

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



**VİNİL GRUBU İÇEREN BAZI POLİMER/MODİFİYE TEK
DUVARLI KARBON NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

ERSİN YANMAZ

BALIKESİR, HAZİRAN - 2018

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



**VİNİL GRUBU İÇEREN BAZI POLİMER/MODİFİYE TEK
DUVARLI KARBON NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

ERSİN YANMAZ

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

Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN

Prof. Dr. İsmet KAYA

Prof. Dr. Murat ÇELİK

Doç. Dr. Yasemin TURHAN

BALIKESİR, HAZİRAN - 2018

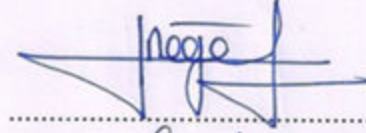
KABUL VE ONAY SAYFASI

Ersin YANMAZ tarafından hazırlanan "VİNİL GRUBU İÇEREN BAZI POLİMER / MODİFİYE TEK DUVARLI KARBON NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 21.06.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

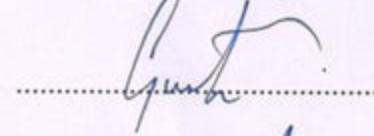
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Mehmet DOĞAN



Üye
Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN



Üye
Prof. Dr. İsmet KAYA



Üye
Prof. Dr. Murat ÇELİK



Üye
Doç. Dr. Yasemin TURHAN



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 TÜBİTAK-BİDEB 2211-A Yurt içi doktora burs programı ve Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 2014/15 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**VİNİL GRUBU İÇEREN BAZI POLİMER/MODİFİYE TEK DUVARLI
KARBON NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU
DOKTORA TEZİ
ERSİN YANMAZ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)**

BALIKESİR, HAZİRAN - 2018

Bu çalışmada poli(vinil alkol) (PVA) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) polimerleri ile tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) nanokompozitleri çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile hazırlandı. Bu amaçla ilk önce saflaştırılmış tek duvarlı karbon nanotüp (p-SWCNT), Fe^{2+} iyonlarının varlığında H_2O_2 ile yükseltgenerek saflaştırılmış p-SWCNT-OH ve daha sonra hidroksillenmiş p-SWCNT-OH'ın, APTS ile silanilasyon reaksiyonu sonucu p-SWCNT-O-APTS sentezlendi. PVA/p-SWCNT, PVA/p-SWCNT-OH, PVA/p-SWCNT-O-APTS, PMMA/p-SWCNT, PMMA/p-SWCNT-OH, PMMA/p-SWCNT-O-APTS polimer nanokompozitleri farklı oranlarda (%0,1; %0,5 ve %1) p-SWCNT, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS kullanılarak sentezlendi. Polimer nanokompozitleri modifiye karbon nanotüp oranı ve polimer matris türü etkisini takip etmek için nanokompozitlerin morfolojik, yapısal ve termal özellikleri araştırıldı. Polimer/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile belirlendi. Modifiye SWCNT ve polimer arasındaki etkileşimler, ATR fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR-ATR) ile incelendi. Polimer/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin termal özellikleri ise, termogravimetre (TG), diferansiyel termogravimetre (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazları ile analiz edildi. FTIR-ATR analizleri polimer matris ile SWCNT örnekleri arasında etkileşimlerin olduğunu gösterdi ayrıca hidroksil ve silan grupları ile SWCNT örneğinin modifikasyonu FTIR analizi ile doğrulandı. SEM ve TEM analizleri SWCNT örneklerinin polimer matrislerde homojen olarak dağıldığını göstermiştir. TG/d[TG] analizlerinden nanokompozitlerin genel olarak saf PMMA polimerlerinden termal olarak daha kararlı olduğu bulundu. Fakat nanokompozitlerin saf PVA polimerlerinden termal olarak daha kararsız olduğu bulunmuştur. Saf polimerlere SDS ve modifiye SWCNT ilavesinin ve artan dolgu maddesi oranının (%0,1; %0,5; %1) polimerlerin camsı geçiş sıcaklığını arttıracak yönde etkilediği gözlemlendi. Brunauer, Emmet ve Teller (BET) analizinden modifiye SWCNT örneklerinin spesifik yüzey alanı satın alınan SWCNT ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELER: SWCNT, PVA, PMMA, nanokompozit, çözelti ortamında etkileştirme, karakterizasyon.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME POLYMER INCLUDING VINYL GROUP/MODIFIED SINGLE WALLED CARBON NANOTUBE NANOCOMPOSITES

PH.D THESIS

ERSİN YANMAZ

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, JUNE 2018

In this study, nanocomposites of single-walled carbon nanotubes (SWCNT) within poly (vinyl alcohol) (PVA) and poly (methyl methacrylate) (PMMA) were prepared by using solvent blending method. For this purpose, purified SWCNT was oxidized to p-SWCNT-OH in the presence of Fe^{2+} by H_2O_2 and then, p-SWCNT-OH was modified to p-SWCNT-O-APTS by silanization reaction with APTS. PVA/p-SWCNT, PVA/p-SWCNT-OH, PVA/p-SWCNT-O-APTS, PMMA/p-SWCNT, PMMA/p-SWCNT-OH, and PMMA/p-SWCNT-O-APTS polymer nanocomposite were synthesized by using different ratio (0.1%, 0.5% and 1%) of p-SWCNT, p-SWCNT-OH and p-SWCNT-O-APTS. Morphological, structural and thermal properties of polymer nanocomposites were investigated to observe the effect of feed ratio of modified carbon nanotubes (p-SWCNT, p-SWCNT-OH and p-SWCNT-O-APTS) and type of polymer matrix (PVA and PMMA) on obtained polymer nanocomposite films. Hence, The morphological characteristics of the polymer/SWCNT nanocomposites were determined by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM) and atomic force microscope (AFM). The interactions between modified SWCNT and polymer were determined with FTIR-ATR (ATR-Fourier transform infrared spectroscopy). The thermal properties of the polymer/p-SWCNT nanocomposites were determined by using thermogravimetry (TG), differential thermogravimetry (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC). FTIR-ATR analyses have shown that significant interactions occur between the polymer matrix and SWCNTs and also confirmed that the modification of silane and hydroxyls with SWCNT. SEM and TEM analyses have showed that modified SWCNTs were homogenously dispersed in polymer matrix. From TG/d[TG] analyses, in general, it was found that nanocomposites were thermally more stable than its pure PMMA polymers. However, it was found that nanocomposites were thermally more unstable than its pure PVA polymers. It was observed that the addition of SDS, modified SWCNTs, and increasing ratio of filler (0.1%; 0.5%; 1%) to the pure polymer matrix resulted in increasing glass transition temperature. From Brunauer, Emmet and Teller (BET) analysis, it was observed that specific surface area of modified SWCNT was decreased compared to that of purchased SWCNT.

KEYWORDS: SWCNT, PVA, PMMA, nanocomposite, solution blending, characterization.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	vi
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemi	4
1.1.1 Ark Boşalım Yöntemi	4
1.1.2 Lazer Buharlaştırma Yöntemi	5
1.1.3 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi.....	6
1.2 Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması	7
1.3 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları.....	7
1.4 Nanokompozitler.....	8
1.4.1 Polimer Matris Nanokompozitleri	9
1.4.1.1 Nanokompozit Sentezi	10
1.4.1.2 Nanokompozit Sentezinde İncelenecek Parametreler	12
1.5 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	15
1.5.1 Nanokompozitlerin Morfolojik Özellikleri.....	16
1.5.1.1 Atomik kuvvet mikroskobu	16
1.5.1.2 Taramalı elektron mikroskobu	17
1.5.1.3 Geçirimli elektron mikroskobu	17
1.5.2 Nanokompozit Bileşenlerinin Yapı Tayini ve Analizi	18
1.5.3 Nanokompozitlerin Termal Analiz Özellikleri	18
1.5.3.1 Termogravimetrik Analiz (TG).....	19
1.5.3.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	20
1.5.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	20
1.6 Literatür Özeti	21
1.7 Çalışmanın Amacı.....	23
2. MATERYAL VE METOD	25
2.1 Kullanılan Polimerler ve Çözücüler.....	25
2.2 Nano Dolgu Maddesi	27
2.3 Kullanılan Cihazlar	28
2.3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	28
2.3.1.1 Analitik Terazı	28
2.3.1.2 Manyetik Karıştırıcı	28
2.3.1.3 Ultrasonik Homojenizatör	28
2.3.1.4 Ultrasonik Banyo	29
2.3.1.5 Etüv	29
2.3.1.6 Vakumlu Etüv	29
2.3.1.7 Saf Su Cihazı.....	29
2.3.1.8 Vakum Pompası	29
2.3.1.9 pH Metre	29
2.3.2 Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.....	30

2.3.2.1	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FT-IR).....	30
2.3.2.2	Termogravimetrik Analiz (DTA/TG)	30
2.3.2.3	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	31
2.3.2.4	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM).....	32
2.3.2.5	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	32
2.3.2.6	Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri.....	33
2.3.2.7	Yüzey Alanı ve Mikro Gözenek Boyutu Analizi (BET).....	34
2.4	SWCNT Örneklerinin Saflaştırılması	35
2.5	p-SWCNT Örneğinin Modifikasyonu.....	36
2.5.1	p-SWCNT Örneğinin Hidroksillenmesi	36
2.5.2	p-SWCNT-OH Örneğinin APTS ile Modifikasyonu.....	37
2.6	Polimer/SWCNT ve Polimer/Modifiye SWCNT Nanokompozitlerinin Sentezi.....	38
2.6.1	Çözelti Ortamında Etkileştirme Yöntemi ile Nanokompozit Sentezi.....	38
2.6.1.1	PVA/p-SWCNT ve PVA/Modifiye SWCNT Nanokompozitlerin Sentezi	39
2.6.1.2	PMMA/p-SWCNT ve PMMA/Modifiye SWCNT Nanokompozitlerin Sentezi	40
3.	BULGULAR	41
3.1	p-SWCNT ve Modifiye SWCNT Örneklerinin Karakterizasyonu	41
3.1.1	SWCNT Örneklerinin FTIR Analizleri	41
3.1.2	SWCNT Örneklerinin BET Analizleri	42
3.1.3	SWCNT Örneklerinin TG Analizleri.....	42
3.1.4	SWCNT Örneklerinin TEM Analizleri.....	43
3.2	Nanokompozit Karakterizasyonu.....	44
3.2.1	PVA/p-SWCNT ve PVA/Modifiye SWCNT Nanokompozitleri	45
3.2.1.1	PVA Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Analizleri	45
3.2.1.2	PVA Nanokompozitlerinin TG Analizleri	49
3.2.1.3	PVA Nanokompozitlerinin DSC Analizleri.....	56
3.2.1.4	PVA Nanokompozitlerinin SEM Görüntüleri.....	57
3.2.1.5	PVA Nanokompozitlerinin AFM Görüntüleri	59
3.2.1.6	PVA Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri	61
3.2.2	PMMA/p-SWCNT ve PMMA/Modifiye SWCNT Nanokompozitleri	62
3.2.2.1	PMMA Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Analizleri	62
3.2.2.2	PMMA Nanokompozitlerinin TG Analizleri	66
3.2.2.3	PMMA Nanokompozitlerinin DSC Analizleri.....	73
3.2.2.4	PMMA Nanokompozitlerinin SEM Görüntüleri	74
3.2.2.5	PMMA Nanokompozitlerinin AFM Görüntüleri	76
3.2.2.6	PMMA Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri	78
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	79
4.1	SWCNT Örneklerinin Karakterizasyonu	79
4.1.1	Dolgu Maddesinin FTIR Analizi	79
4.1.2	Dolgu Maddesinin BET Analizi	80
4.1.3	Dolgu Maddesinin Termal Analizi	81
4.1.4	Dolgu Maddesinin Morfolojik Analizi	81
4.2	Polimer/p-SWCNT ve Polimer/Modifiye SWCNT Nanokompozitlerin Karakterizasyonu	82
4.2.1	PVA/p-SWCNT ve PVA/Modifiye SWCNT Nanokompozitleri	82

4.2.1.1	PVA Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Analizi.....	82
4.2.1.2	PVA Nanokompozitlerinin Termal Analiz Özellikleri	85
4.2.1.3	PVA Nanokompozitlerinin Morfolojik Analizi	89
4.2.2	PMMA/p-SWCNT ve PMMA/Modifiye SWCNT Nanokompozitleri	92
4.2.2.1	PMMA Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Analizi.....	92
4.2.2.2	PMMA Nanokompozitlerinin Termal Analiz Özellikleri	94
4.2.2.3	PMMA Nanokompozitlerinin Morfolojik Analizi	99
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	102
6.	KAYNAKLAR.....	104

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: SWCNT, DWCNT ve MWCNT nanotüplerin yapılarının gösterimleri	2
Şekil 1.2: Zikzak, koltuk ve kiral tek duvarlı karbon nanotüplerin gösterimleri	3
Şekil 1.3: Ark boşalım yönteminin şematik gösterimi	5
Şekil 1.4: Lazer buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi	6
Şekil 1.5: Kimyasal buhar biriktirme yönteminin şematik diyagramı	7
Şekil 1.6: Nano boyutlara sahip çeşitli dolgu maddelerinin şekilleri	9
Şekil 1.7: Polimer/CNT nanokompozit sentez yöntemlerinin şematik gösterimi (a) çözelti ortamında etkileştirme yöntemi, (b) eritme yöntemi ve (c) polimerizasyon yöntemi	12
Şekil 2.1: Çalışmada kullanılan polimerlerin açık yapıları	26
Şekil 2.2: Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR-ATR spektrometresi	30
Şekil 2.3: Perkin Elmer Diamond simultane DTA/TG cihazı	31
Şekil 2.4: Perkin Elmer DSC 4000 cihazı	31
Şekil 2.5: Nanosurf Easyscan 2 AFM cihazı	32
Şekil 2.6: ZEISS marka taramalı elektron mikroskop cihazı (SEM)	33
Şekil 2.7: JEOL marka geçirimli elektron mikroskop cihazı (TEM)	34
Şekil 2.8: NOVA 2200e BET yüzey alanı ölçüm cihazı	35
Şekil 2.9: p-SWCNT örneğinden p-SWCNT-OH oluşum mekanizması	37
Şekil 2.10: APTS ile p-SWCNT-OH örneğinden p-SWCNT-O-APTS sentezi	37
Şekil 2.11: Çözelti ortamında nanokompozit hazırlama yönteminin deneysel tasarımı	38
Şekil 2.12: Sırası ile sıcak saf su da hazırlanmış PVA/SDS, PVA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,1), PVA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,5) ve PVA/SDS/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitlerinin görüntüleri	39
Şekil 2.13: Sırası ile DMF çözücüsünde hazırlanmış PMMA, PMMA/p-SWCNT (%0,1), PMMA/p-SWCNT (%0,5) ve PMMA/p-SWCNT (%1) nanokompozitlerinin görüntüleri	40
Şekil 3.1: SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerine ait FTIR spektrumu	41
Şekil 3.2: SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerine ait TG eğrileri	43
Şekil 3.3: p-SWCNT örneğine ait TEM fotoğrafları	43
Şekil 3.4: p-SWCNT-OH örneğine ait TEM fotoğrafları	44
Şekil 3.5: p-SWCNT-O-APTS örneğine ait TEM fotoğrafları	44
Şekil 3.6: PVA/p-SWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	45
Şekil 3.7: PVA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	46
Şekil 3.8: PVA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	46
Şekil 3.9: PVA, PVA/SDS ve SDS örneklerine ait FTIR-ATR spektrumları	47
Şekil 3.10: PVA/SDS/p-SWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	47
Şekil 3.11: PVA/SDS/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	48
Şekil 3.12: PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları	48
Şekil 3.13: PVA/p-SWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri	50

Şekil 3.14: PVA/p-SWCNT nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.	50
Şekil 3.15: PVA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri.....	51
Şekil 3.16: PVA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.....	51
Şekil 3.17: PVA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri.	52
Şekil 3.18: PVA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.....	52
Şekil 3.19: PVA/SDS/p-SWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri.	53
Şekil 3.20: PVA/SDS/p-SWCNT nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.....	53
Şekil 3.21: PVA/SDS/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri.	54
Şekil 3.22: PVA/SDS/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.	54
Şekil 3.23: PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri.	55
Şekil 3.24: PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.	55
Şekil 3.25: PVA/p-SWCNT (%0,1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.	57
Şekil 3.26: PVA/p-SWCNT (%0,5) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.	57
Şekil 3.27: PVA/p-SWCNT (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.	58
Şekil 3.28: PVA/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.	58
Şekil 3.29: PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.....	58
Şekil 3.30: PVA/p-SWCNT (%0,1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.	59
Şekil 3.31: PVA/p-SWCNT (%0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.	60
Şekil 3.32: PVA/p-SWCNT (%1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.	60
Şekil 3.33: PVA/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.	60
Şekil 3.34: PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.	61
Şekil 3.35: PVA/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitine ait TEM görüntüsü.	61
Şekil 3.36: PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitine ait TEM görüntüsü.	62
Şekil 3.37: PMMA/p-SWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.....	63
Şekil 3.38: PMMA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.....	63
Şekil 3.39: PMMA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.....	64
Şekil 3.40: PMMA, PMMA/SDS ve SDS örneklerine ait FTIR-ATR spektrumları.....	64
Şekil 3.41: PMMA/SDS/p-SWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.....	65
Şekil 3.42: PMMA/SDS/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.....	65
Şekil 3.43: PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.....	66
Şekil 3.44: PMMA/p-SWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri.	67
Şekil 3.45: PMMA/p-SWCNT nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.	67
Şekil 3.46: PMMA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri.	68
Şekil 3.47: PMMA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.....	68
Şekil 3.48: PMMA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri.	69
Şekil 3.49: PMMA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.	69
Şekil 3.50: PMMA/SDS/p-SWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri.	70
Şekil 3.51: PMMA/SDS/p-SWCNT nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.	70
Şekil 3.52: PMMA/SDS/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri.....	71
Şekil 3.53: PMMA/SDS/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.	71

Şekil 3.54: PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri.	72
Şekil 3.55: PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.	72
Şekil 3.56: PMMA/p-SWCNT (%0,1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları. ...	74
Şekil 3.57: PMMA/p-SWCNT (%0,5) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları. ...	74
Şekil 3.58: PMMA/p-SWCNT (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.	75
Şekil 3.59: PMMA/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.	75
Şekil 3.60: PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.....	75
Şekil 3.61: PMMA/p-SWCNT (%0,1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri. ...	76
Şekil 3.62: PMMA/p-SWCNT (%0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri. ...	76
Şekil 3.63: PMMA/p-SWCNT (%1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.	77
Şekil 3.64: PMMA/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.	77
Şekil 3.65: PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.	77
Şekil 3.66: PMMA/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitine ait TEM görüntüsü. .	78
Şekil 3.67: PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitine ait TEM görüntüsü.	78
Şekil 4.1: PVA ile p-SWCNT-OH arasındaki olası etkileşime ait gösterim.	84
Şekil 4.2: (1) p-SWCNT (%0,1); (2) p-SWCNT (%0,5); (3) p-SWCNT (%1); (4) p-SWCNT-OH (%1) ve (5) p-SWCNT-O-APTS (%1) dolgu maddesi ilave edilmiş PVA nanokompozitlerine ait alan pürüzlülük parametre değerleri.	91
Şekil 4.3: PMMA ile p-SWCNT-OH arasındaki olası etkileşime ait gösterim. ...	94
Şekil 4.4: (1) p-SWCNT (%0,1); (2) p-SWCNT (%0,5); (3) p-SWCNT (%1); (4) p-SWCNT-OH (%1) ve (5) p-SWCNT-O-APTS (%1) dolgu maddesi ilave edilmiş PMMA nanokompozitlerine ait alan pürüzlülük parametre değerleri.	101

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: PVA polimerinin genel fiziksel ve kimyasal özellikleri	13
Tablo 1.2: PMMA polimerinin genel fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	14
Tablo 1.3: Geleneksel termal analiz teknikleri	19
Tablo 2.1: Deneylede kullanılan kimyasallar ve özellikleri	25
Tablo 2.2: Satın alınan SWCNT örneğinin özellikleri	27
Tablo 3.1: SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerine ait BET yüzey alanları....	42
Tablo 3.2: PVA/modifiye SWCNT ve PVA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camısı geçiş sıcaklıkları	56
Tablo 3.3: PMMA/modifiye SWCNT ve PMMA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camısı geçiş sıcaklıkları	73
Tablo 4.1: Oda sıcaklığında saf PVA filmlerinin IR spektrumunda gözlemlenen karakteristik bantları	83
Tablo 4.2: PVA/modifiye SWCNT ve PVA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin TG ve d[TG] eğrilerinden elde edilen verileri ..	87
Tablo 4.3: PVA nanokompozitlerine ait profil ve alan pürüzlülük parametre değerleri.....	90
Tablo 4.4: Oda sıcaklığında saf PMMA filmlerinin IR spektrumunda gözlemlenen karakteristik bantlar	92
Tablo 4.5: PMMA/modifiye SWCNT ve PMMA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin TG ve d[TG] eğrilerinden elde edilen verileri ..	97
Tablo 4.6: PMMA nanokompozitlerine ait profil ve alan pürüzlülük parametre değerleri.....	100

SEMBOL LİSTESİ

SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
CNT	: Karbon nanotüp
CVD	: Kimyasal buhar birikimi
HNO ₃	: Nitrik asit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
pH	: Hidrojen iyonunun eksi logaritması
PVA	: Poli(vinil alkol)
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
Short SWCNT	: Kısa tek duvarlı karbon nanotüp
p-SWCNT	: Saflaştırılmış tek duvarlı karbon nanotüp
p-SWCNT-OH	: Hidroksil grubu ile modifiye edilmiş tek duvarlı karbon nanotüp
p-SWCNT-O- APTS	: Silan grubu ile modifiye edilmiş tek duvarlı karbon nanotüp
APTS	: 3-Aminopropiltrioksilan
DMF	: N,N-dimetil formamid
CHCl ₃	: Kloroform
SDS	: Sodyum dodesilsülfat
FeCl ₂ .4H ₂ O	: Demir II klorür tetrahidrat
XRD	: X-ışınları kırınımı
FTIR	: Fourier transform infrared
FTIR-ATR	: Fourier transform infrared attenuated total reflection
TG	: Termogravimetre
d[TG]	: Diferansiyel termogravimetre
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
HRTEM	: Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
BET	: Brunauer, Emmet ve Teller
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
Å	: Angström
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
GPa	: Gigapascal (1 GPa = 10 ⁹ N/m ²)
T _x sıcaklık	: % x kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık
CMNC	: Seramik matris nanokompozitleri
MMNC	: Metal matris nanokompozitleri
PMNC	: Polimer matris nanokompozitleri
R _a	: Profil/hat ortalama pürüzlülük değeri
R _q	: Profil/hat karekök ortalama pürüzlülük değeri
S _a	: Alan/yüzey ortalama pürüzlülük değeri
S _q	: Alan/yüzey karekök ortalama pürüzlülük değeri

ÖNSÖZ

Çalışmada, başından itibaren bilgi ve deneyimleriyle, yardım ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen kendimi daha da geliştirmeme katkı sağlayan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Görüş ve önerileriyle tez çalışmama önemli katkılar sağlayan değerli hocalarım sayın Prof. Dr. Cengiz ÖZMETİN ve sayın Doç. Dr. Yasemin TURHAN'a; hem Balıkesir'e alışmam hem de tez çalışmalarım boyunca yeri geldiğinde bir abi, yeri geldiğinde bir baba ve yeri geldiğinde bir arkadaş olarak desteğini esirgemeyen gönül kapısını açan; 2007-2014 yılları arasında Altınoluk Meslek Yüksekokul Müdürlüğü görevini yapan hocam sayın Prof. Dr. Turgut KILIÇ'a; 2014'den beri Altınoluk Meslek Yüksekokul Müdürlüğü görevini yapan özverili çalışması ve çalışkanlığını örnek aldığım samimi içi-dışı bir hocam sayın Doç. Dr. Selami SELVİ'ye; yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım, Hacer ELGİT, Fatih PEHLİVAN, Öğr. Gör. Berna KOÇER KIZILDUMAN ve Öğr. Gör. Zeliha Gamze Alp AYANOĞLU'na; İlköğretimden başlamak üzere Yükseköğretime kadar üzerimde emeği olan bütün hocalarıma;

Katkılarından dolayı TÜBİTAK-BİDEB 2211-A Yurt içi doktora burs programına ve Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne;

Ayrıca çalışmalarım süresince her zaman gerek aradıklarında gerekse benim aramalarımda sürekli olarak "Balıkesir'e gidip geliyor musun" şeklinde doktoranın ne zaman biteceğini soran ve beni bugünlerime getiren Annem ve Babama; bu tez sürecimde daima yanımda olan sıkıntılarımı paylaşarak teşvik edici, rahatlatıcı ve özverili tutumuyla beni her zaman destekleyen sevgili eşim Zahide YANMAZ ve küçük prensesim Erva YANMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir, 2018

Ersin YANMAZ

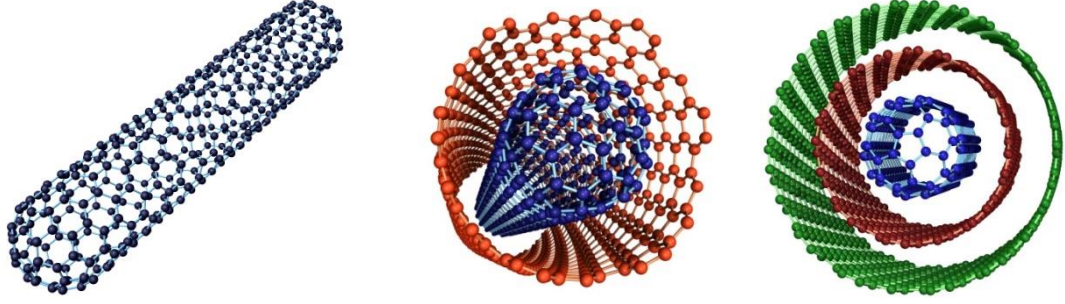
1. GİRİŞ

Tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, temel bilimler ve mühendislik alanında çalışmalar yapan bilim insanları bu alanla ilgili olarak yoğun araştırmalara yönelmişlerdir [1].

Günümüzde mekanik, termal ve elektriksel açıdan karbon nanotüplerinin (CNT) üstün ve istisnai özellikleri, araştırmacıları bu malzemeleri polimerik reçineler içine dahil etmeye teşvik etmiştir. Karbon nanotüplerin bu farklı özellikleri, polimer matrisinde mükemmel bir dolgu maddesine dönüştürmüştür. Deneysel çalışmalar, polimerik reçinelere küçük parçalar halinde karbon nanotüplerin eklenmesinin, polimerlerin mekanik, termal ve elektriksel özelliklerinde önemli ölçüde iyileşmeler olduğunu göstermiştir [2].

Japon bilim insanı Iijima tarafından 1991’de keşfedilen karbon nanotüpler [3] akademik araştırmalarda ve çeşitli endüstriyel alanlarda üst sınıf bir konu olarak kabul edilmektedir. Bu nanomalzemeler, grafitten yapılmış karbon allotroplarıdır ve çapları nanometre ve uzunluğu birkaç milimetre olan silindirik tüplerden yapılmıştır [4].

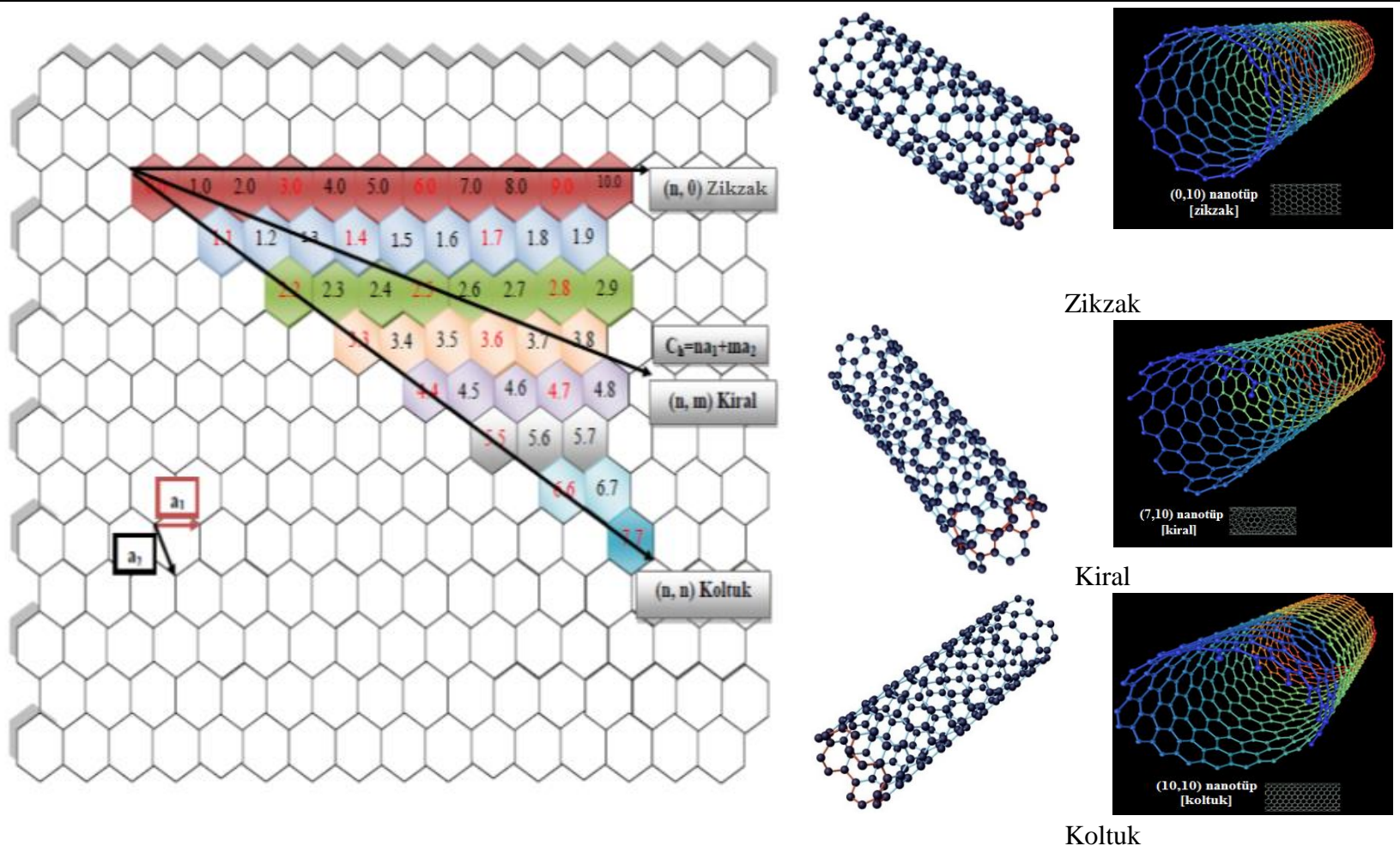
Karbon nanotüp, grafit tabakasının boru şeklinde bir yapıya yuvarlanması ile oluşan bir yapıdır. Karbon nanotüpler, yüksek en/boy oranı (çap/uzunluk oranı) bakımından neredeyse tek boyutlu yapılar olarak kabul edilir. Şekil 1.1’de gösterildiği gibi duvarların sayısına göre tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT), çift duvarlı karbon nanotüpler (DWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) olmak üzere üç tür karbon nanotüp yapısı bulunmaktadır [5].



Şekil 1.1: SWCNT, DWCNT ve MWCNT nanotüplerin yapılarının gösterimleri [6].

Silindir yolunun sarımına bağlı olarak, SWCNT örneklerinin koltuk tipi nanotüp, zikzak tipi nanotüp ve her iki tür nanotüpten farklı yapıya sahip kiral tip nanotüp olmak üzere üç şekilde kıvrılma geometrisi gösterirler (Şekil 1.2). SWCNT yapısı, kiral vektörü tanımlayan ve doğrudan nanotüplerin elektriksel özellikleri üzerinde etkili olan bir çift indeks (n, m) ile karakterize edilir. Kiral vektör $C_h = na_1 + ma_2$ şeklinde tanımlanır. Burada, a_1 ve a_2 birim vektörlerini ve n ve m katsayıları, grafenin petek kristal kafesinde karbon bağlarının zikzak yönündeki adım sayısını gösterir. Ortak bir görüş olarak $m=0$ olduğunda nanotüplere zikzak tipi nanotüpler $(n, 0)$; $n=m$ olduğunda nanotüplere koltuk tipi nanotüpler (n, m) ve diğer durumlarda ise kiral tipi nanotüp adı verilir. Bu geometrik dizilimlere göre karbon nanotüpler metalik veya yarı iletken olabilmektedir [7].

SWCNT örnekleri, 1 nanometreye yakın bir çapa sahiptir ve tüp uzunluğu milyonlarca kat daha uzun olabilir [8]. Bir SWCNT örneğinin yapısı, grafen denilen grafitin bir atom kalınlığında bir tabakasını kesintisiz bir silindire sararak görselleştirebiliriz. Karbon nanotüpler nanoteknolojide en çok aranan malzemeler arasındadır. Elektronik, polimer kimyası, bilgisayar, havacılık ve diğer endüstrilerde geniş uygulama alanları olan potansiyel olarak benzersiz, mekanik ve termal özelliklere sahiptirler. Nanotüpler tek duvarlı, çift duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpler olmak üzere birkaç yapısal formda elde edilir. Bu formları elde etmek için çoğunlukla elektriksel ark boşalım, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve lazer buharlaştırma yöntemleri ile kullanılır [9].



Şekil 1.2: Zikzak, koltuk ve kiral tek duvarlı karbon nanotüplerin gösterimleri [6].

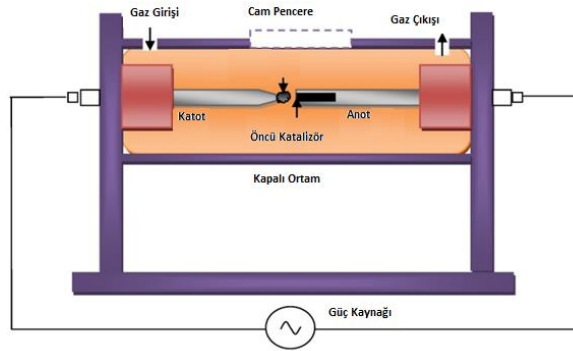
1.1 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemi

CNT üretmek için kullanılan çok sayıda yöntem vardır. Sentezleme yöntemlerinin her biri farklı uygulama ve kullanım alanlarına göre şekillendirilmiştir. Sentez yöntemleri uygulanan sıcaklık, basınç, kullanılan karbon kaynağı, malzemelerin halleri, katalizör türü, prosesin türü, üretim kapasitesi gibi pek çok özelliklere göre sınıflara ayrılabilir. Malzemelerin hallerinden esinlenerek katı (ark boşalım yöntemi, lazerle buharlaştırma yöntemi, solar fırın yöntemi) ve gaz hâlde (kimyasal buhar biriktirme, ısıl kimyasal buhar biriktirme, plazmayla güçlendirilmiş kimyasal buhar biriktirme, mikrodalga plazmayla kimyasal buhar biriktirme, buhar fazında büyütme) karbondan sentezleme şeklinde bir sınıflandırmaya gidilmiştir. Bu hallerin dışında kalanlar ise diğer sentezleme yöntemleri; hidrotermal sentezleme ve elektroliz olarak belirtilmiştir [10]. Yüksek saflıkta üretim isteği, düşük sıcaklıklarda sentezleme ve üretim kapasitesinin artırılması sonucu birçok sınıflandırma ortaya çıkmıştır. Genel olarak CNT; ark boşalım yöntemi (arc-discharge), lazer buharlaştırma yöntemi (laser ablation) ve kimyasal buhar biriktirme (chemical vapor deposition) olmak üzere en çok bilinen bu üç yöntem kullanılarak sentezlenmektedir [11]. Bu işlemlerin çoğu vakumda veya proses gazı ile gerçekleştirilir.

1.1.1 Ark Boşalım Yöntemi

Başlangıçta C_{60} fullerenleri üretmek için kullanılan ark boşalım yöntemi, CNT üretmek için kullanılan ilk ve en basit yöntemlerden biridir. Bu yöntem amorf karbon, anyonlar ve fulleren gibi grafit safsızlıkları içerir [11]. Ark boşalım yöntemi, genellikle düşük basınçta asal gazla dolu bir muhafaza içerisinde kısa mesafe (1-4 mm) ile ayrılmış yatay veya dikey olarak monte edilen iki grafit elektrottan oluşur (çap 6-12 mm). Bunlardan biri (anot), katalizör ile birlikte toz halindeki karbon ön maddesi ile doldurulur ve diğer elektrot (katot) genellikle saf bir grafit çubuktur. Elektrotlara ark oluşacak şekilde bir mesafede uygulanan doğru akım sonucu nanotüp sentezlenmesi sağlanır. Yaklaşık 50-100 amper bir akım elektrotlara geçirilir ve karbon atomları pozitif elektrottan dışarı atılır ve negatif elektrot üzerine çöker.

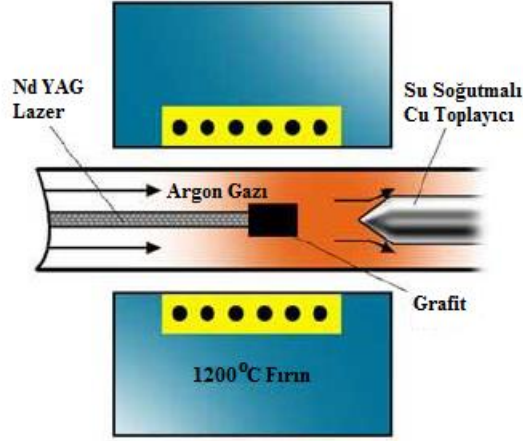
Sonuç olarak karbon nanotüpler katotda oluşmaya başlarken anodun uzunluğu azalır. Karbon, grafit anottan küçük karbon kümeleri oluşturan kristalitler şeklinde buharlaştırılır. Daha sonra, bu karbon kümeleri katota doğru sürüklenen ve yüzeyinde biriken MWCNT örnekleri oluşturan boru şeklinde yeniden düzenlenirler [12]. Ark boşalım yönteminde katalizör olmadığında saf grafit ile yapılan bombardıman sonucu elde edilen nanotüpler, çok duvarlı karbon nanotüpler olarak elde edilirken, anot hücresinin merkezine bir katalizör katıldığında (Co, Ni, Fe, Pt, Pd, Y vb gibi geçiş metalleri kullanılır) tek duvarlı karbon nanotüpler elde edilir [13].



Şekil 1.3: Ark boşalım yönteminin şematik gösterimi [13].

1.1.2 Lazer Buharlaştırma Yöntemi

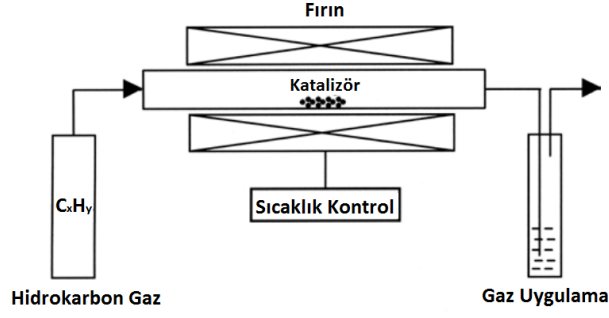
Smalley ve arkadaşları, ilk kez 1995 yılında lazerle buharlaştırma yöntemi ile grafitten CNT'ler üretmek için bu yaklaşımı geliştirdi. Bu yöntem, prensip ve mekanizma olarak ark boşaltım yöntemine benzer. Bu yöntemde bir fırının içindeki grafit hedef yaklaşık 1200 °C'de ısıtıldığında hedefe gelen güçlü lazerlerin kullanılması ile karbon nanotüp üretimine (tek ve çok duvarlı) alternatif bir üretim yolu sunar. Bu yöntemde lazerle buharlaştırılan grafitten çıkan karbon kümeleri, helyum veya argon içeren soy gaz ortamında su soğutmalı bakır toplayıcı üzerinde birikirler. Bu birikim içinde karbon nanotüpler olacağı gibi bir miktar da nano parçacık bulunacaktır. Saf grafit ile yapılan lazer buharlaştırma ile çok duvarlı karbon nanotüp, katalizör malzemeleri (Co, Ni, Fe, Y vb) içeren grafit kullanılarak elde edilen nanotüplerde tek duvarlı yapıda olmaktadır [10, 14].



Şekil 1.4: Lazer buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi [15, 16].

1.1.3 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yaygın olarak kullanılan malzeme işleme teknolojisidir. CVD, iyi araştırılmış ve endüstriyel ölçekte kabul edilebilir sonuçları sürdüğünden dolayı endüstriyel amaçlar için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Büyük miktarlarda CNT üretmek için sıklıkla kullanılan ve günümüzde özellikle üzerinde durulan yöntem kimyasal buhar biriktirme (KBB, CVD) yöntemidir. CVD, temel olarak bir termal dehidrojenasyon reaksiyonudur. Bu prosesin temeli, bir hidrokarbon buharının yüksek sıcaklıklarda bir metal katalizörü varlığında termal bozunmasına ve açığa çıkan parçalanma ürünlerinin CNT örneklerine dönüştürülmesi suretiyle hazırlanır. Bu nedenle termal CVD veya katalitik CVD (çeşitli amaçlarla kullanılan birçok başka CVD türünden ayırt etmek için) olarak da bilinir. Bu yöntemlerde en çok kullanılan gaz kaynakları metan, etan, karbon monoksit ve asetilendir. Karbon nanotüplerin CVD büyümesi vakumda veya atmosferik basınçta gerçekleşebilir. Ark boşalım ve lazer buharlaştırma yöntemlerine kıyasla, CVD, düşük sıcaklık ve ortam basıncında CNT örnekleri sentezlemek için basit ve ekonomik bir tekniktir. Yüksek kalite ve büyük miktarlarda nanotüpler bu yöntemle sentezlenebilir [10, 17, 18].



Şekil 1.5: Kimyasal buhar biriktirme yönteminin şematik diyagramı [18].

1.2 Karbon Nanotüplerin Saflaştırılması

Karbon nanotüplerin saflaştırılması; genellikle amorf karbon, artık katalizör ve diğer istenmeyen türler gibi karbon nanotüplerdeki diğer varlıkların ayrılmasını ifade eder. Nanotüpler genellikle metal maddeler ve amorf karbon gibi büyük miktarda yabancı maddeler içerir. CNT örneklerinin saflaştırma yöntemleri temel olarak fiziksel ayırım, kimyasal oksidasyon ve fiziksel ve kimyasal teknik kombinasyonları olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir. Sentez tekniğine bağlı olarak, karbon nanotüp saflaştırma için birçok farklı yöntem ve prosedür vardır [7, 19]. Bunlardan bazıları tavlama ve ısı işlem, hava oksidasyonu [20], asit ile reflüks [19], ultrasonikasyon, mikro-filtrasyon v.b. dir [21, 22].

Metal katalizörlerle sentezlenen CNT örneklerinin termal ve elektriksel özelliklerinin etkisini arttırmak için asit giderim yöntemi ile metal katalizörler sentezden uzaklaştırılır. Bunun için farklı kimyasallar (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl ve H_2O_2), farklı konsantrasyonlarda (3M, 5M ve 6M), farklı sürelerde (6, 8 ve 15, 24 ve 48 saat) ve farklı sıcaklıklarda (30, 70, 80 ve 120 °C) denemelerle her bir asidin olası etkileri artırılarak karbon nanotüp için saflaştırma adımına gidilir [23, 24].

1.3 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Karbon nanotüplerin potansiyel uygulamaları:

- Polimerlerdeki katkı maddeleri (Nanotüp kompozitlerde dolgu maddesi),
- Katalizörler,
- Katot ışını aydınlatma elemanları için elektron alanı yayıcılar,

- Düz panel ekran teknolojisi,
- Telekom şebekelerinde gaz boşaltma tüpleri,
- Elektromanyetik dalga emme ve ekranlama,
- Enerji dönüşümü,
- Pil elektrotları (Şarj edilebilir Li- bataryalar),
- Gaz depolama (hidrojen depolaması v.b),
- STM, AFM ve EFM uçları için nanoprobalar,
- Nanolitografi,
- Nanoelektrotlar,
- İlaç salınım,
- Biyomedikal uygulamalar,
- Spor ekipmanları,
- Uzay-havacılık sanayi uygulamaları,
- Sensörler ve
- Süperkapasitör gibi birçok uygulama alanı vardır.

