstrüzyonla kalıplama, ısıyla şekillendirme, vb. gibi geleneksel imalat yöntemleri ile işlenir [4].

1.3.1 Polimerizasyon Yöntemi

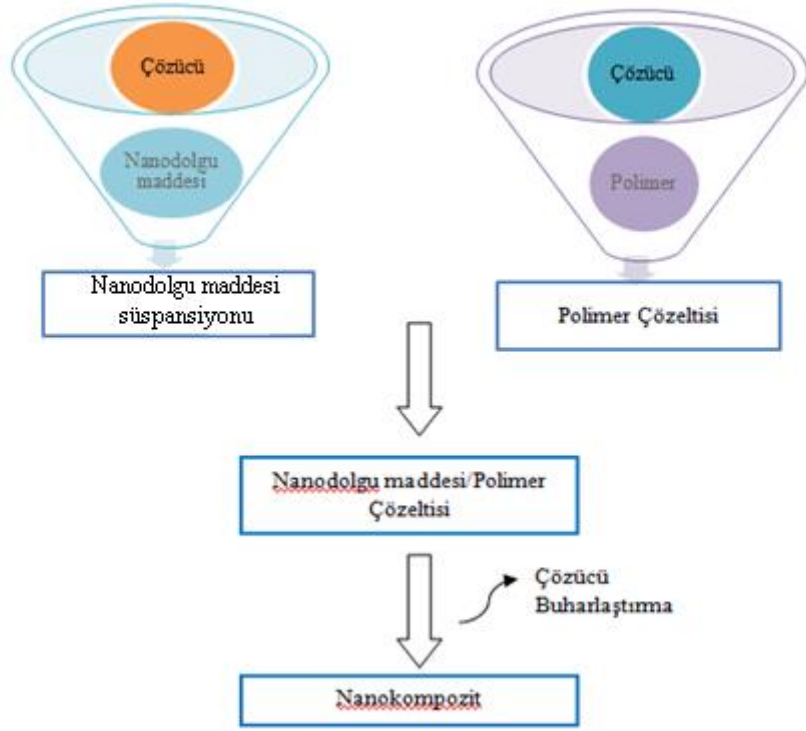
Yerinde polimerizasyon (in-situ), metal iyonları ve monomerleri içeren kolloidal çözücülerin polimerizasyonu yoluyla nanopartiküllerin sentezlenmesi için bir metottur. Nanopartiküllerin büyüklüğü deney koşullarına (sıcaklık, termal koagülasyon, vb.) ve kolloidal çözücülerin özelliklerine bağlıdır. Bu yöntem, monomer (veya monomer çözeltisi) ve standart yöntemlerle polimerize edilmiş karışımlar içerisinde dağılmış olan, termoset polimer ve nanoparçacıklara dayanan nanokompozit hazırlama için kullanılan bir yöntemdir [22].

1.3.2 Eritme Yöntemi

Nano dolgu maddesi ile polimerin doğrudan karıştırılarak ısıtılması temeline dayanan eritme yöntemi, kompozit veya nanokompozit hazırlamada en yaygın kullanılan yöntemdir. Diğer yöntemlere göre bazı avantajlara sahiptir. Bunlardan biri; çözücüye ihtiyaç duyulmadan senteze izin vermesidir. Bu özelliği ile hem ekonomik açıdan hem de çevre açısından temiz bir yöntemdir. Diğer bir avantajı ise; ekstruder ve enjeksiyon gibi polimer şekillendirme için kullanılan ticari proseslerde çok kolay şekilde malzeme hazırlamaya izin vermesidir. Çift vidalı ekstruderler polimer ve nano dolgu maddelerinin harmanlamasında oldukça yaygın kullanılan aletlerdir. Ekstruderde kalma süresi ve vida şekli bu yöntemde incelenen kriterler arasında yer almaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve nano dolgu maddesi derişiminin yüksek olduğu nanokompozitler için dağılımın homojen olmayışından dolayı uygun bir yöntem olmaktan çıkar [23].

1.3.3 Çözelti Ortamında Etkileştirme Yöntemi

Bu metotta nanoparçacıklar bir çözücü içerisinde dağıtılır ve polimer de aynı çözücü de çözülür. Elde edilen nanokompozitler çözücü buharlaştırma yoluyla ya da çözücü koagülasyon yöntemi ile çözücünden geri kazanılır (Şekil 1.9). Bu yöntemde polimer matriks içerisindeki kayma gerilmeleri (hydrodynamic force) eritme yöntemine göre azalmış durumdadır. Nano dolgu maddeleri çözücü içerisinde koagülasyonu engellemek için sonikasyona tabi tutulabilir [4].



Şekil 1.9: Çözelti ortamında etkileştirme yönteminin şematik gösterimi

1.4 Polimer/MWCNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

Karakterizasyon yöntemleri, polimerik nanokompozitlerin temel fiziksel ve kimyasal özelliklerinin açıklanabilmesi için çok önemlidir. Bu yöntemler temel özellikler hakkında bilgi vererek elde edilen materyallerin yapısal uygulamalarının anlaşılması için olanak sağlar. Polimerik nanokompozit araştırmalarında karakterizasyon için çeşitli teknikler yaygın olarak kullanılmıştır (Tablo 1.3) [24]. Yapısal karakterizasyon için genel olarak kullanılan güçlü teknikler X-ışını kırınımı difraksiyonu (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) olarak sıralanabilir. Polimerik nanokompozitlerin termal özelliklerinin araştırılmasında genel olarak kullanılan yöntemler ise, Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), Termogravimetrik analiz (TGA), Termomekanik analiz (TMA) ve hem mekanik dayanım hem termal özellik analizi için Dinamik mekanik analiz (DMA) cihazları kullanılmaktadır.

Tablo 1.3: Polimer/MWCNT nanokompozitlerinin karakterizasyonunda kullanılan teknikler.

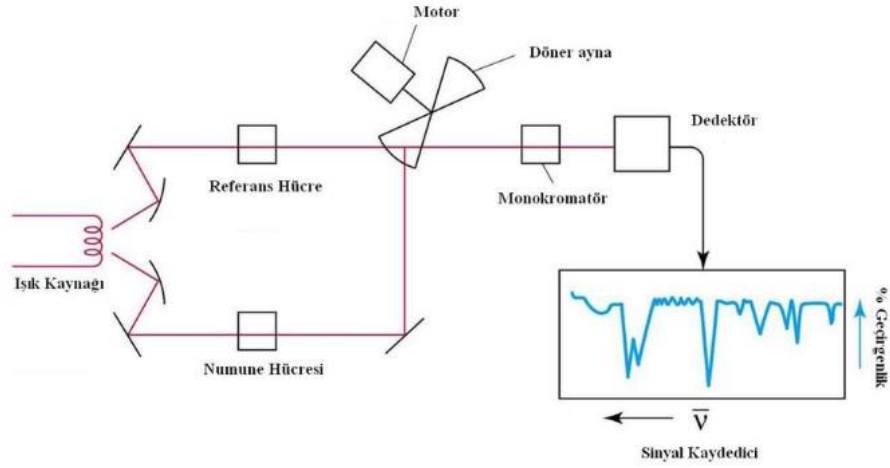
| Karakterizasyon çeşidi | Teknik |
|--------------------------------|----------------------------------|
| Kimyasal yapı karakterizasyonu | XRD WAXD SAXS FTIR |
| Termal karakterizasyon | TGA DSC TMA Dilatometre |
| Morfolojik karakterizasyon | SEM TEM AFM |
| Mekanik karakterizasyon | DMA Çekme cihazları |

1.4.1 Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

1.4.1.1 FTIR Analizi

IR analizleri için kullanılan alet, tek ya da çift ışınlı olabilir. Bunlardan tek ışınlılar daha çok rutin analizlerde kullanılır. Modern aletler ise, çift ışınlı olup bunlardan bazıları gereğinde tek ışınlı alet olarak da kullanılabilir. Çift ışınlı modern bir alet radyasyon (ışık) kaynağı, fotometre (ışık kaynağı), monokromatör, dedektör sistemi ve kaydedici olmak üzere başlıca 5 kısımdan oluşmaktadır (Şekil 1.10). En son geliştirilen aletler ise, bilgisayar bağlantılı olup aletle iletişim, örneğin; teknik ayarların yapılması, spektrum tipinin belirlenmesi, spektrumun çizdirilmesi vb. işlemler, bilgisayar aracılığıyla olmaktadır. Bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin

yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşimin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir.

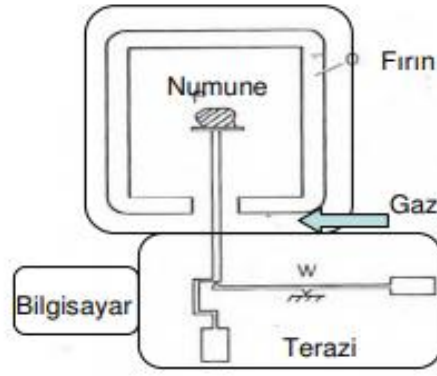


Şekil 1.10: FTIR cihazının şematik gösterimi

1.4.2 Termal Karakterizasyon

1.4.2.1 TG/DTA Analizi

Termogravimetrik analizde (TGA) kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak, sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlelerin veya kütle yüzdesinin, zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır.

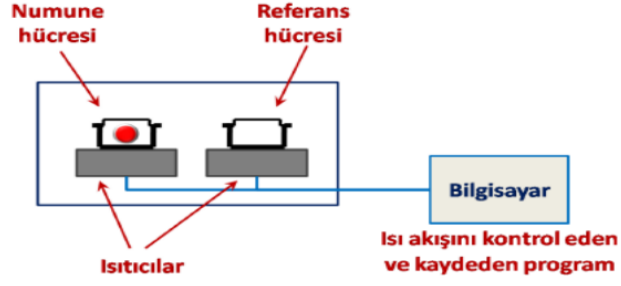


Şekil 1.11: Termogravimetrik analiz cihazının şematik gösterimi

Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemli alan, polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, çeşitli polimer ürünler için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanımlamalarında da kullanılabilir. Diferansiyel termal analiz (DTA) tekniği, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. Genelde, sıcaklık programı uygulanırken, numunenin sıcaklığı zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, numune ve referans maddesi ısıtılır. (Şekil 1.11) Numune ve referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) izlenerek numune sıcaklığına karşı grafiği alınır. DTA tekniği doğal ve sentetik ürünlerin bileşimlerini ve termal özelliklerini tayin etmede yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.4.2.2 DSC Analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetre, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile diferansiyel termal analiz arasındaki temel fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır. DSC, numune ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile numuneden gelen ya da uzaklaşan ısı farkı, sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir (Şekil 1.12).



Şekil 1.12: DSC'nin şematik gösterimi [25].

DSC, DTA ile aynı ölçüm prensiplerini kullanır. Her ikisinde de numune ve referans maddesi bulunur. Farklı olarak DSC'de, numune sıcaklığı ile referans madde sıcaklığı aynı tutulur. Eğer numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için numuneye verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla numunede faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir. Bu yöntemle tespit edilebilen fiziksel/kimyasal değişim tipleri ve özellikler aşağıda verilmiştir:

- Camsı geçiş sıcaklığı,
- Erime,
- Süblimleşme,
- Faz değişimi,
- Isı kapasitesi,
- Korozyon,
- Oksitlenme/indirgenme,
- Termal kararlılık.

1.4.2.3 Termal Kinetik Analizler

Kinetik ölçümler ve ilişkili Arrhenius parametreleri, malzemelerin karakterizasyonu için incelenmesi gereken kavramlardır. Termal kinetik analiz gerçekte polimer materyaller üzerinde hızlandırılmış deneyler yapabilmek amacıyla geliştirilmiş bir yöntemdir. Özellikle polimerlerin dış atmosfer koşullarına veya sıcaklığa, ışığa dirençleri, kullanım ömürleri hakkında yorum yapmak amacıyla geliştirilmişlerdir. Kinetik ölçümler, kinetik parametrelerin belirlenmesinin yanında,

kimyasal ve fiziksel dönüşümlerin reaksiyon mekanizmaları hakkında da bilgi sağlar. [26].

Kinetik analizde en önemli adım, dönüşüm derecesine (α) karşılık aktivasyon enerjisinin (E_a) değişiminin bilinmesidir. Bu sayede çok basamaklı prosesler tanımlanmakta ve reaksiyon mekanizması hakkında bilgi sağlanmaktadır [27]. Katı faz reaksiyonlarının kinetik parametrelerinin incelenmesi için Arrhenius kanununa dayalı bilinen birçok metot vardır. Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetri Federasyonu (ICTAC) kinetik parametrelerin güvenilir bir biçimde değerlendirilebilmesi için, termogravimetri, diferansiyel taramalı kalorimetri ve diferansiyel termal analiz yöntemlerini önermektedir [28].

Termal gravimetrik analiz tekniği, termal bozunma kinetiği çalışmaları için mükemmel bir yoldur. Aktivasyon enerjisi ve kinetik modeller ile ilgili bilgiler sağlar [29]. TG ile yapılan termal kinetik analizlerde termal olayın başlangıç kütlesi ve sıcaklığı ile bitiş kütlesi ve sıcaklığı arasındaki aralıkta kütle kaybına bağlı olarak dönüşüm yüzdesinin ve sıcaklığının seçilmesi ile çözüm grafiksel olarak gerçekleştirilir. t sürede tamamlanan tepkimenin, tamamlanma oranı α , ısıtma hızı β olarak tanımlanırsa, tepkime hızı;

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^\beta}\right) = Sabit1 - Sabit2 \cdot \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_{\alpha,\beta}}\right) \quad (1.1)$$

olarak tanımlanabilir. Eşitlik 1.1'in sol tarafı $\frac{dT}{dT}$ ile çarpılırsa;

$$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (1.2)$$

$\left(\frac{dT}{dt}\right) = \beta$ olduğundan, eşitlik

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot dT \quad (1.3)$$

şeklini alır.

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \int_{T_1}^{T_2} e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot dT \quad (1.4)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^\beta}\right) = Sabit1 - Sabit2 \cdot \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_{\alpha,\beta}}\right) \quad (1.1)$$

Bu eşitlik, kinetik hesaplamalarda kullanılan temel eşitliktir. Ancak konu ile ilgili birçok araştırmacı yukarıdaki denklemin çözümü için farklı kabuller yaparak grafiksel çözüm önerileri getirmişlerdir. Bu öneriler iki başlık altında toplanabilir.

1.4.2.3.1 Sabit Isıtma Hızında Uygulanan Çözümler

Sabit ısıtma hızında yapılan ölçümler genel olarak izotermal olarak adlandırılabilir. Tek bir ısıtma hızında (°C/dk) TG analizlerinden elde edilen termogramlar üzerindeki çeşitli noktalardaki kütle ve sıcaklıklar belirlenerek tepkimenin dönüşüm oranının ($g(\alpha)$) hesaplanmasına dayanan çözümlerdir. Coast Redfern ve Horowitz Metzger bu tür çözümlere örnektir.

1.4.2.3.1.1 Coast Redfern Eşitliği

Tüm termal yöntemler için verilen en temel eşitliklerdendir. Bu eşitlik;

$$\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (1.5)$$

şeklindedir.

Başlangıç kütlesi, (W_0); başlangıç sıcaklığı, (T_0); son kütle, (W_f); son sıcaklık, (T_f); bu iki nokta arasındaki herhangi bir noktadaki birinci sıcaklık (T_1), kütle (W_1) ve ikinci sıcaklık (T_2), kütle (W_2) ise;

$$\left(\frac{W_0 - W_1}{W_0 - W_f} \right) = g(\alpha)_1 \quad \text{Tepkimenin 1. noktadaki dönüşüm oranı}$$

$$\left(\frac{W_0 - W_2}{W_0 - W_f} \right) = g(\alpha)_2 \quad \text{Tepkimenin 2. noktadaki dönüşüm oranı}$$

Bu şekilde bir seri noktanın verilerinden yararlanılarak (1.5) denklemine göre, $\ln[g(\alpha)/T^2]-1/T$ grafikleri çizilerek doğru denklemi elde edilir. Doğru denkleminin

eğimi $-E_a/R$ 'ye eđittir. E_a değeri hesaplandıktan sonra denklemde yerine konulursa, A değeri hesaplanabilir.

1.4.2.3.1.2 Horowitz-Metzger Eđitlięi

Coast-Redfern eđitlięine göre daha az tercih edilir. Bu yöntem ile A değeri hesaplanamaz.

$$\ln[\ln[g(\alpha)]] = \left(\frac{E_a}{RT^2}\right) \quad (1.6)$$

Bu eđitlięe göre, $\ln[\ln[g(\alpha)]]-1/T^2$ grafiği çizilerek doğru denklemi elde edilir. Doğru denkleminin eğimi E_a/R 'dir.

1.4.2.3.2 Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen ölçümler ile yapılan çözümler

Bu yöntemlerden en önemlileri; Kissinger, Ozawa ve Friedman yöntemleridir. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Flynn-Ozawa-Wall yöntemleri sırasıyla, Kissinger ve Ozawa yöntemlerinin geliştirilmiş halleridir.

1.4.2.3.2.1 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Eđitlięi

En sık bařvurulan hesaplama yöntemlerinden biridir.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{A.E_a}{R.g(\alpha)} - \frac{E_a}{RT} \quad (1.7)$$

Bu eđitlięe göre $\ln(\beta/T^2)-1/T$ grafiği çizilerek doğru denklemi elde edilir. Doğru denkleminin eğimi $-E_a/R$ 'ye eđittir. Kayım deęerinden de A değeri hesaplanabilir.

1.4.2.3.2.2 Flynn-Wall-Ozawa Eşitliği

FWO metodu olarak adlandırılan Ozawa ve Flynn-Wall tarafından bağımsız bir şekilde geliştirilmiş izotermal olmayan verileri hesaplamak için bir diğer integral metottur. Doyle yaklaşımı ve Denklem (1.1)'in logaritmik formu kullanılarak, FWO metodunun lineer eşitliği elde edildikten sonra logaritmik ifade doğal logaritmaya dönüştürülerek aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur [30].

$$\ln\beta = \ln \frac{0.0048 A.E_a}{R.g(\alpha)} - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (1.8)$$

Bu eşitliğe göre $\ln(\beta)-1/T$ grafiği çizilerek doğru denklemi elde edilir. Doğru denkleminin eğimi $-1,0516E_a/R$ 'ye eşittir.

1.4.2.3.2.3 Friedmann Eşitliği

Yaygın diferansiyel izoconversiyonel denklemlerden biridir. Aktivasyon enerjisini reaksiyonun dönüşüm oranının bir fonksiyonu olarak değerlendirmenin en basit yollarındandır.

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln A.f(\alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (1.9)$$

Friedmann yanlış aktivasyon enerjisi belirlenmesine yol açabilir. Bununla birlikte izoconversiyonel integral metotlar (örneğin; FWO) daha anlamlı sonuçların hesaplanması için uygun olabilir. Çünkü bu fonksiyonlarda kinetik denklem formülünde herhangi bir varsayıma ihtiyaç olmamaktadır [28]. Yukarıda bahsedilmiş olan yöntemlerden izotermal olanların dezavantajı, numunenin öngörülen sıcaklığa ulaşması için zaman gerektirmesidir ki bu sıcaklık artış periyodu içerisinde malzeme, sonuçları etkileyecek değişimlere uğrayabilir. Bu sebeple izotermal yöntemler düşük sıcaklıklar ile sınırlıdır [26]. Bu nedenle bu çalışmada aktivasyon enerjisi hesaplama da non-izotermal yöntemlerden Kissinger, FWO ve Friedmann yöntemlerinin eşitlikleri kullanılmıştır.

1.4.2.4 Reaksiyon Mekanizmasının Belirlenmesi

Reaksiyon mekanizmasının belirlenmesinde FWO ya da Kissinger gibi doğrusal fonksiyonlardan dolayı yoldan yararlanılmaktadır. Çeşitli katı hal mekanizmaları denenerek elde edilen aktivasyon enerjileri, bu iki fonksiyon ile elde edilen ortalama aktivasyon enerjileri ile karşılaştırılarak bu değerlere en yakın bulunan aktivasyon enerjisinin elde edildiği mekanizma seçilmektedir. Daha sonra mekanizma bilindiğinden aktivasyon enerji değeri Denklem (1.10)'de yerine konularak $\ln(A)$ değeri hesaplanır.

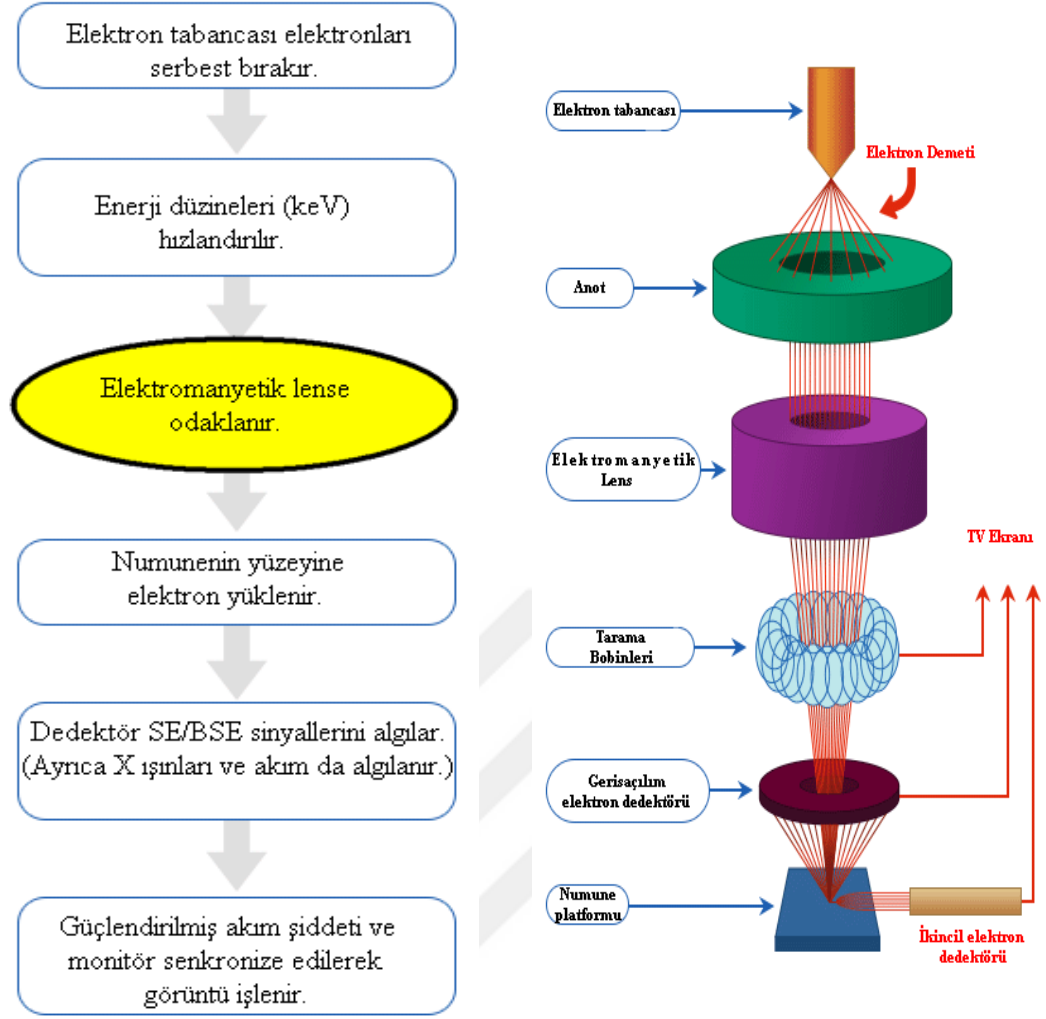
$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left(\frac{AE_a}{\beta R}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.10)$$

Katı hal reaksiyonlarında hız belirleyici adımlar: difüzyon ve kimyasal reaksiyon şeklindedir. Her iki adımı da içeren ortalama bir davranış ya da ikisinin arasında geçiş durumları kullanılabilir. Geçiş durumları ise, şu varsayımlardır; birinci varsayım, başlangıçta yüzey difüzyonudur ki bu; sürekli oluşan ürün tabakasının reaktantın yüzeyini çabucak sarmasıdır. İkinci varsayım ise, aktif kısımlarda ürünlerin çekirdeklenmesini ve çekirdeklenmiş partiküllerin büyüme hızını ele almaktadır. Bu duruma göre kinetik fonksiyonlar üç gruptadır. Difüzyon, kimyasal reaksiyon ve çekirdeklenme. Çekirdeklenme, katı bir reaktantın içinde yeni ve farklı bir ürünün oluşumu olarak tanımlanabilir. Reaktantın, ürün bileşenlerine dönüşümü ve ürün fazının kafes yapısındaki reaksiyona girmiş maddenin tekrardan kristallenmesi şeklinde gerçekleşebilir. Belki de birkaç adım gerektiren çekirdeklenme olayı, çekirdek büyüdükçe; reaksiyonun, reaktantın içine doğru ilerlemesiyle meydana geldiği aktif reaktant-ürün ara yüzeyinde oluşmaktadır. Eğer partikül çekirdeklenmesi rastgele meydana geliyorsa böyle bir kinetik davranış tozların bozunmasında gözlemlenebilir. O zaman büyüme çekirdeklenmiş tek bir kristalde ilerlemez [31].

1.4.3 Morfolojik Karakterizasyon

1.4.3.1 SEM Analizi

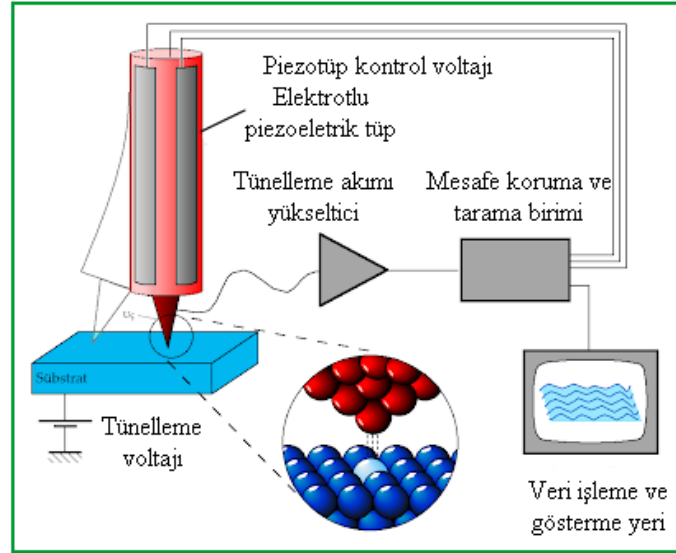
Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda oluşan etkilerin uygun algılayıcılarla toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tütünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Bu aşamaların akışı ve SEM cihazının kısımları Şekil 1.13'te gösterilmiştir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar ekranına aktarılmaktadır. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği, gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskopunun kullanım alanını genişletmektedir.



Şekil 1.13: SEM analizinin basamakları ve cihazın kısımları

1.4.3.2 TEM Analizi

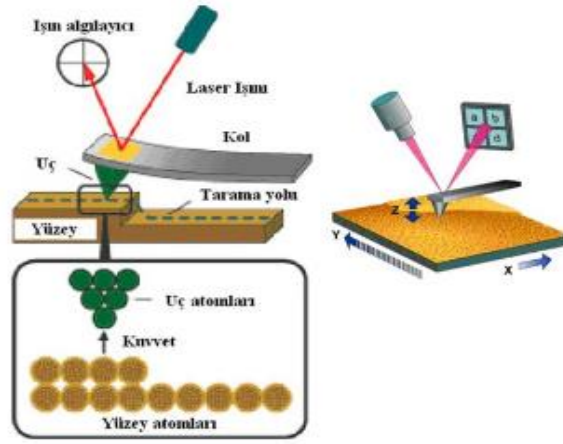
Transmisyon (tünelleme) elektron mikroskobu (TEM), çok ince bir örnek içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Elektronların örnek ile etkileşimleri sonucu oluşan görüntü büyütülür ve floresans ekran, fotoğrafik film katmanı ya da CCD kamera gibi bir sensör üzerine odaklanır (Şekil 1.14). Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından 1930'larda yapılan çalışmaların sonucu ortaya çıkan geçirimli elektron mikroskobu, optik mikroskoba kıyasla çok daha küçük ayrıntıları görmeye olanak tanır [32].



Şekil 1.14: TEM cihazının şematik gösterimi

1.4.3.3 AFM Analizi

AFM, yüzey topografyasını angstrom seviyesinden 100-150 mikrona kadar ölçebilen bir tekniktir. Bu teknik, taramalı uç-yüzey arasındaki atomlar arası etkileşimleri esas alır. AFM ile incelenen numunenin yüzey topografyasından büyüme modu, numunenin yüzey pürüzlülüğü, numune yüzeyindeki kusur tipleri ve kusur yoğunluğu hakkında bilgi edinilebilir. Atomik kuvvet mikroskobu ya da taramalı kuvvet mikroskobu çok yüksek çözünürlüklü bir taramalı kuvvet mikroskobudur. Ulaşılmış çözünürlük birkaç nanometre ölçeğinde olup optik tekniklerden en az 1000 kat fazladır. AFM, nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş tekniklerden biridir (Şekil 1.15).

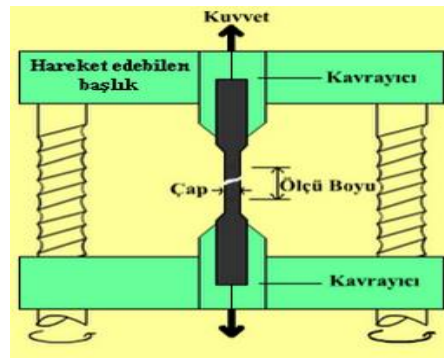


Şekil 1.15: AFM'nin şematik gösterimi

1.4.4 Mekanik Analiz

1.4.4.1 Çekme Mukavemeti Analizi

Çekme mukavemeti analizi malzemelerin, eksenine doğrultusunda çekme kuvveti uygulandığında göstermiş oldukları davranışları belirlemek için gerçekleştirilir. Çekme cihazı (Şekil 1.16); birbirine göre aşağı ve yukarı hareket edebilen, deney numunesinin yerleştirildiği iki çene ve çenelere hareket veya kuvvet veren, uygulanan hareket veya kuvvetin büyüklüğünü ölçebilen ünitelerden oluşmaktadır. Çenelerden biri, sabit hızda hareket ettirilerek deney numunesine değişken miktarda çekme kuvveti uygulanır ve bu kuvvete karşılık gelen uzama kaydedilir.



Şekil 1.16: Çekme cihazının şematik gösterimi

Malzemelerin, akma sınırı, çekme mukavemeti, tokluk, kopma uzaması, elastisite modülü ve kopma büzülmesi gibi özelliklerinin araştırılmasında ve belirlenmesinde kullanılır. Malzemelerin mekanik özellikleri, yükleme hızına, sıcaklığa ve çevre kimyasına (su, oksijen mevcudiyeti) bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle ölçümler sırasında çevre şartları göz önünde bulundurulmalı ve kaydedilmelidir [33].

Akma sınırı: Uygulanan çekme kuvvetinin yaklaşık olarak sabit kalmasına karşın, plastik şekil değiştirmenin önemli ölçüde arttığı ve çekme diyagramının düzgünsüzlük gösterdiği kısma (Şekil 1.17) karşı gelen gerilme değeridir.



Şekil 1.17: Gerilme-Çekme gerilme grafiğinde akma noktalarının gösterimi

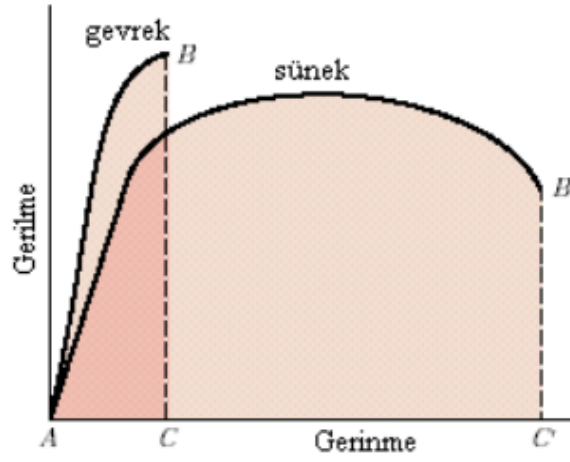
Çekme Mukavemeti: Bir malzemenin kopuncaya veya kırılıncaya kadar dayanabileceği en yüksek çekme gerilmesi olarak tanımlanır. Bu değer, çekme eğrisindeki en yüksek gerilme değeridir.

Elastisite Modülü: Malzemenin dayanımının ölçüsüdür ve malzemeye ait karakteristik bir özelliktir. Birim uzama ile gerilme (çekme/basma gerilmesi) arasındaki doğrusal ilişkinin bir sonucudur ve birim uzama başına gerilme olarak tanımlanır.

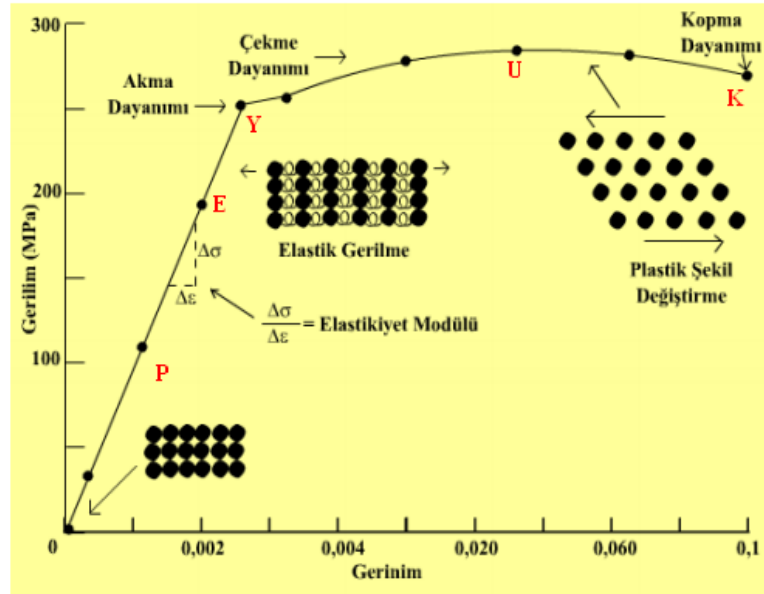
Kopma Uzaması: Numunenin boyunda meydana gelen en yüksek plastik uzama oranı şeklinde tanımlanır.

Kopma Büzülmesi (Daralması): Numunenin kesit alanında meydana gelen en büyük büzülme (daralma) oranı şeklinde tanımlanır.

Tokluk: Kuvvet-uzama eğrisinin altında kalan alan (Şekil 1.18) tokluk olarak ifade edilir ve numuneyi bozunuma uğratmak için gereken enerjiye eşittir.



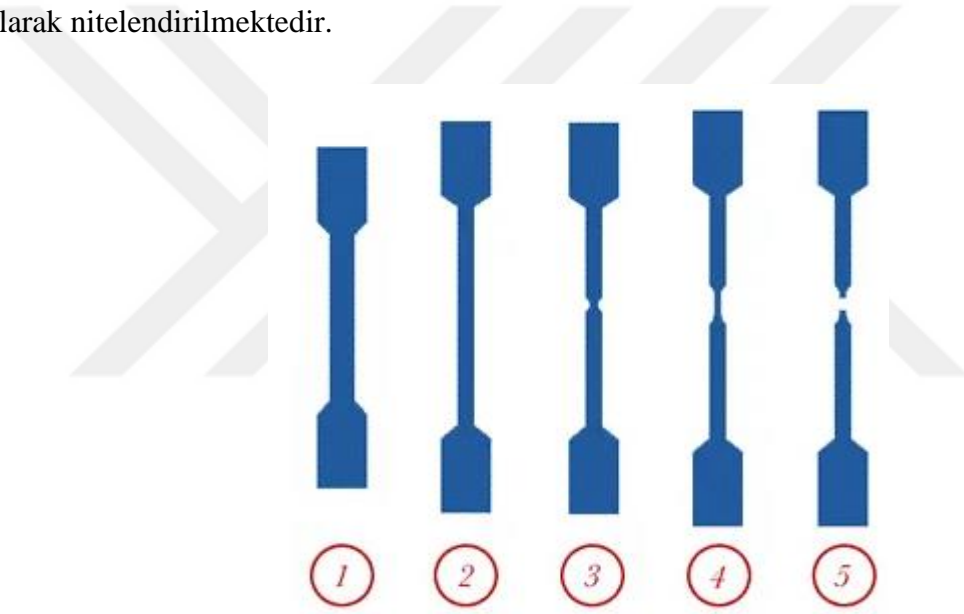
Şekil 1.18: Gerinme-gerilme grafiğinde tokluk alanının gösterimi



Şekil 1.19: Gerinim (uzama)-gerilim (kuvvet) eğrisi

Küçük kuvvet seviyelerinde uzama miktarı kuvvet ile doğru orantılıdır (Şekil 1.19). Malzeme elastik davranış göstermektedir; yani kuvvet kaldırılınca malzemede meydana gelen uzama sıfırlanır ve başlangıçtaki haline döner. Bu hal, P noktasına kadar devam eder. Gerinim-gerilim oranı P'den sonra lineerliğini kaybeder. Ancak elastik davranış devam eder. Elastik davranış E "Elastik Limiti" noktasında sona erer. E'den sonra numune artık plastik deformasyona uğramaya başlar. Kuvvetin sıfır

olduğu yerde numune artık başlangıç noktasına geri dönmez ve plastik deformasyon kalıcı hale gelir. Malzemeye kuvvet uygulanmaya devam ederse Y noktasında akma gösterir. Akma noktasında kuvvet aynı iken büyük miktarda plastik deformasyon oluşur. Akan malzeme “çalışma sertleşmesi”ne uğrar ve daha dayanıklı bir hale gelir. Malzemeye uygulanan kuvvet artırılarak U noktasına ulaşıldığında “maksimum gerilme” oluşur ve burada malzeme daralmaya başlar. Bu hale malzemenin “boyun vermesi” denir. Boyun verme malzemenin çalışma sertleşmesine uğramasına sebep olur ve malzeme daha fazla gerilim alabilir fakat bu bölgede kesit alanı daraldığından malzemenin taşıyabildiği net kuvvet düşer. Numune artık kontrolsüz bir şekilde K noktasına ilerler ve kopma gerçekleşir. Malzeme kopma gerçekleşene kadar önemli şekilde deformasyona uğruyorsa “sünek”, az deforme oluyorsa “gevrek” yapıya sahip olarak nitelendirilmektedir.



Şekil 1.20: Çekme testi aşamaları

Çekme testi aşamaları Şekil 1.20’de şematik olarak görülmektedir. Her bir aşamada oluşan değişimler aşağıda özetlenmektedir.

1. Başlangıç noktası ile akma dayanımı arasında kalan elastik şekil değişiminin olduğu bölgeyi temsil etmektedir.
2. Akma dayanımı noktası geçildiğinde numunede plastik şekil değişimi gerçekleşmeye başlamaktadır. Numunenin boyu uzadıkça kesit alanı daralmaktadır.

3. En yüksek çekme dayanımına ulaşıldığında numune üzerindeki yük tepe noktasına ulaşmaktadır. Numune üzerindeki boyun verme bu aşamada başlamaktadır. Plastik kararsızlık olarak isimlendirilen bu durum meydana geldiğinde, numune boyun veren bölgede uzamaya devam etmektedir.
4. Boyun veren kısmın kesit alanının numunenin diğer kısımlarına göre dar olmasından dolayı, uzamayı devam ettirmek için uygulanması gereken yük miktarı azalmaya başlamaktadır.
5. Numune kopma noktasına ulaştığında boyun vermenin gerçekleştiği bölgeden kopma gerçekleşmektedir.

1.5 Literatür Özeti

Polimerlerin optik ve elektriksel özellikleri karbon nanotüpler (CNT's) gibi nanoparçacıkların ortama eklenmesi ile değiştirilebilir. Iijima'nın CNT'leri 1991'deki keşfinden sonra CNT/polimer matriksli malzemelerin hazırlanması oldukça fazla ilgi görmüştür. CNT dolgulu polimer kompozit çalışmasını ilk defa Ajayan ve arkadaşları 1994 yılında gerçekleştirmişlerdir [34]. Boyut, üretim metodu, yöntem koşulları, polimer karakteri, dağılım ve nanotüplerin hizalanması gibi birçok etkili parametre olduğundan bu malzemelerin elde edildiği çalışmaların sonuçlarını genellemek oldukça zordur. Ancak çalışmaların çoğu CNT yüklenmiş kompozitlerin özelliklerinde, saf polimerlere göre önemli derecede iyileşme olduğunu göstermektedir [20]. CNT'lerin basit polimer materyallere eklenmesi onların elektriksel iletkenlik, iyi mekanik dayanım gibi özellikleri etkileyici şekilde değiştirmektedir. Buna rağmen, halen CNT'lerin polimer matriksin mekanik özelliklerini iyileştirme oranı, teorik olarak beklenen değerlerin çok altında kalmaktadır. Bu genel olarak, CNT'ler ile polimer matriks arasındaki yapışmanın zayıf olmasından kaynaklanmaktadır. Pradhan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, PMMA'yı amorf karakterinden, iyi gerilme dayanımından, sertliğinden, yüksek rijit yapısından, yapısının kolay anlaşılmasından ve üretiminin geniş bir alan için uygun olmasından dolayı, yalıtım polimeri olarak tercih etmişlerdir [35]. CNT'ler düşük yoğunluk, yüksek en boy oranı, gerilim dayanımı ve sıradışı elastik modülü gibi üstün

özelliklerinden dolayı polimerlerin güçlendirilmesi için dolgu maddesi olarak ilgi çekicidirler. Polimerik CNT nanokompozitleri otomobiller ve uçaklar için yüksek dayanım/ağırlık oranlarından dolayı uygun yapısal materyallerdir. Ek olarak, onların yüksek elektriksel iletkenlikleri onları, elektromanyetik girişim koruyucu ve antistatik ambalajlar için uygun materyaller yapar. Literatürde CNT dolgu maddelerinin, polimer matriksli nanokompozitlerin mekanik, termal ve elektriksel açıdan nasıl iyileştiğini gösteren birçok çalışma mevcuttur [36]. Karbon nanotüp takviyeli ilk nanokompozitleri Ajayan ve arkadaşları hazırlamışlardır [37]. *Kalakonda ve arkadaşları*, PMMA/SWCNT nanokompozitlerini çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlamışlardır [38]. *Zhang ve arkadaşları*, SWCNT'yi hazır olarak temin etmişlerdir [39]. SWCNT'yi, su ortamında SDS kullanarak dağıtmışlar ve bu sulu çözeltiyi, toz HDPE yüzeyine püskürterek SWCNT'yi homojen olarak dağıtmayı hedeflemişlerdir. SEM analizi ile dağılımın homojen olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca %2,6 SWCNT içeren malzemenin mekanik özelliğinde artış olduğunu gerilme ölçme cihazı yardımı ile belirlemişlerdir. Mekanik özellikteki artışı, SWCNT'nin HDPE matriksi içerisinde homojen dağılımına bağlamışlardır. Literatürde PMMA/MWCNT nanokompozitleri polimerizasyon, eritme ve çözelti ortamında etkileşim yöntemleri ile hazırlanmıştır. MWCNT ile çalışmalarda karşılaşılan en büyük sorun homojenizasyon olduğundan hazırlama aşamalarında çeşitli farklılıklar mevcuttur. *Alkuh ve arkadaşları*, koagülasyon metodu ile PMMA/MWCNT nanokompozitlerini hazırlamışlar ve malzemelerin elektromanyetik absorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir [40]. *Bharti ve arkadaşları*, çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazır temin ettikleri MWCNT ile %0,2'lik nanokompozit malzemeleri hazırlamışlardır [41]. Ayrıca MWCNT eklemenin yanında, polimerlerin modifikasyonunda son yıllarda büyük ilgi gören swift heavy ion (SHI) yöntemiyle malzemeleri uyarılmışlardır. Elde edilen son malzemelerin optik ve elektriksel özelliklerini araştırmışlardır. *Navidfar ve arkadaşları*, çift vidalı ekstruder ile pelet hazırlama yöntemi ile farklı oranlarda nanokompozit malzemeler hazırlamışlar ve bu malzemelerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır [20]. *Staudinger ve arkadaşları*, %2'den %3'e kadar değişen oranlarda MWCNT kullanarak PMMA/MWCNT kompozitlerini çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlamışlardır [42]. MWCNT dispersiyonunu sağlamak için ultrasonikasyon ve homojenizatör kullanmışlardır. Son aşamada, spreylendirme yöntemi ile film elde etmişlerdir. Malzemelerin elektriksel ve optik özelliklerini araştırmışlardır. *Ryu ve arkadaşları*

farklı çaplardaki PMMA parçacıkları ile MWCNT'leri DMF ortamında karıştırmışlar ve MWCNT kaplı parçacıklar (core shell-particles) elde etmişlerdir [43]. Daha sonra bu parçacıkları kurutarak, eritme yöntemi ile kalıplamışlardır. FE-SEM ve TEM analizleri ile yüzey karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca iletkenliklerini ve BET yüzey alanlarını da ölçmüşlerdir. Analizler sonucunda yüksek iletkenliğe sahip, polimer parçacıkları elde ettiklerini belirtmişlerdir. *Jindal ve arkadaşları*, %2,5-5 ve 10'luk bileşimlerde nanokompozitleri kloroform ortamında hazırlamışlar ve DMA cihazı ile sertlik ve modulus parametrelerini araştırmışlardır [44]. *Kim ve arkadaşları*, Ag doplanmış MWCNT-PMMA nanokompozitlerini DMF ortamında ultrasonikasyon işlemine ve yüzey muamalesine tabi tutarak hazırlamışlardır [45]. Yapısal özelliklerini raman spektroskopisi ile, morfolojik özelliklerini de SEM ve AFM cihazları ile incelemişlerdir. *Al Kawaz ve arkadaşları*, atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile MWCNT aşılıyarak PMMA nanokompozitleri hazırlamışlardır [46]. XPS, TEM, TG/DTA, FTIR, mekanik analizlerini gerçekleştirmişlerdir. *Deep ve arkadaşları*, eritme yöntemi ile PMMA/MWCNT nanokompozitlerini hazırlamışlar ve çekme gerilmesi, SEM, TEM analizlerini gerçekleştirmişlerdir [47].

