

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



**POLİ(VİNİLASETAT)/MODİFİYE ÇOK DUVARLI KARBON
NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİN TERMALVE KİNETİK
ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHSİN TURAN

BALIKESİR, HAZİRAN 2019

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



**POLİ(VİNİLASETAT)/MODİFİYE ÇOK DUVARLI KARBON
NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİN TERMALVE KİNETİK
ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHSİN TURAN

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

Prof .Dr. Özkan DEMİRBAŞ

Dr. Öğr. Üyesi Aydın TÜRKYILMAZ

BALIKESİR, HAZİRAN 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Muhsin TURAN tarafından hazırlanan
“POLİ(VİNİLASETAT)/MODİFİYE ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP
NANOKOMPOZİTLERİNİN TERMAL VE KİNETİK ÖZELLİKLERİ” adlı
tez çalışmasının savunma sınavı 20.06.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen
jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

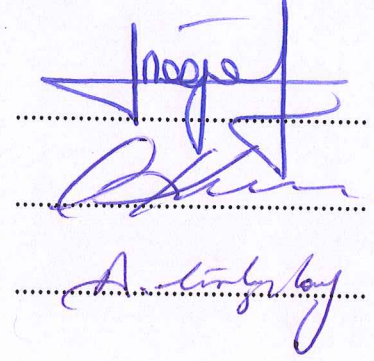
Prof. Dr. Mehmet DOĞAN

Üye

Prof. Dr. Özkan DEMİRBAŞ

Üye

Dr. Öğretim Üyesi Aydın TÜRKYILMAZ


.....
.....
.....

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

POLİ(VİNİLASETAT)/MODİFİYE ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP NANOKOMPOZİTLERİN TERMAL VE KİNETİK ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUHSİN TURAN

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)

BALIKESİR, HAZİRAN 2019

Çalışmanın amacı endüstrinin farklı alanlarında kullanılan PVAc polimerinin doğal yapısından dolayı sahip olduğu düşük termal kararlılığını çok duvarlı karbon nanotüp ve/veya fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp ile çözücü uzaklaştırma yöntemine göre nanokompozit ürünlerini oluşturarak iyileştirmek ve özellikleri iyileştirilmiş nanokompozitlerin termal kinetik analizlerini gerçekleştirmektir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirme yöntemleri hidroksilasyon, karboksilasyon ve silinasyon reaksiyonları ile gerçekleştirilmiştir. Nanokompozitlerin termal özelliklerine, karbon nanotüpün yüzey modifikasyonunun, karbon nanotüp yüzeyindeki fonksiyonel grupların türünün ve dolgu maddesi oranının etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen nanokompozitler Fourier transform infrared spektrumu (FTIR), diferansiyel termal analiz-termogravimetri (DTA-TG), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Deneysel sonuçlardan; *i*) FTIR-ATR spektrumlarındaki -OH, -NH₂ ve Si bandlarının varlığından ve TG analizlerindeki kütle kaybının artmasından dolayı p-ÇDKNT'nin organo modifiye edildiği, *ii*) SEM analizlerinden karbon nanotüplerin PVAc matrisinde tüpsü yapıda disperse oldukları, *iii*) EDX analizlerinden modifiye yapılarda oksijen, azot ve silisyum miktarlarının artmasından dolayı organo modifikasyonun gerçekleştiği, *iv*) TG analizlerinden PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozitlerinin termal kararlılıklarının, bozunma sıcaklıklarının (T_{max1} ve T_{max2}) ve T_x değerlerinin arttığı, *v*) termal kinetik analizlerden deneysel sonuçların FWO metodu ile oldukça iyi bir uyum sergilediğini ve ikinci basamağın aktivasyon enerjisinin daha yüksek olduğu, ve *vi*) nanokompozit durumunda PVAc'nin T_g değerlerinde önemli bir değişimin meydana gelmediği bulunmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Poli(vinil asetat), karbon nanotüp, nanokompozit, termal kararlılık, karakterizasyon.

ABSTRACT

**THERMAL AND KINETIC PROPERTIES OF
POLY(VINYLAETATE)/MODIFIED MULTIVALLED CARBON NOTUBE
NANOCOMPOSITES
MSC THESIS
MUHSİN TURAN
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY
(SUPERVISOR: PROF. DR. MEHMET DOĞAN)
BALIKESİR, JUNE 2019**

The aim of the study was to improve the low thermal stability of PVAc polymer used in different areas of industry by forming its nanocomposite products according to solvent removal method with multi-walled carbon nanotube and/or functionalized multi-walled carbon nanotubes, and to perform thermal kinetics analysis of the properties of improved nanocomposites. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes was carried out by hydroxylation, carboxylation and silination reactions. The thermal properties of the nanocomposites, the surface modification of the carbon nanotube, the type of functional groups on the carbon nanotube surface and the effects of the filler ratio were investigated. The synthesized nanocomposites were characterized by using Fourier transform infrared spectrum (FTIR), differential thermal analysis-thermogravimetry (DTA-TG), differential scanning calorimeter (DSC) and scanning electron microscope (SEM). From experimental results it was found that; *i*) due to the presence of OH, -NH₂ and Si bands in the FTIR-ATR spectra and the loss of mass in the TG analysis, the p-ÇDKNT was be organo-modified, *ii*) from the SEM analysis, the carbon nanotubes were disperse in the tube structure in the PVAc matrix, *iii*) from EDX analysis, due to increasing of oxygen, nitrogen and silicon amount in the modified structure, organo modification occurred, *iv*) from TG analysis, the thermal stability, degradation temperatures (T_{max1} and T_{max2}) and T_x values of PVAc/p-ÇDKNT-COOH (1 %) and PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (0.5 %) nanocomposites were increased, *v*) that the experimental results from the thermal kinetics analyzes were quite good with the FWO method and the activation energy of the second step was higher, and *vi*) In the case of nanocomposites, there was no significant change in T_g values of PVAc.

KEYWORDS: Poly(vinyl acetate), carbon nanotube, nanocomposite, thermal stability, characterization.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Nanobilim ve Nanoteknoloji	1
1.2 Nanoteknolojinin Önemi ve Amaçları.....	2
1.3 Karbon Nanotüp	4
1.3.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler	4
1.3.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler.....	5
1.4 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları	6
1.5 Modifikasyon.....	7
1.6 Polimerler	8
1.7 Kompozit ve Nanokompozit	10
1.8 Nanokompozit Materyallerin Sentezi.....	11
1.8.1 Çözücü Uzaklaştırma Yöntemi	11
1.8.2 Eritme Yöntemi.....	12
1.8.3 Polimerizasyon Yöntemi.....	12
1.9 Termal Bozunma Kinetiği	12
1.9.1 Kissinger Metodu.....	13
1.9.2 Flynn–Wall–Ozawa Metodu	13
1.10 Literatür Özeti	14
1.11 Çalışmanın Amacı	17
2. MATERYAL VE METOD	20
2.1 Materyal.....	20
2.2 Metod.....	20
2.2.1 Karbon Nanotüp Örneklerinin Saflaştırılması	20
2.2.2 Karbon Nanotüpün Hidroksillenmesi	21
2.2.3 Hidroksil Fonksiyonelize Karbon Nanotüpün 3-APTS ile Modifikasyonu	21
2.2.4 Karbon Nanotüpün Oksidasyonu	22
2.2.5 Nanokompozitlerin Hazırlanması	23
2.3 Karakterizasyon.....	24
2.3.1 BET Yüzey Alanı Analizi.....	24
2.3.2 FTIR-ATR Analizi.....	24
2.3.3 DT/TG Analizi	24
2.3.4 DSC Analizi	25
2.3.5 SEM Analizi	25
3. BULGULAR	26
3.1 FTIR-ATR Analizleri	26
3.1.1 p-ÇDKNT ve modifiye p-ÇDKNTlerin FTIR-ATR Spektrumları.....	26
3.1.2 PVAc/p-ÇDKNT Nanokompozitleri	27

3.1.3	PVAc/p-ÇDKNT-OH Nanokompozitleri	28
3.1.4	PVAc/p-ÇDKNT-COOH Nanokompozitleri.....	29
3.1.5	PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS Nanokompozitleri	30
3.2	SEM Analizi	31
3.2.1	p-ÇDKNT ve modifiye p-ÇDKNTlerin SEM Görüntüleri.....	31
3.2.2	Nanokompozitlerin SEM Görüntüleri	32
3.3	TG Analizleri.....	33
3.3.1	PVAc/p-ÇDKNT Nanokompozitleri	33
3.3.2	PVAc/p-ÇDKNT-OH Nanokompozitleri	34
3.3.3	PVAc/p-ÇDKNT-COOH Nanokompozitleri.....	35
3.3.4	PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS Nanokompozitleri	36
3.4	Termal Kinetik Analizi.....	37
3.5	DSC Analizi	40
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	42
4.1	FTIR-ATR Analizi	42
4.2	SEM Analizi	43
4.3	Termal Analiz.....	44
4.4	Kinetik Analiz	47
4.5	DSC Analizleri	57
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	58
6.	KAYNAKLAR.....	59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Teknoloji devrimleri.....	2
Şekil 1.2: TDKNT'lerin şematik yapıları: (a) zikzak, (b) koltuk ve (c) iki farklı kiralite veya sarmallık.	5
Şekil 1.3: Çok duvarlı karbon nanotüpler.	5
Şekil 1.4: Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi.	11
Şekil 2.1: Karbon nanotüpün hidroksilasyonu.	21
Şekil 2.2: Hidroksil fonksiyonelize karbon nanotüpün 3-APTS ile modifikasyonu.	22
Şekil 2.3: Karbon nanotüpün oksidasyonu.	22
Şekil 3.1: p-ÇDKNT ve modifiye p-ÇDKNTlerin FTIR-ATR spektrumları.	26
Şekil 3.2: PVAc, p-ÇDKNT ve PVAc/p-ÇDKNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.....	27
Şekil 3.3: PVAc, p-ÇDKNT-OH ve PVAc/p-ÇDKNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.....	28
Şekil 3.4: PVAc, p-ÇDKNT-COOH ve PVAc/p-ÇDKNT-COOH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.....	29
Şekil 3.5: PVAc, p-ÇDKNT-O-APTS ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.....	30
Şekil 3.6: a. p-ÇDKNT, b. p-ÇDKNT-OH, c. p-ÇDKNT-COOH, ve d. p-ÇDKNT-O-APTS örneklerinin SEM görüntüleri.....	31
Şekil 3.7: a. p-ÇDKNT, b. p-ÇDKNT-OH, c. p-ÇDKNT-COOH, ve d. p-ÇDKNT-O-APTS örneklerinin EDX spektrumları.	32
Şekil 3.8: a. PVAc/p-ÇDKNT, b. PVAc/p-ÇDKNT-OH, c. PVAc/p-ÇDKNT-COOH, ve d. PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	33
Şekil 3.9: Saf PVAc ve PVAc/p-ÇDKNT nanokompozitlerine ait a. TG ve b. d[TG] termogramları.	34
Şekil 3.10: Saf PVAc ve PVAc/p-ÇDKNT-OH nanokompozitlerine ait a. TG ve b. d[TG] termogramları.	35
Şekil 3.11: Saf PVAc ve PVAc/p-ÇDKNT nanokompozitlerine ait a. TG ve b. d[TG] termogramları.	36
Şekil 3.12: Saf PVAc ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS nanokompozitlerine ait a. TG ve b. d[TG] termogramları.	37
Şekil 3.13: PVAc filminin farklı ısıtma hızlarındaki a. TG ve b. d[TG] termogramları.	38
Şekil 3.14: PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarındaki a. TG ve b. d[TG] termogramları.	39
Şekil 3.15: PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarındaki a. TG ve b. d[TG] termogramları.	40
Şekil 4.1: PVAc'nin termal bozunması.	45
Şekil 4.2: PVAc ve nanokompozitlerinin TG analizlerinden elde T _x sıcaklıklarına ait üç boyutlu grafik.....	48

Şekil 4.3: PVAc filminin a. birinci ve b. ikinci basamak bozunması için Kissinger eğrileri.	51
Şekil 4.4: PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) nanokompozit filminin a. birinci ve b. ikinci basamak bozunması için Kissinger eğrileri.....	52
Şekil 4.5: PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozit filminin a. birinci ve b. ikinci basamak bozunması için Kissinger eğrileri....	53
Şekil 4.6: PVAc filminin a. birinci ve b. ikinci basamak bozunması için FWO eğrileri.	54
Şekil 4.7: PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) nanokompozit filminin a. birinci ve b. ikinci basamak bozunması için FWO eğrileri.	55
Şekil 4.8: PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozit filminin a. birinci ve b. ikinci basamak bozunması için FWO eğrileri.	56

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: PVAc/ÇDKNT Nanokompozitleri.....	23
Tablo 3.1: PVAc/Karbon nanotüp nanokompozitlerinin T_g değerleri.	41
Tablo 4.1: Karbon nanotüp örneklerinin EDX analizi (%).	433
Tablo 4.2: PVAc ve nanokompozitlerine ait T_x değerleri.	46
Tablo 4.3: PVAc filmi ve PVAc/p-MWCNT-COOH (% 1) ve PVAc/p-MWCNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozit filmlerinin farklı ısıtma hızlarındaki T_{max} değerleri.	47
Tablo 4.4: Kissinger ve FWO metodu için hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerleri.....	50

ÖNSÖZ

“Polimer/Karbon Nanotüp Türevleri Nanokopozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” konulu Yüksek Lisans Tez çalışmam Prof. Dr. Mehmet DOĞAN’ın danışmanlığında Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarları’nda gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle Yüksek Lisans tez çalışmalarımda gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çalışkanlığını kendime örnek aldığım, bilimsel bakış açısını, tecrübe ve bilgilerini rehber edindiğim değerli Hocam Prof. Dr. Mehmet DOĞAN’a,

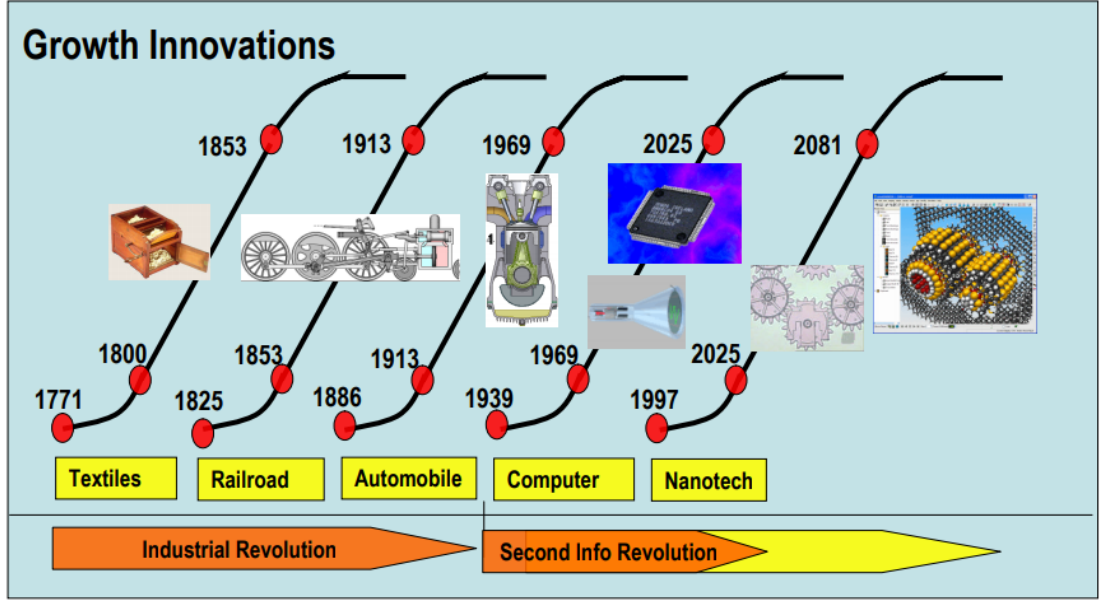
Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Doç. Dr. Yasemin TURHAN ve Doç. Dr. Pınar TURAN BEYLİ’ye; laboratuvar çalışma arkadaşlarım Öğretim Görevlileri Zeynep BİCİL ve Berna KOÇER KIZILDUMAN ve Yüksek Lisans öğrencisi Fatih PEHLİVAN’a teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

İnsanoğlu tarafından geliştirilen her yeni teknoloji, kendisinden bir önceki teknolojinin etkisini yitirmesine veya öneminin azalmasına yol açmıştır. Bundan dolayı ülkeler yatırımlarını, bir sonraki teknoloji üzerine kaydırmaya başlamışlar ve bu yeni teknolojiler sayesinde üstünlük sağlamayı hedeflemişlerdir. Yeni teknolojilere sahip olma isteği, günün şartlarına göre sürekli bir değişim gösteren yüksek teknoloji kavramını ortaya çıkarmıştır. Yüksek teknoloji, insanoğlu tarafından geliştirilmiş sistemleri ve araçları ifade etmekte olup daha fazla bilgi ve daha yoğun bir teknolojik altyapıya sahiptir. İleri teknoloji geçmişin tüm bilgi birikiminin bir ürünüdür. 20'nci yüzyılda ortaya çıkan ve hâlihazırda etkisini sürdüren yarı iletkenler, bilgisayarlar, elektronik cihazlar ve bilişim teknolojileri yüksek teknoloji olarak nitelendirilirken, 21'nci yüzyılda ise biyoteknoloji ve nanoteknoloji yüksek teknoloji sınıfı içerisinde yer almaya başlamışlardır. Yüksek teknoloji kavramı 1960'lı yıllarda bilgisayar, tıp ve malzeme alanlarındaki gelişmeleri; 1970'li yıllarda çok fonksiyonlu ve küçük hacimli donanımların kullanımı ve endüstriyel alandaki teknolojik gelişmeleri; ve 1980'li yıllardan itibaren elektronik cihazların pazara sunulması safhaları olmak üzere üç ana dönemi kapsamaktadır. Şekil 1.1, yüz yıllara bağlı olarak teknoloji devrimlerini göstermektedir [1]. Şekilden görüldüğü gibi her yüz yılda iki önemli teknolojinin ön plana çıktığı görülmektedir. 21. yüzyılda 2025-2081 dönemine hakim olacak teknolojinin de nanoteknoloji olacağı söylenebilir.