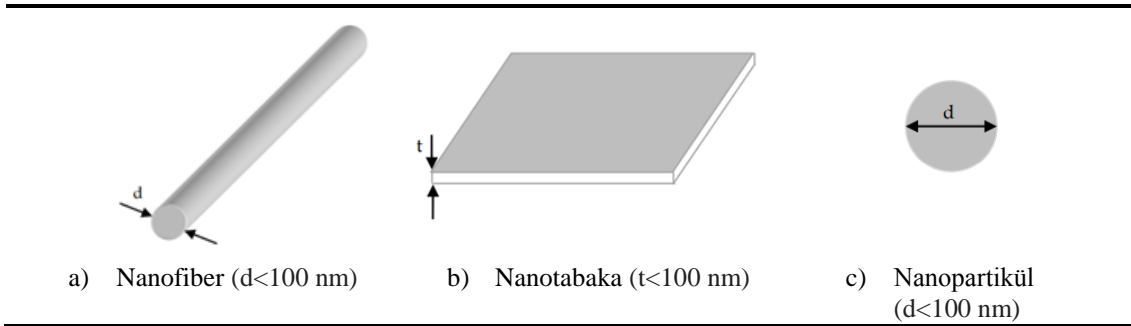
1.4 Nanokompozitler

İki veya daha fazla malzemenin bir araya getirilmesiyle oluşturulan ve yeni özelliklere sahip malzemelere kompozit malzeme denir. Kompozit malzeme, kendisini oluşturan malzemelerin her birinden farklı özelliklere sahip bir malzemedir. Kompozit malzemeler, genellikle taşıyıcı görev yapan “dolgu maddesi” ve bunların etrafını sarıp bir arada tutmaya ve desteklemeye yarayan “matris malzemesi” olmak üzere en az iki grup bileşenden oluşur. Nanokompozitler ise en az bir bileşenin en az bir boyutunun nanometre boyut ölçeğinde (<100 nm) olduğu bir kompozit malzeme olarak tanımlanır. Nano ölçekte, dolgu parçacıklarının (çap), tabakalarının (kalınlık) veya liflerin (çap) ölçülerinin 1-100 nm boyut aralığında olduğu kabul edilir. Nanokompozitler, dolgu maddelerinin tipine ve yapımında kullanılan matris malzemelerine göre sınıflandırılır. Dolgu maddelerine göre; parçacık takviyeli, elyaf (lif) takviyeli, tabakalı kompozit ve karma kompozit malzemeler olmak üzere dört sınıfa ayrılır. Matris malzemesinin türüne göre, nanokompozitler genellikle aşağıda verilen üç sınıfa ayrılır. Bunlar;

- Seramik matris nanokompozitleri (CMNC)
- Metal matris nanokompozitleri (MMNC) ve
- Polimer matris nanokompozitleri (PMNC)'dir.

1.4.1 Polimer Matris Nanokompozitleri

Malzeme bilimi; metaller, ametaller, kimyasallar, organikler, inorganikler, polimerler v.b. gibi alt dallara ayrılmıştır. Polimer matrisli nanokompozit malzemeler ise bu gruplar içerisinde en önemlilerinden biri olarak çok geniş bir uygulama sahasına sahiptir. Polimer nanokompozitlerde matris malzemesi olarak polimer ve dolgu maddesi olarak nano boyutlu maddeler kullanılır. Katkı maddeleri tek boyutlu (nanotüpler ve elyaflar), iki boyutlu (kil gibi tabakalı malzemeler) veya üç boyutlu (küresel parçacıklar) olabilir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6: Nano boyutlara sahip çeşitli dolgu maddelerinin şekilleri [25].

Polimer nanokompozitler hem akademik alanda hem de endüstriyel alanda son derecede önem kazanmıştır. Son zamanlarda kendini gösteren ve nanoteknolojiye bağlı olarak gelişen bir uygulama alanı olan polimer nanokompozitler, bugün tüm dünyada büyük şirketler tarafından ele alınmış ve büyük yatırımlarla ciddi bir ilerleme göstermiştir. Günümüzde inşaat malzemelerinden, uzaya sanayinde kullanılan malzemelere ve spor malzemelerine kadar çeşitli endüstrilerde çok geniş bir spektrum içerisinde uygulama alanı olan büyük bir malzeme sınıfıdır [26]. Malzemede yerine göre yüksek elastik mukavemet ve sertlik gibi olağanüstü mekanik özelliklerinin yanına diğer mükemmel özellikleri bariyer direnci, alev geciktiriciliği, aşınma direnci, manyetik, elektriksel ve optik özellikleri gelmektedir. Bütün istenen özellikleri tek bir metal, seramik veya polimer

malzemede bulmak son derece ender rastlanan bir olaydır. Bu özellikler gibi birkaç özelliğin birleşimini polimer matris nanokompozitlerde bulabiliriz. Bu gibi özelliklerden dolayı polimer matris nanokompozitler uygulama alanı en geniş malzeme sınıfıdır.

1.4.1.1 Nanokompozit Sentezi

Termoplastik veya termoset matris tabanlı polimer/CNT kompozitlerinin üretimi için mevcut olan çeşitli işleme yöntemleri vardır. Şu anda, tüm polimerlere uygulanabilen tek bir teknik mevcut değildir. Polimer matrisin; termal veya kimyasal özelliklerine, uygun monomerdan sentezinin kolaylığına, istenen bileşiklerin performans göstergelerine ve maliyet kısıtlamalarına bağlı olarak belirli bir durum için uygun işleme yöntemini seçebiliriz. Bu bölümde, karbon nanotüp içeren polimer nanokompozitlerin sentezi için önemli sentez tekniklerinden kısaca bahsedilecektir. Temelde polimer matrisli nanokompozitlerin hazırlanması için üç yöntem vardır. Bunlar:

- Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi (Solvent blending, solvent casting)
- Eritme yöntemi (Melt blending) ve
- Yerinde polimerizasyon yöntemi (In-situ polymerization)'dir.

1.4.1.1.1 Çözelti Ortamında Etkileştirme Yöntemi

Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi polimer/CNT nanokompozitlerinin hazırlanması için kullanılan en yaygın yöntemlerden biridir. Bu yöntem üç aşamadan oluşur:

- Nanotüplerin uygun bir çözücü içerisinde dağılması,
- Polimer çözeltisi ile karıştırılması (oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıkta) ve
- Film şeklinde dökülüp çözücü buharlaştırılarak nanokompozit eldesidir.

Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi, Şekil 1.7 (a)'da özetlenmiştir. Hem organik hem de sulu ortam polimer/CNT nanokompozitleri üretmek için kullanılmıştır. Bu tekniğin, çözücü veya çözücüler içinde çözünen polimerlerle sınırlı olduğuna dikkat etmek önemlidir [11].

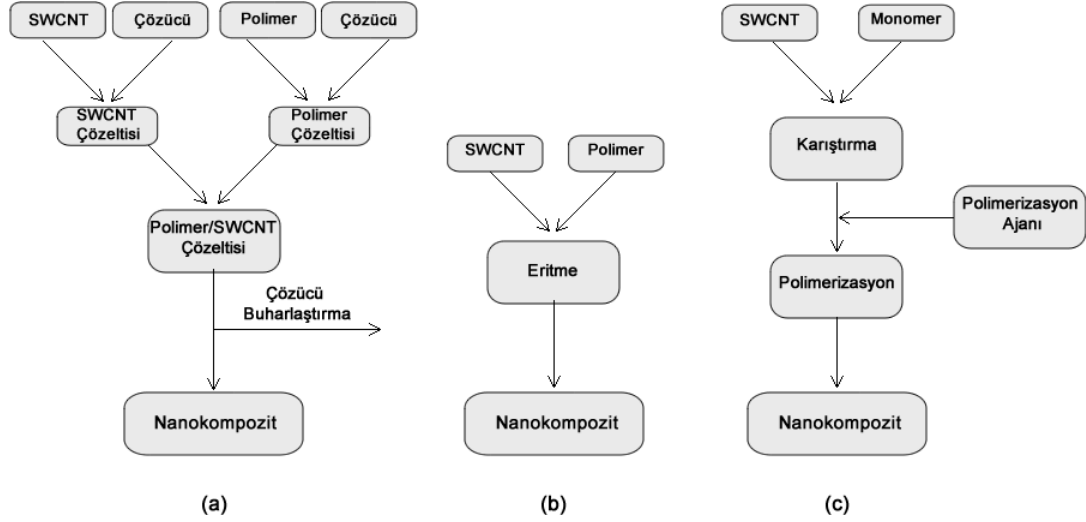
1.4.1.1.2 Eritme Yöntemi

Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi, matris içerisinde hem nanotüp dağılımı hem de nanokompozit oluşumu için değerli bir teknik iken, çözünmeyen birçok polimer türü için dezavantajdır. Eritme yöntemi, düşük maliyet ve endüstriyel uygulamalar için büyük ölçekli senteze uygunluğu nedeniyle termoplastik matris tabanlı polimer/CNT nanokompozitlerin sentezinde uygulanabilir bir yöntem olarak düşünülmektedir. Eritme yöntemi, termoplastik polimerler ile uğraşırken özellikle yararlı olan yaygın bir alternatif yöntemdir. Bu yöntem camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıkta polimerin içine dolgu maddesinin eklenmesi ve polimer matrisinde homojen bir şekilde CNT örneklerinin dispersiyonunu içerir. Ekstrüzyon ve püskürtme kalıplama gibi geleneksel yöntemler CNT örneklerinin polimer matrisi içerisine dağılımı ile kullanılır. Eritme yönteminde hiçbir çözücü gerekli değildir. Nanokompozitlerin hazırlanması için pek çok avantaja sahiptir ve endüstride popüler bir yöntemdir. Eritme yöntemi, Şekil 1.7(b)'de özetlenmiştir [11, 27]. Eritme yönteminin en büyük avantajlarından biride çevreci bir yöntem olmasıdır.

1.4.1.1.3 Yerinde Polimerizasyon Yöntemi

Son yıllarda in-situ polimerizasyon, polimerle aşılınmış nanotüplerin hazırlanması ve polimer kompozit malzemelerin işlenmesi için geniş bir şekilde araştırılmıştır [28, 29]. Polimer/CNT nanokompozitin başarılı bir şekilde hazırlanması, in-situ polimerizasyon gibi kimyasal yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. In-situ polimerizasyon, polimer nanokompozit materyalin sentezi için etkili bir yoldur. Polimerizasyon için temel başlangıç malzemeleri, nanotüpler ve başlangıç monomeridir. Bu yöntemde, nanopartikül bir monomer ile karıştırılır ve daha sonra polimerizasyon farklı yöntemler kullanılarak gerçekleştirilir. CNT örneklerinin polimerik matrislere dahil edilmesi için çeşitli sentez teknikleri pratikte uygulanmaktadır. Temel amaç, CNT örneklerinin polimer matrisi içinde üniform dağılımını sağlamaktır. CNT örnekleri sıvı bir monomer ve bunların solüsyonlarında dağıtılır. Homojen bir karışım oluştuğunda başlatıcı eklenir ve uygun ısı, ışık, vb. kaynaklara maruz kalır. Yerinde gerçekleştirilen polimerizasyon, nanokompozit ile sonuçlanır. Sonuçta homojen bir CNT dağılımı oluşur.

Polimerizasyon yöntemi, Şekil 1.7(c)'de özetlenmiştir. İki faz arasındaki dağılımı ve etkileşimi geliştirmek için monomerin polimerizasyonu sırasında CNT örneklerinin dağılması ile kompozitler oluşturulmaktadır [28].



Şekil 1.7: Polimer/CNT nanokompozit sentez yöntemlerinin şematik gösterimi (a) çözelti ortamında etkileştirme yöntemi, (b) eritme yöntemi ve (c) polimerizasyon yöntemi [27].

1.4.1.2 Nanokompozit Sentezinde İncelenecek Parametreler

Nanokompozitlerin hazırlanmasında en yaygın olarak dolgu maddesi türü, polimer türü ve polimer/dolgu maddesi oranı incelenen parametreler arasındadır. Aşağıda bu çalışmada incelenen parametrelere ait açıklamalar verilmiştir.

1.4.1.2.1 Polimer Türü

Polimerin doğasına bağlı olarak karbon nanotüp ile polimer etkileşimleri değişim göstermektedir. Ayrıca elde edilen nanokompozitin termal, mekanik ve iletkenlik özelliklerini büyük oranda etkileyen faktörde polimerin doğasıdır.

- **Poli(vinil alkol)**

Poli(vinil alkol) (PVOH, PVA veya PVAI), suda çözünebilen sentetik bir polimerdir. Genel formülü $[CH_2-CH-(OH)]_n$ şeklindedir. PVA (CAS No. 9002-89-5),

polihidroksi polimer, endüstriyel, ticari, tıbbi ve gıda uygulamalarında kullanılan sentetik, kokusuz, toksik olmayan bir polimerdir. Ticari olarak polivinil esterinin (polivinil asetat-PVAc) hidroliziyle üretilir. PVA, mükemmel ayrışabilirlik, kimyasal kararlılık, şeffaflık ve iyi film oluşturma özellikleri nedeniyle en yaygın kullanılan hammaddelerden biridir. Buna ek olarak, PVA film, diğer plastik filmlere kıyasla oksijene ve kokuya karşı daha iyi bariyer özelliği ve esneklik taşır [30, 31].

Reçineler, cilalar, cerrahi iplikler ve gıda temas uygulamaları gibi endüstriyel, ticari ve tıbbi uygulamalarda geniş bir yelpazede 1930'ların başından beri kullanılan bir polimerdir. PVA; kâğıt ve tekstil boyama, oksijen dirençli filmler, yapışkanlar, emülsiyonlaştırıcılar, kolloid stabilizatörler, fotoğraf filmlerinde kullanılan temel kaplamalar, gıda paketlenme, membranları tuzdan arındırma, elektrolüminesans cihazlar ve çimento kaplamaları gibi alanlarda başlıca uygulamaları vardır. PVA polimerinin genel fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir [32].

Tablo 1.1: PVA polimerinin genel fiziksel ve kimyasal özellikleri

CAS Numarası	9002-89-5
Moleküler ağırlığı	30.000–200.000 g/mol
Yapısal formülü	(-CH ₂ CHOH-) _n
Ampirik formülü	(C ₂ H ₄ O) _n
Fiziksel görünüş	Kokusuz, beyaz ile krem rengi granül toz
Özgül ağırlığı	1,19–1,31 g/cm ³
Çözünürlük	Alifatik ve aromatik hidrokarbonlar da çözünmez; esterler, ketonlar, yağlar ve suda çözünür.

- **Poli(metil metakrilat)**

Poli(metakrilat), metakrilik asit esterlerinin polimerleridir. Bunlar arasında en çok poli(metil metakrilat) (PMMA) bulunur. Poli(metil metakrilat) veya poli(metil 2-metilpropionat), kimyasal formülü C₅H₈O₂ olan metil metakrilat polimeridir. PMMA, yüksek saydamlıkta termoplastik bir polimer olup metil metakrilat monomer'in serbest radikal vinil polimerizasyonu ile üretilen sentetik bir vinil polimeridir. Günlük hayatta sınırsız uygulamalarla yaygın olarak kullanılan düşük maliyetli bir polimerdir. Ucuz olması ve kolay proses edilmesi sayesinde tercih edilse de kırılabilir bir yapıya sahip olduğu için kullanım alanı biraz sınırlıdır. Şeffaf

ve katı bir plastik olan PMMA, pencereler, ışıklı tabelalar ve hava taşıtı kanopileri gibi cam ürünlerinin yerine cam olarak kullanılır.

PMMA, ticari açıdan en önemli akrilik polimerdir. Plexiglas, Lucite ve Perspex gibi ticari markaları altında satılmaktadır. PMMA, optik berraklık ve yüksek mukavemet gibi istenilen özelliklere sahip olmasına rağmen, sınırlı ısı direnci ve termal kararlılığa sahiptir. PMMA polimerinin genel fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.2’de verilmiştir [33].

Tablo 1.2: PMMA polimerinin genel fiziksel ve kimyasal özellikleri

CAS Numarası	9011-14-7
Moleküler ağırlığı	15.000–350.000 g/mol
Yapısal formülü	$[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)]_n$
Ampirik formülü	$(C_5O_2H_8)_n$
Fiziksel görünüş	Kokusuz, beyaz renkli kristal şeklinde
Özgül ağırlığı	1,17-1,20 g/cm ³
Çözünürlük	Etanol, izopropanol, metil etil keton, formik asit, kloroform, DMF ve nitroetan’da PMMA çözünebilir. Terebentin, karbon tetraklorür, bütlen glikol, dietil eter, izopropil eter ve m-krezol’de ise çözünmez.

1.4.1.2.2 Dolgu Maddesi Türü (SWCNT)

Karbon fiberler, grafit fiberler, cam fiberler veya kevlar fiberler ve karbon siyahı gibi çeşitli katkı maddeleri ile güçlendirilmiş polimerlerden oluşan polimer kompozitler; savunma, havacılık, otomobil, spor ve elektronik sektörlerinde hafif, yüksek mukavemetli ve yüksek elektriksel ve termal iletken malzemeler olarak kullanılmaktadır. Geliştirilmiş özelliklere ve zorlu uygulamalara sahip malzemeler için dolgu maddesinin nanoboyutta olduğu nanokompozitler, hem bilimsel hem de teknolojik olarak büyük önem kazanmıştır.

CNT örnekleri, olağanüstü elektronik ve mekanik özelliklere sahip olan kovalent bağlı karbon atomlarının uzun silindirleridir. Temel silindirik yapı olan

SWCNT örnekleri ve silindirlerden yapılmış MWCNT örnekleri olmak üzere iki temel CNT türü vardır. Bu silindirik yapılar yalnızca birkaç nanometre çapındadır, ancak silindir onlarca mikron uzunluğunda olabilir ve en sonunda fulleren molekülünün yarısı ile kaplıdır. CNT örnekleri, olağanüstü derecede yüksek mekanik, elektriksel ve ısıl özellikleri içeren benzersiz bir malzeme özelliğine sahip olduğu için ileri polimer nanokompozitlerin geliştirilmesine yönelik araştırmalara öncülük etmektedir. Karbon nanotüp esaslı nanokompozit araştırmalarının en umut verici ve en zorlu yanları hafif, yüksek mukavemetli yapısal kompozitlerin geliştirilmesidir. Son yıllarda polimer/CNT nanokompozitlerinin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi yönünde birçok çalışma yapılmıştır [34]. Polimer matris içine karbon nanotüp dahil etmek önemli ölçüde matris özelliklerini etkileyebilir. Sonuç olarak elde edilen kompozitler termal, mekanik, reolojik, elektrik, katalitik, alev geciktirici ve optik özellik gelişimini ortaya çıkarabilir [11].

1.4.1.2.3 Polimer/p-SWCNT Oranı

Polimer nanokompozitlerde dolgu maddelerinin oranları elde edilen nanokompozitlerin özelliklerini etkileyen bir parametredir. Bu oranın yüksek olması nanokompozitlerin termal ve mekanik özelliklerini etkilemektedir [35, 36]. Bu nedenle nanoparçacıkların kullanım oranlarının sağlıklı bir şekilde belirlenmesi, öncelikli olarak incelenmesi gereken bir parametredir. Bunun içinde bu tez kapsamında %0,1; %0,5 ve %1 oranında dolgu maddesine sahip nanokompozitler sentezlendi.

1.5 Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), fourier transform infrared (FTIR), nükleer manyetik rezonans (NMR), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), CONE kalorimetresi, dinamik mekanik analiz (DMA) gibi çeşitli teknikler polimer nanokompozitlerin karakterizasyonu için kullanılmaktadır [37]. Bu çalışmada, polimer nanokompozitlerin morfolojik

özellikleri SEM, AFM ve TEM; bileşenlerinin yapı tayini, analizi ve ara yüzey etkileşimleri, FTIR ve termal özellikleri DTA/TG ve DSC ile incelenmiştir.

1.5.1 Nanokompozitlerin Morfolojik Özellikleri

Nanokompozitlerin morfolojik özelliklerinin karakterizasyon işlemleri, AFM, SEM ve TEM cihazları kullanılarak yapılmıştır.

1.5.1.1 Atomik kuvvet mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu, atomik çözünürlüğe kadar numunelerin yüzey özelliklerini ölçmek için kullanılan ve karakterize edebilen güçlü yüksek çözünürlüklü bir görüntüleme sistemidir. Geleneksel mikroskopik yöntemlerin aksine, AFM, küçük ve keskin bir prob veya uç ile numune yüzeyi arasındaki kuvvetleri kontrol ederek numune ileri ve geri tarandığında yüzeyi şekillendirip numuneyi görselleştirir. AFM ilk olarak 1986'da Binnig, Quate ve Gerber [38] tarafından tanıtılmış olmasına rağmen, daha sonra malzeme, fizik, biyoloji, tıp vb. araştırmalarda önemli bir nanoteknolojik cihaz haline gelmiştir [39].

Avantajları

- Yüksek çözünürlük,
- Süper yüksek büyütmeyle 3D ölçüm yapabilme,
- Atmosferik koşullarında gözlem,
- Örneklerin ön işlem gerektirmemesi,
- Elektriksel özellik, manyetik özellik, sürtünme, viskoelastisite vb. gibi özellikleri analiz etme yeteneğine sahiptir.

Dezavantajları

- Düşük büyütme (geniş aralık) ölçümleri yapılamaz,
- Görüş alanını daraltma ihtiyacı nedeniyle konumlandırma zorlukları,
- Her numunenin analizi için önemli miktarda zaman alması,
- Cantilever yenilemesi gibi gerekli tecrübelerle nispeten zor operasyonlardır.

1.5.1.2 Taramalı elektron mikroskobu

Ernst Ruska ve arkadaşı Max Knoll 1933'te elektron mikroskobunun ilk örneğini yapmayı başardılar. Böylece elektron mikroskobuyla iki boyutlu görüntü yanında üç boyutlu görüntü alınması da sağlandı. Elektron demetinin örnek malzemenin içinden geçirildiği mikroskoplar geçirimli elektron mikroskobu (TEM), örnek malzemenin yüzeyinden yansıtılarak görüntünün elde edildiği mikroskoplar da taramalı elektron mikroskobu (SEM) olarak adlandırıldı. Taramalı elektron mikroskoplarıyla incelenen cisimlerin üç boyutlu görüntüleri elde edildi. Max Knoll 1935'te ilk taramalı elektron mikroskobu görüntüsünü elde etmeyi başardı. 1965'te Cambridge Scientific Instrument (UK) tarafından ilk ticari SEM geliştirildi [40].

Taramalı elektron mikroskobu, optik mikroskoptan daha iyi çözünürlüğe sahip olan mikroskobik bir yöntemdir. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır [41].

1.5.1.3 Geçirimli elektron mikroskobu

Geçirimli elektron mikroskobu bilinen en iyi mikroskoptur. Bu cihaz esas olarak sentezlenen maddelerin morfolojisini, kristal yapısını ve malzemelerin elektronik yapısını incelemek için kullanılır. Analiz, cismin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Nanometre mertebesinde çok küçük ve ince alanlardan, milyon katı büyütmelemlerle malzemenin morfolojik bilgilerine olanak sağlayan bir tekniktir. Bu cihaz;

- Elektron demetini üreten bir elektron tabancası,
- Objektif mercek, hareketli numune kademesi ve ara projeksiyon merceklerinden oluşan görüntü üreten sistem ve
- Elektron görüntüsünü insan gözü tarafından algılanabilir bir biçime dönüştüren görüntü kayıt sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşur.

TEM yüksek çözünürlüklü görüntüleme sağlayan özel bir malzeme karakterizasyon cihazıdır [42].

1.5.2 Nanokompozit Bileşenlerinin Yapı Tayini ve Analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi tekniği, malzemede bulunan kimyasal bileşiklerin varlığını tanımlamak için kullanılan elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesiyle ilgilidir. Bu spektroskopide, kızıl ötesi ışınlar numuneyi geçer ve kimyasal bileşiklerin titreşimlerine ilişkin bilgiler spektrum şeklinde toplanır. Kızılötesi spektroskopisinden yararlanarak uygulanan FTIR spektroskopisi yöntemi, kimyasal maddelerin moleküllerinin yapısını, fonksiyonel gruplarını, yapıların bağ şekillerini ve yerleşim düzenini belirlemek amacı ile birçok araştırmacı tarafından kullanılmaktadır. Bir kimyasal maddenin IR spektrumu, maddenin tanımlanması için bir parmak izi gibidir [42].

1.5.3 Nanokompozitlerin Termal Analiz Özellikleri

Termal analiz, kontrollü bir atmosferde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak materyalin kimyasal veya fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin belirlenmesine dayanan bir grup metot olarak tanımlanır. Termal analiz yöntemlerinden:

- Katı ve sıvıların termal olarak ayrışması,
- Katı-katı ve katı-gaz kimyasal reaksiyonlar,
- Malzeme özellikleri, saflık ve tanımlama,
- İnorganik katı madde adsorpsiyonu ve
- Faz geçişleri gibi bilgilere dayanarak malzeme özellikleri hakkında bilgiler elde edilir. Termal analizin temel teknikleri termogravimetri ve diferansiyel tarama kalorimetresidir. Ölçüm sırasında sıcaklık kontrol altında tutulur. Sıcaklıktaki artışa bağlı olarak malzeme özelliklerinde meydana gelen değişimler kaydedilir. Termal analiz yöntemleri metaller ve alaşımlar, seramikler, camlar, polimerler, çimento ve beton gibi yapı malzemeleri, mineraller, biyolojik malzemeler, ilaçlar, tekstil ve fiberler gibi birçok malzemeye uygulanır. Bu yöntemle malzemelerin termal sabitleri, faz dönüşümleri ve faz dengesi, yapısal değişimleri, termal ayrışmaları, kimyasal reaktivitesi, termodinamik ve kinetik gibi özellikleri incelenir. On iki kadar termal analiz yöntemi vardır; bunlardan en çok kullanılanları TG, DTA, DSC ve

DMA'dır. Belli başlı termal analiz yöntemleri ve ölçülen büyüklükleri Tablo 1.3'de verilmiştir [43].

Tablo 1.3: Geleneksel termal analiz teknikleri [45]

Yöntem	Kısaltmalar	Ölçülen büyüklük
Termal dilatometre		Sıfır yük altında örnek boyutunda değişiklik
Diferansiyel taramalı kalorimetre	DSC	Entalpideki değişim oranı
Diferansiyel termal analiz	DTA	Numune ve termal olarak inert referans malzeme arasındaki sıcaklık farkı
Dinamik mekanik analiz	DMA	Titreşimli olmayan bir yük altında visko-elastik özelliklerinin değişimi
Diferansiyel mikro kalorimetre	DMC	Örnek ve referans arasındaki entalpi farkı
Geliştirilmiş gaz analizi	EGA	Gaz ile piroliz analiz
Termal akustikmetri		Akustik sinyalindeki değişiklik
Termal elektrometri		Elektriksel özelliğindeki değişim
Termal magnetometri		Manyetik özelliğindeki değişim
Termal mekanik analiz	TMA	Titreşimli olmayan bir yük altında visko-elastik özelliklerinin değişimi
Termal optometri	TOA	Optik özelliklerindeki değişim
Termogravimetrik analiz	TG/TGA	Numune ağırlığı ya da ağırlık değişimi

1.5.3.1 Termogravimetrik Analiz (TG)

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütleinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın

veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Termogravimetrik bir analizde, örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak 1200 °C'ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi sürekli olarak izlenir. Kütle değişimi (% kütle kaybı) zaman ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafiğe alınır. Sonuçta kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine termogram veya termal bozunma eğrileri denir. Kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır. TGA eğrilerinde bir adım şeklinde ya da DTG eğrilerinde bir maksimum ya da minimum şeklinde keskin pikler oluşur [44].

1.5.3.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenir. DTA yönteminde sıcaklık artırımını ile örnek üzerindeki enerji değişimleri gözlemlenir. Bu veriler ile oluşturulan DTA eğrileri incelenerek malzemelerin kristal yapıları ve kimyasal bileşimleri belirlenebilir [46, 47].

1.5.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak materyaldeki geçişler ile ilişkili sıcaklıkları ve ısı akışını ölçer. Katıların ve sıvıların termal karakterizasyonu alanında en sık kullanılan tekniklerden biridir. Maddelerin termal geçişleri diferansiyel taramalı kalorimetri analizleriyle belirlenir. Termal geçişler, maddeler ısıtıldığında ortaya çıkan değişikliklerdir. Kristal özellikleri olan polimerin erimesi ya da camsı geçişi termal geçişlere örnek verilebilir. DSC ile maddelerin erime/kristalleşme davranışı, katı-katı reaksiyonları, polimorfizm, kristallik derecesi, camsı geçişleri, çapraz bağlanma reaksiyonları, oksidatif stabiliteyi, ayrışma davranışı, saflık tayini ve öz ısı gibi özellikleri belirlenir. DSC kavramı başlangıçta daha önceki DTA cihazlarından türetilmiştir. İki teknik arasındaki temel fark, DTA'nın sıcaklıkta bir fark ölçtüğü, buna karşılık teoride DSC'nin entalpi değişimini ölçebilmesidir [43].

1.6 Literatür Özeti

CNT örnekleri 50 yıl önce bulunmasına rağmen araştırmalar, Iijima'nın raporundan sonra yapısının aydınlatıldığını göstermektedir [48]. İlk karbon nanotüp takviyeli nanokompozitler Ajayan ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [49]. Polimer matrisler ile nanokompozit sentezlemek için dolgu maddesi olarak CNT kullanılması, materyalin mekanik, elektriksel, termal ve birçok özelliğini değiştirmektedir. Bu nedenle polimer/CNT nanokompozitleri son yıllarda büyük ilgi odağı olmuştur [33]. Literatürde polimer matris ile CNT etkileştirilerek nanokompozit sentezlendiğini gösteren oldukça fazla sayıda çalışma olmasına rağmen bu tez çalışmasında kullanılan polimerlerle SWCNT ve modifiye SWCNT kullanılmasıyla elde edilen nanokompozitlerle ilgili benzer çalışmaya rastlanmamıştır. Aşağıda konu ile ilgili yapılmış çalışmaların kısa bir özeti verilmektedir.

PVA mükemmel şekilde suda çözünür özelliği ve PVA/CNT nanokompozitlerinin iyi mekanik özellikleri nedeniyle, PVA/CNT kompozit filmler çeşitli gruplarca kapsamlı olarak araştırılmaktadır [50-53]. Buna göre matris malzemesi olarak PVA polimerinin kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde, Xu ve arkadaşları, SWCNT ile güçlendirilmiş PVA'dan jel eğirme yöntemi ile yüksek mukavemetli ve pürüzsüz kompozit elyaf ürettikleri ve üretilen bu kompozit malzemelerin PVA elyafların çekme mukavemetini 0,5 GPa kadar arttırdığını [54]; Alghunaim, karbon nanotüp/PVA nanokompozitleri üzerine optimizasyon ve spektroskopi çalışmaları yapmış, bu çalışmalarda takviye elemanı olarak SWCNT ve MWCNT kullanmış, her iki CNT için AC iletkenliğinin maksimum değerinin daha yüksek frekanslara kaydığını, AC iletkenlik ve AC parametrelerinin en yüksek değerlerinin, PVA/SWCNT örneklerine göre MWCNT örneklerinde kaydedildiğini [53]; Hou ve arkadaşları, PVA'ya farklı modifiye edilmiş CNT örneklerinin (SWCNT, FWCNT, MWCNT) eklenmesi ile hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özelliklerini araştırmışlar ve mekaniksel özelliklerin FWCNT'de daha iyi gözlemlendiğini [55]; Razal ve arkadaşları, PVA ve SWCNT kullanarak sentezledikleri kompozitlerin üstün mekaniksel özelliklere sahip olduklarını [56]; Colemana ve arkadaşları, PVA, polivinil piroolidon (PVP) ve polistiren (PS) gibi organik polimerlere SWCNT örneklerinin ilavesi ile elde ettikleri nanokompozitlerin

mekanik özelliklerini iyileştirdiğini [57]; Deng ve arkadaşları, CNT takviyeli polivinil amin/polivinil alkol (PVAm/PVA) nanokompozit membran geliştirdikleri, CNT örnekleri ile takviyeli nanokompozit membranların CO₂ geçirgenliğinin, CNT'siz membran ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde iyileşme kaydedildiğini [58]; Rozhin ve arkadaşları, polivinil alkol ile tek duvarlı karbon nanotüplerinin anizotropik doyurulabilir emilimini incelediklerini [59]; Probst ve arkadaşları, SWCNT örnekleri ile karıştırılmış PVA üzerinde izotermal olmayan kristalleştirme deneylerini gerçekleştirmişler. İzotermal olmayan kristalleştirme deneyleri, nanotüplerin ağırlık oranlarında % 0,1 kadar düşük kristallikte çekirdeklenme yaptığını, nanotüplerin PVA'nin bozunma hızını arttırdığı ve % 0,1 ile %1 nanotüplü numuneler arasındaki termal özelliklerde bazı farklılıkların bozunmaya atıf olduğuna dair kesin kanıtlar kaydettikleri görülmektedir [60].

PMMA; mimari, demiryolu, hava, otomobil ve biyomedikal sektörlerinde iyi mekanik ve optik özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılan bir polimerdir. Buna göre literatürdeki nanokompozit sentezinde PMMA polimerinin matris malzemesi olarak kullanıldığı çalışmalar incelendiğinde Paul ve arkadaşlarının, düşük konsantrasyonda -COOH gruplarına sahip SWCNT, RAFT polimerizasyon başlatıcısı ile modifiye edilerek, SWCNT-g-PMMA kompozitlerini elde ettiğini, elde edilen kompozitlerin termal, elektriksel ve mekanik özelliklerini incelediğini [61]; AI-Hosiny ve arkadaşının, PMMA/CNT kompozit filmlerin karakterizasyonu olarak filmlerin optik ve termal özelliklerini araştırdıkları görülmektedir [62]. Badawi ve arkadaşları, farklı oranlara sahip PMMA/SWCNT nanokompozit filmlerini (0; 0,5; 1,0 ve 2,0 ağırlık yüzdesi) bir döküm tekniği kullanılarak ürettiklerini ve DMA cihazı kullanılarak bu nanokompozit filmlerin depolama modülü, kayıp modülü ve kayıp faktörünü sıcaklığın bir fonksiyonu olarak mekanik özelliklerini incelediğini [63]; Haggemueller ve arkadaşları, tek duvarlı karbon nanotüp polimer kompozitlerinin eritme yöntemi ile sentezlenmesi ve SWCNT/PMMA kompozitlerin elastik modülü ve akma dayanımı, nanotüp yükleme ve çekme oranına göre incelenmiş, bu incelemelerde SWCNT/PMMA kompozitlerin elastik modülünün saf PMMA için 3,1 GPa'dan kompozit için 6 GPa'ya kadar arttırdığını [64]; Du ve arkadaşları, PMMA/SWCNT kompozitler üretmek için PMMA polimer matrisinde SWNT örneklerinin daha iyi dağılımını sağlayan bir koagülasyon yöntemini kullanarak, hazırlanan kompozitlerin elastik modül, elektriksel iletkenlik ve termal kararlılık

özelliklerini incelemişler, SWCNT/PMMA kompozitler için elektriksel iletkenlik özelliğinde azalma ve elastik modülünde belirgin bir artış olduğunu [65]; Benoit ve arkadaşları, PMMA/SWCNT kompozitlerinin taşıma özellikleri üzerine araştırma yapmışlar [66]; Kalakonda ve arkadaşı, PMMA ve modifiye SWCNT (SWCNT-COOH) kompozitlerini çözücü dispersiyon metodu kullanılarak sentezlediklerini ve kompozitlerin termal, mekanik ve elektriksel iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir [67].

1.7 Çalışmanın Amacı

Nanopartiküller ve nanokompozitler; tıp, tekstil, kozmetik, tarım, optik, gıda paketlenme, optoelektronik cihazlar, yarı iletken cihazlar, havacılık, inşaat ve kataliz gibi çeşitli alanlarda çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Nanopartiküller ve organik polimerleri içeren polimer nanokompozitler kendi mikropartikül muadillerine göre geliştirilmiş performans sergileyen yeni bir malzeme sınıfını temsil eder. Bu nedenle bu malzemelerde mühendislik uygulamaları alanında ilerleme beklenmektedir. Bir polimer matris içine nanoparçacıkları dahil etmek önemli ölçüde matris özelliklerini etkileyebilir. Sonuç olarak elde edilen kompozitler, matrisin termal, mekanik, reolojik, elektrik, katalitik, alev geciktirici ve optik özelliklerindeki gelişimini ortaya çıkarabilir [68]. Polimer nanokompozit malzemeler günümüzde bilimsel topluluğun büyük ilgisini çekmiş ve teknolojik uygulamaların çeşitli alanlarında yüksek potansiyele sahip maddeler olarak görülmektedir. Karbon nanotüpler de nanoteknolojide en çok aranan malzemeler arasındadır. Elektronik, polimer kimyası, bilgisayar, havacılık ve diğer endüstrilerde geniş uygulama alanları olan potansiyel olarak benzersiz mekanik ve termal özelliklere sahiptirler. Karbon nanotüplerin bu farklı özellikleri polimer matrisinde mükemmel bir dolgu malzemesine dönüştürür. Günümüzde mekanik, termal ve elektriksel açıdan CNT örneklerinin üstün ve istisnai özellikleri, araştırmacıları bu malzemeyi polimerik matrisler içine dahil etmeye teşvik etmiştir. Bilimsel çalışmalar, polimerik matrislere küçük parçalar halinde CNT ekleyerek, malzemelerin mekanik, termal ve elektriksel özelliklerini önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir. Dolgu maddesi olarak seçtiğimiz SWCNT örnekleri üstün özellikleri olan nanopartiküller olarak bilinmektedir [34].

Bu çalışmada satın alınan SWCNT kullanılmadan önce asit ile saflaştırıldı ve sonra sentezlerde kullanılmak üzere hidroksil grubu ve silan grupları ile modifiye edildiler. PVA ve PMMA polimerleri ile p-SWCNT ve modifiye SWCNT rneklerinin zelti ortamında etkileştirme yöntemi ile nanokompozitleri hazırlandı. Hazırlanan nanokompozitlerde, modifiye SWCNT rneklerini, SWCNT yüzdesi ve farklı polimer türlerinin nanokompozitler üzerindeki etkileri araştırıldı. Hazırlanan polimer/SWCNT nanokompozitlerinin karakterizasyonu ile ilgili olarak, morfolojik zellikleri SEM, AFM ve TEM ile belirlendi; SWCNT ve polimer arasındaki etkileşimler FTIR-ATR ile incelendi. Polimer ve nanokompozitlerin termal zellikleri DTA/TG ve DSC ile tayin edildi.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Kullanılan Polimerler ve Çözücüler

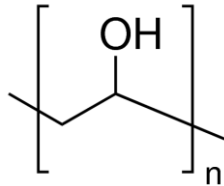
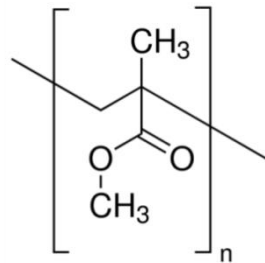
Bu tez kapsamında deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup ticari olarak satın alınarak kullanıldı. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, markası ve özellikleri Tablo 2.1’de, nanokompozit hazırlama işleminde matris elemanı olarak kullanılan polimerlerin yapıları Şekil 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve özellikleri

	Kimyasal Adı	Marka	Özellikleri
Polimerler	Polivinil alkol (PVA)	Acros Organic	MA: 86000 g/mol CAS:9002-89-5
	Polimetilmetakrilat (PMMA)	Acros Organic	MA: 35000 g/mol CAS:9011-14-7
Dolgu Maddesi	Kısa tek duvarlı karbon nanotüp (Short SWCNT)	Nanografi	Safılık >% 92
	p-SWCNT-OH		Bu çalışmada sentezlendi
	p-SWCNT-O-APTS		Bu çalışmada sentezlendi
Çözücüler	Kloroform (CHCl ₃)	Sigma-Aldrich	Safılık % 99-99,4 d:1,492 g/cm ³ CAS:67-66-3
	N,N-dimetil formamid (DMF)	Sigma-Aldrich	Safılık ≥ % 99 CAS:68-12-2
	Hidroklorik asit (HCl)	Merck	Safılık % 37 d:1,19 g/cm ³

Tablo 2.1: (devam)

	Kimyasal Adı	Marka	Özellikleri
Çözücüler	Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)	Sigma-Aldrich	Saflık %95-97 d:1,840 g/mL CAS:7664-93-9
	Nitrik asit (HNO ₃)	Sigma-Aldrich	Saflık %65 d:1,40 g/mL CAS:7697-37-2
	Asetik asit (CH ₃ COOH)	Riedelde Haen	Saflık %100 CAS:64-19-7
	Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	Sigma-Aldrich	Saflık ≥% 35 CAS: 7722-84-1
	Toluen (C ₆ H ₅ CH ₃)	Lab-Scan	Saflık ≥%99,8 CAS: 108-88-3
	Metanol (CH ₃ OH)	Carlo Erba	Saflık ≥%99,9 CAS: 67-56-1
	Aseton (CH ₃ COCH ₃)	Sigma-Aldrich	Saflık ≥%99,5 CAS:67-64-1
Modifiye edici ve yüzey aktif maddeler	APTS	Merck	Saflık ≥%98 CAS: 919-30-2
	Sodyumdodesilsülfat (SDS)	Sigma-Aldrich	Saflık %98,5 CAS:151-21-3
	Demir II klorür tetrahidrat (FeCl ₂ .4H ₂ O)	VWR Chemicals	MA: 198,81 g/mol CAS:24127.237

**PVA****PMMA****Şekil 2.1:** Çalışmada kullanılan polimerlerin açık yapıları.

2.2 Nano Dolgu Maddesi

Dolgu maddesi olarak kısa tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT, saflık > % 92) Nanografi firmasından temin edildi. Tablo 2.2’de satın alınan kısa tek duvarlı karbon nanotüpün özellikleri verilmiştir. Temin edilen SWCNT, 5M HCl ile 48 saat etkileştirilip saflaştırıldıktan sonra hidroksil (-OH) ve silan grupları ile fonksiyonel hale getirildi ve nanokompozit sentezinde kullanıldı. Polimer matrislere p-SWCNT ve modifiye edilmiş SWCNT belirli oranlarda ilave edilerek çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile nanokompozitler sentezlendi.

Tablo 2.2: Satın alınan SWCNT örneğinin özellikleri

Özellikler	Değeri
Saflık	> ağırlıkça % 92
Renk	Siyah
Ortalama çap	1.0 nm
Uzunluk	1-3 µm
Dış çap	1-2 nm
İç çap	0,8-1,6 nm
Toz/yığın yoğunluğu	0.13 g/cm ³
Gerçek yoğunluk	2,2 g/cm ³
Yüzey alanı	370 m ² /g
Kül yüzdesi	ağırlıkça %1,5
Termal iletkenlik	45-190 W/m.K
Elektriksel iletkenlik	98 S/cm
Alevlenme sıcaklığı	620 °C
Ig/Id	8
Üretim yöntemi	CVD

2.3 Kullanılan Cihazlar

Bu bölümde tez kapsamında sentezlenen, dolgu maddesi ve nanokompozit örneklerinin eldesi ve bu örneklerin karakterizasyonu işlemlerinde kullanılan cihazlarla ilgili bilgiler verilmiştir.

2.3.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

Bu bölümde modifiye SWCNT örnekleri ve nanokompozit eldesi sırasında deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlarla ilgili bilgiler verilmiştir.

2.3.1.1 Analitik Terazı

Çalışma boyunca bütün tartımlar (10^{-4} g hassasiyetli) Denver Instruments TB-224A analitik terazi ile gerçekleştirildi.