PBMA çoğunlukla kumaşlarda, kemik sertleştirici (bone cement) gibi biyomedikal materyallerde ve kontrollü salıverme ilaç dağıtım sistemlerinde kullanılmaktadır. Düşük camsı geçiş sıcaklığı ve kısmen zayıf mekanik özellikleri nedeniyle, tek başına nadiren kullanılmaktadır. Çoğunlukla polimer karışımlarında modifiye edici olarak rol oynamakta ya da kullanım amacına yönelik olarak uygun özellikler elde etmek için monomerinin kopolimerleri oluşturulmaktadır [18]. Literatürde *Yang ve arkadaşları*, PBMA-organokil (MMT) nanokompozitlerini polimerizasyon yöntemi ile hazırlamış ve reolojik özelliklerini incelemişlerdir [18]. *Suhailath ve arkadaşları*, PBMA-Samaryum doplanmış TiO₂ nanokompozitlerini polimerizasyon yöntemi ile hazırlamışlar ve elektriksel iletkenliklerini incelemişlerdir [19]. *Zou ve arkadaşları*, MWCNT'ler ile yüksek yoğunluklu polietilen nanokompozitlerinin mekanik özelliklerini araştırmıştır [48]. Buradaki çalışmalarında mekanik özelliklerini iyileştirmek için SiO₂ ve çok duvarlı karbon nanotüp karışımı kullanmışlardır ve %1'lik bir karışımda kompozitler üzerinde olumlu etkisi olduğunu görmüşlerdir. TGA incelemelerinde ise %2'lik bir karışımda MWCNT ile yüksek yoğunluklu polietilen içerisindeki konsantrasyonda sabitlendiğini ve karışım yapılırken vida hızının yüksek olmasının kompozitin dolgu malzemesinin nispeten

daha iyi olacağı sonucuna varmışlardır. *Tang ve arkadaşları*, MWCNT takviyeli yüksek yoğunluklu polietilen kompozit filmlerini farklı yüzdelerde (%0, 1, 3 ve 5) eritme işlemi ile hazırlamışlardır [49]. Nanotüp dağılımını gözlemek için SEM ve TEM analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca mekanik özelliklerini yumruk (small punch test) testi ile incelemişler ve MWCNT oranının artmasıyla sertliğin, akma mukavemetinin ve kırılma tokluğunun arttığını gözlemlemişlerdir. *Mc Nally ve ark.*, %0,1-10 arasında değişen bileşimlerde PE/MWCNT nanokompozitlerini mini çift vidalı ekstruder yardımı ile hazırlamışlardır [50]. MWCNT'lerin PE matrisi içerisindeki dağılım derecesi ve nanokompozitlerin morfolojilerinin incelenmesi için SEM, TEM, AFM ve WAXD kullanmışlardır. Ayrıca nanokompozitlerin iletkenlik ve viskoelastik davranışlarını da araştırmışlardır. *Safadi ve arkadaşları*, polistiren ve MWCNT ile çözücü ortamında etkileştirme ve spin kaplama ile nanokompozitler hazırlamışlardır [51]. %1, 2 ve 5 bileşim oranlarında MWCNT'yi polistiren matrisi içerisine ekleyerek, malzemelerin çekme mukavemetinin nasıl değiştiğini incelemişlerdir. Çekme analizlerinin sonucunda, katkısız polistirenin çekme mukavemeti 19,5MPa iken %1 MWCNT ilavesi ile bu değer 24,5MPa'a yükselmiştir. Polistiren içerisindeki MWCNT oranının artması ile çekme mukavemeti de artmıştır. Çalışma sonuçlarına dayanarak, iki teori ortaya koymuşlardır. Birinci teori, eğer polimer matrisi ve MWCNT arasında ki yapışma zayıf ise, çekme sırasında MWCNT'lerin yapıda kusur (bozukluk) gibi davranarak olumsuz etki gösterebileceği, ikinci teori ise, polimer matrisi ve MWCNT arasındaki bağlanma güçlü ise çekme sırasında MWCNT'lerin mukavemeti arttıracak şekildedir. *Suhailath ve arkadaşlarının* yaptığı bir çalışmada PBMA matrisi içerisine samaryum-TiO₂ doplanmış ve malzemelerin elektriksel iletkenlikleri ve mekanik özellikleri incelenmiştir [19]. Malzemelerin sentezi polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve PBMA filminin çekme mukavemeti 22,72 MPa bulunurken, %3 samaryum-TiO₂ doplanan filmde 24,89 MPa, %7 samaryum-TiO₂ doplanan filmde ise 32,44 MPa bulunmuştur.

MWCNT ve polimerler ile yapılan ve termal özelliklerin incelendiği çalışmalar Tablo 1.4'te özetlenmiştir.

Tablo 1.4: Polimer/MWCNT sistemleri ile ilgili literatürdeki çalışmalar

| Nanokompozit Türü | MWCNT Türü | Sentez Yöntemi | Karakterizasyon Yöntemi | Termal Özellikteki Değişim |
|--|--|---|---|--|
| PMMA-VTES/Si-MWCNT nanokompozitleri [52] | 3-izosiyanat propil trietoksi silan ile modifiye edilmiş MWCNT | Kopolimerizasyon yöntemi | NMR, FTIR, Termal iletkenlik ölçümü, SEM ve TGA | Si-MWCNT eklenen PMMA-VTES kopolimerinin termal kararlılığı 10-20 °C artış göstermiştir. |
| PMMA/rGO-MWCNT nanokompozitleri [53] | Grafen oksit (rGO) ile modifiye edilmiş MWCNT | Çözücü ortamında etkileştirme yöntemi | XRD, FESEM, TEM, HRTEM, TGA, DSC | rGO oranı arttıkça nanokompozitlerin termal kararlılıkları da artış göstermiştir. |
| PS/modifiye MWCNT nanokompozitleri [54] | Nitrik asit, fenil propan ester ve polistiren ile modifiye edilmiş MWCNT | Eritme yöntemi ve çözücü etkileştirme yöntemi | TGA, DSC, DMA, elektriksel iletkenlik ve temas açısı ölçümü | Termal kararlılıkta bileşim ile orantılı bir değişim görülmemiştir. DSC ve DMA'dan elde edilen camı geçiş sıcaklıklarının benzer eğilimler göstermediği görülmüştür. |

Tablo 1.4: (Devam)

| Nanokompozit Türü | MWCNT Türü | Sentez Yöntemi | Karakterizasyon Yöntemi | Termal Özellikteki Değişim |
|---|----------------------|---|---------------------------------------|--|
| Polybutilen naftalen/MWCNT ve amino MWCNT nanokompozitleri [55] | MWCNT ve amino-MWCNT | Eritme polikondenzasyon metodu | TEM, FTIR, WAXD, DSC, TGA ve Py-GC/MS | Termal kararlılığın 5-9 °C civarında arttığı görülmüştür. |
| PMMA/PEO-MWCNT nanokompozitleri [56] | PEO-MWCNT | İki basamaklı çözelti ortamında etkileştirme metodu | Elektriksel direnç, DSC, TEM | Camsı geçiş sıcaklığının yüksek MWCNT bileşimlerinde bile önemli derecede değişim göstermediği ve saf polimer ile aynı aralıkta değiştiği görülmüştür. |
| Polieterimid/modifiye MWCNT nanokompozitleri [57] | MWCNT-COOH | Eritme yöntemi | FTIR, XPS, HR-TEM, TGA, DSC | Camsı geçiş sıcaklığında yaklaşık 5 °C'lik artış görülmüştür. |

Tablo 1.4: (Devam)

| Nanokompozit Türü | MWCNT Türü | Sentez Yöntemi | Karakterizasyon Yöntemi | Termal Özellikteki Değişim |
|---|--|---|--|---|
| Poliviniliden florür/modifiye MWCNT nanokompozitleri [58] | Bisphenol-A diglycidyl ether aşılansız MWCNT ve MWCNT-COOH | Çözücü ortamında etkileştirme metodu | XRD, FTIR, SEM, TGA, DSC | Maksimum bozunma sıcaklığında 1-2 °C'lik artış görülmüştür. |
| PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitleri [59] | MWCNT-OX ve MWCNT-MMA | Eritme, çözücü etkileştirme, polimerizasyon ve nanotüp aşılama yöntemleri | TGA, DSC, DMA | Elde edilen nanokompozitlerin termal özelliklerinde önemli bir değişim olmamıştır. |
| Epoksi /modifiye MWCNT nanokompozitleri [60] | MWCNT-Si | Polimerizasyon | TGA, DMA, elektriksel iletkenlik | Elde edilen nanokompozitlerin termal özelliklerinde önemli bir değişim olmamıştır. |
| PMMA/MWCNT nanokompozitleri [61] | MWCNT | Eritme yöntemi | DSC, DMA, DRS (dielectric relaxation spectroscopy) | Camsı geçiş sıcaklığının 1-2 °C civarında arttığı görülmüştür. |
| PMMA/modifiye MWCNT [35] | MWCNT-COOH | Polimerizasyon yöntemi | FTIR, SEM, HR-TEM, TGA, oksijen geçirgenliği | Termal bozunma sıcaklığı PMMA/ modifiye MWCNT filmlerinde daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. |

1.6 Çalışmanın Amacı

Nanokompozitler, kendilerini oluşturan bileşenlere kıyasla iyileşmiş özellikleri ile dikkat çekmektedir. Polimer matriks nanokompozitler oldukça fazla alanda karşımıza çıkmaktadır. Polimer olarak, poliakrilatların kullanıldığı polimer matriks nanokompozitler, boya, kâğıt, yapıştırıcı, tekstil ve deri endüstrilerindeki geniş uygulamalarından dolayı kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Akrilik polimerlerin termal ve foto oksidatif bozunma davranışları bilgisi, ürünlerin kullanım ömrünün kısılmasını ve kullanılmasını sağlar veya nihai kullanım ve polimerlerin geri dönüştürülmesini sağlar. Poliakrilatların ve bunların kopolimerlerinin azot, oksijen ve vakumdaki pirolitik termal bozunumu, birçok araştırma grubu tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir [17]. Polimer matriks nanokompozitlerin bir diğer bileşeni olan dolgu maddeleri içerisinde MWCNT'ler önemli bir yer tutar. Polimer-MWCNT nanokompozitleri kolayca kalıplanırlar ve elde edilen şekil verilmiş bu plastik maddeler, geleneksel karbon veya cam fiberlerin kullanıldığı polimer kompozitlerle karşılaştırıldığında kusursuz yüzey görünümüne sahiptirler. Aynı zamanda bu malzemeler yüksek termal, mekanik dayanıma, yüksek iletkenliğe sahip olmaları ile dikkat çekerler. Son yıllarda bu tür kompozit malzemeler ile yapılan çalışmalar dikkat çekmiştir. Bileşenlerden biri olan MWCNT'nin de hazırlanması ile ilgili farklı yöntemler denenmekte, ucuz ve homojen özelliklere sahip malzemeler üretmek ana hedef olmaktadır. MWCNT'ler elde edildikten sonra uygun matrikslerle entegre edilerek yukarıda bahsedilen üstün özelliklerin elde edilmesi için farklı yöntemler ile nanokompozit malzemeler hazırlanmaktadır. Bu çalışmanın literatürdeki çalışmalardan farkı iki metakrilat türevinin karşılaştırılması ve modifiye çok duvarlı karbon nanotüplerinin etkilerinin incelenmesidir.

Bu çalışmada MWCNT ve MWCNT-COOH hazır olarak temin edilmiş, ayrıca MWCNT modifiye edilerek MWCNT-OH ve MWCNT-O-APTS şeklinde adlandırdığımız iki farklı dolgu maddesi daha elde edilmiştir. Bu dolgu maddeleri ile metakrilat türevi polimerler (PMMA ve PBMA) kullanılarak, çözücü ortamında etkileştirme yöntemi ile nanokompozit malzemeler hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin hazırlanmasında dolgu maddesi türü (MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-COOH ve

MWCNT-O-APTS), dolgu maddesi oranı (%0,25, 0,5 ve 1), polimer türü (PMMA ve PBMA) ve çözücü (DMF ve THF) etkisi parametreleri incelenmiştir.

PMMA ve PBMA polimerlerine eklenen MWCNT ve modifiye MWCNT dolgu maddelerinin elde edilen nanokompozitlerin yapısal, termal, morfolojik ve mekanik özelliklerine etkileri sırasıyla FTIR, TG/DTA, DSC, SEM, TEM, AFM ve çekme cihazları ile yapılan karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar ile değerlendirilmiştir. Ayrıca MWCNT ve modifiye edilmiş MWCNT'lerin BET yüzey alanı ölçümleri de gerçekleştirilmiştir.



2. MATERYAL VE METOT

2.1 Dolgu Maddelerinin Temini ve Modifikasyonu

MWCNT, %92 saflıkta Nanografi (Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Diğer özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Hazır olarak temin edilen MWCNT’nin özellikleri

| | | |
|-------------------------------|---|-----------------------|
| Saflık | : | 92 wt% |
| Renk | : | Siyah |
| Dış yarıçap | : | 8-10 nm |
| İç yarıçap | : | 5-15 nm |
| Uzunluk | : | 1-3 μm |
| Yoğunluk | : | 2,4g/cm ³ |
| Spesifik yüzey alanı | : | 290 m ² /g |
| Kül | : | 1,5 wt% |
| Elektriksel iletkenlik | : | 98 S/cm |
| Üretim metodu | : | CVD |

MWCNT-COOH, %96’dan daha yüksek saflıkta, Nanografi (Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Diğer özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

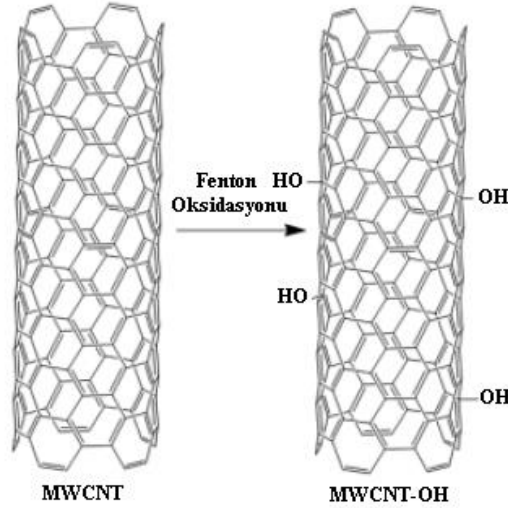
Tablo 2.2: Hazır olarak temin edilen MWCNT-COOH’in özellikleri

| | | |
|-------------------------------|---|-----------------------|
| Saflık | : | >96 wt % |
| Renk | : | Siyah |
| Dış yarıçap | : | <8 nm |
| İç yarıçap | : | 2-6 nm |
| Uzunluk | : | 10-35 μm |
| Yoğunluk | : | 2,4 g/cm ³ |
| Spesifik yüzey alanı | : | 510 m ² /g |
| Kül | : | 1,5 wt% |
| Elektriksel iletkenlik | : | 98 S/cm |
| Üretim metodu | : | CVD |

MWCNT-OH ve MWCNT-O-APTS, 2.1.1 başlığında bahsedilen yöntemler ile hazırlanmıştır. Spesifik yüzey alanları BET analizi ile belirlenmiş ve Tablo 3.1’de verilmiştir.

2.1.1 MWCNT’nin Hidroksillenmesi

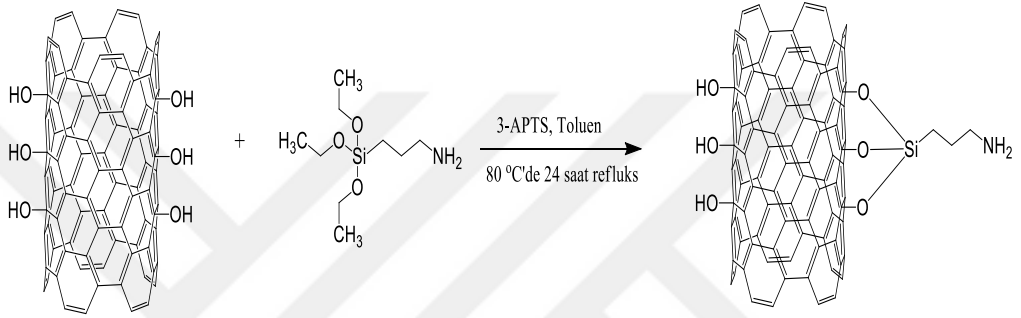
1 g MWCNT ve 0,3 M 90 mL $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bir balona konularak, 1 saat ultrasonik banyoda tutuldu. Karışım manyetik karıştırıcıya alınarak, üzerine 300 mL %30’luk H_2O_2 yavaş yavaş eklendi, 12 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve daha sonra vakumlu süzme aparatı ile süzüldü. Süzüntü, %5’lik HCl ile pH değeri 7 olana kadar yıkandı. Elde edilen modifiye MWCNT yıkamadan sonra 80 °C’de 24 saat etüvde kurutuldu. Modifiye edilmiş MWCNT, MWCNT-OH olarak adlandırıldı. Fe^{+2} iyonlarının H_2O_2 ile reaksiyonu temeline dayanan bu modifikasyon reaksiyonu fenton oksidasyonu olarak adlandırılır. Bu modifikasyon işleminin mekanizması, Şekil 2.1’de gösterilmiştir [62][63].



Şekil 2.1: MWCNT’nin hidroksillenmesi

2.1.2 MWCNT-OH'in Silanlanması

2 mL 3-aminopropiltrietoksisilan (APTS) 50 mL toluen ve 1 g MWCNT-OH reaksiyon balonuna konulup, karışım 30 dk ultrasonik banyoda tutuldu. Karışım geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda 24 saat boyunca 80 °C'de karıştırıldı ve vakumlu süzme aparatı ile süzüldü. Süzüntü toluen, metanol ve aseton ile 3'er kez yıkandı. Elde edilen modifiye MWCNT yıkamadan sonra 80 °C'de 24 saat etüvde kurutuldu. Modifiye edilmiş MWCNT, MWCNT-O-APTS olarak adlandırıldı. Bu modifikasyon işleminin mekanizması Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: MWCNT-OH'in silanlanması

2.2 Kullanılan Kimyasallar

Nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan polimerler, çözücüler ve modifiyerler ile ilgili bilgiler Tablo 2.3'te verilmektedir.

Tablo 2.3: Kullanılan polimer, çözücü ve modifiyer bilgileri

| Polimerler | Marka | Molekül ağırlığı- Yoğunluk | CAS No |
|---|-------------------|---|---------------|
| Poli(butil metakrilat) (PBMA) | Sigma Aldrich | 1,07 g/mL | 9003-63 |
| Polimetil metakrilat (PMMA) | Acros Organic | 35000 g/mol | 9002-89-5 |
| Çözücüler | Marka | Safılık- Yoğunluk | CAS No |
| N,N-dimetilformamid (DMF) | Sigma Aldrich | Safılık \geq %99 | 68-12-2 |
| Tetrahidrofuran (THF) | Merck | Safılık \geq %99 | 109-99-9 |
| Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂) | Sigma Aldrich | Safılık \geq %35 | 7722-84-1 |
| Aseton | Sigma- Aldrich | Safılık \geq %99,5 | 67-64-1 |
| Toluen | Lab-Scan | Safılık \geq %99,8 | 108-88-3 |
| Metanol | Carlo Erba | Safılık \geq %99,9 | 67-56-1 |
| Hidroklorik asit | Merck | Safılık %37 d: 1,19 g/cm ³ | |
| Modifiyer | Marka | Safılık-Yoğunluk- Molekül Ağırlığı | CAS No |
| APTS | Merck | Safılık \geq %98 | 919-30-2 |
| Demir II klorür tetrahidrat | VWR Chemicals | 198,81 g/mol | 24127.237 |

2.3 Polimer/MWCNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Polimerik nanokompozitler çözücü ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Malzemelerin hazırlanmasında; dolgu maddesi türü, bileşim oranı, polimer türü ve çözücü türü parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

2.3.1 PMMA/MWCNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Çözelti ortamında etkileştirme yöntemine göre nanokompozitlerin hazırlanmasında çözücü olarak N,N-dimetil formamid (DMF) ve tetrahidrofur (THF) kullanıldı. Deneysel aşamada dolgu maddesinin farklı yüzdeleri (%0,25; 0,5 ve 1) 50 mL çözücü içerisinde ilk önce 10 dk homojenizatöre ve daha sonra 2 saat ultrasonik banyoya tabi tutuldu (Çözelti 1). Bu sırada 50 mL çözücü içerisinde PMMA polimeri (Çözelti 2) 2 saat çalkalayıcıda tutularak, polimerin tamamen çözünmesi sağlandı. 2 saat sonunda çözelti 1 ve çözelti 2 biraraya getirilerek tekrar 2 saat ultrasonik banyoda tutuldu. Daha sonra çözelti cam petri kabına alınarak 40 °C'deki etüvde 48 saat kurutuldu. Böylelikle nanokompozit malzemeler elde edildi.

2.3.2 PBMA/MWCNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Çözelti ortamında etkileştirme yöntemine göre nanokompozitlerin hazırlanmasında çözücü olarak tetrahidrofur (THF) kullanıldı. Deneysel aşamada dolgu maddesinin farklı yüzdeleri (%0,25; 0,5 ve 1) 50 mL çözücü içerisinde ilk önce 10 dk homojenizatöre ve daha sonra 2 saat ultrasonik banyoya tabi tutuldu (Çözelti 1). Bu sırada 50 mL çözücü içerisinde PBMA polimeri (Çözelti 2) 2 saat çalkalayıcıda tutularak, polimerin tamamen çözünmesi sağlandı. 2 saat sonunda çözelti 1 ve çözelti 2 biraraya getirilerek tekrar 2 saat ultrasonik banyoda tutuldu. Daha sonra çözelti teflon petri kabına alınarak 30 °C'deki etüvde 48 saat kurutuldu. Böylelikle nanokompozit malzemeler elde edildi.

2.4 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

Nanokompozitlerin yapısal, termal, morfolojik ve mekanik karakterizasyonları FTIR, TG/DTA, DSC, SEM, AFM ve çekme cihazları ile gerçekleştirilmiştir. TG/DTA verilerinden, termal kinetik analiz hesaplamaları yapılmıştır. Ayrıca, MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin BET yüzey alanları ölçülmüştür.

2.4.1 Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

2.4.1.1 FTIR

Örneklerin FTIR-ATR spektrumları, Şekil 2.3'de görülen JASCO FT/IR-4700 spektrometre ile $4000-650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında geçirgenlik modunda alınmıştır.



Şekil 2.3: JASCO marka FTIR spektrometresi

2.4.2 Termal Karakterizasyon

2.4.2.1 TG/DTA

Termal gravimetrik analizler, Şekil 2.4'te gösterilen SII TG/DTA6300 cihazı ile $10\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Her malzemenin $10\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ ısıtma hızındaki ölçümleri 3 tekrarlı çalışılmıştır. Elde edilen verilerin ortalaması ve standart sapmaları ($\pm ss$) Tablo 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmiştir. PMMA filmi ve PMMA/MWCNT nanokompozitleri için termal kinetik analizler yine aynı cihaz ile

5, 10,15 ve 20 °C/dakika ısıtma hızlarında, azot atmosferinde 30 °C'ile 500 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. PBMA filmi ve PBMA/MWCNT nanokompozitleri için termal kinetik analizler yine aynı cihaz ile 5, 10, 20 ve 30 °C/dakika ısıtma hızlarında, azot atmosferinde 30 °C'ile 500 °C aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.4: TG/DTA 6300 termogravimetrik analiz cihazı

2.4.2.2 DSC Analizi

Nanokompozit malzemelerin camsı geçiş (T_g) sıcaklıkları Şekil 2.5'te fotoğrafı verilen, Perkin Elmer DSC 4000 (Standard Single-Furnace Differential Scanning Calorimeter) cihazı ile ölçülmüştür. Analizler, 10 °C/dk'lık ısıtma hızında azot atmosferinde PMMA için, 25-400 °C arasında gerçekleştirilmiştir. PBMA için Şekil 2.6'da fotoğrafı verilen Mettler Toledo Eş Zamanlı TG/DTA/DSC sistemi ile -40-150 °C arasında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.5: Perkin Elmer DSC 4000 cihazı



Şekil 2.6: Mettler Toledo Eş Zamanlı TG/DTA/DSC sistemi

2.4.3 Morfolojik Karakterizasyon

2.4.3.1 SEM

Nanokompozitlerin morfolojik özelliklerini incelemek için TESCAN marka (Şekil 2.7) taramalı elektron mikroskop cihazı kullanılmıştır. MWCNT ve modifiye MWCNT örnekleri karbon bant üzerine püskürtme yöntemi ile hazırlanarak, SEM görüntüleri alınmıştır. Polimer/MWCNT ve polimer/modifiye MWCNT nanokompozitleri, kendi çözücülerini içerisinde ultrasonik banyoda tutularak süspansiyon çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu süspansiyonlar bakır bant üzerine damlatılarak çözücülerinin uzaklaşması için 40 °C'deki etüvde bekletilmiştir. Bu şekilde hazırlanan numunelerin SEM görüntüleri yaklaşık 10 kx büyütme oranı, 10 mm WD ve 30 Kv voltaj uygulanarak alınmıştır.



Şekil 2.7: TESCAN marka SEM

2.4.3.2 AFM

Nanokompozit film örneklerinin yüzey analizleri hava ortamında oda sıcaklığında (25 °C) dokunma modunda (tapping mode) AFM kullanılarak analiz edildi. 48 N/m'lik bir yay sabitine sahip eğim yarıçapı 10 nm ve rezonans frekansı 190 kHz olan Tap190A1-G kodlu cantilever kullanılarak yüzey morfolojisi alınmıştır. Şekil 2.8'de Nanosurf Easy Scan 2 AFM cihazının fotoğrafı verilmiştir.

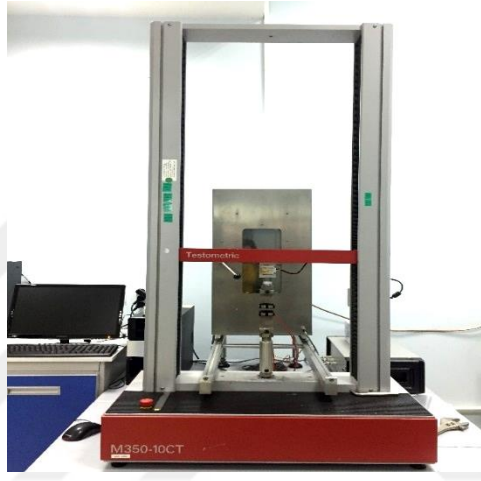


Şekil 2.8: Nanosurf Easy Scan 2 AFM cihazı

2.4.4 Mekanik Analiz

2.4.4.1 Çekme Testi

Malzemelerin çekme testleri 23,6 °C, %49,6 nem ortam koşullarında, çene arası 10 mm tutularak, 20 mm/dk hızla Testometric marka (Şekil 2.9) çekme cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler 10x20 mm ölçülerinde kesilmiş ve kesitleri bir kumpas yardımı ile ölçülerek kaydedilmiştir.



Şekil 2.9: Testometric marka çekme cihazı

3. BULGULAR

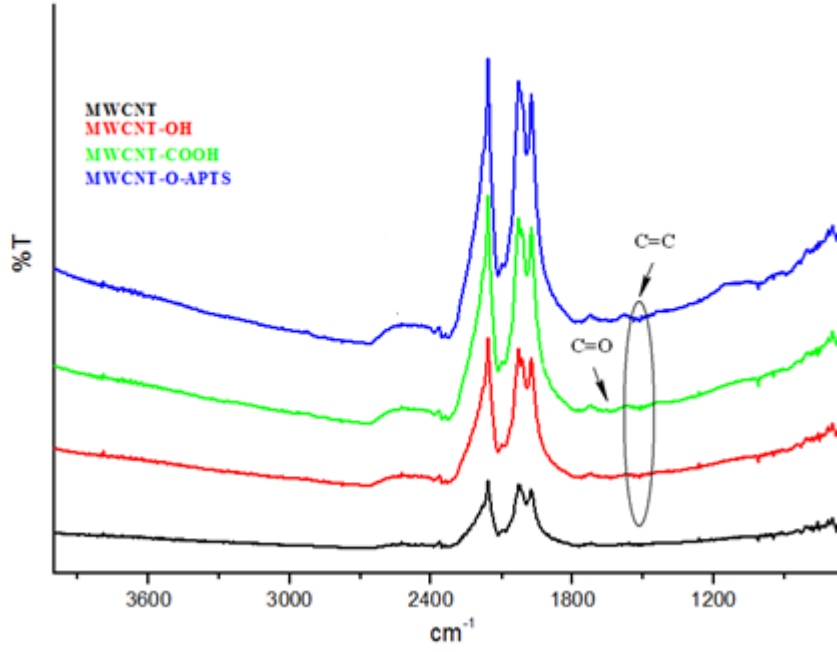
Bu bölümde öncelikle MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-COOH ve MWCNT-O-APTS nanodolgu maddelerinin yapısal, termal, morfolojik ve BET yüzey alanı karakterizasyon analizlerden elde edilen bulgular verilmektedir. Devamında ise çözücü ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/MWCNT, PMMA/MWCNT-OH, PMMA/MWCNT-COOH, PMMA/MWCNT-O-APTS ve PBMA/MWCNT, PBMA/MWCNT-OH, PBMA/MWCNT-COOH, PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerinin yapısal, termal, morfolojik ve mekanik karakterizasyon analizlerinden elde edilen bulgular verilmektedir.

3.1 MWCNT ve Modifiye MWCNT Örneklerinin Karakterizasyonu

MWCNT ve modifiye MWCNT örneklerinin karakterizasyonu FTIR, BET, TG/DTA ve SEM cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.1 FTIR Analizleri

MWCNT ve modifiye MWCNT örneklerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: MWCNT ve modifiye MWCNT örneklerinin FTIR-ATR spektrumları

3.1.2 BET Analizleri

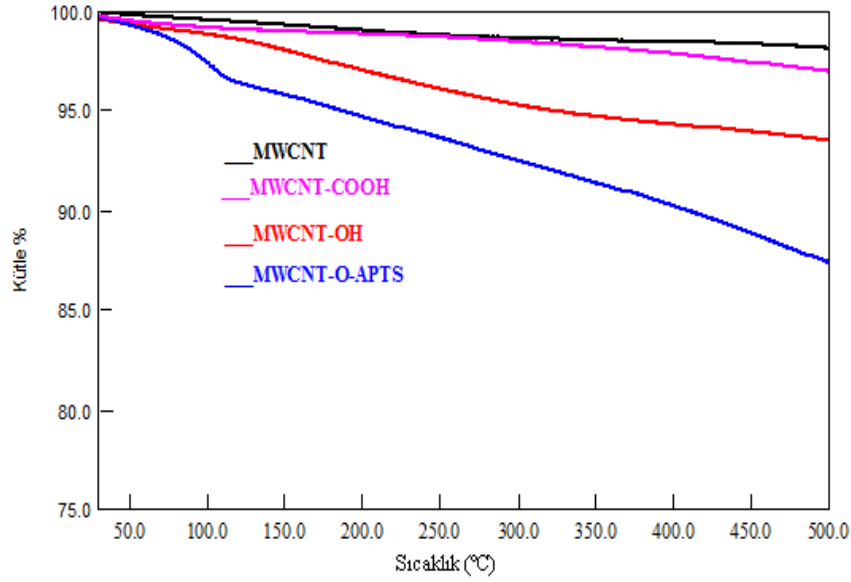
MWCNT örneklerinin yüzey alanları Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisine dayalı NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) yüzey alanı ve gözenek boyut analiz cihazı ile 77 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlerde MWCNT örnekleri yaklaşık 100 °C'de 4 saat degaz edilmiştir. 100 °C'de degaz edilen MWCNT örneklerinin ölçülen BET yüzey alanları Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1: MWCNT ve modifiye MWCNT örneklerine ait BET yüzey alanları

| Örnekler | Yüzey alanı (m ² /g) |
|------------------------|---------------------------------|
| MWCNT (Tablo 2.1) | 290 |
| MWCNT-OH | 203 |
| MWCNT-COOH (Tablo 2.2) | 510 |
| MWCNT-O-APTS | 112 |

3.1.3 TG/DTA Analizleri

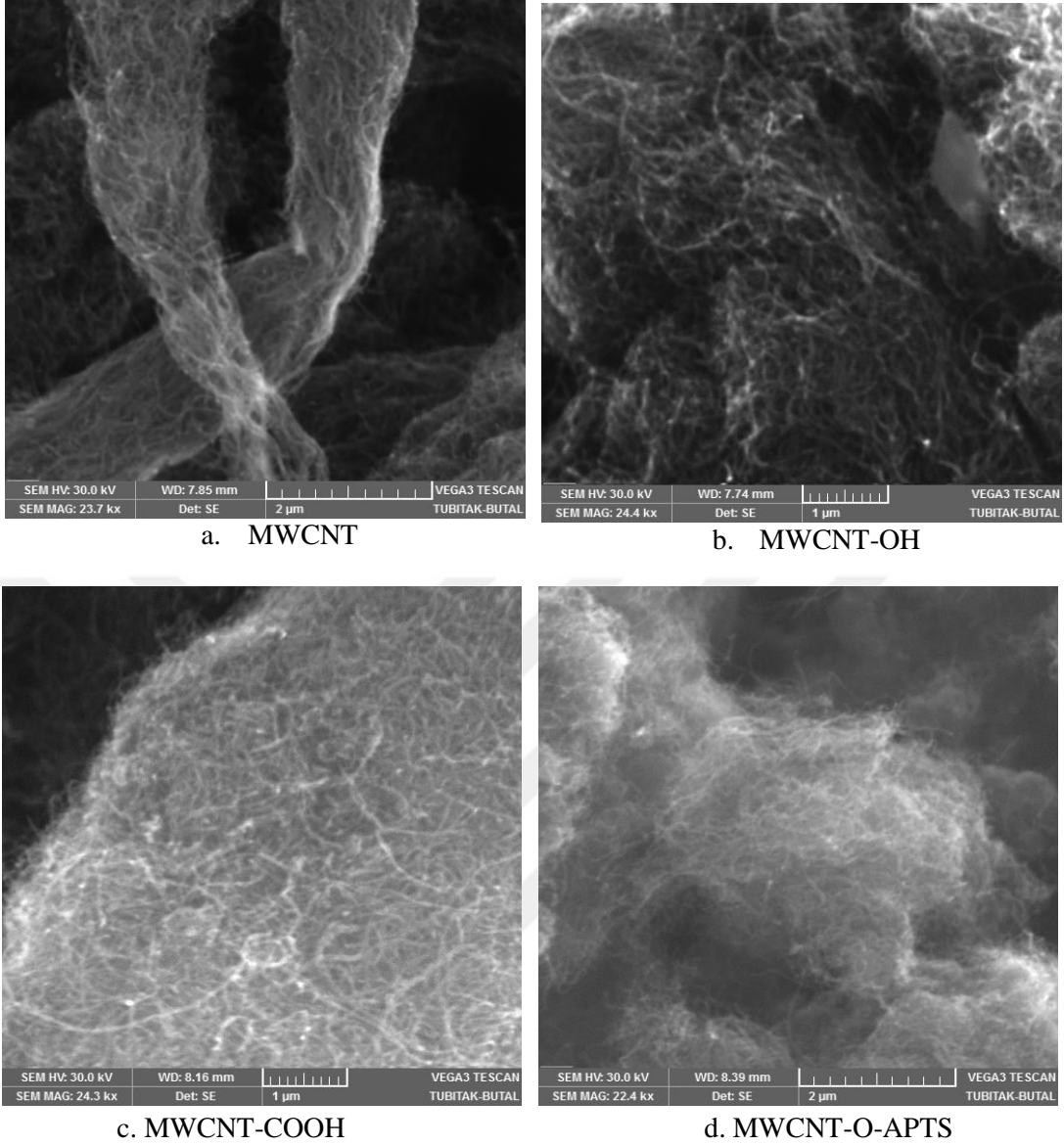
MWCNT ve modifiye MWCNT örneklerine ait TG eğrileri, Şekil 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2: MWCNT ve modifiye MWCNT örneklerine ait TG eğrileri

3.1.4 SEM Görüntüleri

MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-COOH ve MWCNT-O-APTS örneklerinin SEM görüntüleri 30 Kv gerilimde TESCAN marka cihaz ile elde edilmiştir. Numunelerin fotoğrafları yaklaşık 20000 büyütme ile çekilmiştir ve Şekil 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.3: MWCNT örneklerinin SEM görüntüleri

3.2 Nanokompozit Karakterizasyonu

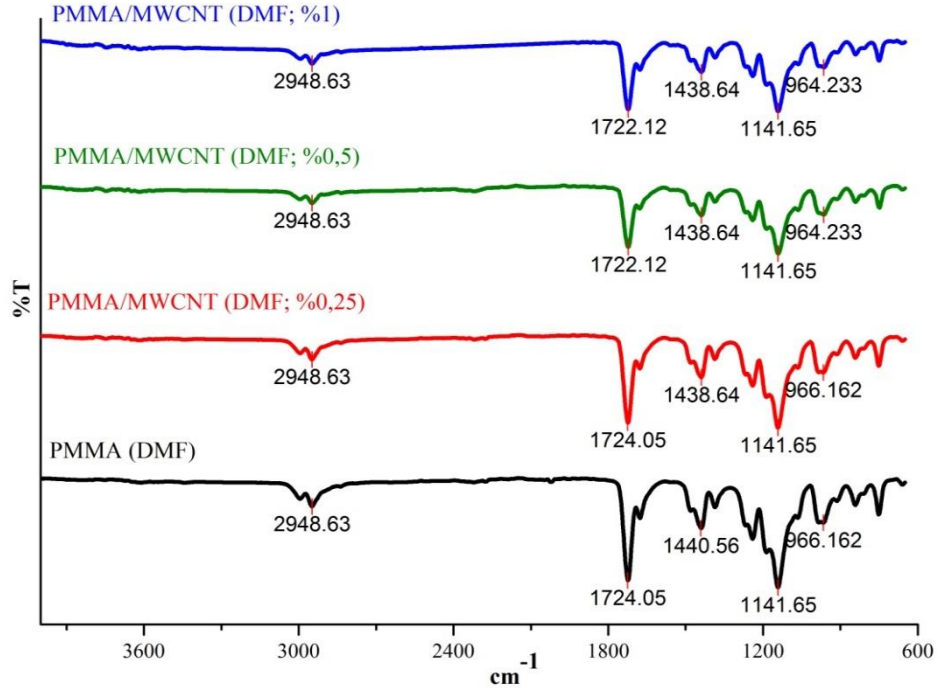
PMMA/MWCNT, PMMA/MWCNT-OH, PMMA/MWCNT-COOH, PMMA/MWCNT-O-APTS; PBMA/MWCNT, PBMA/MWCNT-OH, PBMA/MWCNT-COOH, PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerinin FTIR-ATR, DTA-TG, DSC, SEM, AFM ve çekme analizlerine ait bulgular aşağıda verilmektedir.

3.2.1 PMMA/MWCNT ve PMMA/Modifiye MWCNT Nanokompozitleri

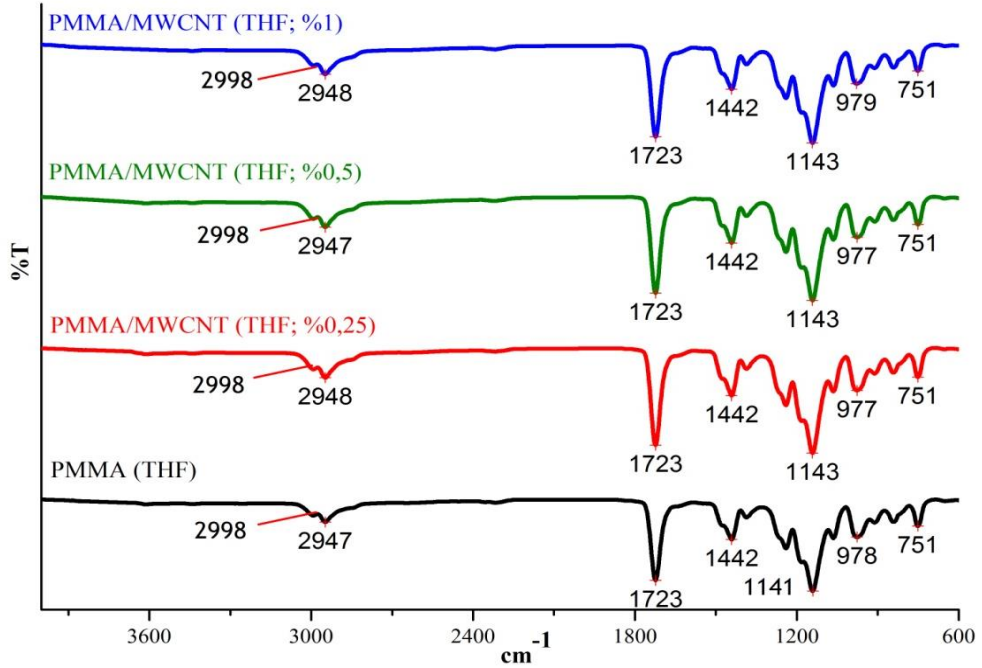
İki farklı çözücü ortamında (DMF ve THF) hazırlanan PMMA/MWCNT, PMMA/MWCNT-OH, PMMA/MWCNT-COOH ve PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerinin karakterizasyonuna ait bulgular aşağıda verilmektedir.

3.2.1.1 FTIR-ATR Analizleri

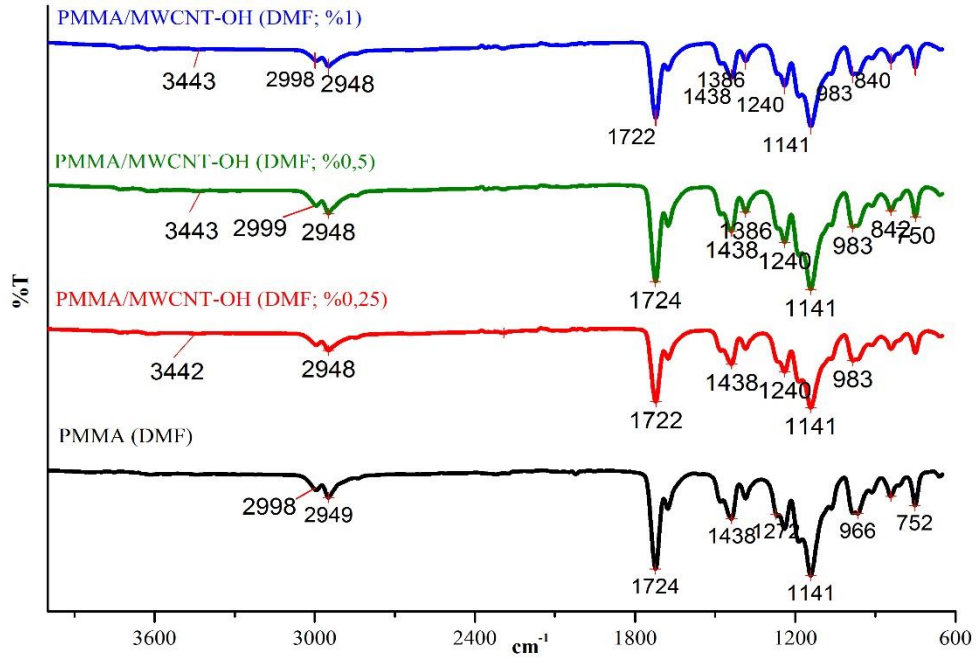
PMMA/MWCNT, PMMA/MWCNT-OH, PMMA/MWCNT-COOH ve PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.4-3.11’de verilmektedir.



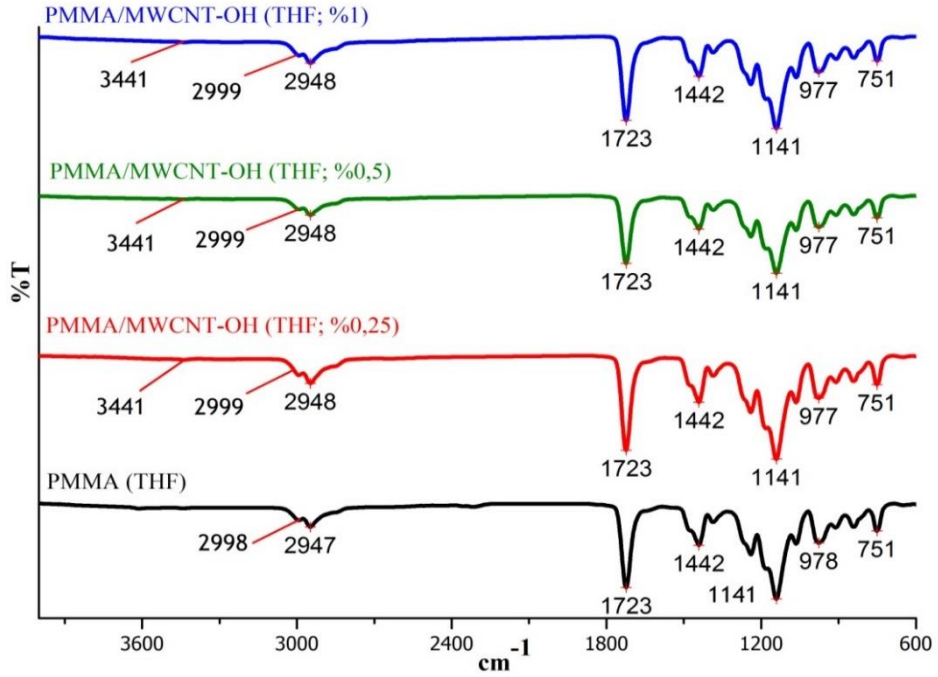
Şekil 3.4: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



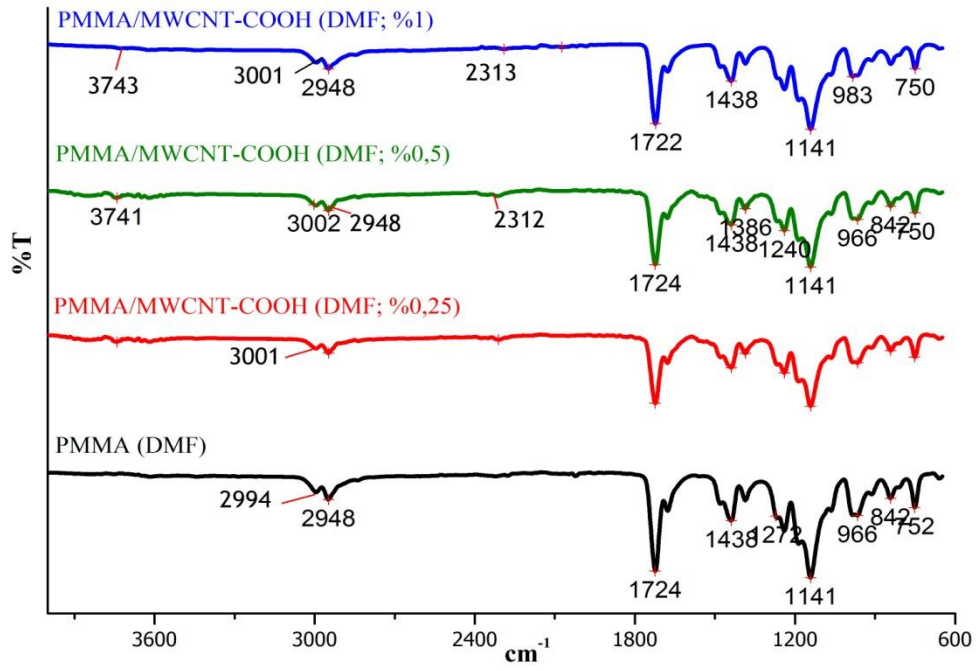
Şekil 3.5: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



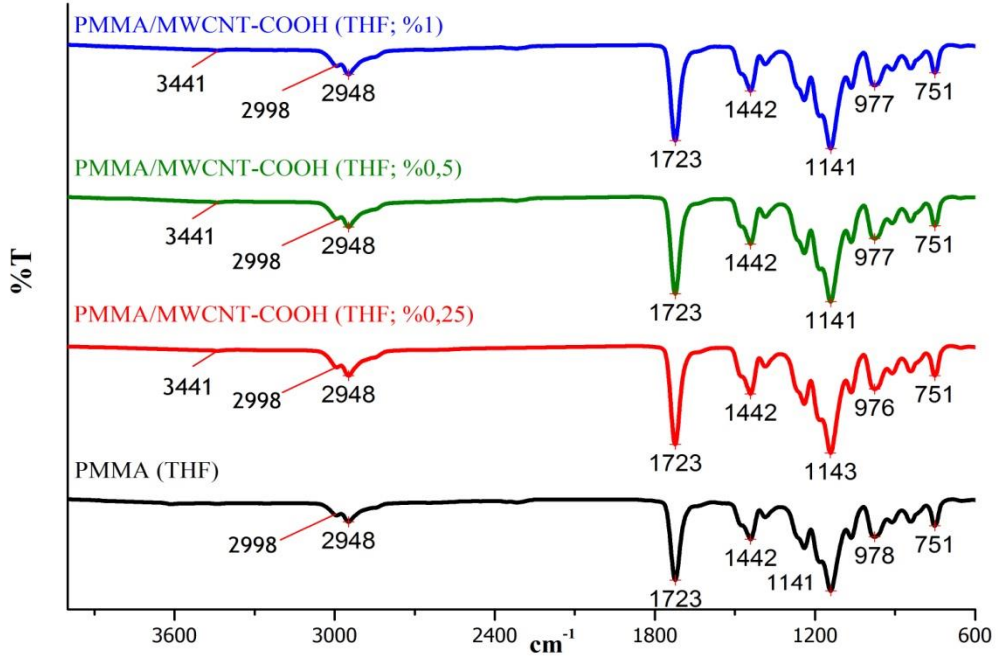
Şekil 3.6: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



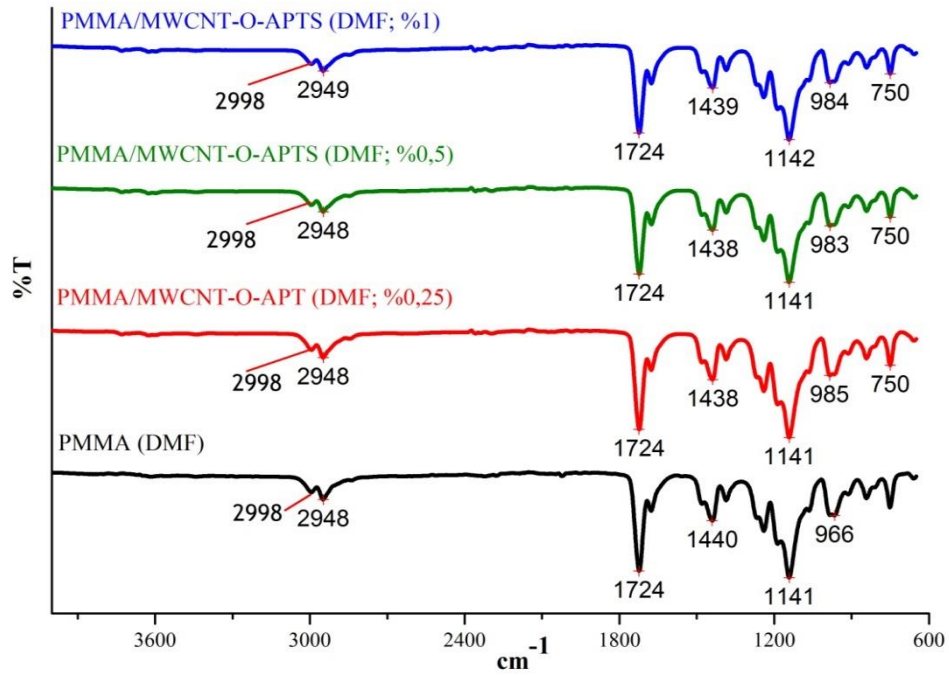
Şekil 3.7: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



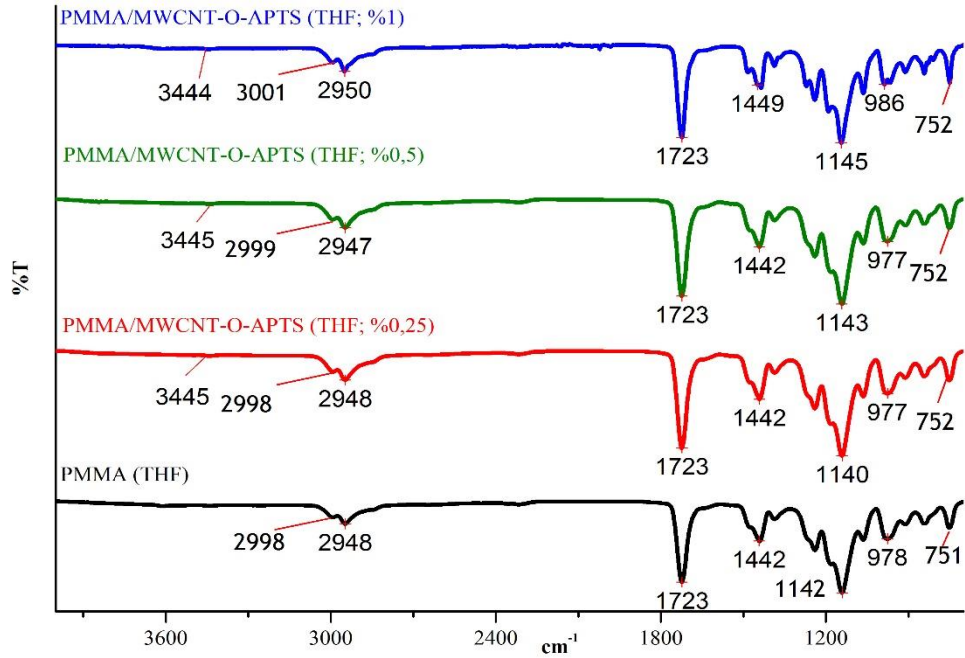
Şekil 3.8: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.