1.1 Nanobilim ve Nanoteknoloji

“Nano” kelimesi Yunanca nanos kelimesinden gelir ve “küçük yaşlı adam veya cüce” demektir. Günümüzdeki teknik anlamında ise bir ölçü birimi olarak kullanılır. Bir nanometre (nm), metrenin milyarda birine denk gelmektedir. Sözü edilen bu oran, dünya ile bir bilye arasındaki büyüklük farkına eşittir.



Şekil 1.1: Teknoloji devrimleri.

Nanobilim, malzemelerin atomik, moleküler ve makromoleküler ölçekte düzenlenmesi hakkında yapılan çalışmaları; ve nanoteknoloji ise nanometre ölçeğindeki malzemelerin tasarımı, üretimi, montajı, karakterizasyonu ve bu malzemelerden elde edilmiş minyatür fonksiyonel sistemlerin uygulamalarını inceleyen ve hızla gelişen disiplinler arası araştırma-geliştirme faaliyetlerinin tümünü temsil etmektedir. Nanobilim ve nanoteknolojiyi bilinen tüm diğer bilim ve teknoloji alanlarından ayıran ve ön plana çıkaran en büyük ve önemli özelliği atomik düzeyde ki hassasiyetidir. Nanaobilim ve nanoteknoloji ile geleneksel ürünler, yerlerini minyatür, akıllı, uzun ömürlü ve hafif ürünlere bırakmaktadır. Nanaobilim ve nanoteknoloji, gelecekte toplumlar üzerinde enerji, elektronik, algılama, veri iletişimi vb. teknolojilerde önemli avantajlar sağlarken aynı zamanda kendi kendini kopyalayan sistemler yaratma özelliği ile de yok edici ve yıkıcı bir özellik taşıyacaktır. Nanoteknoloji, insanlığın hayatta kalması ve yaşam standartlarını iyileştirmesi için uzunca bir tarih içeren çabaya eklenen son halkadır [2].

1.2 Nanoteknolojinin Önemi ve Amaçları

Nanoteknoloji devriminin insanlığın yakın geleceğinde yaratacağı değişiklik sadece ana hatları ile tahmin edilebilmektedir. Öyle görünmektedir ki, nanoteknoloji önümüzdeki birkaç on yıl içinde uygarlığa damgasını vuracak ve bu gelişmelere

hazırlık açısından zayıf ve güçlü ülkeler arasındaki farkı arttıracaktır. TÜBİTAK nanobilim ve nanoteknoloji stratejisine göre ulusal güvenliğimiz için tek yol bu teknolojiye hazırlıklı olmak ve bu tür konularda hem temel bilimler açısından hemde teknolojik olarak ön sıralarda yer almaktır. Nanoteknoloji ile gelişmiş ülkelerle gelişmemiş ülkeler arasındaki ara kapanamayacak kadar ve katlanarak artacak; nanoteknolojiye sahip olan ülkelerin refah seviyesi, ulusal savunması ve ekonomisi daha güçlü bir konuma gelecektir. Bu bağlamda zamanında endüstriyel ve mikroelektronik-enformatik devrimlerini yakalayamayan ülkemizde, ekonomik ve bilimsel gelişme ve refah için nanoteknoloji yakalanabileceği en son fırsat olarak görülmektedir. Bu nedenle ülkemiz üniversiteleri ve araştırma merkezlerinin nanoteknoloji alanındaki araştırma ve geliştirme faaliyetlerini arttırmaları gerektiği belirtilmektedir. Teknolojik gelişmelerin temelinde malzeme alanındaki ilerlemeler ve yeni buluşlar yatmaktadır.

Nanoteknolojinin önemi, atomlar ve moleküler seviyesinde çalışarak gelişmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkan sağlamasından kaynaklanmaktadır. Nanoteknoloji, her türlü nesnenin yapıtaşı olan atomları, istenilen şekilde düzenleme şansına sahip olmayı ve her alanda, daha dayanıklı, daha hafif ve doğaya daha az zarar vererek üretim yapılmasını sağlayacak bir teknolojidir. Nanoteknoloji; fizik, kimya, biyoloji ve mühendislik gibi disiplinler arası bir konuma sahip olmasının yanı sıra, endüstri, uzay, ilaç, elektronik, tarım ve sağlık gibi bütün alanlara potansiyel etkileri bulunmaktadır. Bu nedenle birçok gelişmiş ülke tarafından, en kritik araştırma alanı olarak desteklenmektedir. Nanoteknolojinin amaçları arasında;

- Nanometre ölçekli yapıların analizi,
- Yeni nano ölçekli fonksiyonel malzemeler oluşturulması,
- Nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- Nano ölçekli ve hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,
- Nano boyuttaki maddelerin kontrol edilmesi,
- Alışıldandan farklı ve üstün malzeme özellikleri/üretim süreçlerinin elde edilmesi,
- Daha dayanıklı, daha hafif, daha hızlı yapılar,
- Daha az malzeme ve enerji kullanımı,

- Uygun yöntemler bularak nanoskopik ve mikroskopik dünya arasındaki bağı kurulması sayılabilir [2].

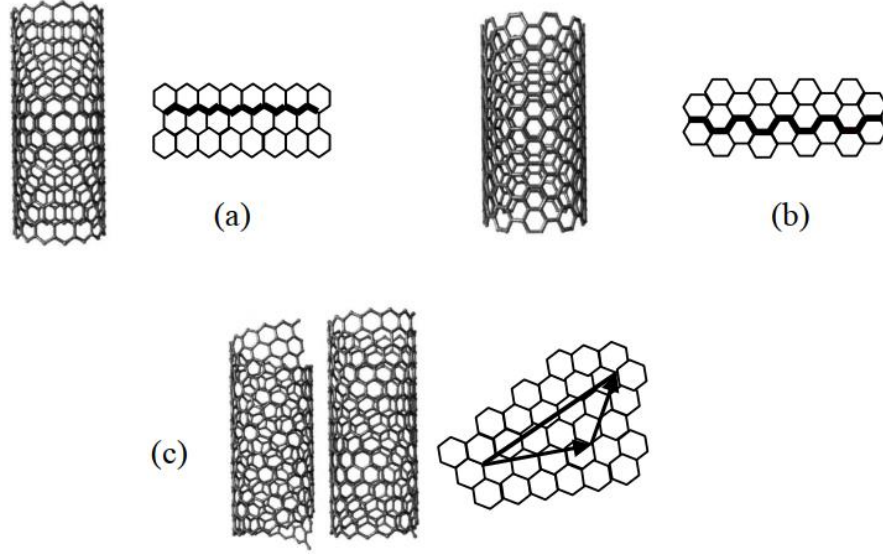
Yukarıda belirtildiği gibi nanoteknolojinin en önemli amaçlarından birisi nano ölçekli fonksiyonel malzemeler üretilmesi, bu malzemelerin fiziksel özelliklerinin araştırılması ve yeni uygulama alanlarının kazandırılmasıdır. Nanoteknolojiye yön veren en önemli çalışmalardan birisi de karbon nanotüplerin sentezidir.

1.3 Karbon Nanotüp

Karbon nanotüpler, grafit levhaların silindirik şekle yuvarlanmış olduğu tahmin edilen karbonun tüp şeklindedir ve ilk defa 1991 yılında Iijma tarafından sentezlenmiştir. Çapları birkaç nanometre ile 20 nm arasında, boyları ise mikron mertebesinde [3]. Karbon nanotüpler, düşük yoğunluk, yüksek mukavemet ve modül, yüksek sertlik, yüksek elektriksel ve ısı iletkenlik, geniş yüzey alanı, bükülebilirlik, yüksek termal iletkenlik ve yüksek optik özellikleri nedeniyle elektronik, polimer kimyası, bilgisayar, havacılık ve diğer endüstrilerde geniş uygulama alanları olan, teknolojik olarak ilgi çeken ve son yıllarda üzerinde yoğun çalışılan ileri malzemelerdendir. Karbon nanotüpler uzunluk, kalınlık ve duvar sayısı türlerine göre farklı yapılara sahiptirler. Aynı grafit tabakalarından oluşmalarına rağmen elektriksel özellikleri, bu yapı farklılıklarından dolayı farklılıklar gösterir. Nanotüpler tek duvarlı olarak üretilebileceği gibi çok duvarlı tüpler şeklinde de üretilebilmektedir [4].

1.3.1 Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler

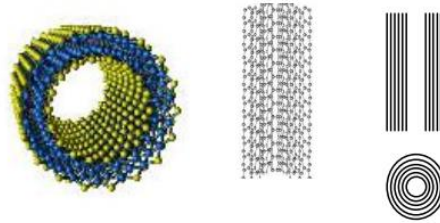
Çoğu tek duvarlı karbon nanotüpler, çapları 1 nm ve uzunlukları mikrometre mertebesinde olan tek bir grafit levhasının silindirik şekilde sarılmasıyla oluşan tüplü yapılardır ve tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) adı verilir. TDKNT'ler, Şekil 1.2'den görüldüğü gibi, zikzak, koltuk ve şiral veya sarmal yapıya sahip olabilir.



Şekil 1.2: TDKNT'lerin şematik yapıları: (a) zikzak, (b) koltuk ve (c) iki farklı kiralite veya sarmallık.

1.3.2 Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler

Düzgün karbon nanotüp yapılarında atomlar sp^2 hibritleşmesi yaparlar, böylece atomlar sadece altıgen geometri oluşturur. Nanotüplerin eş eksenli olarak iç içe yapılanması sonucu oluşan çoklu karbon silindirlere, çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) adı verilir. ÇDKNT'ler büyük yarıçaplarından dolayı tek duvarlı karbon nanotüplere oranla daha az eğilebilirler. ÇDKNT'lerin en büyük avantajı, üretiminin TDKNT'ye göre ucuz olmasıdır [5]. Grafen tabakalarının tek tek silindirik katmanları, van der Waals kuvvetleri ile etkileşime girer. Şekil 1.3, ÇDKNTleri göstermektedir.



Şekil 1.3: Çok duvarlı karbon nanotüpler.

1.4 Karbon Nanotüplerin Uygulama Alanları

Tek ve çok duvarlı karbon nanotüpler endüstride ve bilimsel çalışmalarda farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlileri şunlardır;

- Polimerlerde katkı maddeleri (nanotüp kompozitlerde dolgu maddesi) olarak,
- Katalizör olarak,
- Katot ışını aydınlatma elemanları için elektron alanı yayıcısı olarak,
- Düz panel ekran teknolojisinde,
- Telekom şebekelerinde gaz boşaltma tüplerinde,
- Elektromanyetik dalga emme ve ekranlama sistemlerinde,
- Enerji dönüşümlerinde,
- Pil elektrotlarında (şarj edilebilir Li- bataryalar),
- Gaz depolama (hidrojen depolaması v.b) materyali olarak,
- STM, AFM ve EFM uçları için nanoprobalar olarak,
- Nanolitografide,
- Nanoelektrotlarda,
- İlaç salınım materyali olarak,
- Biyomedikal uygulamalarda,
- Spor ekipmanlarında,
- Uzay-havacılık sanayi uygulamalarında,
- Sensörler ve süperkapasitör gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır [7].

Nanoteknolojiye yön veren en önemli maddelerden birisi olan karbon nanotüplerin uygulama alanlarının artırılması, bu tür maddelerin ekonomik değerlerinin yükselmesine neden olacaktır. Ancak yukarıda da belirtildiği gibi karbon nanotüp örnekleri yüzeylerinde herhangi bir fonksiyonel grup içermediklerinden dolayı kompozit ürünlerin sentezinde istenilen sonuçlar elde edilememektedir. Bu nedenle karbon nanotüp yüzeylerinin organo-modifikasyonu bu tür malzemelerin uygulama alanlarını arttıracaktır.

1.5 Modifikasyon

Modifikasyon çeşitli metotlar kullanarak adsorbentin yüzey özelliklerinin değişimini ifade eder. Yüzey modifikasyonu termal, hidrotermal ve kimyasal yollarla gerçekleştirilebilir. Adsorbent yüzeyinin kimyasal bileşimindeki değişim kimyasal modifikasyon olarak tanımlanır. Modifiye edilmiş adsorbentler kimyanın birçok dalında büyük öneme sahiptir. Son yıllarda adsorbent yüzeylerinin modifikasyonu yüksek yüzey alanı, porozite, rijitlik ve mekaniksel direnç gibi özelliklerden dolayı geniş bir şekilde araştırılmaktadır. Adsorbent yüzeyindeki hidroksil grupları modifikasyon reaksiyonunda aktif noktalar olarak rol oynar [8,9]. Modifikasyon için değişik metotlar vardır. Bunlar:

1. Adsorbsiyon,
2. İnorganik katyonlarla ve katyonik komplekslerle iyon değişimi,
3. Organik katyonlarla iyon değişimi,
4. Genel olarak mineralin uç grupları ile inorganik ve organik anyonların bağlanması,
5. Organik bileşiklerle aşılama,
6. Asitlerle reaksiyon,
7. Farklı tür polihidroksimetal katyoları ile etkileşim,
8. Tabakalar arası veya partikül içi ve partiküller arası polimerizasyon,
9. Dehidroksilasyon ve kalsinasyon,
10. Dondurarak kurutma, ses ötesi ve plazma gibi fiziksel işlemler [8,10].

Adsorbent yüzeyinin silan molekülleri ile organo-fonksiyonelleştirilmesi veya aşılması modifikasyonun diğer bir ilginç metodudur. Silan bağlanma maddeleri, genel yapısı $R-SiX_3$ ile karakterize edilen organosilan monomerlerinin bir üyesidir. R, hidrolitiksel olarak kararlı durumdaki silana tutturulmuş bir organo fonksiyonel gruptur. X, hidrolizle silanol gruplarına dönüştürülen hidrolize olabilen alkoksi gruplarını (genellikle metoksi, $-OCH_3$ veya etoksi, $-OC_2H_5$) temsil eder. Çok yaygın olarak R, silandan bir propilen grubu ($R'-(CH_2)_3-SiX_3$) ile ayrılmış reaktif bir R' grubundan oluşur. Örneğin reaktif grup, vinil ($-HC=CH_2$), amino ($-NH_2$), veya merkupto ($-SH$) olabilir ya da birkaç kimyasal fonksiyonel grubu içerebilir. Eğer silan, kil yüzeyi ile etkileşirse ve bu nedenle arayüzeyde kimyasal bağ oluşursa, ilk olarak silan hidroliz ile reaktif silanol formuna dönüşür [11]. Bu hidroliz, yüzeydeki

suyla reaksiyon sonucunda substrat yüzeyinde doğrudan oluşabilir veya silanın sulu çözeltisinin hazırlanması sırasındaki bir önceki basamakta oluşabilir. Silanın silanol formu dimerler oluşturmak için reaksiyona girer ve zamanla polimerleşir veya oksitlerin hidroksillenmiş yüzeyine aşılabilir veya kondenze olabilir. Silan bağlanma araçları, bir organik materyal ile bir inorganik materyal arasında kimyasal bağ oluşturma kabiliyetine sahiptir. Kullanılan silan bağlanma araçlarının tipine ve elde edilmek istenen materyalin amacına bağlı olarak yüzey özellikleri hidrofobik veya hidrofilik olarak değişebilir [12,13]. Silanların bu özelliği cam elyafi ürünlerinin yüzey işlemleri için, elyaf destekli materyallerin özelliklerinin iyileştirilmesi için, boyalar ve diğer kaplama malzemeleri ve yapıştırıcıların iyileştirilmesi için, inorganik dolgu maddelerinin yüzey özelliklerinin modifikasyonu için ve çeşitli substrat materyallerinin yüzey kullanımı için yaygın olarak kullanılmaktadır [14]. Bu çalışmada polimer/çok duvarlı karbon nanotüp nanokompozitleri sentezlenecektir. Karbon nanotüpler fonksiyonel grup içermeyen grafen tabakalarının silindirik şekle yuvarlanmış tüp şekilleridir. Sentezlenecek nanokompozitlerin özelliklerinin iyileştirilebilmesi için karbon nanotüplerin yüzeylerinin modifiye edilerek reaktivite kazandırılması gerekmektedir. Polimerler endüstrinin farklı alanlarında farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Ancak bazı kullanım alanlarında termal, mekaniksel, optik vs. gibi özelliklerinin düşük olmasından dolayı kullanımları oldukça sınırlıdır.

1.6 Polimerler

Polimerler, yiyecek ambalajlama, yakıt tankları, mikroelektronik kaplama, gaz sensörleri, denizcilik, taşımacılık, inşaat sektörü, askeri alan, otomotiv ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır [15-18]. Bu alanlarda kullanılan önemli polimerler poli(vinilchlorür), poli(vinilalkol), poli(vinilasetat), poli(vinilpirolidin), poli(vinilamin), poli(4-vinilpiridin), poli(metilakrilat), poli(metilmetaakrilat) (PMMA), poli(butilmetakrilat) (PBMA), poli(vinilpropionat), poli(vinilstearat), poli(akrilikasit) gibi polimerlerdir.