2.3.1.2 Manyetik Karıştırıcı

Polimer ve nanokompozit filmlerin hazırlama sürecinde Heidolph MR Hei Tec marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı.

2.3.1.3 Ultrasonik Homojenizatör

SWCNT örneklerinin çözücü içerisinde daha fazla dağılması ve homojen bir yapı kazanması için Sonics marka VCX-750 Vibra Cell model ultra homojenizatör kullanıldı.

2.3.1.4 Ultrasonik Banyo

Nanokompozitler hazırlanırken çözücü içerisindeki maddelerin çözünme ve dağılma gibi olayların gerçekleştirilmesinde Selecta marka Ultrasons-HD 3000867 model 10 litre kapasiteli 50 Hz ultrasonik banyo kullanıldı.

2.3.1.5 Etüv

Bütün kurutma işlemleri için Memmert marka UNB 500 doğal sirkülasyonlu etüv kullanıldı.

2.3.1.6 Vakumlu Etüv

Bütün kurutma işlemleri için Selecta marka Vaciotem-T model vakumlu etüv kullanıldı.

2.3.1.7 Saf Su Cihazı

Deneyisel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan deiyonize su, New Human Power I-Scholar UV marka ultra saf su cihazından temin edildi.

2.3.1.8 Vakum Pompası

SWCNT örneklerinin modifikasyon işlemleri sonrasında süzme işlemlerinin daha hızlı bir şekilde gerçekleştirilmesi için Heidolph marka vakum pompası kullanıldı.

2.3.1.9 pH Metre

Çalışma süresince bütün pH ölçümleri, Thermo Scientific Orion 3-Star pH metre ile gerçekleştirildi.

2.3.2 Karakterizasyon Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Polimerler, modifiye SWCNT örnekleri ve nanokompozitler FTIR, DTA/TG, DSC, AFM, SEM, TEM ve BET cihazları kullanılarak karakterize edildiler.

2.3.2.1 Fourier Dönüümlü Infrared Spektrofotometre (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi polimer matris-dolgu maddesi arasındaki etkileşimi, polimerler ve SWCNT yapısını incelemek için kullanıldı. Polimer ve hazırlanan nanokompozit film örneklerinin FTIR-ATR ölçüm analizleri Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR spektrometresi ile $4000-600\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında geçirgenlik modunda gerçekleştirildi. Şekil 2.2’de Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR-ATR spektrometre cihazının fotoğrafı verilmiştir. p-SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerinin spektrumlarının ölçümünde KBr ile pelet hazırlanarak ölçümler alındı. Öncelikle eser miktarda (yaklaşık 1 mg) p-SWCNT ya da modifiye SWCNT tartılarak her biri 100 mg KBr ile karıştırılıp $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ etüvde 2 saat kadar kurutulduktan sonra KBr karışımı örneklerin peletleri hazırlanıp ölçümler alındı. Toz örneklerin FTIR spektrumları $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır.



Şekil 2.2: Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR-ATR spektrometresi.

2.3.2.2 Termogravimetrik Analiz (DTA/TG)

Sentezlenen nanokompozitlerin ve saf polimerin termal gravimetrik analizleri Perkin Elmer Diamond simultane DTA/TG cihazı kullanılarak dakikada $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik

sıcaklık artışları ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.3’de Perkin Elmer Diamond simultane DTA/TG cihazının fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 2.3: Perkin Elmer Diamond simultane DTA/TG cihazı.

2.3.2.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Polimer ve nanokompozitlerin camsı geçiş (T_g) sıcaklıkları Perkin Elmer DSC 4000 (Standard Single-Furnace Differential Scanning Calorimeter) cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Perkin Elmer DSC 4000 cihazı kullanılarak dakikada 10 °C’lik sıcaklık artışı ile 25-400 °C arasında azot atmosferinde analizler gerçekleştirilmiştir. Perkin Elmer DSC 4000 cihazının fotoğrafı, Şekil 2.4’de verilmektedir.



Şekil 2.4: Perkin Elmer DSC 4000 cihazı.

2.3.2.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Polimer ve sentezlenen nanokompozitlerin yüzey karakterizasyonlarını belirlemek için AFM cihazı kullanıldı. Sentezlenen örneklerinin AFM topografyaları Nanosurf Easyscan 2 AFM ile 0 mV sabit genlik kullanarak “tapping” mod probu (Tap190AL-G) ile 48 N/m alan 190 kHz frekans kullanılarak hava ortamında ve oda şartlarında analiz edilmiştir. Şekil 2.5’de Nanosurf Easyscan 2 AFM cihazının fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 2.5: Nanosurf Easyscan 2 AFM cihazı.

2.3.2.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Nanokompozitlerin nano yapıları ZEISS marka EVO LS 10 taramalı elektron mikroskop cihazı kullanılarak incelendi. Film örnekler için 1 mg örnek alınarak 1 mL kendi çözücülerinde olacak şekilde 5 dakika ultrasonik homojenizatörde tutulup dağıtıldı, daha sonra süspansiyondan birer damla wafer (sulu çözücülerde karbon bant, organik çözücülerde bakır bant üzerine çözeltiler damlatıldı) üzerine damlatıldı. Çözücünün buharlaşması için etüvde yaklaşık 24 saat tutuldu. Çalışma parametreleri SEM mikrogafikleri üzerinde gösterildi. Şekil 2.6’da ZEISS marka taramalı elektron mikroskop cihazının fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 2.6: ZEISS marka taramalı elektron mikroskop cihazı (SEM).

2.3.2.6 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri

Geçirimli elektron mikroskobu, görüntüleme ve analiz için yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda sistemde bulunan EDS aparatı ile bölgesel element dağılım analizi de yapılabilmektedir. Cihaz patoloji, biyoloji, kalite kontrolü, nanoteknoloji, polimer ve materyal geliştirme alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. p-SWCNT, modifiye SWCNT ve nanokompozit örneklerinin TEM fotoğrafları JEOL JEM-1400 Plus geçirimli elektron mikroskobu kullanılarak alındı. Film örnekler için 5 mg örnek alınarak 2 mL kendi çözücülerinde 5 dakika ultrasonik homojenizatör ve daha sonra 1 saat ultrasonik banyoda tutulup dağıtıldıktan sonra süspansiyondan mikropipet yardımı ile küçük miktarlarda (yaklaşık 3-5 μ L) alınarak karbon kaplı bakır gridler üzerine damlatıldı. Etüvde kurutuldu ve cihazda 200 kV altında en az 4 imaj ve ikiden fazla skalada incelendi. Şekil 2.7’de TEM cihazının fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 2.7: JEOL marka geçirimli elektron mikroskop cihazı (TEM).

2.3.2.7 Yüzey Alanı ve Mikro Gözenek Boyutu Analizi (BET)

BET cihazı katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir. Katalizörler, seramikler, mineral ve maden ürünleri, sinterlenmiş malzemeler, yapı malzemeleri, iyon değiştirici reçineler, aktif karbon, zeolit, ilaç hammaddeleri, metalürjik tozlar, aşındırıcılar ve polimerler gibi katı ve toz haldeki maddelerin yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerinin yüzey alanı ölçümleri Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisine dayalı NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) BET yüzey alanı ölçüm cihazı ile gerçekleştirildi. Ölçümlerde SWCNT örnekleri yaklaşık 100 °C'de 4 saat degas edilerek ölçümler alındı. Şekil 2.8'de NOVA marka BET yüzey alanı ölçüm cihazının fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 2.8: NOVA 2200e BET yüzey alanı ölçüm cihazı.

2.4 SWCNT Örneklerinin Saflaştırılması

Metal katalizörlerle sentezlenen CNT örneklerinin termal ve elektriksel özelliklerinin etkisini arttırmak için asit ile giderim yöntemi ile metal katalizörler sentezden uzaklaştırılır. Bunun için farklı kimyasallar (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl ve H_2O_2), farklı konsantrasyonlarda (3M, 5M ve 6M), farklı sürelerde (6, 8, 15, 24 ve 48 saat) ve farklı sıcaklıklarda (30, 70, 80 ve 120 °C) denemelerle her bir asidin olası etkileri artırılarak CNT malzemesi için saflaştırma adımına gidildi. Saflaştırılan örnekler pH değeri ~ 7 olana kadar damıtılmış su ile yıkandı ve sonra etüvde kurutuldu [23, 24].

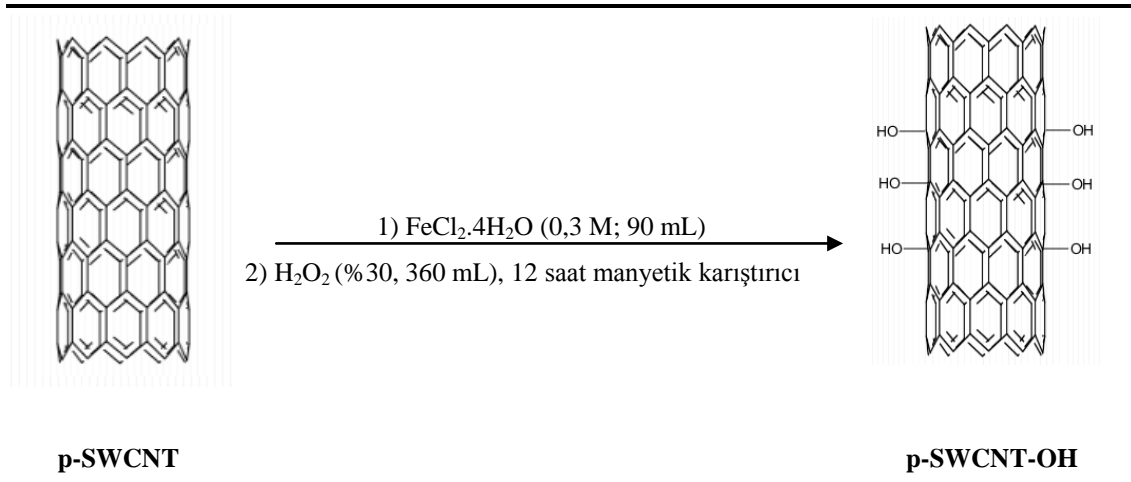
Bu tez çalışmasında SWCNT örneklerinin etkinliğini arttırmak için 1 g SWCNT ve 100 mL 5M HCl 250 mL'lik reaksiyon balonuna konuldu. 30 °C'de 1 saat ultrasonik banyo sonrasında bu çözelti 70 °C'de 48 saat (2 gün) geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. HCl ile saflaştırılan SWCNT, p-SWCNT olarak gösterildi. Karıştırma işleminden sonra saf su ile seyreltilerek vakum süzme düzeneği yardımı ile 2 μm süzgeç kâğıdında süzüldü. Süzüntünün pH değeri 7 olana kadar saf su ile yıkandı. Yıkama işleminden sonra 60 °C'de 24 saat etüvde ve daha sonra 60 °C'de 48 saat vakumlu etüvde bekletilerek madde kurutuldu [69].

2.5 p-SWCNT Örneğinin Modifikasyonu

Polimerlerde CNT özelliklerinin etkin bir şekilde kullanılması, CNT örneklerinin matristeki homojen dağılımı ile ilgilidir. CNT örnekleri aralarındaki güçlü Van der Waals kuvvetinden ötürü birbirleriyle yığın oluşturduğu için onları polimer matris içinde dağıtmak çok zordur. CNT örneklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi adına yapılan yüzey modifikasyon işlemi, polimer matrisi ve CNT arasında güçlü bir etkileşim olmasına imkân sağlar. CNT örneklerinin matris içerisindeki dispersiyonu nanotüp takviyeli polimerler için çözülmesi gereken ana problemdir. CNT örneklerinin modifikasyonu, bu malzemelerin üstün mekanik, elektriksel ve biyolojik işlevlerini yerine getirmek ve polimer matrislerindeki dağılımını arttırmak için şarttır. Bu yüzden SWCNT örnekleri için modifikasyon adımına gidilmiştir [70].

2.5.1 p-SWCNT Örneğinin Hidroksillenmesi

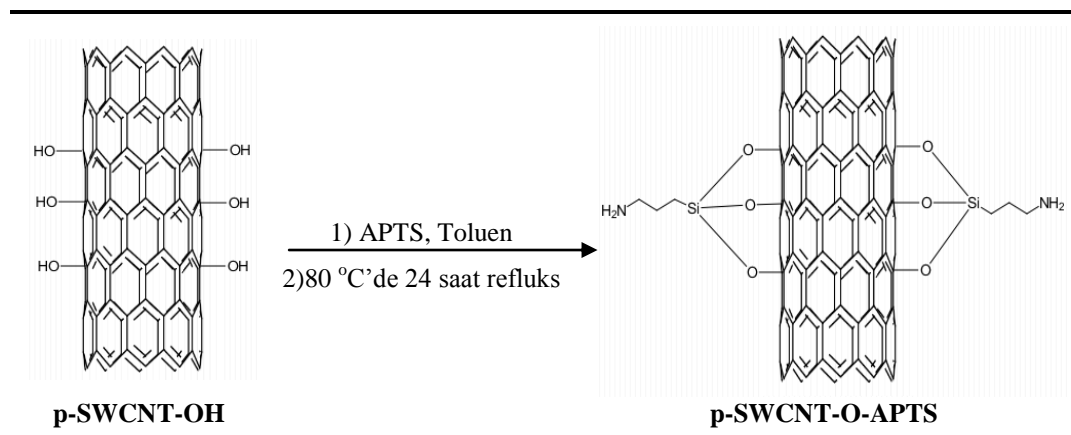
Reaksiyon balonuna p-SWCNT (1 g) ve $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,3 M; 90 mL) ilave edildi. 30 °C'de 1 saat ultrasonik banyoda tutuldu. Bu karışım manyetik karıştırıcıya alınarak damlatma hunisi yardımıyla H_2O_2 (%30, 360 mL) yavaş bir şekilde damla damla yaklaşık 8 saniyede 1 damla olacak şekilde ilave edildi. Daha sonra oda sıcaklığında 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra vakum süzme düzeneği kullanılarak 0,45 μm süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Katı kalıntıları temizlemek için süzüntüden %5'lik HCl, birkaç kez geçirilerek saf su ile pH değeri 7 olana kadar yıkandı. Yıkama işleminden sonra 80 °C'de 24 saat etüvde ve daha sonra 60 °C'de 48 saat vakumlu etüvde bekletilerek madde kurutuldu. Fe^{2+} ve %30'luk H_2O_2 ile fonksiyonel hale getirilen SWCNT örnekleri p-SWCNT-OH olarak gösterildi. Şekil 2.9'da, p-SWCNT örneğinden p-SWCNT-OH örneğinin oluşum mekanizması gösterilmektedir [71].



Şekil 2.9: p-SWCNT örneğinden p-SWCNT-OH oluşum mekanizması.

2.5.2 p-SWCNT-OH Örneğinin APTS ile Modifikasyonu

Reaksiyon balonuna 3-aminopropiltrietoksisilan (APTS) (2 mL), toluen (50 mL) ve p-SWCNT-OH (1 g) ilave edildi. 30 °C’de 0,5 saat ultrasonik banyoda tutuldu. Bu karışım manyetik karıştırıcıya alınarak geri soğutucu altında 80 °C’de 24 saat (1 gün) karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra reaksiyon ürünü süzülde. Katı kalıntıları temizlemek için sırası ile toluen, metanol ve aseton ile 3’er kez yıkandı. Yıkama işleminden sonra 80 °C’de 24 saat etüvde ve daha sonra 60 °C’de 24 saat vakumlu etüvde bekletilerek madde kurutuldu. APTS ile fonksiyonel hale getirilen SWCNT örnekleri, p-SWCNT-O-APTS olarak gösterildi. Şekil 2.10, p-SWCNT-OH örneğinden p-SWCNT-O-APTS örneğinin oluşum mekanizmasını göstermektedir [72].



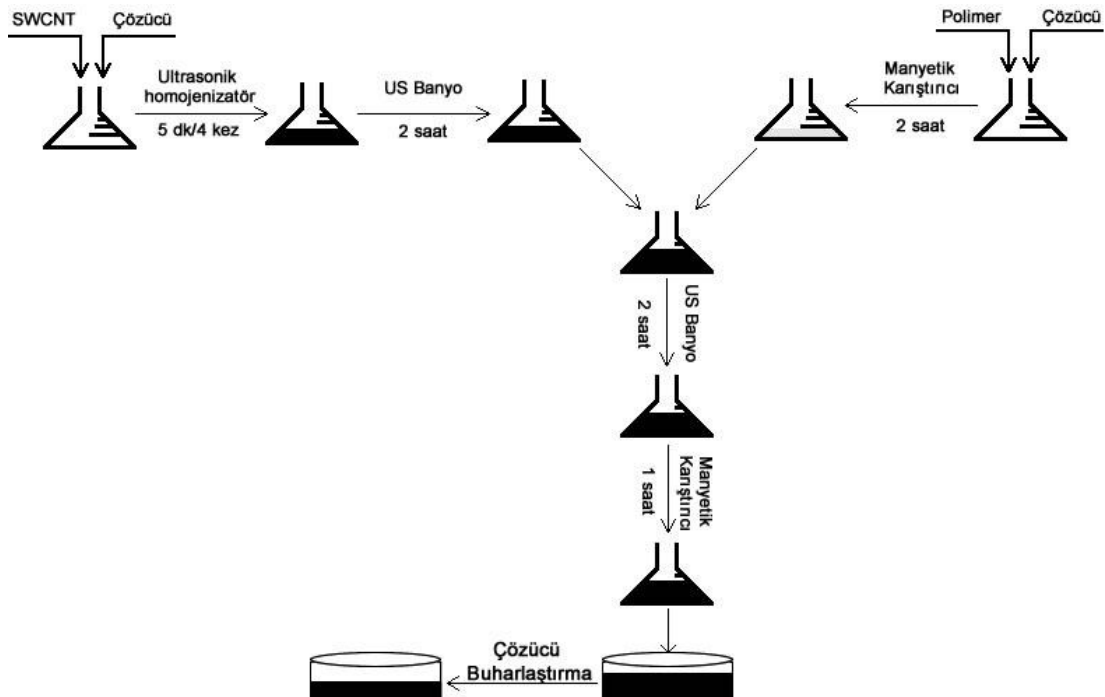
Şekil 2.10: APTS ile p-SWCNT-OH örneğinden p-SWCNT-O-APTS sentezi.

2.6 Polimer/SWCNT ve Polimer/Modifiye SWCNT Nanokompozitlerinin Sentezi

Nanokompozit sentez yöntemleri çözelti ortamında etkileştirme, eritme ve polimerizasyon yöntemi olmak üzere 3 tanedir. Deneysel çalışmalarımızda çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile nanokompozit sentezlenmiştir.

2.6.1 Çözelti Ortamında Etkileştirme Yöntemi ile Nanokompozit Sentezi

Nanokompozit sentez işlemleri farklı iki polimer, polimerler için uygun birer çözücü ve çözücü içerisinde yüzey aktif madde kullanılarak veya yüzey aktif madde kullanılmadan farklı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Çözelti ortamında nanokompozit hazırlama yönteminin deneysel tasarımı, Şekil 2.11’de verilmiştir.



Şekil 2.11: Çözelti ortamında nanokompozit hazırlama yönteminin deneysel tasarımı.

2.6.1.1 PVA/p-SWCNT ve PVA/Modifiye SWCNT Nanokompozitlerin Sentezi

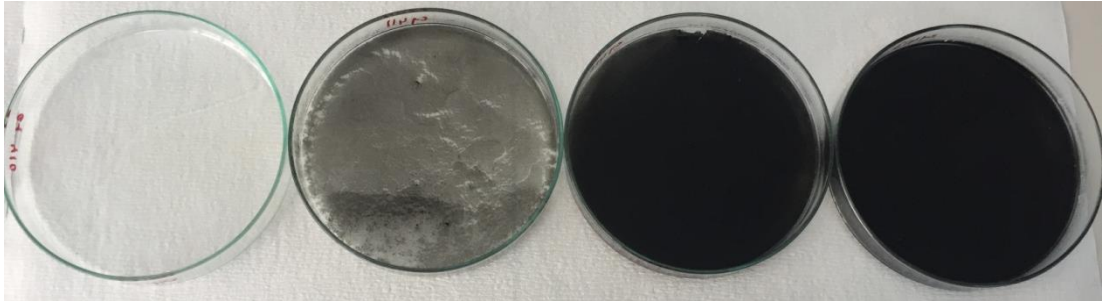
1'er gram PVA (1 tanesi saf polimer, diğeri nanokompozit örnekleri için) tartılarak 4 farklı erlene konulduktan sonra üzerlerine 70 °C'deki sıcak saf su erlenlerin 3 tanesine 50'er mL 1 tanesine de 100 mL ilave edildi. Polimer çözeltisi elde etmek için sıcak manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Polimer içerisinde dolgu madde oranı % 0,1; 0,5 ve 1 olacak şekilde CNT örnekleri tartıldı. 3 ayrı erlen alıp sırası ile 0,001/ 0,005/ 0,01 gram olacak şekilde nano boyuta sahip SWCNT tartılıp erlenlerin içerisine ilave edildi. Erlenlere sıcak saf sudan 50'er mL ilave edip süspansiyonlar 5'er dakikalık periyotlarla toplam 20 dk olacak şekilde homojenizatör cihazında tutuldu. PVA çözeltileri ve dispers olmuş SWCNT çözeltileri 70 °C'ye ayarlanmış ultrasonik banyoya alınarak 2 saat ultrasonik banyoda tutuldu. Sonra PVA çözeltisi ile dispers takviye elmanı birleştirilip, bu çözelti 2 saat ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözelti 100 mL'lik teflon petri kabına dökülerek 60 °C sıcaklığındaki etüve konularak saf su uzaklaştırıldı. Saf su uzaklaştırıldıktan sonra sıcaklığı 60 °C olan vakumlu etüve alınarak 1 hafta boyunca bekletildi. PVA/p-SWCNT nanokompozitleri film şeklinde hazırlanmış oldu [67]. Bu işlemlerin aynısı p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS türlerine de uygulandı. Şekil 2.12'de hazırlanan saf PVA ve nanokompozitler için bir örnek fotoğraf verilmiştir. Polimer içerisinde SWCNT örneklerinin daha homojen dağılması için yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılmıştır [73]. Bunun içinde saf suda %1'lik SDS çözeltisi hazırlanıp, yukarıda verilen işlem basamaklarının aynısı kullanılarak nanokompozitler hazırlandı.



Şekil 2.12: Sırası ile sıcak saf su da hazırlanmış PVA/SDS, PVA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,1), PVA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,5) ve PVA/SDS/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitlerinin görüntüleri.

2.6.1.2 PMMA/p-SWCNT ve PMMA/Modifiye SWCNT Nanokompozitlerin Sentezi

1'er gram PMMA'dan 4 paralel (1 tanesi saf polimer, diğerkleri nanokompozit örnekleri için) tartılıp erlenlere konulduktan sonra üzerlerine N,N-dimetil formamid (DMF) çözücüsü erlenlerin 3 tanesine 50'şer mL 1 tanesine de 100 mL ilave edildi. Polimer çözeltisi elde etmek için manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. 3 ayrı erlen alıp PMMA içerisinde dolgu maddesi oranı %0,1; 0,5 ve 1 olacak şekilde SWCNT örnekleri tartılıp erlenlerin içerisine ilave edildi. Erlenlere DMF çözücüsünden 50'şer mL ilave edip süspansiyonlar 5'er dakikalık periyotlarla toplam 20 dk ultra homojenizatör cihazında tutuldu. PMMA çözeltileri ve dispers olmuş SWCNT çözeltileri 30 °C'ye ayarlanmış ultrasonik banyoya alınarak 2 saat ultrasonik banyoda tutuldu. Sonra polimer çözeltisi ile dispers edilmiş dolgu maddesi ile birleştirilip, bu çözelti 2 saat ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözelti cam petri kabına dökülüp 60 °C sıcaklığındaki etüve konularak DMF uzaklaştırıldı. DMF uzaklaştırıldıktan sonra sıcaklığı 60 °C olan vakumlu etüve alınarak 1 hafta boyunca bekletildi. Böylece PMMA/p-SWCNT nanokompozitleri hazırlanmış oldu [67]. Bu işlemlerin aynısı p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS türlerine de uygulandı. Şekil 2.13, PMMA ve nanokompozitlerinin filmlerini göstermektedir. PMMA içerisinde p-SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerinin homojen bir şekilde dağılması için SDS kullanılmıştır [73]. Bunun içinde DMF'de %1'lik SDS çözeltisi hazırlanıp yukarıda verilen işlem basamaklarının aynısı kullanılarak nanokompozitler sentezlendi.



Şekil 2.13: Sırası ile DMF çözücüsünde hazırlanmış PMMA, PMMA/p-SWCNT (%0,1), PMMA/p-SWCNT (%0,5) ve PMMA/p-SWCNT (%1) nanokompozitlerinin görüntüleri.

3. BULGULAR

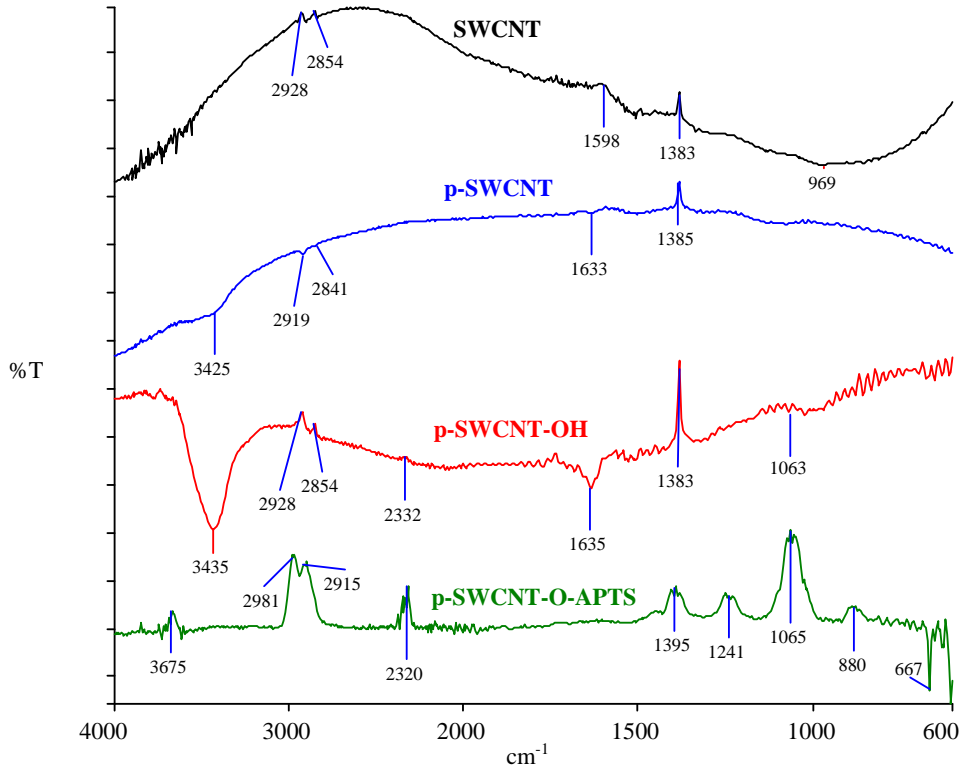
Bu bölümde p-SWCNT ve modifiye SWCNT, PVA ve PMMA polimerleri kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemine göre sentezlenmiş nanokompozitlere ait deneysel veriler ve analiz sonuçları verilmektedir.

3.1 p-SWCNT ve Modifiye SWCNT Örneklerinin Karakterizasyonu

p-SWCNT, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örneklerine ait FTIR, BET, DTA/TG ve TEM analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

3.1.1 SWCNT Örneklerinin FTIR Analizleri

p-SWCNT, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerine ait FTIR spektrumu.

3.1.2 SWCNT Örneklerinin BET Analizleri

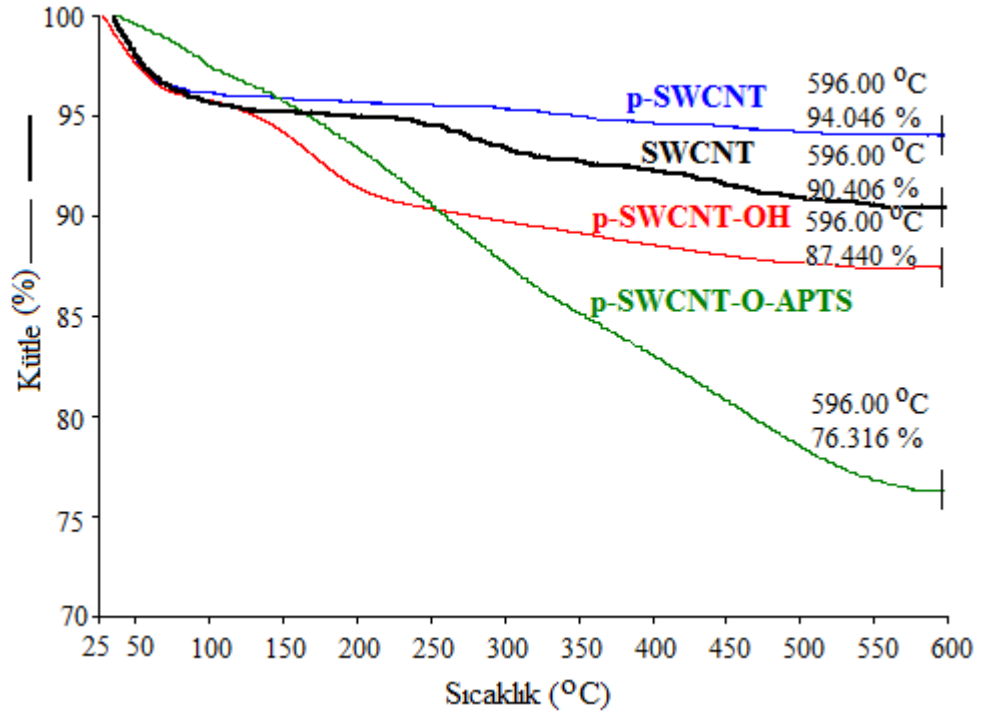
SWCNT örneklerinin yüzey alanları Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisine dayalı NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) yüzey alanı ve mikro gözenek boyut analiz cihazı ile 77 K'de N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılarak ölçülmüştür. Spesifik yüzey alanları, adsorbat olarak ultra-yüksek saflıkta azot ve kriyojen olarak sıvı azot ile 11 noktalı BET ölçümüyle belirlenmiştir. Numuneler aynı parametreler kullanılarak aynı yöntemlerle hazırlanmıştır. Ölçümlerde SWCNT örnekleri yaklaşık 100 °C'de 4 saat degaz edilmiştir. 100 °C'de degaz edilen SWCNT örneklerinin ölçülen BET yüzey alanları Tablo 3.1'de verilmektedir.

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

Örnekler	Yüzey alanı (m ² /g)
SWCNT	509,8
p-SWCNT	431,4
p-SWCNT-OH	362,2
p-SWCNT-O-APTS	59,6

3.1.3 SWCNT Örneklerinin TG Analizleri

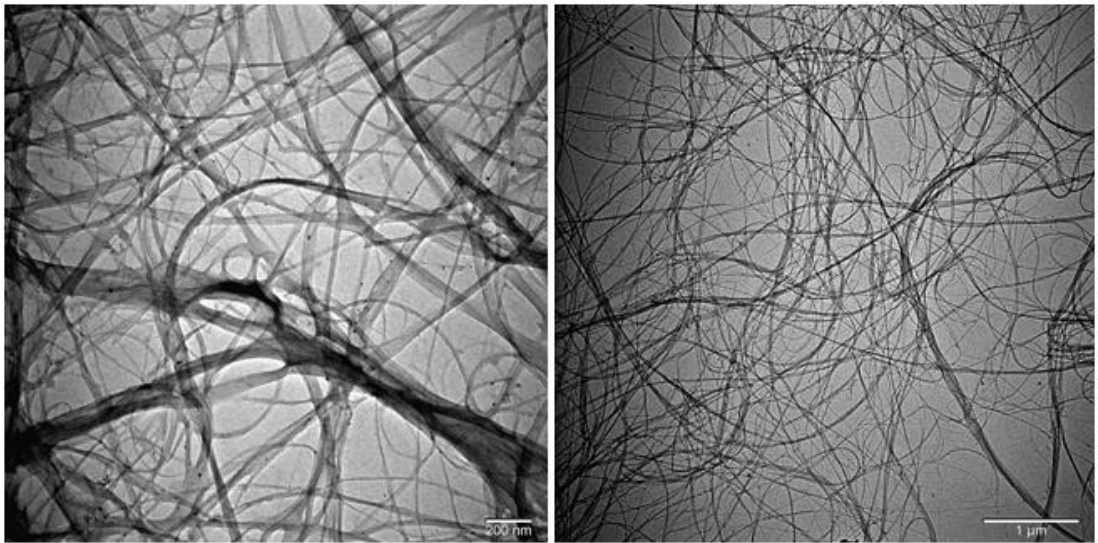
SWCNT örneklerine ait TG eğrileri Şekil 3.2'de gösterilmektedir. TG eğrisi 25 ve 600 °C arasında tanımlanmış bir kütle kaybını göstermektedir. Eğrilerden de görüldüğü gibi SWCNT örneklerinin termal kararlılığı yüksek bir malzeme olduğu söylenebilir.



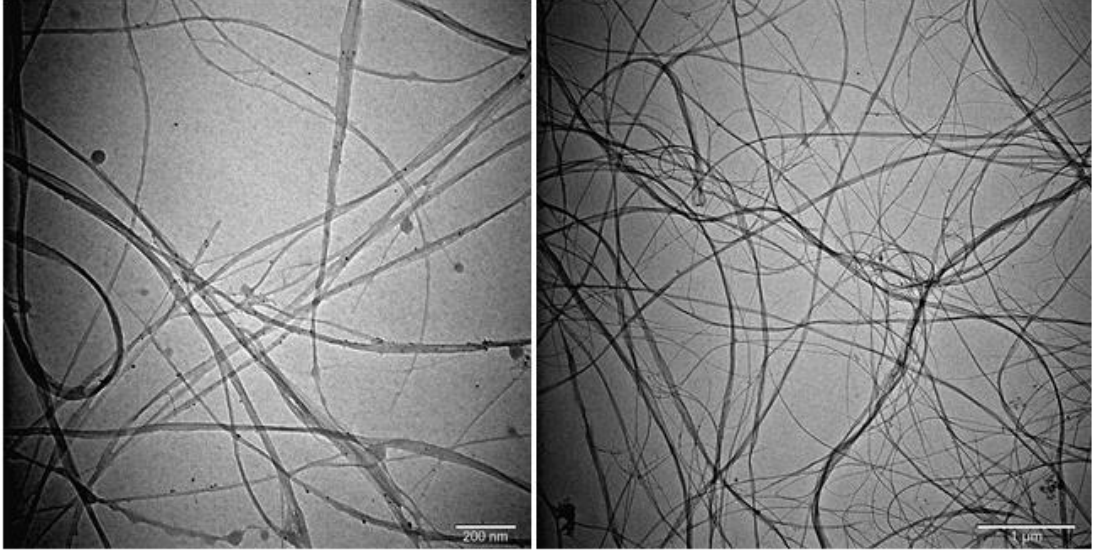
Şekil 3.2: SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerine ait TG eğrileri.

3.1.4 SWCNT Örneklerinin TEM Analizleri

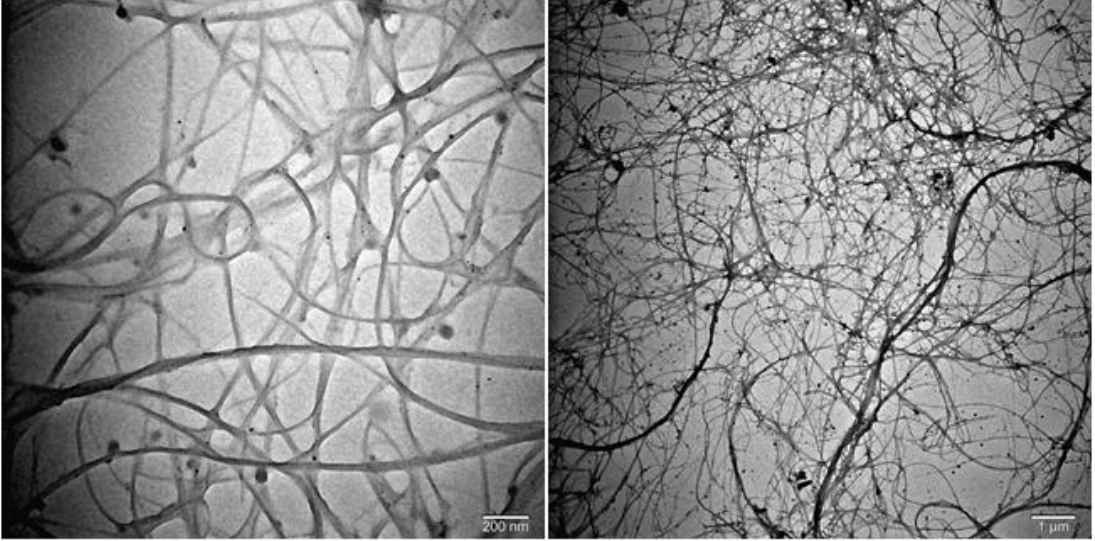
p-SWCNT, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örneklerine ait TEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 3.3-3.5’de verilmektedir.



Şekil 3.3: p-SWCNT örneğine ait TEM fotoğrafları.



Şekil 3.4: p-SWCNT-OH örneğine ait TEM fotoğrafları.



Şekil 3.5: p-SWCNT-O-APTS örneğine ait TEM fotoğrafları.

3.2 Nanokompozit Karakterizasyonu

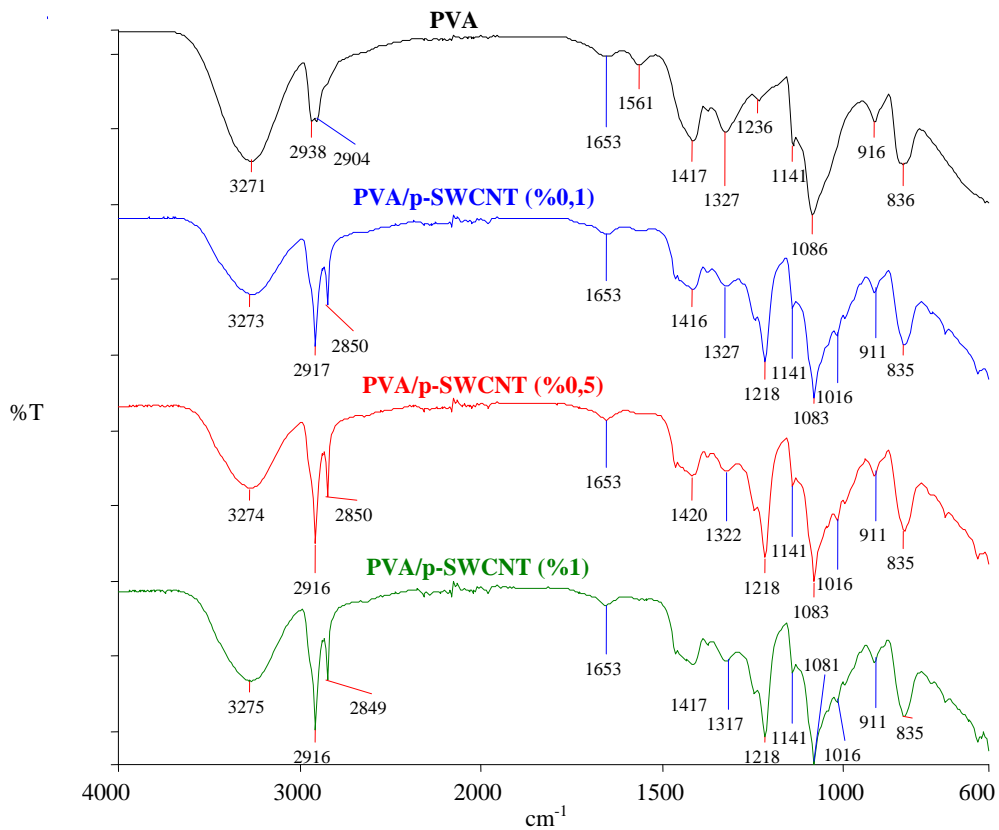
Bu bölümde PVA/p-SWCNT, PVA/modifiye SWCNT, PMMA/p-SWCNT ve PMMA/modifiye SWCNT nanokompozit örneklerine ait FTIR-ATR, DTA-TG, DSC, SEM, AFM ve TEM analizlerine ait bulgular verilecektir.

3.2.1 PVA/p-SWCNT ve PVA/Modifiye SWCNT Nanokompozitleri

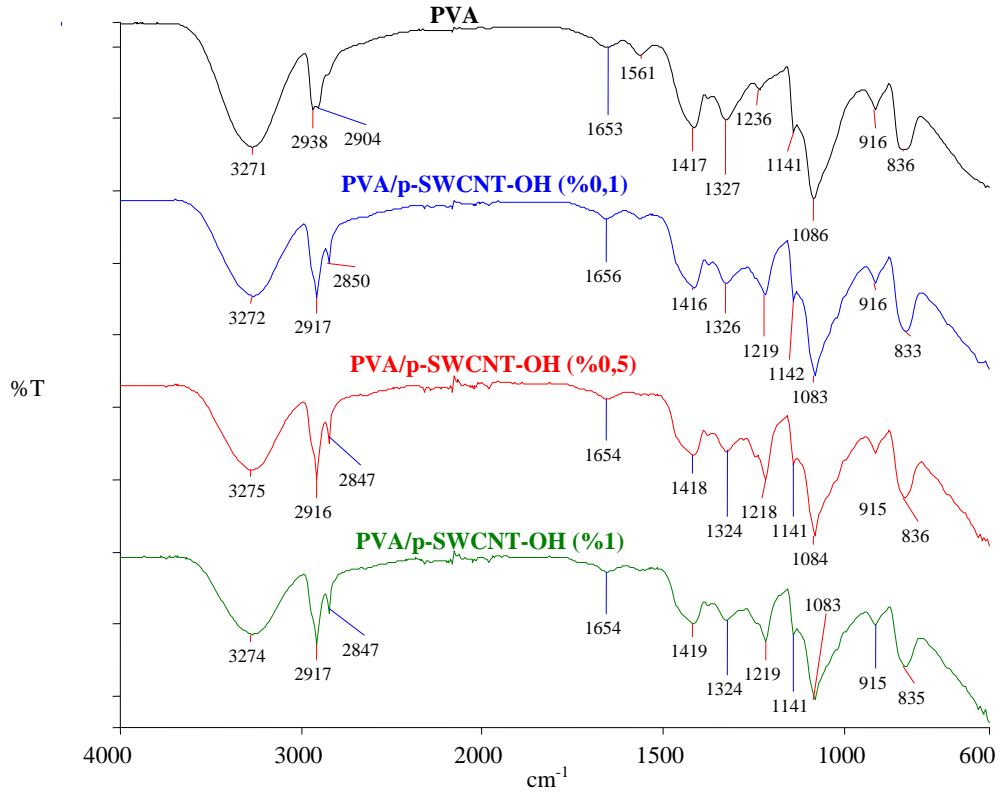
PVA/p-SWCNT, PVA/p-SWCNT-OH ve PVA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmektedir.