Şekil 3.9: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



Şekil 3.10: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları

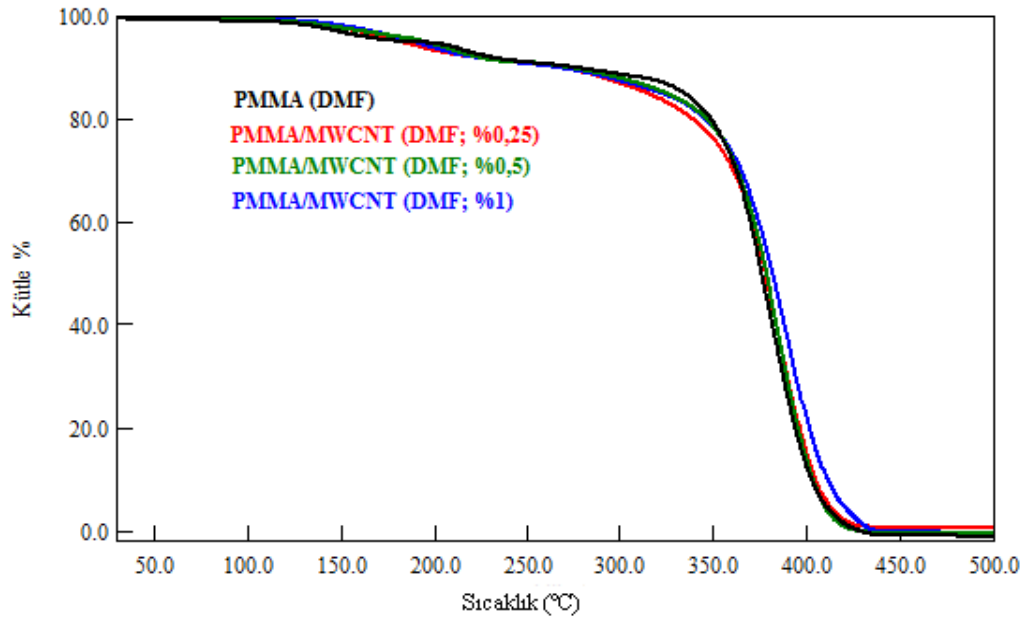


Şekil 3.11: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları

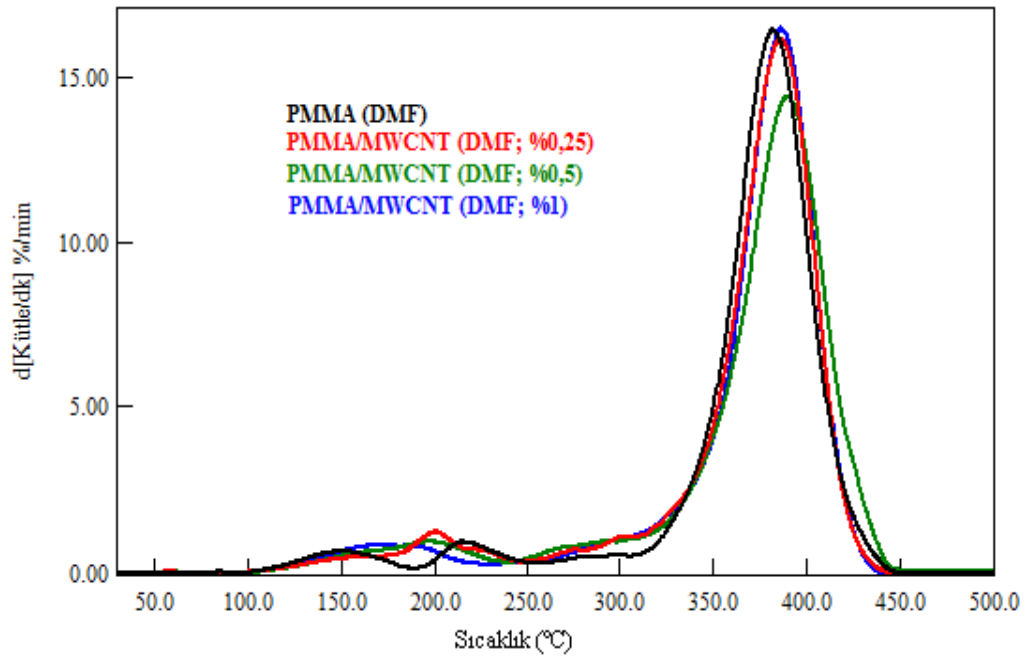
3.2.1.2 TG/DTA Analizleri

Nanokompozitlerin TG analizleri 10 °C/dakika ısıtma hızında, 3 tekrarlı çalışılmıştır. Elde edilen verilerin ortalaması ve standart sapmaları Tablo 4.2 ve 4.3 'te verilmiştir. DMF ve THF ortamında hazırlanan, PMMA filmi, PMMA/MWCNT, PMMA/MWCNT-OH, PMMA/MWCNT-COOH ve PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerinin TG eğrileri ve d[TG] eğrileri Şekil 3.12-3.27 arasında verilmiştir.

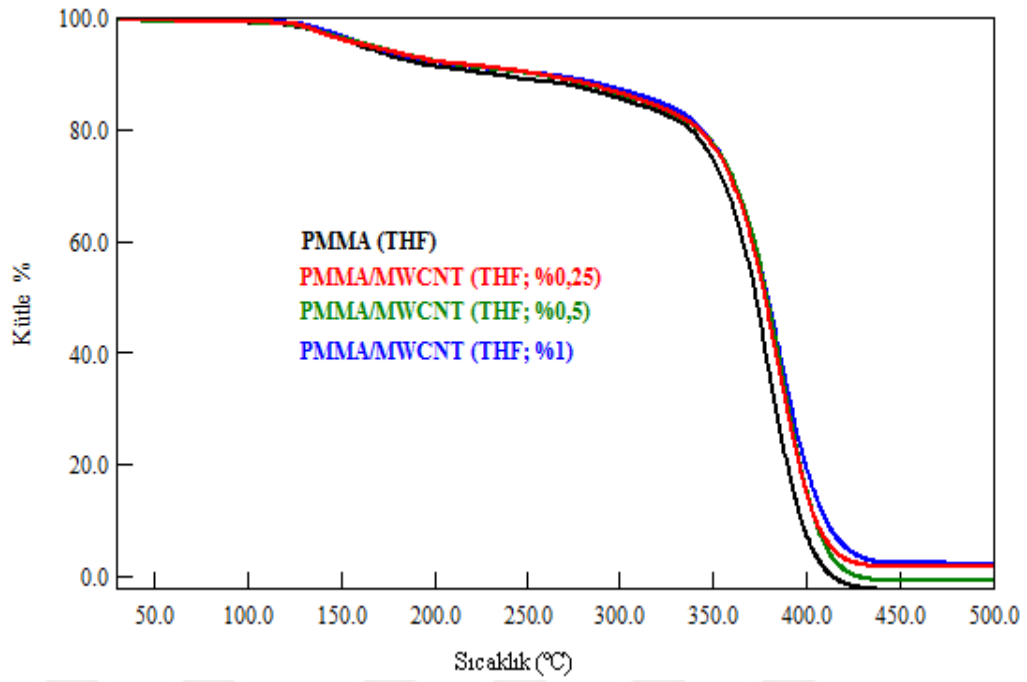




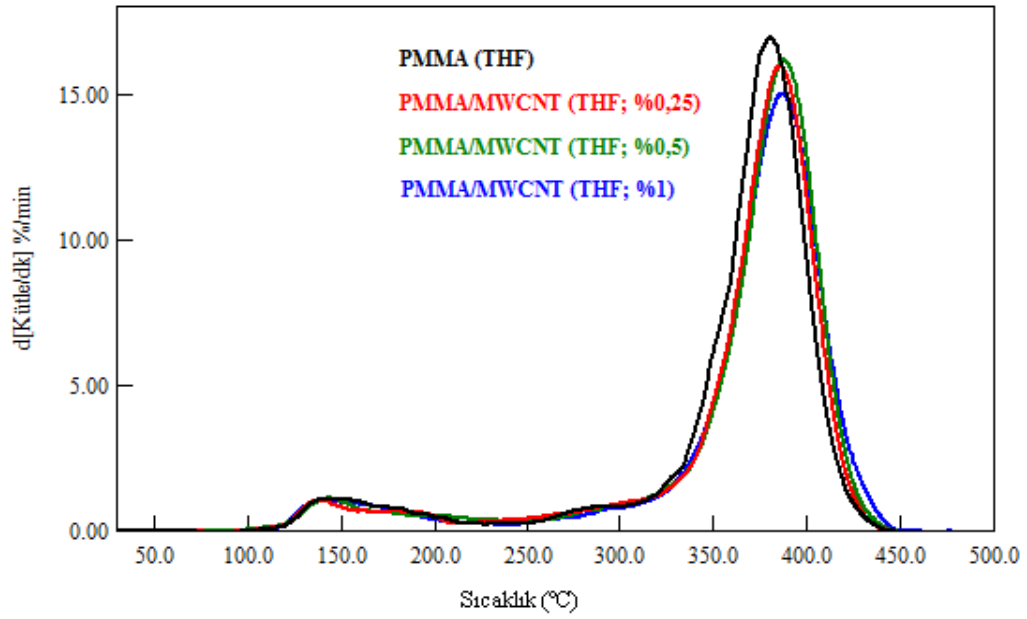
Şekil 3.12: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



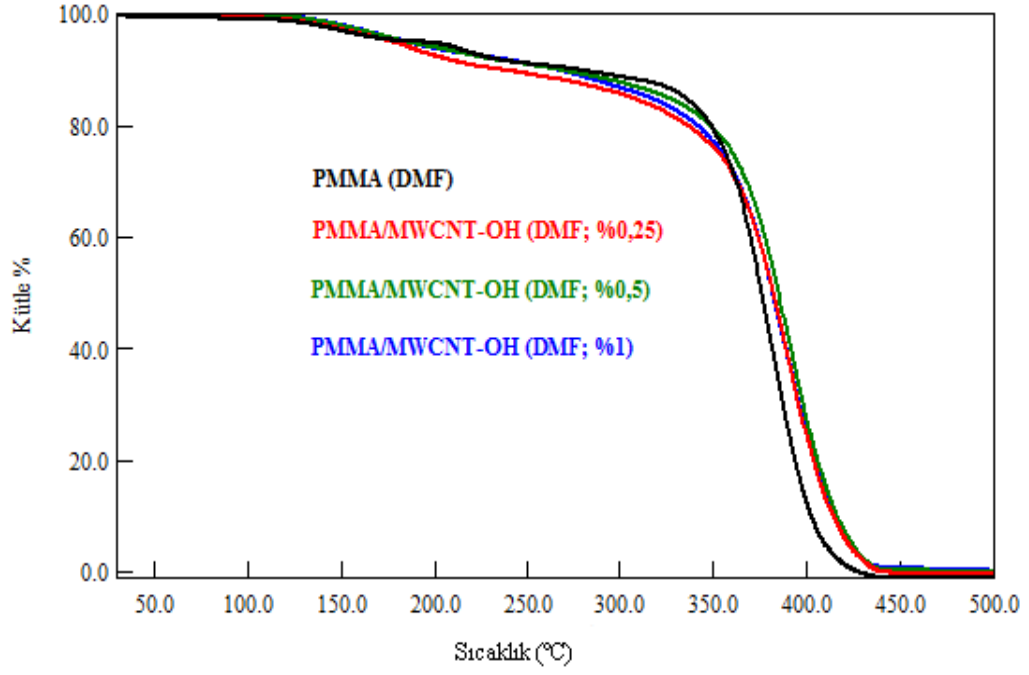
Şekil 3.13: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



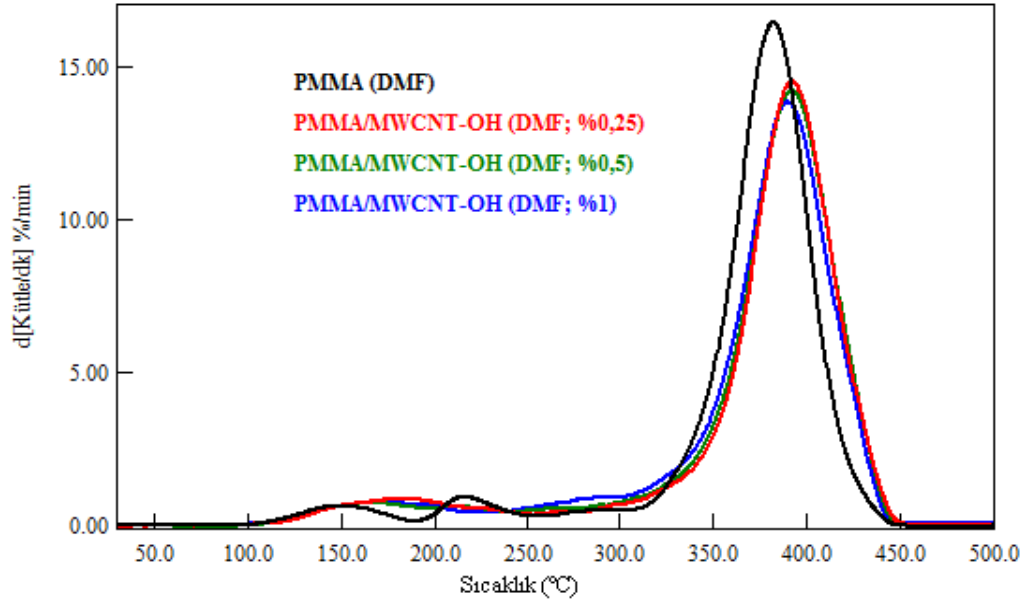
Şekil 3.14: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



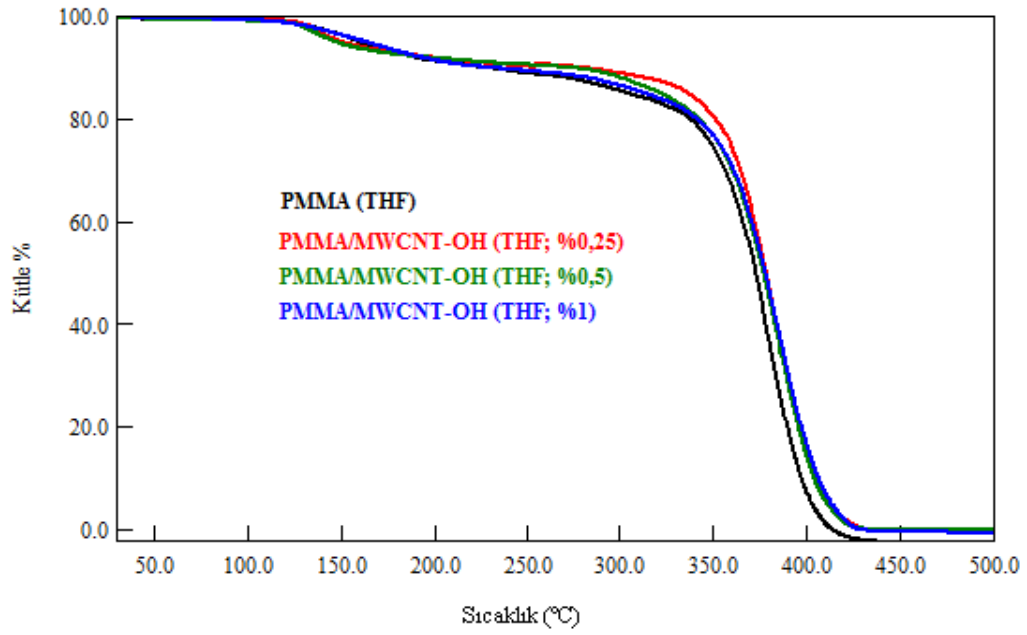
Şekil 3.15: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



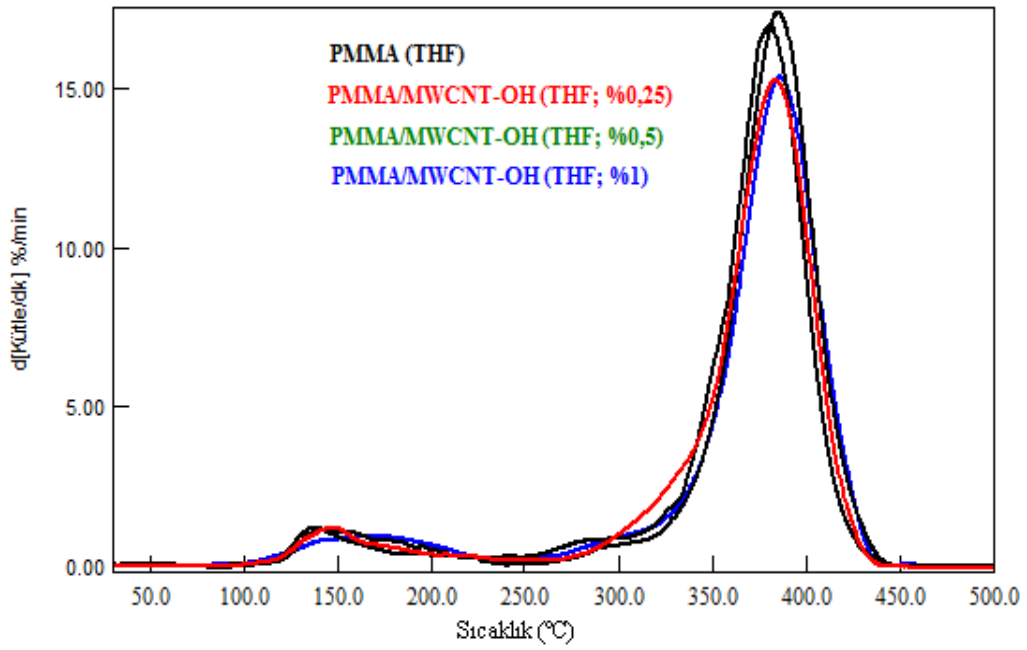
Şekil 3.16: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



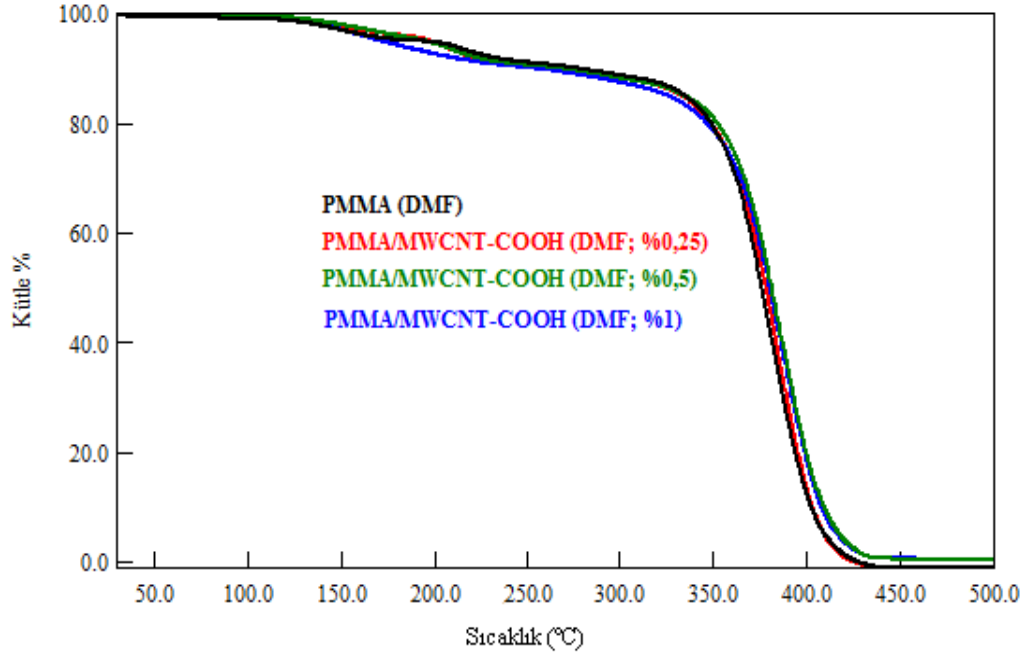
Şekil 3.17: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



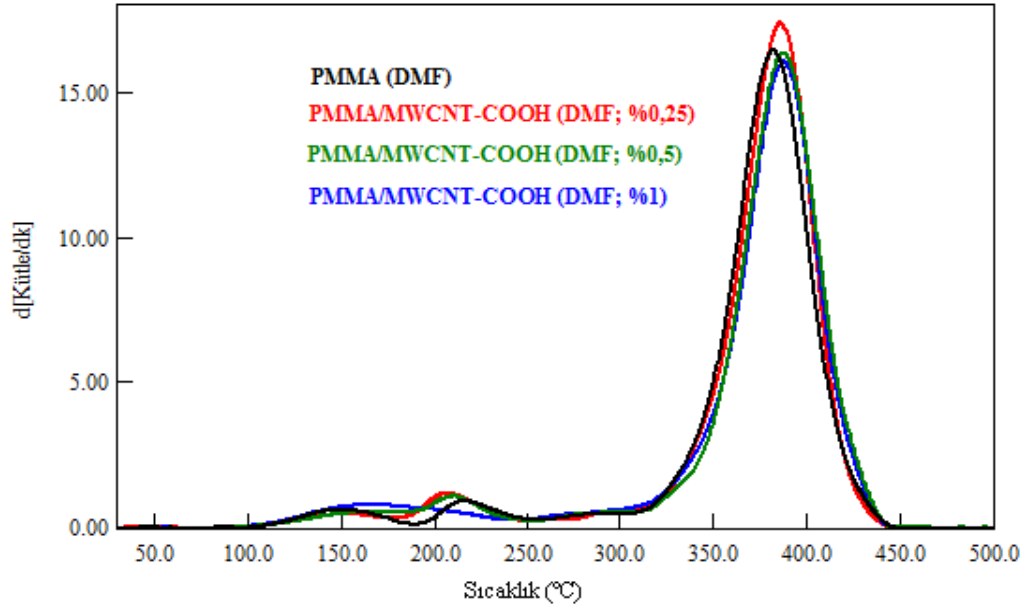
Şekil 3.18: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri



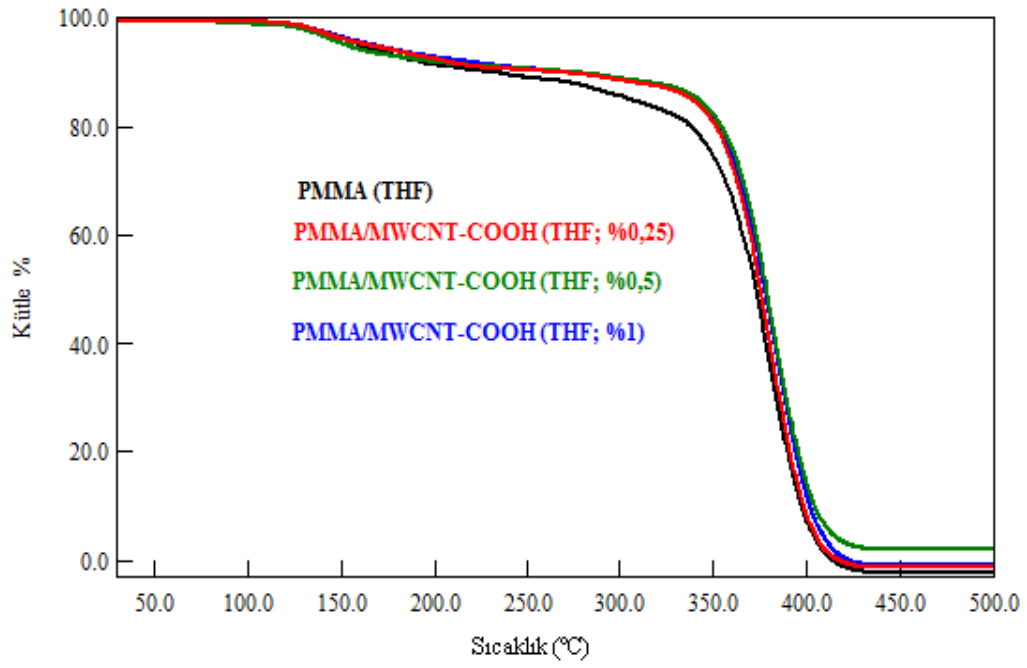
Şekil 3.19: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri



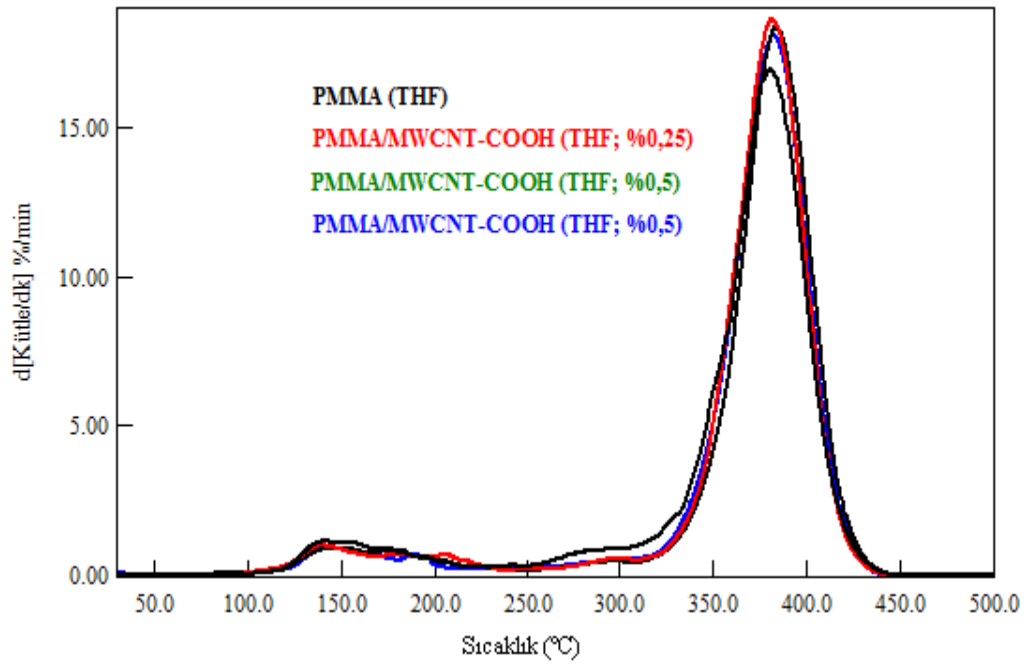
Şekil 3.20: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



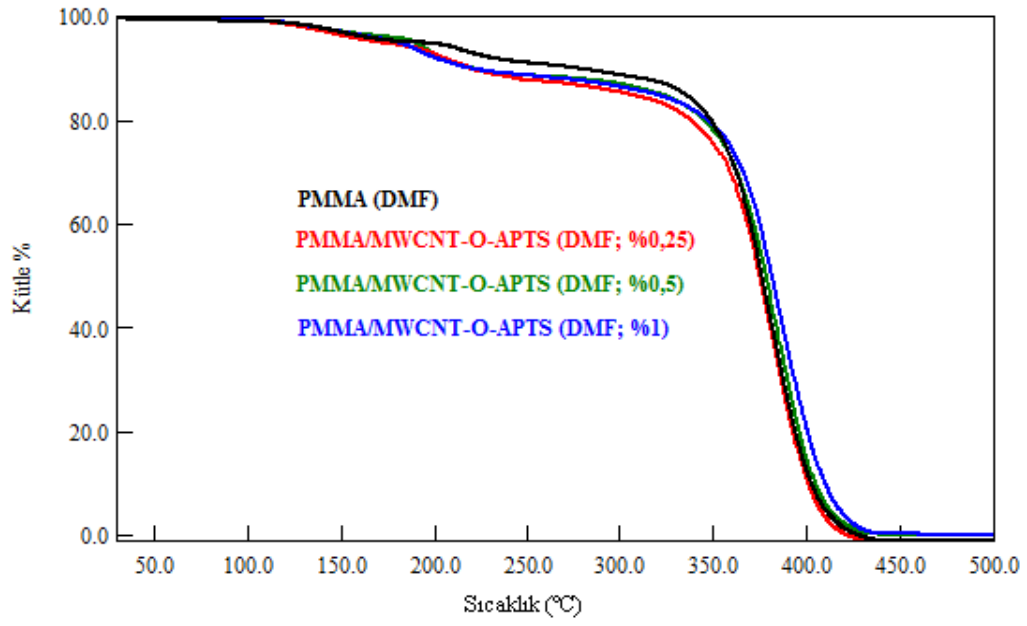
Şekil 3.21: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait d[KG] eğrileri.



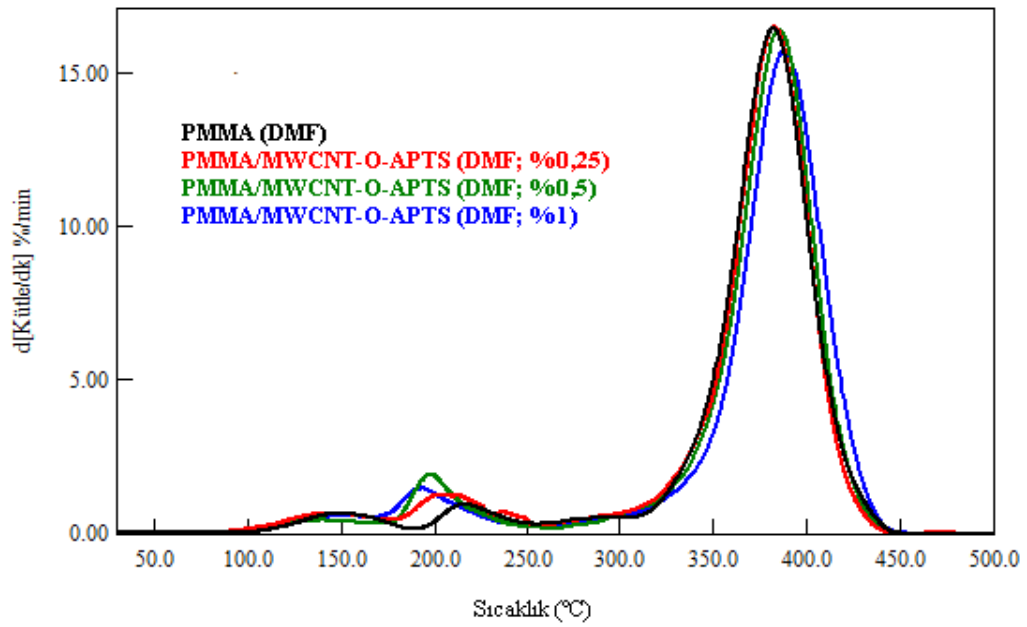
Şekil 3.22: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



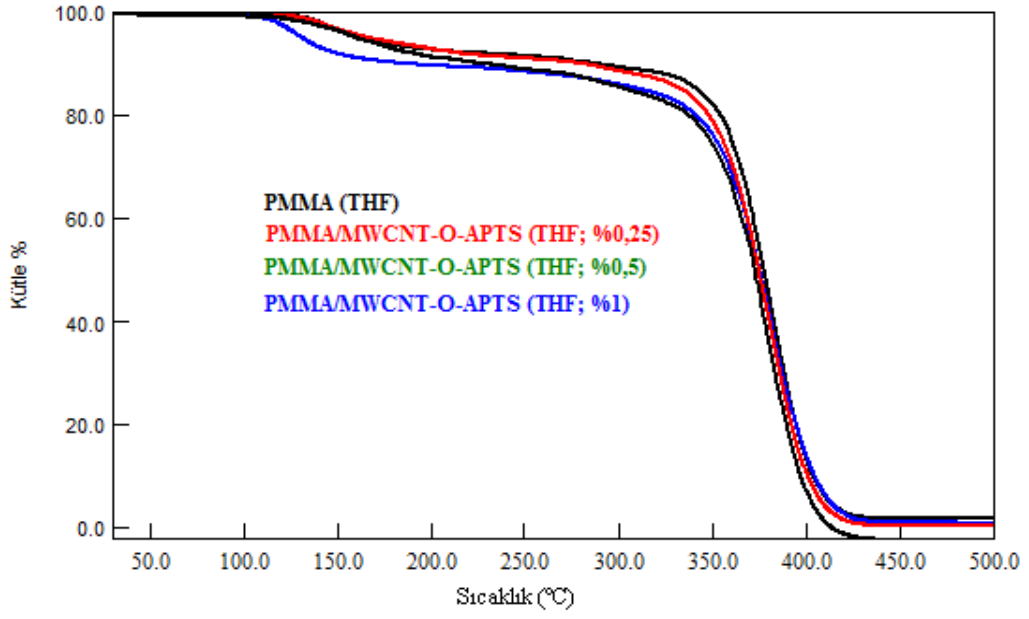
Şekil 3.23: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



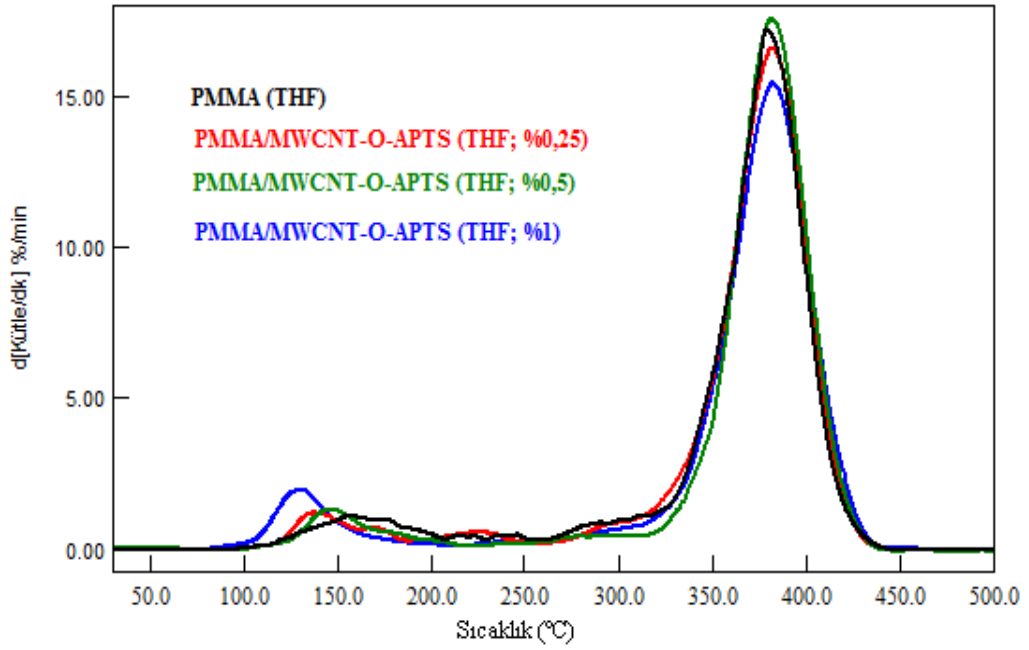
Şekil 3.24: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



Şekil 3.25: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



Şekil 3.26: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



Şekil 3.27: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.

3.2.1.3 DSC Analizleri

DMF ve THF ortamlarında hazırlanan, PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin DSC analizlerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 3.2 ve 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.2: DMF ortamında hazırlanan PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları

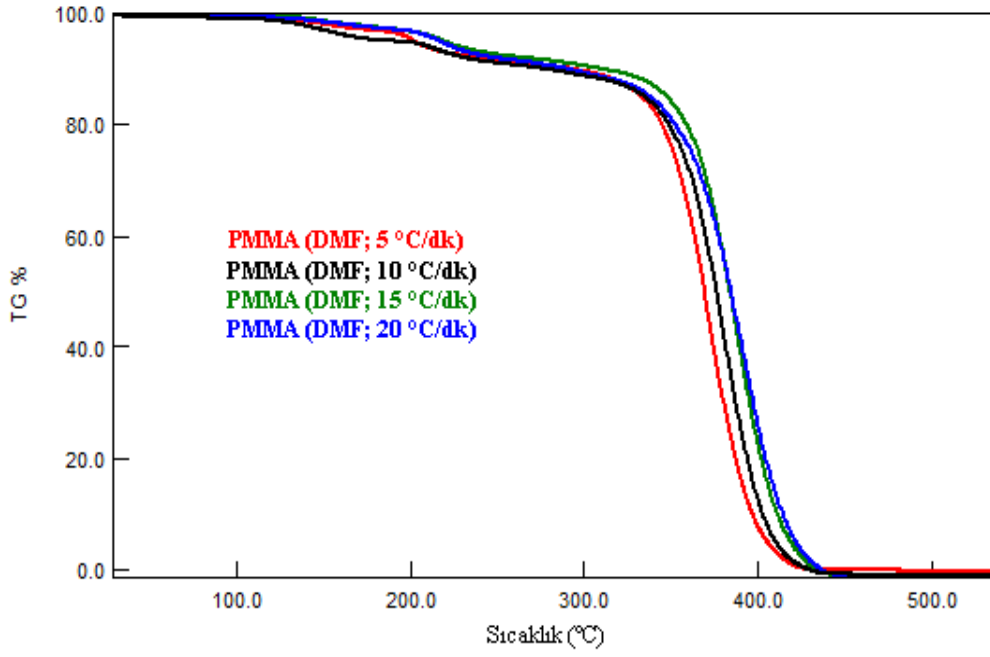
| Örnekler | T_g (°C) |
|---------------------------|--------------|
| PMMA | 91,7 |
| PMMA/MWCNT (%0,25) | 91,3 |
| PMMA/MWCNT (%0,5) | 96,8 |
| PMMA/MWCNT (%1) | 91,8 |
| PMMA/MWCNT-OH (%0,25) | 111,0 |
| PMMA/MWCNT-OH (%0,5) | 106,2 |
| PMMA/MWCNT-OH (%1) | 92,6 |
| PMMA/MWCNT-COOH (%0,25) | 106,5 |
| PMMA/MWCNT-COOH (%0,5) | 105,1 |
| PMMA/MWCNT-COOH (%1) | 98,9 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (%0,25) | 100,2 |
| PMMA/MWCNT- O-APTS (%0,5) | 91,7 |
| PMMA/MWCNT- O-APTS (%1) | 85,2 |

Tablo 3.3: THF ortamında hazırlanan PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları

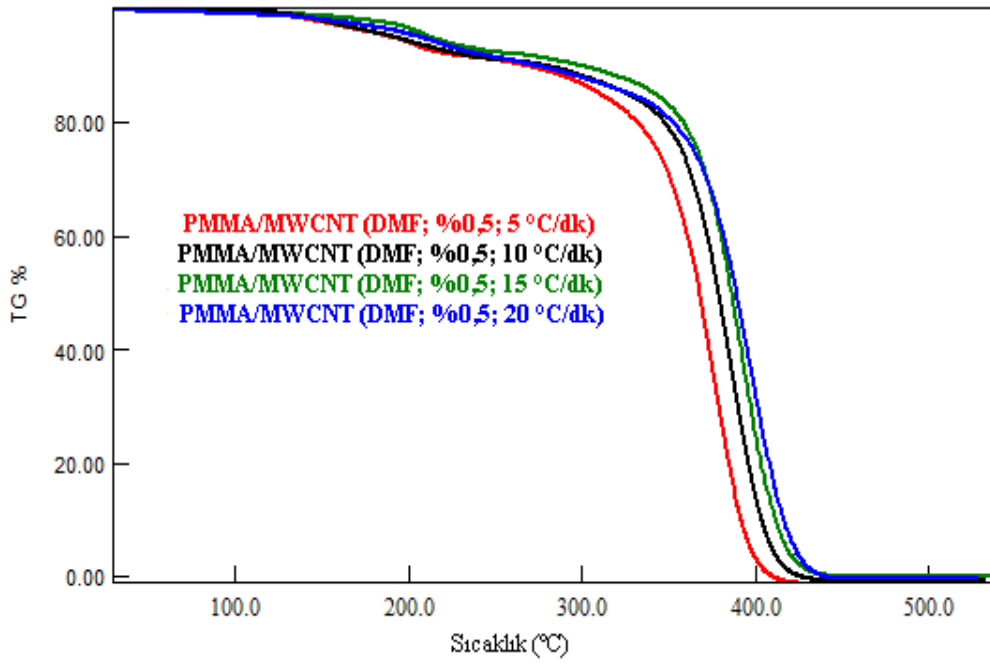
| Örnekler | T _g (°C) |
|---------------------------|---------------------|
| PMMA | 86,0 |
| PMMA/MWCNT (%0,25) | 80,6 |
| PMMA/MWCNT (%0,5) | 81,1 |
| PMMA/MWCNT (%1) | 80,1 |
| PMMA/MWCNT-OH (%0,25) | 80,4 |
| PMMA/MWCNT-OH (%0,5) | 81,7 |
| PMMA/MWCNT-OH (%1) | 85,0 |
| PMMA/MWCNT-COOH (%0,25) | 83,2 |
| PMMA/MWCNT-COOH (%0,5) | 84,2 |
| PMMA/MWCNT-COOH (%1) | 81,8 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (%0,25) | 77,3 |
| PMMA/MWCNT- O-APTS (%0,5) | 79,9 |
| PMMA/MWCNT- O-APTS (%1) | 84,1 |

3.2.1.4 Termal Kinetik Analizler

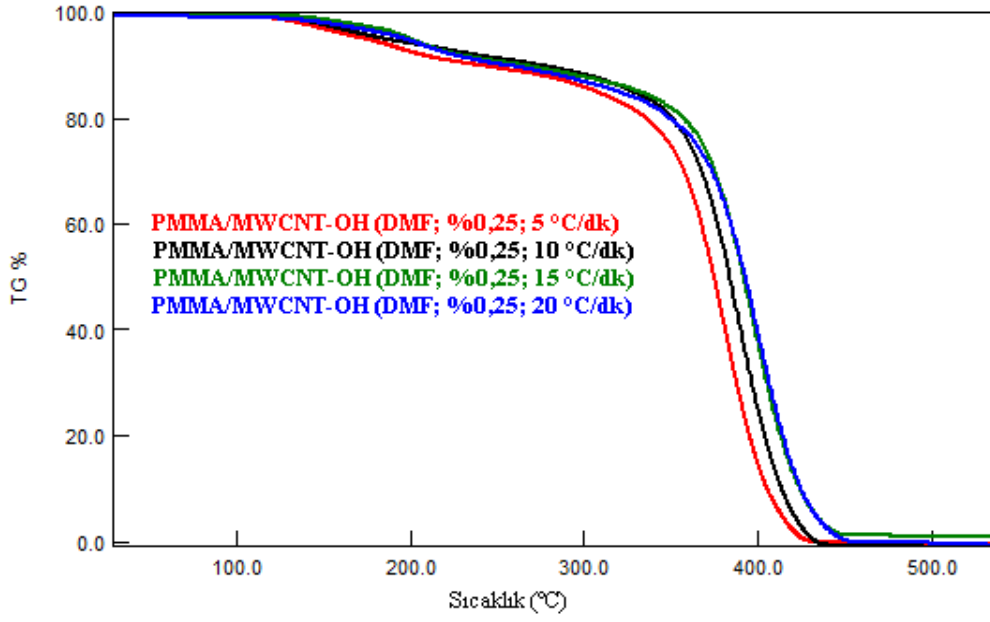
DMF ve THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin TG analizlerinden elde edilen verilere göre, termal kararlılığı en iyi olan nanokompozitlerin, PMMA (DMF) ve PMMA (THF) filmlerinin termal kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. TG analizleri 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında, azot atmosferinde 30-500 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. TG analizlerinden elde edilen veriler Kissinger, FWO ve Friedman fonksiyonlarının eşitliklerinde kullanılarak, aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmış ve malzemelerin termal bozunmalarının hangi fonksiyona uygun olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.28-3.32 arasında DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT filmleri ile PMMA (DMF) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri verilmiştir. Şekil 3.33- 3.47 arasında yine aynı filmelere ait Kissinger, FWO ve Friedmann eğrileri verilmiştir. Şekil 3.48-3.52 arasında ise THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT filmleri ile PMMA (THF) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri verilmiştir. Şekil 3.53- 3.67 arasında yine aynı filmlere ait Kissinger, FWO ve Friedmann eğrileri verilmiştir.