Yukarıda da açıklandığı gibi polimerler, günlük hayatımızın her alanında yaygın olarak kullanılan plastik, kauçuk, sentetik lif, bazı boyalar ve yapıştırıcılar gibi ürünlerin temel maddesidir. Polimer türlerinin üretim miktarının, dünya çelik

retiminden çok fazla olduğunu ve üniversitelerden mezun olan Kimyacıların ve Kimya Mühendislerinin yarısından fazlasının doğrudan ya da dolaylı olarak polimerlerle ilgili bir alanda çalıştığını belirtmek polimerlerin dolayısı ile Polimer Kimyası ve Polimer Teknolojisi bilim dallarının önemini vurgulamaya yeterlidir.

Polimer, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. Monomer adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler [19].

Polimerleri diğer klasik kimyasal maddelerden ayıran en önemli özellik, moleküllerinin büyüklüğüdür. Bu nedenle polimer kelimesi bütün yüksek molekül ağırlıklı maddeleri kapsar. Polimerlerin stn özelliklerine makromoleküler yapılarının katkısı büyüktür. Örneğin; gerekli mekaniksel özellikler belli bir zincir büyüklüğü üzerinde kazanılır [19].

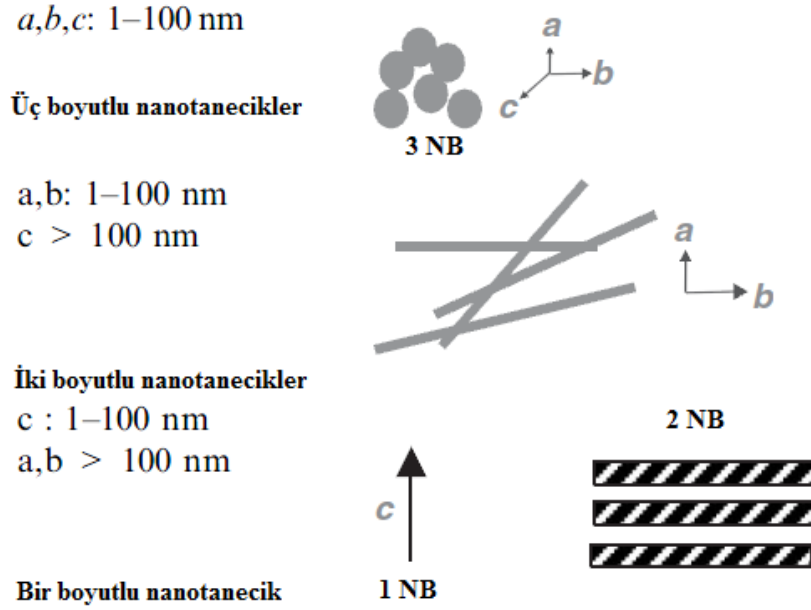
Son yıllarda polimer matrisi içerisinde dolgu maddelerinin nanometre boyutunda disperse olması sonucunda üretilen nanokompozitler, polimerlerin optik, elektrik, mekanik, termal, korozyon, bariyer ve foto-iletken özelliklerini iyileştirdiğinden ve maliyeti düşürdüğünden dolayı çok fazla kullanım alanı bulmaktadır. Bütün polimer maddeler için, polimer zincirlerinde hareketliliğin hemen hemen dondurulduğu ve böylece polimer zincirinin hareketsiz hale geldiği bir sıcaklık bulunmaktadır. Bu sıcaklığa ‘camsı geçiş sıcaklığı (T_g)’ denilmektedir. Bu sıcaklığın üstünde, malzemede, polimer zincirlerinin bölgesel ve ondlamsı katlanma hareketlerine olanak sağlayacak yeterli termal enerjiye sahiptir. Amorf polimerlerde, bu hareketler sayesinde malzeme plastik veya elastik özellik gösterebilmektedir. Nanokompozitlerde dolgu maddeleri polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını ve erime sıcaklıklarını da etkilemektedir [20,21]. Bunun nedenleri ise, yüksek yüzey-hacim oranları, hacimsel davranışlar ortaya çıkmadan sınırlı sayıda atom ya da molekül arasındaki kooperatif fenomenler ve nano-boyutlu yapılarda ortaya çıkan kuantum etkileridir. Nanokompozitlerin avantajları dikkate alındığında belirgin ticari potansiyel sunan özelliklere sahip bir malzeme çeşidi olduğu düşünülebilir. Polimerlerin bu özelliklerini iyileştirmek için polimerik nanokompozit sentezlerinde dolgu maddesi olarak killer, metaller, oksitler gibi farklı nanoboyutlu malzemeler kullanılmaktadır [18,22]. Ancak bu tür malzemelerin bazılarının toksik olması,

polimer matrisinde ekslofiye olamaması, pahalı olması gibi nedenlerden dolayı oldukça sınırlı bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu özellikleri iyileştirmenin yollarından birisi de karbon nanotüp gibi dolgu maddeleri kullanarak polimerlerin nanokompozit ürünlerini oluşturmaktır.

1.7 Kompozit ve Nanokompozit

Kompozit malzeme; iki ya da daha fazla sayıdaki, aynı veya farklı gruptaki malzemelerin en iyi özelliklerini, yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla, makro-düzeyde birleştirilmesiyle oluşturulan malzemeler olarak adlandırılırlar [23]. Son yıllarda bilimsel çevrede ve sanayide büyük ilgi uyandıran ve nanoteknolojinin amaçları doğrultusunda geliştirilen nanokompozitler, bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşurlar. Bu tür malzemeler makro özellikteki diğer malzemelerden farklı olarak atomik, moleküler ve makromoleküler ölçekte incelenmektedirler. Nanokompozit imalinde matris olarak çok çeşitli malzemeler kullanılmaktadır. Bunlar metaller, seramikler ve polimerlerdir. Nanaokompozit malzemelerin % 90 gibi büyük bir kısmı polimer esaslı matrislerle üretilirler. Polimerik nanokompozitler polimer matrisine nanopartikülün küçük bir miktarının ilavesi ile polimerin optik, elektrikselsel, mekaniksel, termal ve reolojik özelliklerini iyileştirdiğinden ve geliştirdiğinden dolayı son yıllarda otomotiv, roket, yapı malzemesi ve elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nanokompozitlerin sınıflandırılmasında çeşitli metotlar bulunmaktadır ve polimer matrisinde dağılan partiküllerin boyutlarına göre nanokompozitler üç şekilde sınıflandırılır. Tek boyutlu nanopartiküllerin bir boyutu nanometrik boyutta iken diğer boyutları daha büyüktür. Bu nanopartiküller bir ya da birkaç nanometre kalınlığı ile yüzlerce ya da binlerce nanometre uzunluk ve genişliğe sahip kağıt şeklinde ki maddelerdir. İki boyutlu nanopartiküllerin iki boyutu nanometrik diğer boyutu daha büyük olan maddelerdir. Bu nanopartiküllere lifler, nanotüpler veya kil kristalleri örnek olarak verilebilir. Üç boyutlu nanopartiküllerin tüm partikül boyutları nanometrik ölçektir. Şekil 1.4'de nanoboyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi verilmektedir [24]. Nanometrik boyuta sahip partiküllerin dağılımı ile elde edilen nanokompozit malzemelerin mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özellikleri saf polimerlere ve konvansiyonel kompozitlere oranla daha üstündür.

Polimerik kompozit ve/veya nanokompozitler genelde üç farklı yöntemle sentezlenirler [24].



Şekil 1.4: Nano boyutlu dolgu maddelerinin şematik gösterimi.

1.8 Nanokompozit Materyallerin Sentezi

Polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için en önemli metotlardan birisi farklı materyallerle polimerleri karıştırmaktır. Polimer nanokompozitlerin sentezinde genelde 3 tür yöntem kullanılır [24].

1.8.1 Çözücü Uzaklaştırma Yöntemi

Bu yöntemde bir çözücü veya çözücü karışımı nanopartikülleri disperse etmek ve polimer matrisini çözmek için kullanılır. Çözücü ve nanopartiküllerin etkileşimlerine bağlı olarak nanopartikül agregatları zayıf Van der Waals kuvvetlerinden dolayı iyi bir çözücüde dağılabilirler. Böylece polimer zincirleri nanopartikül yüzeylerinde adsorplanabilirler. Bununla birlikte çözücü giderimine bağlı olarak nanopartiküller yeniden aglomere olabilirler. Çözücünün uzaklaştırılması ile homojen bir polimer karışımı elde edilebilir.

1.8.2 Eritme Yöntemi

Ortam olarak çözücü kullanımı yerine nanopartiküller doğrudan erimiş bir polimerle karıştırılabilir. Bu proses çözücü kullanımını elimine ettiğinden endüstriyel polimer ekstrüzyon prosesi ile uyumludur. Karışım polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki bir sıcaklıkta ısıtılıp soğutulularak sertleştirilir ve nanokompozit oluşturulur. Diğer iki yönteme göre bazı avantajları vardır. Bunlardan birincisi; çözücüye ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu durum hem ekonomik açıdan hem de çevre açısından daha temiz bir yöntem olmasını sağlamaktadır. Diğer bir avantajı ise; hali hazırda ekstruder ve enjeksiyon gibi polimer şekillendirme için kullanılan ticari proseslerde gerçekleştirilebilmesidir.

1.8.3 Polimerizasyon Yöntemi

Bu yöntem, sıvı monomer içinde dolgu maddesinin şişirilmesi işlemidir. Monomer polimerizasyonu, dolgu maddeleri arasında gerçekleşir. Polimerizasyon ısı veya uygun bir başlatıcı ile başlatılır. Böylece büyüyen polimer zincirleri arasında nanopartiküllerin dağılması sağlanır. Yerinde polimerizasyon, tabaka yapılı nanopartiküllerin kullanıldığı nanokompozit yapılarda, polimerizasyonun tabakalar arasında gerçekleşmesi sonucu tabakalar arası mesafelerin artması ve tabakaların oluşan polimer matris içerisinde dağıtılmasını mümkün kılmaktadır. Özetle yerinde polimerizasyon, içerisinde nanaopartiküllerin moleküler ölçekte dağıldığı polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılır.

1.9 Termal Bozunma Kinetiği

Polimerlerin bozunması süresince meydana gelen fiziksel ve kimyasal olayların mekanizması, dinamik termogravimetrik yöntemler kullanılarak belirlenir. Katı hal izotermal bozunma reaksiyon oranı, aşağıdaki eşitlikle verilebilir:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (1.1)$$

Burada α , dönüşme derecesi; T, mutlak sıcaklık (K); A, üstel önü faktör (dk); E_a , aktivasyon enerjisi (kJ/mol); R, gaz sabiti (8,314 J/molK); ve $f(\alpha)$, reaksiyon mekanizmasına bağlı olan bir fonksiyondur. Eşitlik (1.1)'in yeniden düzenlenmesi ve her iki tarafının integralinin alınmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_p} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (1.2)$$

Burada $g(\alpha)$, dönüşüm fonksiyonunun integralidir. Polimerin bozunması azalan ya da sigmoidal fonksiyon özelliği gösterir. T_p , pik sıcaklığına (bozunma sıcaklığına) bağlıdır ve α_p , pik sıcaklığındaki dönüşüm derecesidir [5].

1.9.1 Kissinger Metodu

Reaksiyon mekanizması bilinmeksizin Kissinger metodu kullanılarak aktivasyon enerjisi aşağıdaki eşitlikle belirlenebilir;

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = \left\{ \ln \frac{AR}{E_a} + \ln[n(1 - \alpha_{max})^{n-1}] \right\} - \frac{E_a}{RT_{max}} \quad (1.3)$$

Burada β , ısıtma hızı; T_{max} , termogramın büküm noktasındaki sıcaklık; α_{max} , maksimum dönüşüm oranı; ve n, reaksiyon derecesidir. Aktivasyon enerjisi (E_a), $\ln(\beta/T_{max}^2)$ 'nin $1/T$ 'ye karşı eğrisinin eğiminden hesaplanabilir [6].

1.9.2 Flynn–Wall–Ozawa Metodu

Reaksiyon mekanizması bilinmeksizin belli bir dönüşüm kesri için aktivasyon enerjisinin belirlenebildiği bir diğer integral metottur. Verilen dönüşüm değerlerinden aktivasyon enerjilerinin belirlenmesinde kullanılır. Doyle yaklaşımı (1961) ve Denklem (1.2)'nin integrasyonu ile FWO metodunun lineer eşitliği logaritmik formda aşağıdaki gibi yazılabilir [25]:

$$\log(\beta) = \log\left[\frac{AE_a}{g(\alpha)R}\right] - 2.315 - \frac{0.457E_a}{RT} \quad (1.4)$$

Logaritmik ifade doğal logaritmaya (ln) dönüştürülerek de yazılabilir:

$$\ln(\beta) = \ln \left[\frac{AE_a}{g(\alpha)R} \right] - 5.331 - 1.052 \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (1.5)$$

Farklı ısıtma hızlarında aynı dönüşüm oranı için $\ln\beta$ 'nini $1/T$ 'ye karşı eğrisinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır [26].

1.10 Literatür Özeti

Yukarıda açıklandığı gibi polimerlerin birçok kullanım alanının olduğu ve bu kullanım alanlarında bazı özelliklerinin iyileştirilmesi gerektiği belirtilmektedir. Günümüzde, polimer nanokompozitler üzerine yapılan çalışmalar; i. üstün özellikli ve ii. kısa sürede yüksek verimli yeni malzemeler üretmeyi amaçlar. Yapılan araştırmalar neticesinde, polimerik nanokompozitlerin, istenen ve elde edilebilen üstün mekaniksel, ısıl ve elektriksel özellikleri sayesinde birçok uygulama alanı olduğu gözlemlenmiştir. Polimer nanokompozitlere ait ilk çalışmalara 1987 yılında Toyota Araştırma Laboratuvarlarında başlanmış ve geliştirilen Naylon-6/doğal kil (montmorillonit) nanokompozitinin, poliamid (PA) ve konvansiyonel dolgularla hazırlanan PA kompozitlere göre % 50-70 oranlarında daha üstün mekanik ve ısıl özelliklere sahip olduğu saptanmıştır. 1989 yılında bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları hızla yaygınlaşmış ve farklı yapıdaki polimerlerin ve dolgu maddelerinin nanokompozit yapısı üzerindeki araştırmalar büyük bir ivme kazanmıştır. Karbon nanotüpler (KNT) yeni, oldukça yüksek dayanımlı polimer kompozitlerin tasarımı için umut vadeden malzemelerdendir. KNT'nin yüksek aspect oranı (en/boy), mekanik dayanımı ve yüksek elektriksel ve termal iletkenliği sebebiyle birçok polimer-KNT kompozitlerinin performansını baştanbasa geliştireceğine ve bu gelişimlerin yeni uygulamaları mümkün kılacağına inanılmaktadır. Bilim dünyasında, karbon nanotüplerin takviye elemanı olarak kullanıldığı polimerik nanokompozit malzemelerin üretimi ile ilgili yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Ryu ve arkadaşları (2016)_dimetilformamid ve metanol çözücü karışımı içerisinde PMMA yüzeyini aşağıdaki deney şemasına göre çok duvarlı karbon nanotüplerle kaplayarak farklı bileşimli kompozit malzemeler üretmişler ve karbon nanotüp içeriği ağırlıkça % 3 olan nanokompozit örneğinin oldukça yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu (1.23 S/cm) bulmuşlardır [27].

Vu ve arkadaşları (2018) plazma ile muamele edilmiş PMMA mikro boncuklarından ve silanize edilmiş karbon nanotüplerden meydana gelen çekirdek-kabuk yapılı oldukça yüksek iletken özellikli dolgu malzemelerinin üretimi için basit ve düşük maliyetli bir metot geliştirmişler. Bu yöntemin ticari amaçlar için kullanılabilceğini belirlemişlerdir [28].

Kaur ve arkadaşları (2015) fonksiyonelize karbon nanotüpleri kullanarak PMMA ince film esaslı etanol sensörleri üretmişler ve üretilen bu etanol sensörünün bugüne kadar rapor edilenler içerisinde en hızlı tepki verdiğini belirlemişlerdir [29]. Semaan ve Soum (2013) eritme yöntemine göre PMMA/karbon nanotüp ve PE/karbon nanotüp kompozitlerini sentezleyerek morfolojik ve elektriksel, termal, mekaniksel ve reolojik özelliklerini incelemişler ve nanokompozit durumunda polimerlerin termal, mekaniksel ve iletkenlik özelliklerinin arttığını bulmuşlardır. PMMA'nın termal bozunma sıcaklığındaki artışın yaklaşık 5 °C olduğu ve bu değer henüz istenilen düzeyde olmadığını belirtmişlerdir [21]. Madeshwaran ve arkadaşları (2013), polimerizasyon yöntemi ile fonksiyonelize edilmiş karbon nanotüplerle PMMA/karbon nanotüp nanokompozitlerini sentezlemişler ve bu nanokompozitleri FTIR-ATR, Raman spektroskopisi, TG, SEM ve TEM ile karakterize etmişlerdir. PMMA'nın termal kararlılığını arttırmada karbon nanotüp yüzeyinin modifikasyonun önemli bir parametre olduğunu belirlemişler [30]. Qin ve arkadaşları (2003), iskelet olarak tek duvarlı karbon nanotüpleri içeren polimer yapıları, atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) metoduyla karbon nanotüpün yan ve uç duvarlarına n-butylmetaakrilatın bağlanmasıyla sentezlemişler. TDKNT üzerindeki karboksilik asit gruplarını nitrik asit oksidasyonu ile oluşturmuşlardır. AFM, fonksiyonelleştirilmiş TDKNT'nin mika yüzeyinde yayıldığını ve nitrik asitle muamele edilmiş HiPco TDKNT demetlerinin, fonksiyonelleştirme ve polimerizasyon ile ayrı ayrı tüplere ayrıldığını göstermiştir. Orta IR, yakın IR ve Raman spektrumları, nitrik asit oksidasyonunun SWNT üzerinde karboksilik asit grupları oluşturduğunu göstermiştir [31]. Li ve arkadaşları (2008), in situ polimerizasyon yöntemi ile PBMA/Karbon nanotüp kompozitlerini sentezlemişler ve sentezlenen kompozitleri SEM ve TEM ile karakterize etmişlerdir. SEM ve TEM analizlerinden karbon nanotüplerin PBMA matrisinde disperse olduğunu ve karbon nanotüplerin PBMA tarafından sarıldığını; FTIR analizlerinden, karbon nanotüplerin PBMA'ya C-C bağları ile kovalent olarak bağlandığını; kovalent bağlanmadan dolayı

nanokompozitlerin saf PBMA'dan daha yüksek termal kararlılık ve mekaniksel özellikler sergilediğini bulmuşlardır [20].