3.2.1.1 PVA Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Analizleri

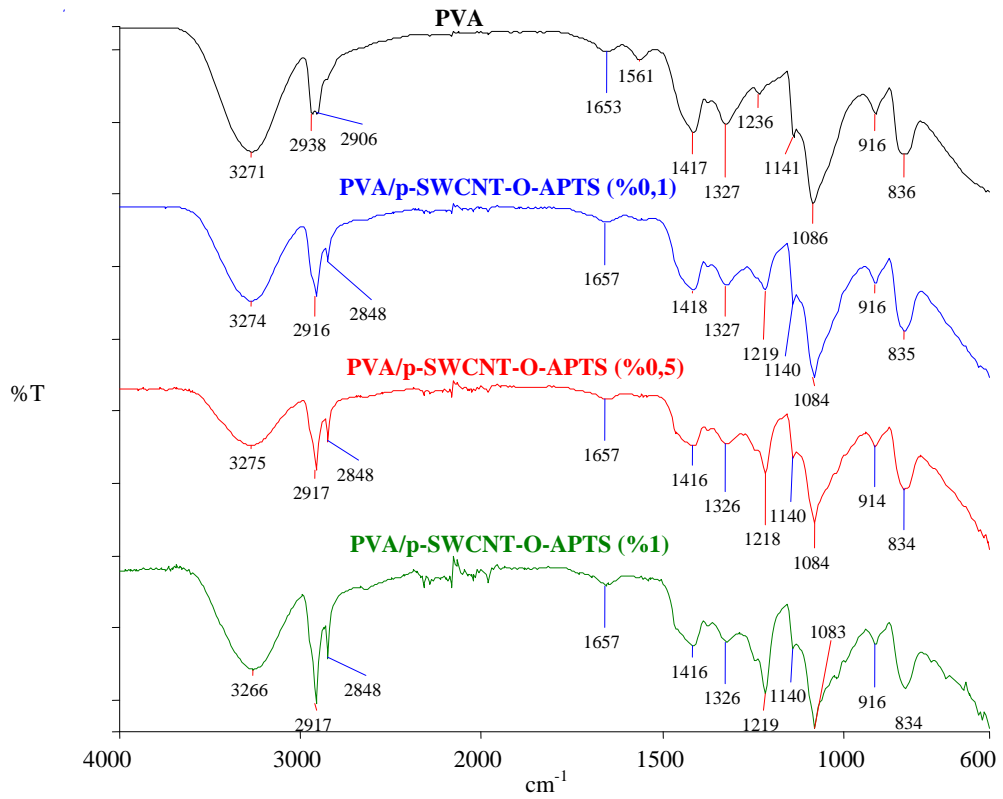
PVA/p-SWCNT, PVA/p-SWCNT-OH ve PVA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.6-3.8'de; PVA, PVA/SDS ve SDS örneklerine ait FTIR-ATR spektrumu Şekil 3.9'da; PVA/SDS/p-SWCNT, PVA/SDS/p-SWCNT-OH ve PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.10-3.12'de verilmektedir. Farklı miktarlarda ve farklı türde SWCNT örneklerinin PVA matrisine eklenmesiyle sentezlenen nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumları, PVA ve SWCNT arasında etkileşimlerin meydana geldiğini göstermektedir.



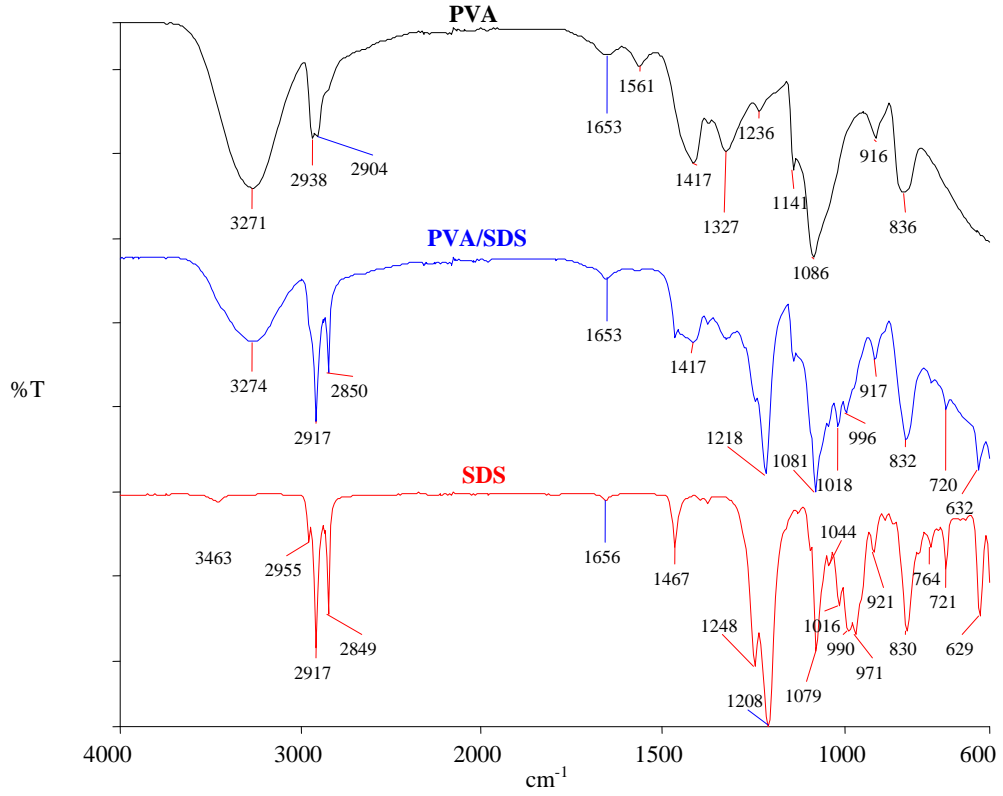
Şekil 3.6: PVA/p-SWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.



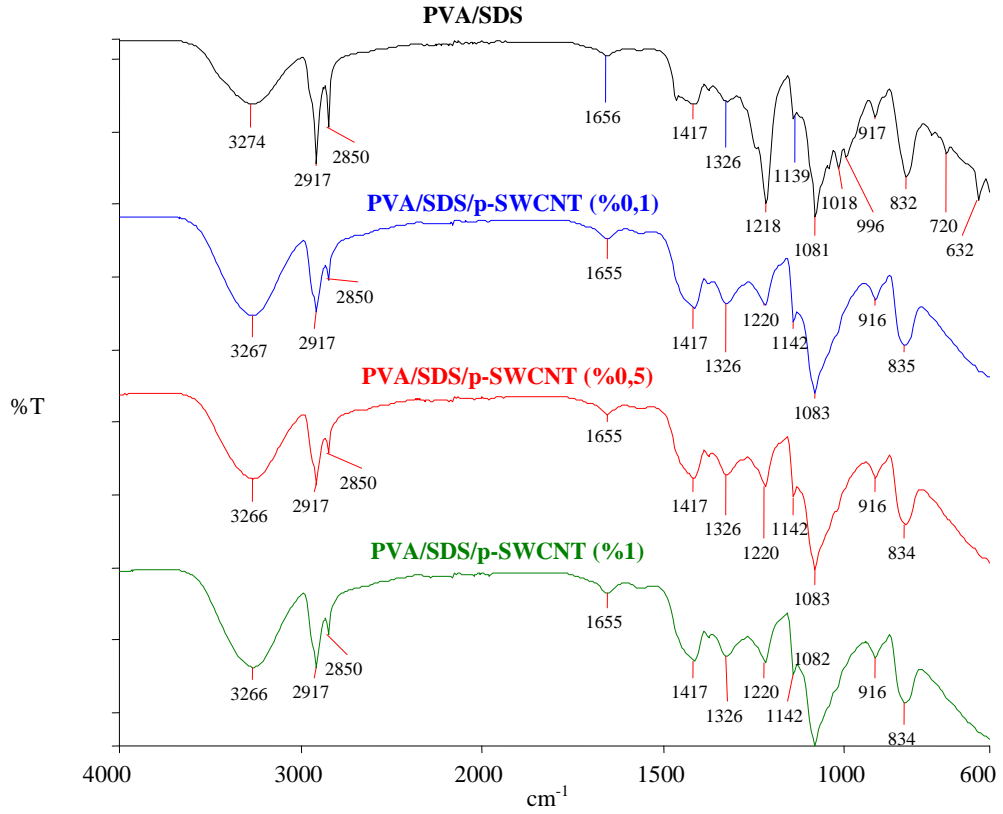
Şekil 3.7: PVA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.



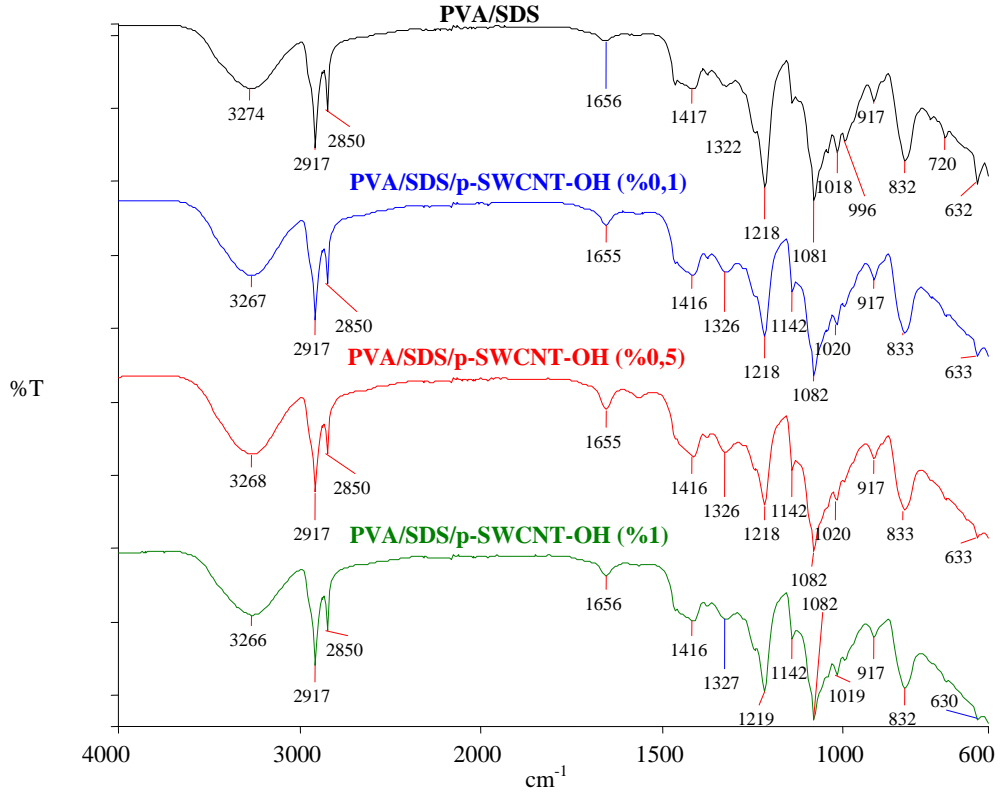
Şekil 3.8: PVA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.



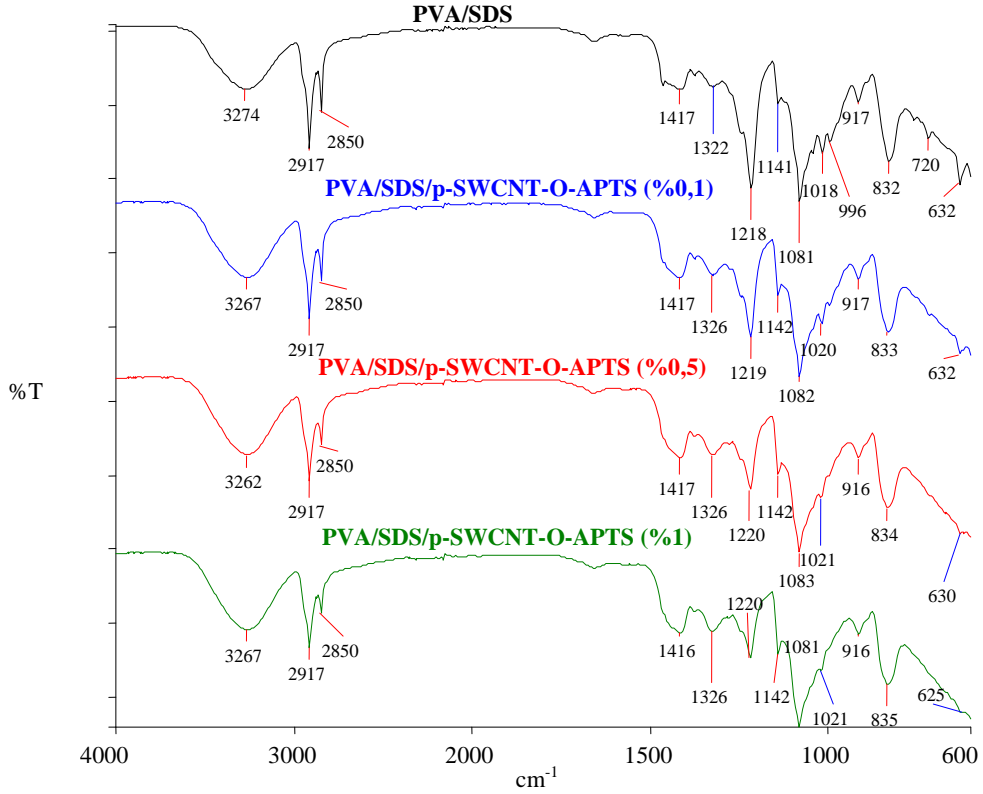
Şekil 3.9: PVA, PVA/SDS ve SDS örneklerine ait FTIR-ATR spektrumları.



Şekil 3.10: PVA/SDS/p-SWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.



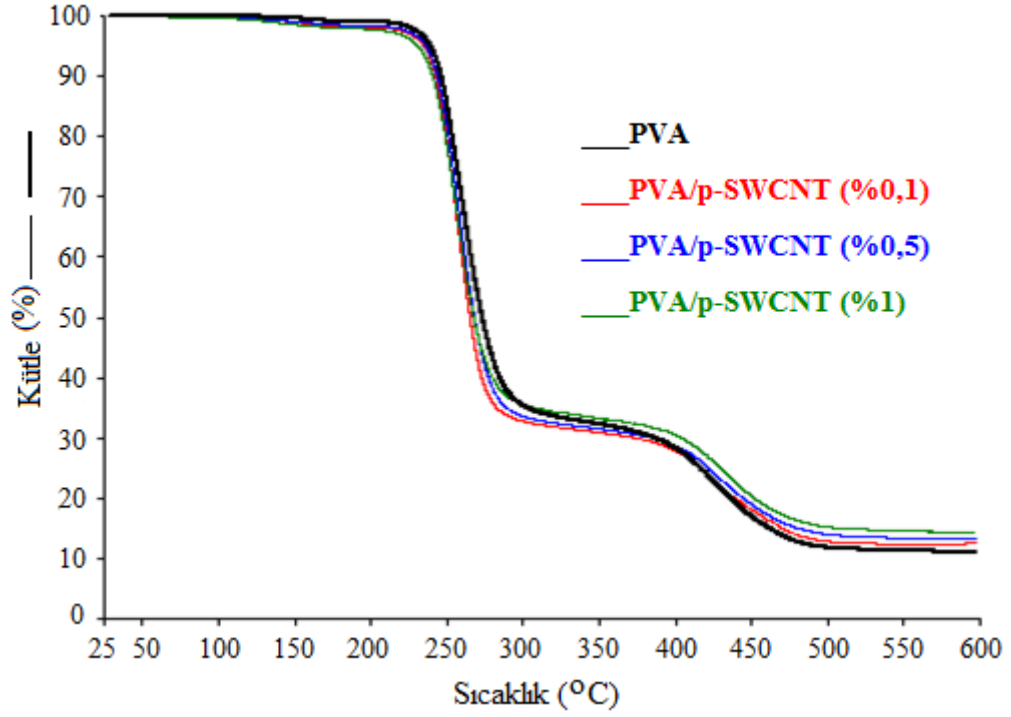
Şekil 3.11: PVA/SDS/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.



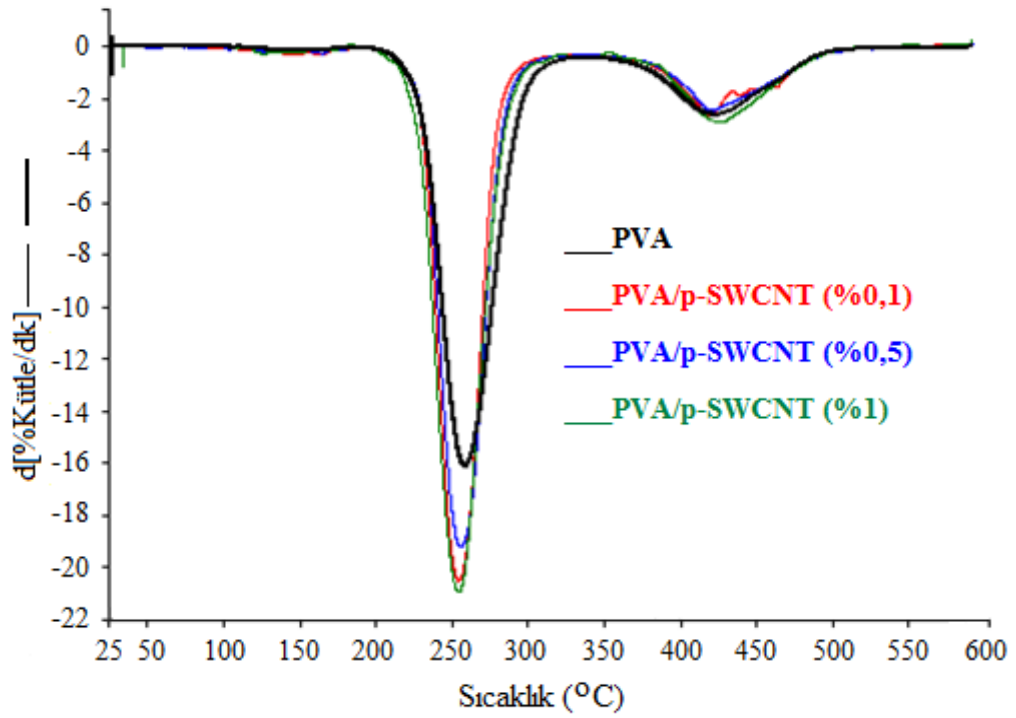
Şekil 3.12: PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.

3.2.1.2 PVA Nanokompozitlerinin TG Analizleri

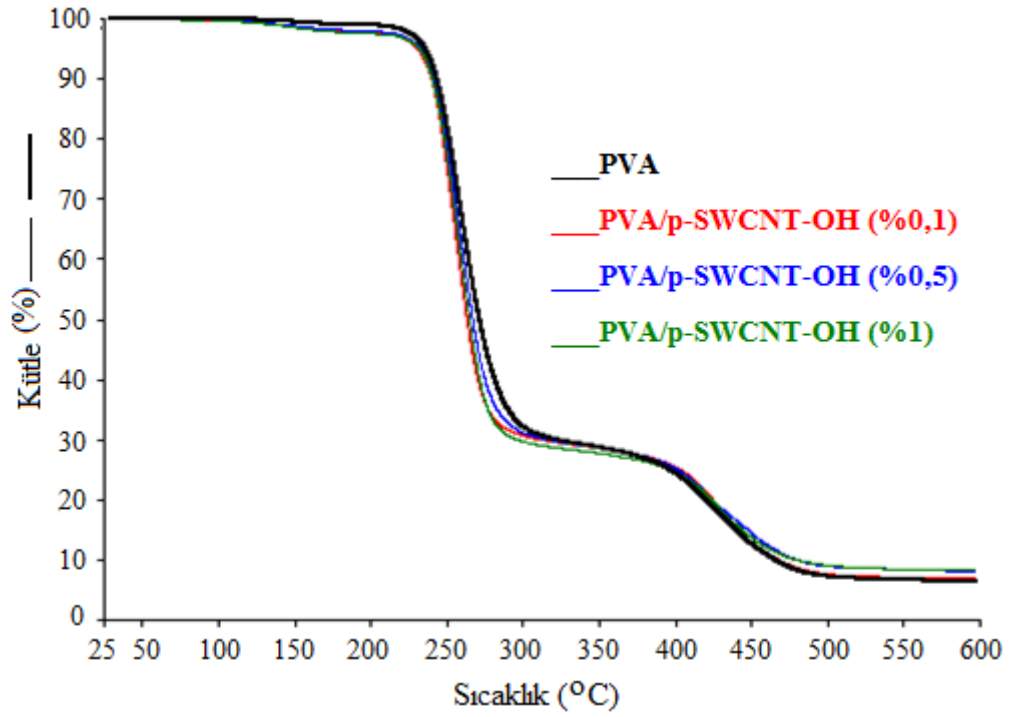
Nanokompozitlerin termal kararlılığı TG termogramları ile değerlendirilmiştir. Bu nedenle dolgu maddesi olarak SWCNT örneklerinin kullanılmasıyla sentezlenen PVA polimerlerinin nanokompozit ürünlerinin TG ve DTG eğrileri incelenmiştir. Buna göre PVA/modifiye SWCNT ve PVA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla termal gravimetrik analizleri yapılmıştır. Buna göre PVA/p-SWCNT, PVA/p-SWCNT-OH ve PVA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri Şekil 3.13-3.18'de verilmektedir. PVA/SDS/p-SWCNT, PVA/SDS/p-SWCNT-OH ve PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] eğrileri Şekil 3.19-3.24'de verilmektedir.



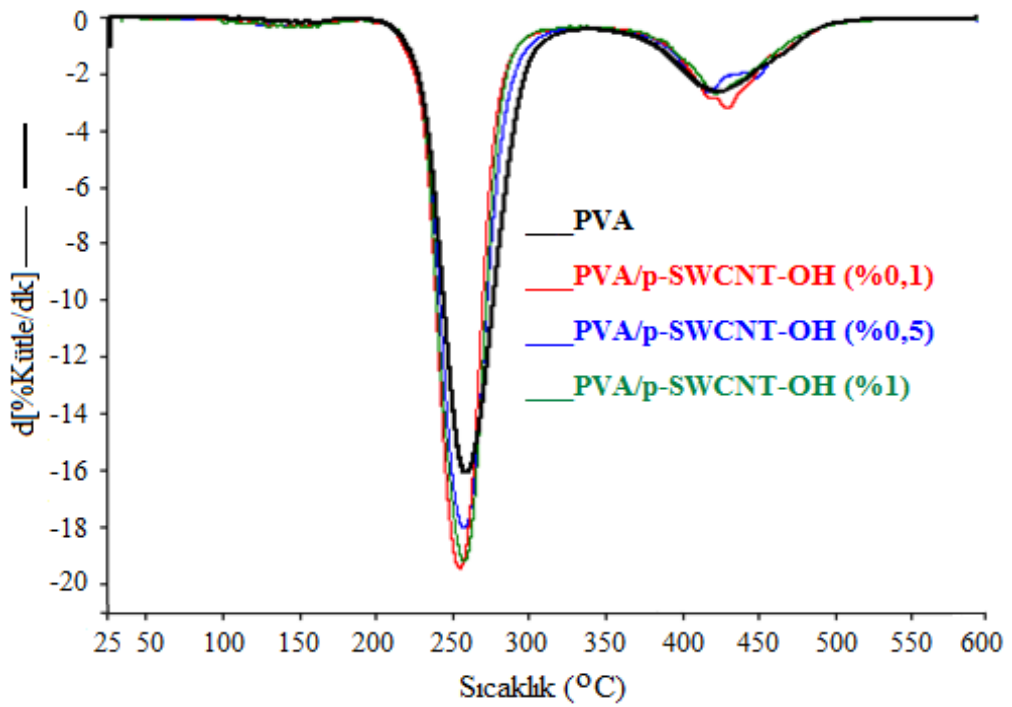
Şekil 3.13: PVA/p-SWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



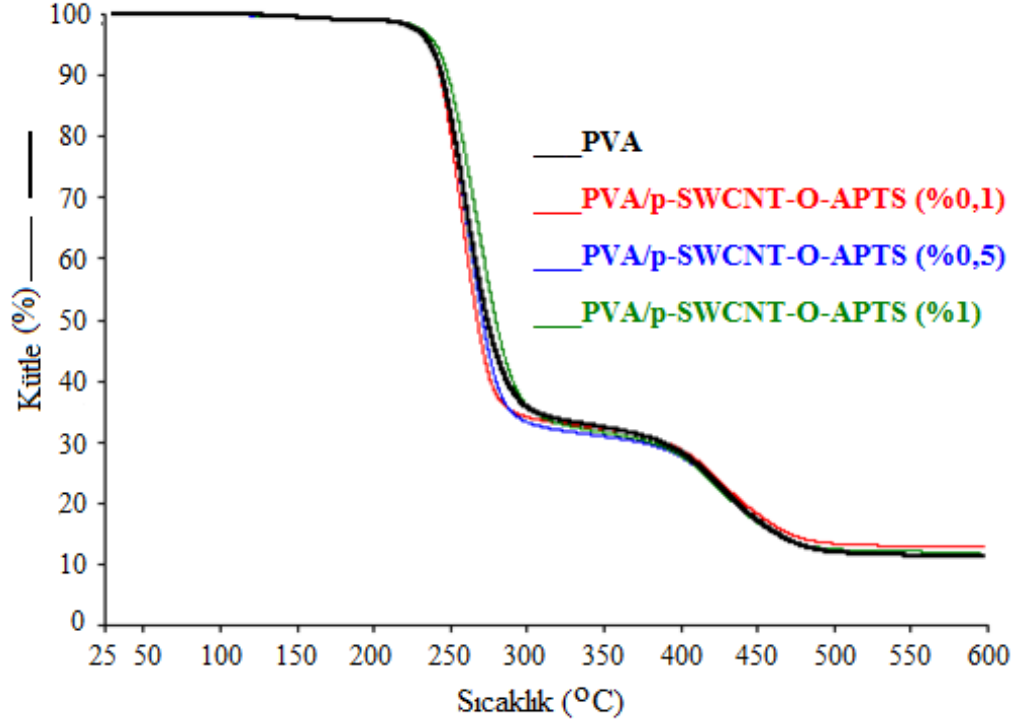
Şekil 3.14: PVA/p-SWCNT nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



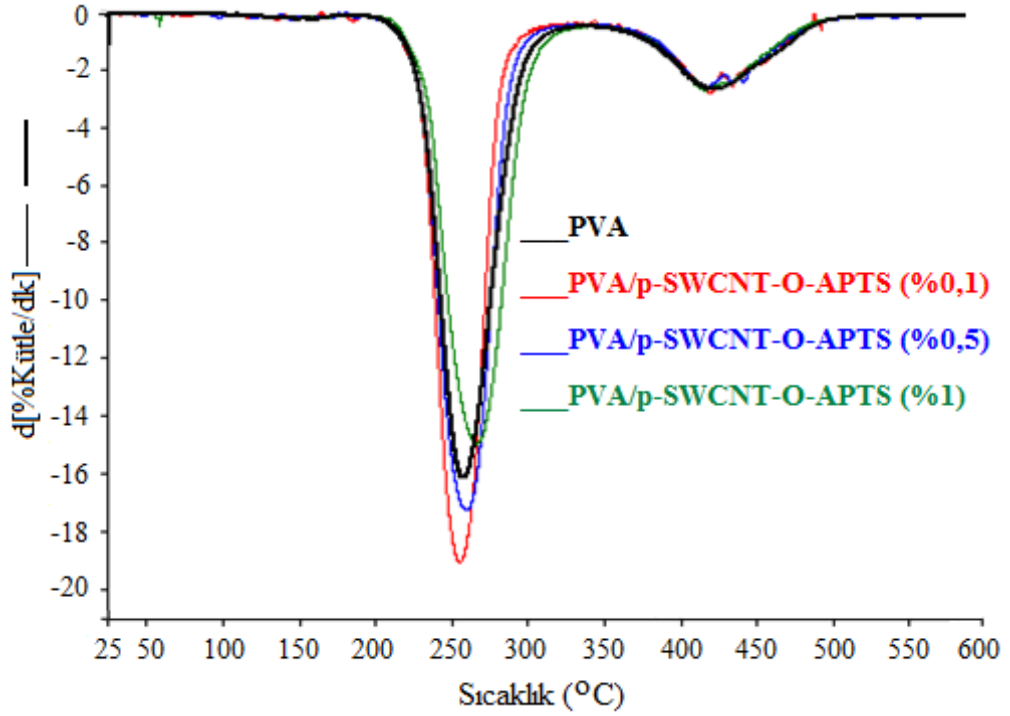
Şekil 3.15: PVA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



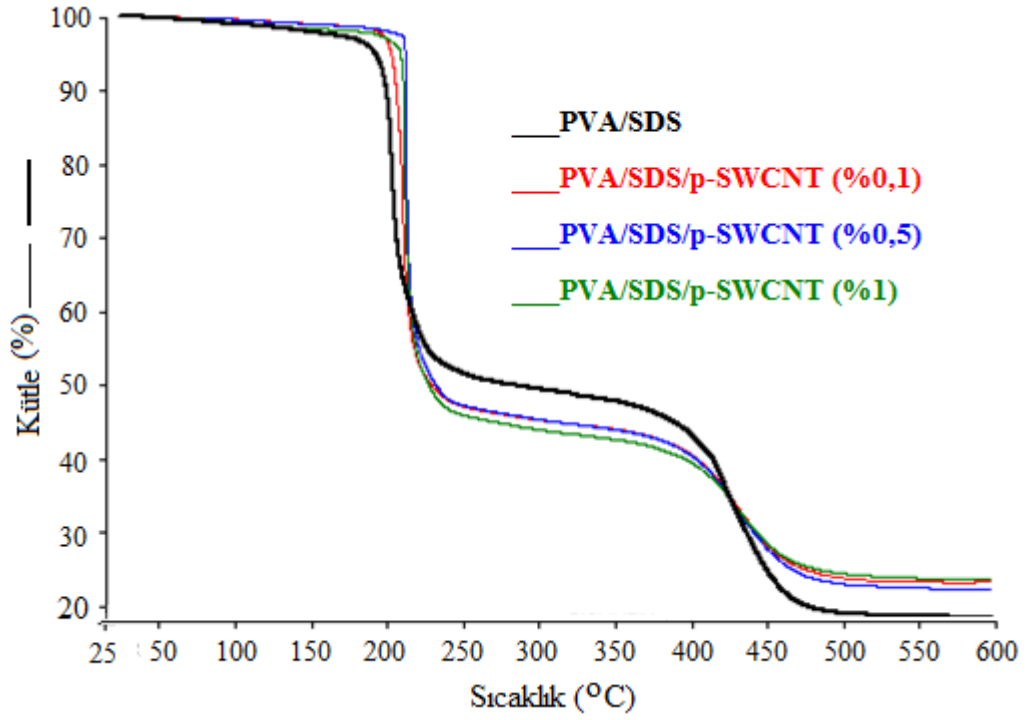
Şekil 3.16: PVA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[KG] eğrileri.



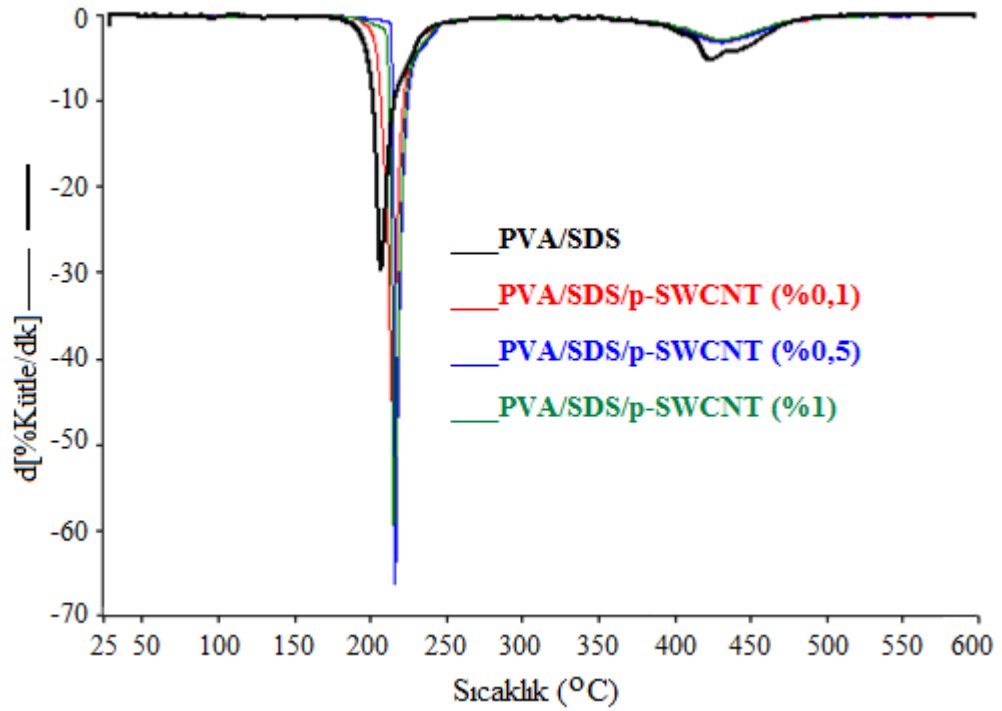
Şekil 3.17: PVA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



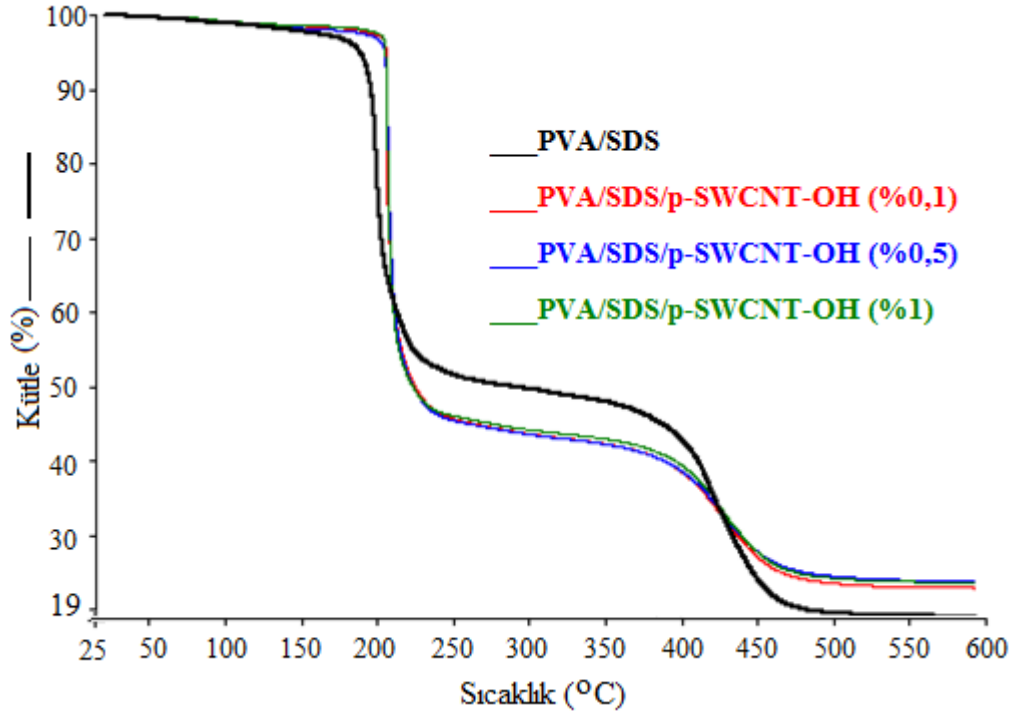
Şekil 3.18: PVA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



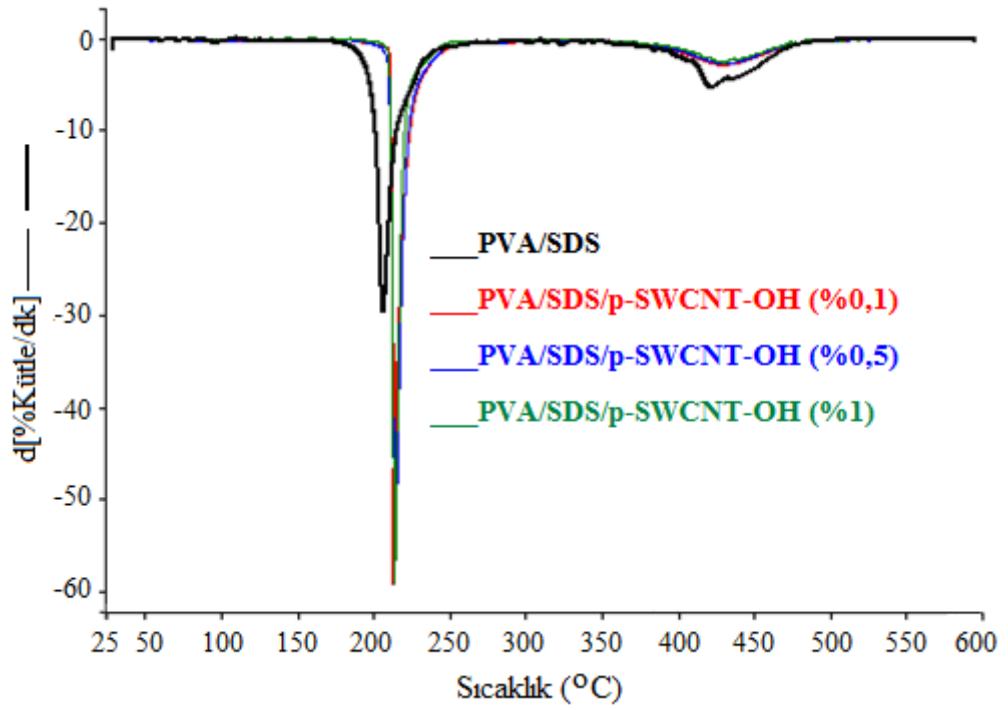
Şekil 3.19: PVA/SDS/p-SWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



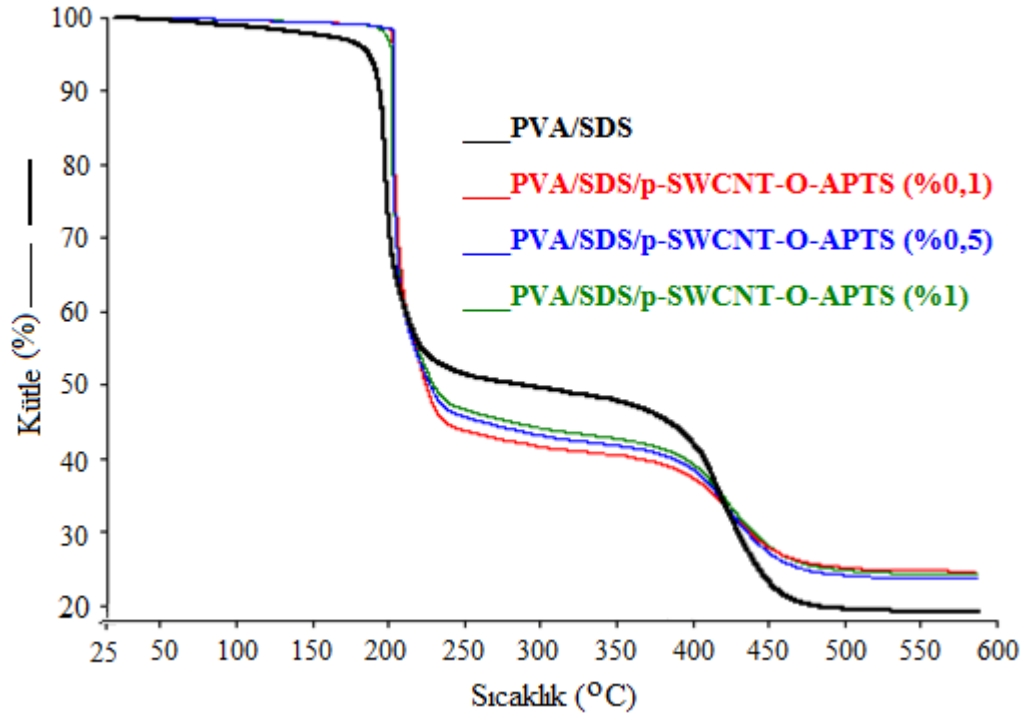
Şekil 3.20: PVA/SDS/p-SWCNT nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



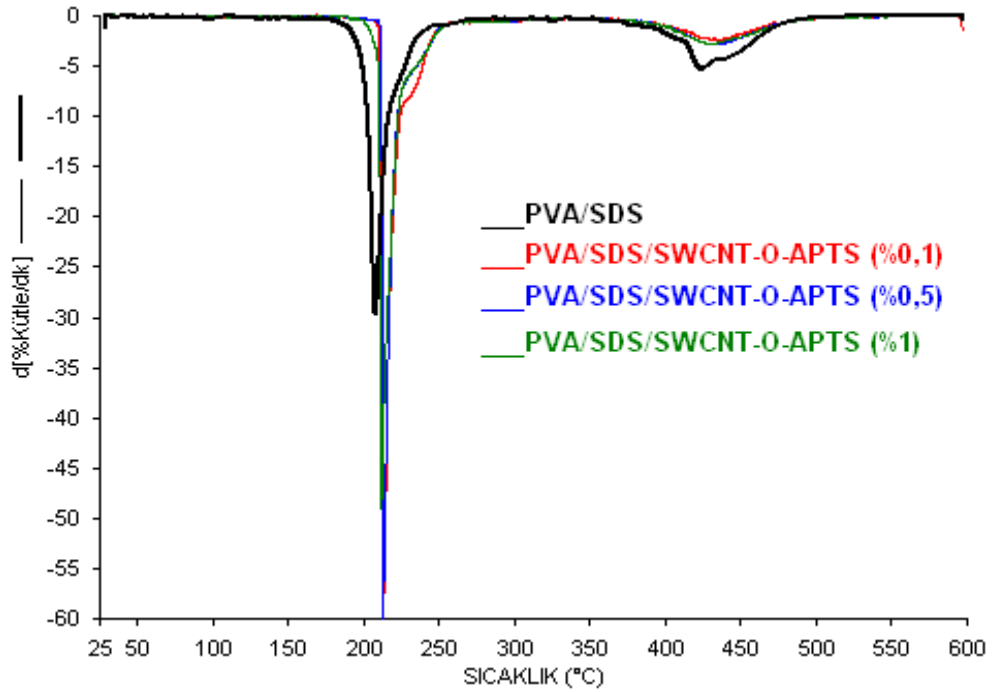
Şekil 3.21: PVA/SDS/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



Şekil 3.22: PVA/SDS/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



Şekil 3.23: PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



Şekil 3.24: PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.

3.2.1.3 PVA Nanokompozitlerinin DSC Analizleri

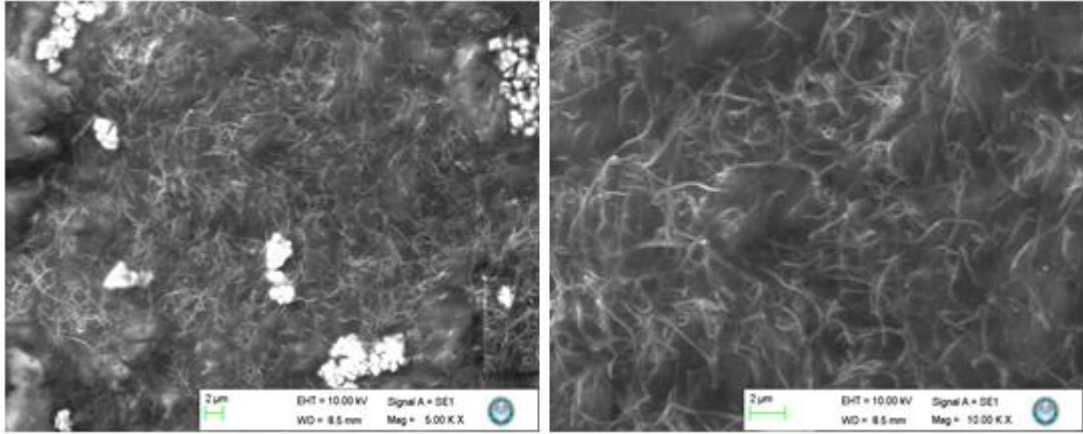
DSC analizleri polimerlerin, polimer karışımlarının ve polimer kompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığının bulunmasına yardımcı olur. Gözlenen tekli camsı geçiş sıcaklığı kompozitlerin homojen olarak karıştığını gösterir. PVA/modifiye SWCNT ve PVA/SDS/modifiye SWCNT örneklerinin DSC analiz verileri Tablo 3.2’de verilmektedir. PVA polimer matrisine dolgu maddesinin artan oranlarda eklenmesiyle camsı geçiş sıcaklığında bir artış meydana gelmiştir.