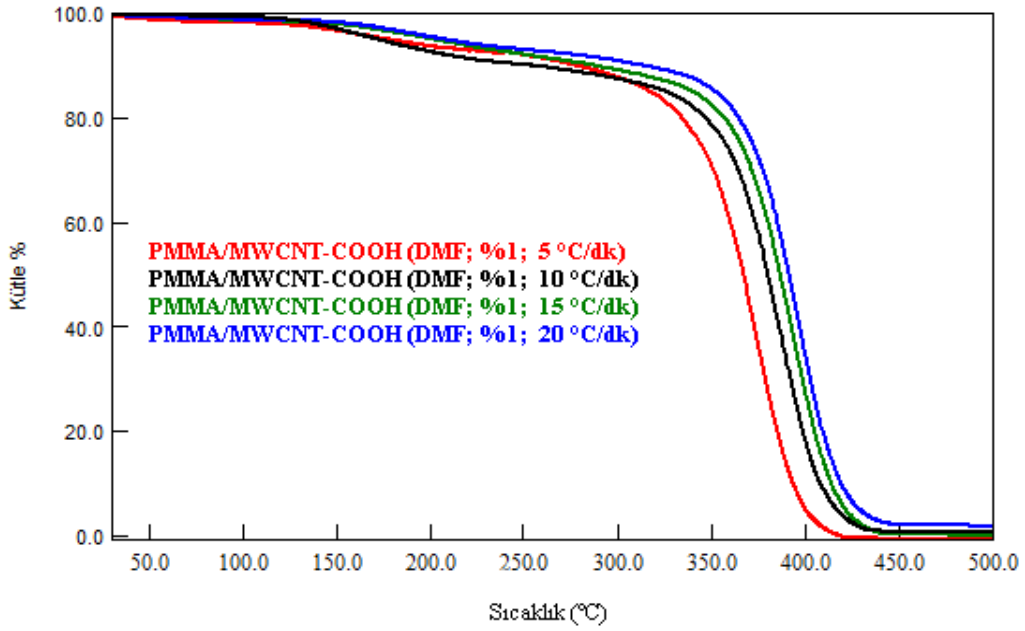
Şekil 3.28: PMMA (DMF) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri



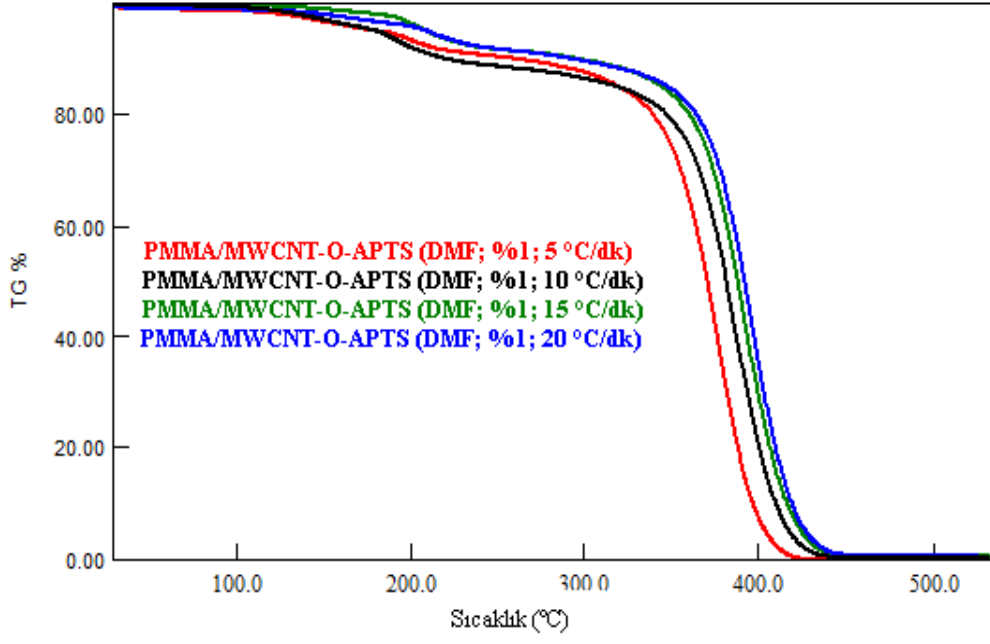
Şekil 3.29: PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri.



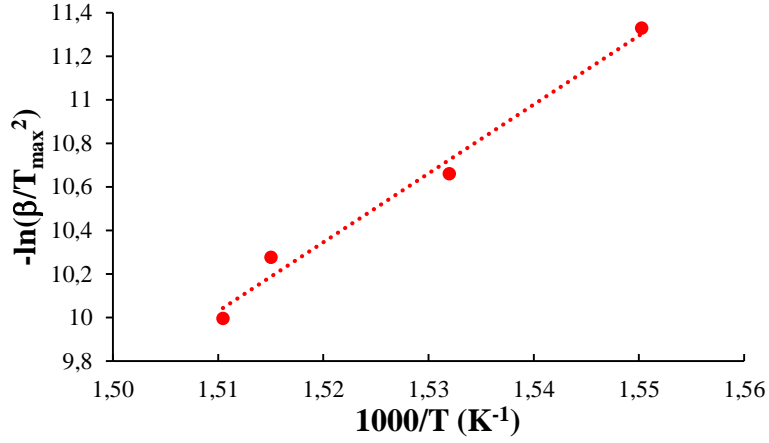
Şekil 3.30: PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri.



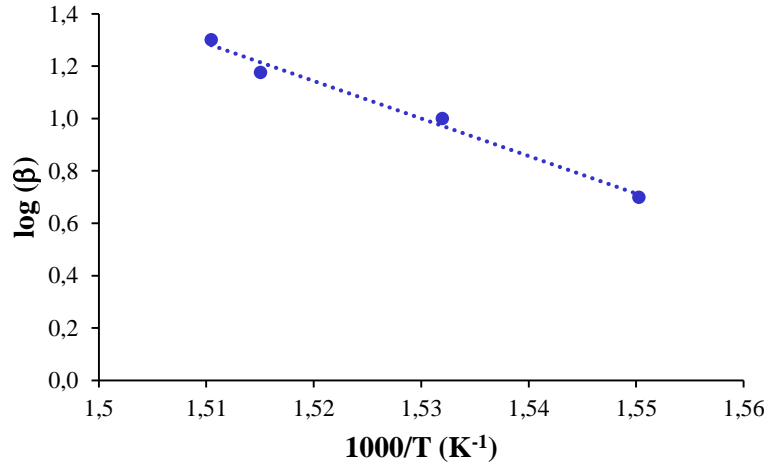
Şekil 3.31: PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri.



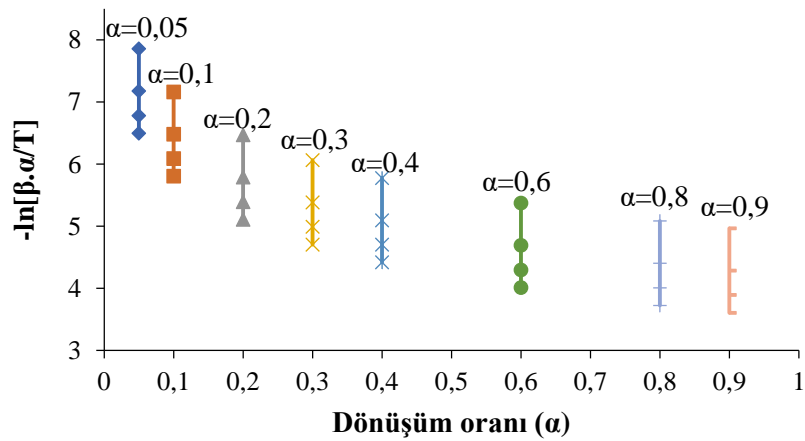
Şekil 3.32: PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri



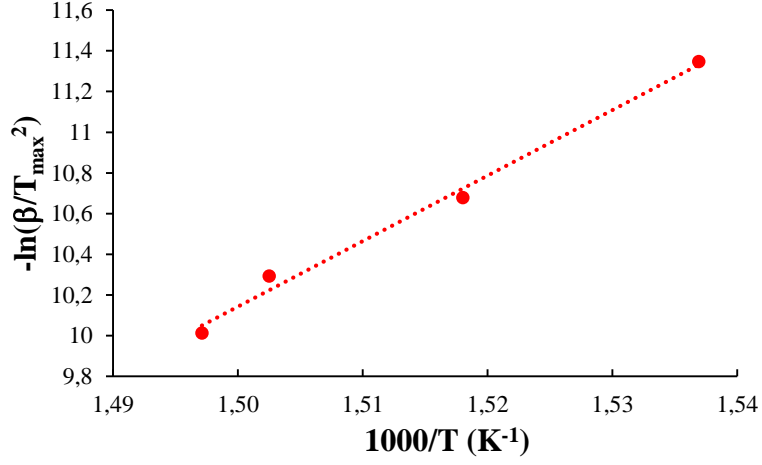
Şekil 3.33: PMMA (DMF) filmine ait Kissinger eğrisi



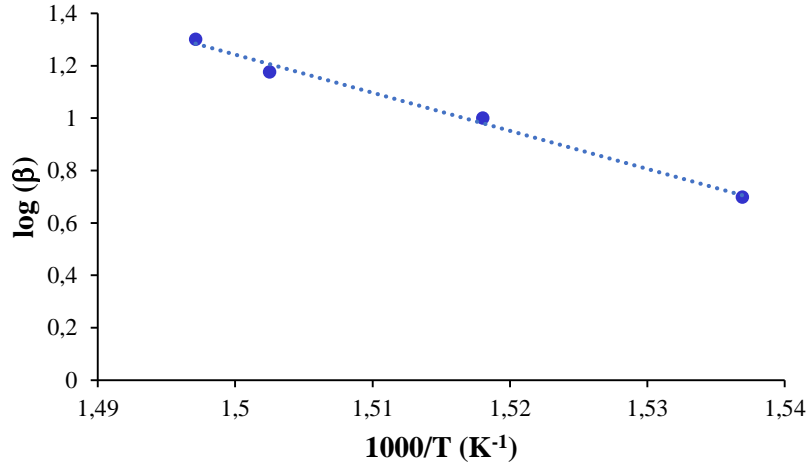
Şekil 3.34: PMMA (DMF) filmine ait FWO eğrisi



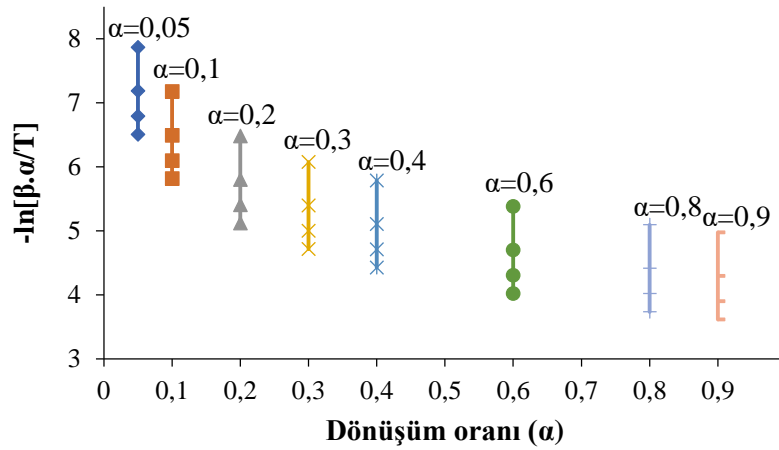
Şekil 3.35: PMMA (DMF) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedman eğrileri



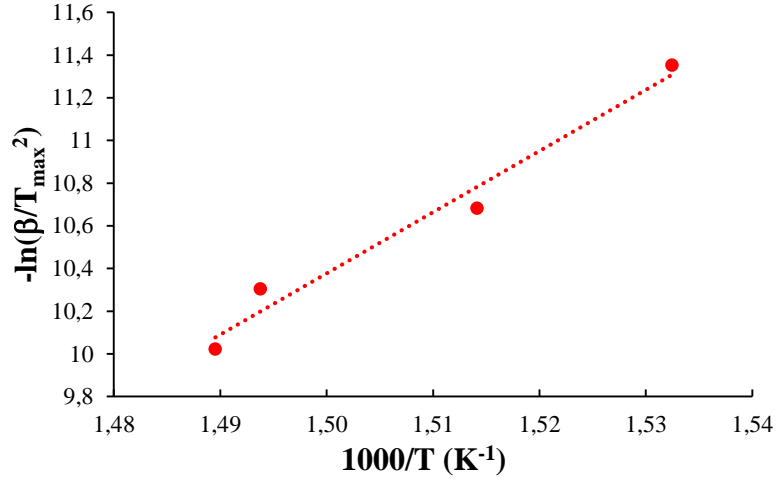
Şekil 3.36: PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) filmine ait Kissinger eğrisi



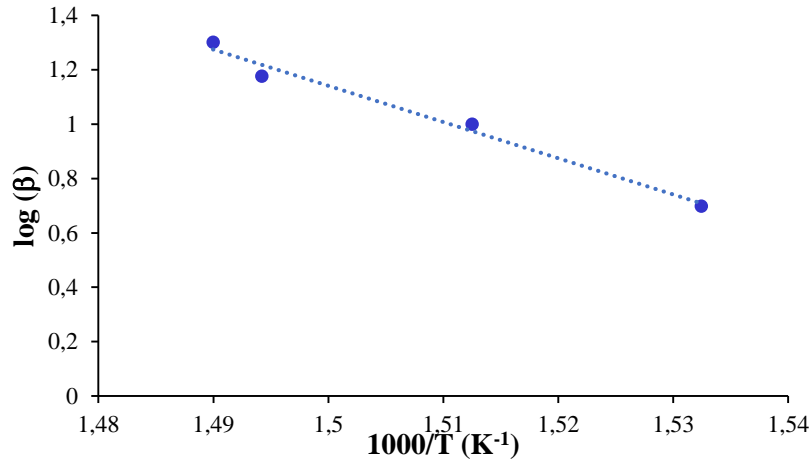
Şekil 3.37: PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) filmine ait FWO eğrisi



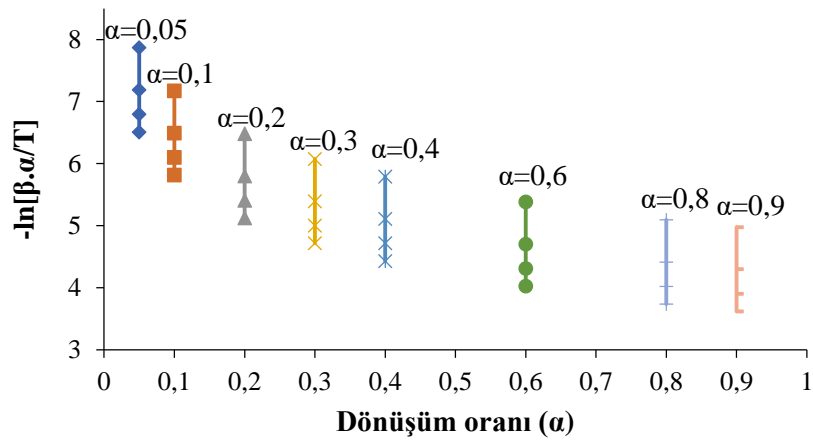
Şekil 3.38: PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedman eğrileri



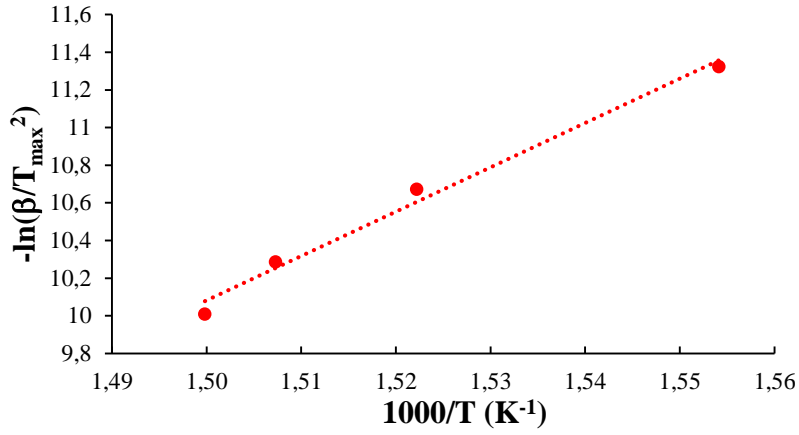
Şekil 3.39: PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) filmine ait Kissinger eğrisi



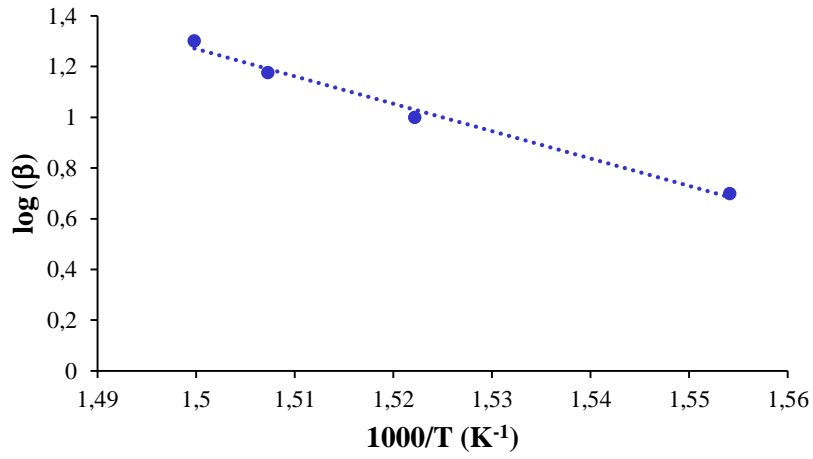
Şekil 3.40: PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) filmine ait FWO eğrisi



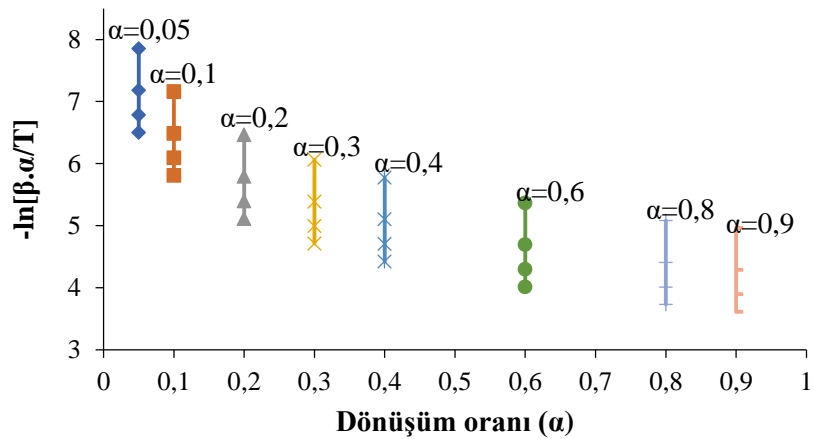
Şekil 3.41: PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri



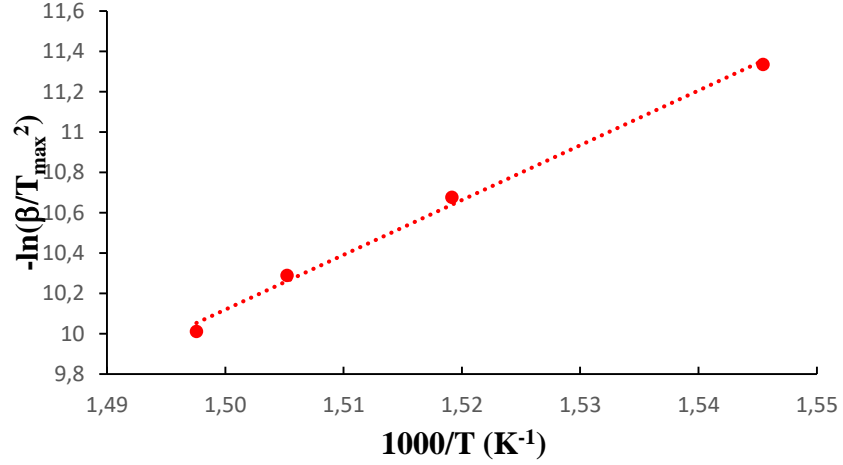
Şekil 3.42: PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) filmine ait Kissinger eğrisi



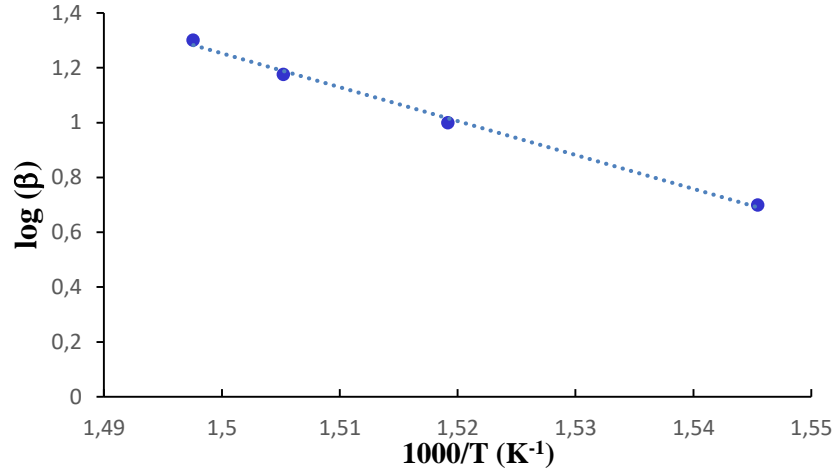
Şekil 3.43: PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) filmine ait FWO eğrisi



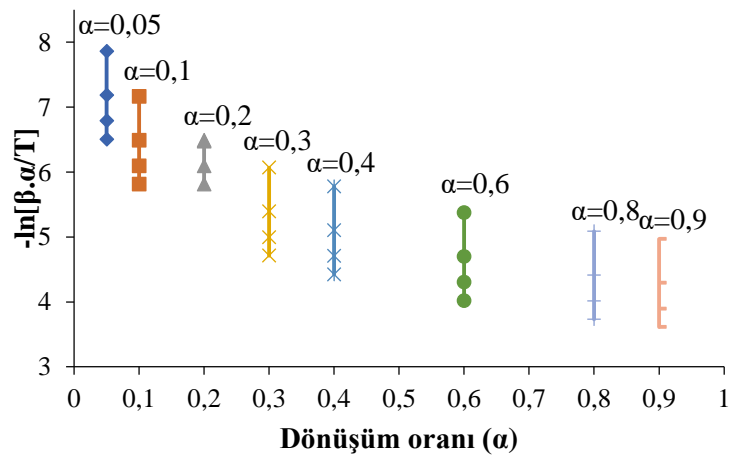
Şekil 3.44: PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri



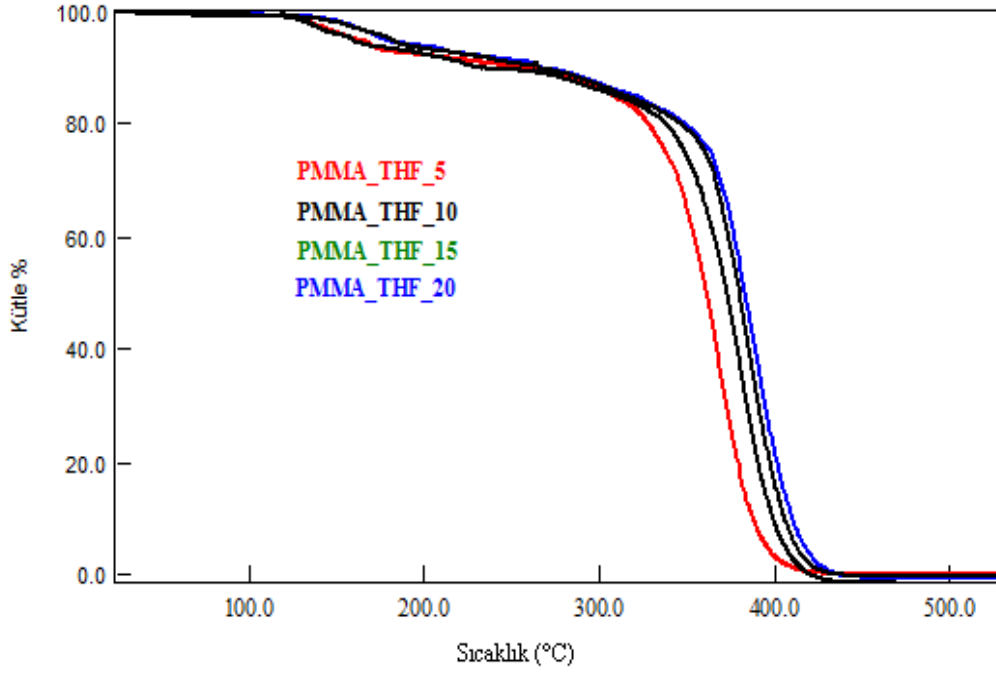
Şekil 3.45: PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) filmine ait Kissinger eğrisi



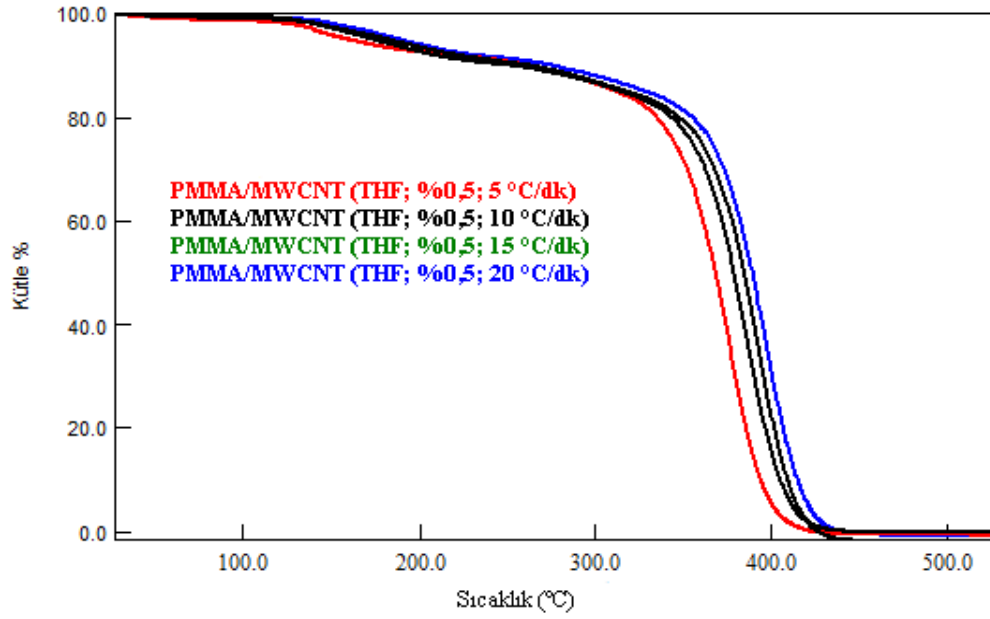
Şekil 3.46: PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) filmine ait FWO eğrisi



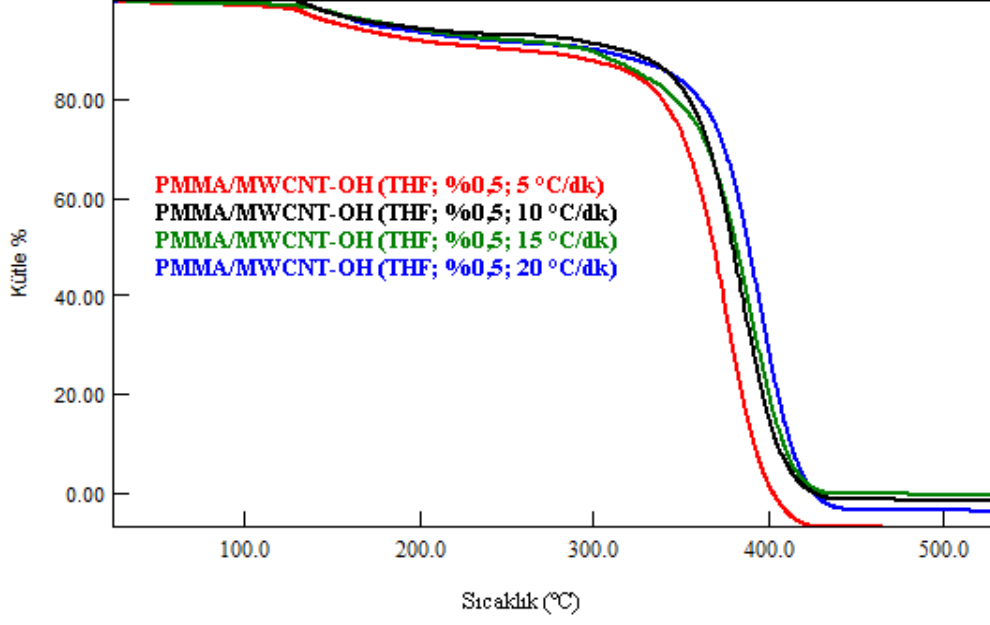
Şekil 3.47: PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri



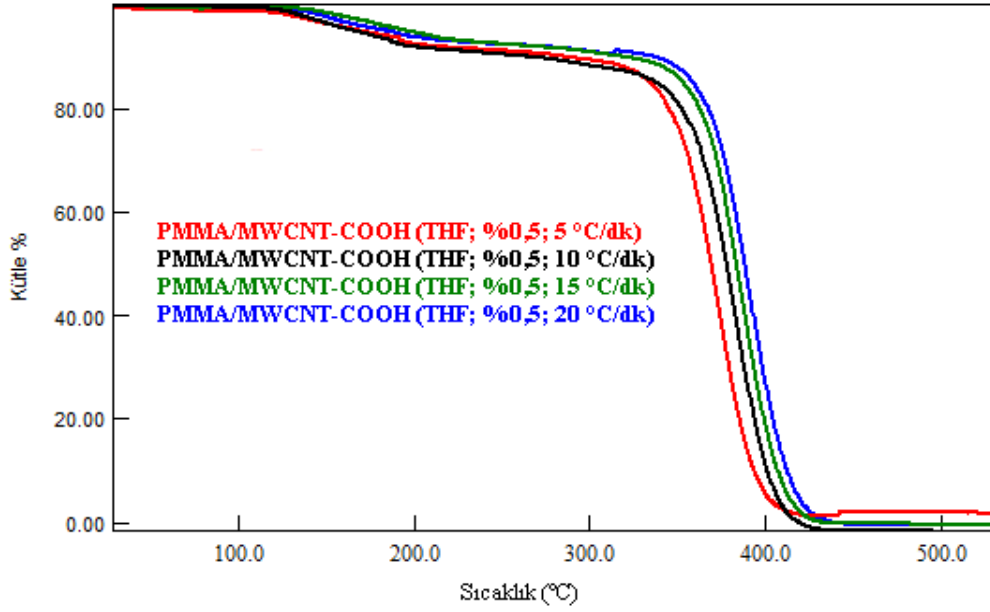
Şekil 3.48: THF ortamında hazırlanana saf PMMA filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri



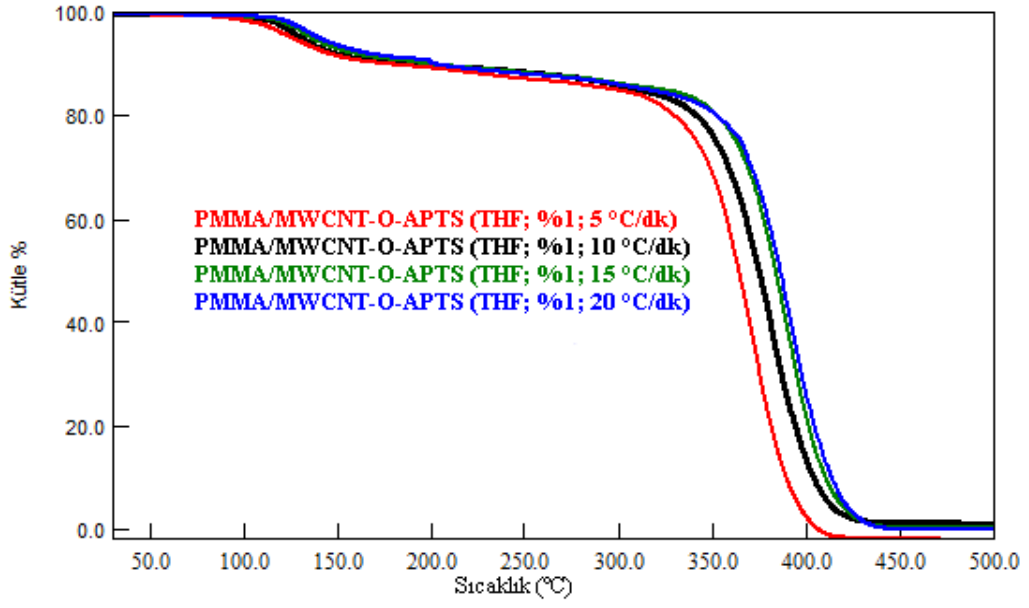
Şekil 3.49: PMMA/ MWCNT (THF, %0,5) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri



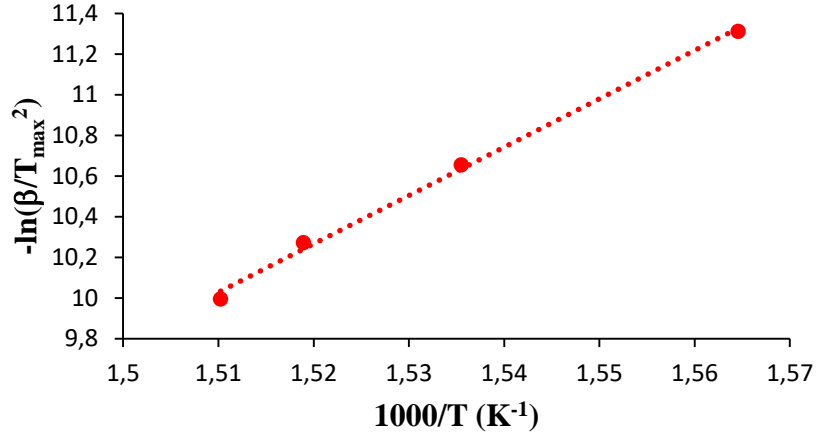
Şekil 3.50: PMMA/ MWCNT-OH (THF, %0,5) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri



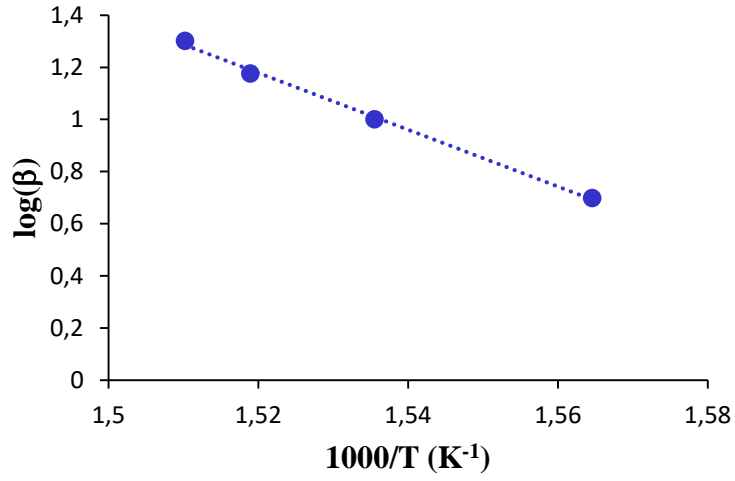
Şekil 3.51: PMMA/ MWCNT-COOH (THF, %0,5) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri



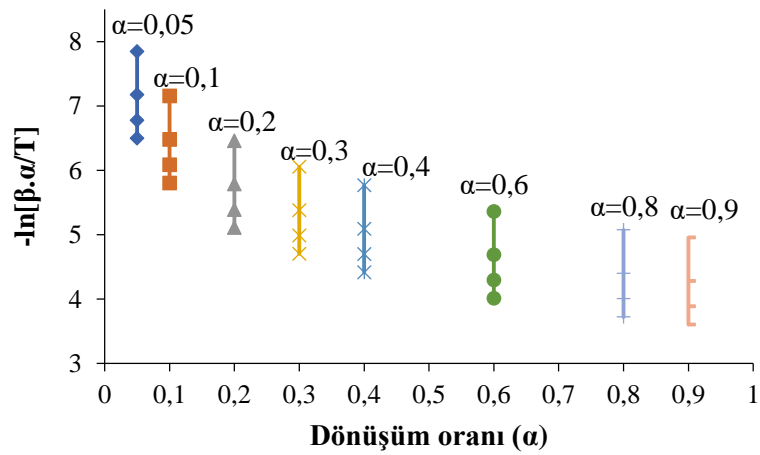
Şekil 3.52: PMMA/ MWCNT-O-APTS (THF, %1) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri



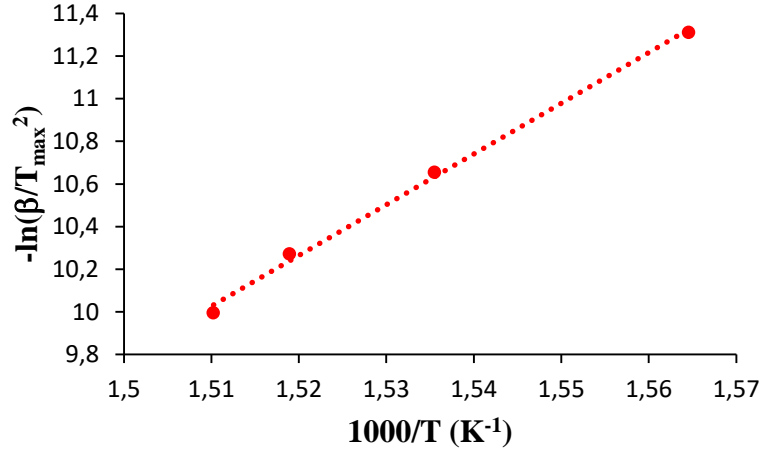
Şekil 3.53: PMMA (THF) filmine ait Kissinger eğrisi



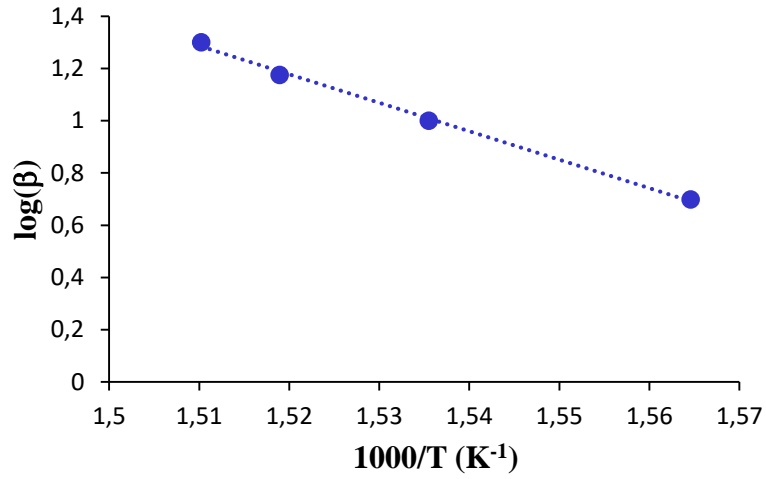
Şekil 3.54: PMMA (THF) filmine ait FWO eğrisi



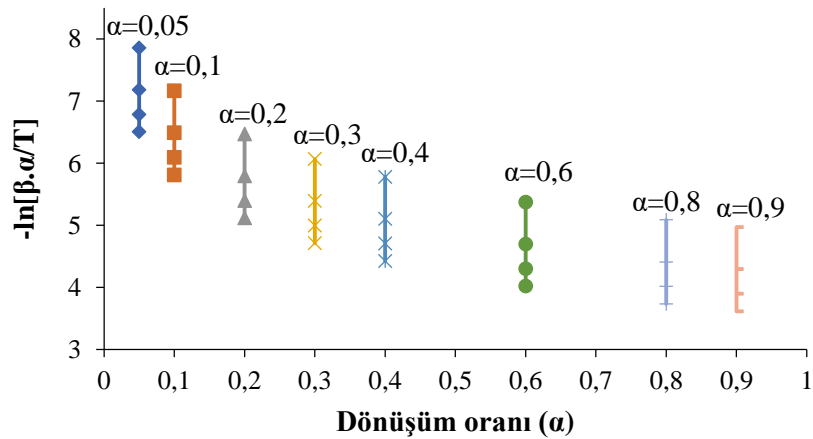
Şekil 3.55: PMMA (THF) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri



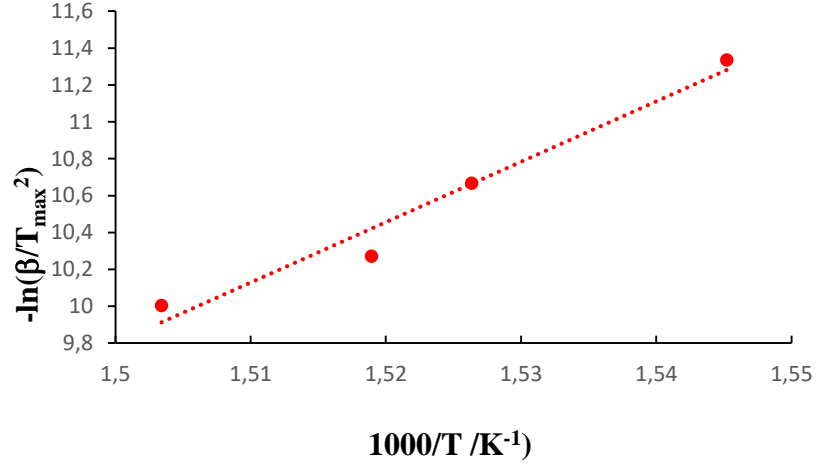
Şekil 3.56: PMMA/MWCNT (THF, %0,5) filmine ait Kissinger eğrisi



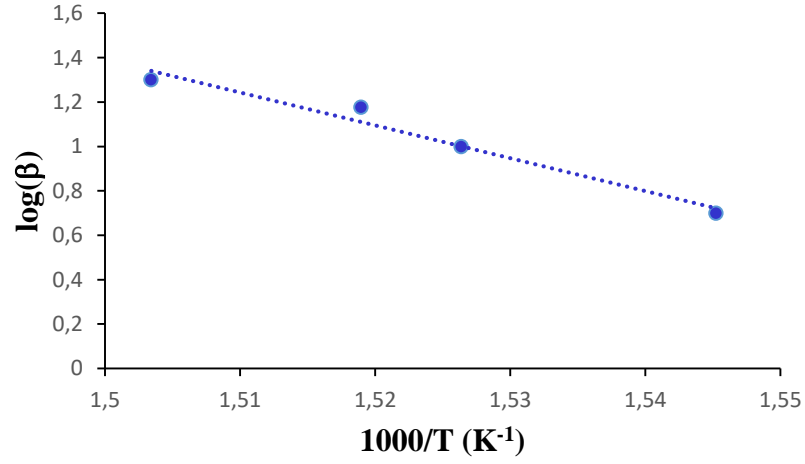
Şekil 3.57: PMMA/MWCNT (THF, %0,5) filmine ait FWO eğrisi



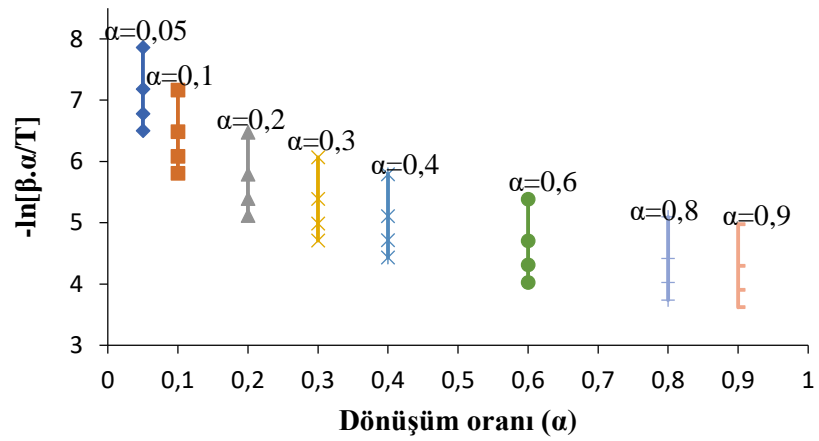
Şekil 3.58: PMMA/MWCNT (THF, %0,5) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri



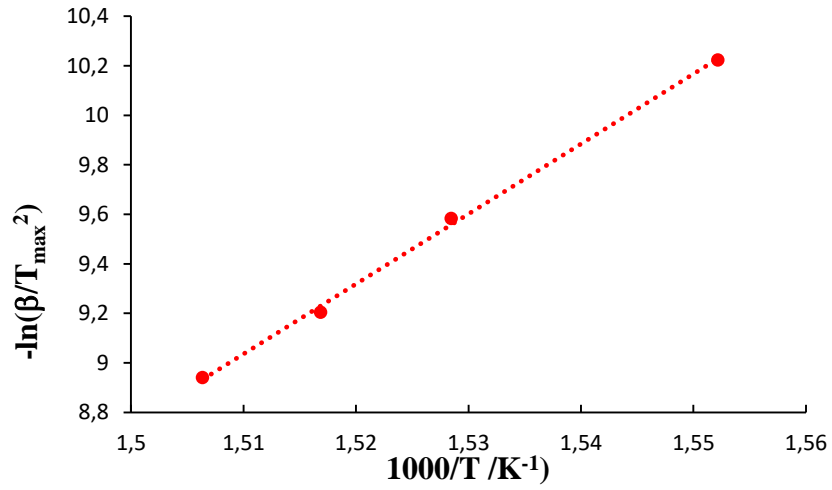
Şekil 3.59: PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) filmine ait Kissinger eğrisi



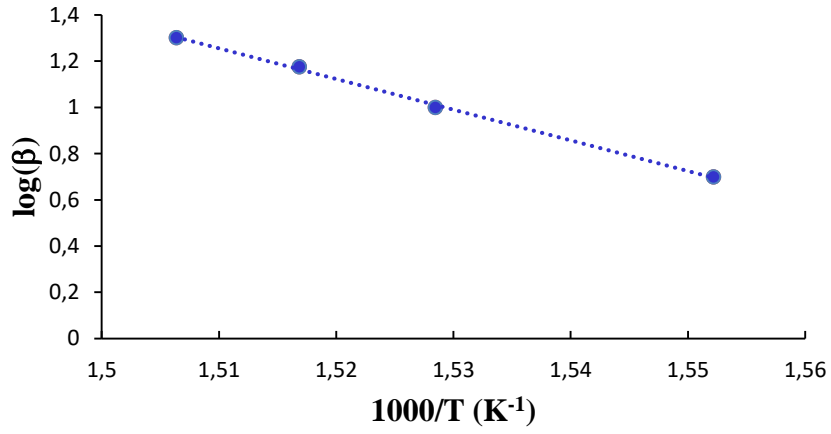
Şekil 3.60: PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) filmine ait FWO eğrisi



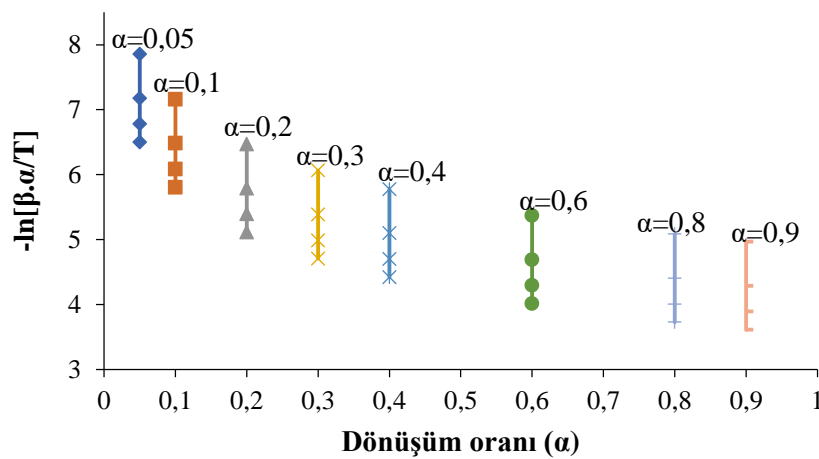
Şekil 3.61: PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri



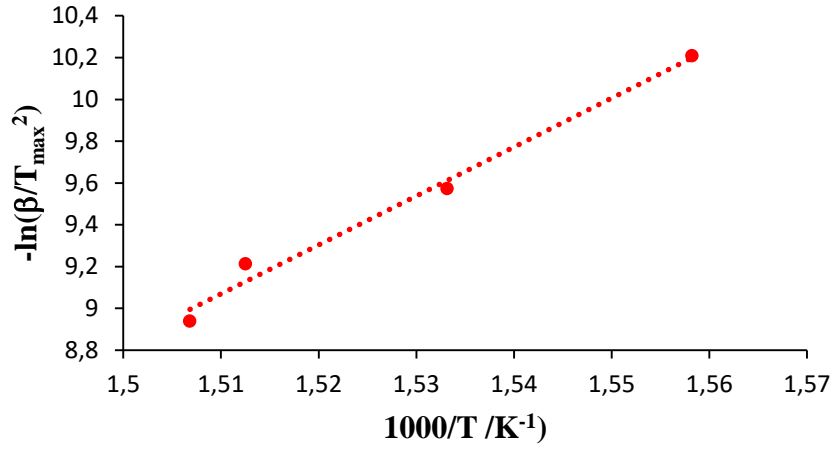
Şekil 3.62: PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) filmine ait Kissinger eğrisi



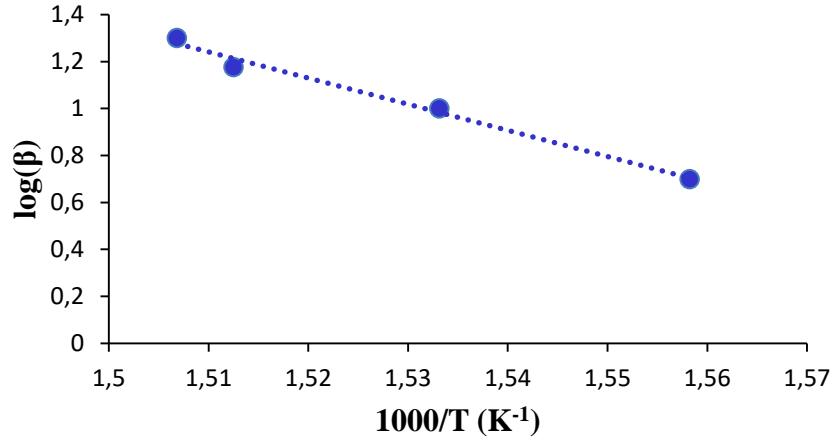
Şekil 3.63: PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) filmine ait FWO eğrisi



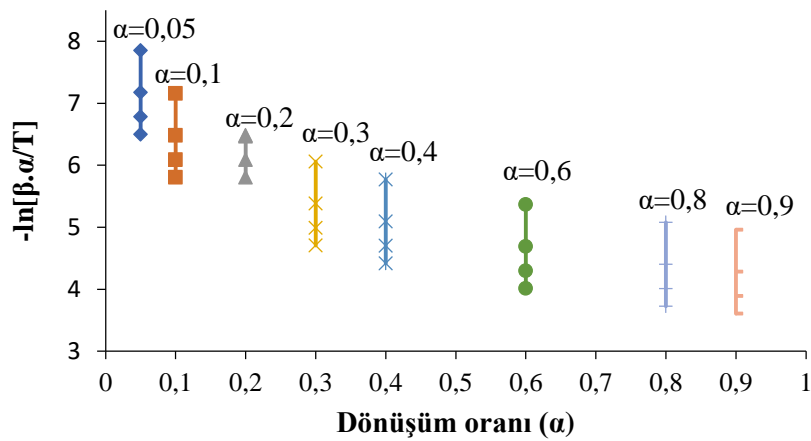
Şekil 3.64: PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri



Şekil 3.65: PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) filmine ait Kissinger eğrisi



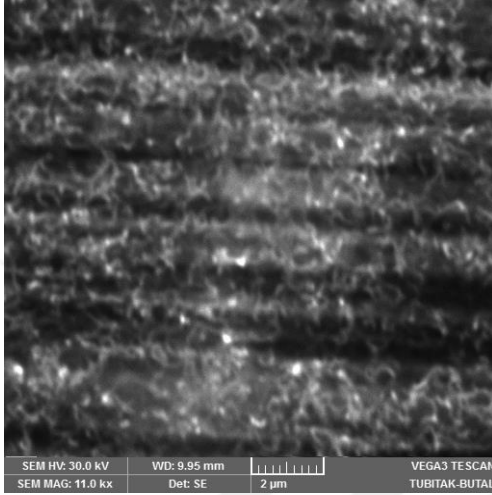
Şekil 3.66: PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) filmine ait FWO eğrisi



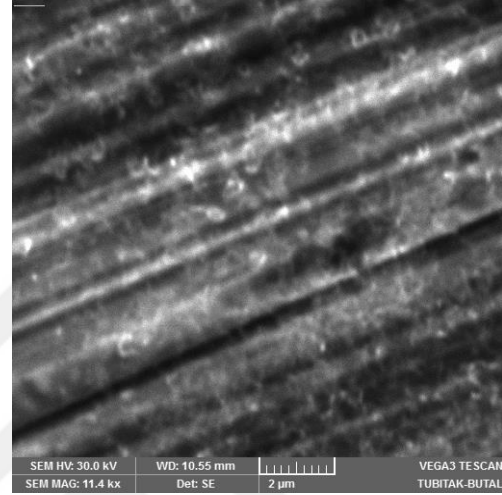
Şekil 3.67: PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri

3.2.1.5 SEM Görüntüleri

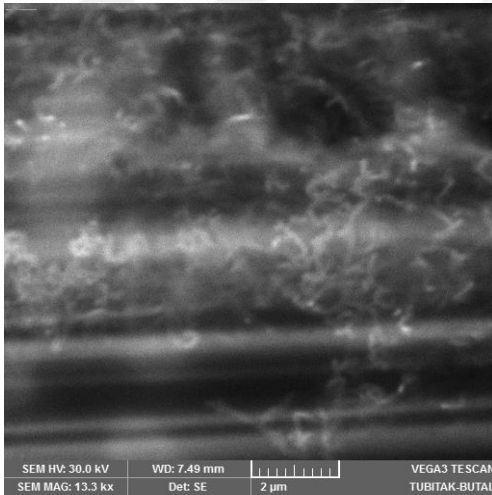
DMF ve THF ortamında hazırlanan, PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 3.68 ve 3.69'da verilmektedir. SEM görüntüleri alınırken, polimer dolgu maddesi çözeltileri bakır bant üzerine damlatılarak çözücüsü uçurularak numune hazırlama işlemi gerçekleştirilmiştir.