PVAc endüstride çok farklı uygulamada kullanılır. PVAc esaslı dispersiyonların ve disperse polimer tozların en yaygın kullanımı, yapı ve yapıştırıcı imalatadır. Akrilik esaslı yapıştırıcılar boya teknolojisinde çok daha yaygın olarak kullanılmasına rağmen PVAc, kağıt endüstrisinde ve lateks boyalarda yapıştırıcı olarak kullanılır. Yapı sektöründe farklı amaçlar için kullanılan PVAc'ın nanokompozit ürünlerine yönelik oldukça sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır [32]. Mohsen-Nia ve Doulabi (2010), eksfoliyeli PVAc/montmorillonit nanokompozitlerini in situ polimerizasyon yöntemi ile sentezlemişler ve bu nanokompozitleri elementel analiz, X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimsiz elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak karakterize etmişler. XRD ve AFM sonuçlarından, MMT'nin PVAc matrisinde moleküler seviyede disperse olduğunu; ve eksfoliyeli PVAc/MMT nanokompozitinin PVAc'den daha yüksek camısı geçiş sıcaklığı ve termal özellikler sergilediğini bulmuşlardır [33]. Kalfus ve Jancar (2007), hidroksiapatit nano taneciklerini PVAc matrisinde disperse ederek PVAc/hidroksiapatit nanokompozitlerini sentezlediler. Nanokompozitteki hidroksiapatit taneciklerinin tane boyutunu 5-60 nm aralığında olduğunu belirlediler. Nanokompozitteki en yüksek hidroksiapatit içeriğini % 5 olarak sabit tuttular [34].

Yukarıdaki literatür özetinden görüldüğü gibi PVAc/karbon nanotüp nanokompozitlerinin sentezine yönelik çalışmalar bulunmamaktadır. Ayrıca PVAc'nin termal özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar da oldukça sınırlıdır. Bu çalışmalarda da polimerlerin termal özelliklerinde meydana gelen iyileşmeler henüz istenilen düzeyde değildir.

Yukarıdaki literatür verilerinin ışığında çalışmanın özgün değerlerini;

- i. Reaktivitesi düşük karbon nanotüplere fonksiyonel özellikler kazandırılacak olması,
- ii. Sentezlenen fonksiyonelle karbon nanotüplerin PVAc'nin termal özelliklerinin iyileştirilmesinde ilk kez kullanılacak olması,

- iii. Fonksiyonelizasyonla karbon nanotüpler arasındaki elektriksel ve Van der Waals etkileşimleri önlenerek polimer matrisinde aglomera olmayan homojen disperse olan nanokompozit yapıların elde edilecek olması, ve
- iv. Çalışmanın yayına dönüşme olasılığının yüksek olması oluşturmaktadır.

1.11 Çalışmanın Amacı

Teknolojik gelişmelerin temelinde malzeme alanındaki ilerlemeler ve yeni buluşlar yatmaktadır. Malzeme sektörü, ekonomide tüm faaliyetlere girdi sağlayan temel, yayılğan alanlardan biridir. Bu niteliği açısından mikro-elektronik, biyoteknoloji ve nanoteknoloji ile birlikte sınaî üretimin karakterini dönüştürecek ana teknolojik alanlardan biri olarak kabul edilmektedir. Günümüzde malzeme bilimi tek bir mühendislik dalı olmaktan çıkmış, alt branşları olan metaller, ametaller, kimyasallar, organikler, inorganikler, polimerler vb gibi kollara ayrılmıştır. PVAc endüstrinin farklı kollarında farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Düşük termal özelliklerinden dolayı kullanımı oldukça sınırlıdır. Bu nedenle bu polimerlerin kullanım alanlarını arttırmak ve termal özelliklerini iyileştirmek için farklı çalışmaların yapıldığı literatür özetinden görülmektedir. Ancak elde edilen sonuçlar henüz istenilen düzeyde değildir. Bu özellikleri iyileştirmenin yollarından birisi de karbon nanotüp gibi dolgu maddeleri kullanarak polimerlerin nanokompozit ürünlerini oluşturmaktır. Yakın bir zamanda kendini gösteren ve nanoteknolojiye bağlı olarak gelişen bir uygulama alanı olan polimerik nanokompozitler, bugün tüm dünyada büyük şirketler tarafından ele alınmış ve büyük yatırımlarla ciddi bir ilerleme göstermiştir. Karbon nano tüpler, grafit levhaların silindirik şekle yuvarlanmış olduğu tahmin edilen karbonun tüp şeklindedir. Çapları birkaç nanometre ile 20 nm arasında, boyları ise mikron mertebesindedir [3]. Karbon nanotüpler elektronik, polimer kimyası, bilgisayar, havacılık ve diğer endüstrilerde geniş uygulama alanları olan potansiyel olarak benzersiz, mekanik ve termal özelliklere sahiptirler. Bu farklı özellikleri karbon nanotüpü polimer matrisinde mükemmel bir takviye malzemesine dönüştürür. Literatür özetinden görüleceği gibi bazı polimerlerin termal özelliklerini iyileştirmede karbon nanotüpler kullanılmaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan karbon nanotüplerin herhangi bir fonksiyonel gruba sahip olmaması ve polimer-karbon nanotüp arasındaki etkileşimlerin oldukça sınırlı

olmasından dolayı polimerlerin termal özelliklerindeki iyileştirmelerin henüz istenilen düzeyde olmadığı görülmektedir. Tek tabakalı ve/veya çok tabakalı olarak üretilen karbon nanotüpler, herhangi bir fonksiyonel gruba sahip değildirler. Bu malzemelerin endüstrinin farklı alanlarında kullanılabilmesi için farklı bileşiklerle modifiye edilmesi gerekmektedir. Kısacası teknolojik ve bilimsel gelişmeler sentezlenecek malzemelerin çok fonksiyonlu olmasını gerektirmektedir.

Bu nedenle çalışmanın amacı endüstrinin farklı alanlarında kullanılan PVAc polimerinin doğal yapısından dolayı sahip olduğu düşük termal kararlılığını çok duvarlı karbon nanotüp ve/veya fonksiyonelize çok duvarlı karbon nanotüp ile çözücü uzaklaştırma yöntemine göre nanokompozit ürünlerini oluşturarak iyileştirmektir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelizasyonu hidroksilasyon, karboksilasyon ve silinasyon reaksiyonları ile gerçekleştirilmiştir. Nanokompozitlerin termal özelliklerine, karbon nanotüpün yüzey modifikasyonunun, karbon nanotüp yüzeyindeki fonksiyonel grupların türünün ve dolgu maddesi oranının etkileri araştırılmıştır. Sentezlenen nanokompozitler Fourier transform infrared spektrumu (FTIR), Diferansiyel termal analiz-termogravimetri (DTA-TG), Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir.

Çalışmanın hedefleri ise;

- i. Hidroksil, karboksil ve amin grubu içeren çok duvarlı modifiye karbon nanotüpleri hidroksilasyon, karboksilasyon ve silinasyon reaksiyonları ile sentezleyerek karbon nanotüplerin reaktivitesini arttırmak,
- ii. Sentezlenen organo-modifiye çok duvarlı karbon nanotüplere polimer endüstrisinde yeni kullanım alanları kazandırmak,
- iii. polimer/karbon nanotüp nanokompozitlerinin termal özelliklerinin iyileştirilmesinde modifiye karbon nanotüplerin önemini ortaya çıkarmak,
- iv. termal özellikleri iyileştirilmiş PVAc/fonksiyonelize karbon nanotüp nanokompozitlerini yayınlamak ve endüstrinin hizmetine sunmaktır.

Bu çalışmadan beklenen sonuçlar arasında;

- i. Polimere göre termal özellikleri iyileştirilmiş nanokompozit malzemelerin elde edileceği ve bu polimerlerin endüstride etkin bir şekilde kullanılacağı,
- ii. Modifiye edilmiş karbon nanotüplerle sentezlenen nanokompozitlerin özelliklerinin iyileştirilmesi durumunda polimere göre maliyetin daha düşük olacağı söylenebilir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyal

Çalışmalarda kullanılan çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) (% 90-100, 20 nm, spesifik yüzey alanı=350 m²/g) Nanografi (Ankara) firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan demir (II) klorür tetrahidrat (FeCl₂.4H₂O), 3-aminopropiltrioksolan (3-APTS), toluen (C₇H₆), metanol (CH₃OH), aseton (C₃H₆O) ve poli(vinilasetat) (PVAc) Sigma-Aldrich firmasından; ve hidroklorik asit (HCl), hidrojen peroksit (H₂O₂) ve kloroform (CHCl₃)Merck firmasından satın alınmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

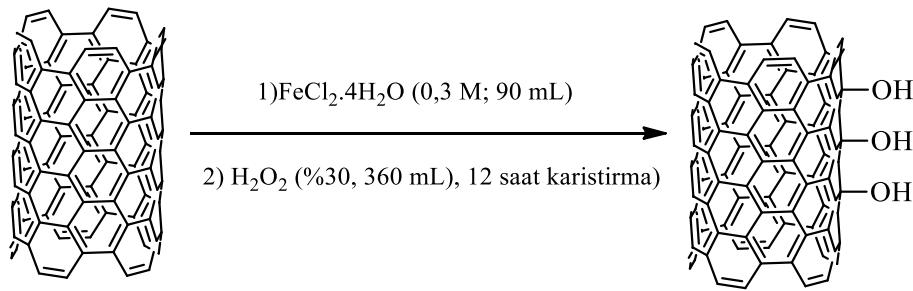
2.2 Metod

2.2.1 Karbon Nanotüp Örneklerinin Saflaştırılması

Hazır olarak temin edilen ÇDKNT safsızlıklarından arındırılmak için ilk önce saflaştırma işlemine tabii tutulmuştur. Bu amaçla 1 g karbon nanotüp ve 100 mL 5 M HCl çözeltisi, 250 mL'lik reaksiyon balonuna konularak 30 °C'de 1 saat ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Daha sonra bu süspansiyon 70 °C'de 48 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda refluks edilmiştir. Refluks işleminden sonra 100 mL'lik çözelti 400 mLsaf su ile seyreltilerek vakum süzme düzeneği yardımı ile 0,45 µm'lik süzgeç kâğıdından süzölmüştür. Süzütünün pH değeri 7 olana kadar saf su ile yıkama işlemi yapılmıştır. Yıkama işleminden sonra 60 °C'de 24 saat etüvde ve daha sonra 60 °C'de 48 saat vakumlu etüvde kurutulan ÇDKNT, p-ÇDKNT olarak etiketlenmiştir [35-37].

2.2.2 Karbon Nanotüpün Hidroksillenmesi

Reaksiyon balonuna 0,5 g p-ÇDKNT ve 30 mL 0,3 M $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ilave edilerek $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat ultrasonik banyoda tutulmuştur. Bu karışım manyetik karıştırıcı üzerine konarak damlatma hunisi yardımıyla içerisine 120 mL % 30'luk H_2O_2 çözeltisi yaklaşık 8 saniyede 1 damla olacak şekilde yavaş yavaş ilave edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığında 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra vakum süzme düzeneği kullanılarak 0,45 μm süzgeç kâğıdı ile süzölmüştür. Ayrıca katı kalıntıları temizlemek için süzöntü % 5'lik HCl çözeltisi ile yıkanarak içindeki safsızlıklar giderilmiş ve saf su ile pH değeri 7 olana kadar yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat etüvde ve daha sonra $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 48 saat vakumlu etüvde bekletilerek kurutulmuş ve p-ÇDKNT-OH olarak etiketlenmiştir. Karbon nanotüpün hidroksilasyonuna ait reaksiyon şeması, Şekil 2.1'de verilmektedir [38].

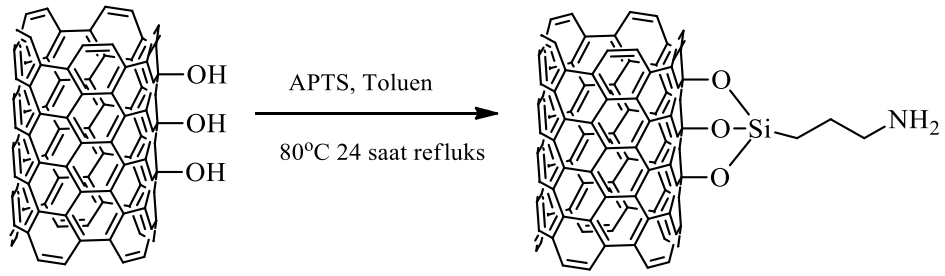


Şekil 2.1: Karbon nanotüpün hidroksilasyonu.

2.2.3 Hidroksil Fonksiyonelize Karbon Nanotüpün 3-APTS ile Modifikasyonu

Reaksiyon balonuna 0,5 g p-ÇDKNT-OH, 2 mL 3-aminopropiltrioksilan (3-APTS) ve 50 mL toluen ilave edilmiştir. Hazırlanan süspansiyon $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yarım saat ultrasonik banyoda tutulmuştur. Bu karışım manyetik karıştırıcıya alınarak geri soğutucu altında $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra reaksiyon ürünü süzölmüştür. Ayrıca katı kalıntıları temizlemek için sırası ile toluen, metanol ve aseton ile üçer defa yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat etüvde ve daha sonra $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat vakumlu etüvde bekletilerek kurutulmuş ve ürün, p-ÇDKNT-O-APTS olarak etiketlenmiştir. 3-APTS ile fonksiyonel hale

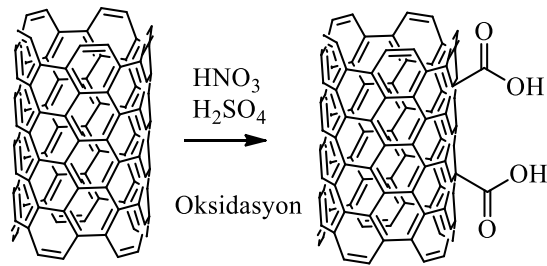
getirilen karbon nanotüpün modifikasyonuna ait reaksiyon şeması, Şekil 2.2’de verilmektedir [39].



Şekil 2.2: Hidroksil fonksiyonelize karbon nanotüpün 3-APTS ile modifikasyonu.

2.2.4 Karbon Nanotüpün Oksidasyonu

Karbon nanotüpün oksidasyonu, reaksiyon balonuna 0,5 g p-ÇDKNT ve 3:1 oranında H_2SO_4/HNO_3 çözeltisinin ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan süspansiyon 3 saat boyunca ultrasonik banyoda tutulmuştur. Sonikasyondan sonra, çözelti distile su ile seyreltilerek süzölmüş ve yıkanmıştır. Çözeltideki karbon nanotüpün pH'sı distile suyun pH'sına eşit olduğunda karbon nanotüp, asitsiz olarak kabul edilmiştir. Daha sonra karbon nanotüp bir etüvde vakum altında gece boyunca kurutulmuş ve p-ÇDKNT-COOH olarak etiketlenmiştir [40]. Karbon nanotüpten sentezlenen okside karbon nanotüpe ait reaksiyon şeması, Şekil 2.3'te verilmektedir.



Şekil 2.3: Karbon nanotüpün oksidasyonu.

2.2.5 Nanokompozitlerin Hazırlanması

Saf ve fonksiyonelize ÇDKNT örneklerinin PVAc polimeri ile nanokompozitleri çözücü uzaklaştırma metoduna göre sentezlenmiştir. PVAc matrisinde karbon nanotüpün ağırlıkça oranı % 0,25-1 aralığında seçilmiştir. Deneylede 1 g PVAc tartılıp 100 mL'lik erlen içerisinde 50 mL kloroform çözücüsü ile karıştırılarak 3 saat manyetik karıştırıcıda tutulmuştur. Diğer yandan ÇDKNT örneklerinden; % 0,25'lik için 0,0025 g; % 0,5'lik için 0,005 g; ve % 1'lik için 0,01 g karbon nanotüp tartılıp içinde 40 mL kloroform bulunan 100 mL'lik erlene ilave edilmiş ve 3 defa 15 dakika süresince homöjenizatör işlemine tabii tutulmuştur. Daha sonra bu süspansiyona 10 mL daha kloroform ilave edilerek hacmi 50 mL'ye tamamlanmış ve 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Ardından 30 °C'de 2 saat ultrasonik banyoda tutulmuştur. Hazırlanan matris çözeltisi (1 g PVAc+50 mL kloroform) ile hazırlanan takviye çözeltisi (ÇDKNT+50 mL kloroform) 250 mL'lik erlende karıştırılmıştır. Karışım 2 saat ultrasonik banyoda tutulmuş ve 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonrasında karışım teflon petri kabına aktarılarak 24 saat etüvde bekletilerek çözücüsü buharlaştırılmıştır. Etüvden çıkarılan nanokompozit 7 gün süresince vakumlu etüvde tutularak kurutulmuştur [17]. Bu yöntemle çalışmada sentezlenen nanokompozitler, Tablo 2.1'de verilmektedir.

Tablo 2.1: PVAc/ÇDKNT Nanokompozitleri.