Tablo 3.2: PVA/modifiye SWCNT ve PVA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları

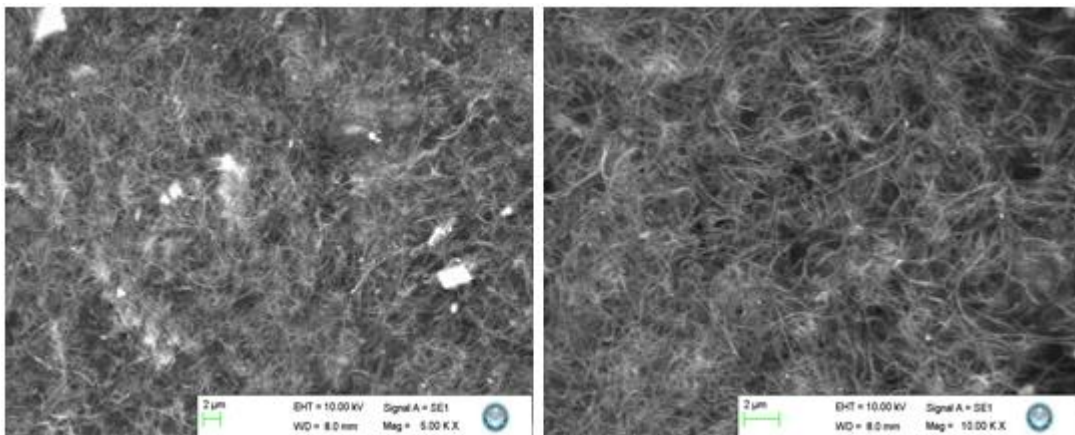
Örnekler	T _g (°C)
PVA	72,8
PVA/p-SWCNT (%0,1)	73,3
PVA/p-SWCNT (%0,5)	75,3
PVA/p-SWCNT (%1)	74,9
PVA/p-SWCNT-OH (%0,1)	75,0
PVA/p-SWCNT-OH (%0,5)	74,3
PVA/p-SWCNT-OH (%1)	76,2
PVA/p-SWCNT-O-APTS (%0,1)	74,5
PVA/p-SWCNT-O-APTS (%0,5)	74,6
PVA/p-SWCNT- O-APTS (%1)	76,0
PVA/SDS	86,7
PVA/SDS/p-SWCNT (%0,1)	90,8
PVA/SDS/p-SWCNT (%0,5)	90,9
PVA/SDS/p-SWCNT (%1)	91,1
PVA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,1)	91,3
PVA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,5)	92,1
PVA/SDS/p-SWCNT-OH (%1)	92,5
PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%0,1)	90,5
PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%0,5)	90,6
PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%1)	91,1

3.2.1.4 PVA Nanokompozitlerinin SEM Görüntüleri

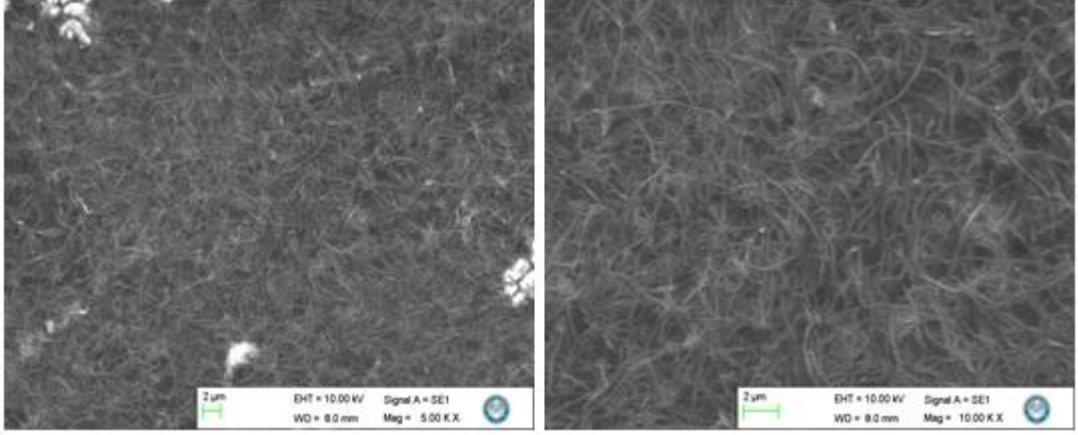
PVA/p-SWCNT (%0,1), PVA/p-SWCNT (%0,5) ve PVA/p-SWCNT (%1) nanokompozitlerine ait SEM fotoğrafları, Şekil 3.25-3.27'de verilmektedir. Şekil 3.28 ve Şekil 3.29'da ise sırasıyla PVA/p-SWCNT-OH (%1) ve PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitlerine aittir. Nanokompozit numunelerine ait SEM görüntüleri 10kV gerilimde ZEISS marka EVO LS 10 taramalı elektron mikroskop cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Her bir numunenin 5.000 ve 10.000 büyütme olarak birden fazla görüntüsü çekilmiştir. 5.000 ve 10.000 büyütmedeki fotoğraflardan görüldüğü gibi modifiye SWCNT, PVA matrisinde homojen bir şekilde dağılmaktadır.



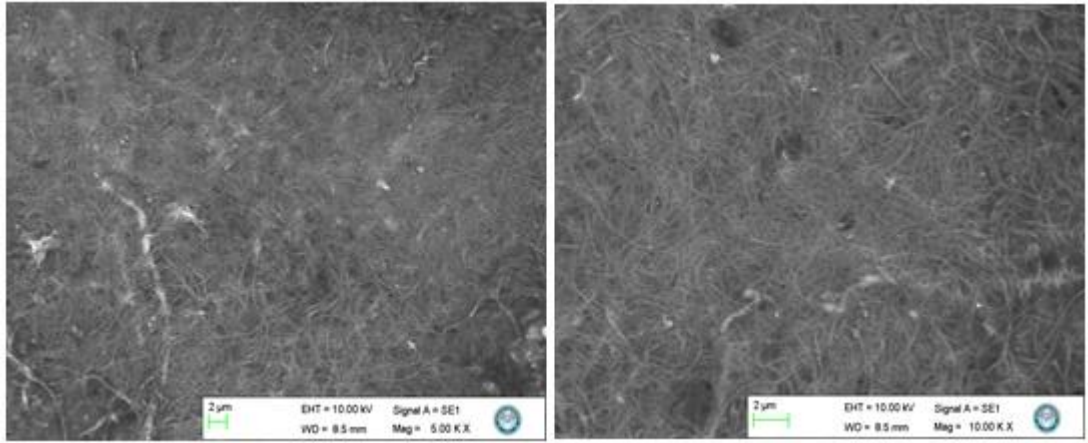
Şekil 3.25: PVA/p-SWCNT (%0,1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.



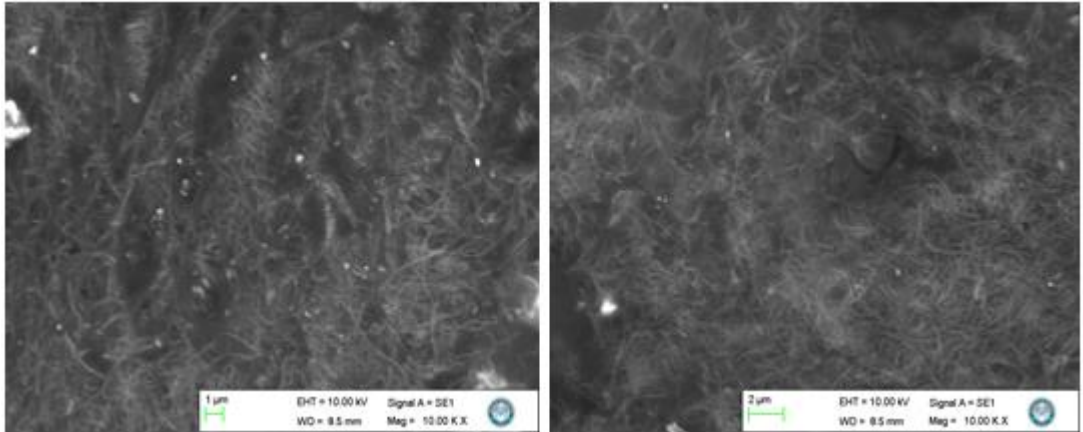
Şekil 3.26: PVA/p-SWCNT (%0,5) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.



Şekil 3.27: PVA/p-SWCNT (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.



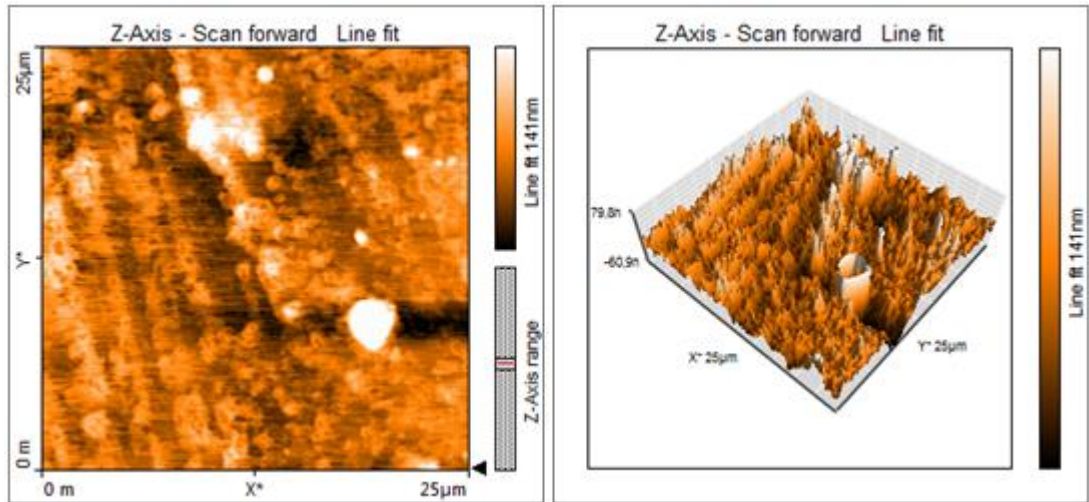
Şekil 3.28: PVA/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.



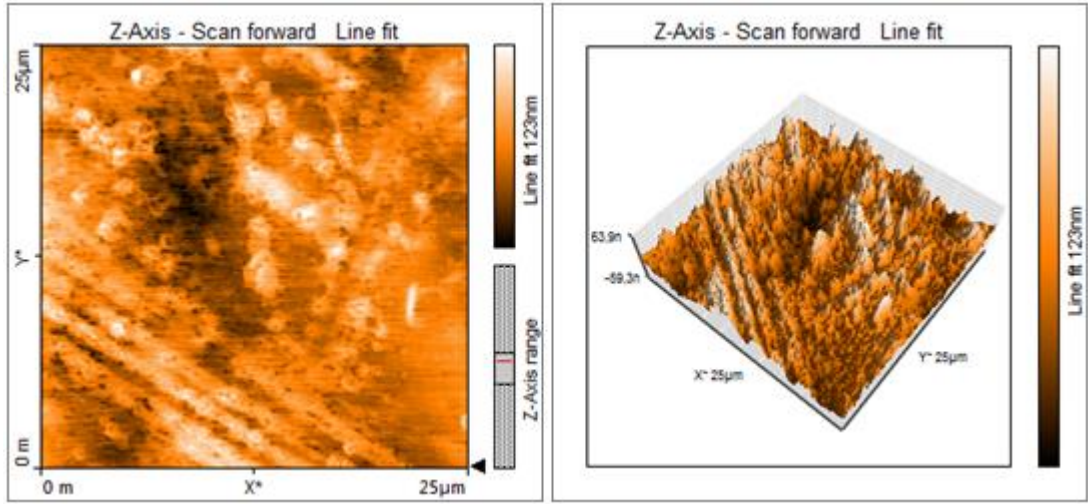
Şekil 3.29: PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.

3.2.1.5 PVA Nanokompozitlerinin AFM Görüntüleri

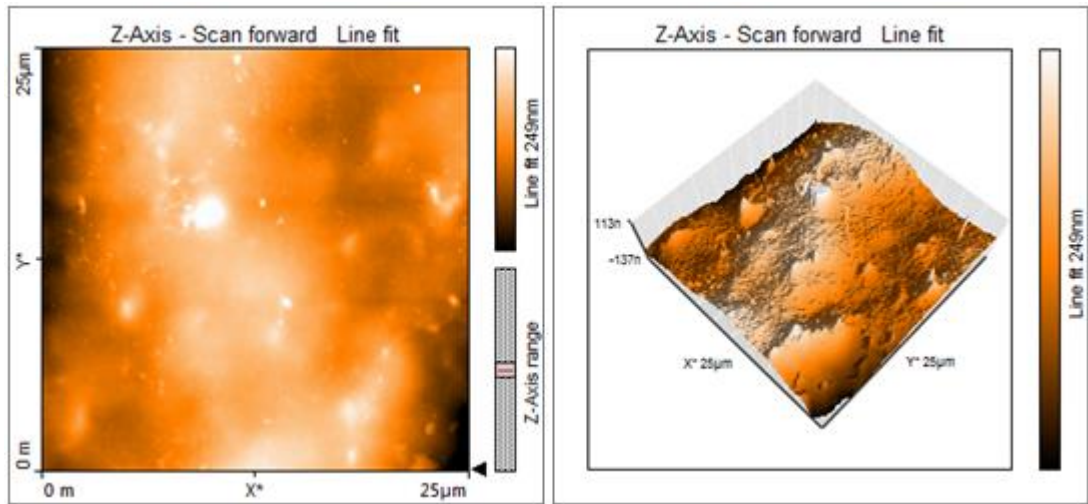
Nanokompozit film örneklerinin yüzey analizleri hava ortamında oda sıcaklığında (25 °C) dokunma modunda (tapping mode) AFM kullanılarak analiz edildi. 48 N/m'lik bir yay sabitine sahip eğim yarıçapı 10 nm ve rezonans frekansı 190 kHz olan Tap190Al-G kodlu cantilever kullanılarak yüzey morfolojisi alınmıştır. Yüzey taraması 25x25 μm^2 'lik deney tarama alanı ile 1 Hz'lik bir frekansta cantilever eksenine dik olarak gerçekleştirilmiştir [74]. Çözelti ortamında etkileştirme metodu kullanılarak sentezlenen PVA/SWCNT nanokompozitlerinin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir. PVA/p-SWCNT (%0,1), PVA/p-SWCNT (%0,5) ve PVA/p-SWCNT (%1) nanokompozitlerine ait AFM görüntüleri, Şekil 3.30-3.32'de verilmektedir. Şekil 3.33 ve 3.34 ise sırasıyla PVA/p-SWCNT-OH (%1) ve PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitlerine ait AFM görüntülerini göstermektedir. 25x25 μm^2 yüzey tarama sonuçları aşağıda verilmiştir.



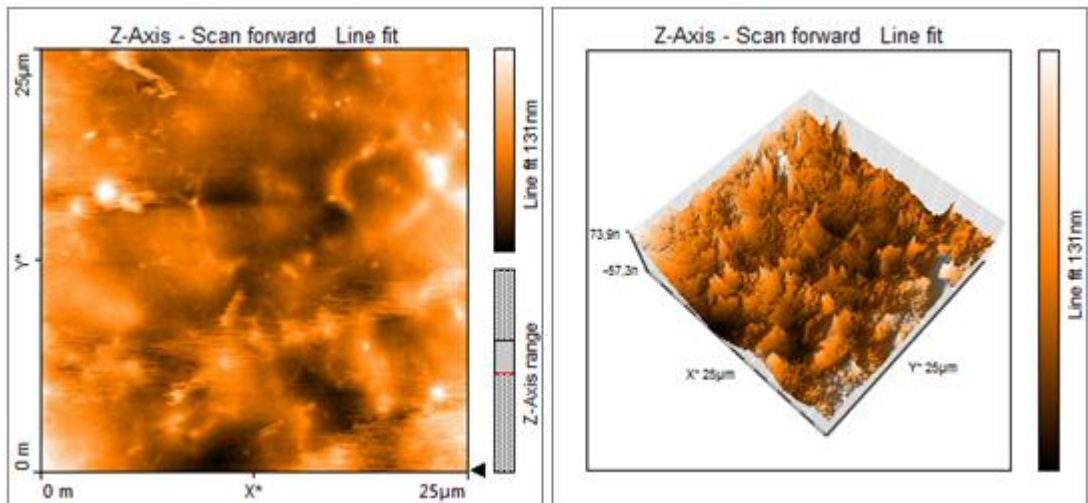
Şekil 3.30: PVA/p-SWCNT (%0,1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



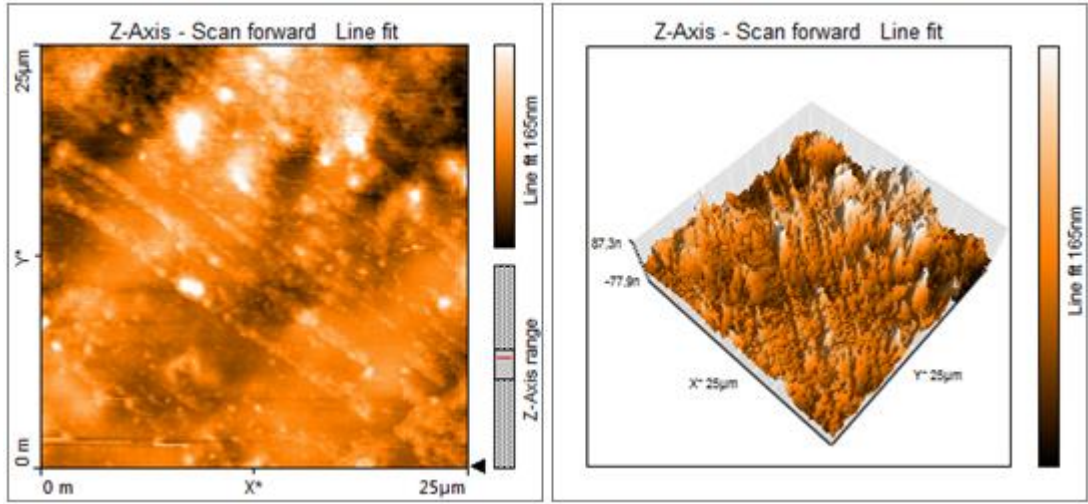
Şekil 3.31: PVA/p-SWCNT (%0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



Şekil 3.32: PVA/p-SWCNT (%1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



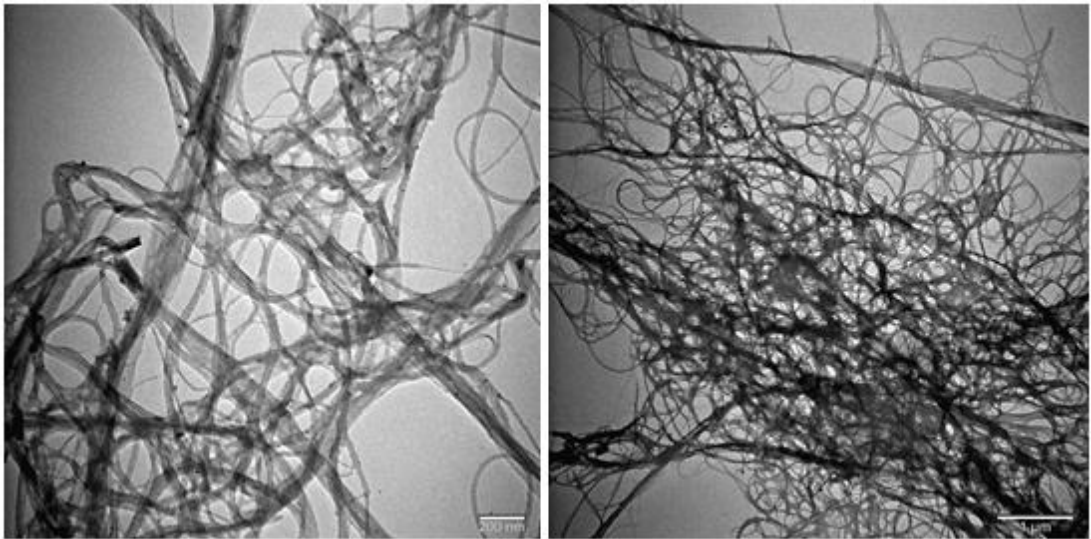
Şekil 3.33: PVA/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



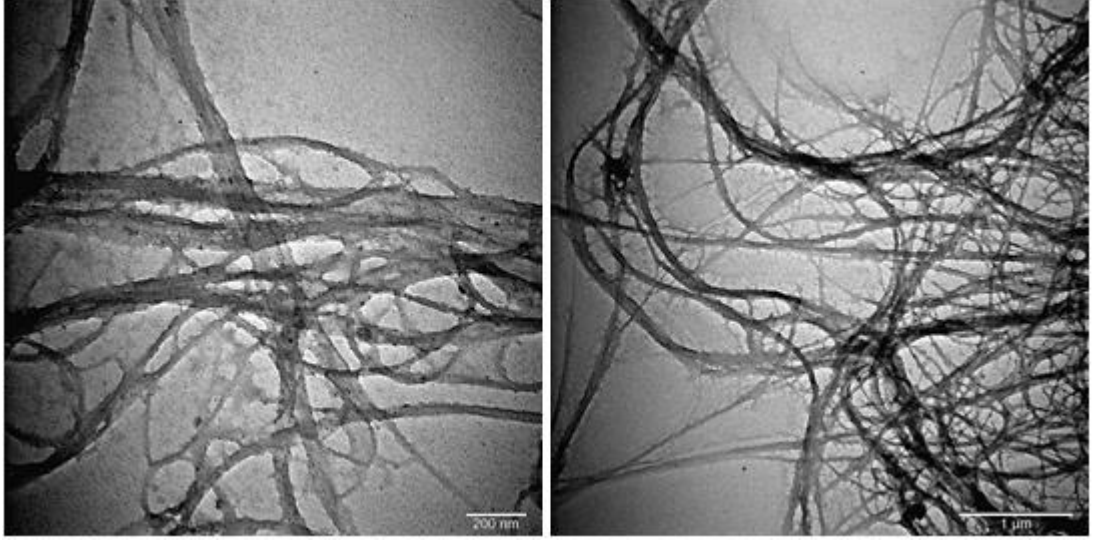
Şekil 3.34: PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.

3.2.1.6 PVA Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri

PVA/p-SWCNT-OH (%1) ve PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitlerine ait TEM fotoğrafları, Şekil 3.35 ve 3.36'da verilmektedir. TEM fotoğrafları, polimer matris içinde dolgu maddelerinin dispersiyonu hakkında kesin sonuçlar verir. Fotoğrafta verilen büyütme oranlarından görüldüğü gibi p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örnekleri, PVA matrisinde homojen bir şekilde dağılmaktadır.



Şekil 3.35: PVA/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitine ait TEM görüntüsü.



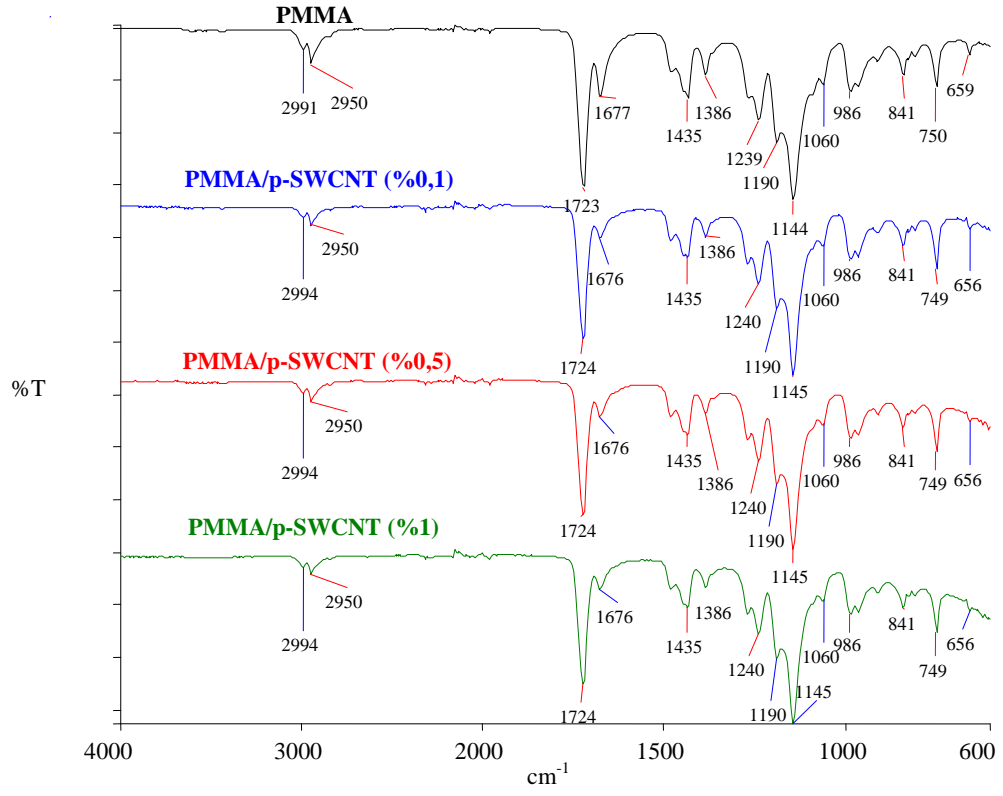
Şekil 3.36: PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitine ait TEM görüntüsü.

3.2.2 PMMA/p-SWCNT ve PMMA/Modifiye SWCNT Nanokompozitleri

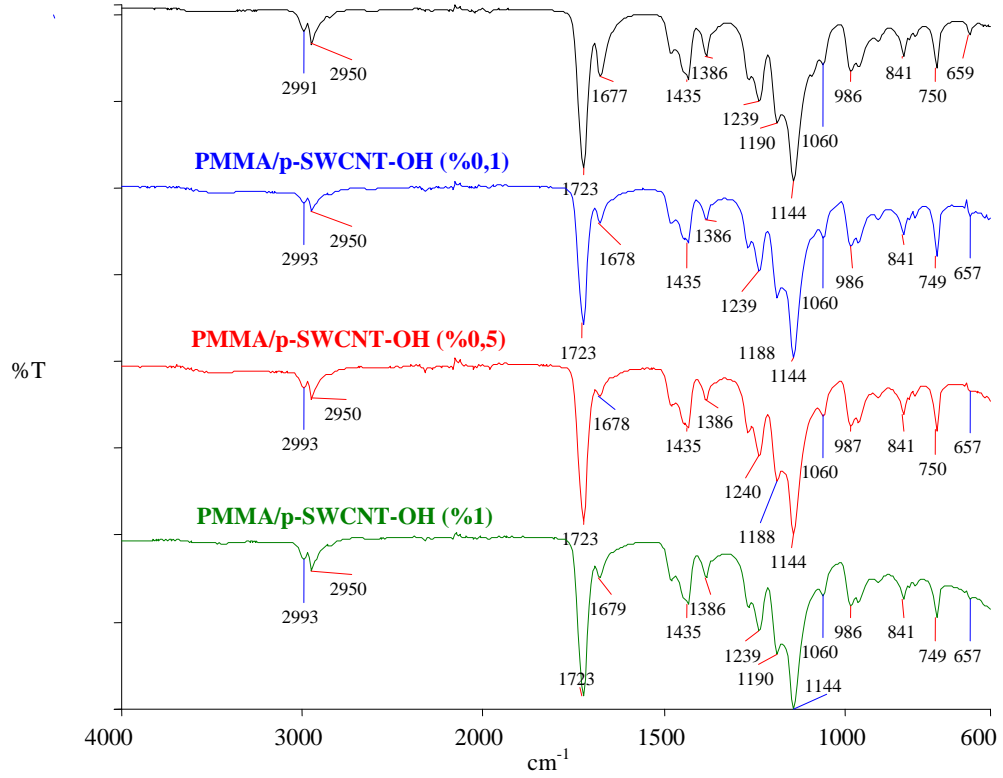
PMMA/p-SWCNT, PMMA/p-SWCNT-OH ve PMMA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait karakterizasyon sonuçları aşağıda verilmektedir.

3.2.2.1 PMMA Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Analizleri

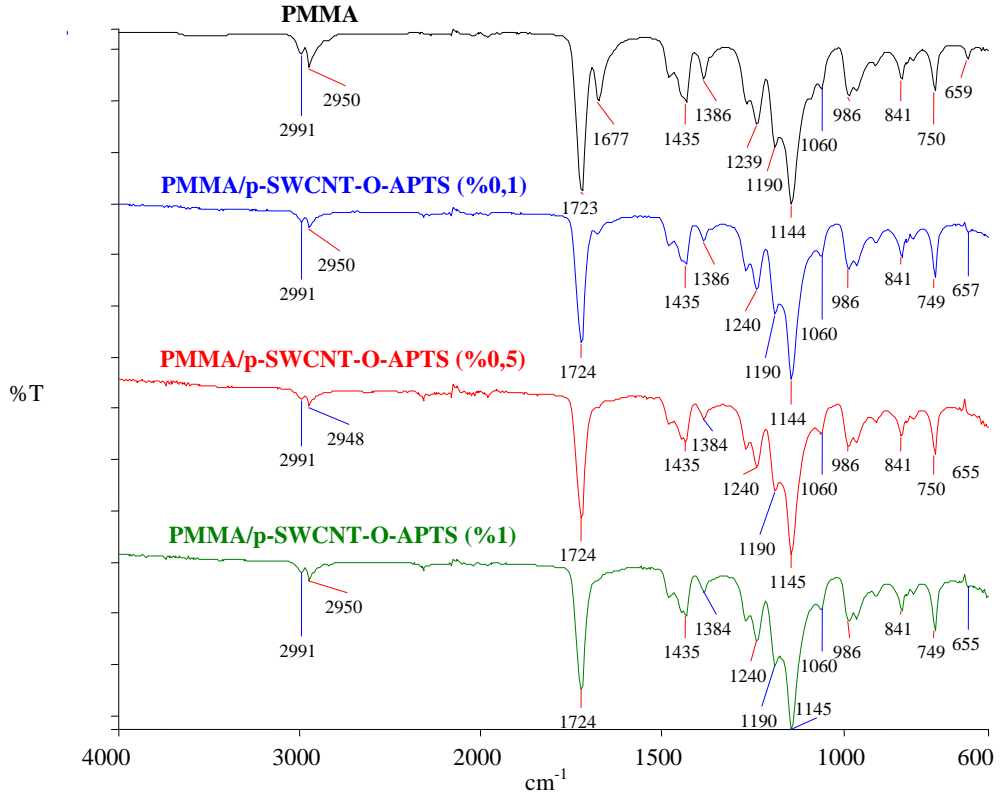
PMMA/p-SWCNT, PMMA/p-SWCNT-OH ve PMMA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.37-3.39'da; PMMA, PMMA/SDS ve SDS örneklerine ait FTIR-ATR spektrumu Şekil 3.40'da; PMMA/SDS/p-SWCNT, PMMA/SDS/p-SWCNT-OH ve PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları sırasıyla Şekil 3.41-3.43'de verilmektedir. Farklı miktarlarda ve farklı türde SWCNT örneğinin PMMA matrisine eklenmesiyle sentezlenen nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumları, PMMA ve SWCNT arasında etkileşimlerin meydana geldiğini göstermektedir.



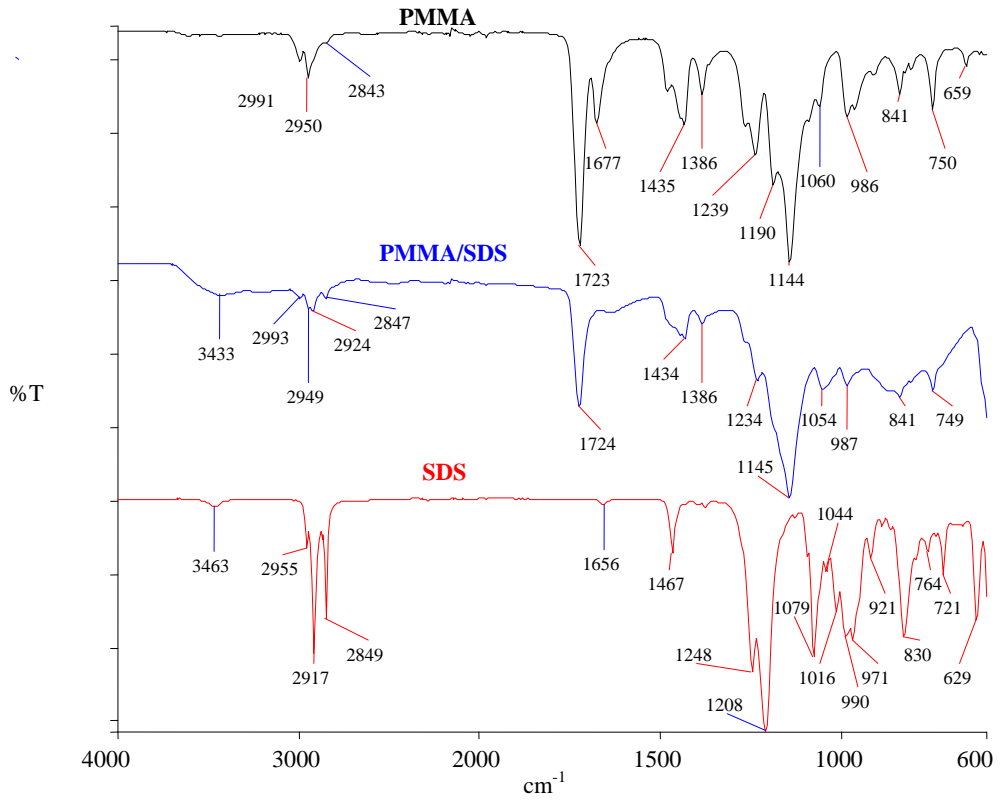
Şekil 3.37: PMMA/p-SWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.



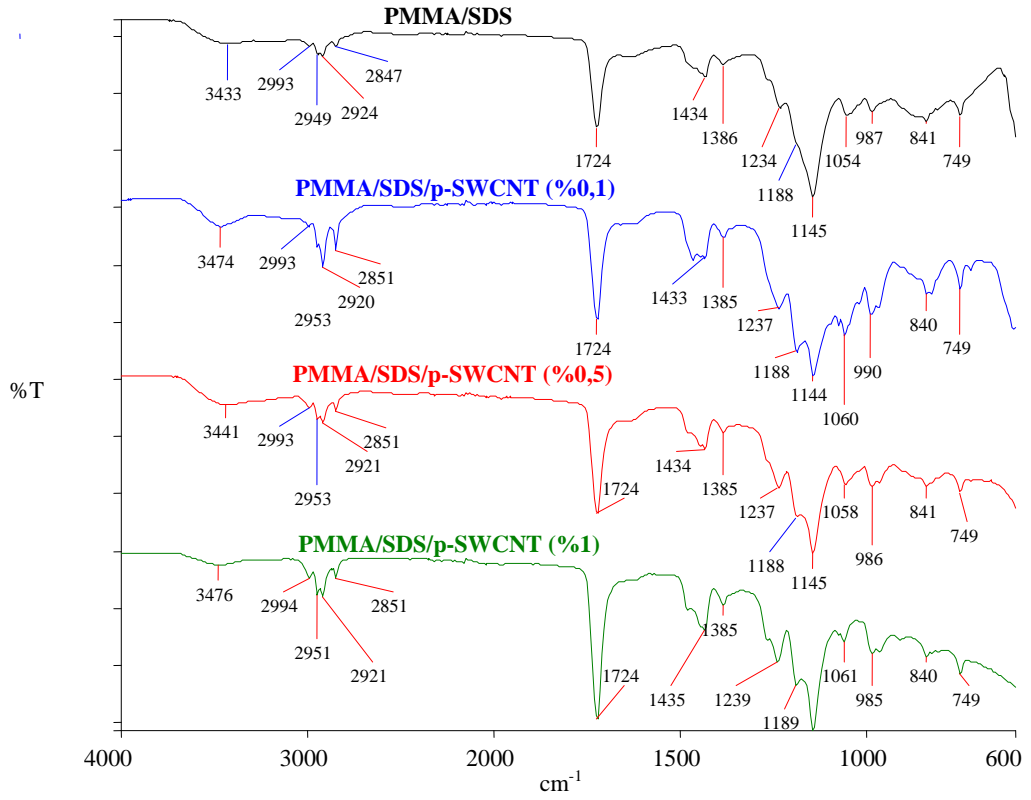
Şekil 3.38: PMMA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.



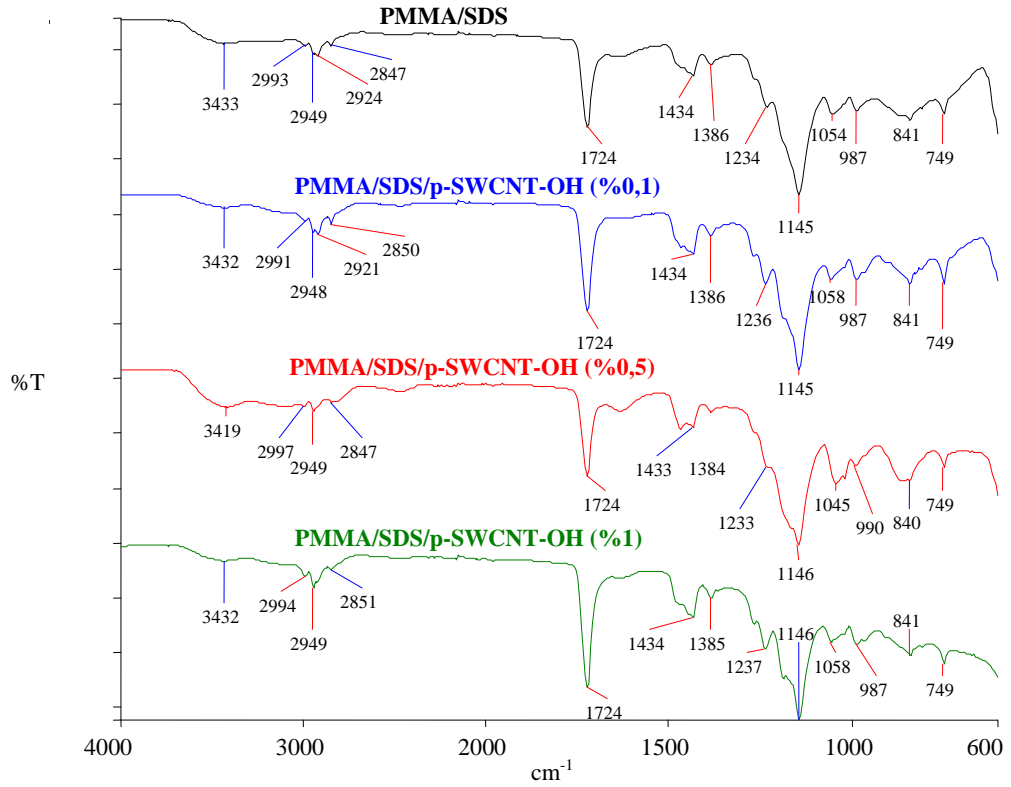
Şekil 3.39: PMMA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.



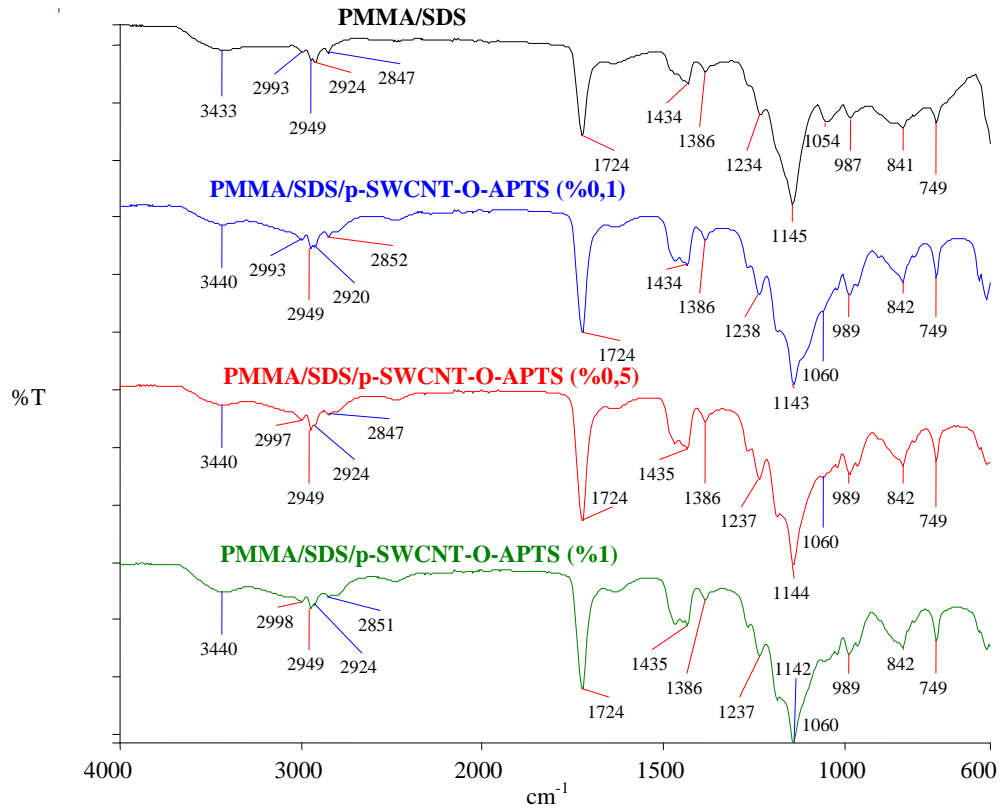
Şekil 3.40: PMMA, PMMA/SDS ve SDS örneklerine ait FTIR-ATR spektrumları.



Şekil 3.41: PMMA/SDS/p-SWCNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.



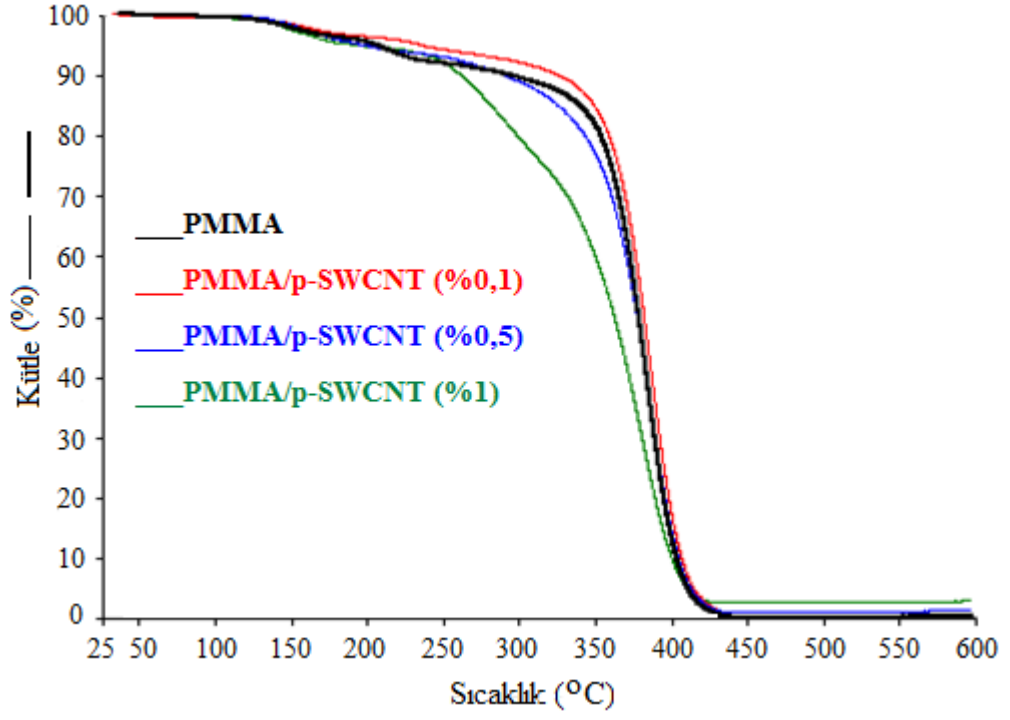
Şekil 3.42: PMMA/SDS/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.