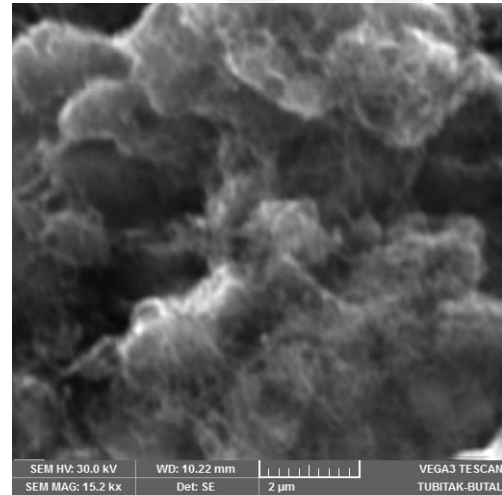
a. PMMA/MWCNT
(DMF, %0,5)



b. PMMA/MWCNT-OH
(DMF, %0,25)

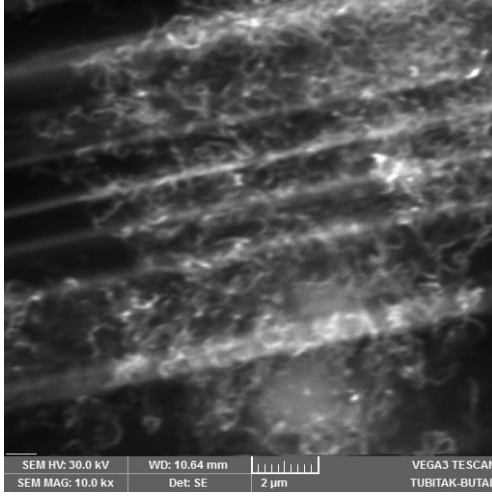


c. PMMA/MWCNT-COOH
(DMF, %1)

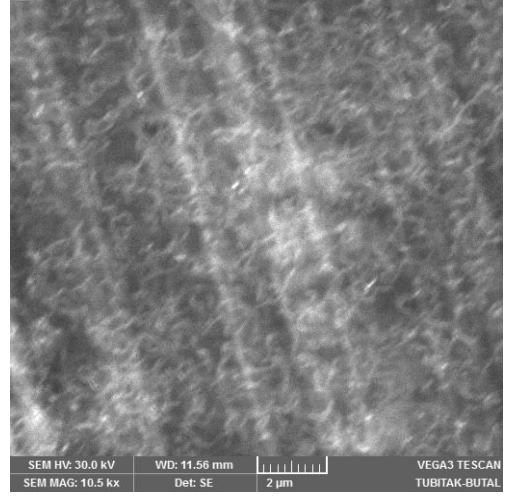


d. PMMA/MWCNT-O-APTS
(DMF, %1)

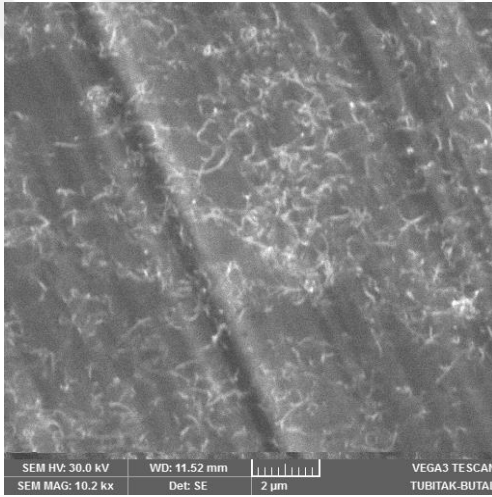
Şekil 3.68: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri



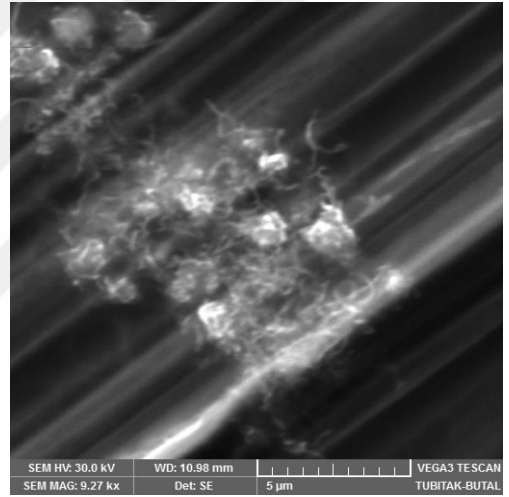
a. PMMA/MWCNT
(THF, %0,5)



b. PMMA/MWCNT-OH
(THF, %0,5)



c. PMMA/MWCNT-COOH
(THF, %0,5)

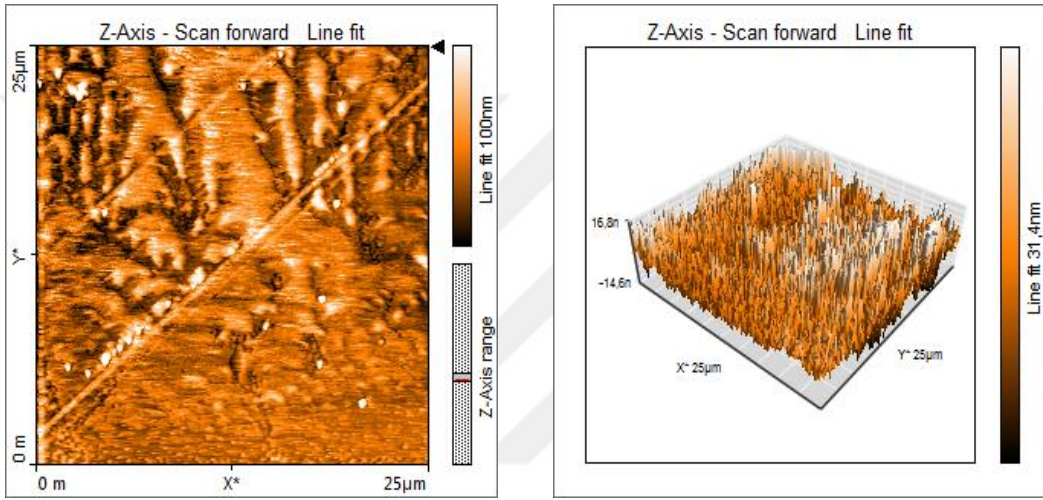


d. PMMA/MWCNT-O-APTS
(THF, %0,5)

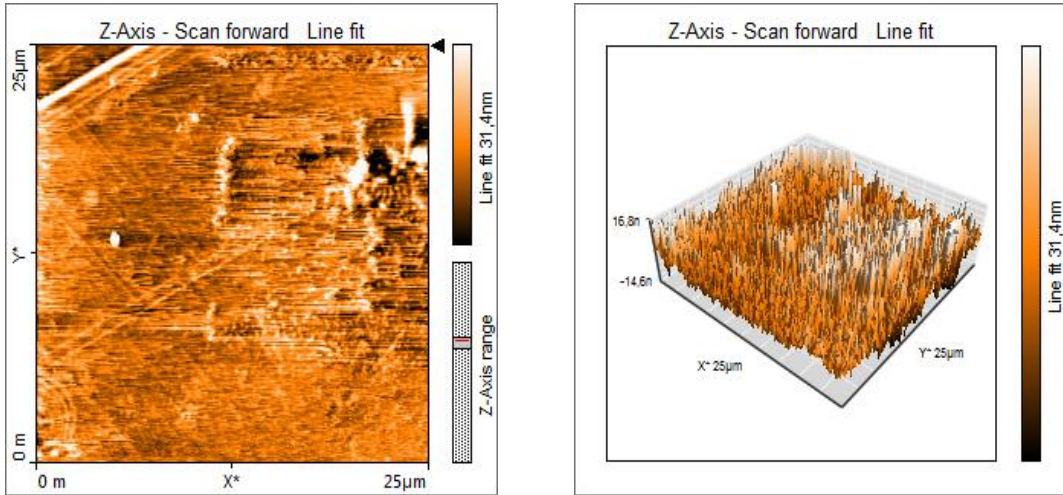
Şekil 3.69: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri

3.2.1.6 AFM Görüntüleri

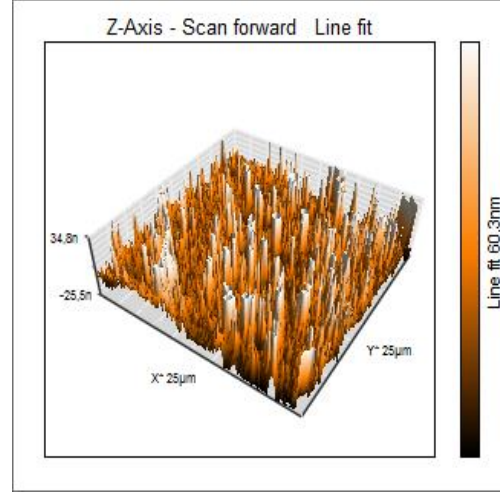
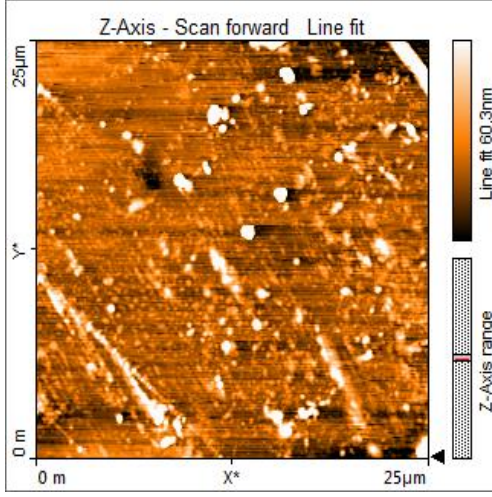
Nanokompozit film örneklerinin yüzey analizleri hava ortamında oda sıcaklığında (25 °C) dokunma modunda (tapping mode) AFM kullanılarak analiz edildi. 48 N/m'lik bir yay sabitine sahip eğim yarıçapı 10 nm ve rezonans frekansı 190 kHz olan Tap190Al-G kodlu cantilever kullanılarak yüzey morfolojisi alınmıştır. Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PMMA/MWCNT nanokompozitlerinin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir. 25x25 μm^2 yüzey tarama sonuçları aşağıda verilmiştir.



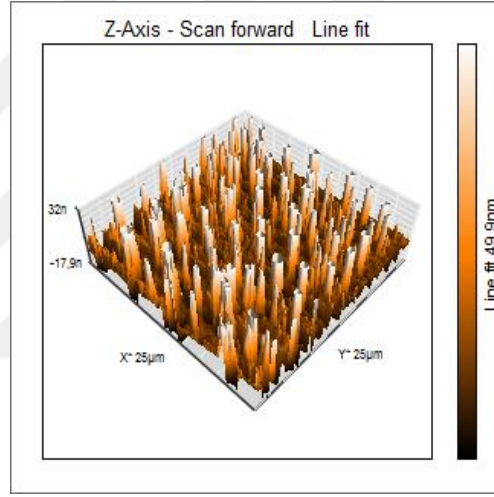
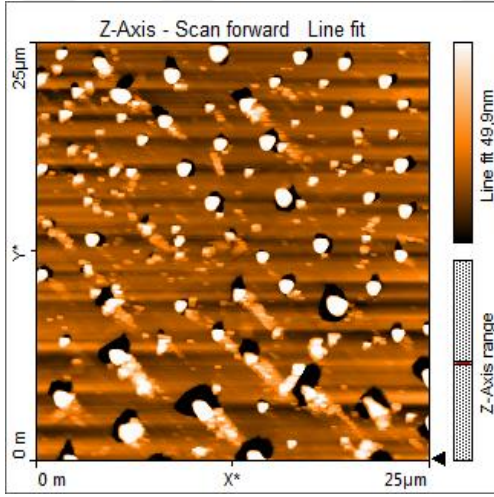
Şekil 3.70 PMMA/MWCNT (THF, %0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



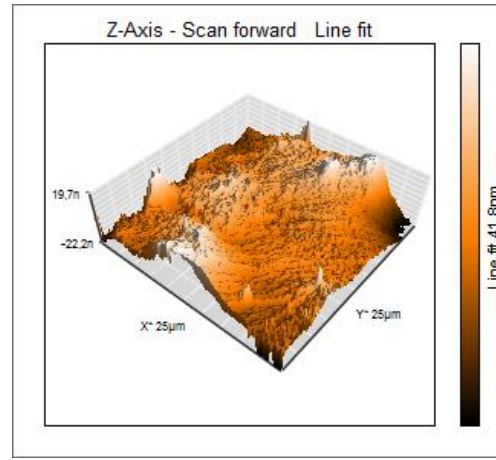
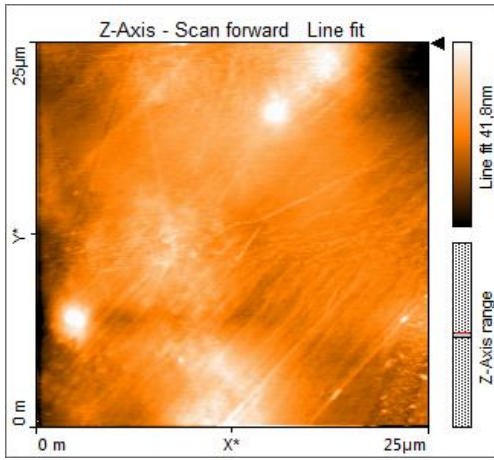
Şekil 3.71: PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



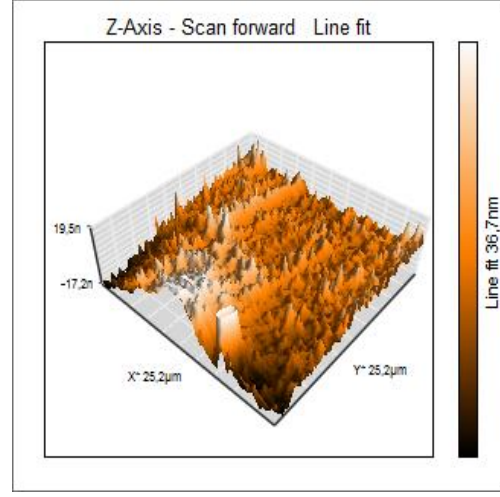
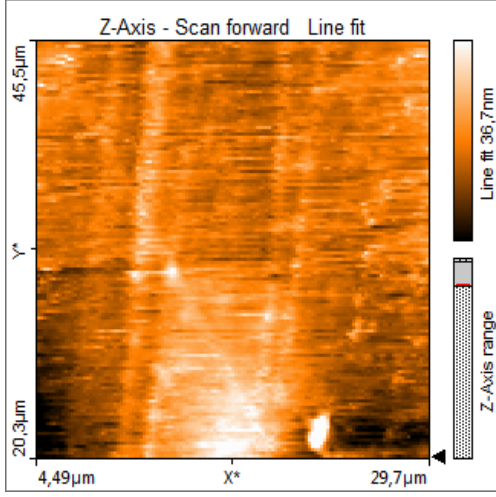
Şekil 3.72: PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



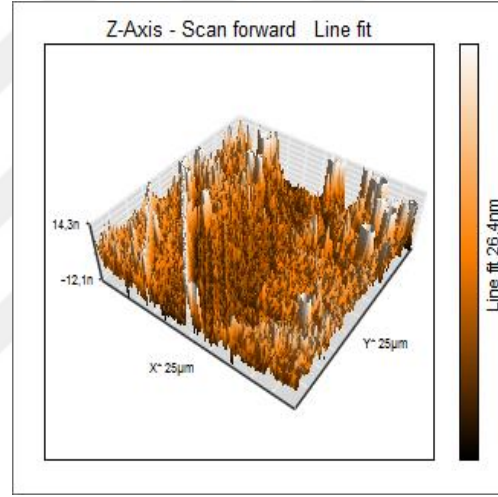
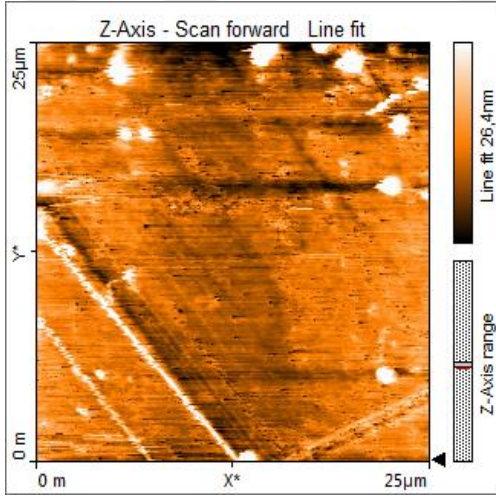
Şekil 3.73: PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri



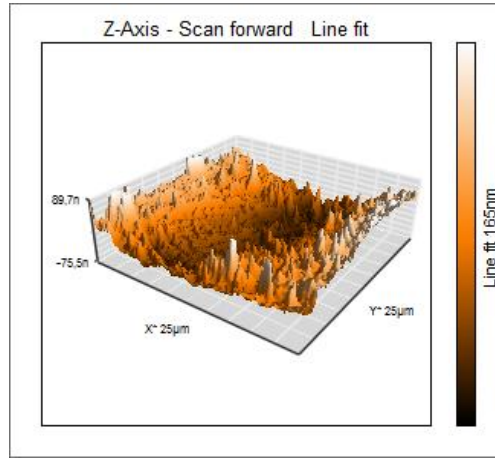
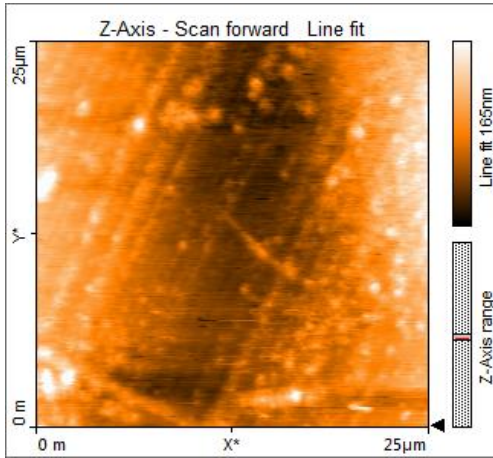
Şekil 3.74: PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



Şekil 3.75: PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



Şekil 3.76: PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



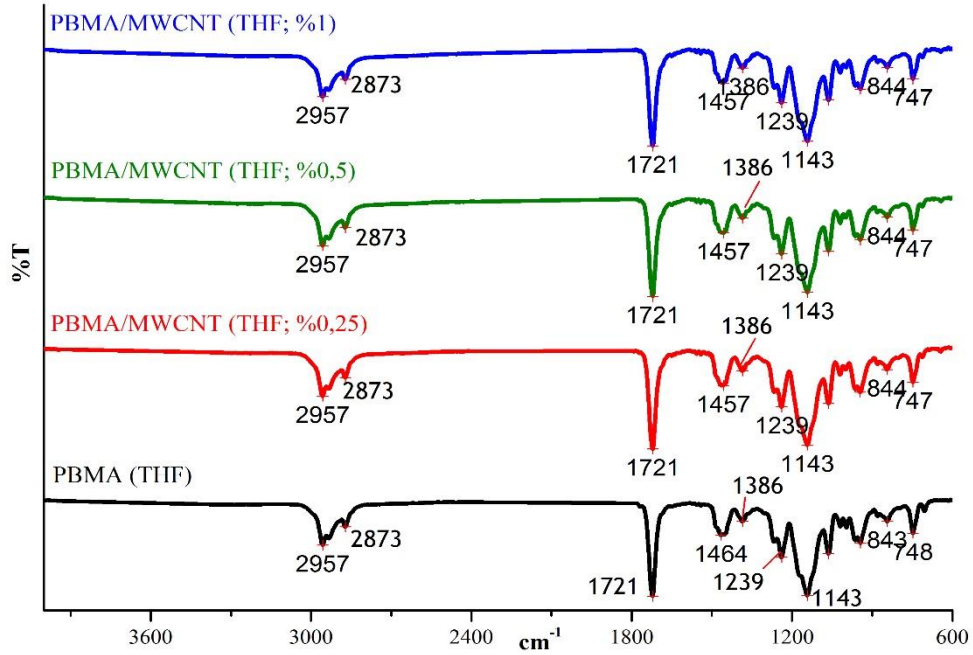
Şekil 3.77: PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.

3.2.2 PBMA/MWCNT ve PBMA/Modifiye MWCNT Nanokompozitleri

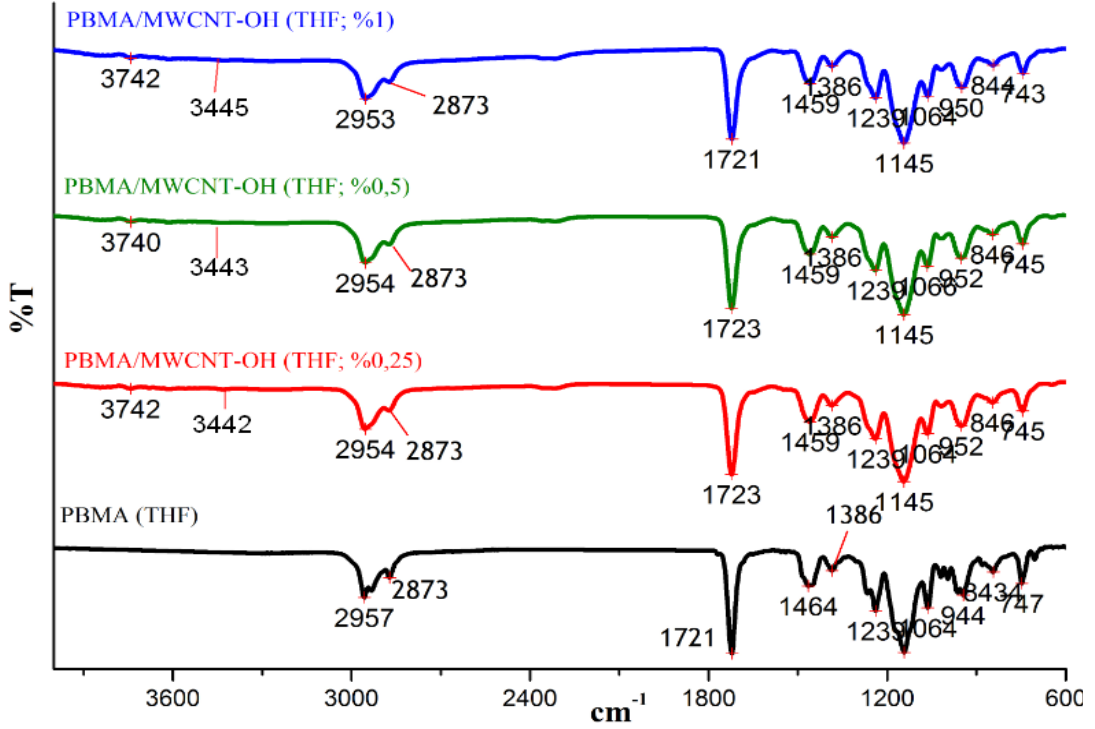
THF çözücüsü ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT, PBMA/MWCNT-OH, PBMA/MWCNT-COOH ve PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerinin karakterizasyonuna ait bulgular aşağıda verilmektedir.

3.2.2.1 FTIR-ATR Analizleri

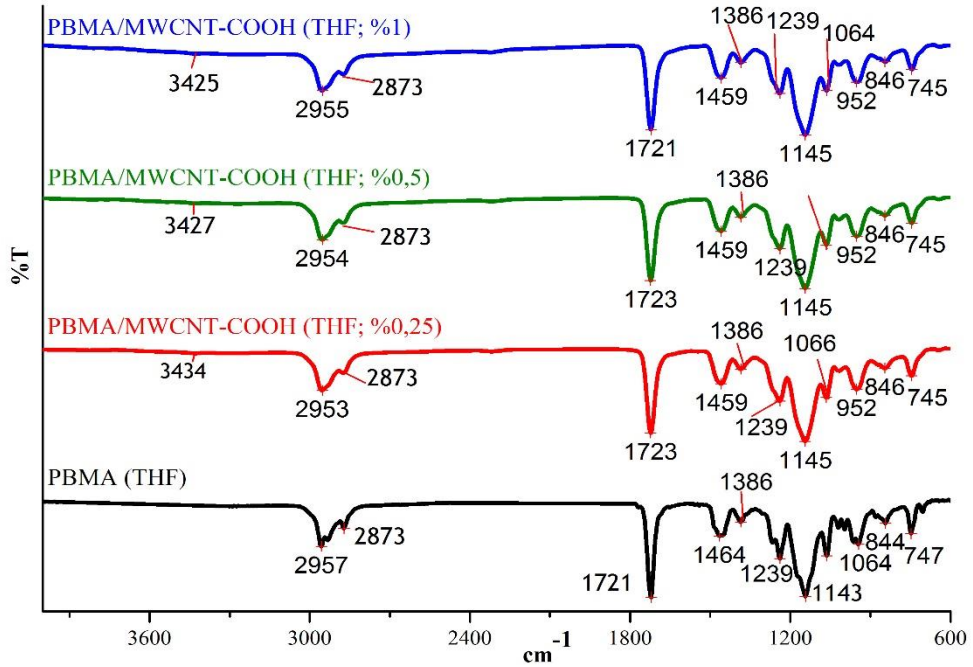
PBMA/MWCNT, PBMA/MWCNT-OH, PBMA/MWCNT-COOH ve PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.74-3.77’de verilmektedir.



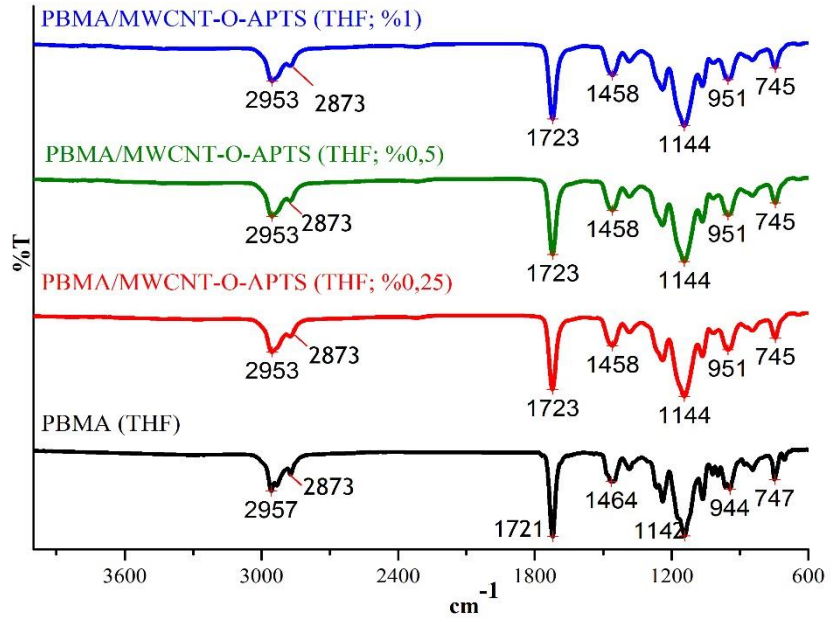
Şekil 3.78: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



Şekil 3.79: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları



Şekil 3.80: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları

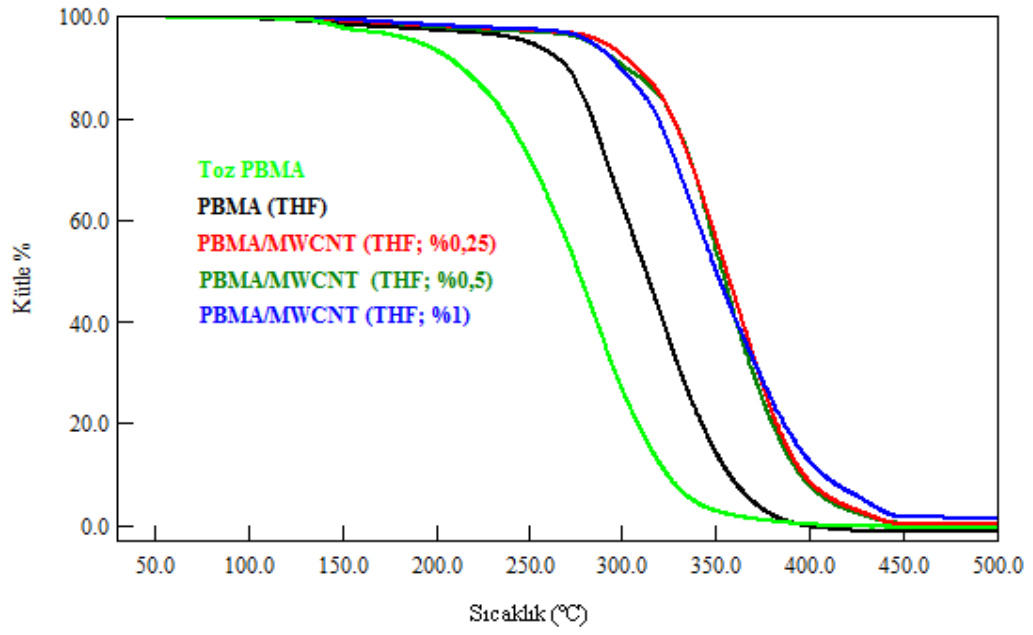


Şekil 3.81: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları

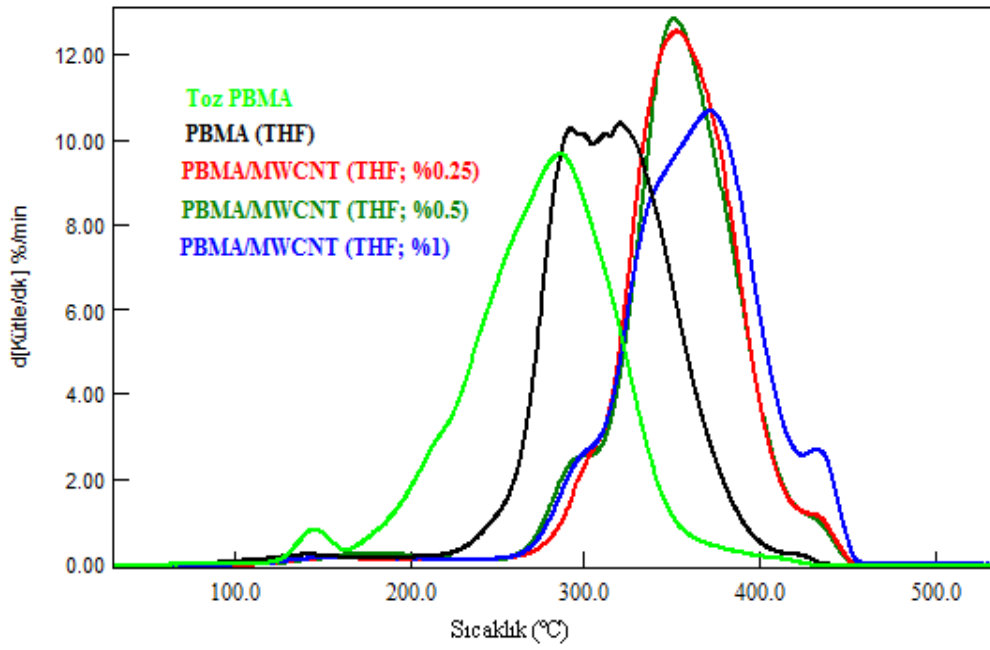
3.2.2.2 TG/DTA Analizleri

Nanokompozitlerin TG analizleri 10 °C/dakika ısıtma hızında, 3 tekrarlı çalışılmıştır. Elde edilen verilerin ortalaması ve standart sapmaları Tablo 4.8’de verilmiştir. Toz PBMA, THF ortamında hazırlanan, PBMA filmi, PBMA/MWCNT, PBMA/MWCNT-OH, PBMA/MWCNT-COOH ve PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerinin TG eğrileri ve d[TG] eğrileri Şekil 3.78-3.85 arasında verilmiştir.

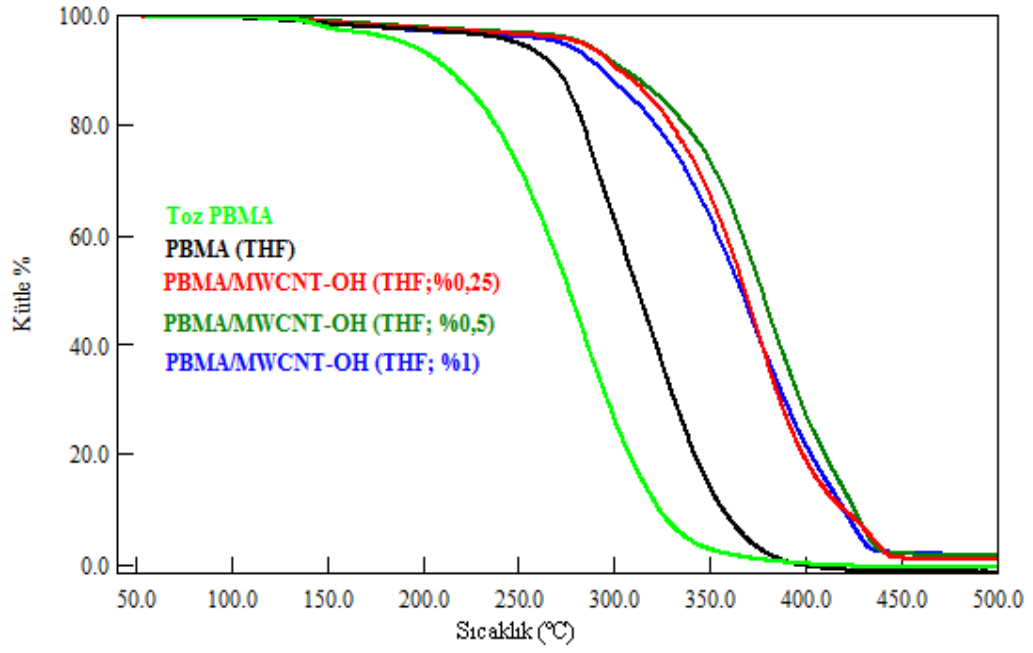




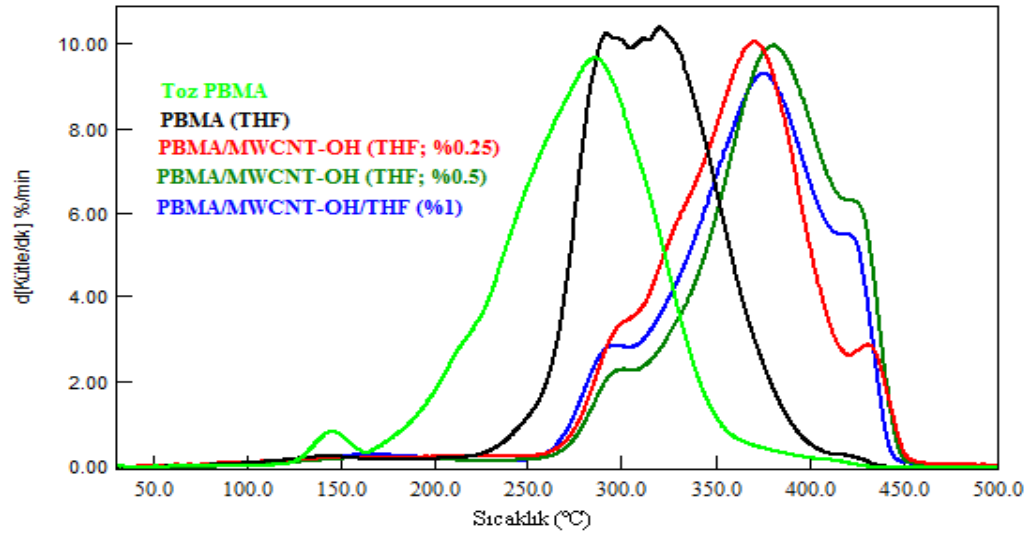
Şekil 3.82: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



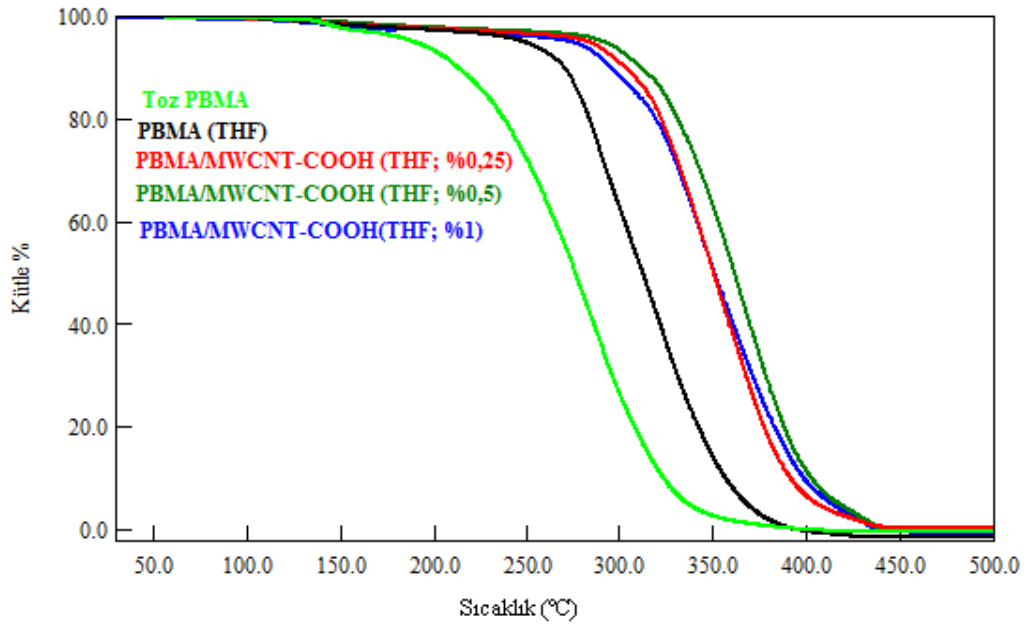
Şekil 3.83: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



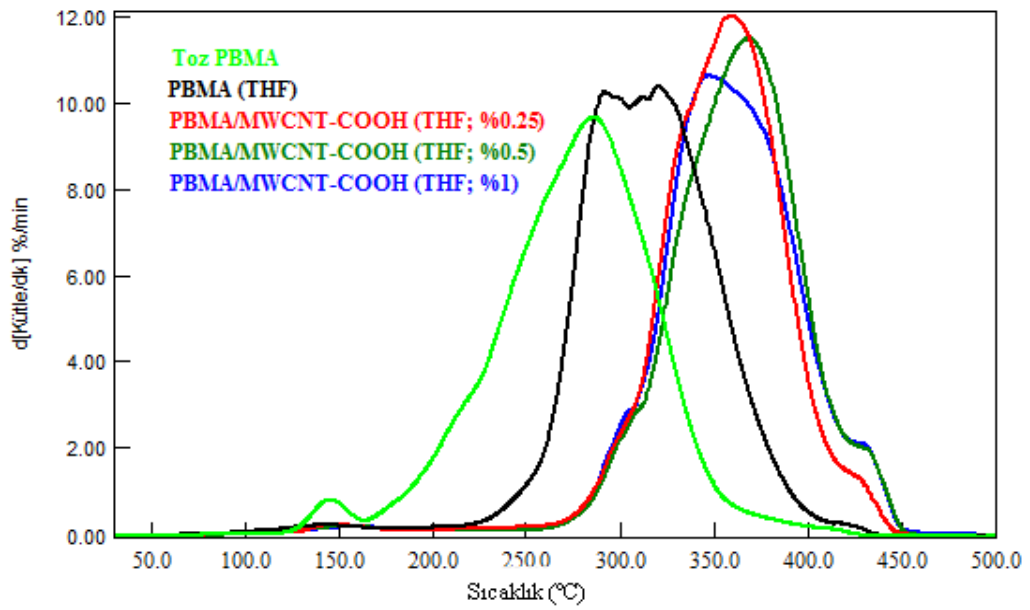
Şekil 3.84: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



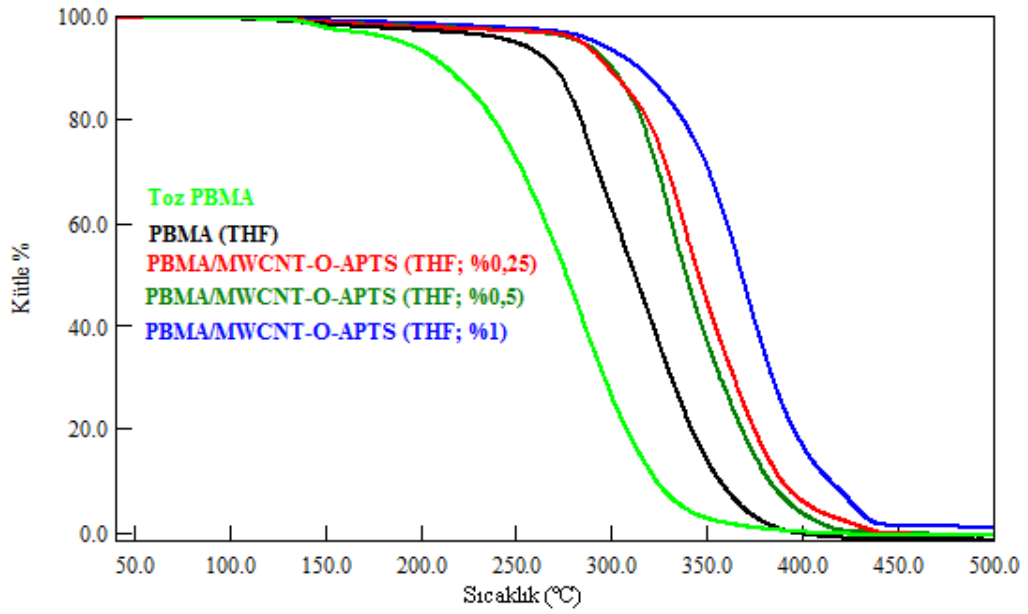
Şekil 3.85: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[KG] eğrileri



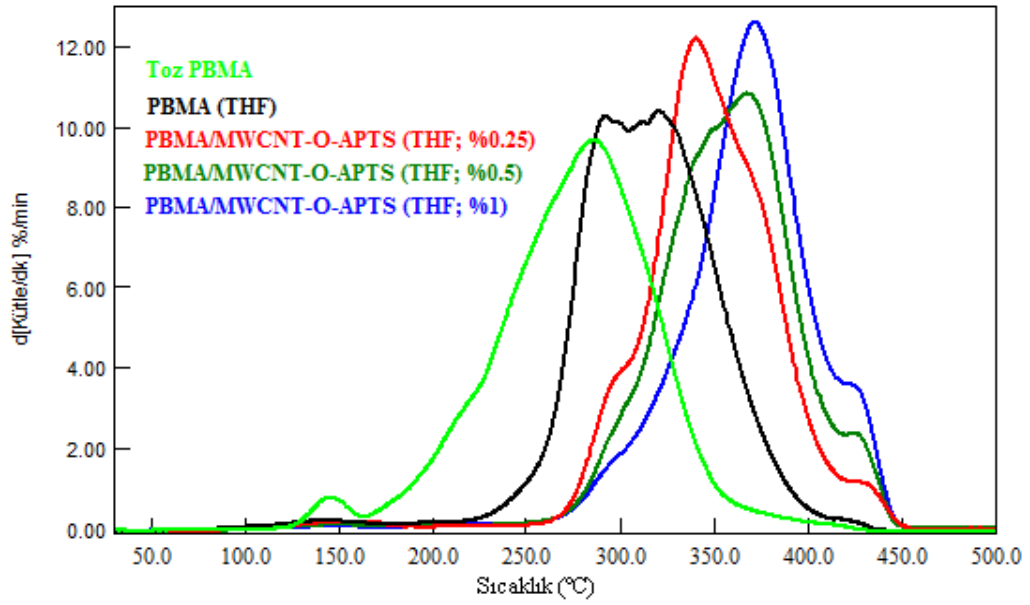
Şekil 3.86: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



Şekil 3.87: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



Şekil 3.88: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



Şekil 3.89: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.