Seri	Kodu	Nanokompozit adı
1. seri	MT10	PVAc/p-ÇDKNT (% 0,25)
	MT11	PVAc/p-ÇDKNT(% 0,5)
	MT12	PVAc/p-ÇDKNT(% 1)
2. seri	MT20	PVAc/p-ÇDKNT-OH (% 0,25)
	MT21	PVAc/p-ÇDKNT-OH (% 0,5)
	MT22	PVAc/p-ÇDKNT-OH (% 1)
3. seri	MT30	PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 0,25)
	MT31	PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 0,5)
	MT32	PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1)
4. seri	MT40	PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,25)
	MT41	PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5)
	MT42	PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 1)
5. seri	MT50	PVAc/p-ÇDKNT-COOH-APTS (% 0,25)
	MT51	PVAc/p-ÇDKNT-COOH-APTS (% 0,5)
	MT52	PVAc/p-ÇDKNT-COOH-APTS (% 1)

2.3 Karakterizasyon

Karbon nanotüp ve fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp örnekleri ile PVAc polimeri kullanarak sentezlenmiş ile hazırlanan PVAc/p-ÇDKNT nanokompozit örneklerinin karakterizasyonu aşağıdaki cihazlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3.1 BET Yüzey Alanı Analizi

Örneklerin BET yüzey alanı ölçümleri yapılmadan önce örnekler 200-300 °C aralığında 24 saat degaz edilmiştir. Degaz edilen örneklerin yüzey alanı ölçümleri sıvı azot ortamında (77 K) saf azot gazının adsorbat olarak kullanılmasıyla Quantachrome Nova 2200e serisi cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3.2 FTIR-ATR Analizi

Örneklerin FTIR-ATR spektrumları, PerkinElmer Spektrum 100 cihazı kullanılarak 650-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

2.3.3 DT/TG Analizi

Örneklerin termal kararlılığı ve kinetik özellikleri PerkinElmer marka Diamond DT/TGA cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin DT/TG termogramları dakikada 10 °C'lik sıcaklık artışı ile 30-600 °C aralığında ve kinetik analizler ise dakikada 5, 10, 15 ve 20 °C'lik sıcaklık artışı ile 30-600 °C aralığında alınmıştır.

2.3.4 DSC Analizi

Örneklerin camsı geçiş sıcaklıkları Perkin Elmer marka Diamond 4000 DSC cihazı kullanılarak dakikada 2⁰C sıcaklık artışı ile 30-60⁰C aralığında gerçekleştirilmiştir.

2.3.5 SEM Analizi

Örneklerin SEM görüntüleri Zeiss EVO LS 10 model cihaz kullanılarak 20 kV ve belirli büyütme oranlarında alınmıştır.

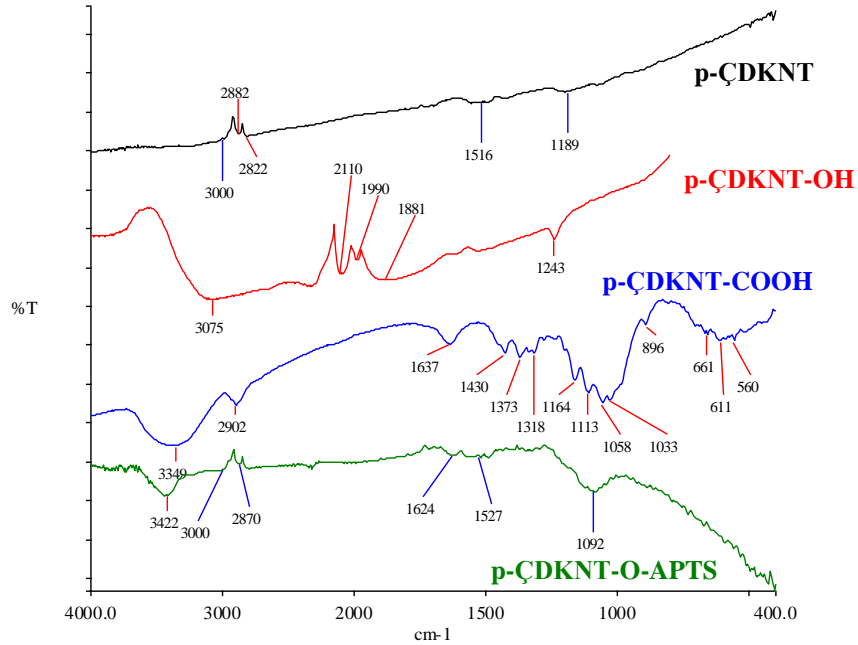
3. BULGULAR

Bu çalışmada kullanılmış p-ÇDKNT ve modifiye edilmiş örnekleri ile sentezlenen PVAc nanokompozitlerinin karakterizasyonu FTIR-ATR, SEM, DTA/TG ve DSC cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen deneysel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

3.1 FTIR-ATR Analizleri

3.1.1 p-ÇDKNT ve modifiye p-ÇDKNTlerin FTIR-ATR Spektrumları

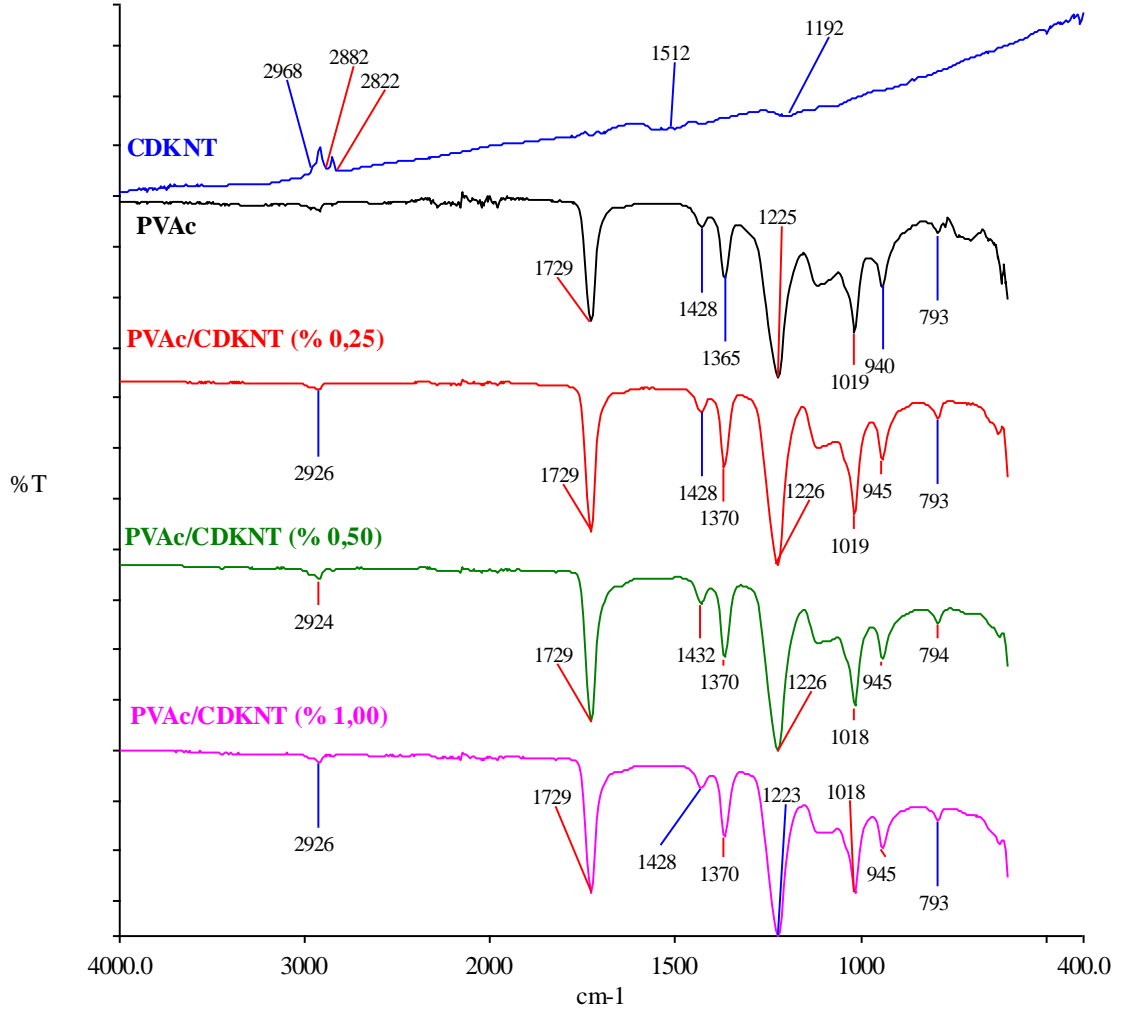
p-ÇDKNT ve modifiye p-ÇDKNTlerin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.1’de verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi modifikasyon işlemi ile p-ÇDKNT’nin FTIR-ATR spektrumlarında önemli değişikliklerin meydana geldiği söylenebilir.



Şekil 3.1: p-ÇDKNT ve modifiye p-ÇDKNTlerin FTIR-ATR spektrumları.

3.1.2 VAc/p-ÇDKNT Nanokompozitleri

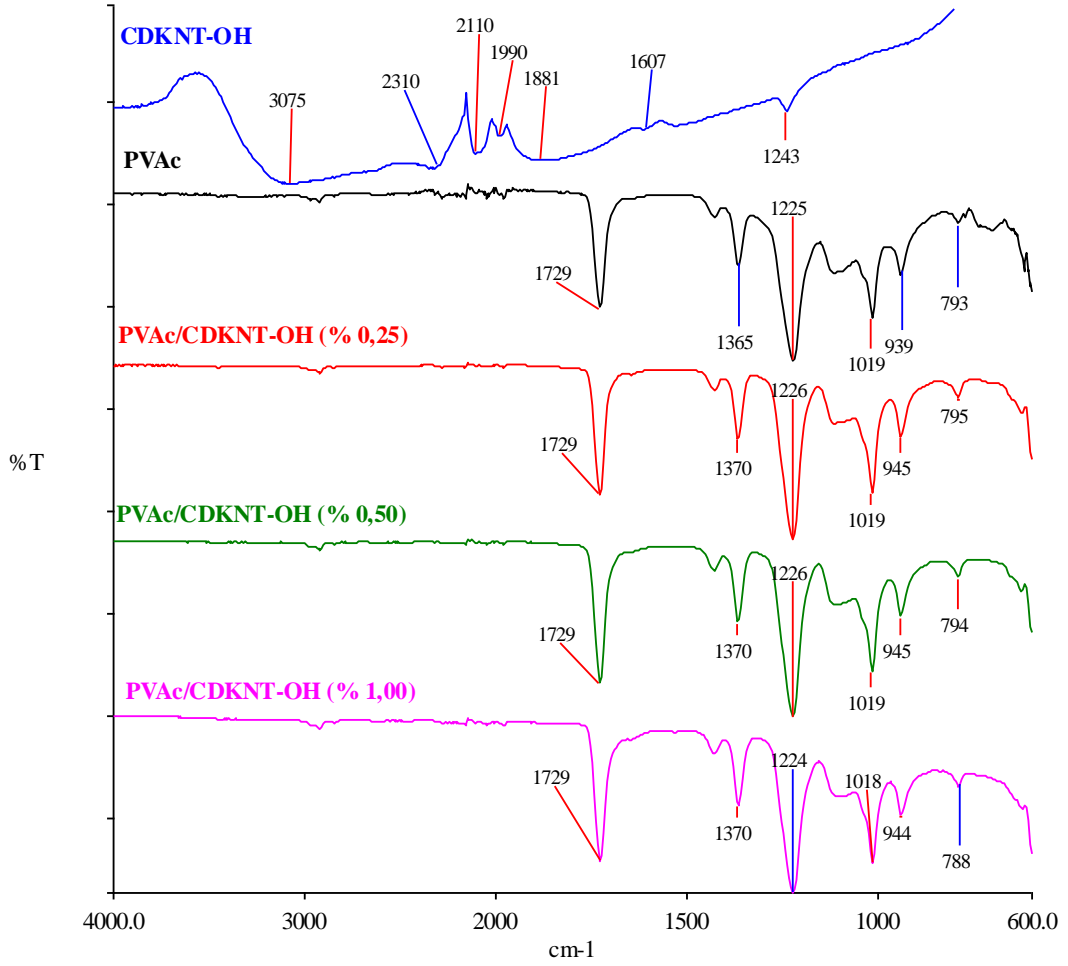
PVAc, p-ÇDKNT ve PVAc/p-ÇDKNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları, Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2: PVAc, p-ÇDKNT ve PVAc/p-ÇDKNT nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.

3.1.3 PVAc/p-ÇDKNT-OH Nanokompozitleri

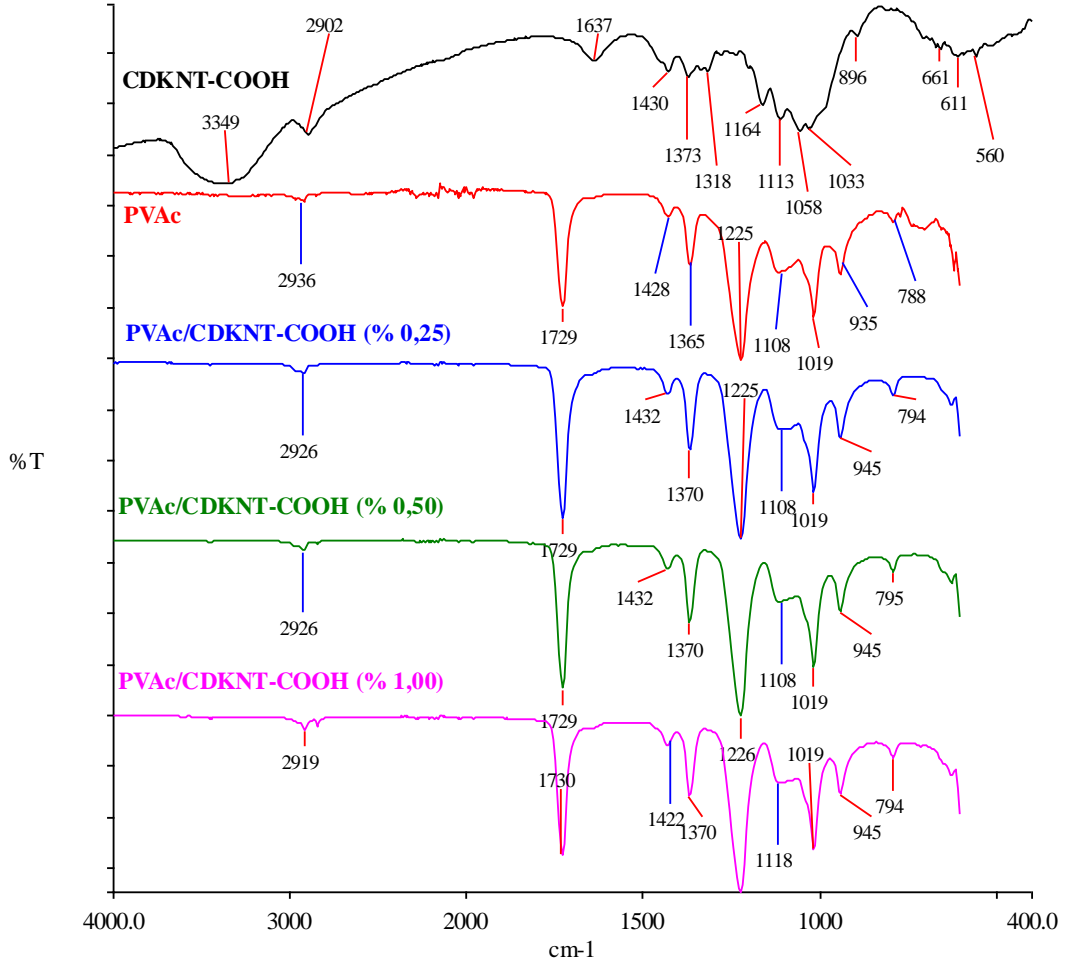
PVAc, p-ÇDKNT-OH ve PVAc/p-ÇDKNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları, Şekil 3.3’de verilmektedir.



Şekil 3.3: PVAc, p-ÇDKNT-OH ve PVAc/p-ÇDKNT-OH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.

3.1.4 PVAc/p-ÇDKNT-COOH Nanokompozitleri

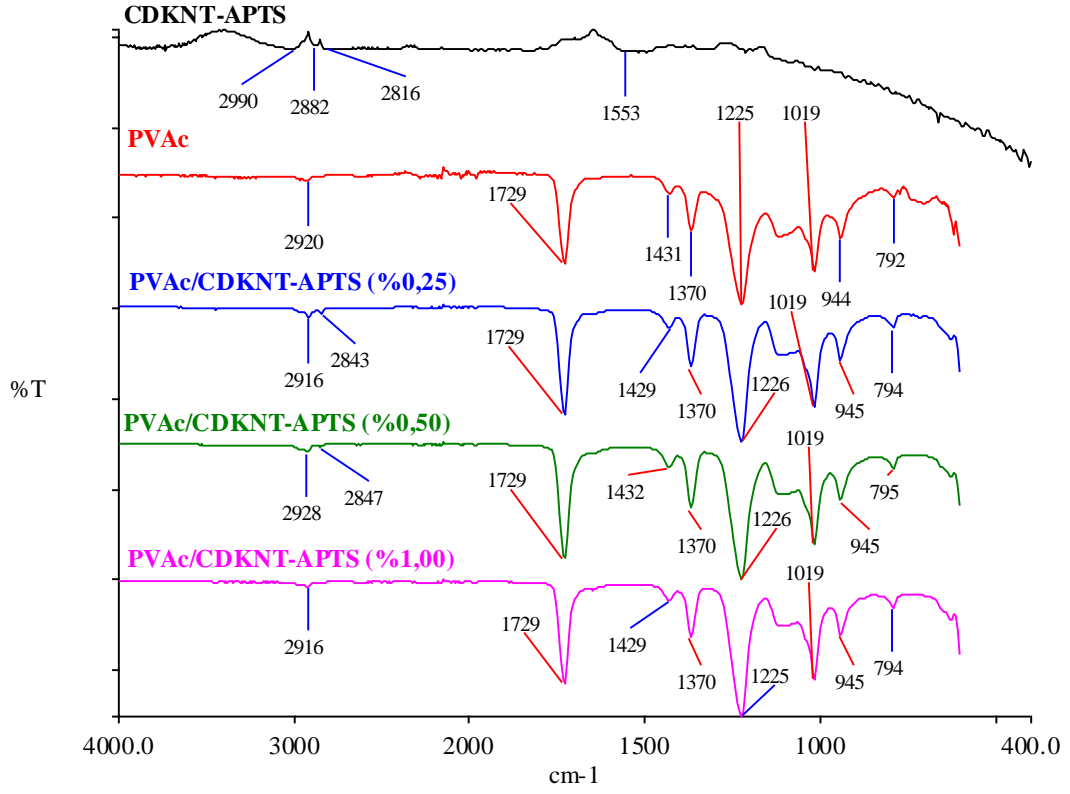
PVAc, p-ÇDKNT-COOH ve PVAc/p-ÇDKNT-COOH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları, Şekil 3.4’de verilmektedir.