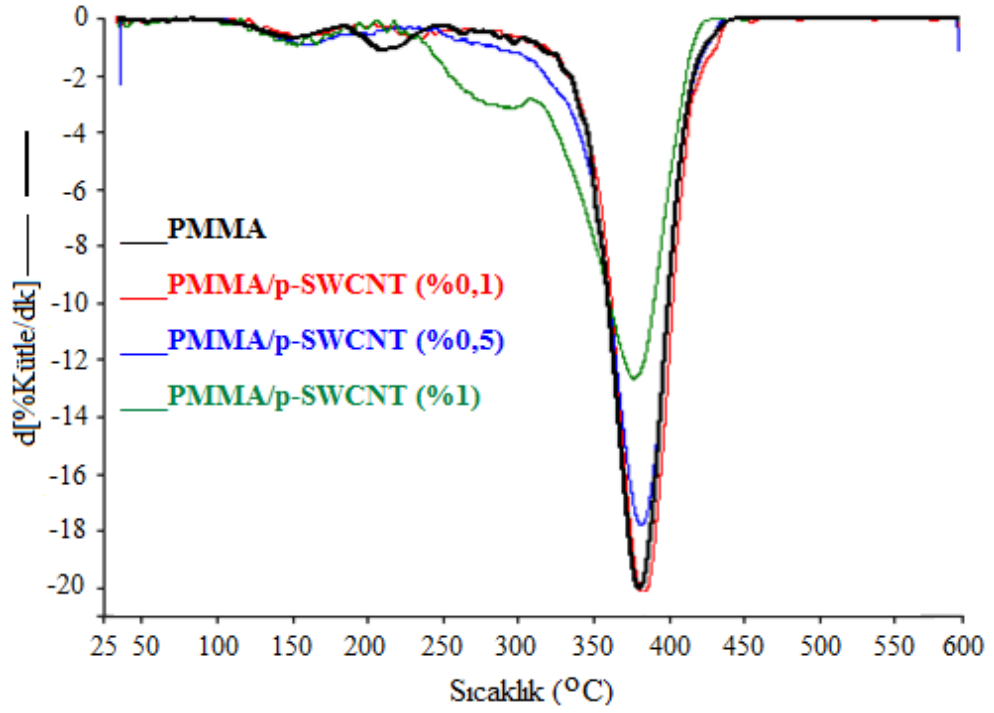
Şekil 3.43: PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.

3.2.2.2 PMMA Nanokompozitlerinin TG Analizleri

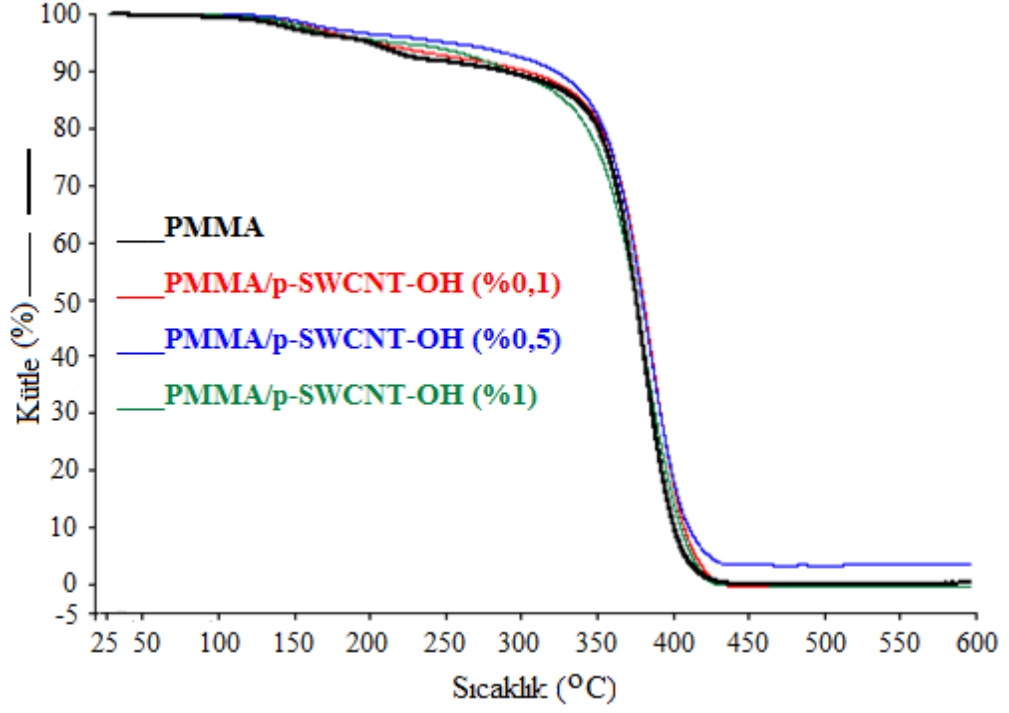
PMMA/modifiye SWCNT ve PMMA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla termal gravimetrik analizleri yapılmıştır. Buna göre PMMA/p-SWCNT, PMMA/p-SWCNT-OH ve PMMA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG ve $d[\text{TG}]$ eğrileri, Şekil 3.44-3.49'da verilmektedir. PMMA/SDS/p-SWCNT, PMMA/SDS/p-SWCNT-OH ve PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG ve $d[\text{TG}]$ eğrileri, Şekil 3.50-3.55'de verilmektedir.



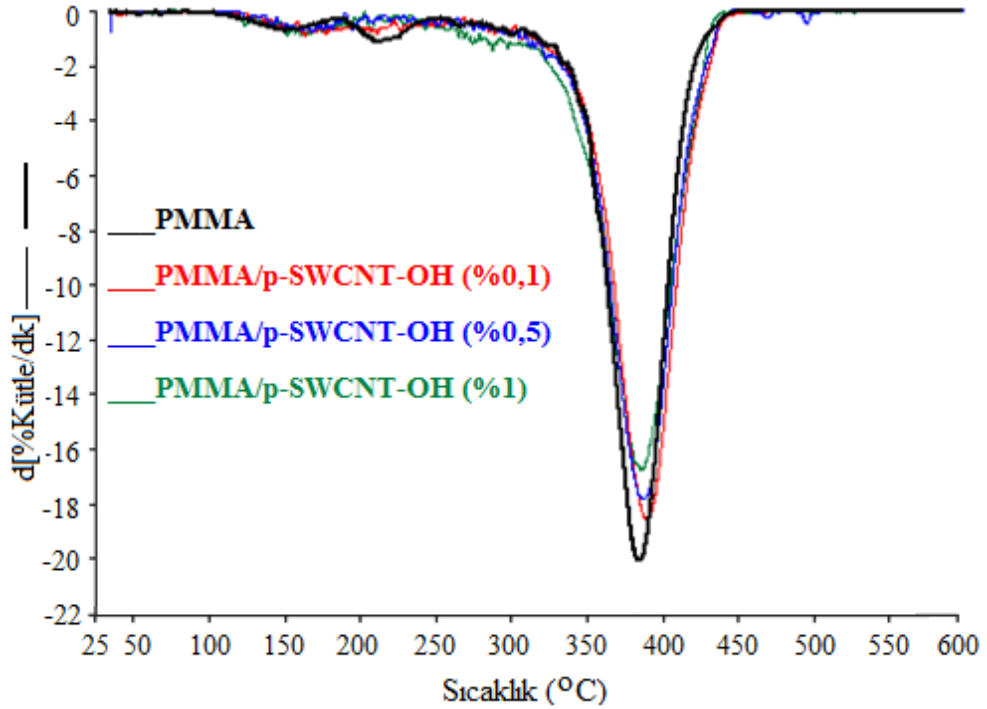
Şekil 3.44: PMMA/p-SWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



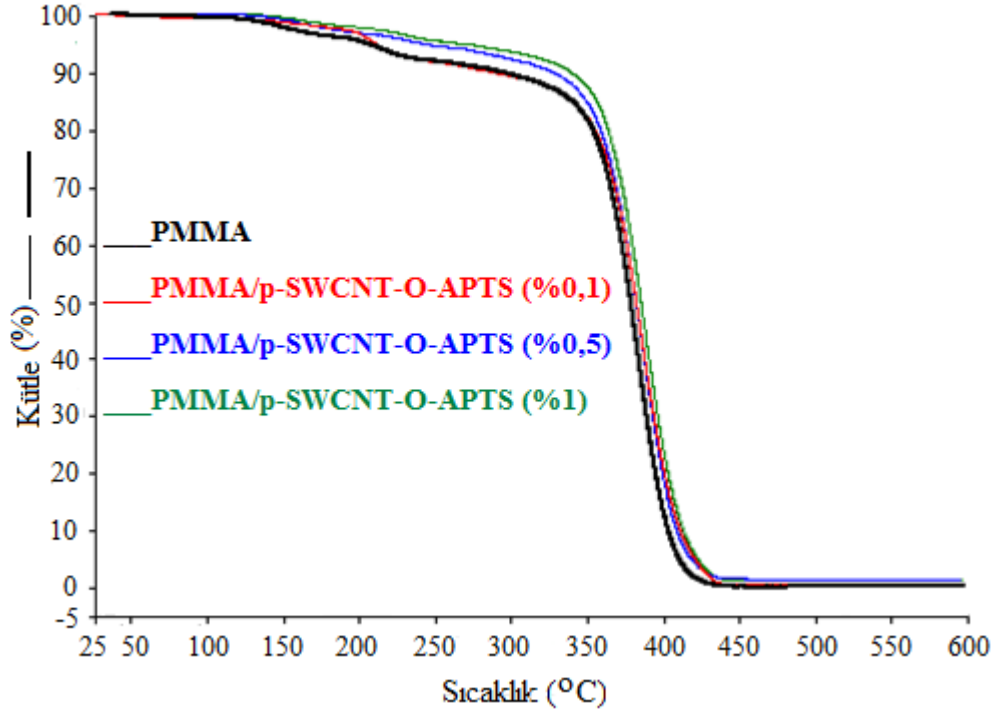
Şekil 3.45: PMMA/p-SWCNT nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



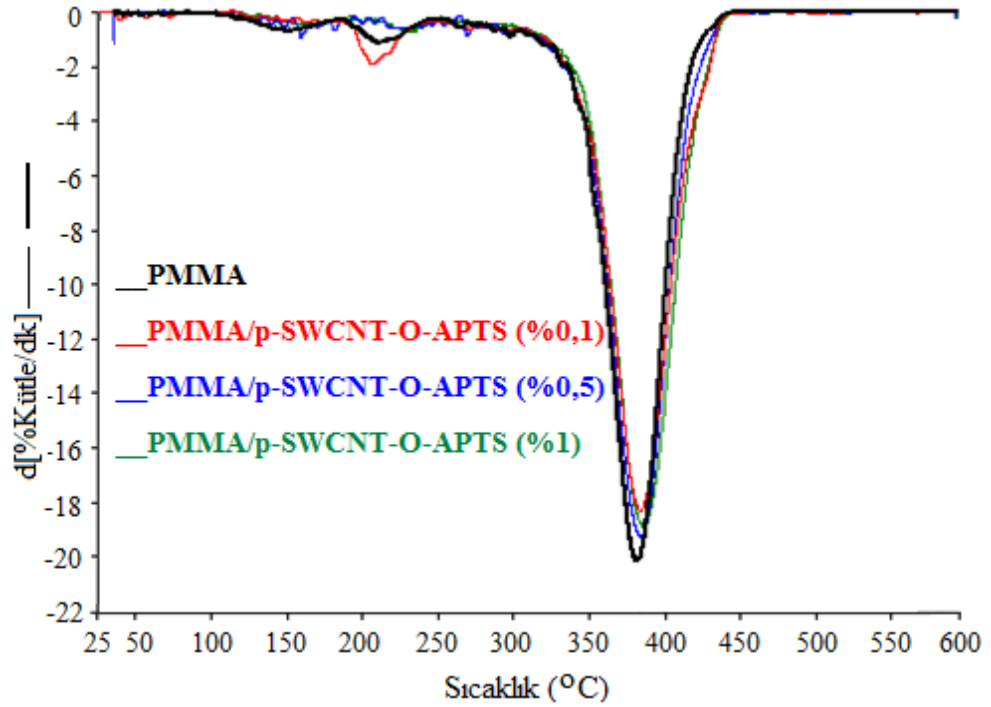
Şekil 3.46: PMMA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



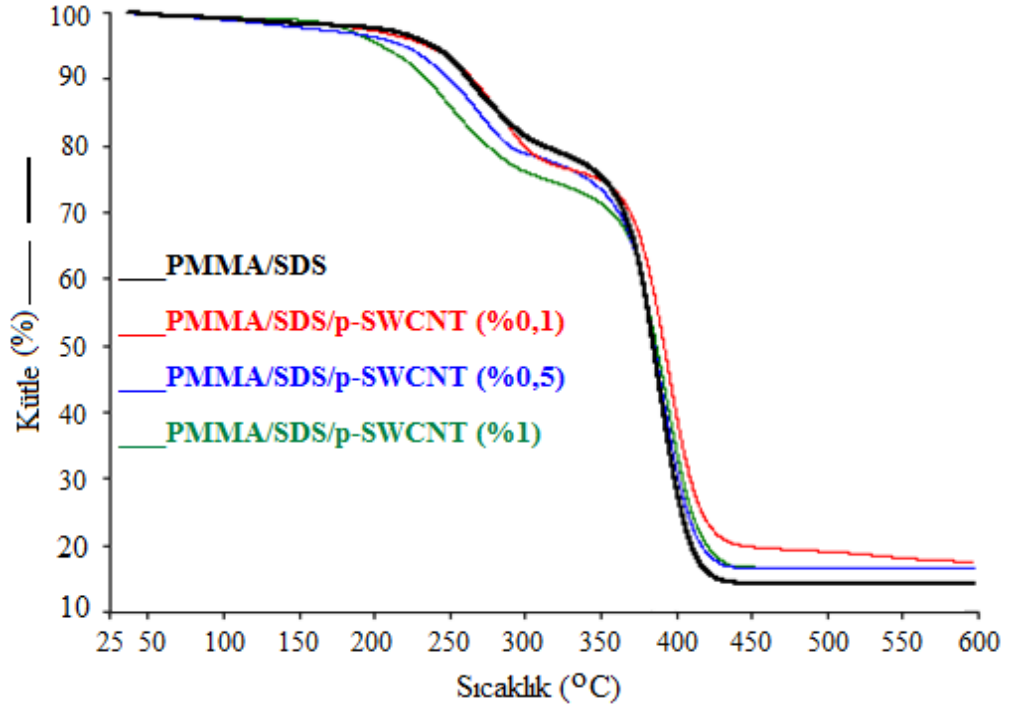
Şekil 3.47: PMMA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



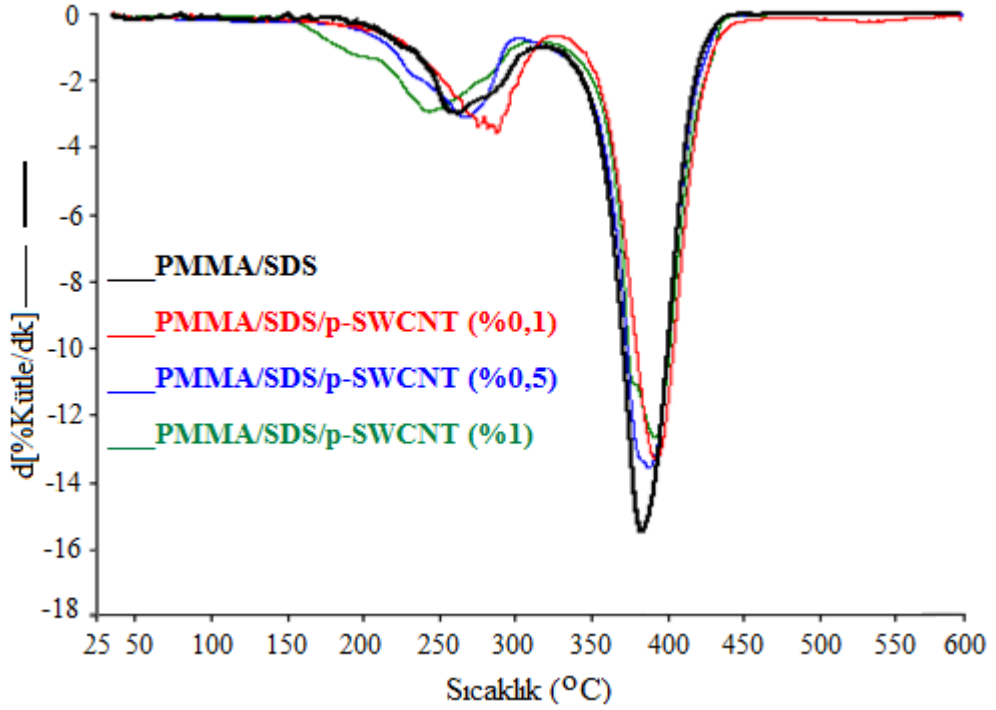
Şekil 3.48: PMMA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



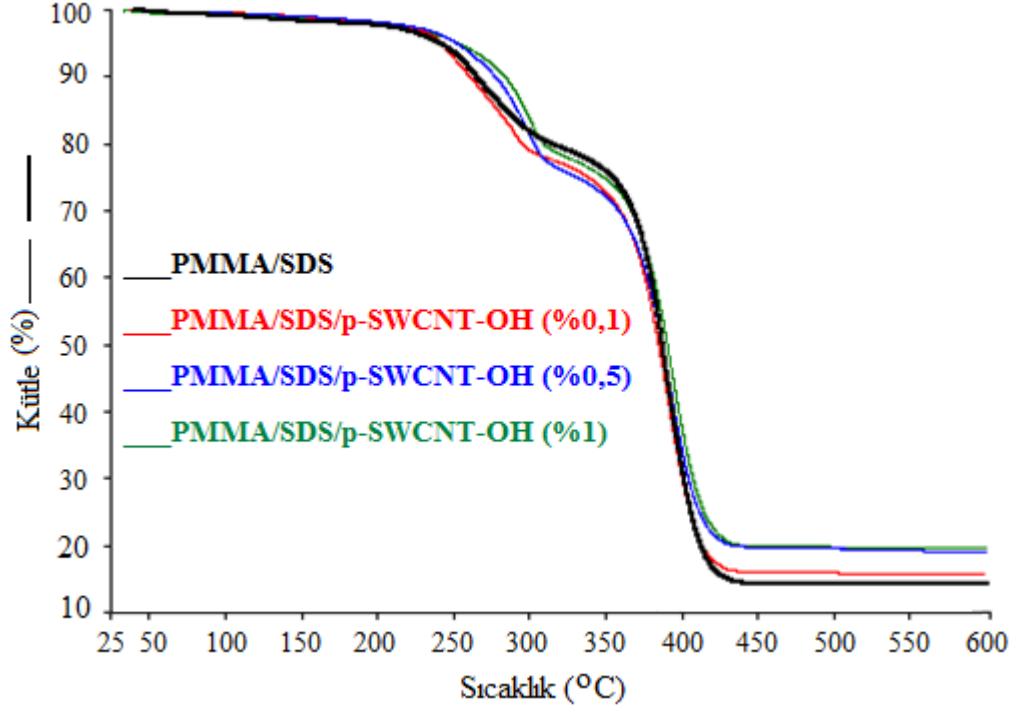
Şekil 3.49: PMMA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.



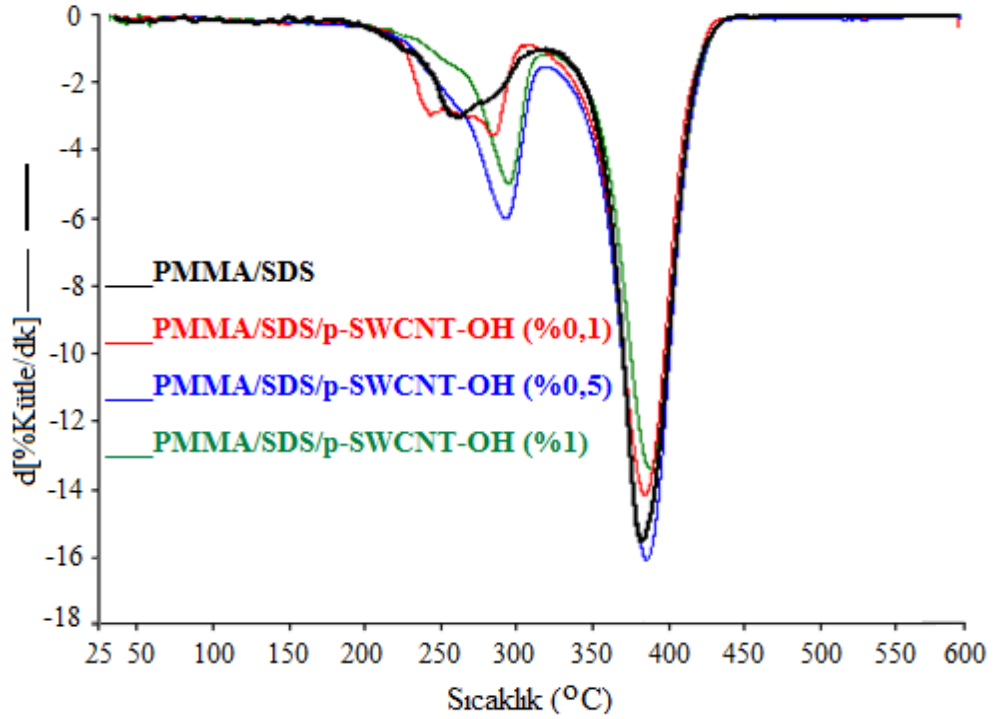
Şekil 3.50: PMMA/SDS/p-SWCNT nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



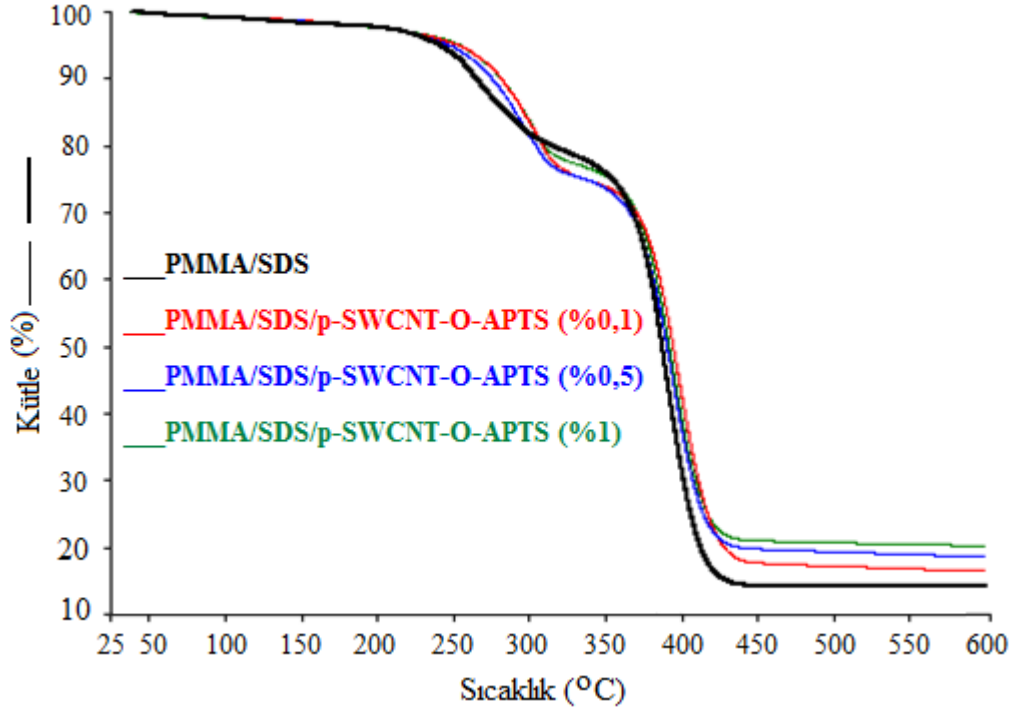
Şekil 3.51: PMMA/SDS/p-SWCNT nanokompozitlerine ait d[KG] eğrileri.



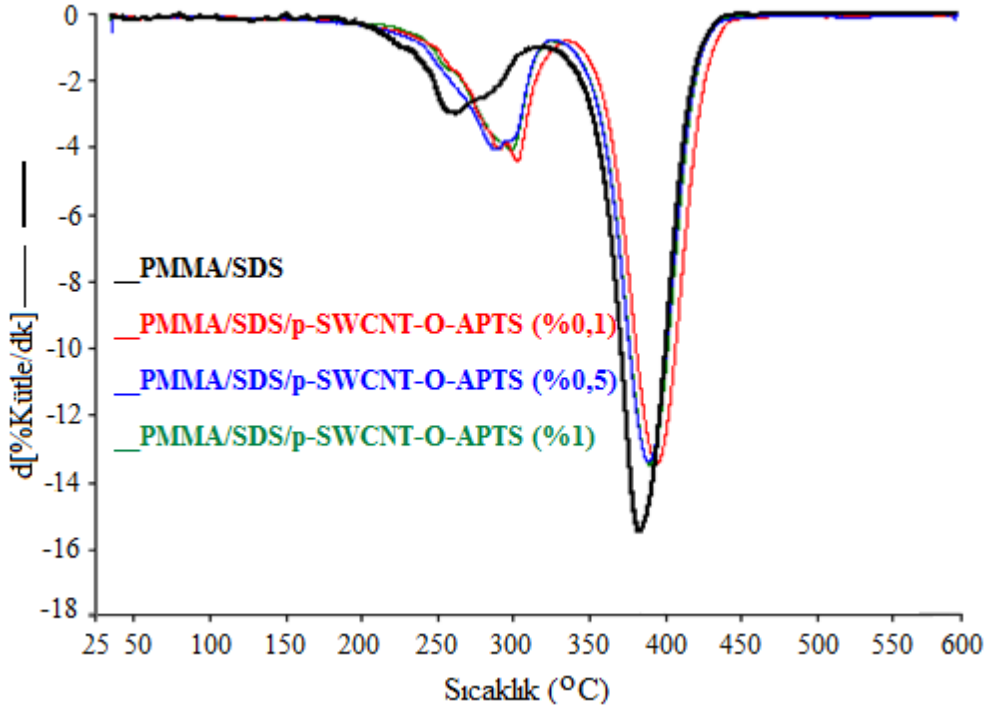
Şekil 3.52: PMMA/SDS/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



Şekil 3.53: PMMA/SDS/p-SWCNT-OH nanokompozitlerine ait d[KG] eğrileri.



Şekil 3.54: PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG eğrileri.



Şekil 3.55: PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait d[TG] eğrileri.

3.2.2.3 PMMA Nanokompozitlerinin DSC Analizleri

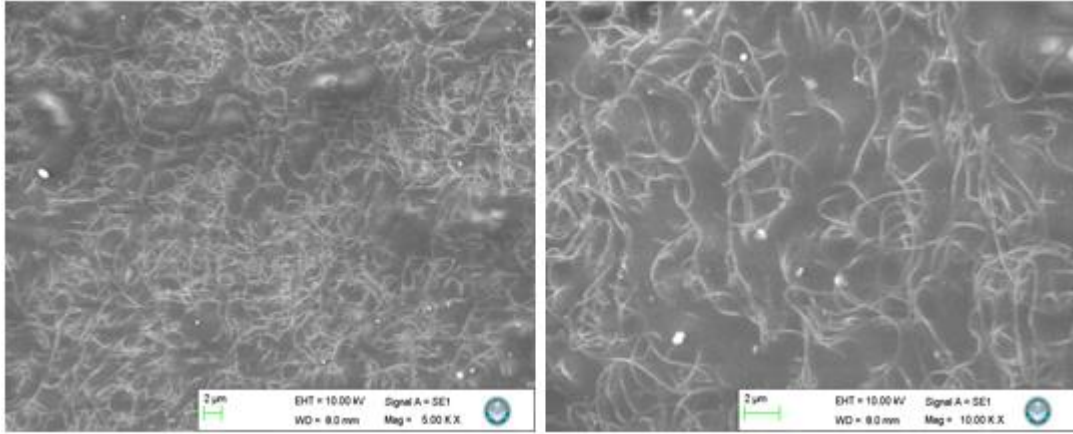
PMMA matrisine p-SWCNT/modifiye SWCNT örneklerinin artan oranlarda eklenmesiyle camısı geçiş sıcaklığında bir artış meydana gelmiştir. PMMA/modifiye SWCNT ve PMMA/SDS/modifiye SWCNT örneklerinin DSC analiz verileri Tablo 3.3'de verilmektedir. SWCNT örneklerinin modifikasyonu ve dolgu oranı camısı geçiş sıcaklığını etkilemektedir.

Tablo 3.3: PMMA/modifiye SWCNT ve PMMA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin DSC eğrilerinden elde edilen camısı geçiş sıcaklıkları

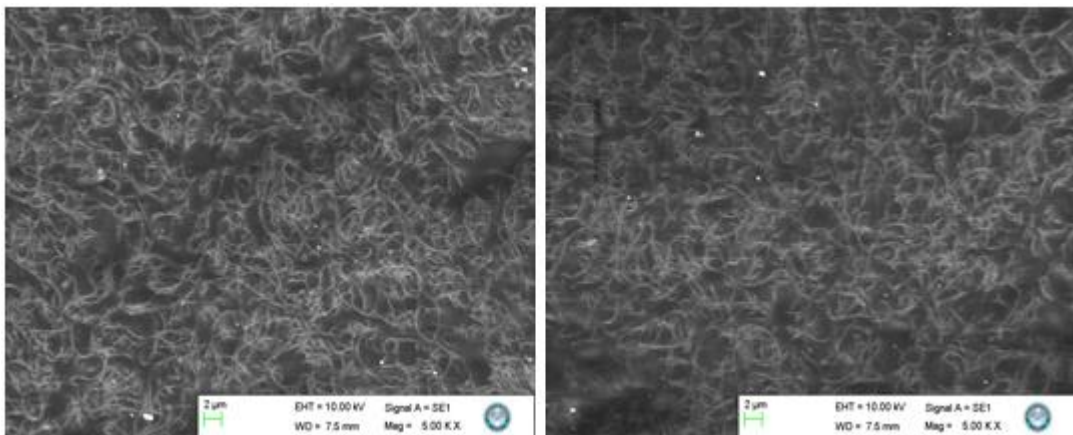
Örnekler	Tg (°C)
PMMA	87,6
PMMA/p-SWCNT (%0,1)	96,0
PMMA/p-SWCNT (%0,5)	97,1
PMMA/p-SWCNT (%1)	99,2
PMMA/p-SWCNT-OH (%0,1)	99,6
PMMA/p-SWCNT-OH (%0,5)	104,8
PMMA/p-SWCNT-OH (%1)	103,5
PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%0,1)	90,3
PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%0,5)	100,3
PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1)	100,1
PMMA/SDS	93,7
PMMA/SDS/p-SWCNT (%0,1)	91,8
PMMA/SDS/p-SWCNT (%0,5)	109,8
PMMA/SDS/p-SWCNT (%1)	110,5
PMMA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,1)	94,5
PMMA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,5)	107,1
PMMA/SDS/p-SWCNT-OH (%1)	99,0
PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%0,1)	94,4
PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%0,5)	95,2
PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%1)	96,2

3.2.2.4 PMMA Nanokompozitlerinin SEM Görüntüleri

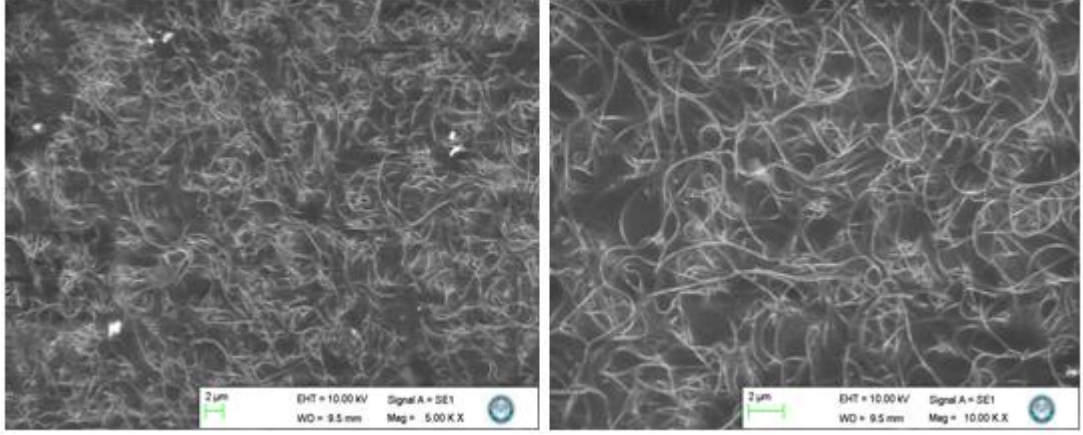
PMMA/p-SWCNT (%0,1), PMMA/p-SWCNT (%0,5) ve PMMA/p-SWCNT (%1) nanokompozitlerine ait SEM fotoğrafları, Şekil 3.56-3.58'de verilmektedir. Şekil 3.59 ve Şekil 3.60'da ise sırasıyla PMMA/p-SWCNT-OH (%1) ve PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitlerine ait SEM fotoğrafları verilmektedir. Nanokompozit numunelerine ait SEM görüntüleri 10kV gerilimde ZEISS marka EVO LS 10 cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Her bir numunenin 5.000 ve 10.000 büyütme olarak birden fazla görüntüsü çekilmiştir. 5.000 ve 10.000 büyütmedeki fotoğraflardan görüldüğü gibi modifiye SWCNT PMMA matrisinde homojen bir şekilde dağılmaktadır.



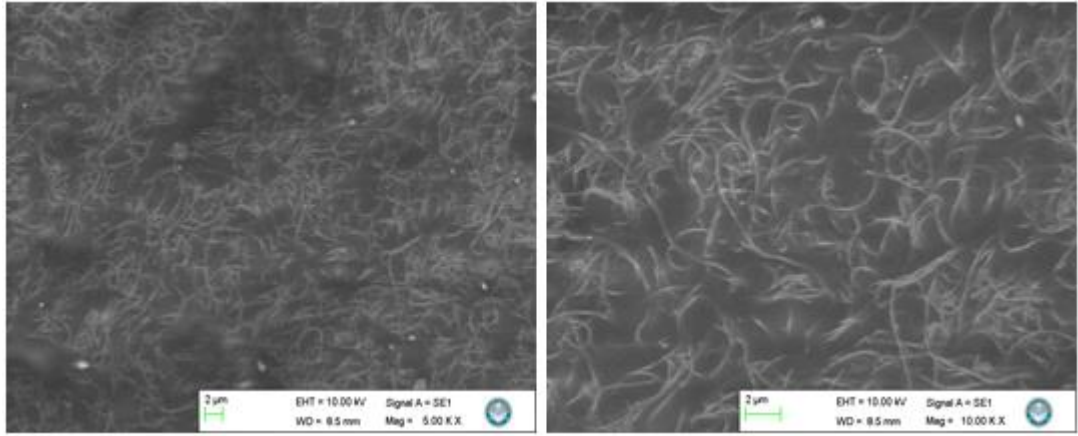
Şekil 3.56: PMMA/p-SWCNT (%0,1) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.



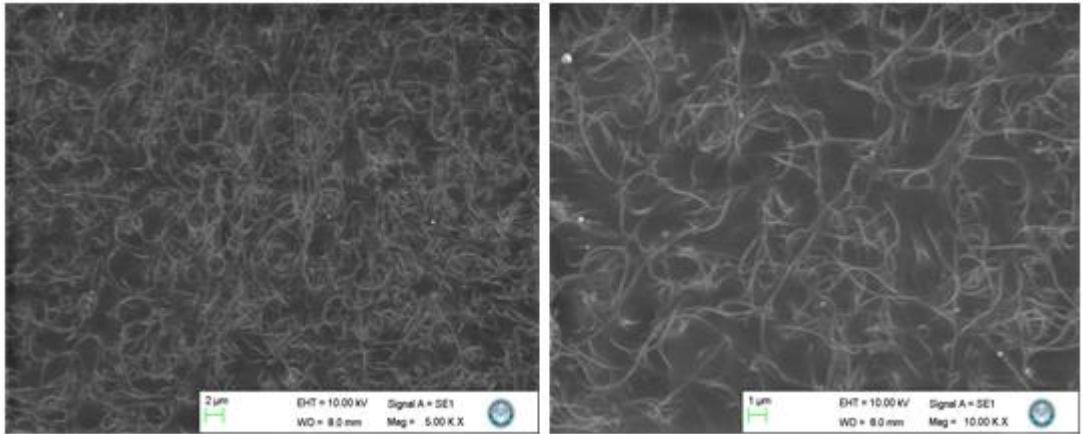
Şekil 3.57: PMMA/p-SWCNT (%0,5) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.



Şekil 3.58: PMMA/p-SWCNT (1%) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.



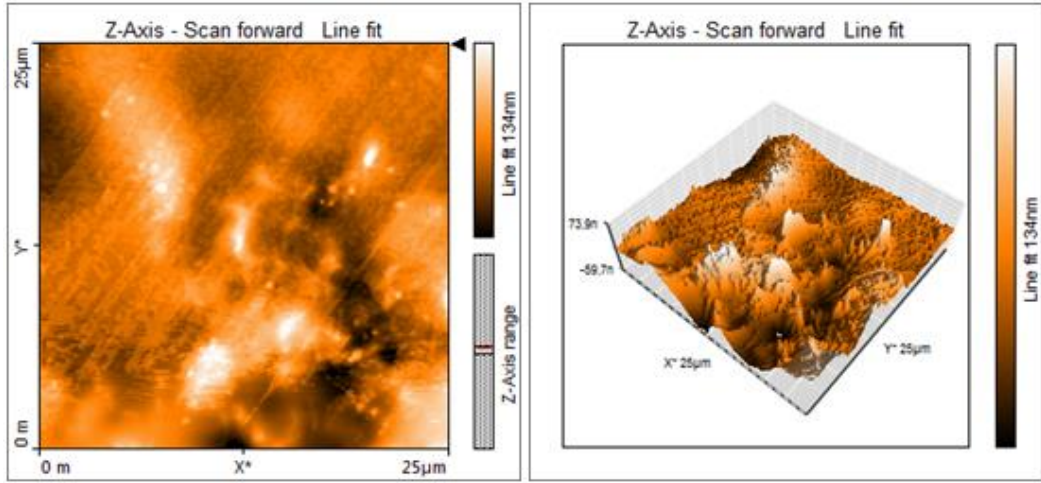
Şekil 3.59: PMMA/p-SWCNT-OH (1%) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.



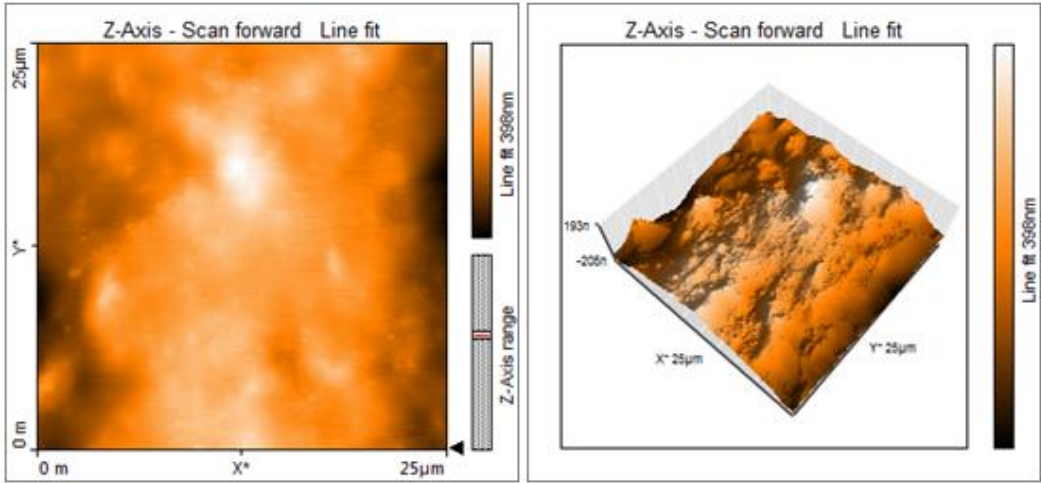
Şekil 3.60: PMMA/p-SWCNT-O-APTS (1%) nanokompozitine ait SEM fotoğrafları.

3.2.2.5 PMMA Nanokompozitlerinin AFM Görüntüleri

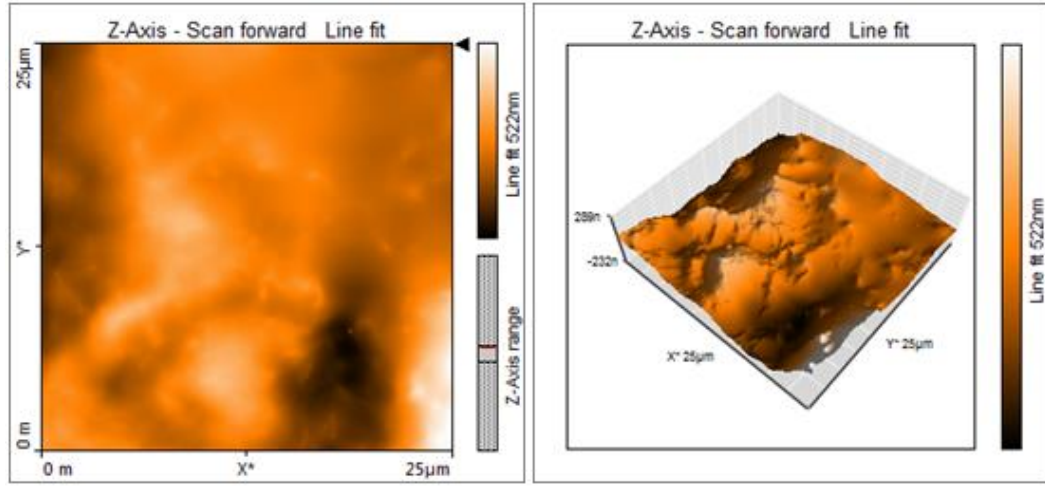
PMMA/p-SWCNT ve PMMA/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin 2D ve 3D AFM görüntü profilleri verilmiştir. PMMA/p-SWCNT (%0,1), PMMA/p-SWCNT (%0,5), PMMA/p-SWCNT (%1), PMMA/p-SWCNT-OH (%1) ve PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitlerine ait AFM görüntüleri, sırasıyla Şekil 3.61-3.65’de verilmektedir.