3.2.2.3 DSC Analizleri

THF ortamlarında hazırlanan, PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin ve toz halindeki PBMA'nın DSC analizlerinden elde edilen camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 3.4'te verilmiştir.

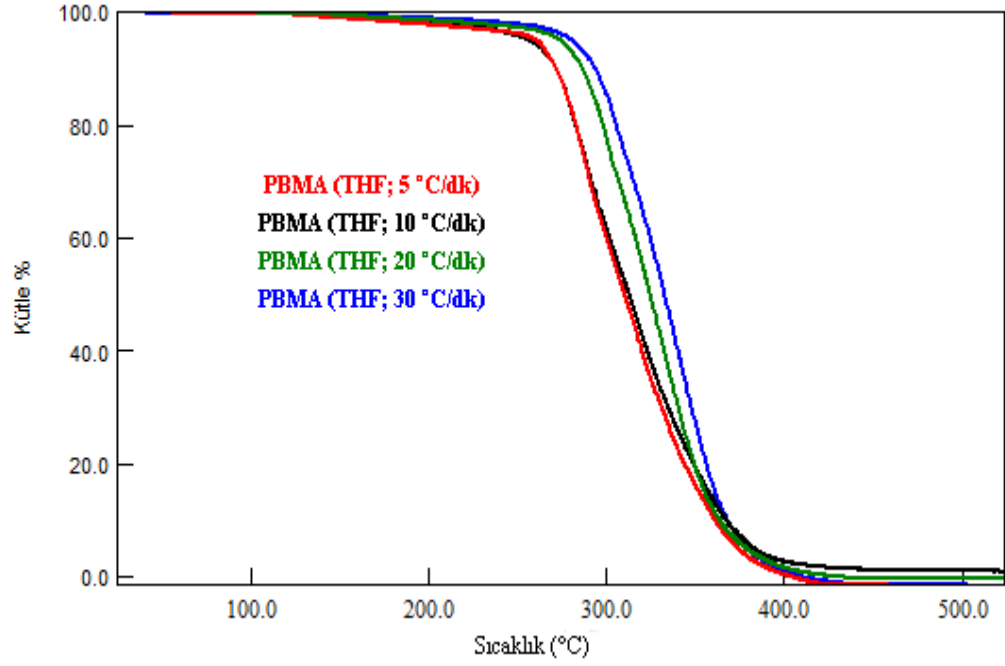
Tablo 3.4: THF ortamında hazırlanan PBMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin camısı geçiş sıcaklıkları

| Örnekler | T_g (°C) |
|----------------------------|-------------|
| PBMA (toz) | 18,0 |
| PBMA (THF) | 35,3 |
| PBMA/MWCNT (%0,25) | 37,9 |
| PBMA /MWCNT (%0,5) | 35,6 |
| PBMA /MWCNT (%1) | 38,1 |
| PBMA /MWCNT-OH (%0,25) | 36,4 |
| PBMA /MWCNT-OH (%0,5) | 32,6 |
| PBMA /MWCNT-OH (%1) | 36,5 |
| PBMA /MWCNT-COOH (%0,25) | 35,3 |
| PBMA /MWCNT-COOH (%0,5) | 36,4 |
| PBMA /MWCNT-COOH (%1) | 34,5 |
| PBMA /MWCNT-O-APTS (%0,25) | 39,3 |
| PBMA /MWCNT- O-APTS (%0,5) | 37,6 |
| PBMA /MWCNT- O-APTS (%1) | 36,5 |

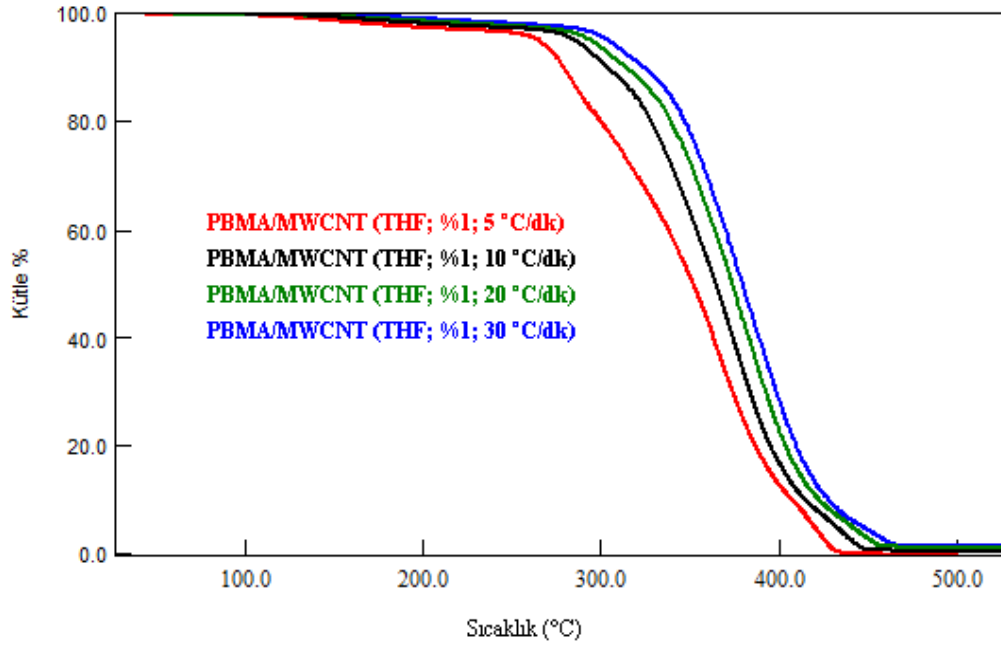
3.2.2.4 Termal Kinetik Analizler

MWCNT ve modifiye MWCNT ile elde edilen PBMA nanokompozitlerinden TG analizlerine göre, termal kararlılığı en iyi olan nanokompozitleri ve saf PBMA filminin termal kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. TG analizleri 5, 10, 20 ve 30 °C/dk ısıtma hızlarında, azot atmosferi altında 30-500 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. TG analizlerinden elde edilen veriler Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Friedman fonksiyonlarının eşitliklerinde kullanılarak, aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmış ve malzemelerin termal bozunmalarının hangi fonksiyona uygun olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.86-3.90 arasında THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT filmleri ile PBMA (THF) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri

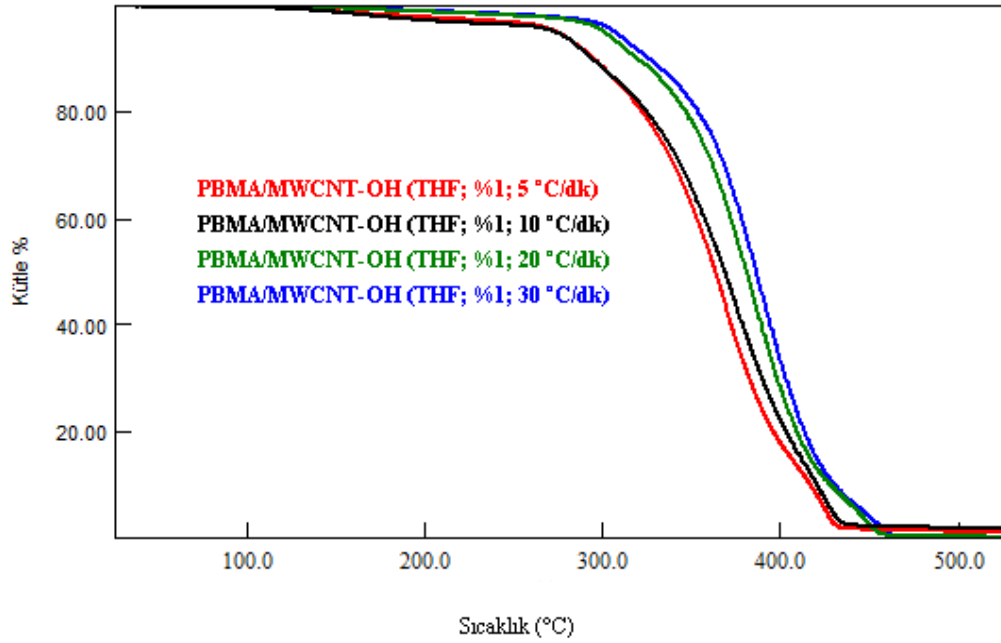
verilmiştir. Şekil 3.91- 3.105 arasında yine aynı filmlere ait Kissinger, FWO ve Friedmann eğrileri verilmiştir.



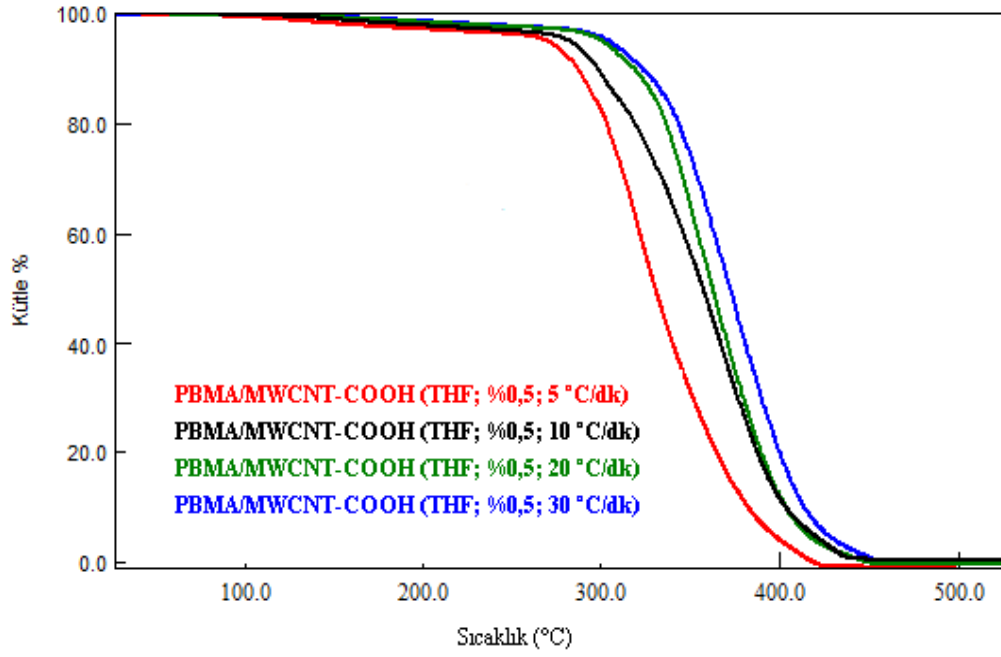
Şekil 3.90: THF ortamında hazırlanana saf PBMA filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri



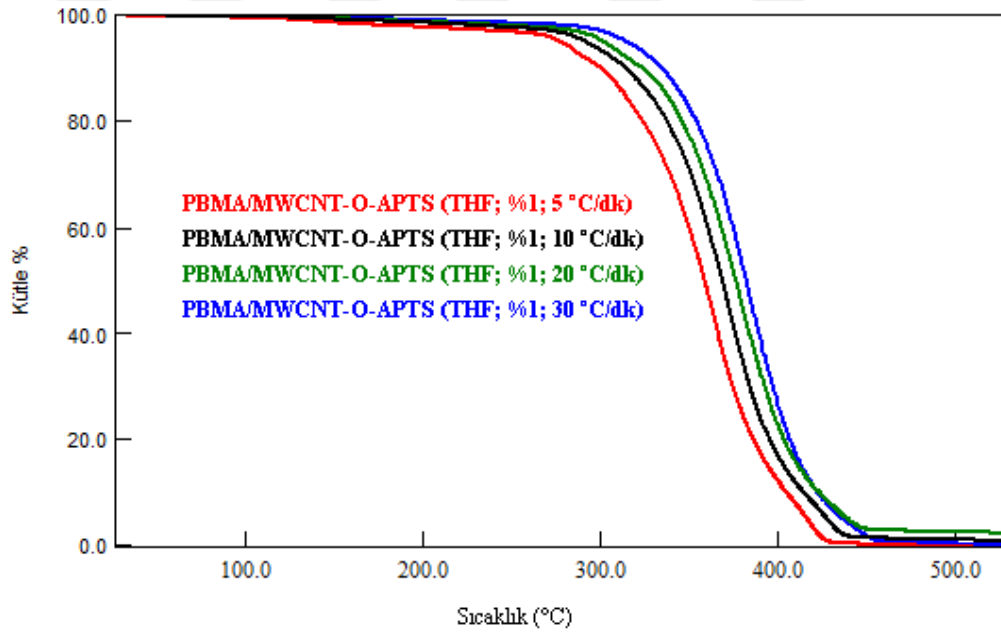
Şekil 3.91: PBMA/ MWCNT (THF, %1) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri



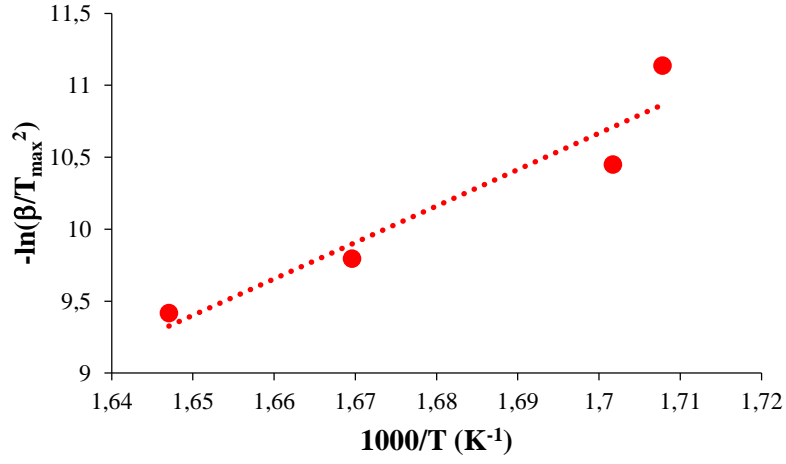
Şekil 3.92: PBMA/MWCNT-OH (THF, %1) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri



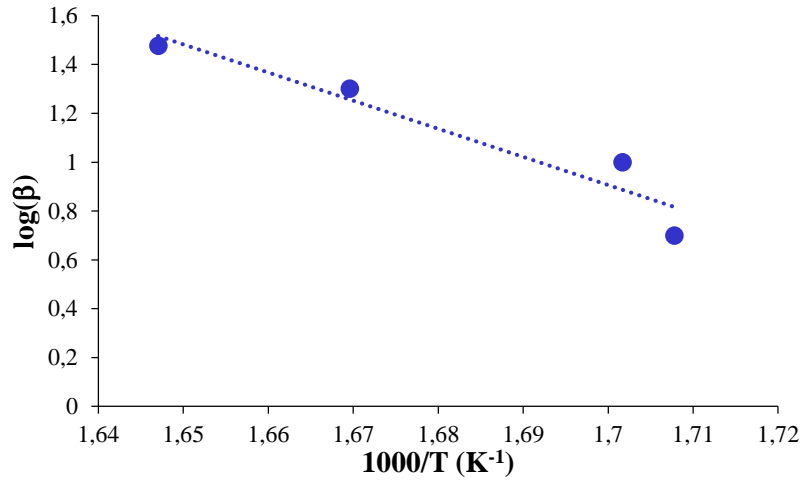
Şekil 3.93: PBMA/ MWCNT-COOH (THF, %0,5) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri



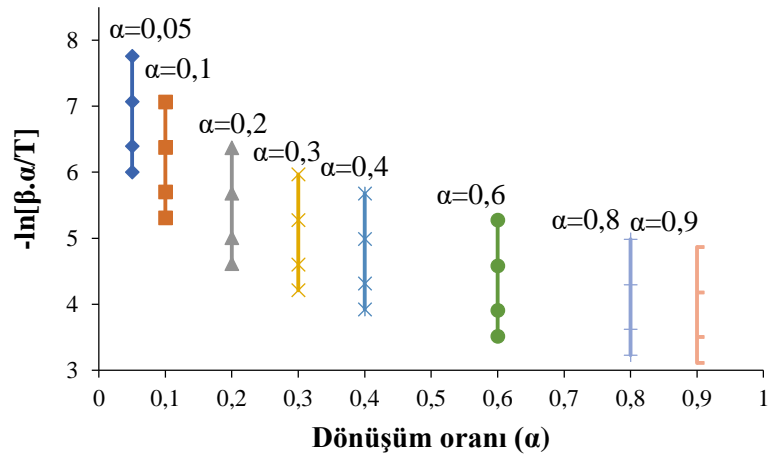
Şekil 3.94: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG eğrileri



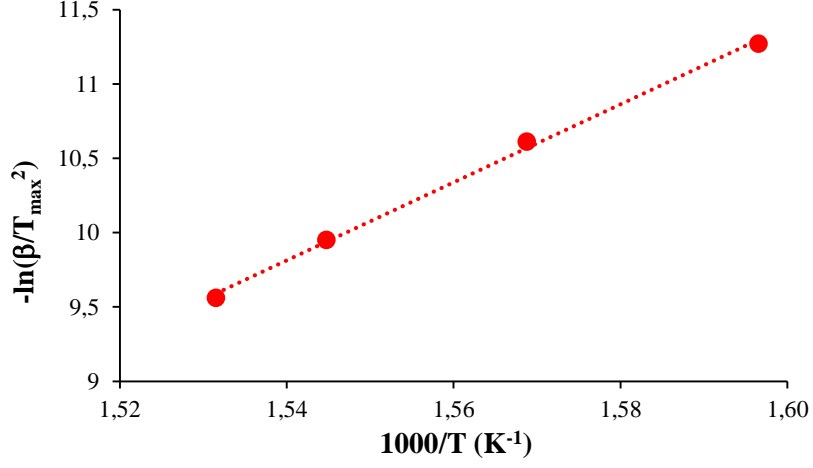
Şekil 3.95: PBMA (THF) filmine ait Kissinger eğrisi



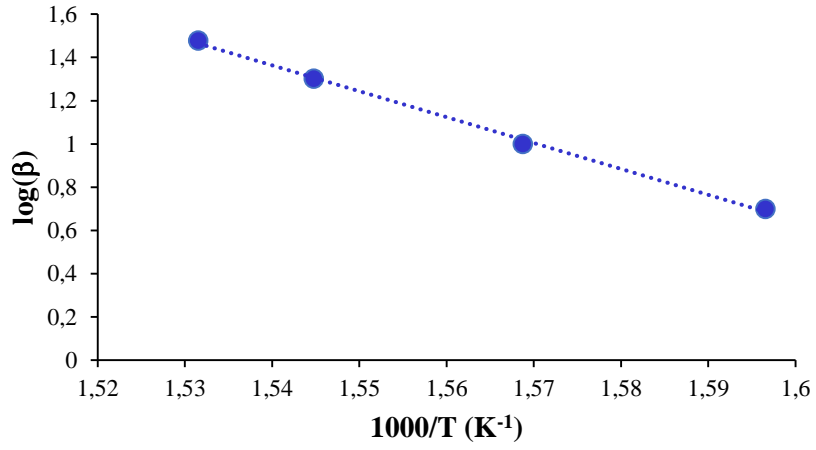
Şekil 3.96: PBMA (THF) filmine ait FWO eğrisi



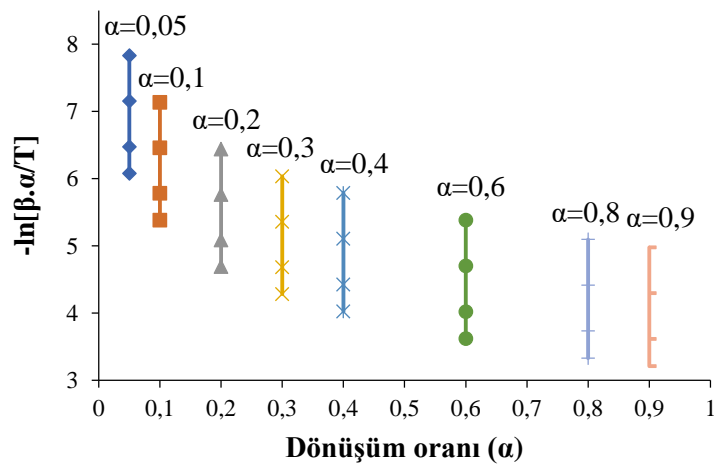
Şekil 3.97: PBMA (THF) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri



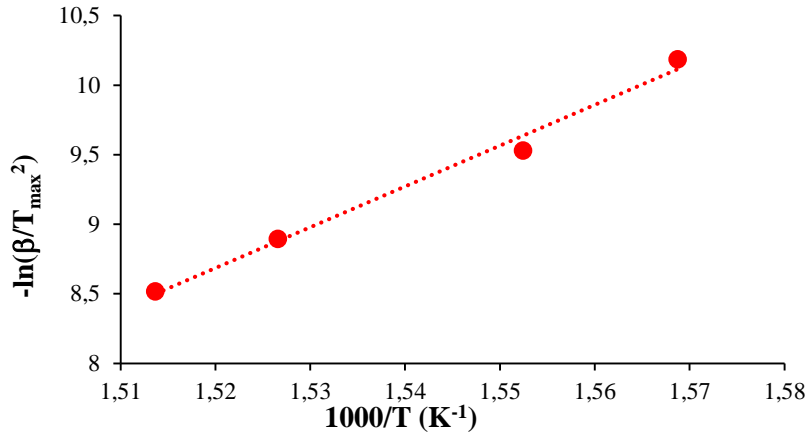
Şekil 3.98: PBMA/MWCNT (THF; %1) filmine ait Kissinger eğrisi



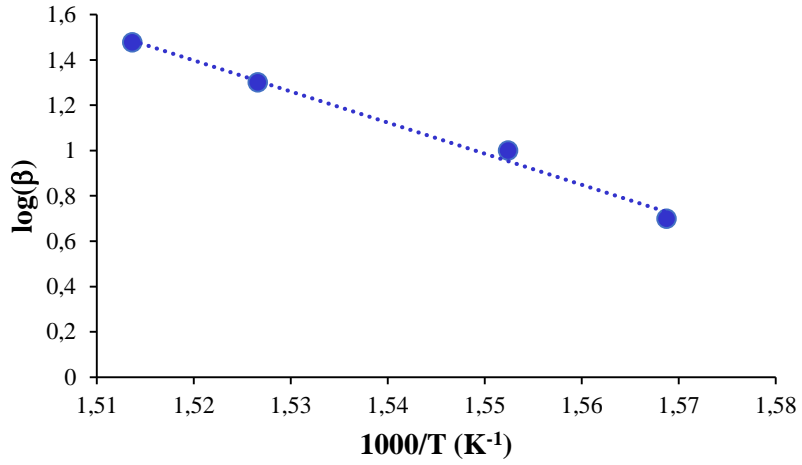
Şekil 3.99: PBMA/MWCNT (THF; %1) filmine ait FWO eğrisi



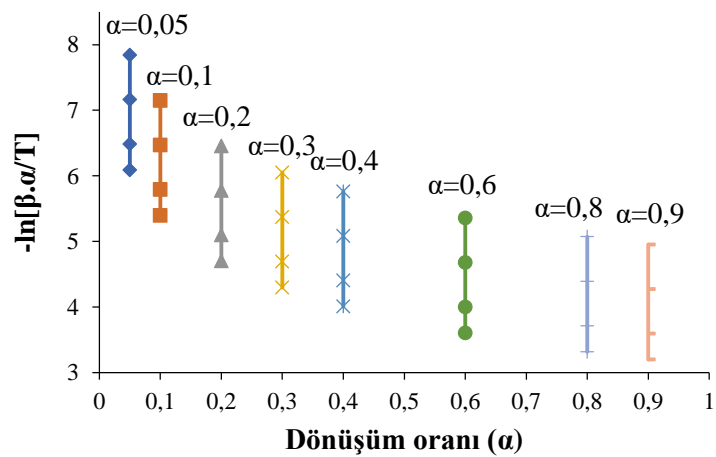
Şekil 3.100: PBMA/MWCNT (THF; %1) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri



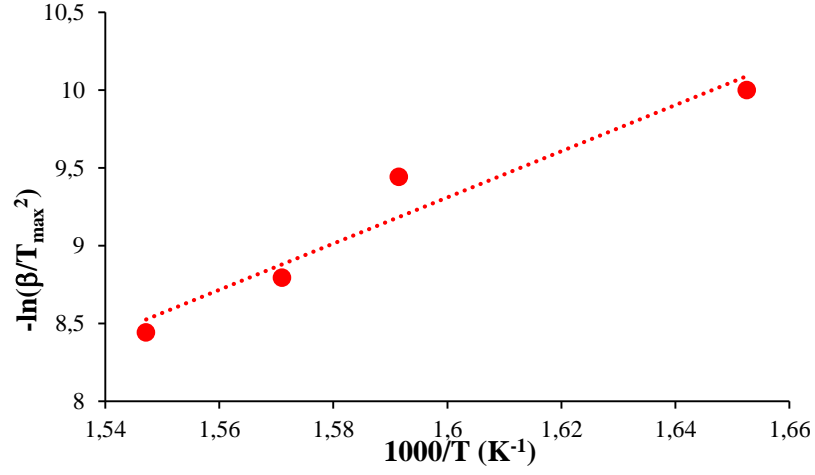
Şekil 3.101: PBMA/MWCNT-OH (THF; %1) filmine ait Kissinger eğrisi



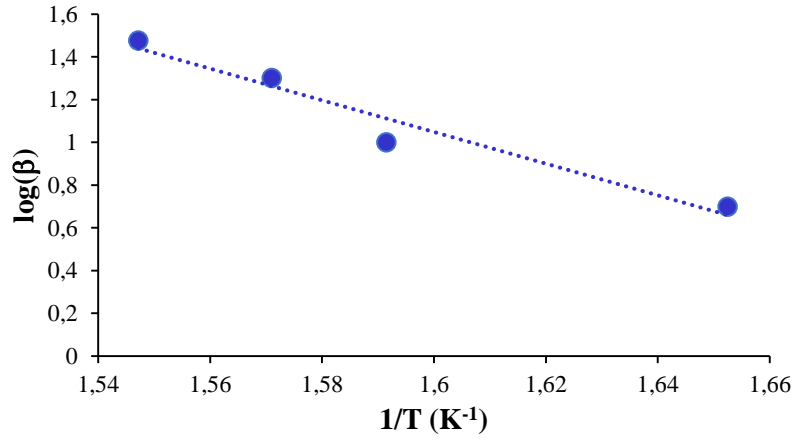
Şekil 3.102: PBMA/MWCNT-OH (THF; %1) filmine ait FWO eğrisi



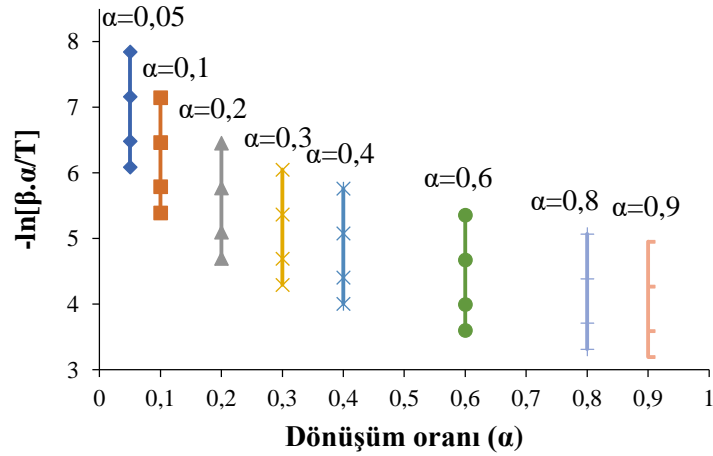
Şekil 3.103: PBMA/MWCNT-OH (THF; %1) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri



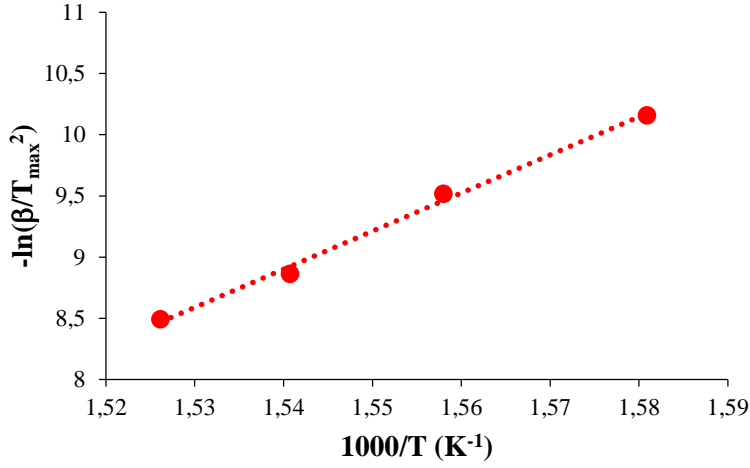
Şekil 3.104: PBMA/MWCNT-COOH (THF; %0,5) filmine ait Kissinger eğrisi



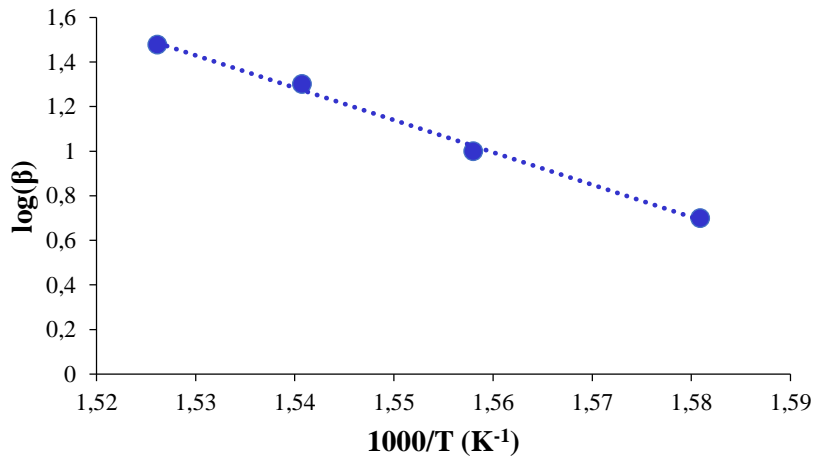
Şekil 3.105: PBMA/MWCNT-COOH (THF; %0,5) filmine ait FWO eğrisi



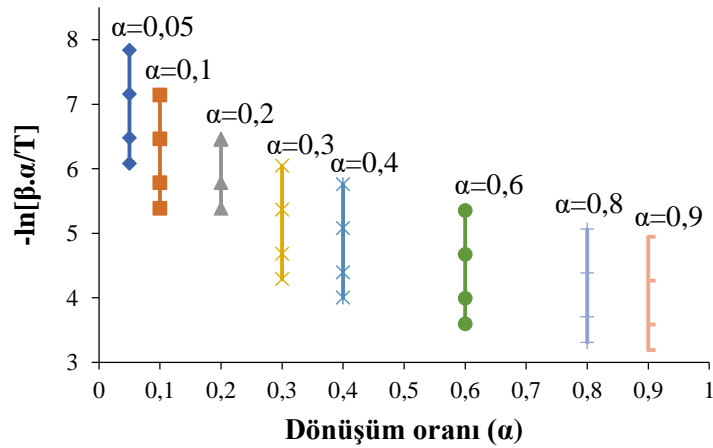
Şekil 3.106: PBMA/MWCNT-COOH (THF; %0,5) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri



Şekil 3.107: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF; %1) filmine ait Kissinger eğrisi



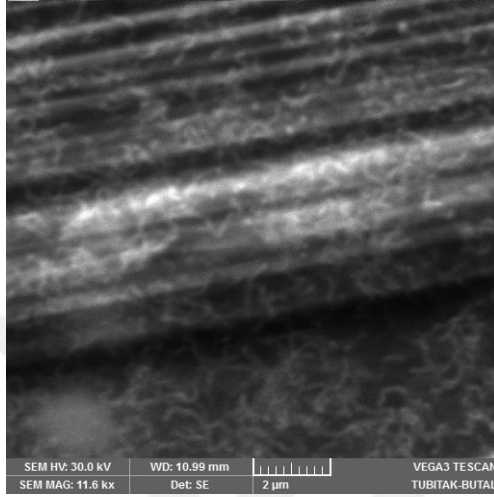
Şekil 3.108: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF; %1) filmine ait FWO eğrisi



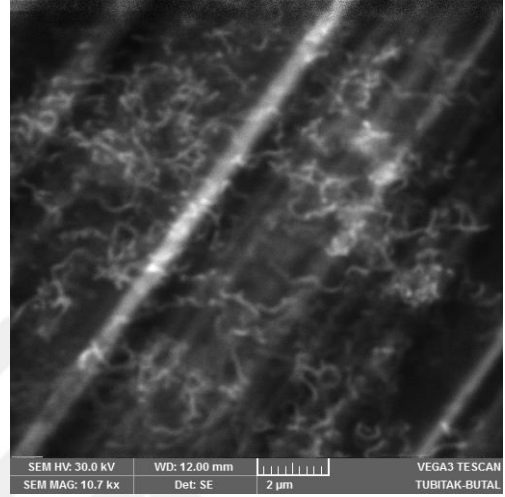
Şekil 3.109: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF; %1) filminin farklı dönüşüm oranlarındaki Friedmann eğrileri

3.2.2.5 SEM Görüntüleri

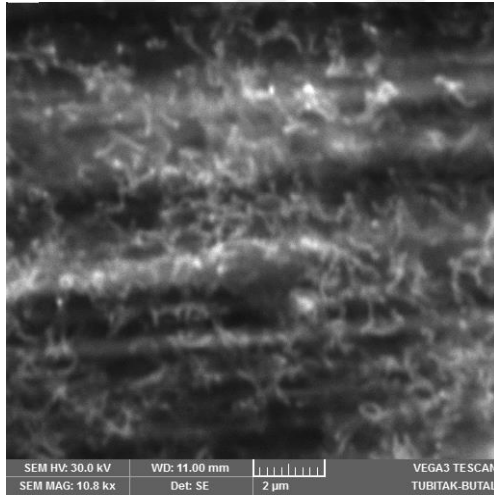
THF ortamında hazırlanan, PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 3.106'da verilmektedir. Numune hazırlama ve görüntüleme işlemleri 3.2.1.5'teki ile aynı şekilde gerçekleştirilmiştir.



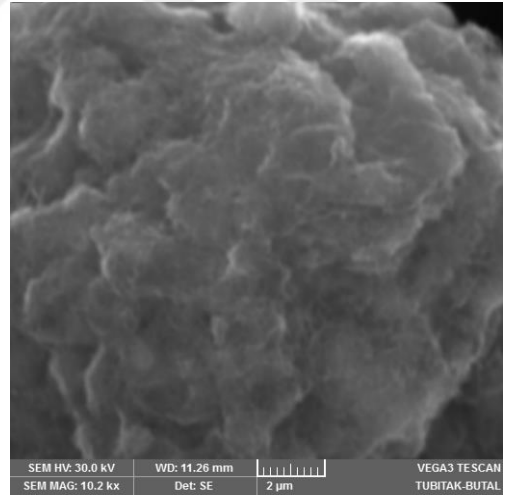
a. PBMA/MWCNT
(THF, %1)



b. PBMA/MWCNT-OH
(THF, %1)



c. PBMA/MWCNT-COOH
(THF, %0,5)

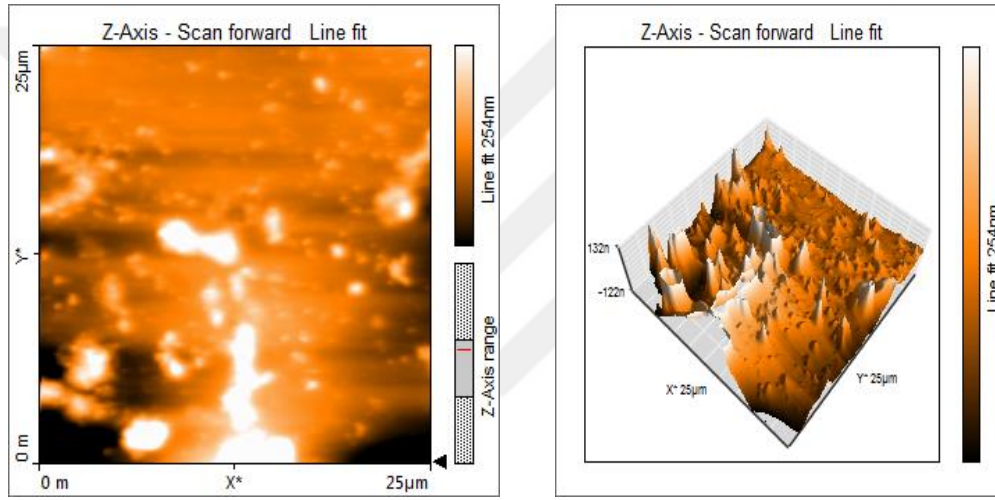


d. PBMA/MWCNT-O-APTS
(THF, %1)

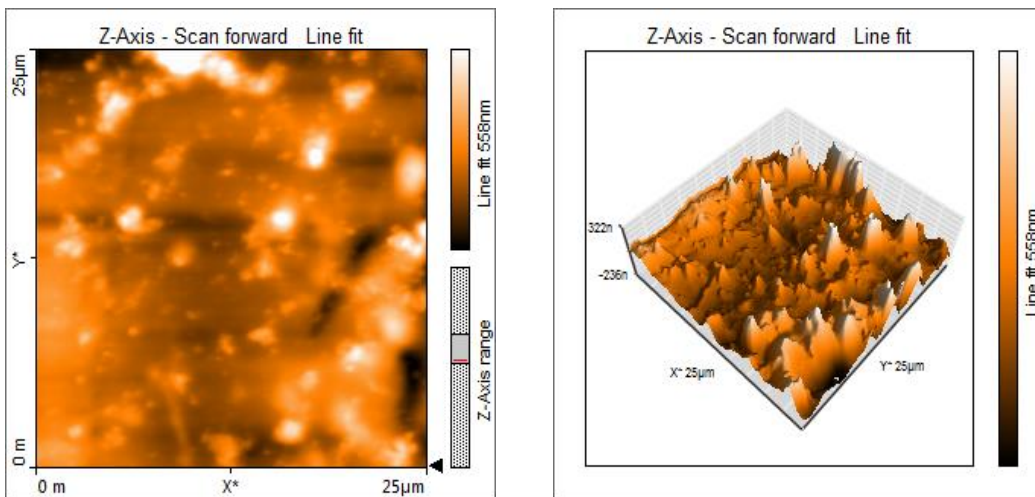
Şekil 3.110: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerine ait SEM görüntüleri

3.2.2.6 AFM Görüntüleri

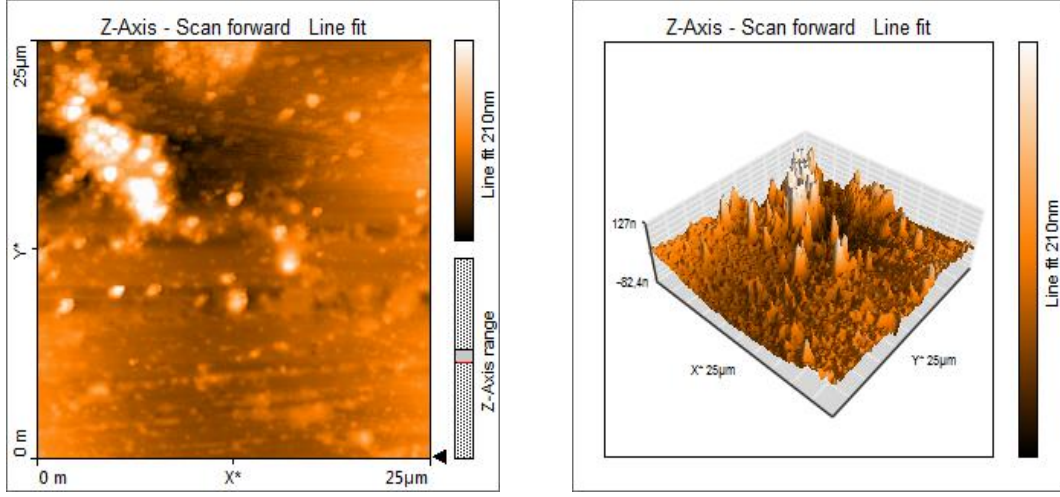
Nanokompozit film örneklerinin yüzey analizleri hava ortamında oda sıcaklığında (25 °C) dokunma modunda (tapping mode) AFM kullanılarak analiz edildi. 48 N/m'lik bir yay sabitine sahip eğim yarıçapı 10 nm ve rezonans frekansı 190 kHz olan Tap190Al-G kodlu cantilever kullanılarak yüzey morfolojisi alınmıştır. Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlanan PBMA/MWCNT nanokompozitlerinin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir. 25x25 μm^2 yüzey tarama sonuçları aşağıda verilmiştir.



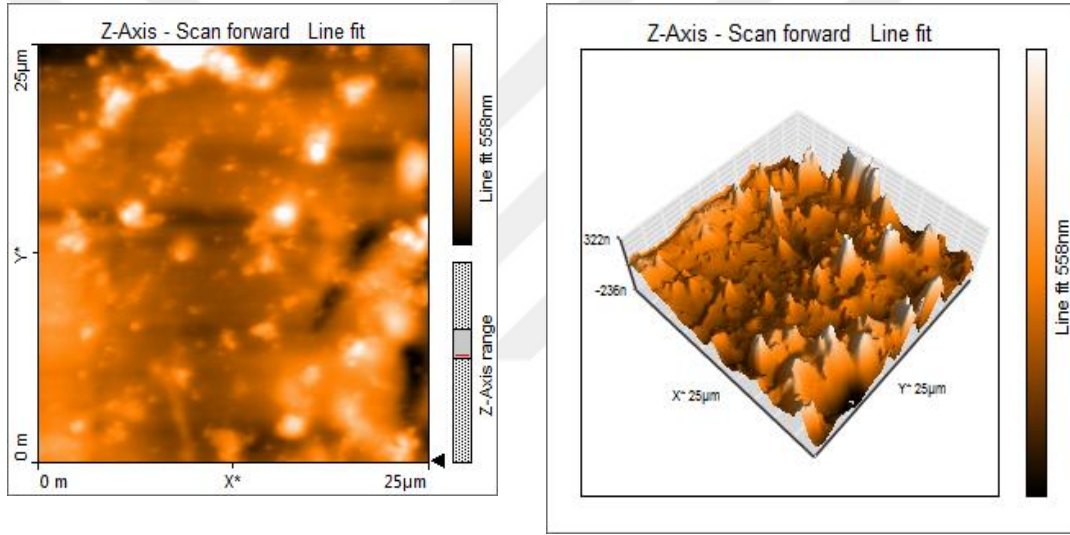
Şekil 3.111: PBMA/MWCNT (THF, %1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri



Şekil 3.112: PBMA/MWCNT-OH (THF, %1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



Şekil 3.113: PBMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



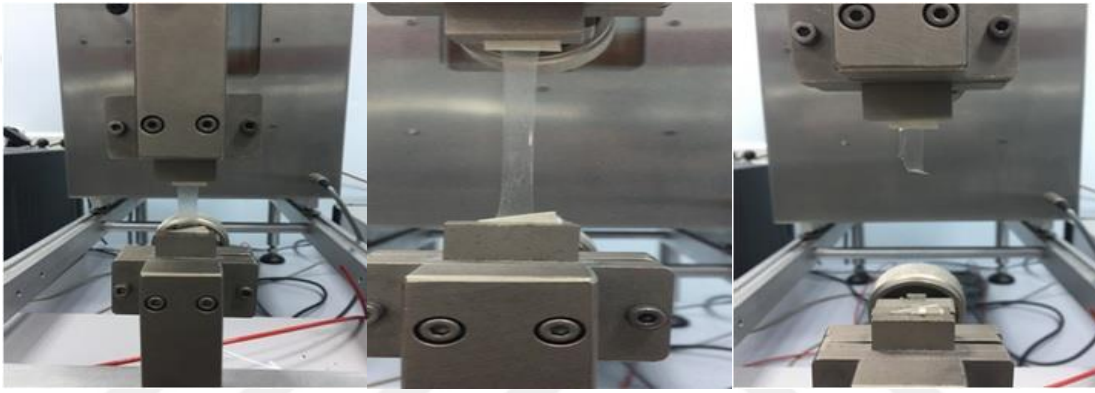
Şekil 3.114: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.

3.2.2.7 Çekme Testi

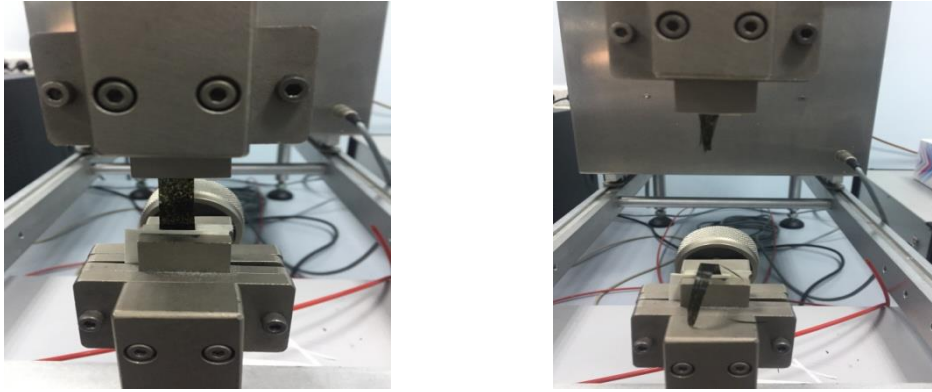
Malzemelerin 23,6 °C, %49,6 nem ortam koşullarında, çene arası 10 mm tutularak, 20 mm/dk hızla gerçekleştirilen çekme testlerinden elde edilen sonuçlar Tablo 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8’de, malzemelerin çekme sırasındaki fotoğrafları ise Şekil 3.111-3.123 arasında verilmiştir.