Şekil 3.4: PVAc, p-ÇDKNT-COOH ve PVAc/p-ÇDKNT-COOH nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.

3.1.5 PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS Nanokompozitleri

PVAc, p-ÇDKNT-O-APTS ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları, Şekil 3.5’de verilmektedir.

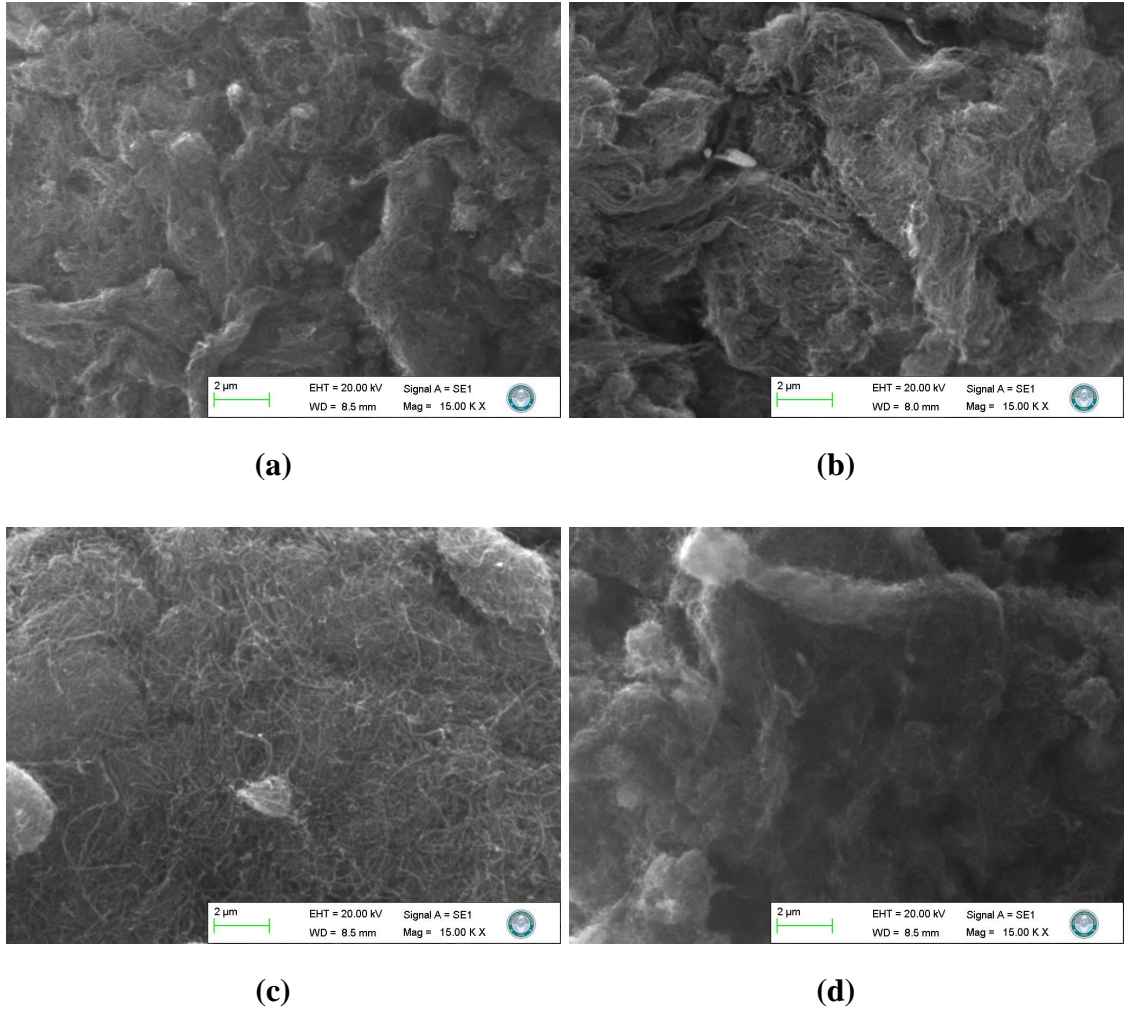


Şekil 3.5: PVAc, p-ÇDKNT-O-APTS ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumları.

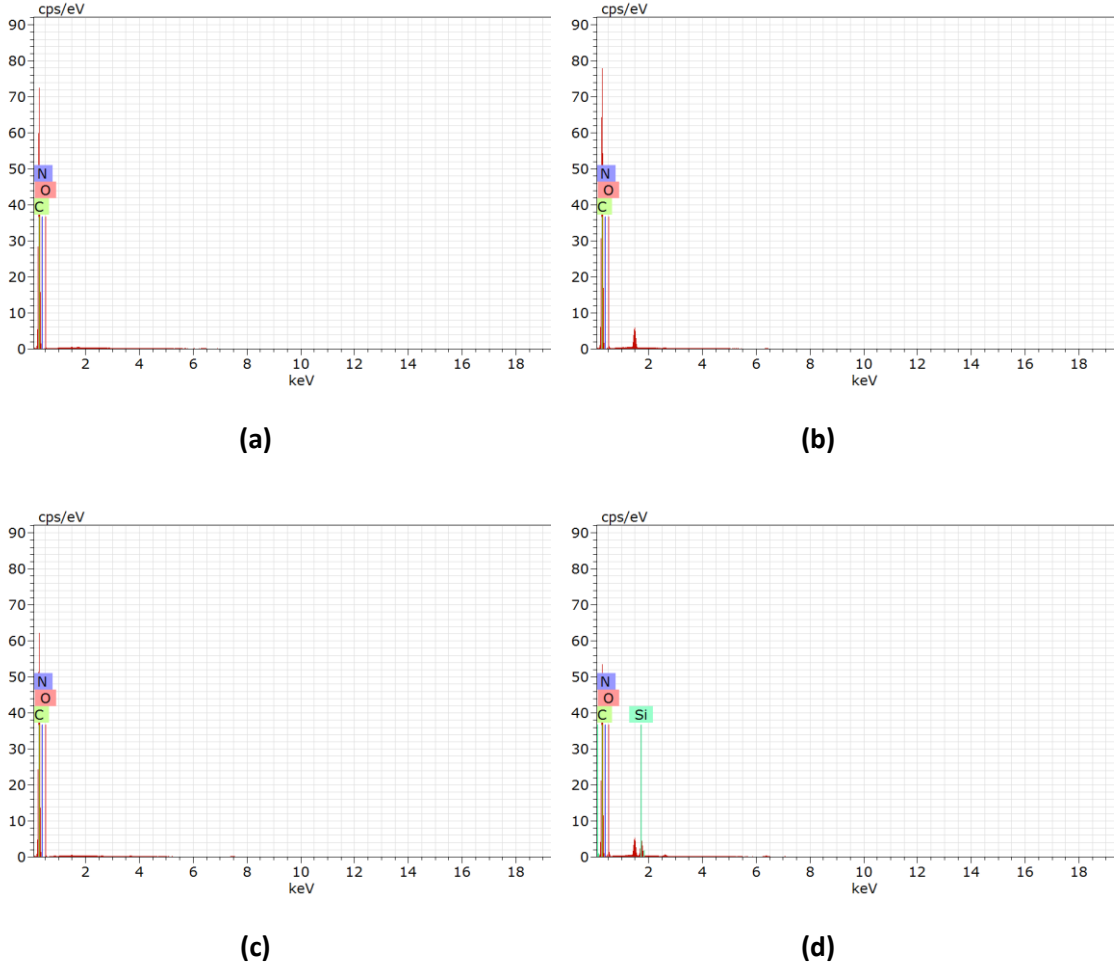
3.2 SEM Analizi

3.2.1 p-ÇDKNT ve modifiye p-ÇDKNTlerin SEM Görüntüleri

p-ÇDKNT ve modifiye p-ÇDKNT'lerin aynı büyütme oranlarında alınmış SEM ve EDX görüntüleri sırasıyla Şekil 3.6 ve 3.7'de verilmektedir. p-ÇDKNT'lerin tüpsü yapıda ve EDX spektrumlarından modifikasyonun gerçekleştiği görülmektedir.



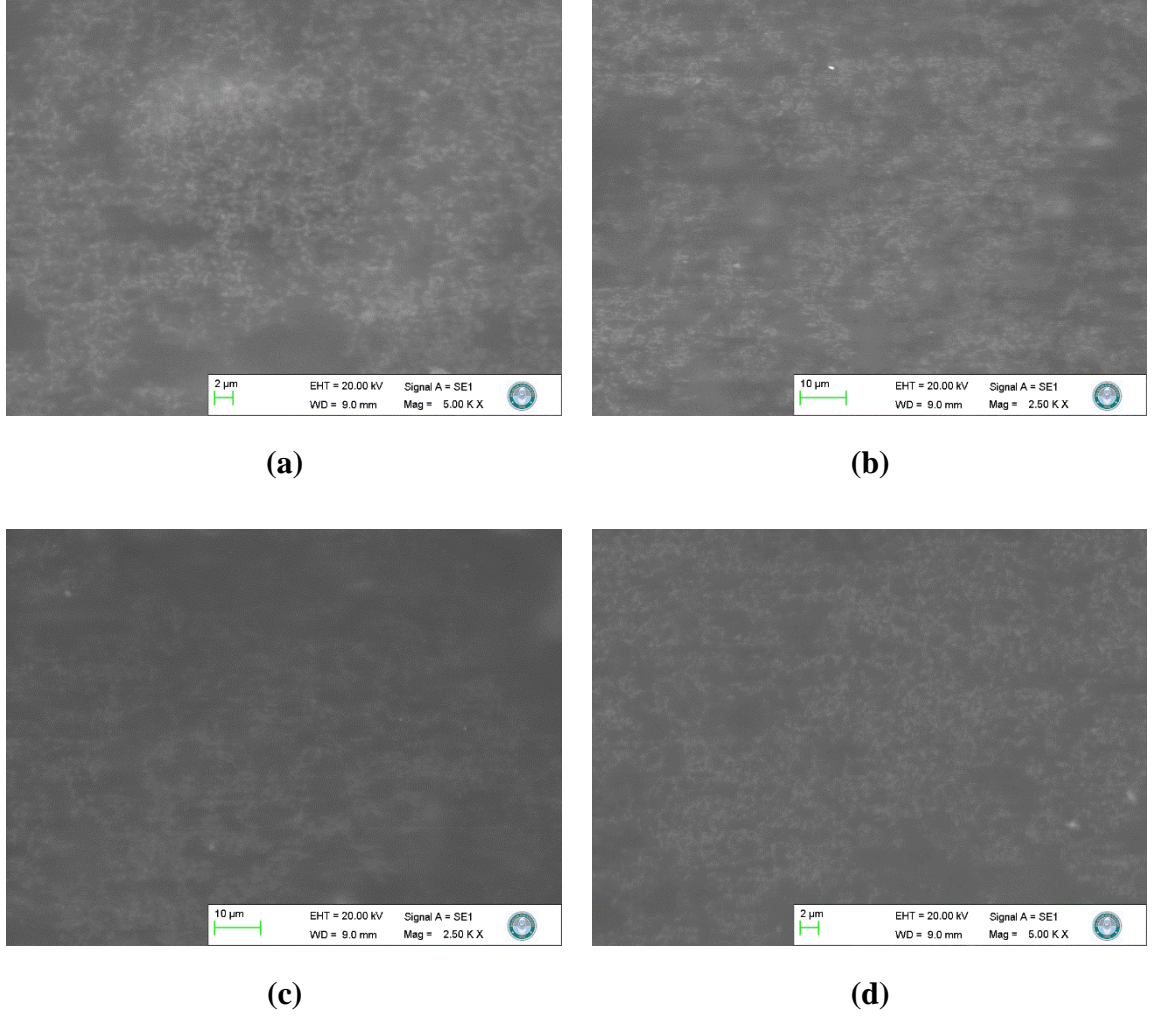
Şekil 3.6: a. p-ÇDKNT, b. p-ÇDKNT-OH, c. p-ÇDKNT-COOH, ve d. p-ÇDKNT-O-APTS örneklerinin SEM görüntüleri.



Şekil 3.7: a. p-ÇDKNT, b. p-ÇDKNT-OH, c. p-ÇDKNT-COOH, ve d. p-ÇDKNT-O-APTS örneklerinin EDX spektrumları.

3.2.2 Nanokompozitlerin SEM Görüntüleri

Bazı PVAc/p-ÇDKNT nanokompozitlerinin SEM görüntüleri, Şekil 3.8'de verilmektedir.

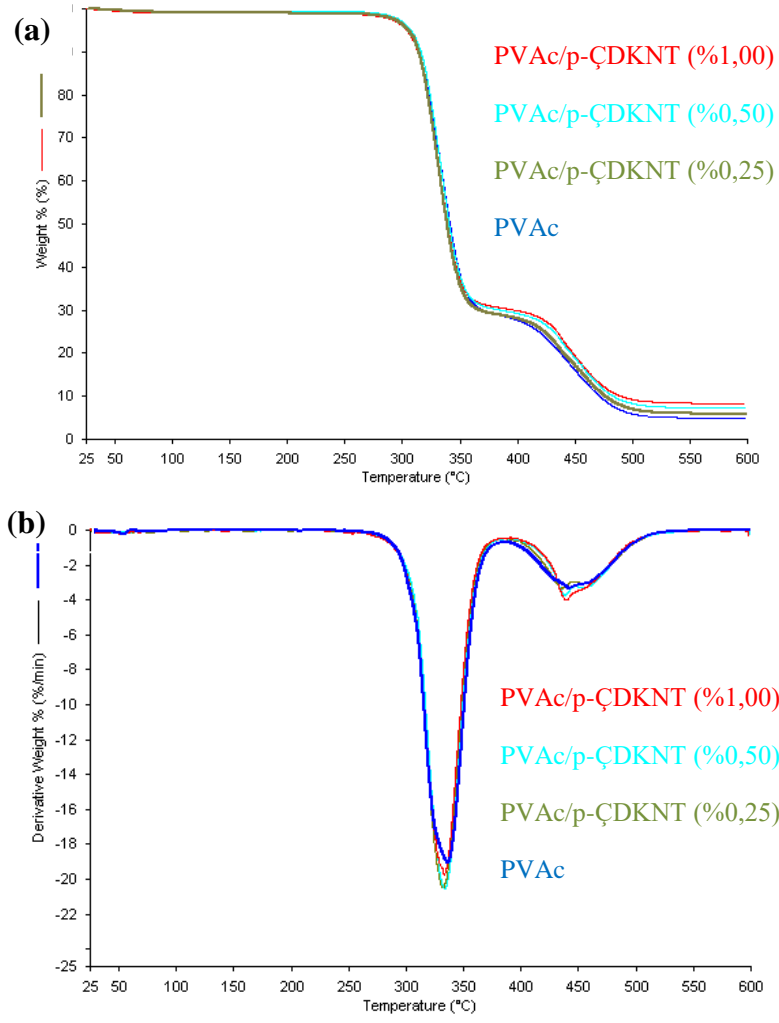


Şekil 3.8: a. PVAc/p-ÇDKNT, b. PVAc/p-ÇDKNT-OH, c. PVAc/p-ÇDKNT-COOH, ve d. PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.