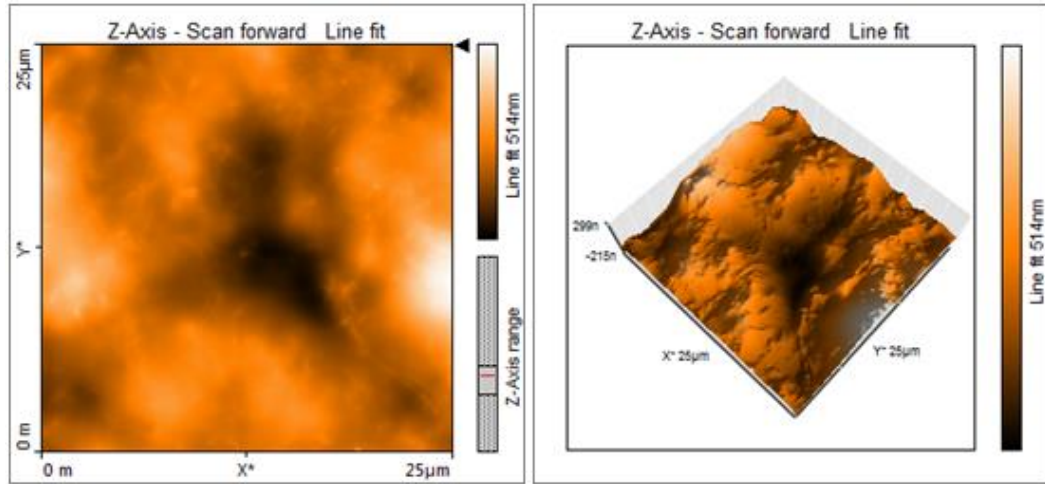
Şekil 3.61: PMMA/p-SWCNT (%0,1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



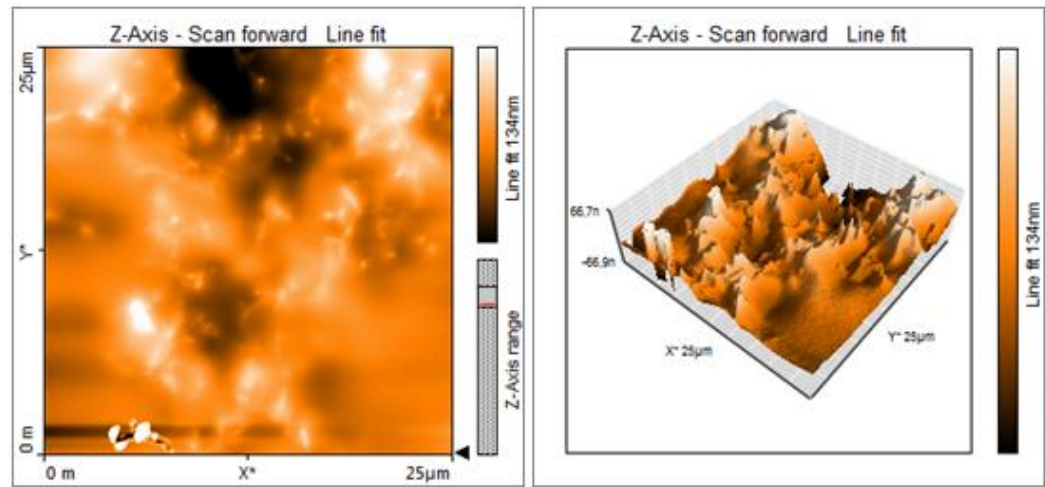
Şekil 3.62: PMMA/p-SWCNT (%0,5) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



Şekil 3.63: PMMA/p-SWCNT (%1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



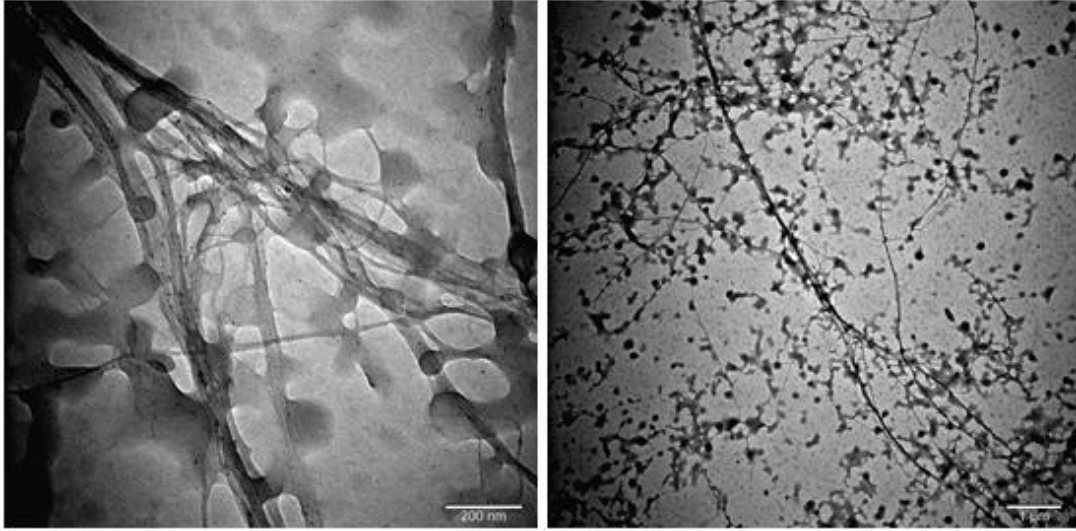
Şekil 3.64: PMMA/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.



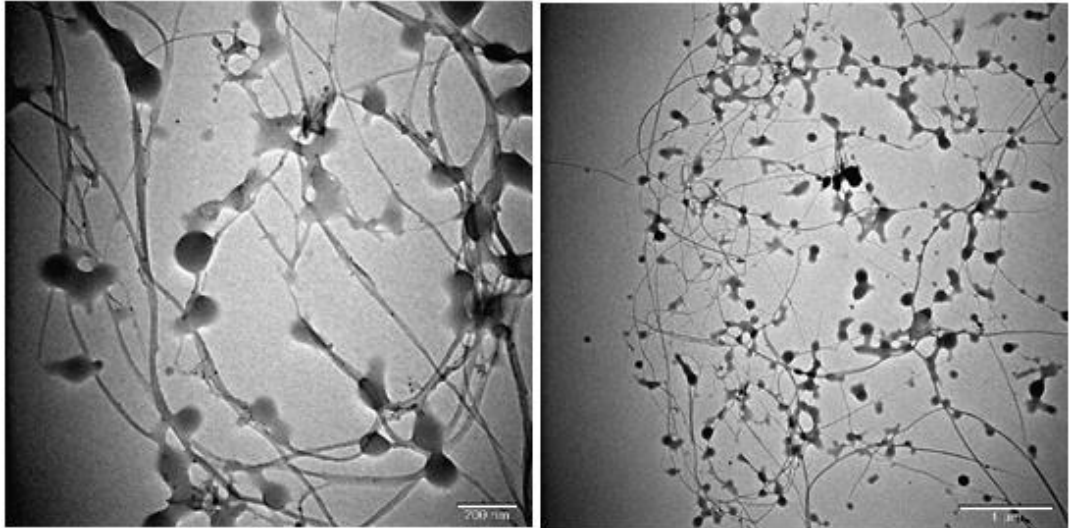
Şekil 3.65: PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitine ait AFM görüntüleri.

3.2.2.6 PMMA Nanokompozitlerinin TEM Görüntüleri

PMMA/p-SWCNT-OH (%1) ve PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitlerine ait TEM fotoğrafları, Şekil 3.66 ve 3.67’de verilmektedir. Fotoğrafta verilen büyütme oranlarından görüldüğü gibi p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örnekleri, PMMA matrisinde homojen bir şekilde dağılmaktadır.



Şekil 3.66: PMMA/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitine ait TEM görüntüsü.



Şekil 3.67: PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitine ait TEM görüntüsü.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

4.1 SWCNT Örneklerinin Karakterizasyonu

p-SWCNT, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS karbon nanotüplerinin FTIR, BET, DTA/TG ve TEM analizlerinden elde edilen sonuçlar aşağıda verilerek tartışılmıştır.

4.1.1 Dolgu Maddesinin FTIR Analizi

p-SWCNT, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 3.1'de verilmektedir. Genel olarak 1257 cm^{-1} , 1453 cm^{-1} ve 1167 cm^{-1} 'deki bantlar, C-O-C, C-OH ve C-O gibi oksijenlenmiş fonksiyonel grupları, $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar, SWCNT örneğinde mevcut olan C-C iskeletlerine bağlı olarak ortaya çıkar. Buna ek olarak, karbonil grubu (C=O) $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 'de çıkmakta olup bu karboksilik veya ester grubunun varlığını belirtmektedir. SWCNT örneklerinin FTIR spektrumunda, C=O (1734 cm^{-1}), C-OH (1453 cm^{-1}), C-O-C (1257 cm^{-1}) ve C-O (1167 cm^{-1}) karakteristik bantlar görülmektedir [75].

Yang ve arkadaşları yaptığı çalışmada; 2920 ve 2850 cm^{-1} 'deki bantların oluşumu aminosilanda alkil ve alkoksi gruplarından C-H bağlarının varlığını; 1116 cm^{-1} 'deki bant, Si-C ve Si-OH bağlarının bükülme titreşimi ile birlikte Si-O-R bağının asimetrik gerilme titreşimini; 1456 cm^{-1} 'deki zayıf bant, aminosilandaki N-H bağının bükülme titreşimine ait olduğunu bulmuşlardır [76]. Diğer bir çalışmada ise Su ve arkadaşları; CNT-APTS örneklerinin IR spektrumları 3370 , 2950 , 2370 , 1600 ve 1030 cm^{-1} 'de önemli bantlar sergilediği; 3370 , 2950 , 1600 ve 1030 cm^{-1} 'deki bantlar sırasıyla NH ve N-H₂, C-H₂, NH ve Si-O-Si (C) titreşimleri ile ilgili olduğunu vurgulamışlardır [77].

Bizim çalışmamızda ise saflaştırma ile SWCNT örneklerinde $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş yayvan bir bant ve $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ aralığında iki yeni bant

görülmektedir. Buda ticari olarak alınan SWCNT örneğinin FTIR spektrumundan farklı pikler verdiğini ve farklı gruplar oluşturduğunu göstermektedir. p-SWCNT-OH örneğinin FTIR spektrumuna baktığımızda yüzeydeki hidroksil grubunun varlığı (O-H gerilme titreşimleri) ile ilgili 3000-3500 cm^{-1} (3435) aralığındaki bantlar oksitlenmiş SWCNT örneklerini, 2928 cm^{-1} 'de karakteristik bant C-H gerilme titreşimlerinin olduğunu göstermektedir. p-SWCNT-O-APTS örneğinde O-H ait olan 3000-3500 cm^{-1} aralığındaki bantlar kaybolduğundan OH gruplarının APTS ile reaksiyon verdiğinin kanıtı olarak düşünülmektedir [78-80].

4.1.2 Dolgu Maddesinin BET Analizi

p-SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerinin spesifik yüzey alanı değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Yüzey alanı sonuçları satın alınan SWCNT örneklerinin 509,8 m^2/g , p-SWCNT örneği 431,4 m^2/g , p-SWCNT-OH örneği 362,2 m^2/g ve p-SWCNT-O-APTS örneğinin ise 59,6 m^2/g olduğunu göstermektedir. Satın alınan SWCNT yaklaşık 509,8 m^2/g yüzey alanına sahipken saflaştırma ve modifikasyon sonucunda yüzey alanının azaldığı gözlemlenmiştir. Yüzey alanındaki bu azalmanın nedeni SWCNT örneğinin -OH ve APTS grupları ile modifikasyonu sonucu SWCNT örneğinin aktif yüzey noktalarının bir kısmına -OH ve silanlı bileşiklerin tutunmasından kaynaklıdır [81, 82].

Cai ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada manganez-tereftalik asit (Mn(TPA)), saf SWCNT ve manganez-tereftalik asit/SWCNT (Mn(TPA)-SWCNTs) maddelerinin BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacmini incelediler. Bu çalışmada SWCNT örneğinin yüzey alanı 668,61 m^2/g , Mn(TPA)'nın yüzey alanı 5,54 m^2/g ve bu iki maddenin karışması sonucunda elde ettikleri Mn(TPA)-SWCNT maddesinin yüzey alanını 10,03 m^2/g olarak bulmuşlardır [83]. Başka bir çalışmada Yang ve arkadaşları, Ni nanopartikülleri ile kaplı SWCNT elektrotların elektrokimyasal hidrojen depolama özellikleri üzerine araştırma yapmışlardır. Yapılan bu çalışmada % 4, 8 ve 12 ağırlık oranında Ni nanopartikülleri ilave ettikleri SWCNT örneklerinin yüzey alanı özelliklerini incelediler. Bu incelemelerde yüzey alanı sonuçlarını SWCNT için 584,8 m^2/g , SWCNT + %4 Ni'de 520,8 m^2/g , SWCNT + %8 Ni'de 478,6 m^2/g ve SWCNT +%12 Ni'de 436,0 m^2/g olarak bulmuşlardır. Ni

nanopartikülleri ile modifiye SWCNT örneklerinin yüzey alanı sonuçları saf SWCNT örneklerinden biraz daha düşük çıktığı gözlenmiştir [84]. Tablo 3.1’de verilen p-SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerinin yüzey alanı sonuçları, literatürde verilen sonuçlar ile uyumludur.

4.1.3 Dolgu Maddesinin Termal Analizi

p-SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerine ait TG eğrileri Şekil 3.2’de verilmektedir. Buradaki TG eğrileri 25 ve 600 °C arasında bir kütle kaybını göstermektedir. Bu sıcaklık aralığında p-SWCNT için yaklaşık %6’lık kütle kaybını, satın alınan SWCNT için yaklaşık %10’luk kütle kaybını, p-SWCNT-OH için yaklaşık %13’lük kütle kaybını ve p-SWCNT-O-APTS için yaklaşık %24’lük kütle kaybının olduğu eğrilerden anlaşılmaktadır. 596 °C’deki rezidü (kalan madde) miktarının p-SWCNT örneği için %94,05; satın alınan SWCNT örneği için %90,41; p-SWCNT-OH örneği için %87,44 ve p-SWCNT-O-APTS örneği için %76,32 olduğu bulunmuştur. Saflaştırma ile kütle kaybı azalırken, modifikasyon ile kütle kaybı artmaktadır. Şekil 3.2’deki eğriler ve sonuçlardan da görüldüğü üzere SWCNT örneklerinin termal kararlılığı yüksek bir malzeme olduğu söylenebilir. Saflaştırma ile kütle kaybının azalması; termal kararlılığı düşük olan safsızlıkların yapıdan uzaklaşması ve yüzeye tutunmuş veya yüzeyde bağlı olabilecek maddelerin saflaştırma ile yükseltgenmesi ve yapıdan uzaklaşmasından kaynaklıdır. Ayrıca silan modifikasyonu ile yapıya organik bir grup eklenmesiyle de termal kararlılıkta azalma meydana gelmektedir [85].

4.1.4 Dolgu Maddesinin Morfolojik Analizi

p-SWCNT, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örneklerine ait TEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 3.3-3.5’de verilmektedir. Şekiller incelendiğinde SWCNT örneklerinin tüp morfolojisinde olduğu doğrulanmakta ve SWCNT örneklerinin yarıçapının nanometre skalasında olduğu görülmektedir. Ayrıca TEM fotoğraflarından saf ve modifiye edilmiş karbon nanotüplerin morfolojilerinin farklı olduğu görülmektedir. p-SWCNT ile diğer modifiye SWCNT örneklerine ait

fotoğraflar kıyaslandığında liflerin çaplarında ve uzunluklarında herhangi bir değişiklik olmadığı ancak fonksiyonel gruplar eklendikçe nokta ve küresel yapıların oluştuğu gözlenmiştir. Böylece modifikasyon TEM fotoğrafı ile de doğrulanmaktadır.

4.2 Polimer/p-SWCNT ve Polimer/Modifiye SWCNT Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

4.2.1 PVA/p-SWCNT ve PVA/Modifiye SWCNT Nanokompozitleri

PVA/p-SWCNT, PVA/p-SWCNT-OH ve PVA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerinin FTIR-ATR, DTA/TG, SEM, AFM ve TEM analizlerinden elde edilen sonuçlar aşağıda verilerek tartışılmıştır.

4.2.1.1 PVA Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Analizi

FTIR-ATR analizi PVA ile p-SWCNT ve modifiye SWCNT örnekleri arasında meydana gelen etkileşimleri incelemek için kullanılmıştır. Oda sıcaklığında saf PVA filmlerinin IR spektrumunda gözlemlenen karakteristik bantları Tablo 4.1’de özetlenmiştir.

PVA/p-SWCNT, PVA/p-SWCNT-OH ve PVA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları, Şekil 3.6-3.8’de; PVA/SDS/p-SWCNT, PVA/SDS/p-SWCNT-OH ve PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları, Şekil 3.10-3.12’de verilmektedir. Bu şekiller incelendiğinde saf PVA için karakteristik absorpsiyon bantları, 3271 cm^{-1} O-H bağ gerilme titreşimlerini; 2938 ve 2904 cm^{-1} ’deki iki bant, CH_2 asimetric ve simetric gerilme titreşimlerini; 1655 cm^{-1} ’deki bant, (C=C) gerilme titreşimini; 1327 cm^{-1} ’deki bant, (CH-OH) grubundaki C-H bağlarının eğilme titreşimini; 1236 cm^{-1} ’deki bant, CH düzlem dışı sallanma titreşimlerini; 1141 cm^{-1} ’deki bant, C-C ve C-O-C grubu gerilme titreşimlerini; 916 cm^{-1} ’deki bant, CH_2 düzlem içi yana

sallanma titreşimlerini, 836 cm^{-1} 'deki bant, C-C gerilme titreşimini göstermektedir [53].

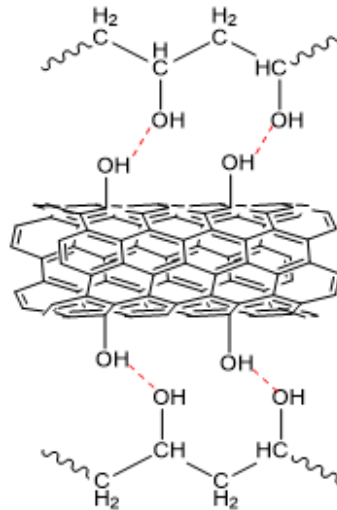
Tablo 4.1: Oda sıcaklığında saf PVA filmlerinin IR spektrumunda gözlemlenen karakteristik bantları [53]

Dalga sayısı [cm^{-1}]	Karakteristik bantlar
3527	OH gerilme titreşimi
3090	CH ₂ asimetrik gerilme titreşimi
2980	CH ₂ simetrik gerilme titreşimi
1736	C=O gerilme titreşimi
1655	C=C gerilme titreşimi
1373	CH ₂ düzlem dışı sallanma
1330	(CH-OH) eğilme titreşimi
1241	CH düzlem dışı sallanma
1141	C-C ve C-O-C gerilme titreşimi
1096	C=O gerilme titreşimi
1031	C-O gerilme titreşimi
916	CH ₂ düzlem içi yana sallanma
850	C-C gerilme titreşimi

Alghunaim yaptığı çalışmada, PVA polimerin gerilme ve eğilme titreşimlerine ait bantları belirtmiştir [53]. Bu çalışmada da Şekil 3.6-3.8'deki PVA'ya ait FTIR-ATR spektrumunda bu bantlar doğrulanmaktadır. Şekil 3.6-3.8'de PVA polimeri ile hazırlanmış nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumlarında bu bantlara ait kaymalar kaydedilmiş ve nanokompozit oluşumu doğrulanmıştır. Şekillerden görüldüğü gibi PVA polimerine ait bantlar, nanokompozit durumunda daha düşük ya da daha yüksek dalga sayılarına kaymaktadır. Özellikle 3271, 2938, 1417, 1327, 1086 ve 916 cm^{-1} 'deki bantlarda kaymanın gözlemlendiği, SWCNT ile PVA arasında etkileşimlerin olduğunu ve bu etkileşimlerinde PVA polimerinin O-H grupları ile SWCNT arasında meydana geldiği söylenebilir. Nanokompozitler için elde edilen FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde, PVA nanokompozitlerinde O-H bantlarının daha yüksek dalga sayısına kaydığı, p-SWCNT ve p-SWCNT-OH örneklerinin polimer matris içindeki yüzdesinin artışı ile O-H bantlarındaki

kaymanın arttığı görülmektedir. p-SWCNT-O-APTS örneğinin polimer matris içinde %0,1 ve %0,5 oranındaki artışı ile O-H bantlarında kaymanın arttığı, %1 olduğunda da kaymanın azaldığı yani daha düşük dalga sayısına kaydığı görülmektedir. PVA'da 1561 cm^{-1} 'deki bantın nanokompozitlerde görülmediği, buna benzer olarak saf polimerde görülmeyen yeni bantların örneğin 1016 cm^{-1} 'de bantın nanokompozitlerde oluştuğu görülmektedir. PVA matrisine SDS ilavesi ile PVA'nın 3271 cm^{-1} 'deki O-H bantları, PVA/SDS'de 3274 cm^{-1} gibi daha yüksek dalga sayısına kaymaktadır. PVA/SDS nanokompozitlerinde ise O-H bantlarının daha düşük dalga sayısına kaydığı, p-SWCNT, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örneklerinin polimer matris içindeki yüzdesinin artışı ile O-H bantlarındaki kaymanın giderek daha düşük dalga sayısına doğru kaydığı görülmektedir.

PVA ile p-SWCNT ve modifiye SWCNT örnekleri arasındaki olası etkileşimler Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Farklı oranlarda modifiye SWCNT örneklerinin PVA matrisine eklenmesiyle sentezlenen nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumları, PVA ve modifiye SWCNT arasında önemli etkileşimlerin meydana geldiğini göstermektedir. Jose ve arkadaşları, modifiye MWCNT ve PVA ile nanokompozit membranlar sentezlediler. Bu sentezledikleri nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumlarından MWCNT ve PVA arasındaki olası etkileşim Şekil 4.1'e benzer bir gösterim ile öne sürdüler [86].



Şekil 4.1: PVA ile p-SWCNT-OH arasındaki olası etkileşime ait gösterim.

4.2.1.2 PVA Nanokompozitlerinin Termal Analiz Özellikleri

Polimer matris, polimer/p-SWCNT ve polimer/modifiye SWCNT örneklerinin termal özellikleri DTA/TG ve DSC analizleri ile incelenmiştir.

Şekil 3.13-3.24, farklı oranlarda SWCNT içeren PVA/p-SWCNT, PVA/modifiye SWCNT, PVA/SDS/p-SWCNT ve PVA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerine ve PVA filmine ait TG ve d[TG] termogramlarını göstermektedir. PVA filmine benzer olarak nanokompozitlerin de bozunması 2 basamakta gerçekleşmektedir. Eğrilerden görüldüğü gibi PVA/p-SWCNT nanokompozitlerinin termal bozunması PVA filmine göre genel olarak daha düşük sıcaklıkta meydana gelmektedir. T_x değeri analiz edilen örneğin % X miktarında bozunduğunu gösteren sıcaklıktır. Bu değerler arasından T_{80} sıcaklığının PVA'ya oranla nanokompozitlerde arttığı görülmektedir. En yüksek T_{80} sıcaklığı PVA/p-SWCNT (%0,1) örneğine aittir. SDS eklenerek hazırlanan nanokompozitlerde ise T_{80} sıcaklığı hesaplanamamıştır. Çünkü rezidü miktarı %20'nin üzerindedir.

Genel anlamda PVA matrisi içerisine SWCNT örneklerinin çeşitli oranlarda ya da modifiye edilerek eklenmesi saf polimerin termal özelliklerinde bir artış meydana getirmemektedir. PVA nanokompozitleri için literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Alkan ve Benlikaya yaptıkları çalışmada, sepiyolit ve ısıl işlem görmüş sepiyolit ile PVA nanokompozitlerini sentezlemişler ve nanokompozitlerin karakterizasyonunu incelemişlerdir. Çalışmalarında sepiyolit/ısıl işlem görmüş sepiyolitlerin PVA matrisine katılması ile nanokompozitlerin termal bozunma sıcaklıklarında bir azalma meydana geldiğini ifade etmişlerdir [87]. PVA/SDS/SWCNT nanokompozitlerinin termal bozunması ise daha yüksek sıcaklıkta meydana gelmektedir. Bu analizlerden elde edilen veriler, Tablo 4.2'de özetlenmiştir. PVA filmi, PVA/p-SWCNT ve PVA/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin %5, %10, %30, %50 ve %80 oranında kütle kayıplarına neden olan sıcaklık değerleri Tablo 4.2'de gösterilmektedir. PVA/p-SWCNT ve PVA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerinin $T_{5, 10, 30, 50, T_{max1}}$ ve T_{max2} sıcaklıklarında saf PVA'ya göre azalma gözlenirken, T_{80} sıcaklığında artma gözlenmiştir. Sadece PVA/p-SWCNT-OH (%0,1) nanokompozitinin T_{max2} sıcaklığında saf PVA polimerine göre 5 °C bir artış kaydedilmiştir. PVA/p-SWCNT-O-APTS (%0,1) nanokompozitinin $T_{5, 10, 30, 50, T_{max1}}$ ve T_{max2} sıcaklıklarında saf PVA'ya göre azalma

gözlenirken, T_{80} sıcaklığında 4 °C'lik bir artış kaydedilmiştir. PVA/p-SWCNT-O-APTS (%0,5) nanokompozitinin $T_{10, 30, 50, 80}$ sıcaklıklarında saf PVA'ya göre azalma gözlenirken, T_5 , T_{max1} ve T_{max2} sıcaklıklarında bir artış kaydedilmiştir. PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitinin T_{80} sıcaklığında saf PVA'ya göre azalma gözlenirken, $T_5, 10, 30, 50, T_{max1}$ ve T_{max2} sıcaklıklarında saf PVA'ya göre sıcaklıklarında artış kaydedilmiştir. Artan dolgu miktarıyla % rezidü miktarı da artmaktadır. d[TG] eğrileri incelendiğinde PVA filmine kıyasla nanokompozitlerin bozunma sıcaklıklarında azalma kaydedilmiştir. PVA/SDS filmi, PVA/SDS/p-SWCNT ve PVA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin %5, %10, %30, %50 ve %80 oranında kütle kayıplarına neden olan sıcaklık değerleri Tablo 4.2'de gösterilmektedir. PVA/SDS/p-SWCNT, PVA/SDS/p-SWCNT-OH ve PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerinin T_{50} sıcaklığında PVA/SDS'ye göre azalma gözlenirken, $T_5, 10, 30, T_{max1}$ ve T_{max2} sıcaklıklarında PVA/SDS'ye göre bir artış kaydedilmiştir. Sıcaklıklarda en yüksek artış oranı PVA/SDS/p-SWCNT (%0,5) nanokompozitinde T_{max1} 'de 9,1 °C ve PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%0,1) nanokompozitinde T_{max2} 'de 9,8 °C'lik bir artış kaydedilmiştir. Ayrıca artan dolgu miktarıyla % rezidü miktarı da artmaktadır. d[TG] eğrileri incelendiğinde PVA/SDS filmine kıyasla nanokompozitlerin bozunma sıcaklıklarında sağa kayma yani artış kaydedilmiştir (Şekil 3.19-3.24). Ancak p-SWCNT ya da modifiye SWCNT örneklerinin PVA polimer matrisine eklenmesi ile polimerin bozunma mekanizmasını değiştirmemektedir.

Tablo 4.2: PVA/modifiye SWCNT ve PVA/SDS/modifiye SWCNT 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 _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	Rezidü(%)
PVA	237,4	245,1	260,0	274,5	436,3	261,7	427,3	11,0
PVA/p-SWCNT (%0,1)	234,9	242,3	254,6	265,1	439,4	257,1	424,5	12,5
PVA/p-SWCNT (%0,5)	236,0	243,5	256,5	268,0	444,4	258,0	426,0	13,3
PVA/p-SWCNT (%1)	230,9	240,7	255,0	267,5	451,8	257,8	421,5	14,3
PVA/p-SWCNT-OH (%0,1)	232,2	241,1	254,2	265,3	438,3	257,7	432,4	11,5
PVA/p-SWCNT-OH (%0,5)	234,4	243,1	256,9	269,1	443,7	259,7	421,9	12,6
PVA p-SWCNT-OH (%1)	233,2	241,7	255,5	266,8	440,2	259,8	425,8	12,8
PVA/p-SWCNT-O-APTS (%0,1)	237,0	243,4	256,1	267,6	440,4	259,9	424,4	12,8
PVA/p-SWCNT-O-APTS (%0,5)	237,8	244,4	258,4	271,1	435,5	263,5	439,4	11,2
PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1)	240,9	248,5	264,9	279,5	434,3	269,5	433,0	11,8
PVA/SDS	196,9	204,2	210,9	296,6	487,2	207,9	425,0	19,1
PVA/SDS/p-SWCNT (%0,1)	207,1	210,3	215,1	234,5	-	214,9	431,7	23,8
PVA/SDS/p-SWCNT (%0,5)	216,2	216,9	217,9	237,2	-	217,0	431,8	22,9
PVA/SDS/p-SWCNT (%1)	212,9	215,1	216,9	232,2	-	215,9	432,4	24,2
PVA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,1)	214,0	214,4	215,8	232,8	-	214,1	431,4	23,0
PVA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,5)	212,7	214,2	216,6	231,6	-	215,4	430,1	23,9
PVA/SDS/p-SWCNT-OH (%1)	213,3	214,3	216,0	231,2	-	215,1	432,4	23,7
PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%0,1)	212,5	212,8	215,9	234,0	-	212,9	434,8	24,6
PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%0,5)	212,9	212,7	214,6	236,6	-	212,7	433,4	23,6
PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%1)	211,5	211,4	215,0	239,2	-	211,4	431,6	24,2

Camsı geçiş sıcaklığı polimerlerin ilk yumuşamaya başladığı sıcaklık olup, bu sıcaklık DSC analizleri ile belirlenebilmektedir. Polimerlerin ve nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları bu nedenle tespit edilmiştir. PVA matrisine dolgu maddesinin artan oranlarda eklenmesiyle camsı geçiş sıcaklığında bir artış meydana gelmiştir. PVA ve p-SWCNT örneklerine ait nanokompozitlerin DSC analizleri Tablo 3.2’de verilmektedir. Analiz verileri incelendiğinde saf PVA matrisinin Tg değerinin 72,8 °C olduğu dolgu maddesi olarak p-SWCNT örneğinin artan oranlarda polimer matrise eklenmesi ile Tg sıcaklığında 0,5-2,5 °C’lik bir artış gözlenmiş olup, en fazla artışı PVA/p-SWCNT (%0,5) örneği göstermiştir. PVA polimer matrisine artan oranlarda p-SWCNT-OH örneğinin eklenmesi ile Tg sıcaklığında 1,5-3,4 °C’lik bir artış gözlenmiş olup, en fazla artışı PVA/p-SWCNT-OH (%1) örneği; p-SWCNT-O-APTS örneğinin artan oranlarda PVA matrisine eklenmesi ile nanokompozitlerin Tg değerlerinde 1,7-3,2°C’lik artış gözlenmiş olup, en fazla artışı PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) örneği göstermiştir. PVA/SDS örneğinin Tg değerinin 86,7 °C olduğu dolgu maddesi olarak p-SWCNT örneğinin artan oranlarda eklenmesi ile Tg değerinde 4,1-4,4 °C’lik bir artış gözlenmiş ve en fazla artışı PVA/SDS/p-SWCNT (%1) örneği; p-SWCNT-OH örneğinin eklenmesi ile nanokompozitlerin Tg değerlerinde 4,6-5,8 °C’lik bir artış gözlenmiş olup, en fazla artışı PVA/SDS/p-SWCNT-OH (%1) örneği; p-SWCNT-O-APTS örneğinin artan oranlarda eklenmesi ile nanokompozitlerin Tg değerlerinde 3,8-4,4 °C’lik artışlar gözlenmiş ve en fazla artış PVA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%1) örneğine aittir. PVA polimer matrisine dolgu maddesi olarak p-SWCNT, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örneklerinin artan oranlarda eklenmesi ile Tg değerlerinde 0,5-3,4 °C’ye kadar artış meydana gelmiş olup, PVA/SDS örneğine dolgu maddesi olarak p-SWCNT, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örneklerinin artan oranlarda eklenmesi ile Tg değerlerinde 3,8-5,8 °C’lik artışlar gözlenmiştir. Saf polimere ilave edilen SDS miktarı, SWCNT örneklerinin modifikasyonu ve dolgu oranı, camsı geçiş sıcaklığını etkilemektedir. Literatürde Guirguis ve arkadaşları, PVA polimer matrisinin Tg değerini 88,1 °C olarak bulmuşlardır [88]. Başka bir çalışmada ise Cadek ve arkadaşları, PVA/MWCNT nanokompozitlerini sentezlemişler ve nanokompozitlerin termal kararlılığını DSC analizlerini yaparak araştırmışlardır. DSC eğrilerinden hesaplanan Tg değerlerinin eklenen MWCNT miktarı ile arttığını ifade etmişlerdir [89]. Bizim çalışmamızda ise PVA’nin Tg değeri 72,8 °C olarak belirlenmiştir. Aynı

polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları arasındaki bu farklılıkların nedeni çalışmada kullanılan polimerlerin molekül ağırlıklarının farklı olmasından veya sentez yöntemlerinin farklı olmasından dolayı olabileceği söylenebilir.

4.2.1.3 PVA Nanokompozitlerinin Morfolojik Analizi

PVA polimer içerisinde p-SWCNT ve modifiye SWCNT örneğinin mikro yapısı ve morfolojileri sırasıyla SEM, AFM ve TEM cihazları ile karakterize edildi.

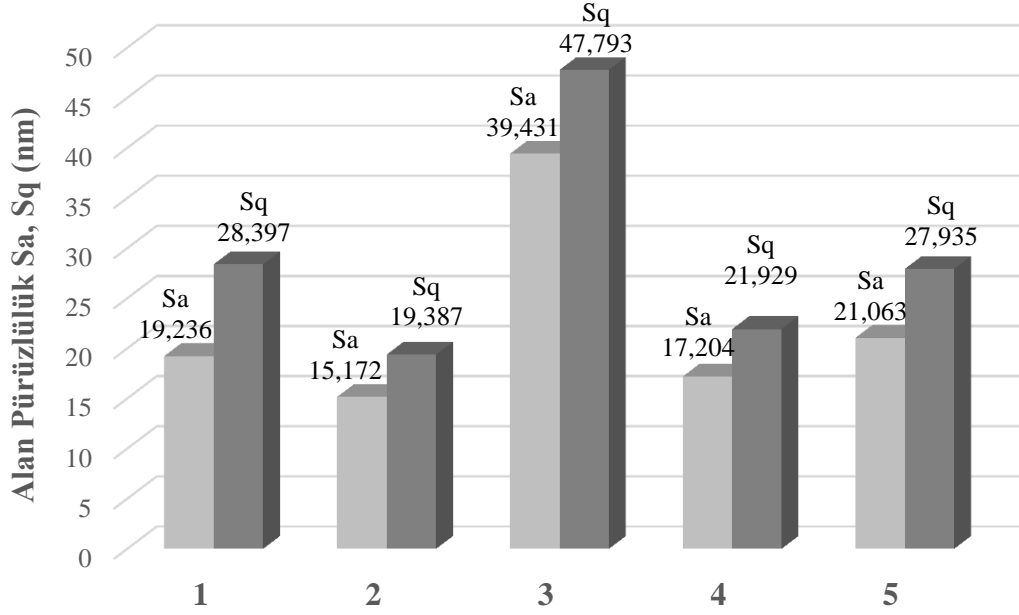
PVA/p-SWCNT (%0,1), PVA/p-SWCNT (%0,5), PVA/p-SWCNT (%1), PVA/p-SWCNT-OH (%1) ve PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitlerine ait farklı büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları, Şekil 3.25-3.29'da sırasıyla verilmektedir. SEM aracılığıyla, p-SWCNT ve modifiye SWCNT üzerindeki işlevsel gruplar ve PVA polimer matrisi arasındaki karşılıklı kimyasal reaksiyon ile SWCNT örneklerinin polimerde daha düzgün bir şekilde dağılmasına neden olduğu görüldü. Nanokompozitlerde dolgu maddesinin oranının %1 kadar yüksek olması durumunda bile, PVA polimer matrisinde modifiye SWCNT örneklerinin bariz şekilde topaklaşma olmaksızın iyi dağıldığı görülmüştür. Ayrıca p-SWCNT-OH (%1) ve p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitleri incelendiğinde topaklaşma olmadan iyi dağıldığı görülmektedir. Her bir örneğin 5.000 ve 10.000 büyütme olarak birden fazla görüntüsü çekilmiştir. 5.000 ve 10.000 büyütmedeki fotoğraflardan görüldüğü gibi modifiye SWCNT, PVA polimer matrisinde homojen bir şekilde dağılmaktadır.

Yüzey pürüzlülüğü genellikle pürüzlülük olarak ifade edilirken yüzey dokusunun bir bileşenidir. İşlenmiş bir yüzeydeki düzensizliklerin şekli ve boyutu, bu yüzeyin kalitesi ve performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yüzeydeki ince düzensizliklerin ölçümü ve yönetimi, yani yüzey pürüzlülüğünün ölçümü, yüksek ürün performansının sürdürülmesi için gereklidir. Pürüzlü yüzeyler genellikle daha hızlı aşınırlar ve düz yüzeylere göre daha yüksek sürtünme katsayılarına sahiptirler. Pürüzlülük genellikle mekanik bir bileşenin performansının iyi bir göstergesidir. Diğer taraftan, pürüzlülük yapışmayı artırabilir [90]. Pürüzlülük, nesnenin çevresi ile nasıl etkileşime gireceğini belirlemede önemli rol oynamaktadır. Yarı iletken malzeme üretimi, optikte yüksek kaliteli X-ray aynaları, bir parçayı kaplamak için gereken boya kalınlığı ve kâğıt endüstrisinde bir kâğıdın fotoğraf

kalitesinde mürekkep püskürtmeli kâğıt veya çok amaçlı fotokopi kâğıdı olarak kullanılmasında yüzey pürüzlülüğü ve gözeneklilik kritik faktörlerdir. Bu yüzden yüzey pürüzlülüğünün, yani yüzeylerin mikroskobik düzgünlüğünün ölçülmesi gereklidir. Bir pürüzlülük değeri, bir profil (hat) veya bir yüzey (alan) üzerinde hesaplanabilir. Profil pürüzlülük parametresi (Ra, Rq) daha yaygındır. Alan pürüzlülük parametreleri (Sa, Sq) daha anlamlı değerler verir [91]. Tablo 4.3’de PVA nanokompozitlerine ait profil ve alan pürüzlülük parametre değerleri, Şekil 4.2’de ise PVA nanokompozitlerine ait Sa ve Sq kantitatif alan pürüzlülük parametre değerleri verilmiştir. Çözelti ortamında etkileştirme metodu kullanılarak sentezlenen PVA/p-SWCNT (%0,1), PVA/p-SWCNT (%0,5), PVA/p-SWCNT (%1), PVA/p-SWCNT-OH (%1) ve PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitlerinin iki boyutlu ve üç boyutlu AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.30-3.34’de 25x25 μm^2 yüzey tarama sonuçları ile verilmiştir. AFM analizlerinden PVA/p-SWCNT nanokompozitlerinde dolgu maddesi oranı arttıkça alan pürüzlülük değerinde artış gözlemlendi. %1 dolgu maddesi ilave edilmiş nanokompozitler incelendiğinde p-SWCNT-OH, p-SWCNT-O-APTS ve p-SWCNT sırasında alan pürüzlülük değerinde artış meydana geldiği görülmüştür. AFM analizlerinde nano boyutta ölçüm aldığından, ölçülen bu değerlerin ciddi bir yüzey pürüzlülüğü ifade etmediği de düşünülmelidir [92]. Ayrıca PVA polimer matris içerisinde p-SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerinin homojen dağıldığı görülmektedir.

Tablo 4.3: PVA nanokompozitlerine ait profil ve alan pürüzlülük parametre değerleri.

Nanokompozitler	Ra	Rq	Sa	Sq
PVA/p-SWCNT (%0,1)	18,996	23,531	19,236	28,397
PVA/p-SWCNT (%0,5)	16,857	20,635	15,172	19,387
PVA/p-SWCNT (%1)	37,917	45,127	39,431	47,793
PVA/p-SWCNT-OH (%1)	14,698	17,87	17,204	21,929
PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1)	15,174	18,731	21,063	27,935



Şekil 4.2: (1) p-SWCNT (%0,1); (2) p-SWCNT (%0,5); (3) p-SWCNT (%1); (4) p-SWCNT-OH (%1) ve (5) p-SWCNT-O-APTS (%1) dolgu maddesi ilave edilmiş PVA nanokompozitlerine ait alan pürüzlülük parametre değerleri.

PVA/p-SWCNT-OH (%1) ve PVA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitlerine ait TEM fotoğrafları, Şekil 3.35 ve 3.36'da verilmektedir. Şekillerde modifiye SWCNT örneklerinin tipik TEM görüntüsü verilmektedir. Polimer/modifiye SWCNT örnekleri grid'lere (ızgaralara) eşit olarak dağıtılarak SWCNT örneklerinin tüp yapısında olduğu gözlemlendi [93]. TEM fotoğrafları incelendiğinde 200 nm ve 1 µm büyütme oranlarındaki TEM fotoğraflarında görüldüğü gibi p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örnekleri PVA matrisinde homojen bir şekilde dağılmaktadır. TEM fotoğraflarından görüldüğü gibi SWCNT örneklerinin yarıçapının nanometre civarında olduğu görülmektedir. p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örnekleri ile hazırlanan PVA polimer matris nanokompozitlerine ait TEM fotoğraflarından da morfolojilerinin farklı olduğu görülmektedir.

4.2.2 PMMA/p-SWCNT ve PMMA/Modifiye SWCNT Nanokompozitleri

PMMA/p-SWCNT ve PMMA/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin FTIR-ATR, DTA/TG, SEM, AFM ve TEM analizlerinden elde edilen sonuçlar aşağıda verilerek tartışılmıştır.

4.2.2.1 PMMA Nanokompozitlerinin FTIR-ATR Analizi

FTIR-ATR ölçümleri PMMA polimer matris ile p-SWCNT ve modifiye SWCNT arasında meydana gelen etkileşimleri incelemek için yapılmıştır. Oda sıcaklığında saf PMMA filmlerinin IR spektrumunda gözlemlenen karakteristik bantlar Tablo 4.4’de özetlenmiştir.

Tablo 4.4: Oda sıcaklığında saf PMMA filmlerinin IR spektrumunda gözlemlenen karakteristik bantlar [94]

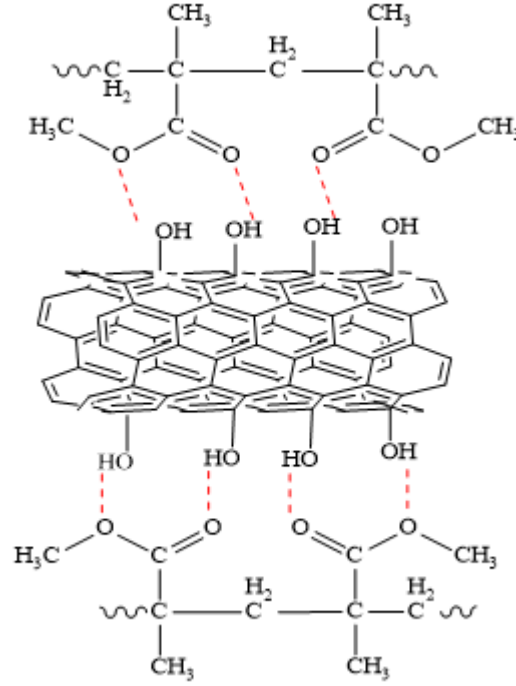
Dalga sayısı [cm^{-1}]	Karakteristik bantlar
2997	O-CH ₃ ve C-CH gruplarının (CH) gerilme titreşimi
2950	CH ₂ , O-CH ₃ ve C-CH ₃ gruplarının (CH) gerilme titreşimi
2851	CH ₂ ve O-CH ₃ gruplarının (CH) gerilme titreşimi
1731	(C=O) gerilme titreşimi
1482	(CH ₂) (makaslama) eğilme titreşimi
1450	(CH ₂) (makaslama), O-CH ₃ ve C-CH ₃ gruplarının (CH ₃) asimetrik eğilme
1442	O-CH ₃ (şemsiye) grubundaki (CH ₃) simetrik eğilme
1388	C-CH ₃ (şemsiye) grubundaki (CH ₃) simetrik eğilme
1271, 1241	(C-C-O) asimetrik gerilme
1191, 1150	(C-O-C) asimetrik gerilme
1065	(C-C) karakteristik iskelet gerilmesi
987	O-CH ₃ grubundaki (C-O-C) sallanma titreşimi
844	CH ₂ düzlem içi yana sallanma
755	(C-C) karakteristik iskelet gerilmesi

PMMA/p-SWCNT, PMMA/p-SWCNT-OH ve PMMA/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait Şekil 3.37-3.39'daki; PMMA/SDS/p-SWCNT, PMMA/SDS/p-SWCNT-OH ve PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerine ait Şekil 3.41-3.43'deki FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde saf PMMA için, 2991 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} 'deki iki pik sırasıyla $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2$ gruplarının C-H bağ gerilme titreşimlerini; 1723 cm^{-1} pik, akrilat yapısındaki karboksil grubunun varlığını; 1435 cm^{-1} ile 1386 cm^{-1} 'deki pikler, $-\text{CH}_3$ grubunun C-H bağlarının eğilme titreşimini; 1386 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} 'deki iki pik, α -metil grubu titreşimlerini; 1239 ile 1144 cm^{-1} arasındaki pikler, C-O-C tekli bağ gerilme titreşimini; 986 ile 841 cm^{-1} arasındaki pikler, C-O-C tekli bağ eğilme titreşimlerine aittir [67, 95].