Tablo 3.5: PBMA/MWCNT nanokompozitlerinin çekme testinden elde edilen değerler

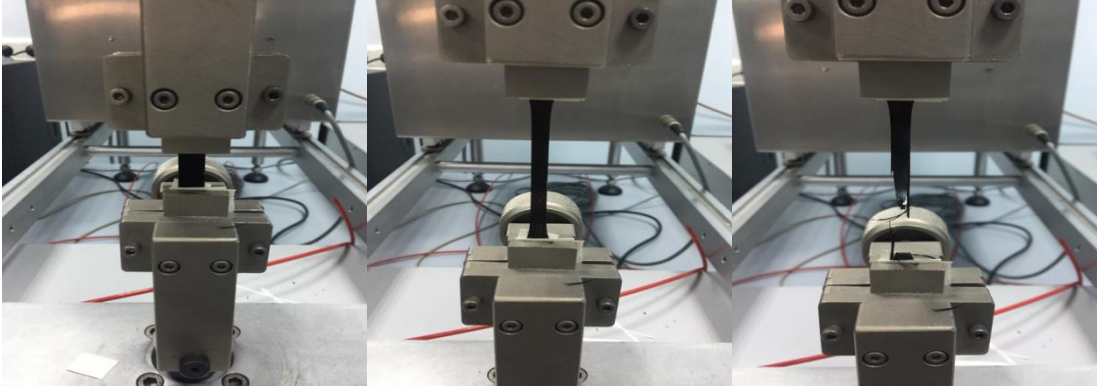
| Malzeme | Kesit (mm) | Çekme Mukavemeti (Mpa) | Uzama (%) |
|-------------------------|------------|------------------------|-----------|
| PBMA/THF | 0,23 | 9,47 | 295,57 |
| PBMA/MWCNT (THF; %0,25) | 0,21 | 9,75 | 293,44 |
| PBMA/MWCNT (THF; %0,5) | 0,21 | 8,88 | 278,38 |
| PBMA/MWCNT (THF; %1) | 0,19 | 10,569 | 247,17 |



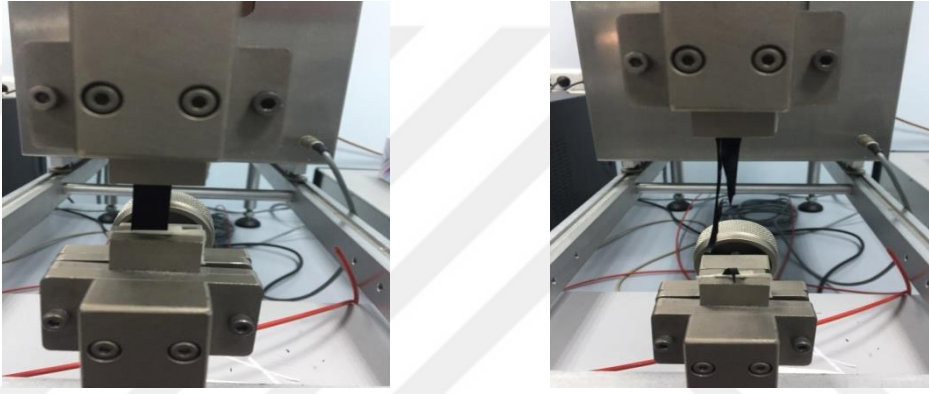
Şekil 3.115: PBMA (THF) filminin çekme testi sırasındaki fotoğrafları



Şekil 3.116: PBMA/MWCNT (THF; %0,25) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları



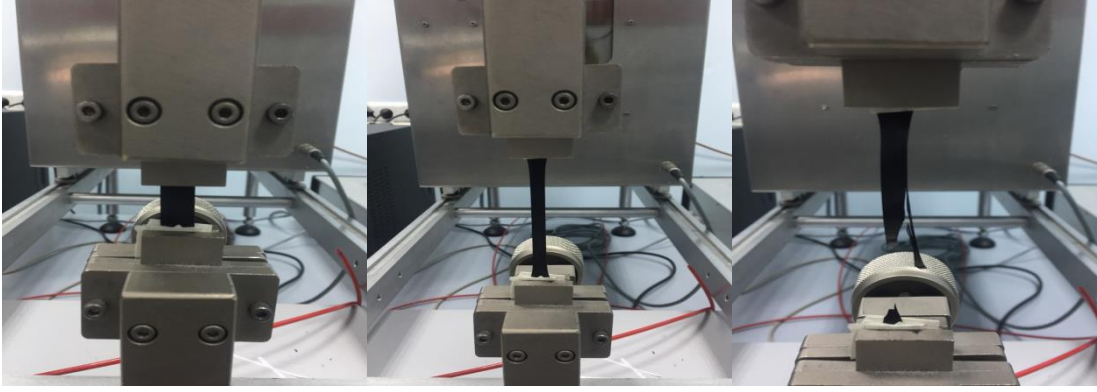
Şekil 3.117: PBMA/MWCNT (THF; %0,5) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları



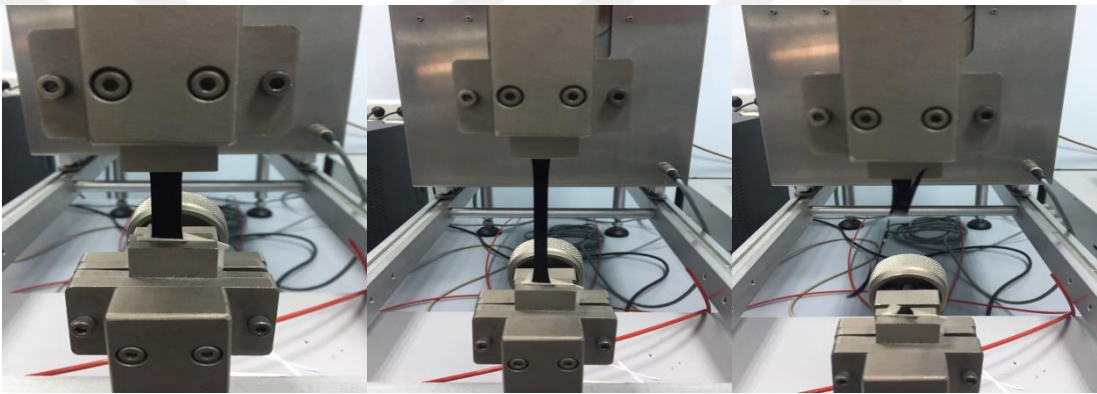
Şekil 3.118: PBMA/MWCNT (THF; %1) nanokompozitinin çekme sırasındaki Fotoğrafları

Tablo 3.6: PBMA/MWCNT-OH nanokompozitlerinin çekme testinden elde edilen değerler

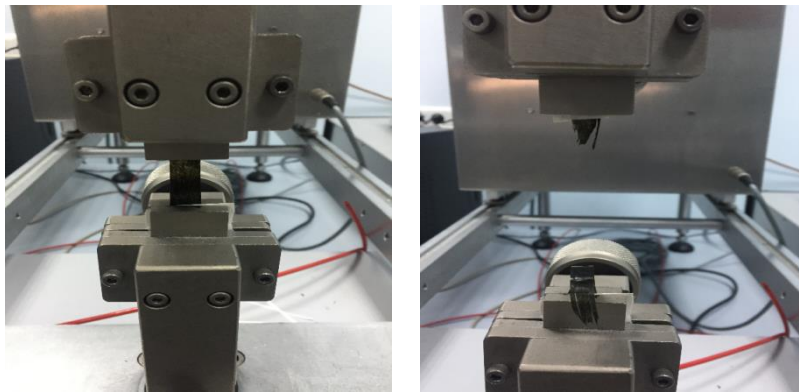
| Malzeme | Kesit (mm) | Çekme Mukavemeti (Mpa) | Uzama (%) |
|----------------------------|------------|------------------------|-----------|
| PBMA/THF | 0,23 | 9,47 | 295,57 |
| PBMA/MWCNT-OH (THF; %0,25) | 0,22 | 10,83 | 275,82 |
| PBMA/MWCNT-OH (THF; %0,5) | 0,25 | 9,61 | 286,86 |
| PBMA/MWCNT-OH (THF; %1) | 0,21 | 6,88 | 256,77 |



Şekil 3.119: PBMA/MWCNT-OH (THF; %0,25) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları



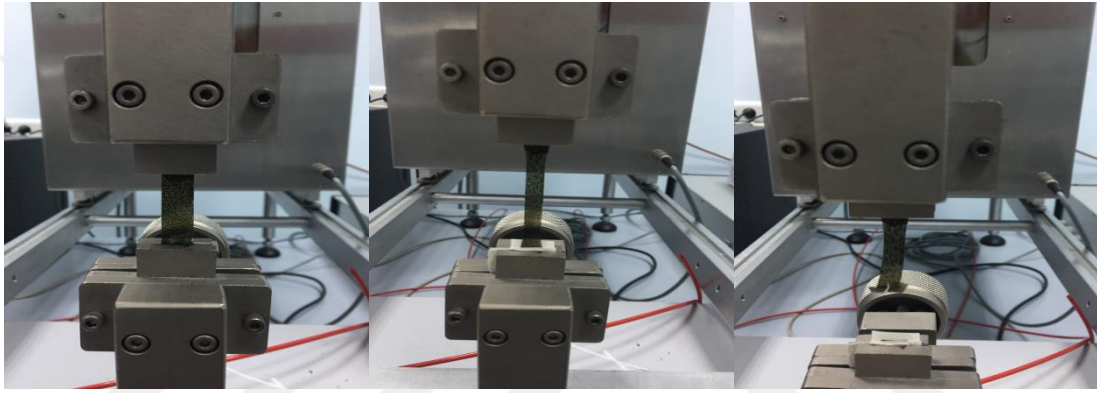
Şekil 3.120: PBMA/MWCNT-OH (THF; %0,5) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları



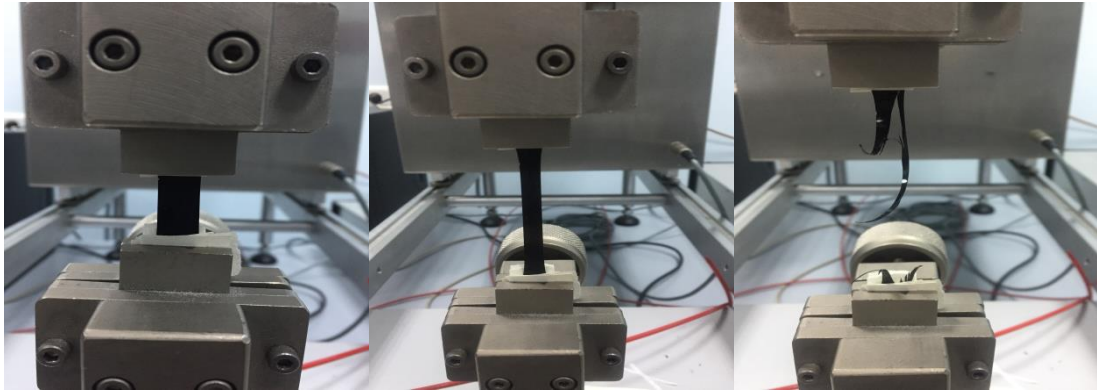
Şekil 3.121: PBMA/MWCNT-OH (THF; %1) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları

Tablo 3.7: PBMA/MWCNT-COOH nanokompozitlerinin çekme testinden elde edilen değerler

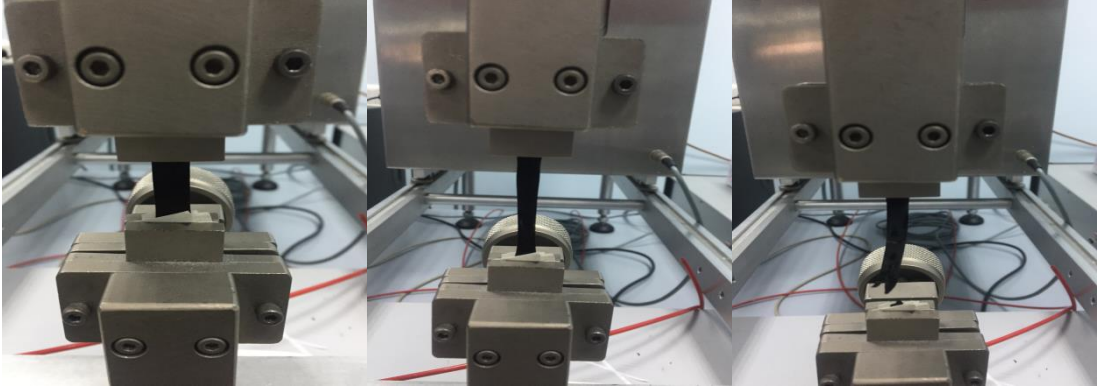
| Malzeme | Kesit (mm) | Çekme Mukavemeti (Mpa) | Uzama (%) |
|------------------------------|------------|------------------------|-----------|
| PBMA/THF | 0,23 | 9,47 | 295,57 |
| PBMA/MWCNT-COOH (THF; %0,25) | 0,22 | 8,56 | 236,26 |
| PBMA/MWCNT-COOH (THF; %0,5) | 0,29 | 9,52 | 291,64 |
| PBMA/MWCNT-COOH (THF; %1) | 0,21 | 8,56 | 236,26 |



Şekil 3.122: PBMA/MWCNT-COOH (THF; %0,25) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları



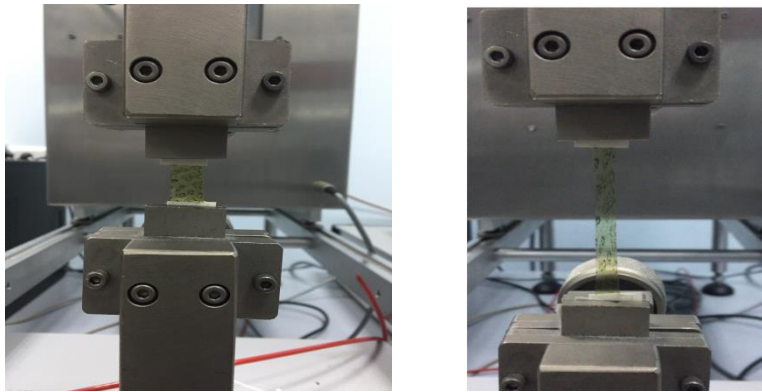
Şekil 3.123: PBMA/MWCNT-COOH (THF; %0,5) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları



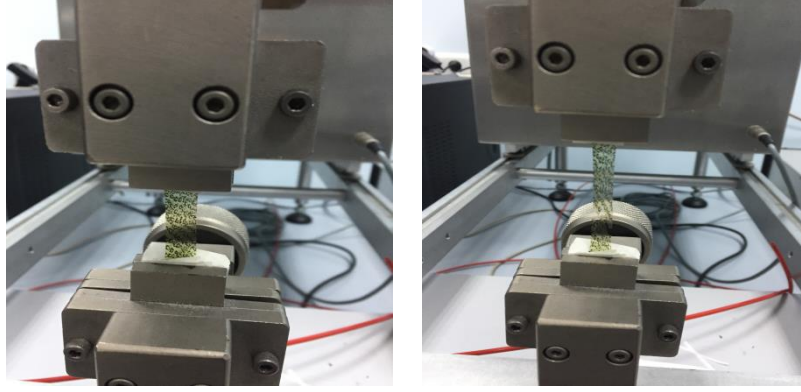
Şekil 3.124: PBMA/MWCNT-COOH (THF; %1) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları

Tablo 3.8: PBMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerinin çekme testinden elde edilen değerler

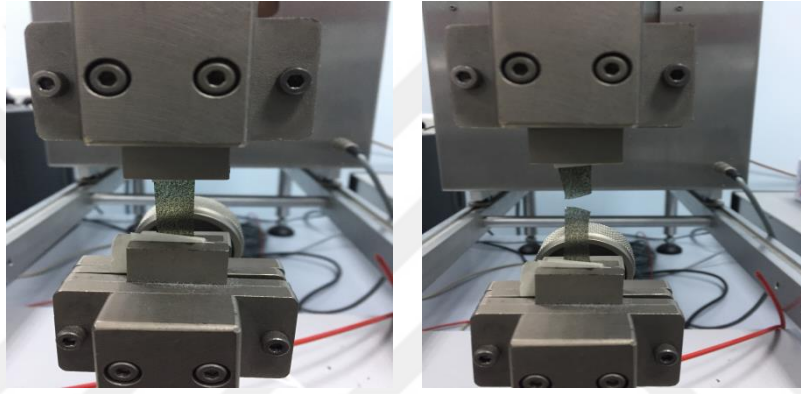
| Malzeme | Kesit (mm) | Çekme Mukavemeti (Mpa) | Uzama (%) |
|--------------------------------|------------|------------------------|-----------|
| PBMA/THF | 0,23 | 9,47 | 295,57 |
| PBMA/MWCNT-O-APTS (THF; %0,25) | 0,25 | 7,96 | 241,04 |
| PBMA/MWCNT- O-APTS (THF; %0,5) | 0,22 | 6,58 | 12,12 |
| PBMA/MWCNT- O-APTS (THF; %1) | 0,14 | 7,82 | 11,31 |



Şekil 3.125: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF; %0,25) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları



Şekil 3.126: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF; %0,5) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları



Şekil 3.127: PBMA/MWCNT-O-APTS (THF; %1) nanokompozitinin çekme sırasındaki fotoğrafları

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1 MWCNT Örneklerinin Karakterizasyonu

MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-COOH ve MWCNT-O-APTS karbon nanotüplerinin FTIR, BET, DTA/TG ve SEM analizlerinden elde edilen sonuçlar aşağıda verilerek tartışılmıştır.

4.1.1 FTIR Analizleri

MWCNT'nin yapısında görülen 1600-1450 cm^{-1} dalga boyu aralığında aromatik halkalardaki (C = C) pikleri görülmektedir. Bu pik MWCNT ve modifiye MWCNT'lerde ortak olarak kendini göstermektedir. 1760-1690 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen pik karbonil (C=O) grubuna aittir. Bu pik MWCNT-COOH türünde kendini göstermektedir [64][65].

4.1.2 BET Analizleri

MWCNT ve modifiye MWCNT örneklerinin spesifik yüzey alanı değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Tablodaki değerlere göre MWCNT'nin yüzey alanının modifikasyon ile azaldığı görülmektedir. En büyük düşüş, MWCNT-O-APTS'de görülmüştür. Bunun sebebi yüzeye bağlanan yapının hacimce diğerlerinden daha büyük olmasından dolayı MWCNT yüzeyindeki aktif noktaları kapatmasıdır [66].

4.1.3 Termal Analizler

MWCNT ve modifiye MWCNT örneklerine ait TG eğrileri Şekil 3.2'de verilmektedir. Buradaki TG eğrileri 25 ve 500 $^{\circ}\text{C}$ arasında bir kütle kaybını göstermektedir. Tablo 4.1'de 500 $^{\circ}\text{C}$ 'de bozunmadan kalan % kütle değerleri (rezidü) verilmiştir.

Tablo 4.1: MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin TG analizinin sonunda kalan rezidü miktarları

| Malzeme | Rezidü % (500 °C) |
|--------------|-------------------|
| MWCNT | 98,21 |
| MWCNT-OH | 93,52 |
| MWCNT-COOH | 96,98 |
| MWCNT-O-APTS | 87,39 |

Şekil 3.2'deki TG eğrisinden elde edilen sonuçlara bakıldığında MWCNT ve modifiye MWCNT örneklerinin termal kararlılıklarının oldukça yüksek olduğu söylenebilir. Modifiye MWCNT'lerdeki termal kararlılığın daha düşük olması MWCNT'nin yüzeyindeki oksidasyon ve modifikasyondan kaynaklanmaktadır. 500 °C'de bozunmadan kalan madde miktarları yani rezidü miktarları kıyaslandığında, en az kütle kaybının %92 saflıkta MWCNT örneğinde, en fazla kütle kaybının ise MWCNT-O-APTS örneğinde gerçekleştiği görülmektedir. Rezidü miktarlarının modifikasyon ile azalıyor olması, modifikasyon işlemlerinin başarılı şekilde gerçekleştiğini de göstermektedir [39][67]. En büyük düşüşün MWCNT-O-APTS'de olması yüzeye bağlanan grubun diğerlerinden daha hacimli olmasından kaynaklanmaktadır.

4.1.4 SEM Görüntüleri

MWCNT ve modifiye MWCNT örneklerinin yaklaşık aynı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri Şekil 3.3'te verilmiştir. Şekil 3.3a'da görülen SEM görüntüsünde saf MWCNT'nin dolaşmış, sarmaşık bir yapıya sahip olduğu, güçlü bir şekilde birbirine karıştığı görülmektedir. Bu durumda MWCNT'lerin düzenli bir şekilde hizalanması mümkün olmaz. Şekil 3.3b, 3.3c ve 3.3d'de verilen SEM görüntülerinde ise, modifiye MWCNT'lerin daha az karışık yapılı olduğu görülmektedir. Bu durum, yapılar eklenen fonksiyonel grupların etkisi ile hem topraklanma, biraraya gelme eğiliminin azalması, hem de nanotüplerin kısalması ile açıklanmaktadır [68][69][70].

4.2 Polimer/MWCNT ve Polimer/Modifiye MWCNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

4.2.1 PMMA/MWCNT ve PMMA/Modifiye MWCNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

PMMA/MWCNT, PMMA/MWCNT-OH, PMMA/MWCNT-COOH ve PMMA/MWCNT-O-APTS nanokompozitlerinin FTIR-ATR, DTA/TG, DSC, SEM, AFM ve TEM analizlerinden elde edilen sonuçlar aşağıda verilerek tartışılmıştır.

4.2.1.1 FTIR Analizleri

PMMA'nın karakteristik pikleri 1143 cm^{-1} 'de C-O piki, 1240 cm^{-1} 'de C(C=O)-O fonksiyonel grubu piki, 1447 cm^{-1} 'de CH_3 , CH_2 , O- CH_2 - eğilme pikleri, 1721 cm^{-1} 'de C=O piki, 2940 cm^{-1} 'de C-H ve (C) CH_3 simetrik gerilme pikleri ve 2994 cm^{-1} 'de alifatik C-H asimetrik gerilim piki şeklinde sıralanabilir [71].

DMF ve THF ortamında hazırlanan kompozitlerde PMMA'nın 2998 cm^{-1} 'de bulunan pikinde $1-3\text{ cm}^{-1}$ 'lik kaymalar görülmektedir.

DMF ve THF ortamında, PMMA içerisine MWCNT eklenmesi ile elde edilen %0,25; 0,5 ve 1'lik nanokompozitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde piklerde önemli bir değişiklik olmadığı, yalnızca $1-3\text{ cm}^{-1}$ 'lik kaymalar olduğu görülmektedir. Çözücü etkisiyle FTIR spektrumlarında herhangi bir farklılık görülmemiştir.

DMF ve THF ortamında, PMMA içerisine MWCNT-OH eklenmesi ile elde edilen %0,25; 0,5 ve 1'lik nanokompozitlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde saf PMMA filminin FTIR spektrumunda görülmeyen 3441 cm^{-1} civarındaki pik PMMA matriks içerisinde MWCNT-OH dolgu maddesinin varlığının göstergesidir [72].

DMF ve THF ortamında, PMMA içerisine MWCNT-COOH eklenmesi ile elde edilen %0,25; 0,5 ve 1'lik nanokompozitlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, saf polimerde görülmeyen 3441 cm^{-1} civarındaki pik -COOH fonksiyonel grubuna aittir. MWCNT-COOH oranı %0,5 olduğunda piklerin daha belirgin bir şekilde kendini

göstermesi, bu bileşime kıyasla, %1'lik nanokompozitteki dolgu maddesi dağılımının homojen olmadığı şeklinde yorumlanabilir [73].

DMF ve THF ortamında, PMMA içerisine MWCNT-O-APTS eklenmesi ile elde edilen %0,25; 0,5 ve 1'lik nanokompozitlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, 3444 cm^{-1} civarındaki pik dolgu maddesinin varlığını gösterir niteliktedir.

Genel olarak piklerde görülen kaymalar ve yeni pikler, polimer matriks ve dolgu maddeleri arasında fiziksel etkileşimler olduğunu göstermektedir.

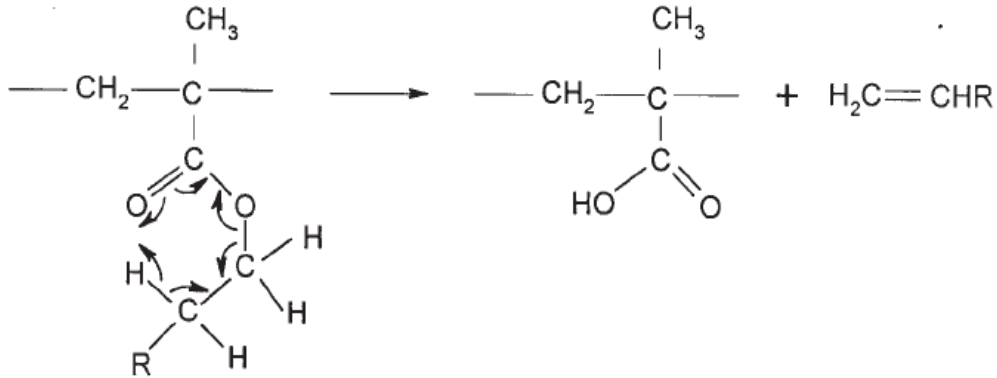
4.2.1.2 Termal Analizleri

PMMA/MWCNT ve PMMA/Modifiye MWCNT nanokompozitlerinin termal özellikleri TG/DTA ve DSC analizleri yardımı ile incelenmiştir. TG/DTA analizi ile malzemelerin bozunmalarının kaç basamakta gerçekleştiği, maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ve malzemelerin %5, 10, 30, 50 ve 80'inin bozduğu sıcaklıklar belirlenmiştir. DSC eğrilerinden ise malzemelerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) tayin edilmiştir.

Şekil 3.12-3.27, DMF ve THF ortamlarında hazırlanan, %0,25; 0,5 ve 1 bileşim oranlarında MWCNT, MWCNT-OH, MWCNT-COOH ve MWCT-O-APTS içeren PMMA/MWCNT ve PMMA/Modifiye MWCNT nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] termogramlarını göstermektedir.

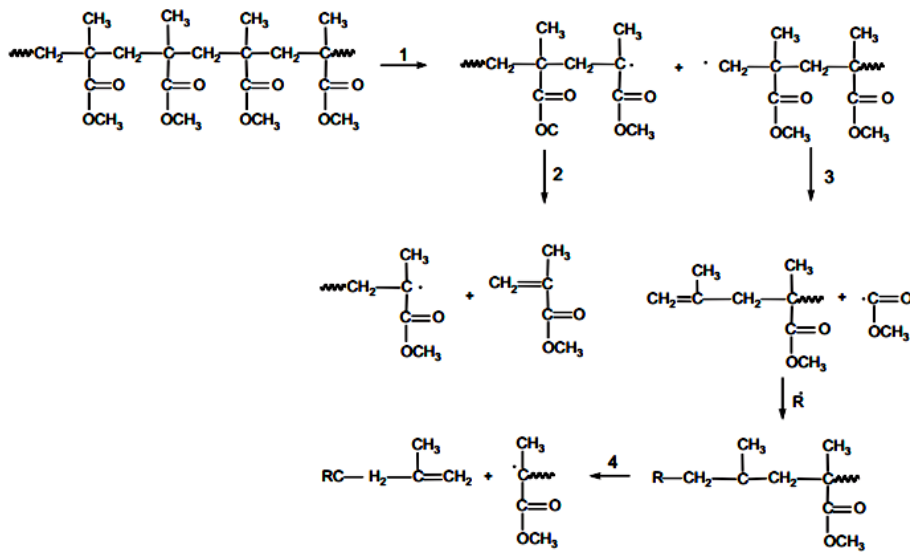
Manring, PMMA'nın rastgele zincir bozunmasının metoksikarbonil yan gruplarının homolitik ayrışması ve ardından 350-400 °C'de ana zincir ayrışmasından ziyade β ayrışması ile başlatıldığını ileri sürmüştür [74]. Holland ve Hay, PMMA'nın bozunmasının zincir sonu ve rastgele ayrışmaların bir karışımı ile başlayıp, 360 °C'nin altındaki sıcaklıklarda depolimerizasyon ve birinci dereceden sonlanmalar ile devam ettiğini, bozunma başlaması zincir sonu ve zincir ayrışması proseslerinin bir karışımı iken, 385 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise polimer zincir sonlarının depolimerizasyonu ile devam ettiğini belirtmişlerdir [75]. Genel olarak polimetakrilatların termal bozunmalarının depolimerizasyon ile gerçekleştiği söylenebilir. Her ne kadar PMMA pratik olarak kendi monomerlerine ayrışsada diğer

polimetakrilatların termal bozunmaları bu kadar basit değildir ve ağırlıklı olarak ester sübstitüentinin yapısı tarafından belirlenir. Sübstitüent içinde β -hidrojen atomları varsa, de-esterifikasyon meydana gelir (Şekil 4.1) [76].



Şekil 4.1: Bir poli(metakrilat)'ın 2 β -hidrojeni ile deesterifikasyonu

Saf PMMA'nın bozunması üç basamakta (Şekil 4.2) gerçekleşmektedir. Birinci basamak 155 °C ve 220 °C aralığında zayıf zincirlerin bozunması, ikinci basamak 230 °C ve 300 °C aralığında düzensiz zincir sonlanmaları ve son basamak 330 °C üzerinde tekrarlanan birimlerdeki C-C bağlarının rastgele zincir ayrılması şeklinde açıklanmaktadır. Nanokompozitlerin termal bozunmaları da PMMA'ya benzer şekilde 3 basamakta gerçekleşir. Fakat anlamlı bir kütle kaybı 330 °C civarı ve üzerinde gerçekleşen 3. basamakta gerçekleştiği için bu çalışmada, bu sıcaklık üzerinde durulmuştur [77].



Şekil 4.2: PMMA'nın termal bozunma mekanizması [78].

DMF ve THF ortamlarında hazırlanan saf PMMA filmlerinin maksimum kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar sırası ile 380,5 ve 377,1 °C'dir. MWCNT ile DMF ortamında hazırlanan PMMA nanokompozitlerinin maksimum bozunma sıcaklıklarına bakıldığında maksimum artışın (6 °C) %0,5 MWCNT içeren nanokompozitte meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca T₈₀ sıcaklıklarında da her üç bileşimde artış görülmüştür. DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerinde en büyük artış (8 °C) %0,25 MWCNT-OH içeren filmde gerçekleşmiş, üç bileşim oranında da T₈₀ sıcaklıklarında saf polimere göre artışlar gözlenmiştir. MWCNT-COOH içeren nanokompozitlerde, en büyük artış (5 °C) %1'lik bileşimde meydana gelmiştir. Son olarak MWCNT-O-APTS içeren nanokompozitlerde de %1 bileşim oranında maksimum artış (5 °C) görülmüştür.

Tablo 4.2 ve 4.3'te verilen değerlere göre, her iki çözücü ortamında hazırlanan, %0,25; 0,5 ve 1 oranında dolgu maddesi içeren nanokompozit malzemelerin T₃₀, T₅₀ ve T₈₀ sıcaklıklarında artış olduğu söylenebilir. Aynı şekilde T_{max} sıcaklıkları da 2-8 °C artış göstermektedir. Maksimum artış PMMA/MWCNT-OH (DMF; %0,25) nanokompozitinde görülmektedir. Termal kararlılık değerlerindeki artışlar dolgu maddesi bileşimi ile orantılı şekilde gerçekleşmemiştir. TG eğrilerinde bozunmadan kalan kütlelerin 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sabit kalması, PMMA makriksinin tamamen bozunduğunu, geriye kalan kütlelerin sadece MWCNT'lerden kaynaklandığını göstermektedir [79].

DSC analizlerinde PMMA (DMF) için T_g sıcaklığı 91,7 °C bulunmuştur. Bu değer literatür ile de benzerlik göstermektedir [59]. PMMA/MWCNT-OH nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde %0,25 bileşimdeki nanokompozitin camsı geçiş sıcaklığının yüksek olduğu görülmektedir. Hem TG analizi ile hemde DSC analizi ile elde edilen sonuçlar MWCNT-OH eklendiğinde termal kararlılıkta bir artış olduğunu açıkça göstermektedir.

Literatürde *Benlikaya*'nın yaptığı çalışmada, sepiyolit/modifiye sepiyolit THF ortamında PMMA polimerinin camsı geçiş sıcaklığını artırmış, aseton ortamında ise düşürmüştür [80]. PMMA polimerinin T_g değeri 110 °C olarak bulunmuştur. Porter ve arkadaşları, PMMA polimerinin camsı geçiş sıcaklığını 108 °C, **Elshereksi ve arkadaşları** 99,9 °C, **Kalakonda ve arkadaşları** ise 96,5 °C olarak bulmuştur [38][81][82]. Bu çalışmada, PMMA (DMF) filminin camsı geçiş sıcaklığı 91,7 °C;

PMMA (THF) filminin ise 86,0 °C olarak belirlenmiştir. Literatürde belirlenen camsı geçiş sıcaklıkları ile uyum söz konusudur. Aradaki farklılıklar ise ölçüm tekniklerinin farklı olması, kullanılan polimerin molekül ağırlıklarının farklı olması gibi sebepler ile oluşabilmektedir.



Tablo 4.2: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin TG ve d[TG] eğrilerinden elde edilen verileri

| Örnekler | T ₅ (°C) | T ₁₀ (°C) | T ₃₀ (°C) | T ₅₀ (°C) | T ₈₀ (°C) | T _{max} (°C) | ss (±) | Rezidü(%) |
|-----------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-------------|-------------|
| PMMA (DMF) | 186,2 | 276,4 | 361,5 | 375,1 | 393,1 | 380,3 | 0,70 | 0 |
| PMMA/MWCNT (DMF, %0,25) | 195,6 | 272,2 | 362,4 | 377,7 | 394,4 | 382,6 | 0,93 | 0 |
| PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) | 189,2 | 266,6 | 364,3 | 381,0 | 400,6 | 386,3 | 0,40 | 3,03 |
| PMMA/MWCNT (DMF, %1) | 179,6 | 274,6 | 361,8 | 377,6 | 395,0 | 383,7 | 1,78 | 1,75 |
| PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) | 176,9 | 234,6 | 362,3 | 381,4 | 402,6 | 388,3 | 1,16 | 0,87 |
| PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,5) | 176,0 | 248,9 | 363,4 | 380,9 | 401,8 | 386,2 | 3,87 | 0,53 |
| PMMA/MWCNT-OH (DMF, %1) | 183,7 | 264,7 | 362,6 | 381,3 | 403,4 | 386,6 | 2,06 | 0,91 |
| PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %0,25) | 196,7 | 265,5 | 362,5 | 377,4 | 394,3 | 381,9 | 0,69 | 0,58 |
| PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %0,5) | 193,6 | 267,6 | 366,0 | 380,4 | 398,6 | 384,8 | 0,14 | 0,73 |
| PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) | 170,5 | 252,7 | 363,7 | 379,8 | 391,2 | 385,1 | 0,64 | 1,01 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %0,25) | 169,7 | 218,3 | 358,6 | 374,4 | 391,8 | 380,4 | 1,34 | 0,52 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %0,5) | 188,9 | 220,0 | 362,0 | 377,2 | 395,0 | 380,3 | 1,27 | 0,53 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) | 179,7 | 218,6 | 365,5 | 380,7 | 399,7 | 385,0 | 0,71 | 0,52 |

Tablo 4.3: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin TG ve d[TG] eğrilerinden elde edilen verileri

| Örnekler | T ₅ (°C) | T ₁₀ (°C) | T ₃₀ (°C) | T ₅₀ (°C) | T ₈₀ (°C) | T _{max} (°C) | ss (±) | Rezidü(%) |
|------------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-------------|-------------|
| PMMA (THF) | 158,8 | 238,0 | 355,4 | 371,8 | 389,8 | 376,6 | 0,10 | 0 |
| PMMA/MWCNT (THF, %0,25) | 157,7 | 250,6 | 359,4 | 376,3 | 394,9 | 380,9 | 0,57 | 0,47 |
| PMMA/MWCNT (THF, %0,5) | 156,0 | 236,0 | 361,2 | 378,1 | 396,0 | 383,3 | 0,21 | 0,37 |
| PMMA/MWCNT (THF, %1) | 157,8 | 248,9 | 361,2 | 378,6 | 398,3 | 381,3 | 1,13 | 0,82 |
| PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,25) | 151,9 | 241,6 | 361,3 | 375,9 | 394,1 | 378,9 | 1,84 | 0,10 |
| PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) | 158,2 | 263,1 | 364,1 | 378,5 | 397,6 | 380,8 | 1,49 | 0,31 |
| PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,1) | 155,5 | 253,8 | 357,2 | 374,2 | 393,5 | 380,1 | 1,70 | 0 |
| PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,25) | 167,7 | 239,2 | 357,2 | 371,1 | 388,2 | 377,9 | 0,21 | 0,59 |
| PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) | 163,7 | 261,1 | 364,6 | 377,4 | 393,2 | 380,7 | 0,35 | 2,26 |
| PMMA/MWCNT-COOH (THF, %1) | 171,4 | 294,4 | 362,8 | 375,8 | 391,7 | 379,4 | 1,41 | 1,01 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %0,25) | 166,6 | 280,5 | 360,7 | 374,2 | 391,7 | 378,3 | 1,50 | 0,68 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %0,5) | 160,9 | 288,3 | 364,8 | 377,1 | 394,2 | 378,4 | 1,56 | 2,22 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) | 131,0 | 187,3 | 358,6 | 374,7 | 394,1 | 379,7 | 0,85 | 1,18 |

4.2.1.3 Termal Kinetik Analizleri

10 °C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilen TG analizlerinden elde edilen maksimum bozunma sıcaklıklarına göre (Tablo 4.2 ve 4.3) termal kararlılığında en çok artış olduğu görülen nanokompozitlerin kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. DMF ve THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve modifiye MWCNT nanokompozit malzemelerinin termal kinetik çalışmaları farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15 ve 20 °C/dk) gerçekleştirilmiştir. Kissinger, FWO ve Friedmann eşitliklerinde farklı ısıtma hızlarında elde edilen veriler kullanılarak, Tablo 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7’de verilen aktivasyon enerjileri elde edilmiştir.

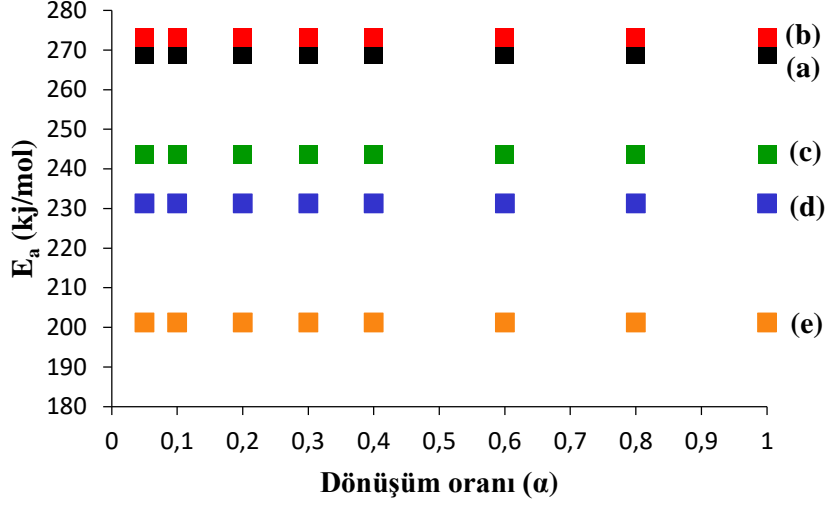
Şekil 3.28-3.32 arasında PMMA (DMF), PMMA/MWCNT (DMF, %0,5), PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25), PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) ve PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1), Şekil 3.48-3.52 arasında da PMMA (THF), PMMA/MWCNT (THF, %0,5), PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5), PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) ve PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1), filmlerinin farklı ısıtma oranlarında (5, 10, 15 ve 20 °C) elde edilen TG eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerden elde edilen veriler, Kissinger, FWO ve Friedmann termal kinetik fonksiyonlarının çözümlerinde kullanılarak malzemelerin termal bozunmalarına ait aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Şekil 3.33-3.47 ve Şekil 3.53-3.67 arasında bu fonksiyonlara ait eğriler görülmektedir. Kissinger ve FWO eğrilerinin eğim değerlerinden yararlanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri ve regrasyon katsayıları (R^2) Tablo 4.4 ve 4.6’da verilmiştir. Friedmann eğrilerinin eğiminden yararlanılarak farklı dönüşüm oranlarında (α) elde edilen aktivasyon enerjilerinin dağılımı Şekil 4.3 ve 4.4’te, aktivasyon enerjileri de Tablo 4.5 ve Tablo 4.7’de görülmektedir. Bu değerler incelendiğinde elde edilen eğrilerinin R^2 değerlerinin 0,9738-0,9960 aralığında olduğu görülmektedir. PMMA (DMF) filminin aktivasyon enerjisi Kissinger, FWO ve Friedmann fonksiyonlarına göre sırası ile 263, 261 ve 269 kJ/mol olarak hesaplanırken, PMMA (THF) filminin aktivasyon enerjisi sırası ile, 198, 198 ve 203 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, çözücü etkisi ile polimerin aktivasyon enerjisinin değiştiği söylenebilir. Ayrıca, bu durum THF ile hazırlanan PMMA filminin, DMF ortamında hazırlanan PMMA filmine göre, termal kararlılığının daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu sonuç aynı zamanda TG

eğrilerinden elde edilen sonuçlar ile de örtüşmektedir (Tablo 4.2 ve 4.3) [83]. Literatürde PMMA'nın termal bozunmasına ait aktivasyon enerjisi çeşitli fonksiyonlarla ve çeşitli yaklaşımlar ile incelenmiştir. Sıfır ve birinci dereceden bir bozunma olduğu varsayılarak yapılan bir hesaplamada 180 kJ/mol bulunan bu değer, dönüşüm oranı (α) değiştikçe 200 kJ/mol'ün üzerinde bulunmuştur [84]. PMMA matriks içerisine MWCNT ve modifiye MWCNT eklenmesi ile genel olarak aktivasyon enerjisinde bir artış görülmemiştir. Bu sonuçta TG eğrilerinden elde edilen maksimumu bozunma sıcaklıklarında da önemli bir değişim görülmemesi ile örtüşmektedir. PMMA filminin THF ortamında hazırlanmış halinde görülen durum PMMA/MWCNT ve PMMA/Modifiye MWCNT nanokompozitlerinde de geçerlidir. DMF ortamında hazırlanan nanokompozitlerin aktivasyon enerjileri daha yüksektir.

Friedmann eşitliğine göre farklı dönüşüm oranlarında elde edilen aktivasyon enerjileri aynıdır. Bu sonuç, ısıtma hızına bağlı olarak termal bozunma mekanizmasında bir değişim olmadığı şeklinde yorumlanmıştır.

Tablo 4.4: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve modifiye MWCNT nanokompozitlerinin Kissinger ve FWO metotları kullanılarak hesaplanan R^2 ve aktivasyon enerjisi (kJ/mol) değerleri

| Örnek | Kissinger Metodu | | FWO Metodu | |
|-----------------------------|------------------|-------------------|------------|-------------------|
| | R^2 | E_a (kJ/mol) | R^2 | E_a (kJ/mol) |
| PMMA (DMF) | 0,9850 | 263 | 0,9862 | 261 |
| PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) | 0,9916 | 268 | 0,9922 | 265 |
| PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) | 0,9738 | 238 | 0,9842 | 243 |
| PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) | 0,9882 | 196 | 0,9893 | 197 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) | 0,9958 | 226 | 0,9961 | 225 |



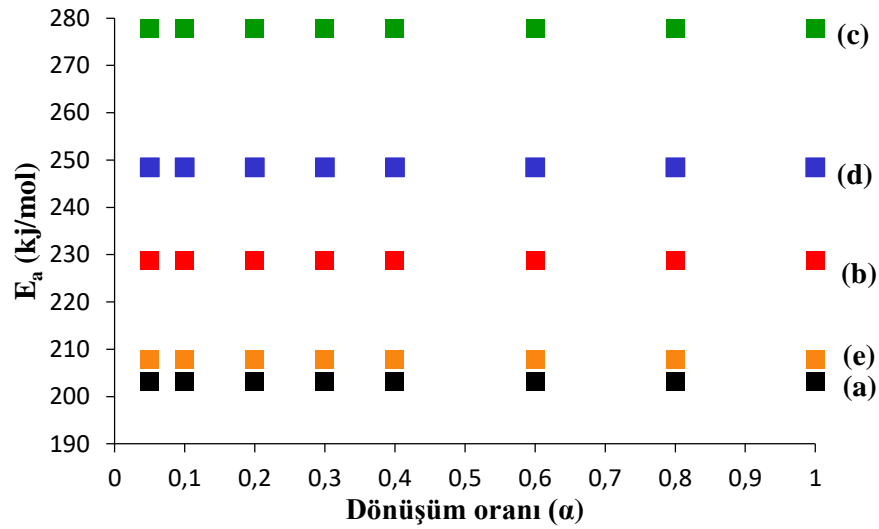
Şekil 4.3: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin Friedmann eşitliği ile farklı dönüşüm oranlarında hesaplanan aktivasyon enerjilerinin dağılımı (a) PMMA (DMF) (b)PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) (c) PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) (d) PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) (e) PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1)

Tablo 4.5: DMF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve modifiye MWCNT nanokompozitlerinin Friedmann metodu kullanılarak hesaplanan R² ve aktivasyon enerjisi (kJ/mol) değerleri

| Örnek | Dönüşüm Oranı (α) | R ² | E _a (kJ/mol) |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------|-------------------------|
| PMMA (DMF) | 0,05/0,1/0,2/0,4 0,6/0,8/0,9 | 0,9856 | 269 |
| PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) | | 0,9919 | 273 |
| PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) | | 0,9749 | 244 |
| PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) | | 0,9888 | 201 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) | | 0,9960 | 231 |

Tablo 4.6: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve modifiye MWCNT nanokompozitlerinin Kissinger ve FWO metotları kullanılarak hesaplanan R^2 ve aktivasyon enerjisi (kJ/mol) değerleri

| Örnek | Kissinger Metodu | | FWO Metodu | |
|-----------------------------|------------------|----------------|------------|----------------|
| | R^2 | E_a (kJ/mol) | R^2 | E_a (kJ/mol) |
| PMMA (THF) | 0,9969 | 198 | 0,9972 | 198 |
| PMMA/MWCNT (THF, %0,5) | 0,9986 | 215 | 0,9991 | 223 |
| PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) | 0,9665 | 272 | 0,9690 | 269 |
| PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) | 0,9983 | 235 | 0,9986 | 241 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) | 0,9867 | 195 | 0,9989 | 203 |



Şekil 4.4: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin Friedmann eşitliği ile farklı dönüşüm oranlarında hesaplanan aktivasyon enerjilerinin dağılımı
(a) PMMA (THF) (b) PMMA/MWCNT (THF, %0,5)
(c) PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) (d) PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) (e) PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1)

Tablo 4.7: THF ortamında hazırlanan PMMA/MWCNT ve modifiye MWCNT nanokompozitlerinin Friedmann metodu kullanılarak hesaplanan R^2 ve aktivasyon enerjisi (kJ/mol) değerleri

| Örnek | Dönüşüm Oranı (α) | R^2 | E_a (kJ/mol) |
|-----------------------------|---------------------------------|--------|----------------|
| PMMA (THF) | 0,05/0,1/0,2/0,4 0,6/0,8/0,9 | 0,9856 | 203 |
| PMMA/MWCNT (THF, %0,5) | | 0,9919 | 229 |
| PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) | | 0,9749 | 278 |
| PMMA/MWCNT-COOH (THF, %1) | | 0,9888 | 248 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) | | 0,9960 | 208 |

DMF ortamında hazırlanan saf PMMA filminin Kissinger, FWO ve Friedmann fonksiyonları kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri incelendiğinde, aktivasyon enerjilerinin sırası ile 263, 261 ve 269 kJ/mol olduğu görülmüştür. Aynı hesaplamalar THF ortamında hazırlanan saf PMMA için yapıldığında sırasıyla, 198,198 ve 203 kJ/mol olarak bulunmuştur. Buna göre THF ortamında malzemelerin aktivasyon enerjilerinin düşmesi, DMF ortamındaki etkileşimler ile kıyaslandığında THF ortamındaki etkileşimlerin daha zayıf olduğunu göstermektedir.