3.3 TG Analizleri

3.3.1 PVAc/p-ÇDKNT Nanokompozitleri

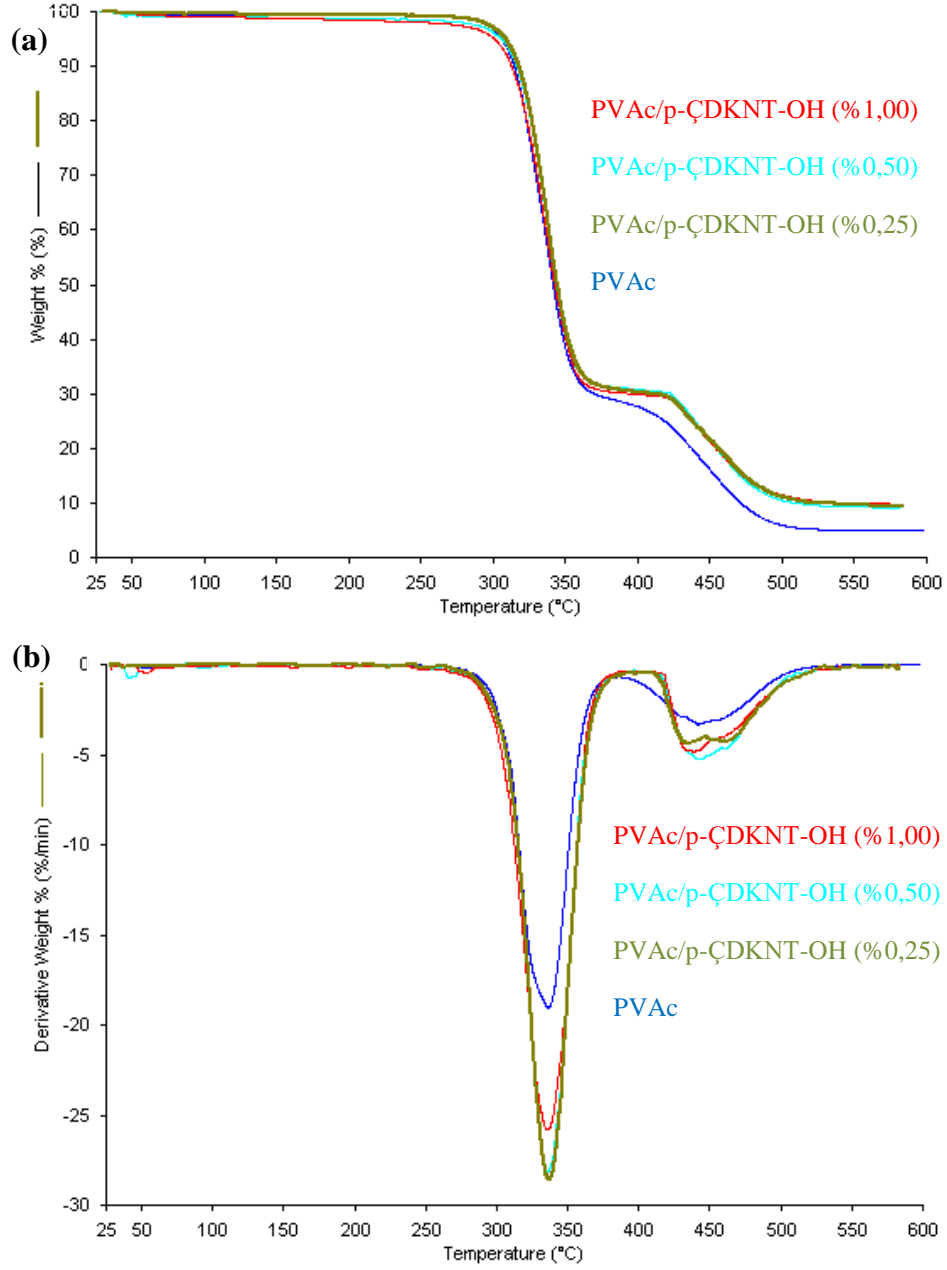
Saf PVAc ve PVAc/p-ÇDKNT nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] termogramları, Şekil 3.9a ve b'de verilmektedir. Şekil, nanokompozit durumunda PVAc'nin termal özelliğinde önemli bir değişimin meydana gelmediğini ancak nanokompozitlerin rezidü miktarının dolgu miktarının artmasıyla arttığını göstermektedir.



Şekil 3.9: Saf PVAc ve PVAc/p-ÇDKNT nanokompozitlerine ait a. TG ve b. d[TG] termogramları.

3.3.2 PVAc/p-ÇDKNT-OH Nanokompozitleri

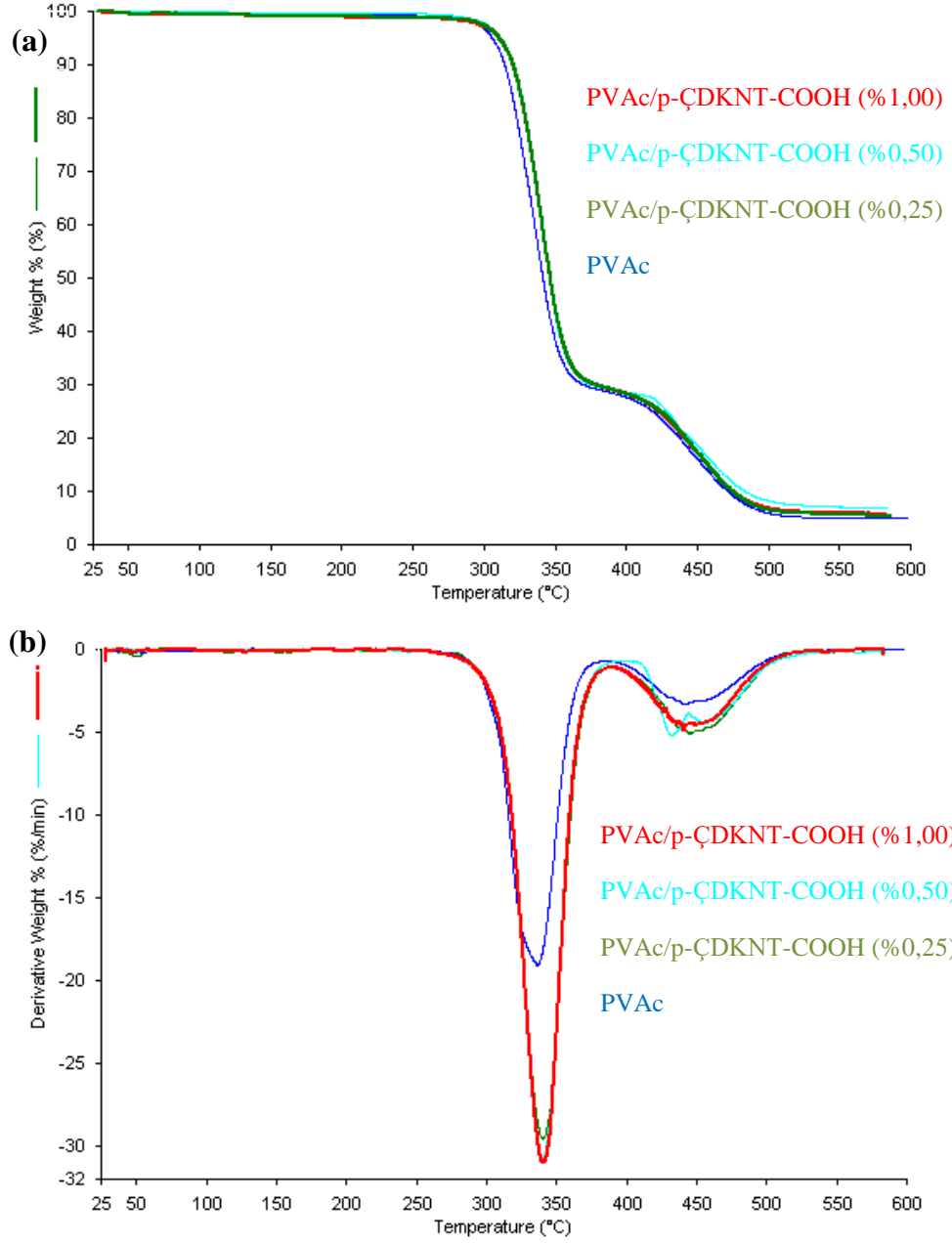
Saf PVAc ve PVAc/p-ÇDKNT-OH nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] termogramları, Şekil 3.10a ve b'de verilmektedir.



Şekil 3.10: Saf PVAc ve PVAc/p-ÇDKNT-OH nanokompozitlerine ait a. TG ve b. d[TG] termogramları.

3.3.3 PVAc/p-ÇDKNT-COOH Nanokompozitleri

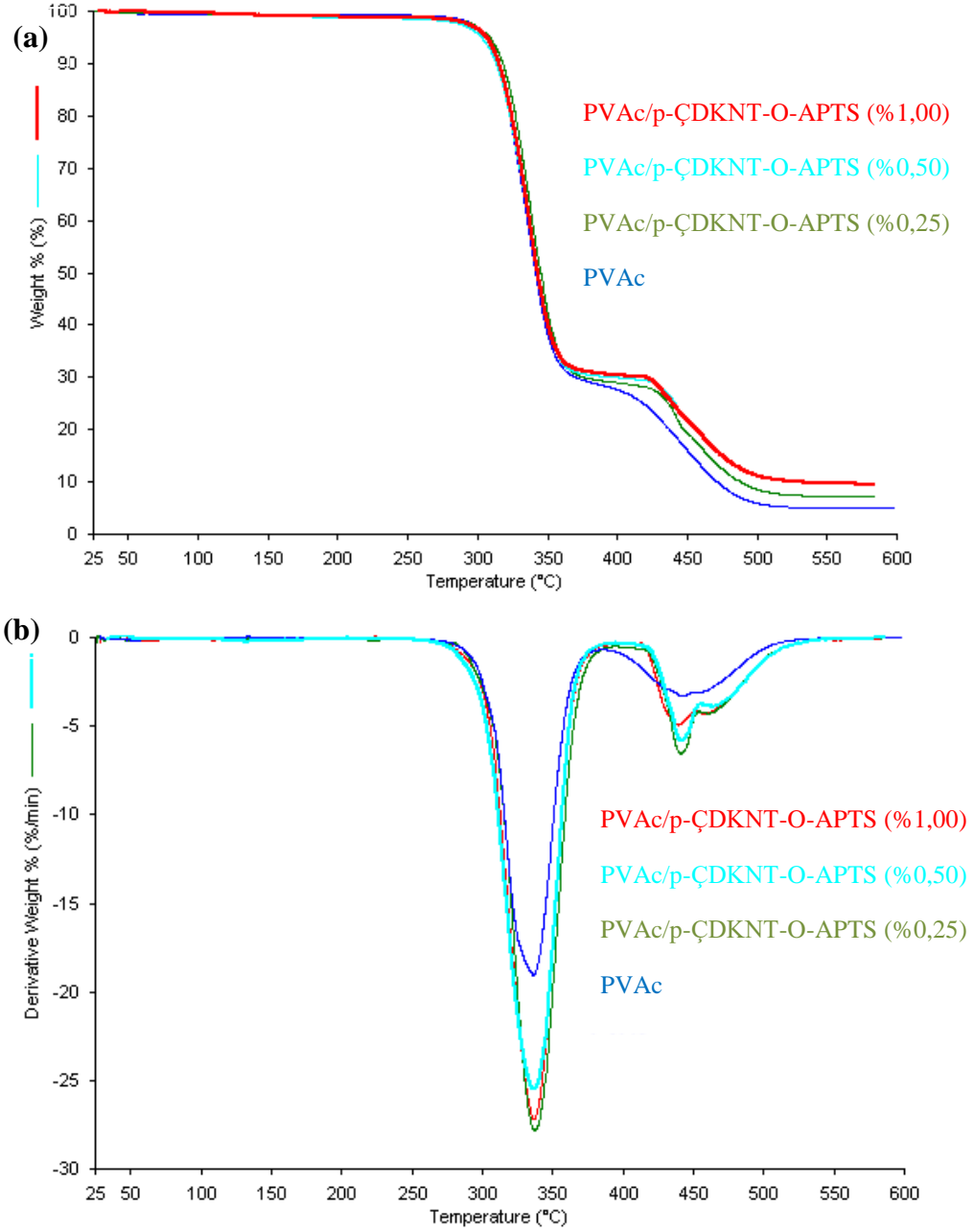
Saf PVAc ve PVAc/p-ÇDKNT-COOH nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] termogramları, Şekil 3.11a ve b'de verilmektedir.



Şekil 3.11: Saf PVAc ve PVAc/p-ÇDKNT nanokompozitlerine ait a. TG ve b. d[TG] termogramları.

3.3.4 PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS Nanokompozitleri

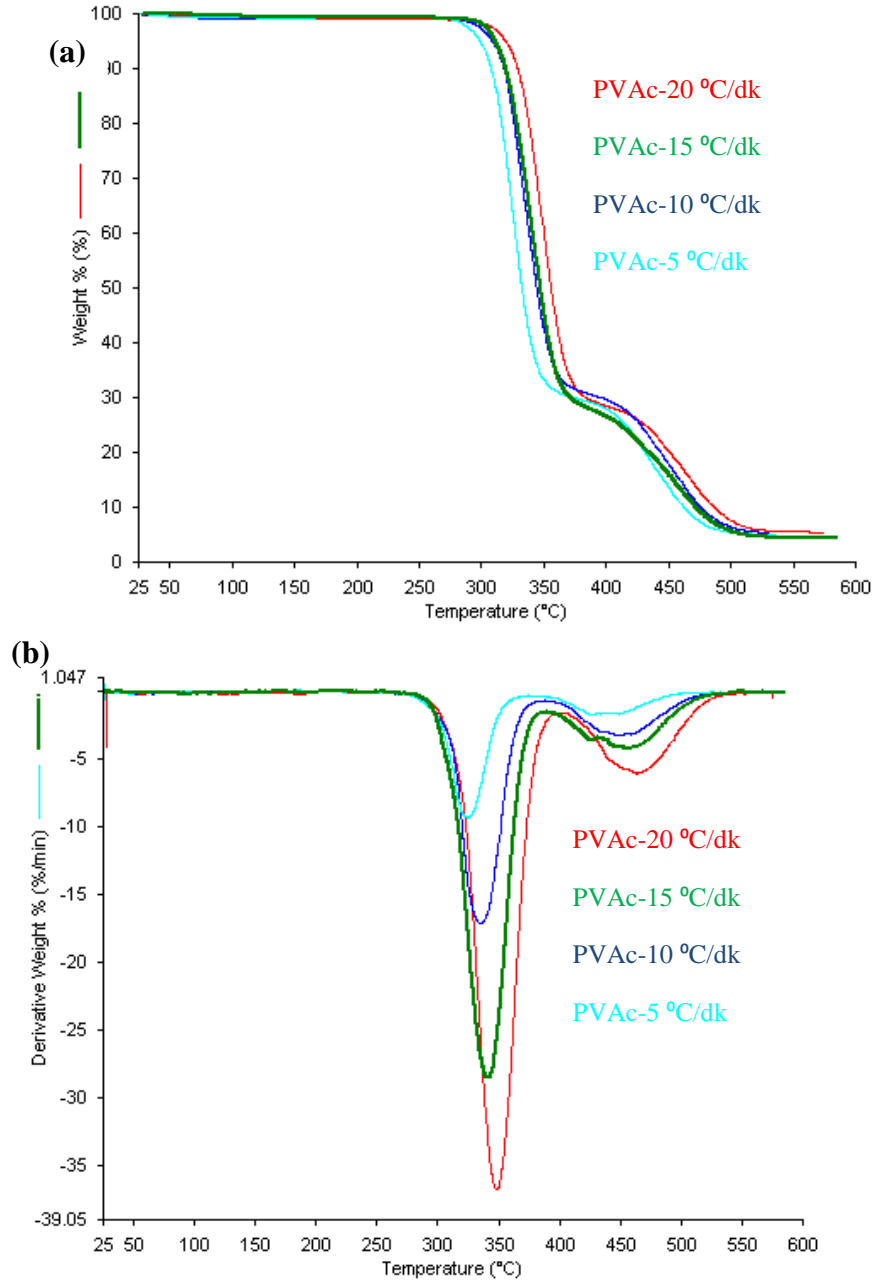
Saf PVAc ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS nanokompozitlerine ait TG ve d[TG] termogramları, Şekil 3.12a ve b'de verilmektedir.



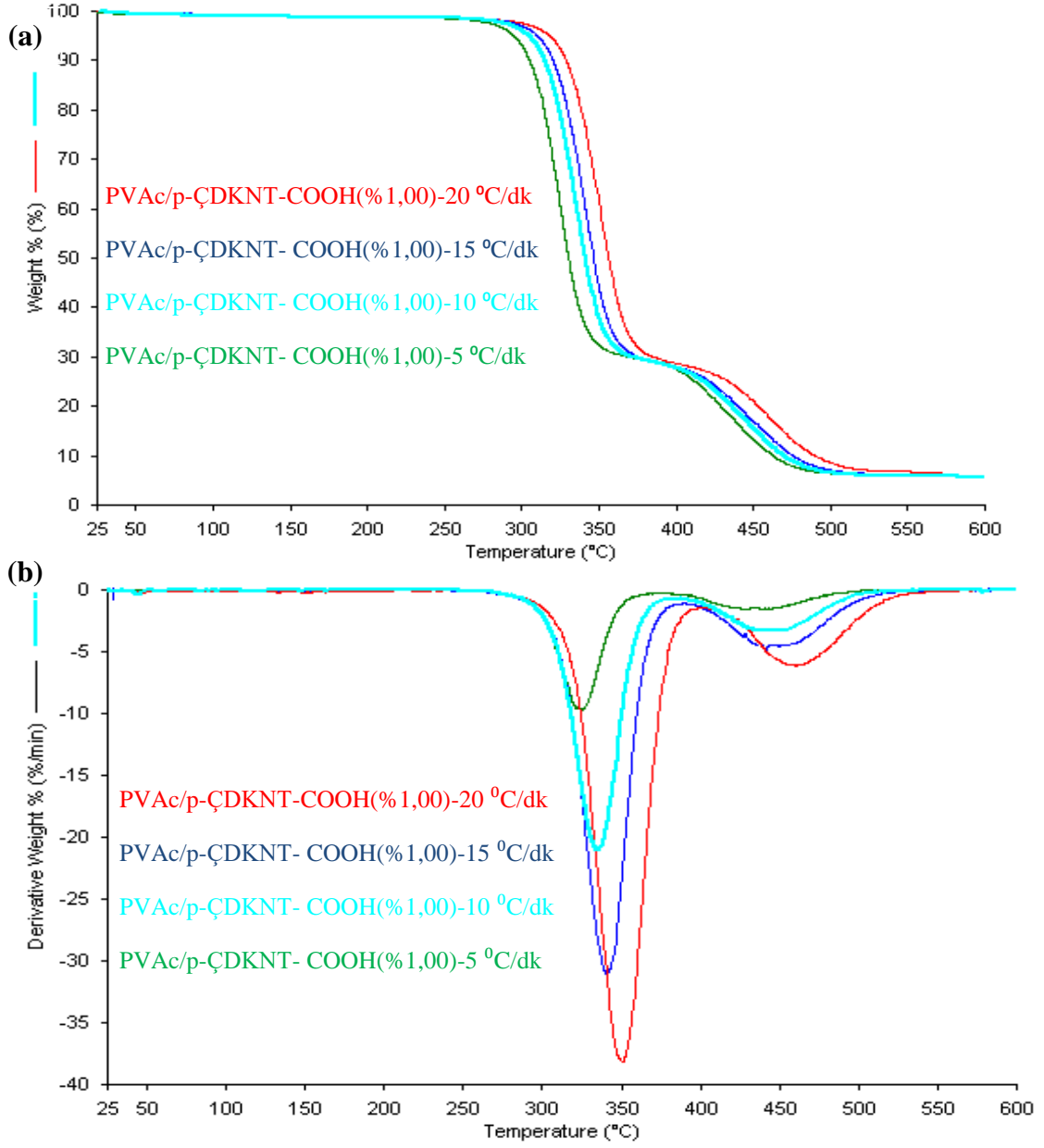
Şekil 3.12: Saf PVAc ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS nanokompozitlerine ait a. TG ve b. d[TG] termogramları.