Dazzi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, PMMA polimerinin gerilme ve eğilme titreşimlerine ait bantların sahip olduğu değerleri incelemişlerdir [94]. Bu çalışmada da Şekil 3.37-3.39'daki PMMA polimerine ait FTIR-ATR spektrumunda bu bantlar doğrulanmaktadır. PMMA polimeri ile hazırlanmış nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumlarında bu bantlara ait kaymalar kaydedilmiştir ve nanokompozit oluşumu doğrulanmıştır. Spektrumlardan görüldüğü üzere PMMA polimerine ait pikler, nanokompozit durumunda daha düşük ya da daha yüksek dalga sayısı değerlerine kaymaktadır. Özellikle 2991, 1723, 1239, 1144 ve 750 cm^{-1} 'deki bantlarda kaymanın, SWCNT ile PMMA arasındaki etkileşimlerden kaynaklandığı söylenebilir. Bu etkileşimlerin PMMA polimer matrisindeki metakrilat grubuna ait C=O ve C-O grupları ile SWCNT arasında meydana geldiği söylenebilir. Nanokompozitler için elde edilen FTIR-ATR spektrumları incelendiğinde, PMMA nanokompozitlerinde C=O ve C-O piklerinin daha yüksek dalga sayısı değerlerine kaydığı, p-SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerinin bileşim oranlarının artışı ile C=O ve C-O piklerindeki kaymanın arttığı görülmektedir.

PMMA matrisine SDS ilavesi ile PMMA polimer 2991 ve 1723 cm^{-1} 'deki bantları, PMMA/SDS örneğinde 2993 ve 1724 cm^{-1} 'deki gibi daha yüksek dalga sayısına kaymaktadır. PMMA'da 1239 cm^{-1} , PMMA/SDS'de 1234 cm^{-1} 'deki gibi daha düşük dalga sayısına kaymaktadır. Bu bantların PMMA/SDS nanokompozitlerinde daha yüksek dalga sayısına kaydığı, modifiye SWCNT örneklerinin polimer matris içindeki yüzdesinin artışı ile bantlarındaki kaymanın

giderek daha yüksek dalga sayısına kaydığı gör÷lmektedir. PMMA ile p-SWCNT ve modifiye SWCNT örnekleri arasındaki olası etkileşimler Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Farklı oranlarda modifiye SWCNT örneklerinin PMMA matrisine eklenmesiyle sentezlenen nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumları, PMMA ve modifiye SWCNT arasında etkileşimlerin meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 4.3: PMMA ile p-SWCNT-OH arasındaki olası etkileşime ait gösterim.

4.2.2.2 PMMA Nanokompozitlerinin Termal Analiz Özellikleri

PMMA ve PMMA/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin termal karalılığı DTA/TG ve DSC analizleri ile incelenmiştir.

Şekil 3.44-3.55, farklı oranlarda p-SWCNT içeren PMMA/p-SWCNT, PMMA/modifiye SWCNT, PMMA/SDS/p-SWCNT ve PMMA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerine ve PMMA filmine ait TG ve d[TG] termogramlarını göstermektedir. PMMA filmine benzer olarak nanokompozitlerin bozunması da 2 basamakta gerçekleşmektedir. Eğrilerden ve bu analizlerden elde edilen değerlerin gösterildiği Tablo 4.5'de gör÷ldüğü gibi PMMA/p-SWCNT ve PMMA/SDS/p-SWCNT nanokompozitlerinin termal bozunması PMMA filmine göre genel olarak

daha yüksek sıcaklıkta meydana gelmektedir. PMMA filmi, PMMA/p-SWCNT ve PMMA/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin %5, %10, %30, %50 ve %80 oranında kütle kayıplarına neden olan sıcaklık değerleri Tablo 4.5’de gösterilmektedir. PMMA/p-SWCNT (%0,1) nanokompozitinin T_{max1} sıcaklığında saf PMMA’ya göre azalma gözlenirken, $T_5, 10, 30, 50, 80$ ve T_{max2} sıcaklıklarında saf PMMA’ya göre artma gözlenmiştir. p-SWCNT örneğinin artan oranlarda ilavesi ile $T_5, 10, 30, 50, 80, T_{max1}$ ve T_{max2} sıcaklıklarında saf PMMA’ya göre azalma gözlenmiştir. Sadece PMMA/p-SWCNT (%0,5) nanokompozitinin T_{80} sıcaklığında artma gözlenmiştir. PMMA/p-SWCNT-OH nanokompozitlerinin $T_5, 10, 30, 50, 80, T_{max1}$ ve T_{max2} sıcaklıklarında saf PMMA’ya göre artma gözlenmiştir. Sadece PMMA/p-SWCNT-OH (%0,5) nanokompozitinin T_{max1} sıcaklığı ve PMMA/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitin T_{max1} ve T_{max2} sıcaklıklarında saf PMMA’ya göre azalma gözlenmiştir. PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%0,1) nanokompozitin T_{10} sıcaklığında saf PMMA’ya göre azalma gözlenirken, $T_5, 30, 50, 80, T_{max1}$ ve T_{max2} sıcaklıklarında bir artış kaydedilmiştir. p-SWCNT-O-APTS örneğinin artan oranlarda ilavesi ile T_{max1} sıcaklığında saf PMMA’ya göre azalma gözlenirken, $T_5, 10, 30, 50, 80$ ve T_{max2} sıcaklıklarında bir artış kaydedilmiştir. Ayrıca artan dolgu miktarıyla % rezidü miktarı da artmaktadır. d[TG] eğrileri incelendiğinde PMMA filmine kıyasla nanokompozitlerin bozunma sıcaklıklarında artış kaydedilmiştir [96]. PMMA/SDS filmi, PMMA/SDS/p-SWCNT ve PMMA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin %5, %10, %30, %50 ve %80 oranında kütle kayıplarına neden olan sıcaklık değerleri Tablo 4.5’de gösterilmektedir. PMMA/SDS/p-SWCNT (%0,1) nanokompozitinin T_5 sıcaklığında PMMA/SDS örneğine göre azalma gözlenirken, $T_{10, 30, 50, 80, T_{max1}}$ ve T_{max2} sıcaklıklarında PMMA/SDS örneğine göre bir artış kaydedilmiştir. PMMA/SDS/p-SWCNT (%0,5) nanokompozitinin $T_5, 10, 30$ sıcaklığında PMMA/SDS örneğine göre azalma gözlenirken, $T_{50, 80, T_{max1}}$ ve T_{max2} sıcaklıklarında PMMA/SDS örneğine göre bir artış kaydedilmiştir. PMMA/SDS/p-SWCNT (%1) nanokompozitinin $T_5, 10, 30$ ve T_{max1} sıcaklığında PMMA/SDS örneğine göre azalma gözlenirken, $T_{50, 80}$ ve T_{max2} sıcaklıklarında PMMA/SDS örneğine göre bir artış kaydedilmiştir. p-SWCNT örneğinin artan oranlarda ilavesi ile yüzde oranındaki kütle kayıplarına neden olan sıcaklık değerlerinde azalma kaydedilmiştir. PMMA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,1) nanokompozitinin $T_{10, 30, 50}$ sıcaklıklarında PMMA/SDS örneğine göre azalma gözlenirken, T_5, T_{max1} ve T_{max2} sıcaklıklarında bir artış kaydedilmiştir. PMMA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,5)

nanokompozitinin T_{30} ve T_{50} sıcaklıklarında PMMA/SDS örneğine göre azalma gözlenirken, T_5 , 10, 80, T_{max1} ve T_{max2} sıcaklıklarında artış kaydedilmiştir. PMMA/SDS/p-SWCNT-OH (%1) nanokompozitinin T_{30} sıcaklığında PMMA/SDS örneğine göre azalma gözlenirken, T_5 , 10, 50, 80, T_{max1} ve T_{max2} sıcaklıklarında bir artış kaydedilmiştir. p-SWCNT-OH örneğinin artan oranlarda ilavesi ile yüzde oranındaki kütle kayıplarına neden olan sıcaklık değerlerinde artma kaydedilmiştir. PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS nanokompozitlerinin T_5 , 10, 30, 50, 80, T_{max1} ve T_{max2} sıcaklıklarında PMMA/SDS örneğine göre artış kaydedilmiştir. T_{max1} ve T_{max2} 'de en yüksek artış oranı PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%0,1) nanokompozitinde 48,4 °C ve 12,6 °C'lik bir artış kaydedilmiştir. Ayrıca artan dolgu maddesi miktarıyla %rezidü miktarı da artmaktadır. d[TG] eğrileri incelendiğinde PMMA/SDS filmine kıyasla nanokompozitlerin bozunma sıcaklıklarında artış kaydedilmiştir.

Tablo 4.5: PMMA/modifiye SWCNT ve PMMA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin TG ve d[TG] eğrilerinden elde edilen verileri

Örnekler	T ₅ (⁰ C)	T ₁₀ (⁰ C)	T ₃₀ (⁰ C)	T ₅₀ (⁰ C)	T ₈₀ (⁰ C)	T _{max1} (⁰ C)	T _{max2} (⁰ C)	Rezidü(%)
PMMA	203,5	290,7	365,6	378,7	395,1	212,6	384,7	0,2
PMMA/p-SWCNT (%0,1)	232,4	324,4	396,3	381,7	398,1	151,2	386,8	0,5
PMMA/p-SWCNT (%0,5)	193,6	287,9	360,4	377,1	395,5	170,5	383,9	1,2
PMMA/p-SWCNT (%1)	186,0	260,8	330,9	362,2	388,9	153,7	378,0	2,8
PMMA/p-SWCNT-OH (%0,1)	216,8	318,2	368,7	382,8	400,8	230,1	389,8	0,2
PMMA/p-SWCNT-OH (%0,5)	257,4	325,0	368,1	381,9	401,2	168,4	389,8	3,7
PMMA/p-SWCNT-OH (%1)	255,6	318,5	366,5	380,5	399,4	169,0	383,2	2,2
PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%0,1)	209,6	284,6	367,7	381,7	400,5	218,0	386,8	0,4
PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%0,5)	239,7	326,3	368,7	381,5	399,1	159,6	387,2	1,4
PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1)	261,9	338,4	372,6	384,8	402,8	197,9	386,3	1,4
PMMA/SDS	238,5	263,0	365,7	385,0	410,2	256,2	384,9	14,1
PMMA/SDS/p-SWCNT (%0,1)	235,5	265,2	369,4	391,7	443,0	285,2	394,8	17,6
PMMA/SDS/p-SWCNT (%0,5)	219,7	250,1	361,9	385,3	416,3	270,3	391,5	16,5
PMMA/SDS/p-SWCNT (%1)	204,8	234,9	357,2	386,8	420,1	245,0	392,8	16,7
PMMA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,1)	239,2	258,4	356,8	382,1	410,6	286,0	388,1	15,7
PMMA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,5)	249,6	274,8	355,8	384,4	430,1	297,2	389,4	19,1
PMMA/SDS/p-SWCNT-OH (%1)	251,2	281,3	364,3	387,8	439,7	296,7	392,8	19,6
PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%0,1)	250,9	279,5	367,8	391,9	425,3	304,6	397,5	16,6
PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%0,5)	245,3	272,9	363,4	387,8	436,2	301,8	393,9	18,7
PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%1)	252,3	279,0	367,8	389,3	-	298,0	391,4	20,3

PMMA/p-SWCNT/modifiye SWCNT nanokompozitleri için DSC termogramlarından elde edilen veriler Tablo 3.3'de özetlenmiştir. Tablo 3.3 incelendiğinde, p-SWCNT/modifiye SWCNT örneklerini PMMA polimer matrisinin camsı geçiş sıcaklığında DMF ortamında genellikle artış meydana getirdiği ve SWCNT yüzdesindeki artış ile camsı geçiş sıcaklığındaki artış arasında anlamlı bir ilişki olduğu görülmektedir. PMMA matrisine dolgu maddesinin artan oranlarda eklenmesiyle camsı geçiş sıcaklığında bir artış meydana gelmiştir. Analiz verileri incelendiğinde saf PMMA polimerinin Tg değeri 87,6 °C olduğu, dolgu maddesi olarak p-SWCNT örneğinin artan oranlarda polimer matrise eklenmesi ile Tg sıcaklığında 8,4-11,6 °C'lik bir artış gözlenmiş olup, en fazla artışı PMMA/p-SWCNT (%1) örnekleri göstermiştir. PMMA polimer matrisine artan oranlarda p-SWCNT-OH örneğinin eklenmesi ile Tg sıcaklığında 12-17,2 °C'lik bir artış gözlenmiş olup, en fazla artışı PMMA/p-SWCNT-OH (%0,5) örneği; p-SWCNT-O-APTS örneğinin artan oranlarda PMMA matrisine eklenmesi ile nanokompozitlerin Tg değerlerinde 2,7-12,7 °C'lik artış gözlenmiş olup, en fazla artışı PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%0,5) örneği göstermiştir. PMMA/SDS örneğinin Tg değeri 93,7 °C olduğu dolgu maddesi olarak p-SWCNT örneğinin artan oranlarda eklenmesi ile Tg değerinde 16,8 °C'lik bir artış gözlenmiş ve en fazla artışı PMMA/SDS/p-SWCNT (%1) örneği; p-SWCNT-OH örneklerinin eklenmesi ile nanokompozitlerin Tg değerlerinde 0,8-13,4 °C'lik bir artış gözlenmiş olup, en fazla artışı PMMA/SDS/p-SWCNT-OH (%0,5) örneği; p-SWCNT-O-APTS örneklerinin artan oranlarda eklenmesi ile nanokompozitlerin Tg değerlerinde 0,7-2,5 °C'lik artışlar gözlenmiş ve en fazla artışı PMMA/SDS/p-SWCNT-O-APTS (%1) örneğine aittir. PMMA polimer matrisine dolgu maddesi olarak p-SWCNT, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örneklerinin artan oranlarda eklenmesi ile Tg değerlerinde 2,7-17,2 °C'ye kadar artış meydana gelmiş olup, PMMA/SDS örneğine dolgu maddesi olarak p-SWCNT, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örneklerinin artan oranlarda eklenmesi ile Tg değerlerinde 0,7-16,8 °C'lik artışlar gözlenmiştir. Bu bulgular, p-SWCNT/modifiye SWCNT örneklerinin PMMA zincirlerinin hareketini daha çok kısıtladığını ve çözücü ortamının PMMA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığını etkilediğini göstermektedir. Saf PMMA polimerine ilave edilen SDS, SWCNT örneğinin modifikasyonu ve dolgu oranı, camsı geçiş sıcaklığını etkilemektedir. Literatürde Benlikaya [72] yaptığı çalışmada sepiyolit/modifiye

sepiyolit PMMA nanokompozitleri için DSC termogramları incelediğinde, sepiyolit/modifiye sepiyolit THF ortamında PMMA polimerinin camsı geçiş sıcaklığını arttırdığı, aseton ortamında PMMA polimerinin camsı geçiş sıcaklığını azalttığını ve polimer zincirlerinin hareketlerini kısıtlayabildiği gözlemlenmiştir. PMMA polimerinin Tg değeri 110 °C olarak bulunmuştur. Porter ve arkadaşları [97], PMMA polimerinin camsı geçiş sıcaklığını 108 °C, Elshereksi ve arkadaşları 99,9 °C [98], Kalakonda ve arkadaşları ise 96,5 °C olarak bulmuşlardır [67]. Bizim çalışmamızda ise PMMA polimerinin camsı geçiş sıcaklığı 87,6 °C olarak belirlenmiştir. Aynı polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları arasındaki bu farklılıkların nedeni çalışmada kullanılan polimerlerin molekül ağırlıklarının farklı olmasından veya bu polimerlerin sentez yöntemlerinin farklı olmasından kaynaklanabilir.

4.2.2.3 PMMA Nanokompozitlerinin Morfolojik Analizi

PMMA filmler içerisinde p-SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerinin mikro yapısı ve morfolojileri sırasıyla SEM, AFM ve TEM ile karakterize edildi.

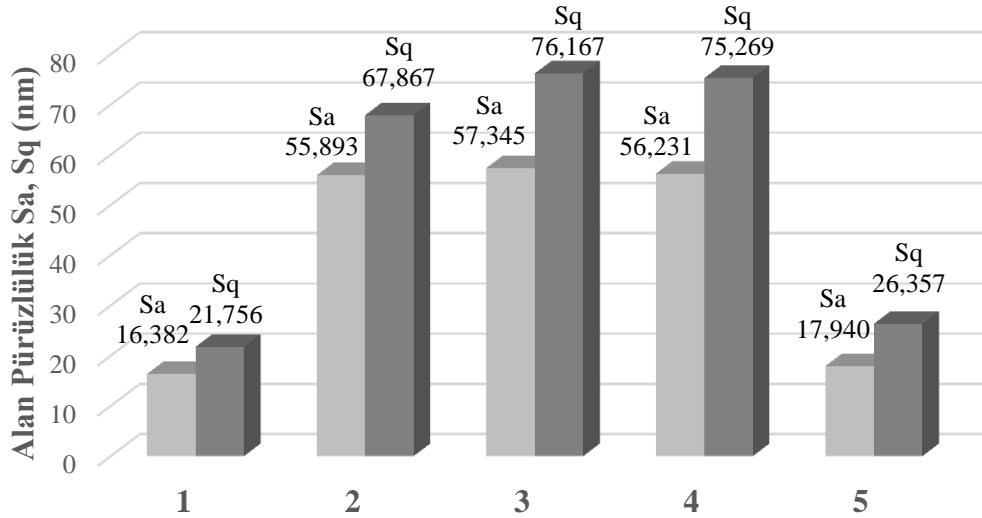
PMMA/p-SWCNT (%0,1), PMMA/p-SWCNT (%0,5), PMMA/p-SWCNT (%1), PMMA/p-SWCNT-OH (%1) ve PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitlerine ait 5.000 ve 10.000 büyütmelerde birden fazla SEM fotoğrafları, Şekil 3.56-3.60'da sırasıyla verilmektedir. SEM aracılığıyla, p-SWCNT ve modifiye SWCNT üzerindeki işlevsel gruplar ve PMMA polimeri arasındaki karşılıklı kimyasal reaksiyon ile SWCNT örneklerinin polimerde daha düzgün bir şekilde dağılmasına neden olduğu görüldü. Nanokompozitler de p-SWCNT örneğinin %1 kadar yüksek olması durumunda bile, PMMA polimerlerinde modifiye SWCNT örneklerinin bariz şekilde topaklaşma olmaksızın iyi dağıtıldığı bulunmuştur. Ayrıca p-SWCNT-OH (%1) ve p-SWCNT-O-APTS (%1)'deki nanokompozitlerde de topaklaşma olmadan iyi dağıldığı görülmektedir. Farklı büyütme oranlarındaki fotoğraflardan görüldüğü gibi p-SWCNT ve modifiye SWCNT, PMMA polimer matrisinde homojen bir şekilde dağılmaktadır.

PMMA/p-SWCNT (%0,1), PMMA/p-SWCNT (%0,5), PMMA/p-SWCNT (%1), PMMA/p-SWCNT-OH (%1) ve PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitlerinin AFM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.61-3.65'de verilmiştir. Yüzey

pürüzlülüğü, saf polimerin AFM görüntüsünde daha az iken nanokompozitlerde dolgu maddesi oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. AFM analizlerinden PMMA/p-SWCNT nanokompozitlerinde dolgu maddesi oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğünde artış gözlemlendi. PMMA/p-SWCNT (%1) nanokompozitinin pürüzlülük değeri diğer nanokompozitlere oranla daha fazladır. %1 dolgu maddesi ilave edilmiş nanokompozitler incelendiğinde dolgu maddesi olarak p-SWCNT-O-APTS, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT sırasında yüzey pürüzlülük değerinde artış meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca PMMA polimer matris içerisinde p-SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerinin homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Tablo 4.6'da PMMA nanokompozitlerine ait profil ve alan pürüzlülük parametre değerleri verilmiştir. Şekil 4.4'de PMMA nanokompozitlerine ait Sa ve Sq alan pürüzlülük parametre değerleri gösterilmektedir.

Tablo 4.6: PMMA nanokompozitlerine ait profil ve alan pürüzlülük parametre değerleri

Nanokompozitler	Ra	Rq	Sa	Sq
PMMA/p-SWCNT (%0,1)	16,340	20,595	16,380	21,756
PMMA/p-SWCNT (%0,5)	56,652	66,823	55,893	67,867
PMMA/p-SWCNT (%1)	50,790	62,458	57,345	76,167
PMMA/p-SWCNT-OH (%1)	51,668	60,233	56,231	75,269
PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1)	16,719	20,663	17,940	26,357



Şekil 4.4: (1) p-SWCNT (%0,1); (2) p-SWCNT (%0,5); (3) p-SWCNT (%1); (4) p-SWCNT-OH (%1) ve (5) p-SWCNT-O-APTS (%1) dolgu maddesi ilave edilmiş PMMA nanokompozitlerine ait alan pürüzlülük parametre değerleri.

PMMA/p-SWCNT-OH (%1) ve PMMA/p-SWCNT-O-APTS (%1) nanokompozitlerine ait TEM fotoğrafları, Şekil 3.66-3.67’de verilmektedir. Şekillerde modifiye SWCNT örneklerinin PMMA polimer matrisindeki tipik TEM görüntüsü gösterilmektedir. TEM fotoğrafları incelendiğinde SWCNT örneklerinin tüp yapısında olduğu gözlemlendi. TEM fotoğrafları görüldüğü gibi p-SWCNT-OH ve p-SWCNT-O-APTS örnekleri, PMMA matrisinde homojen bir şekilde dağılmaktadır. TEM fotoğraflarından SWCNT örneklerinin yarıçapının nanometre civarında olduğu da görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dolgu maddesi olarak p-SWCNT ve modifiye SWCNT, matris olarak PVA ve PMMA polimerlerinin kullanılmasıyla çözelti ortamında etkileştirme yöntemine göre sentezlenmiş nanokompozitler ve modifiye SWCNT örneklerinin FTIR-ATR, BET, DTA/TG, DSC, SEM, AFM ve TEM cihazlarıyla karakterize edilmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- FTIR-ATR analizlerinden polimer matrisler ile modifiye SWCNT örnekleri arasında etkileşimlerin meydana geldiği,
- TG/d[TG] eğrilerden görüldüğü gibi PVA/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin termal bozunmasının PVA filmine göre genel olarak daha düşük sıcaklıkta meydana geldiği ve PVA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin ise termal bozunmasının daha yüksek sıcaklıkta meydana geldiği,
- d[TG] eğrileri incelendiğinde PVA filmine kıyasla nanokompozitlerin bozunma sıcaklıklarında azalma, d[TG] eğrileri incelendiğinde PVA/SDS filmine kıyasla nanokompozitlerin bozunma sıcaklıklarında artışın gözlemlendiği,
- TG/d[TG] eğrilerden görüldüğü gibi PMMA/modifiye SWCNT ve PMMA/SDS/modifiye SWCNT nanokompozitlerinin termal bozunmasının PMMA filmine göre genel olarak daha yüksek sıcaklıkta meydana geldiği,
- d[TG] eğrileri incelendiğinde PMMA ve PMMA/SDS filmine kıyasla nanokompozitlerinin bozunma sıcaklıklarında artışın meydana geldiği,
- DSC analizlerinde polimerlere ilave edilen SDS maddesinin, SWCNT örneklerinin modifikasyonunun ve dolgu oranının, polimerlerin camsı geçiş sıcaklığını etkilediği ve polimer matrisine modifiye SWCNT ilavesinin polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını yükselttiği,
- SEM ve TEM analizleri genel olarak PVA ve PMMA polimer matrislerine p-SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerinin dolgu maddesi olarak ilavesi ile homojen olarak dağıldığı, yüzey morfolojilerinde lifli yapılar görüldüğü ve bu p-SWCNT ve modifiye SWCNT örneklerinin polimer matrislerde nano boyutta dağıldığı görülmektedir.

- AFM analizlerinden PVA/p-SWCNT nanokompozitlerinde dolgu maddesi oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğünde artış gözlemlendi, %1 dolgu maddesi ilave edilmiş nanokompozitler incelendiğinde p-SWCNT-OH, p-SWCNT-O-APTS ve p-SWCNT sırasında yüzey pürüzlülüğünde artış meydana geldiği görülmüştür.
- AFM analizlerinden PMMA/p-SWCNT nanokompozitlerinde dolgu maddesi oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğünde artış gözlemlendi, %1 dolgu maddesi ilave edilmiş nanokompozitler incelendiğinde p-SWCNT-O-APTS, p-SWCNT-OH ve p-SWCNT sırasında yüzey pürüzlülüğünde artış meydana geldiği görülmüştür.
- BET analizinden SWCNT örneğinin belirli bir yüzey alanına sahip olduğu, saflaştırma ve modifikasyon sonucunda yüzey alanının azaldığı,
- Termogravimetrik analizden SWCNT örneğinin saflaştırma ile kütle kaybının azaldığı, modifikasyon ile kütle kaybının arttığı,
- FTIR analizi ile SWCNT örneklerinin hidroksil ve silan grupları ile modifikasyonunun gerçekleştiği ortaya konulmuştur.

6. KAYNAKLAR

- [1] Ghosh, S., Bachilo, S. M. and Weisman, R. B., “Removing Aggregates from Single-Walled Carbon Nanotube Samples by Magnetic Purification”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 4489–4494, (2014).
- [2] Rafiee, R. and Pourazizi, R., “Influence of CNT functionalization on the interphase region between CNT and polymer”, *Computational Materials Science*, 96, 573-578, (2015).
- [3] Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, 354, 56-58, (1991).
- [4] He, H., Pham-Huy, L. A., Dramou, P., Xiao, D., Zuo, P. and Pham-Huy, C., “Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine”, *Bio Med Research International*, 2013, 1-12, (2013).
- [5] Gürkan, İ., Mechanical enhancement of woven composite with vertical aligned carbon nanotubes: investigation of inter laminar shear strength property of nano-stitched laminated composites, M.Sc. Thesis, *Istanbul Technical University Graduate School of Science Engineering and Technology*, Department of Aeronautics and Astronautics Engineering, Istanbul, (2015).
- [6] Saito, Y., Asaka, K. and Nakahara, H., “3D Models of Carbon Nanotubes [online]”, (22 Haziran 2017), <http://www.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp/gallery/nanotubes/nanotubes-e.html>, (2010).
- [7] Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., et al, “Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification and medical applications”, *Nanoscale Research Letters*, 9,1-13, (2014).
- [8] Iijima, S. and Ichihashi, T., “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, *Nature* 363, 603-605, (1993).
- [9] Chrzanowska, J., Hoffman, J., Małolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Kowalewski, T.A., Szymanski, Z., et al, “Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength”, *Phys. Status Solidi B*, 252, 1860–1867, (2015).
- [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] Choudhary, V. and Gupta, A., “Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites”, (ed: S. Yellampalli), *Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites*, India: InTech, 65-90, (2011).
- [12] Dervishi, E., Li, Z., Xu, Y., Saini, V., Biris, A.R. and Lupu, D. et al, “Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications”, *Particulate Science and Technology*, 27, 107–125, (2009).
- [13] Arora, N. and Sharma, N. N., “Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review”, *Diamond and Related Materials*, 50, 135-150, (2014).
- [14] Kazemizadeh, F. and Malekfar, R., “One step synthesis of porous grapheme by laser ablation: A new and facile approach”, *Physica B: Condensed Matter*, 530, 236-241, (2018).
- [15] Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T. and Smalley, R. E., “Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization”, *Chem. Phys. Let.*, 243, 49-54, (1995).
- [16] Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., Lamy de la Chapelle, M., Lefrant, S., et al., “Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique”, *Nature*, 388, 756-758, (1997).
- [17] Kumar, M. and Ando, Y., “Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 3739–3758, (2010).
- [18] Ando, Y., Zhao, X., Sugai, T. and Kumar, M., “Growing carbon nanotubes”, *Materials Today*, 7, 22-29, (2004).
- [19] Varshney, K., “Carbon Nanotubes: A Review on Synthesis, properties and Applications”, *International Journal of Engineering Research and General Science*, 2, 660-677, (2014).
- [20] Mathur, R. B., Seth, S., Lal, C., Rao, R., Singh, B. P., Dhama, T. L., et al, “Co-synthesis, purification and characterization of single- and multi-walled carbon nanotubes using the electric arc method”, *Carbon*, 45, 132–140, (2007).
- [21] Hajime, G., Terumi, F., Yoshiya, F. and Toshiyuki, O., “Method of purifying single wall carbon nanotubes from metal catalyst impurities”, Honda Giken Kogyo Ka- bushiki Kaisha, Japan, (2002).
- [22] Borowiak-Palen, E., Pichler, T., Liu, X., Knupfer, M., Graff, A., Jost, O., et al., “Reduced diameter distribution of single-wall carbon nanotubes by selective oxidation”, *Chemical Physics Letters*, 363, 567–572, (2002).

- [23] Hou, P. X., Liu, C. and Cheng, H. M., “Purification of Carbon Nanotubes”, *Carbon*, 46, 2003–2025, (2008).
- [24] Yuca, N., Karatepe, N. and Yakuphanoglu, F., “Thermal and Electrical Properties of Carbon Nanotubes Purified by Acid Digestion”, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 5, 603-608, (2011).
- [25] Olad, A., “Polymer/Clay Nanocomposites”, (ed: B. Reddy), *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, Iran: InTech, 113-138, (2011).
- [26] Alp, Z. G., Turhan, Y., Alkan, M. ve Doğan, M., “Poli (vinil alkol)/Bentonit Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, *24. Ulusal Kimya Kongresi*, Zonguldak, (2010).
- [27] Beyou, E., Akbar, S., Chaumont, P. and Cassagnau, P., “Polymer Nanocomposites Containing Functionalized Multiwalled Carbon NanoTubes: a Particular Attention to Polyolefin Based Materials”, (ed: S. Suzuki), *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*, Lyon: InTech, 77-115, (2013).
- [28] Bhanvase, B. A. and Sonawane, S. H., “Ultrasound assisted in situ emulsion polymerization for polymer nanocomposite: A review”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 85, 86-107, (2014).
- [29] Xia, H., Wang, Q. and Qiu, G., “Polymer-encapsulated carbon nanotubes prepared through ultrasonically initiated in-situ emulsion polymerization”, *Chem. Mater.*, 15, 3879–3886, (2003).
- [30] Jelinska, N., Kalnins, M., Tupureina, V. and Dzene, A., “Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate) Blend Films”, *Scientific Journal of Riga Technical University Material Science and Applied Chemistry*, 21, 55-61, (2010).
- [31] Zhuang, C., Jiang, Y., Zhong, Y., Zhao, Y., Deng, Y., Yue, J., et al., “Development and characterization of nano-bilayer films composed of polyvinyl alcohol, chitosan and alginate”, *Food Control*, 86, 191-199, (2018).
- [32] DeMerlis, C. C., Schoneker, D. R., “Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)”, *Food and Chemical Toxicology*, 41, 319-326, (2003).
- [33] Mathur, R. B., Pande, S. and Singh, B. P., “Properties of PMMA/Carbon Nanotubes Nanocomposites”, (ed: V. Mittal), *Polymer Nanotube Nanocomposites: Synthesis, Properties, and Applications*, India: Wiley-Scrivener, 177-220, (2010).

- [34] Gupta, S., Murthy, C. N. and Prabha, C. R., “Recent advances in carbon nanotube based electrochemical biosensors”, *International Journal of Biological Macromolecules*, 108, 687-703, (2018).
- [35] Jiang, Q., Wang, X., Zhu, Y., Hui, D., Qiu, Y., “Mechanical, electrical and thermal properties of aligned carbon nanotube/polyimide composites”, *Compos. Part B*, 56, 408-412, (2014).
- [36] Guo, J., Liu, Y., Prada-Silvy, R., Tan, Y., Azad, S., Krause, B., et al., “Aspect ratio effects of multi-walled carbon nanotubes on electrical, mechanical, and thermal properties of polycarbonate/MWCNT composites”, *J. Polym. Sci. Part B*, 52, 73-83, (2014).
- [37] Turhan, Y., Kil/Polivinil Türevleri Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2010).
- [38] Binnig, G., Quate, C. F. and Gerber, C., “Atomic force microscope”, *Physical Review Letters*, 56, 930, (1986).
- [39] Wang, J. and Nie, S., “Application of atomic force microscopy in microscopic analysis of polysaccharide”, *Trends in Food Science & Technology*, doi.org/10.1016/j.tifs.2018.02.005, (2018).
- [40] Coşkun, A., “Nano-Dünyanın Elektronik Gözlüğü Elektron Mikroskobu”, *Bilim ve Teknik Dergisi*, 120-122, Mayıs, (2010).
- [41] Yıldız, S., “Günümüz Mikroskopları”, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Mart, (2003).
- [42] Alvi, F., Synthesis and Characterization of Nanocomposites for Electrochemical Capacitors, Ph. D Thesis, *University of South Florida*, Department of Electrical Engineering College of Engineering, Tampa, USA, (2012).
- [43] Feist, M., “Thermal analysis: basics, applications, and benefit”, *Chem Texts*, 8, 1-12, (2015).
- [44] Kara, M., Toksik Ağır Metal İyonlarının Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyon Mekanizması, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (1999).
- [45] Wunderlich, B., *Thermal Analysis*, 1st Edition, Academic Press, 464, (1990).
- [46] Shriver, D. F. and Atkins, P. W., *Inorganic Chemistry*, 4th edition, Oxford: Oxford University Press, 189-190, (2006).

- [47] West, A. R., *Basic Solid State Chemistry*, 2nd Edition, London: Wiley, 203-210, (2001).
- [48] He, H., Pham-Huy, L. A., Dramou, P., Xiao, D., Zuo, P. and Pham-Huy, C., “Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine”, *BioMed Research International*, 2013, 1-12, (2013).
- [49] 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).
- [50] Tong, X., Zheng, J., Lu, Y., Zhang, Z. and Cheng, H., “Swelling and mechanical behaviors of carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) hybrid hydrogels”, *Materials Letters*, 61, 1704–1706, (2007).
- [51] Jia, L., Kou, H., Jiang, J., Yu, S., Li, J. and Wang, C., “Electrochemical deposition semiconductor ZnSe on a new substrate CNTs/PVA and its photoelectrical properties”, *Electrochimica Acta*, 107, 71-77, (2013).
- [52] Zhao, B., Wang, J., Li, Z., Liu, P., Chen, D. and Zhang, Y., “Mechanical strength improvement of polypropylene threads modified by PVA/CNT composite coatings”, *Materials Letters*, 62, 4380-4382, (2008).
- [53] Alghunaim, N. S., “Optimization and spectroscopic studies on carbon nanotubes/PVA nanocomposites”, *Results in Physics*, 6, 456-460, (2016).
- [54] Xu, X., Uddin, A. J., Aoki, K., Gotoh, Y., Saito, T. and Yumura, M., “Fabrication of high strength PVA/SWCNT composite fibers by gel spinning”, *Carbon*, 48, 1977-1984, (2010).
- [55] Hou, Y., Tang, J., Zhang, H., Qian, C., Feng, Y. and Liu, J., “Functionalized Few-Walled Carbon Nanotubes for Mechanical Reinforcement of Polymeric Composites”, *ACS Nano*, 3, 1057–1062, (2009).
- [56] Razal, J. M., Coleman, J. N., Muñoz, E., Lund, B., Gogotsi, Y., Ye, H., et al., “Arbitrarily Shaped Fiber Assemblies from Spun Carbon Nanotube Gel Fibers”, *Adv. Funct. Mater.*, 17, 2918–2924, (2007).
- [57] Colemana, J. N., Blau, W. J., Dalton, A. B., Munoz, E., Collins, S., Kim, B. G., et al., “Improving the mechanical properties of single-walled carbon nanotube sheets by intercalation of polymeric adhesives”, *Applied Physics Letters*, 82, 1682-1684, (2003).
- [58] Deng, L. and Hägg, M. B., “Carbon nanotube reinforced PVAm/PVA blend FSC nanocomposite membrane for CO₂/CH₄ separation”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 26, 127–134, (2014).

- [59] Rozhin, A. G., Sakakibara, Y., Kataura, H., Matsuzaki, S., Ishida, K., Achiba, Y., et al., “Anisotropic saturable absorption of single-wall carbon nanotubes aligned in polyvinyl alcohol”, *Chemical Physics Letters*, 405, 288-293, (2005).
- [60] Probst, O., Moore, E. M., Resasco, D. E. and Grady, B. P., “Nucleation of polyvinyl alcohol crystallization by single-walled carbon nanotubes”, *Polymer*, 45, 4437–4443, (2004).
- [61] Paul, A., Grady, B. P. and Ford, W. T., “PMMA composites of single-walled carbon nanotubes graft–PMMA”, *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, doi: 10.1002/app.39884, (2013).
- [62] AI-Hosiny, N. M. and Moussa, M. A., “Characterization of carbon nanotubes (CNTs) Polymethylmethacrylate (PMMA) composite films”, 2010 International Conference on Enabling Science and Nanotechnology (ESciNano), Malaysia, (2010).
- [63] Badawi, A. and Hosiny, N. A., “Dynamic mechanical analysis of single walled carbon nanotubes/polymethylmethacrylate nanocomposite films”, *Chinese Physics B*, 24, 105101 1-5, (2015).
- [64] Haggemueller, R., Commans, H. H., Rinzler, A. G., Fischer, J. E. and Winey, K. I., “Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods”, *Chemical Physics Letters*, 330, 219-225, (2000).
- [65] Du, F., Fischer, J. E. and Winey, K. I., “Coagulation Method for Preparing Single-Walled Carbon Nanotube/Poly(methyl methacrylate) Composites and Their Modulus, Electrical Conductivity, and Thermal Stability”, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 41, 3333-3338, (2003).
- [66] Benoit, J. M., Corraze, B., Lefrant, S., Blau, W. J., Bernier, P. and Chauvet, O., “Transport properties of PMMA-Carbon Nanotubes composites”, *Synthetic Metals*, 121, 1215-1216, (2001).
- [67] Kalakonda, P. and Banne, S., Thermomechanical properties of PMMA and modified SWCNT composites, *Nanotechnology, Science and Applications*, 10, 45–52, (2017).
- [68] Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi Y. and Kumar, R., “Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review”, *Progress in Polymer Science*, 38, 1232-1261, (2013).
- [69] Ciobotaru, C. C., Damian, C. M. and Iovu, H., “Single-Wall Carbon Nanotubes Purification and Oxidation”, *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 75, 55-66, (2013).

- [70] Punetha, V. D., Rana, S., Yoo, H. J., Chaurasia, A., McLeskey, Jr. J. T., Ramasamy, M. S., et al., “Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene”, *Progress in Polymer Science*, 67, 1–47, (2017).
- [71] Zniszczoł, A., Herman A. P., Szymańska, K., Mrowiec-Białoń, J., Walczak, K. Z., Jarzębski, A., et al., “Covalently immobilized lipase on aminoalkyl-, carboxy-andhydroxy-multi-wall carbon nanotubes in the enantioselectivesynthesis of Solketal esters”, *Enzyme and Microbial Technology*, 87-88, 61–69, (2016).
- [72] Benlikaya, R., Bazı Polimetakrilat Türevi/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2009).
- [73] Yurekli, K., Mitchell, C. A. and Krishnamoorti, R., “Small-Angle Neutron Scattering from Surfactant-Assisted Aqueous Dispersions of Carbon Nanotubes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 9902-9903, (2004).
- [74] Bajpai, A. K., Bhatt, R. and Katare, R., “Atomic force microscopy enabled roughness analysis of nanostructured poly (di amino naphthalene) doped poly (vinyl alcohol) conducting polymer thin films”, *Micron*, 90, 12–17, (2016).
- [75] Sundharam, S. and Choi, K. H.,” Fabrication of flexible SWCNT thin films through electrohydrodynamic atomization technique and investigation of their electrical properties”, *Materials Letters*, 115, 215-218, (2014).
- [76] Yang, B., Hu, H., Yu, Q., Zhang, X., Li, Z. and Lei, L., “Pretreated multiwalled carbon nanotube adsorbents with amine-grafting for removal of carbon dioxide in confined spaces”, *RSC Adv.*, 4, 56224–56234, (2014).
- [77] Su, F., Lu, C., Cnen, W., Bai, H. and Hwang, J.-F., “Capture of CO₂ from flue gas via multiwalled carbon nanotubes”, *Science of The Total Environment*, 407, 3017-3023, (2009).
- [78] Derakhshan, M. S. and Moradi, O., “The study of thermodynamics and kinetics methyl orange and malachite green by SWCNTs, SWCNT-COOH and SWCNT-NH₂ as adsorbents from aqueous solution”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3186–3194, (2014).
- [79] Liu, X., Xu, D., Liao, C., Fang, Y. and Guo, B., “Development of a promising drug delivery for formononetin: Cyclodextrin-modified single-walled carbon nanotubes”, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 43, 461-46, (2018).

- [80] Titus, E., Ali, N., Cabral, G., Gracio, J., Babu, P. R. and Jackson, M. J., “Chemically Functionalized Carbon Nanotubes and Their Characterization Using Thermogravimetric Analysis, Fourier Transform Infrared, and Raman Spectroscopy”, *JMEPEG*, 15, 182-186, (2006).
- [81] 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).
- [82] Chernyak, S. A., Suslova, E. V., Ivanov, A. S., Egorov, A. V., Maslakov, K. I., Saviolov, S. V., et al., “Co catalysts supported on oxidized CNTs: Evolution of structure during preparation, reduction and catalytic test in Fischer-Tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A: General*, 523, 221-229, (2016).
- [83] Cai, F., Wang, Q., Chen, X., Qiu, W., Zhan, F., Gao, F., et al., “Selective binding of Pb^{2+} with manganese-terephthalic acid MOF/SWCNTs: Theoretical modeling, experimental study and electroanalytical application”, *Biosensors and Bioelectronics*, 98, 310–316, (2017).
- [84] Yang, C.-C., Li, Y. J., Chen and W.-H., “Electrochemical hydrogen storage behavior of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) coated with Ni nanoparticles”, *International journal of hydrogen energy*, 35, 2336–2343, (2010).
- [85] Ghorbani-Vaghei, R., Hemmati, S., Hashemi, M. and Veisi, H., “Diethylenetriamine-functionalized single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) to immobilization palladium as a novel recyclable heterogeneous nanocatalyst for the Suzuki–Miyaura coupling reaction in aqueous media”, *Comptes Rendus Chimie*, 18, 636-643, (2015).
- [86] Jose, T., George, S. C., Maya, M. G. and Thomas, S., “Functionalized MWCNT and PVA Nanocomposite Membranes for Dielectric and Pervaporation Applications”, *J Chem Eng Process Technol*, 6, 1-8, (2015).
- [87] Alkan, M. and Benlikaya, R., “Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites with Sepiolite and Heat-Treated Sepiolites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 3764–3774, (2009).
- [88] Guirguis, O. W. and Moselhey, M. T. H., “Thermal and structural studies of poly (vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends”, *Natural Science*, 4, 57-67, (2012).
- [89] Cadek, M., Coleman, J. N. and Barron, V., “Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites”, *Applied Physics Letters*, 81, 5123-5125, (2000).

- [90] Erinosh, M. F., Akinlabi, E. T. and Johnson, O. T., “Characterization of surface roughness of laser deposited titanium alloy and copper using AFM”, *Applied Surface Science*, 435, 393-397, (2018).
- [91] 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).
- [92] Koçer, B., Al-Montmorillonit/Poli(Metil Metakrilat) Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2013).
- [93] Wang, S., Xie, F. and Liu, G., “Direct electrochemistry and electrocatalysis of heme proteins on SWCNTs-CTAB modified electrodes”, *Talanta*, 77, 1343-1350, (2009).
- [94] Dazzi, A., Deniset-Besseau, A. and Lasch, P., “Minimising contributions from scattering in infrared spectra by means of an integrating sphere”, *Analyst*, 138, 4191-4201, (2013).
- [95] Duan, G., Zhang, C., Li, A., Yang, X., Lu, L. and Wang, X., “Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly (methyl methacrylate) Template”, *Nanoscale Research Letters*, 3, 118-122, (2008).
- [96] Huang, Y.- L., Ma, C.-C. M., Yuen, S.-M., Chuang, C.-Y., Kuan, H.-C., Chiang, C.-L., et al., “Effect of maleic anhydride modified MWCNTs on the morphology and dynamic mechanical properties of its PMMA composites”, *Materials Chemistry and Physics*, 129, 1214-1220, (2011).
- [97] Porter, C. E. and Blum, F. D., “Thermal Characterization of PMMA Thin Films Using Modulated Differential Scanning Calorimetry”, *Macromolecules*, 33, 7016-7020, (2000).
- [98] 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).