4.2.1.4 SEM

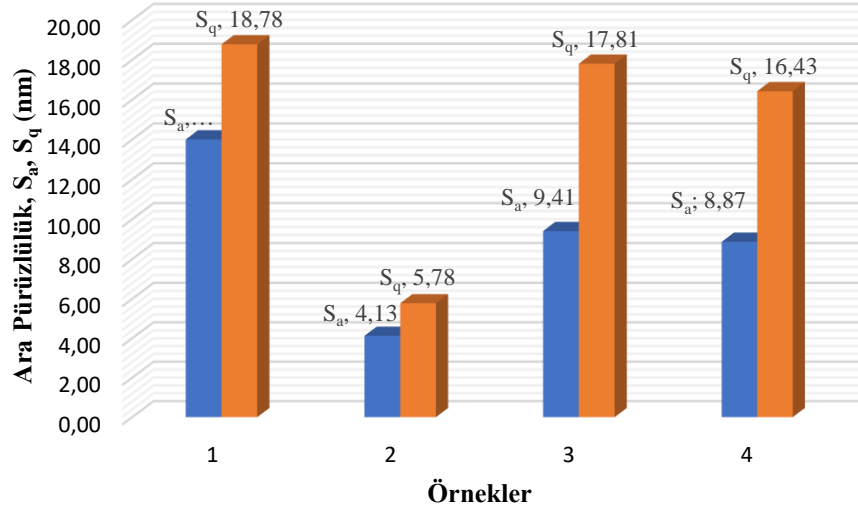
PMMA/MWCNT (DMF, %0,5), PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25), PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) ve PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.68'de verilmiştir. PMMA/MWCNT (THF, %0,5), PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5), PMMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) ve PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) için elde edilen SEM görüntüleri ise Şekil 3.69'da verilmiştir. Bu SEM görüntüleri incelendiğinde MWCNT, MWCNT-OH ve MWCNT-COOH nanoparçacıklarının polimer matriks içerisinde homojen dağılımı görülmektedir. Fakat MWCNT-O-APTS nanoparçacıklarının bir araya gelme eğilimlerinin yüksek olduğu, görüntülerdeki topaklanmalar ile açık bir şekilde kendini göstermektedir.

4.2.1.5 AFM

AFM ile elde edilen yüzey fotoğrafları Şekil 3.70-3.73 arasında gösterilmiştir. Bu fotoğraflar incelendiğinde en pürüzlü yüzeyin MWCNT-O-APTS eklenerek hazırlanan nanokompozit malzemelerde olduğu görülmektedir. Bu sonuç SEM sonuçları ile de örtüşmektedir. Bunun nedeni MWCNT-O-APTS nanoparçacıklarının aglomerasyona eğiliminin yüksek olmasıdır. AFM analizlerinden elde edilen S_a ve S_q değerleri ile pürüzlülük değerlendirmesi yapılabilir [85]. S_a (elde edilen yükseklik değerlerinin ortalaması) ve S_q (yüksekliğin standart sapması) değerleri Tablo 4.8’de, dağılımları ise Şekil 4.5’te verilmiştir.

Tablo 4.8: THF ortamında hazırlanan PMMA nanokompozitlerine ait pürüzlülük parametreleri

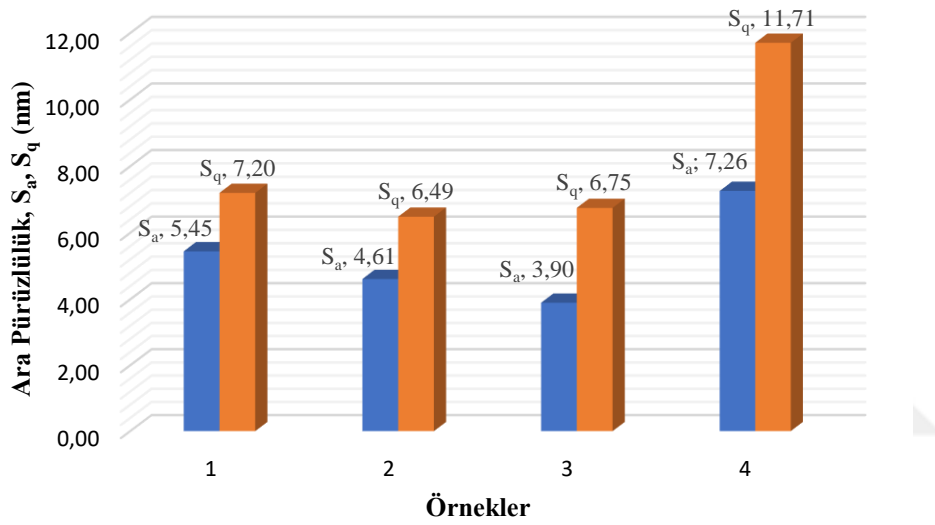
| Örnek | S_a (nm) | S_q (nm) |
|-----------------------------|------------|------------|
| PMMA/MWCNT (THF, %0,5) | 14,01 | 18,78 |
| PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) | 4,13 | 5,78 |
| PMMA/MWCNT-COOH (THF, %1) | 9,41 | 17,81 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) | | |



Şekil 4.5: (1) PMMA/MWCNT (%0,5); (2) PMMA/MWCNT-OH (THF, %0,5); (3) PMMA/MWCNT-COOH (THF, %1); (4) PMMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) nanokompozitlerine ait alan pürüzlülük parametrelerinin dağılımı

Tablo 4.9: DMF ortamında hazırlanan PMMA nanokompozitlerine ait pürüzlülük parametreleri

| Örnek | S _a (nm) | S _q (nm) |
|-----------------------------|---------------------|---------------------|
| PMMA/MWCNT (DMF, %0,5) | 14,01 | 18,78 |
| PMMA/MWCNT-OH (DMF, %0,25) | 4,13 | 5,78 |
| PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1) | 9,41 | 17,81 |
| PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) | 7,26 | 11,71 |



Şekil 4.6: (1) PMMA/MWCNT (DMF, %0,5); (2) PMMA/MWCNT-OH (DMF,%0,25); (3) PMMA/MWCNT-COOH (DMF, %1); (4) PMMA/MWCNT-O-APTS (DMF, %1) nanokompozitlerine ait alan pürüzlülük parametrelerinin dağılımı

4.2.2 PBMA/MWCNT ve PBMA/Modifiye MWCNT Nanokompozitleri

4.2.2.1 FTIR-ATR Analizleri

PBMA'nın karakteristik pikleri 1143, 1235, 1378, 1453, 1719, 2871, 2955 cm⁻¹ noktalarında görülmektedir. Piklerde çok keskin değişiklikler olmaması

malzemeler arasında güçlü bir kimyasal etkileşimin olmadığını, fiziksel etkileşimler olduğunu göstermektedir.

4.2.2.2 Termal Analizleri

Saf PBMA'nın termal bozunması baskın olarak rastgele ayrışma ile gerçekleşmektedir [86]. PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin TG analizlerinden elde edilen parametreler Tablo 4.9'da verilmektedir. PBMA'nın termal bozunması TG ve d[TG] eğrilerinden de görülebileceği gibi tek basamakta gerçekleşmektedir [87]. THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT filmlerinde PBMA (THF) filminde görülmeyen omuzlar 300 ve 400 °C civarında kendini göstermektedir. PBMA içerisine MWCNT ve modifiye MWCNT eklendiğinde maksimum bozunma sıcaklığının önemli derecede artış gösterdiği Tablo 4.9'daki verilerden görülmektedir. Saf MWCNT eklendiğinde maksimum artış (50 °C) %1'lik bileşimde görülmektedir. MWCNT-OH eklenerek hazırlanan kompozitlerde de en büyük artış (55 °C) %1'lik bileşimde görülmektedir. MWCNT-COOH kompozitlerinde en büyük artış (49 °C) %0,5'lik bileşimde oluşmuştur. Literatürde *Suhailath ve arkadaşları* radikalik polimerizasyon ile sentezledikleri PBMA'nın maksimum bozunma sıcaklığını 316 °C olarak belirlemişler ve içerisine TiO₂ eklediklerinde yine polimerizasyon ile elde ettikleri kompozitlerde, maksimum bozunma sıcaklığında yaklaşık 20 °C'lik bir artış gözlemlemişlerdir [19].

Tablo 4.10: PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin TG ve d[TG] eğrilerinden elde edilen verileri

| Örnekler | T ₅ (°C) | T ₁₀ (°C) | T ₃₀ (°C) | T ₅₀ (°C) | T ₈₀ (°C) | T _{max} (°C) | ss (±) | Rezidü(%) |
|------------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|--------|-----------|
| PBMA (toz) | 197,4 | 213,0 | 258,8 | 275,5 | 307,3 | 280,0 | 0,03 | 0 |
| PBMA (THF) | 247,9 | 270,0 | 292,4 | 311,6 | 341,3 | 313,9 | 0,64 | 0 |
| PBMA/MWCNT (THF, %0,25) | 293,0 | 311,8 | 337,9 | 353,2 | 378,8 | 357,0 | 2,14 | 0,52 |
| PBMA/MWCNT (THF, %0,5) | 281,4 | 301,3 | 337,1 | 352,5 | 379,2 | 355,3 | 1,25 | 0,68 |
| PBMA/MWCNT (THF, %1) | 285,5 | 303,8 | 341,3 | 363,4 | 394,5 | 364,3 | 1,77 | 1,69 |
| PBMA/MWCNT-OH (THF, %0,25) | 282,1 | 302,3 | 345,5 | 367,2 | 398,0 | 366,9 | 3,33 | 0,86 |
| PBMA/MWCNT-OH (THF, %0,5) | 277,8 | 298,3 | 338,3 | 362,7 | 396,2 | 369,1 | 5,66 | 1,20 |
| PBMA/MWCNT-OH (THF, %1) | 271,5 | 293,0 | 339,4 | 365,4 | 402,2 | 369,8 | 1,65 | 2,04 |
| PBMA/MWCNT-COOH (THF, %0,25) | 284,7 | 307,5 | 335,6 | 353,5 | 379,0 | 354,6 | 2,67 | 0,63 |
| PBMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) | 291,4 | 311,6 | 342,6 | 361,0 | 387,2 | 355,2 | 0 | 0,97 |
| PBMA/MWCNT-COOH (THF, %1) | 273,5 | 295,2 | 331,3 | 350,4 | 382,0 | 355,3 | 2,43 | 1,29 |
| PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %0,25) | 285,8 | 300,4 | 330,5 | 348,5 | 381,4 | 347,9 | 1,63 | 0 |
| PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %0,5) | 289,5 | 306,5 | 337,0 | 356,8 | 385,5 | 359,4 | 1,70 | 0,96 |
| PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) | 291,4 | 314,1 | 350,4 | 367,7 | 394,7 | 369,5 | 0,78 | 1,51 |

4.2.2.3 DSC Analizleri

Suhailath ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada PBMA'nın camsı geçiş sıcaklığını DSC analizi ile 20,6 °C olarak belirlemişlerdir. Bu düşük camsı geçiş sıcaklığı sebebi ile PBMA'nın daha çok termoplastik elastomerlerde yumuşak kısım olarak tercih edildiğini vurgulamışlardır [19]. Yang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada monomerden yola çıkarak elde ettikleri PBMA için camsı geçiş sıcaklığını 33,1 °C olarak belirlemişlerdir [18]. Bu çalışmada kullanılan toz PBMA için camsı geçiş sıcaklığı, 18 °C olarak belirlenmiştir. Bu değer literatürle uyum içersindedir. THF ortamında hazırlanan PBMA filminin camsı geçiş sıcaklığı ise 35,3 °C olarak belirlenmiştir. PBMA matriksi içerisine eklenen MWCNT ve modifiye MWCNT dolgu maddeleri camsı geçiş sıcaklıklarına anlamlı bir etkide bulunmamıştır. Bu sonuçlar, literatürde PBMA matriksi içerisine MMT eklenerek elde edilen kompozit malzemelerin DSC analizlerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıklarındaki eğilim ile uyumludur. Genel olarak, THF'nin PBMA'nın termal özelliğini anlamlı derecede değiştirdiği sonucuna varılmıştır.

4.2.2.4 Termal Kinetik Analizleri

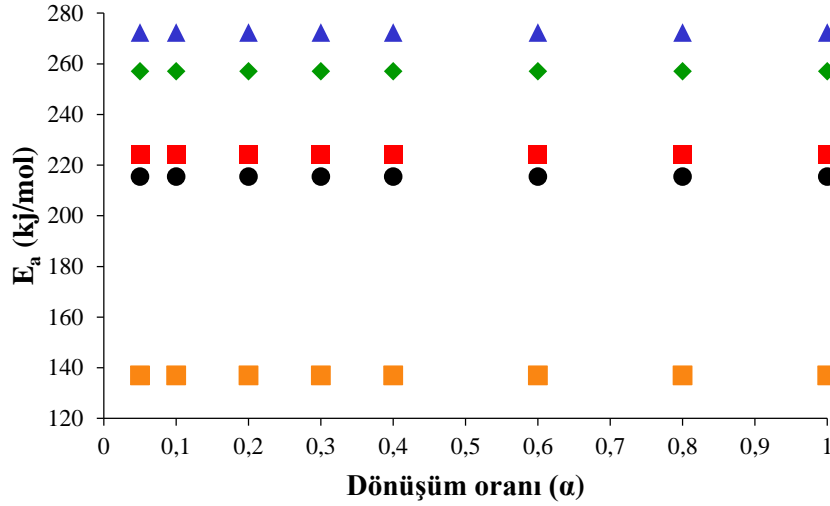
10 °C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilen TG analizlerinden elde edilen maksimum bozunma sıcaklıklarına göre (Tablo 4.9) termal kararlılığında en çok artış olduğu görülen nanokompozitlerin kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT ve modifiye MWCNT nanokompozit malzemelerinin termal kinetik çalışmaları farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20 ve 30 °C/dk) gerçekleştirilmiştir. Kissinger, FWO ve Friedmann eşitliklerinde farklı ısıtma hızlarında elde edilen veriler kullanılarak, Tablo 4.10 ve 4.11'de verilen aktivasyon enerjileri elde edilmiştir.

Şekil 3.28-3.32 arasında PBMA (THF), PBMA/MWCNT (THF, %1), PBMA/MWCNT-OH (THF, %1), PBMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) ve PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1), filmlerinin farklı ısıtma oranlarında (5, 10, 20 ve 30 °C) elde edilen TG eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerinden elde edilen veriler,

Kissinger, FWO ve Friedmann termal kinetik fonksiyonlarının çözümlerinde kullanılarak malzemelerin termal bozunmalarına ait aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Şekil 3.91- 3.105 arasında bu fonksiyonlara ait eğriler görülmektedir. Kissinger ve FWO eğrilerinin eğim değerlerinden yararlanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri ve regresyon katsayıları (R^2) Tablo 4.10'da verilmiştir. Friedmann eğrilerinin eğiminden yararlanılarak farklı dönüşüm oranlarında (α) elde edilen aktivasyon enerjilerinin dağılımı Şekil 4.6'da, aktivasyon enerjileri de Tablo 4.11'de görülmektedir. Bu değerler incelendiğinde elde edilen eğrilerinin R^2 değerlerinin 0,9107-0,9979 aralığında olduğu görülmektedir. Her üç fonksiyon ile hesaplanan aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında MWCNT-O-APTS eklenmiş nanokompozitin aktivasyon enerjisinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 4.11: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT ve modifiye MWCNT nanokompozitlerinin Kissinger ve FWO metotları kullanılarak hesaplanan R^2 ve aktivasyon enerjisi (kJ/mol) değerleri

| Örnek | Kissinger Metodu | | FWO Metodu | |
|-----------------------------|------------------|-------------------|------------|-------------------|
| | R^2 | E_a (kJ/mol) | R^2 | E_a (kJ/mol) |
| PBMA (THF) | 0,9068 | 210 | 0,9144 | 210 |
| PBMA/MWCNT (THF, %1) | 0,9978 | 221 | 0,9980 | 218 |
| PBMA/MWCNT-OH (THF, %1) | 0,9894 | 244 | 0,9909 | 250 |
| PBMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) | 0,9380 | 123 | 0,9523 | 135 |
| PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) | 0,9954 | 259 | 0,9960 | 264 |



Şekil 4.7: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin Friedmann eşitliği ile farklı dönüşüm oranlarında hesaplanan aktivasyon enerjilerinin dağılımı (a) PBMA (THF) (b) PBMA/MWCNT (THF, %1) (c) PBMA/MWCNT-OH (THF, %1) (d) PBMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) (e) PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1)

Tablo 4.12: THF ortamında hazırlanan PBMA/MWCNT ve modifiye MWCNT nanokompozitlerinin Friedmann metodu kullanılarak hesaplanan R² ve aktivasyon enerjisi (kJ/mol) değerleri

| Örnek | Dönüşüm Oranı (α) | R ² | E _a (kJ/mol) |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------|-------------------------|
| PBMA (THF) | 0,05/0,1/0,2/0,4 0,6/0,8/0,9 | 0,9107 | 215 |
| PBMA/MWCNT (THF, %1) | | 0,9979 | 224 |
| PBMA/MWCNT-OH (THF, %1) | | 0,9905 | 257 |
| PBMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) | | 0,9489 | 137 |
| PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) | | 0,9959 | 272 |

4.2.2.5 SEM

PBMA/MWCNT (THF, %1), PBMA/MWCNT-OH (THF, %1), PBMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) ve PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.106’da verilmiştir. Bu SEM görüntüleri incelendiğinde MWCNT, MWCNT-OH ve MWCNT-COOH nanoparçacıklarının polimer matrisi içerisinde homojen dağılımı görülmektedir. Fakat MWCNT-O-APTS nanoparçacıklarının bir araya gelme eğilimlerinin yüksek olduğu, görüntülerdeki topaklanmalar ile açık bir şekilde kendini göstermektedir.

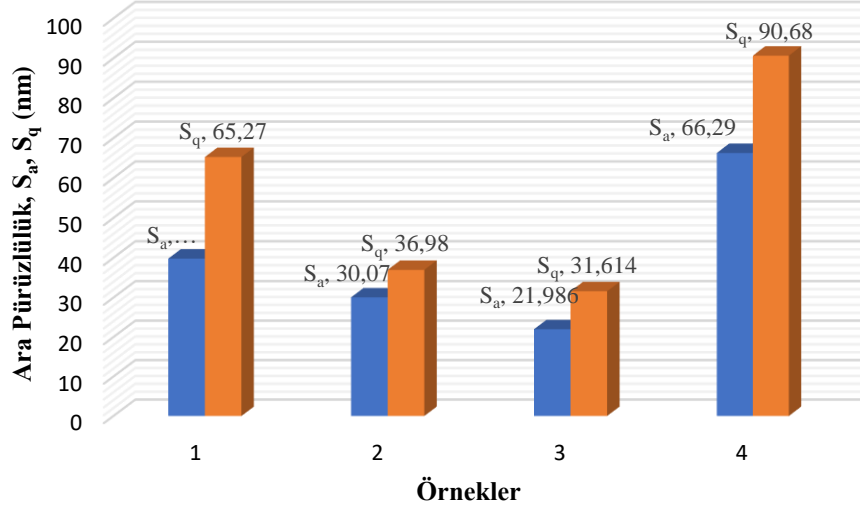
4.2.2.6 AFM

AFM ile elde edilen yüzey fotoğrafları Şekil 3.107-3.110 arasında gösterilmiştir. Bu fotoğraflar incelendiğinde en pürüzlü yüzeyin MWCNT-O-APTS eklenerek hazırlanan nanokompozit malzemelerde olduğu görülmektedir. Bu sonuç SEM sonuçları ile de örtüşmektedir. Bunun nedeni MWCNT-O-APTS nanoparçacıklarının aglomerasyona eğiliminin yüksek olmasıdır.

AFM ölçümlerinde data toplamak için data türü yükseklik olarak ayarlanmalıdır. “Pürüzlülük” komutu ise, klasik pürüzlülük değerleri, tüm görüntü için yüzey alanı hesaplamaları da dahil olmak üzere, yüzeyler üzerinde çok çeşitli istatistikler oluşturur. Alan pürüzlülük değerleri S_a ve S_q anlamlı değerler verir. [88][89]. S_a (elde edilen yükseklik değerlerinin ortalaması) ve S_q (yüksekliğin standart sapması) değerleri Tablo 4.12’de, dağılımları ise Şekil 4.7’de verilmiştir

Tablo 4.13: THF ortamında hazırlanan PBMA nanokompozitlerine ait pürüzlülük parametreleri

| Örnek | S_a (nm) | S_q (nm) |
|-----------------------------|------------|------------|
| PBMA/MWCNT (THF, %1) | 39,81 | 65,27 |
| PBMA/MWCNT-OH (THF, %1) | 30,07 | 36,98 |
| PBMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5) | 21,99 | 31,61 |
| PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) | 66,29 | 90,68 |



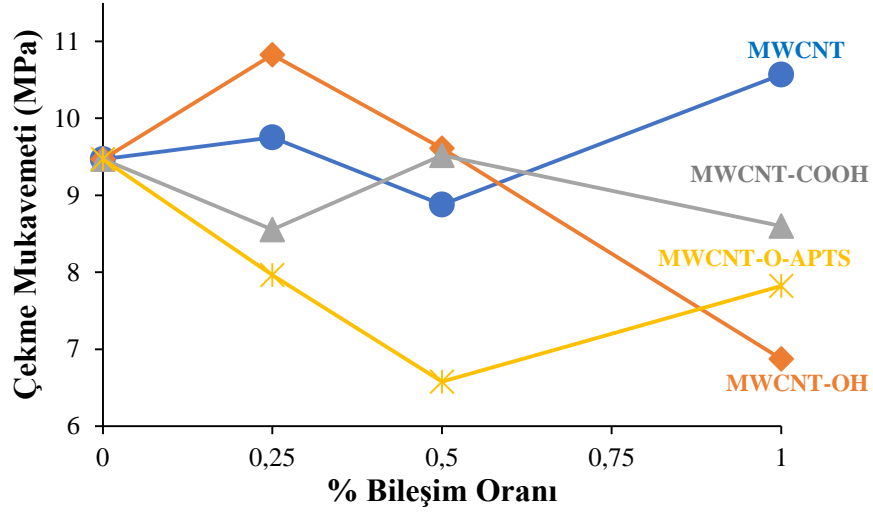
Şekil 4.8: (1) PBMA/MWCNT (%1); (2) PBMA/MWCNT-OH (THF, %1); (3) PBMA/MWCNT-COOH (THF, %0,5); (4) PBMA/MWCNT-O-APTS (THF, %1) nanokompozitlerine ait alan pürüzlülük parametrelerinin dağılımı

4.2.2.7 Çekme Testi

Elde edilen uzama-kuvvet (gerinim-gerilim) grafiklerinde 10-15 N kuvvete kadar sürekli ve orantılı bir şekilde artış görülmektedir. Bu maksimum noktaya akma dayanımı (Şekil 1.19) adı verilmektedir. Akma dayanımı noktasına kadar gerçekleşen şekil değişimleri, elastik şekil değişimleridir. Bu noktada uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında, numune başlangıç noktasındaki haline kalıcı bir hasar olmadan geri dönecektir. Gerilim değeri akma dayanımının üzerine çıktığında plastik şekil değişimi başlamaktadır. Gerinim ve gerilim arasında bulunan doğrusallık ortadan kalkmaktadır. Akma dayanımının aşıldığı bu bölgede numune üzerindeki gerinimi (uzamayı) arttırmak için uygulanması gereken gerilim de artmaktadır. Numuneyi daha da uzatmak için gereken gerilim artışı, belli bir değerden sonra azalmaya başlamaktadır. Gerilimin azalmaya başladığı bu noktada “boyun verme” gerçekleşmektedir. Bu noktadan sonra numunenin kesit alanında daralma olmaya başlamaktadır. Bu eğilimler numunelerin çekme sırasındaki fotoğraflarında görülmektedir (Şekil 3.110-3.122). Eğri üzerinde oluşan bu tepe noktasına da en yüksek çekme dayanımı (Şekil 1.19) denilmektedir. Bu değerden sonra kopma noktasına kadar numune bir miktar daha uzamaktadır.

Tablo 3.5-3.8 arasında PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT filmlerinin çekme testi ile ilgili sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçların dağılımı ise Şekil 4.8’de verilmiştir. Çekme mukavemeti malzemelerin belirli koşullar altında çekilmesi sırasında malzemenin uzama miktarının ölçülmesine dayalı olarak belirlenmektedir. PBMA (THF) filminin çekme mukavemeti 9,47 MPa bulunmuştur. PBMA matriks içerisine eklenen MWCNT ve modifiye MWCNT’lerin PBMA’nın çekme mukavemetine etkisi genellenemeyecek şekilde gözlemlenmiştir. PBMA içerisine %1 bileşim oranında MWCNT eklendiğinde maksimum mukavemet artışı (10,57 MPa) gerçekleşmiştir. PBMA matriks içerisine %0,25 bileşim oranında MWCNT-OH eklendiğinde maksimum mukavemet artışı (10,83 MPa) gerçekleşmiştir. PBMA matriks içerisine %0,5 bileşim oranında MWCNT-COOH eklendiğinde maksimum mukavemet artışı (9,52 MPa) gerçekleşmiştir. PBMA matriks içerisine her üç oranda eklenen MWCNT-O-APTS’nin çekme mukavemetine negatif etkisi olmuştur. Yani çekme mukavemeti düşmüştür. Çekme testleri yapılırken çekilen fotoğraflar incelendiğinde malzemelerin kopma noktaları önem kazanmaktadır. Malzemenin uç noktalarından kırılması homojen dağılım olmamasına bağlı olarak gelişen bir durum olabilir. Malzemenin çekme sırasında alttaki ya da üstteki bir noktadan tek bir seferde kopması aynı zamanda mukavemeti de olumsuz yönde etkilemektedir. Bu kopma şekli özellikle MWCNT-O-APTS eklenmiş kompozitlerde daha net görülmektedir. Çekme testinden alınan uzama dereceleri (%) sayıları da malzemenin esnekliği ile ilgili bilgi sağlamaktadır. Elde edilen tüm sonuçlar incelendiğinde PBMA (THF) filminin %295 ile maksimum uzamaya ve buna bağlı olarak maksimum esnekliğe sahip olduğu söylenebilir.

Literatürde polimerizasyon ile elde edilen PBMA için çekme mukavemeti, 22,72 MPa bulunmuştur [19]. Bu değer farklılığı sentez yöntemlerinin farklı olmasından veya kullanılan polimerin yoğunluğunu farklı olmasından da kaynaklanabilir.



Şekil 4.9: Bileşim oranlarına bağlı olarak PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT filmlerinin çekme mukavemeti dağılımları

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile polimer matriksli nanokompozit hazırlanmasında, dolgu maddesi olarak MWCNT ve modifiye MWCNT'ler (MWCNT-OH, MWCNT-COOH, MWCNT-O-APTS); polimer olarak ise PMMA ve PBMA kullanılmıştır.

Dolgu maddelerinin karakterizasyonunda FTIR-ATR, BET, TG/DTA ve SEM cihazları kullanılmıştır ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- FTIR-ATR spektrumlarında MWCNT'nin modifiye olduğunu gösteren pikler oluşmuştur.
- TG/DTA analizleri MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin termal olarak oldukça kararlı olduğunu göstermiştir. Modifikasyonda kullanılan molekül büyüklüğü arttıkça termal kararlılıkta düşüş olduğu görülmüştür. Analiz sonunda kalan rezidü miktarları da MWCNT'lerin modifiye olduğunu kanıtlamaktadır.
- BET analizlerinden, modifikasyon ile yüzeye bağlanan grubun hacminin artması sonucunda MWCNT'nin yüzey alanı değerinin azaldığını göstermektedir.
- SEM görüntülerinden, MWCNT'nin yüzey karakterizasyonu etkisiyle MWCNT'lerin biraraya gelme eğiliminin azaldığı sonucuna varılmıştır.

DMF ve THF ortamında elde edilen PMMA nanokompozitlerinin karakterizasyonu FTIR-ATR, TG/DTA, DSC, SEM ve AFM kullanılarak gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- FTIR-ATR analizlerinin sonuçları, polimer matriks içerisinde MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin varlığını kanıtlamakta ve dolgu maddesi ile polimer matriks arasında fiziksel etkileşim olduğunu göstermektedir.
- TG/DTA analizlerinden elde edilen d[TG] eğrilerine göre PMMA'nın termal degradasyonu, genel olarak üç basamakta olmaktadır. Fakat en yüksek kütle kaybı 3. basamakta gerçekleşmektedir.

- TG/DTA analizlerinin sonuçları, PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin termal kararlılıklarının genel olarak saf PMMA filmine göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. THF ve DMF ortamında elde edilen sonuçlar kıyaslandığında DMF matriks içerisinde elde edilen kompozit malzemelerin termal kararlılığının daha yüksek olduğu görülmektedir.
- Termal kinetik analiz sonuçlarına bakıldığında, PMMA/MWCNT ve PMMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin termal bozunma kinetiklerinin Kissinger, FWO ve Friedman fonksiyonlarına uyumlu olduğu ve her üç fonksiyon ile hesaplanan aktivasyon enerjilerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir.
- Termal kinetik analiz sonuçlarına göre, en yüksek aktivasyon enerjisi değerleri, DMF ortamında PMMA içerisine %0,5 MWCNT eklendiğinde, THF ortamında ise PMMA içerisine %0,5 MWCNT-OH eklendiğinde elde edilmiştir.
- SEM görüntüleri incelendiğinde PMMA matriks içerisinde MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin homojen dağıldıkları görülmektedir. Fakat MWCNT-O-APTS eklenen nanokompozitlerde aglomerasyona eğilim olduğu görülmüştür.
- AFM görüntüleri ve elde edilen pürüzlülük parametreleri dolgu maddelerinin genel olarak yüzeyde homojen dağıldığını kanıtlamaktadır. Fakat MWCNT-O-APTS ile elde edilen nanokompozitlerinin yüzey görüntüleri dağılımın homojen olmadığını göstermektedir.

THF ortamında elde edilen PBMA nanokompozitlerinin karakterizasyonu FTIR-ATR, TG/DTA, DSC, SEM, AFM ve çekme cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- FTIR-ATR analizlerinin sonuçları, polimer matriks içerisinde MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin varlığını kanıtlamakta ve dolgu maddesi ile polimer matriks arasında fiziksel etkileşim olduğunu göstermektedir.

- TG/DTA analizlerinden elde edilen d[TG] eğrilerine göre PBMA'nın termal degradesyonu bir basamakta gerçekleşmektedir.
- TG/DTA analizlerinin sonuçları, PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin termal kararlılıklarının genel olarak toz halindeki PBMA ve saf PBMA filmine göre daha yüksek olduğunu göstermektedir.
- Termal kinetik analiz sonuçlarına bakıldığında, PBMA/MWCNT ve PBMA/modifiye MWCNT nanokompozitlerinin termal bozunma kinetiklerinin Kissinger, FWO ve Friedman fonksiyonlarına uyumlu olduğu ve her üç fonksiyon ile hesaplanan aktivasyon enerjilerinin birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir.
- Termal kinetik analiz sonuçlarına göre, en yüksek aktivasyon enerjisi PBMA içerisinde %1 MWCNT-O-APTS eklendiğinde elde edilmiştir.
- SEM görüntüleri incelendiğinde PBMA matriks içerisinde MWCNT ve modifiye MWCNT'lerin homojen dağıldıkları görülmektedir. Fakat MWCNT-O-APTS eklenen nanokompozitlerde aglomerasyona eğilim olduğu görülmüştür.
- AFM görüntüleri ve elde edilen pürüzlülük parametreleri dolgu maddelerinin genel olarak yüzeyde homojen dağıldığını kanıtlamaktadır. Fakat MWCNT-O-APTS ile elde edilen nanokompozitlerinin yüzey görüntüleri dağılımın homojen olmadığını göstermektedir.
- Çekme kopma testleri, PBMA filminin ve PBMA nanokompozitlerinin elastik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.
- Çekme kopma testi sonuçlarına bakıldığında, PBMA matriks içerisine eklenen MWCNT, MWCNT-OH ve MWCNT-COOH'ın elastikliğe etkisi önemli derecede olmamakla birlikte, bileşim oranı ile orantılı bir değişim de söz konusu değildir. PBMA matriks içerisine eklenen MWCNT-O-APTS dolgu maddesi homojen dağılmadığı için kopma, beklendiği gibi orta noktadan değil de çeneye yakın alt noktadan gerçekleşmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Kaur, G., Singh, T. and Kumar, A., “Nanotechnology: A Review”, *IJEAR*, 2, 50-53, (2012).
- [2] Mobasser S. and Firoozi A., “. Review of Nanotechnology Applications in Science and Engineering”, *J. Civil Eng. Urban.*, 6 (4): 84-93, (2016).
- [3] Kornmann, X., “Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites”, Ph. D. Thesis, *Luleå Tekniska University, Division of Polymer Engineering*, (1999).
- [4] Khan S.W., Hamadneh N.N. and Khan W.A., “Polymer nanocomposites- synthesis techniques, classification and properties” (ed Sia P.), *Science and applications of Tailored Nanostructures*, ISBN: 978-1-910086-19-3: One Central Press, 50-67, (2017).
- [5] Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, E. R., “Polymer-matrix nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An overview”, *J. Comp. Mater.*, 40, 1511., (2006).
- [6] Mészáros L., “Development Of Polymer Matrix Nanocomposites”, Doktora Tezi, *Faculty of Mechanical Engineering of the Budapest University of Technology and Economics*, (2010).
- [7] Eskizeybek V., “Yüzeylerine kimyasal olarak karbon nanotüpler bağlanmış örgü cam fiber/epoksi nanokompozitlerin üretimi ve tabakalar arası kırılma davranışının incelenmesi,” Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2012).
- [8] Luo J.J. and Daniel I.M., “Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites”, *Composites Science and Technology*, 63, 1607–1616, (2003).
- [9] Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, 354, 56-58, (1991).
- [10] Küçükyıldırım, B. O., Akdoğan, Eker, A., “Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları”, *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, 53, 34-44, (2012).
- [11] Loos M., “Structure of CNTs [online]”, (15.11.2018), <https://sites.google.com/site/cntcomposites/structure-of-cnts>.
- [12] Örs, A., “Karbon Nanotüplerin Polimerler ile Fonksiyonlaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü*, 5, 18-23 (2009).

- [13] Gul R., Zainab N., Asad M., Salma B., Anwar ul Haq A.S., Shabeer A. M. and Gulam A., “An Overview of the Recent Progress in the Synthesis and Applications of Carbon Nanotubes”, *Journal of Carbon Research*, 5,3, (2019).
- [13] Swain S.K. and Jena I., “Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites: A Novel Material”, *Asian J. Chem*, 22, 1-15, (2010).
- [14] Aqel A. et al., “Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation”, *Arabian Journal of Chemistry*, 5, 1–23 (2012).
- [15] Zheng, B., Su, M. and Liu, J., A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity, *Chem. Phys. Lett.*, 3221-322 (2000).
- [16] Salam M.A. and Burk R., “Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes modified with octadecylamine and polyethylene glycol”, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S921–S927, (2017).
- [17] Özlem S. and Hacaloglu J., “Thermal degradation of poly(n-butyl methacrylate), poly(n-butylacrylate) and poly(t-butyl acrylate)”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 161–169, (2013).
- [18] Yang I.K. and Hu C.C., “Preparation and rheological characterization of poly(n-butyl methacrylate)/montmorillonite composites”, *European Polymer Journal*, 42 402–409 (2006).
- [19] Suhailath K. and Ramesan M.T., “Synthesis, characterisation and flame, thermal and electrical properties of poly (n-butyl methacrylate)/ titanium dioxide nanocomposites”, *J Mater Sci: Mater Electron*, 28, 13797-13805, (2017).
- [20] Navidfar A. et al.; “Influence of processing condition and carbon nanotube on mechanical properties of injection molded multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 43738, (2016).
- [21] Arslan F., “Karbon Nanotüp Takviyeli Polimer Nanokompozit Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2011)
- [22] Pleşa I., et al. “Properties of Polymer Composites Used in High-Voltage Applications”, *Polymers*, 8, 173 (2016).
- [23] Arı, A.G., “Polimer Nanokompozitlerin Özelliklerine Değişik Nanopartiküllerin Etkisinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 4, 7-8, 11-13 (2009).

- [24] Priya et al., “Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An Overview“, *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 5, 288-301 (2016).
- [25] Ilyasoglu H. and Özcelik B., “Determination of Seasonal Changes in Olive Oil by Using Differential Scanning Calorimetry Heating Thermogram”, *Journal of the American Chemical Society*, 88(7), 907–913, (2011).
- [26] Majoni S. and Chaparadza A., “Thermal degradation kinetic study of polystyrene/organophosphate composite”. *Thermochimica Acta*, 662, 8-15, (2018).
- [27] Bayrakçeken H., Naktiyok J., Okur H., Özer A. K., Gülaboğlu M. Ş., “Fosfat Kayasının İzotermal Olmayan Bozunma Kinetiği”, *Pamukkale Univ Muh Bilim Derg.*, 20(7), 266-271, (2014).
- [28] Venkatesh M., Ravi P., and Tewari S. P., “Isoconversional Kinetic Analysis of Decomposition of Nitroimidazoles: Friedman method vs Flynn–Wall–Ozawa Method”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 117, 10162–10169, (2013).
- [29] Aboulkas A. et al., “Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms”, *Energy Conversion and Management*, 51, 1363–1369, (2010).
- [30] Doyle, D. C. “Synthesis and Evaluation of Thermally Stable Polymers. II. Polymer Evaluation”, *Journal of Applied Polymer Science*, 5, 285 (1961).
- [31] Halikia I., Zoumpoulakis L., Christodoulou E. and Prattis D., “Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Calcium Carbonate by Isothermal Methods of Analysis”. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 1(2), 89-102, 2001.
- [32] Ruska E., “The Development of the Electron and of Electron Microscopy”, *Bioscience Reports*, 7, 607-629, (1987).
- [33] Arıcıoğlu M.K., Mert B. ve Soydan Y., “Polimer Malzemelerin Mekanik Analiz Yöntemleri”, *SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4, 51-58, (2000).
- [34] Choudhary, V. and Gupta, A., “Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites”, (ed: S. Yellampalli), *Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites*, India: InTech, 65-90, (2011).
- [35] Pradhan A.K. et al., “Oxygen Barrier of Multiwalled Carbon Nanotube/Polymethyl Methacrylate Nanocomposites Prepared by in situ Method”, *J. Mater. Sci. Technol.*, 28 (5), 391-395, (2012).

- [36] Sepet H., “Nano-Partikül Takviyeli Yüksek Yoğunluklu Polietilen Nanokompozitlerin Üretimi ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı*, (2014).
- [37] Ajayan, P. M., Stephan, O., Colliex, C. and Trauth, D., “Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite”, *Science*, 265, 1212-1214, (1994).
- [38] Kalakonda, P. and Banne, S., “Thermomechanical properties of PMMA and modified SWCNT composites”, *Nanotechnology, Science and Applications*, 10, 45–52, (2017).
- [39] Zhang Q. et al., “Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique”, *Carbon*, 44, 778-785, (2006).
- [40] Alkuh M.S. et al., “The relationship between electromagnetic absorption properties and cell structure of poly(methyl methacrylate)/multi-walled carbon nanotube composite foams”, *Materials and Design*, 100, 73-83, (2016).
- [41] Bharti L. M. et al., “Structural Modifications of PMMA and PMMA/CNT Matrix by Swift Heavy Ions Irradiation”, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 225, 012093 (2017).
- [42] Staudinger U. et al., “Properties of thin layers of electrically conductive polymer/MWCNT composites prepared by spray coating”, *Composites Science and Technology*, 138, 134-143 (2017).
- [43] Ryu S.H. et al., “The effect of polymer particle size on three-dimensional percolation in coreshell networks of PMMA/MWCNTs nanocomposites: Properties and mathematical percolation model”, *Composites Science and Technology*, 165, 1-8, (2018).
- [44] Jindal P. Et al., “Mechanical characterization of PMMA/MWCNT composites under static and dynamic loading conditions”, *Materials Today: Proceedings*, 2, 1364-1372, (2015).
- [45] Kim K-S. and Park S-J., “Effect of silver doped MWCNTs on the electrical properties of conductive MWCNTs/PMMA thin films”, *Synthetic Metals*, 160, 123-126, (2010).

- [46] Al-Kawaz A. et al., "Tribological and mechanical investigation of acrylic-based nanocomposite coatings reinforced with PMMA-grafted-MWCNT", *Materials Chemistry and Physics*, 175, 206-214, (2016).
- [47] Deep N., and Mishra P., "Evaluation of mechanical properties of functionalized carbon nanotube reinforced PMMA polymer nanocomposite", *Karbala International Journal of Modern Science*, 4, 207-215, (2018).
- [48] Zou Y., Feng Y., Wang L. and Liu X., "Processing and properties of MWNT/HDPE composites", *Carbon*, 42, 271-277, (2004).
- [49] Tang W., Santare M. H. and Advani, S. G., "Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films", *Carbon*, 41, 2779–2785 (2003).
- [50] McNally T., Pötschke P., Halley P., Murphy M., Martin D., Bell S. E. J., Brennan G. P., Bein D., Lemoine P. and Quinn J. P., "Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites", *Polymer*, 46, 8222-8232, (2005).
- [51] Safadi B., Andrews R. And Grulke E.A., "Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films", *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2660–2669, (2002).
- [52] Yuen S-M. et al., "Silane-modified MWCNT/PMMA composites – Preparation, electrical resistivity, thermal conductivity and thermal stability", *Composites: Part A*, 38, 2527-2535, (2007).
- [53] Sa K. et al., "Effect of ionic liquid functionalized carbon nanotubes on mechanical, thermal and electrical properties of carbon nanotubes-reduced graphene oxide/PMMA nanocomposites", *Chemical Physics Letters*, 706, 76-81, (2018).
- [54] Faraguna F., "Preparation of polystyrene nanocomposites with functionalized carbon nanotubes by melt and solution mixing: Investigation of dispersion, melt rheology, electrical and thermal properties", *Polymer*, 132, 325-341, (2017).
- [55] Terzopoulou Z. et al., "Effect of MWCNTs and their modification on crystallization and thermal degradation of poly(butylene naphthalate)", *Thermochimica Acta*, 656, 59-69, (2017).
- [56] Mir S.M. et al., "A promising approach to low electrical percolation threshold in PMMA nanocomposites by using MWCNT-PEO pre-dispersions", *Materials and Design*, 111, 253-262, (2016).

- [57] Pitchan M.K. et al., “; Process optimization of functionalized MWCNT/polyetherimide nanocomposites for aerospace application”, *Materials & Design*, 127, 193-203, (2017).
- [58] Begum S. Et al., “Fabrication of epoxy functionalized MWCNTs reinforced PVDF nanocomposites with high dielectric permittivity, low dielectric loss and high electrical conductivity”, *Composites Science and Technology*, 167, 497-506, (2018).
- [59] Placido A.J., “Characterization of Poly(Methyl Methacrylate Based Nanocomposites Enhanced with Carbon Nanotubes”, Master’s Theses, *University of Kentucky*, (2010).
- [60] Ma. P. C. Et al., “Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites”, *Composites Science and Technology*, 67, 2965-2972, (2007).
- [61] Logakis E. et al., “Highly conducting poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes composites: Investigation on their thermal, dynamic-mechanical, electrical and dielectric properties”, *Composites Science and Technology*, 71, 854-862, (2011).
- [62] Bradley R.H. et al., “Surface studies of hydroxylated multi-wall carbon nanotubes”, *Applied Surface Science*, 258, 4835-4843, (2012).
- [63] Zhang C., Vennerberg D. and Kessler M.R. “in situ synthesis of biopolyurethane nanocomposites reinforced with modified multiwalled carbon nanotube”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 42515, doi: 10.1002/app.42515, (2015).
- [64] Wu, C.S. and Liao, H.T., “Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites”, *Polymer*, 48, 4449-4458, (2007).
- [65] Misra et al., “; FTIR Spectroscopy of Multiwalled Carbon Nanotubes: A Simple Approach to Study the Nitrogen Doping”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7, 1820-1823, (2007).
- [66] Zhong, B., Huang, R., Su, D. S. and Liu, H., “Effect of Graphitization of Oxygen-modified Carbon Nanotubes in Selective Oxidation of Acrolein”, *Catalysis Today*, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.057>, (2018).
- [67] Hsu Y-W., Wu C-C., Wu S-M. and Su C-C., “Synthesis and Properties of Carbon Nanotube-Grafted Silica Nanoarchitecture-Reinforced Poly(Lactic Acid)”, *Materials*, 10, 829; doi:10.3390/ma10070829, (2017).

- [68] Rosca I.D. et al., “Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid”, *Carbon*, 43, 3124-3131, (2005).
- [69] Oyetade O.A., Nyamori V.O., Martincigh B.S. and Sreekantha B. J., “Nitrogen-functionalised carbon nanotubes as a novel adsorbent for the removal of Cu(II) from aqueous solution”, *RSC Adv.*, 6, 2731-2745, (2016).
- [70] Malikov E. Et al., “Oxidation of multiwalled carbon nanotubes using different oxidation agents like nitric acid and potassium permanganate”, *News of Baku University*, 4, 49-59, (2014).
- [71] Dukali R.M., “Preparation, characterization and mechanical properties of Bi₁₂SiO₂₀-PMMA composite films”, *Journal of Alloys and Compounds*, 376-381, (2014).
- [72] Montanheiro T.L.A. et al., “Effect of MWCNT functionalization on thermal and electrical properties of PHBV/MWCNT nanocomposites”, *J. Mater. Res*, 30(1), 55-65, (2015).
- [73] Shanmugaraj A.M. et al., “Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites”, *Composites Science and Technology*, 67, 1813-1822, (2007).
- [74] Manring L.E., “Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 4. Randomside group scission”, *Macromolecules*, 24, 3304-3309, (1991).
- [75] Holland B.J. and Hay J.N., “The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy”, *Polymer*, 42, 4825-4835, (2001).
- [76] Novaković K., Katsikas L. and Popović I.G., “The thermal degradation of poly(iso-butyl methacrylate) and poly(sec-butyl methacrylate)”, *J. Serb. Chem. Soc.*, 65(12), 867-875, (2000).
- [77] Koçer B., “Al-Montmorillonit/Poli(Metil Metakrilat) Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2003).
- [78] Ahmad Z. et al., “Thermal degradation studies in poly(vinyl chloride) / poly(methyl methacrylate) blends”, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 456-465, (2008).

- [79] Jin Z. et. al., “Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/ Poly(Methyl Methacrylate) composites”, *Chemical Physics Letters*, 337, 43-47, (2001).
- [80] Benlikaya, R., Bazı Polimetakrilat Türevi/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2009).
- [81] Porter C. E. and Blum F. D., “Thermal Characterization of PMMA Thin Films Using Modulated Differential Scanning Calorimetry”, *Macromolecules*, 33, 7016-7020, (2000).
- [82] Elshereksi N. W., Mohamed S. H., Arifin A. and Ishak Z. A. M., “Thermal Characterization of Poly(Methyl Methacrylate) Filled with Barium Titanate as Denture Base Material”, *Journal of Physical Science*, 25, 15–27, (2014).
- [83] Cheng J. et al., “Mechanisms and kinetics studies on the thermal decomposition of micron Poly (methyl methacrylate) and polystyrene”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 40, 139-146, (2006).
- [84] Zeng W. R. et al., “Review on Chemical Reaction of PMMA”; *Journal of Fire Sciences*, 20, 401-433, (2002).
- [85] Yanmaz E., “Vinil Grubu İçeren Bazı Polimer/Tek Duvarlı Karbon Nanotüp Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2018).
- [86] Konaganti V.K. and Madras G., “Photocatalytic and Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate), Poly(butyl acrylate), and Their Copolymers”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 1712-1718, (2009).
- [87] Cardenas, G. T. , Salgado, E. C. ve Tagle L. H. D., "Thermal studies of metal poly(n-Butyl Methacrylates)", *Thermochim. Acta*, 230-259 (1993).
- [88] Samyn, P., Erps, J. V. and Thienpont, H., “Relation between optical non-contact profilometry and AFM roughness parameters on coated papers with oil-filled nanoparticles”, *Measurement*, 82, 75–93, (2016).
- [89] Oraby S. E. and Alaskari A. M., ”Atomic Force Microscopy (AFM)Topographical Surface Characterization of Multilayer-Coated and Uncoated Carbide Inserts”, *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Mechanical and Mechatronics Engineering*, 4, 977-988, (2010).