3.4 Termal Kinetik Analizi

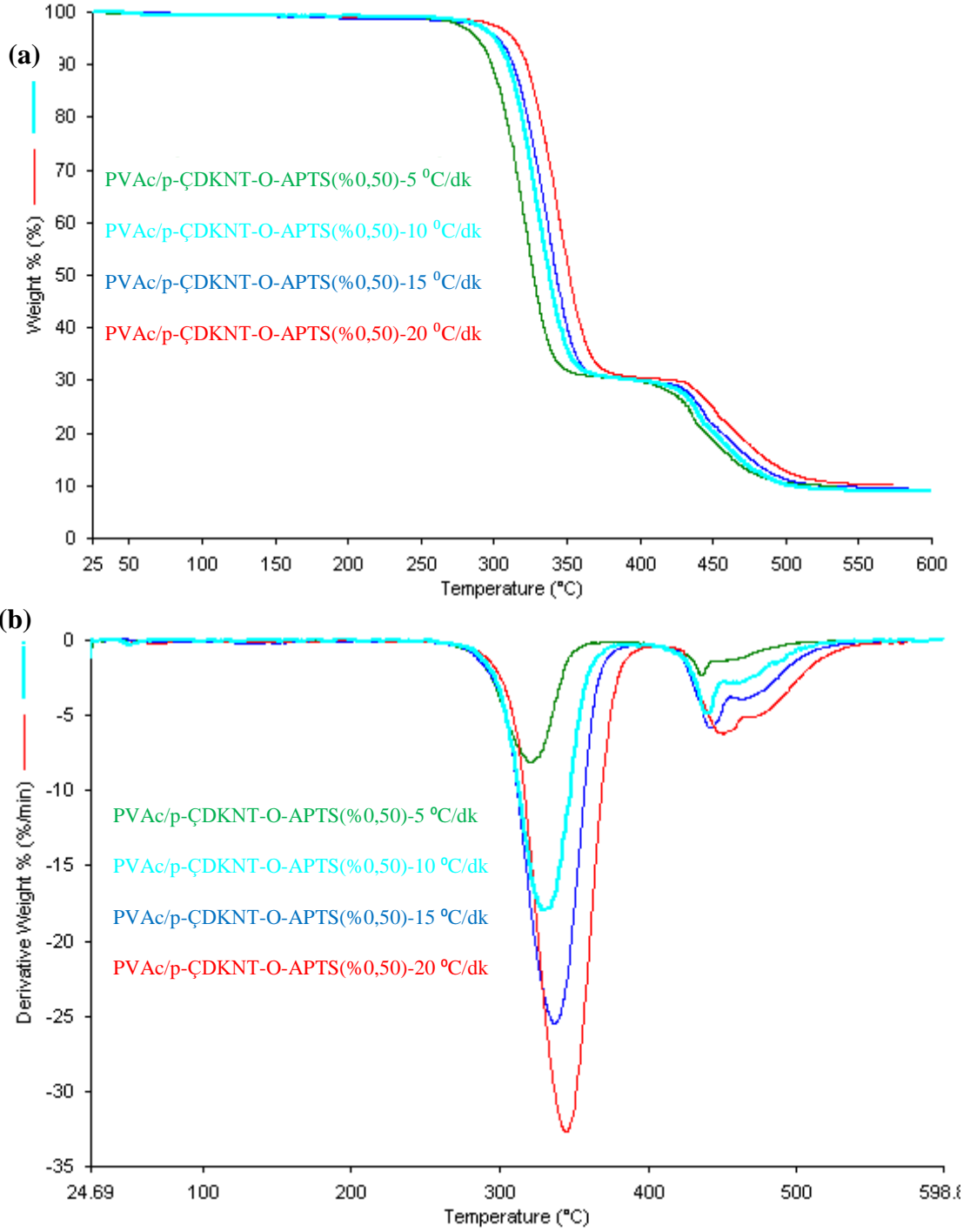
PVAc filmi ve PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozitlerinin dakikada 5, 10, 15 ve 20 ⁰C'lik ısıtma hızlarında elde edilen TG ve d[TG] termogramlar sırasıyla Şekil 3.13-3.15'de verilmektedir.



Şekil 3.13: PVAc filminin farklı ısıtma hızlarındaki a. TG ve b. d[TG] termogramları.



Şekil 3.14: PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarındaki a. TG ve b. d[TG] termogramları.



Şekil 3.15: PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarındaki a. TG ve b. d[TG] termogramları.

3.5 DSC Analizi

Karbon nanotüp ve modifiye karbon nanotüp örneklerinin PVAc ile sentezlenen nanokompozit örneklerinin DSC analizi dakikada 2 °C'lik sıcaklık artışı ile 30-60 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. DSC termogramlarından elde edilen Tg

değerleri Tablo 3.1’de verilmektedir. Tablodan görüldüğü gibi PVAc matrisine p-ÇDKNT ve modifiye p-ÇDKNT örneklerinin ilavesiyle polimerin camsı geçiş sıcaklığında önemli bir değişimin meydana gelmediği görülmektedir.

Tablo 3.1: PVAc/Karbon nanotüp nanokompozitlerinin T_g değerleri.

Örnekler	T_g (°C)
PVAc	46,43
PVAc/p-ÇDKNT (% 0,25)	45,11
PVAc/p-ÇDKNT (% 0,50)	45,92
PVAc/p-ÇDKNT (% 1,00)	45,45
PVAc/p-ÇDKNT-OH (% 0,25)	46,05
PVAc/p-ÇDKNT-OH (% 0,50)	45,97
PVAc/p-ÇDKNT-OH (% 1,00)	45,23
PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 0,25)	46,37
PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 0,50)	46,23
PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1,00)	45,88
PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,25)	-
PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,50)	45,59
PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 1,00)	41,54

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

PVAc ve karbon nanotüp örnekleri ile sentezlenen nanokompozitlerin FTIR-ATR, SEM, DTA/TG ve DSC analizlerinden elde edilen sonuçlar aşağıda tartışılmaktadır.

4.1 FTIR-ATR Analizi

Kızılötesi spektroskopi (IR), rutin olarak birçok kalitatif ve kantitatif kimyasal analiz için kullanılır [41]. Bugün, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), organik polimerik bileşiklerin bileşimlerini ve moleküler yapılarını aydınlatmak için kullanılan en önemli enstrümantal yöntemlerden biridir. Şekil 3.1, p-ÇDKNT, p-ÇDKNT-OH, p-ÇDKNT-COOH ve p-ÇDKNT-O-APTS örneklerine ait FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. Örneklerin FTIR-ATR spektrumlarındaki 2882 ve 2822 cm^{-1} 'deki bantlar alifatik CH_x gruplarına atfedilmektedir. 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 gruplara yorumlanmaktadır [42]. p-ÇDKNT-OH'a ait FTIR-ATR spektrumunda 3075 cm^{-1} civarında yayvan bant gözlenmektedir. Bu bant p-ÇDKNT örneklerinin hidroksilasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca alifatik CH_x gruplarının varlığının arttığını gösteren 2110, 1990, 1881 ve 1243 cm^{-1} 'deki bantlarda aynı spektrumdan görülmektedir. p-ÇDKNT-COOH'a ait FTIR-ATR spektrumunda, diğer spektrumlarda sayılan bantlara ek olarak 1637 cm^{-1} 'deki bantlar, p-ÇDKNT örneğinde mevcut olan C-C iskeletlerine bağlı olarak ortaya çıkan karboksil gruplarına ve 1164 cm^{-1} 'de çıkan bant C-O gruplarına aittir. p-ÇDKNT-O-APTS'a ait FTIR-ATR spektrumunda 3422 ve 1527 cm^{-1} 'de çıkan bantlar N-H eğilme titreşimlerine aittir. 2870 cm^{-1} 'deki bant - NH_2 , 1624 cm^{-1} 'deki bant ise - CH_2 - fonksiyonel gruplarına ait titreşimlerden kaynaklanmaktadır. Modifiye p-ÇDKNT örneğine ait spektrumunda bu fonksiyonel gruplara ait bantların çıkması modifikasyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 3.2-3.5, PVC ve nanokompozitlerine ait FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir. Şekiller, PVAc'nin karbonil grubundan kaynaklanan 1728 cm^{-1} 'de

güçlü bir asetat ester absorbands bandı göstermektedir. PVAc molekülü için diğer spesifik absorbands bantları 1428 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , 1225 cm^{-1} ve 1019 cm^{-1} 'deki bandlardır. 1225 cm^{-1} ve 1019 cm^{-1} 'deki pikler, PVAc'nin varlığını ölçmek ve tanımlamak için kullanılan bandlardır [43]. Tüm nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumları PVAc'nin spektrumu ile karşılaştırıldığında 1365 cm^{-1} 'deki pikinde 5 birimlik bir kayma gözlenmiştir.

4.2 SEM Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), çeşitli malzemelerin morfolojisini değerlendirmek için kullanılan yüksek çözünürlüklü görüntüleme sistemidir. Bu çalışmada p-ÇDKNT'den sentezlenen modifiye karbon nanotüplerin SEM ve EDX görüntüleri Şekil 3.6-3.7'de verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi p-ÇDKNT ve modifiye p-ÇDKNT örnekleri tüplü yapılarını korumaktadırlar. p-ÇDKNT'den sentezlenen p-ÇDKNT-OH ve p-ÇDKNT-COOH'ın EDX analiz sonuçları yapıda oksijen miktarını arttırdığını göstermektedir. Bu da p-ÇDKNT'ye hidroksil grubunun ve karboksil grubunun bağlandığının bir göstergesidir. Yine p-ÇDKNT-OH'dan sentezlenen p-ÇDKNT-O-APTS'nin EDX analiz sonuçları incelendiğinde yapıda silisyum ve azotun varlığına rastlanmaktadır. Bu sonuçlar p-ÇDKNT'nin organo modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. EDX analizlerinden hesaplanan karbon nanotüp örneklerinin elementel içerikleri Tablo 4.1'de verilmektedir. PVAc'nin karbon nanotüplerle hazırlanan nanokompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 3.8'de verilmiştir. Şekillerden PVAc matrisinde karbon nanotüplerin polimer matrisinde tüpsü yapıda disperse oldukları söylenebilir.

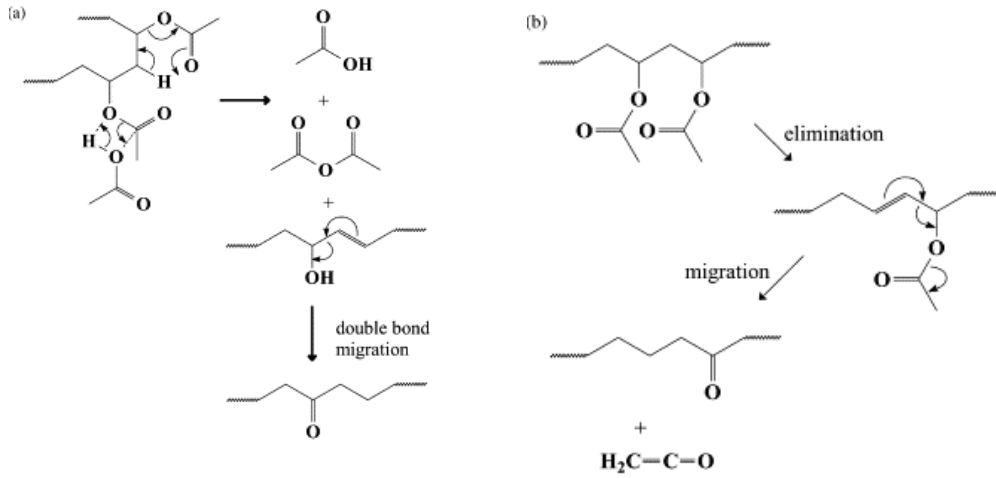
Tablo 4.1: Karbon nanotüp örneklerinin EDX analizi (%).

Örnek	C	O	N	Si
p-ÇDKNT	96,3	2,9	0,8	-
p-ÇDKNT-OH	94,4	4,8	0,8	-
p-ÇDKNT-COOH	96,7	2,5	0,8	-
p-ÇDKNT-O-APTS	85,2	10,2	2,1	2,5

4.3 Termal Analiz

TG analizi ile malzemelerin bozunmalarının kaç basamakta gerçekleştiği, maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklıklar ve malzemelerin % 5, 10, 30, 50 ve 80'inin bozunduğu sıcaklıklar (T_x) belirlenir. Bu çalışmada PVAc, termal olarak dakikada 10 °C'lik bir ısıtma hızında bozundurulmuştur. PVAc'nin sıcaklıkla kütlede meydana gelen azalma, Şekil 3.9'da gösterilmektedir. PVAc, TG ve d[TG] eğrisinden görüldüğü gibi iki basamakta bozunmaktadır. Polimer 250 °C'ye kadar termal olarak oldukça karardır. Maximum kütle kayıplarının olduğu bu iki sıcaklık sırasıyla 337 °C ve 438 °C'dir. TG eğrisine göre oda ile 390 °C arasında % 68,4'lük kütle kaybı ve 390 ile 600 °C arasında % 20'lik kütle kaybı gözlenmiştir. 600 °C'de kalan PVAc miktarı (rezidü), kütlece % 4,90'dur. Şekilden görüldüğü gibi kütle kaybının büyük çoğunluğu 350 °C'nin altındaki sıcaklıklarda meydana gelmektedir, fakat kütledeki bu azalma 360-450 °C sıcaklık aralığında daha küçük azalmalarla devam etmektedir. Polimerin birinci basamakta bozunması yaklaşık 250 °C civarında başlamaktadır. Literatürde 250 °C'den 350 °C'ye kadar ana bozunma ürünün, asetik asit olduğu belirtilmektedir. 350 °C'den 400 °C'ye kadar PVAc'nin bozunması sonucunda açığa çıkan asetik asit miktarının hızla azaldığı da ifade edilmiştir [44]. Bamford ve Dewar, 500 °C civarında asetik asitin keten ve su veya metan ve karbon dioksit piroliz olabileceğini; ancak, kromatografik analizlerden asetik asit miktarı ile karşılaştırıldığında karbondioksit ve metan miktarının çok az olduğunu belirtmişlerdir. Böylece 250-350 °C aralığında ana bozunma reaksiyonu ürünün, asetik asit olduğu sonucuna ulaşmışlardır [45]. TG analizi sonucunda yaklaşık % 4,9'luk uçucu olmayan bir kalıntı oluşmuştur. Bu sonuçlar literatürle uyumludur [46]. Literatürde düşük sıcaklıklarda polimerin asetat yan gruplarının elimine olduğu ve daha sonra yüksek sıcaklıklarda bunu, polimer omurgasının parçalanmasının izlediği belirtilmiştir [44]. Balistreri ve arkadaşları PVAc'nin 2 basamakta bozunduğunu, 240-310 °C arasında gerçekleşen ilk basamakta yüksek oranda asetik asitin oluştuğunu ve 320-370 °C aralığında gerçekleşen ikinci basamakta ise aromatik hidrokarbonların oluştuğunu ifade etmişlerdir [47]. Maksimum kütle kaybının meydana geldiği ilk basamağın polimer yan gruplarının eliminasyonu ve ikinci basamağın eliminasyon reaksiyonu ile polenik yapıların oluşumu ile ilgili olduğunu bulmuşlardır. Maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklık 330 °C civarındadır. Rezidü miktarı yaklaşık % 10 civarındadır. Termal bozunma

sonucunda elde edilen rezidünün FTIR spektrumları alınmış ve 3450, 1740 ve 1240 cm^{-1} dalga boylarında pikler gözlenmiştir. Bu piklerin polimer zincirindeki keton gruplarının varlığından dolayı olduğunu ifade etmişlerdir. 3450 cm^{-1} civarında çıkan pikin bozunma prosesinin başlangıcındaki küçük miktardaki suyun varlığıyla ortaya çıkan hidroksil gruplarından dolayı olduğu; ve 1740 cm^{-1} 'deki pikin polimerin asetat yan gruplarının eliminasyonu ile serbest kalmış asetik asitin varlığından dolayı olduğu belirtilmiştir [47]. Yukarıdaki açıklamaların ışığında PVAc'nin termal bozunmasına ait reaksiyon Şekil 4.1'de verilmektedir:



Şekil 4.1: PVAc'nin termal bozunması.

Hazırlanan PVAc filmin ve nanokompozitlerinin TG eğrileri, Şekil 3.9-3.12'de verilmektedir. Bu grafiklerden hesaplanan T_5 , T_{10} , T_{30} , T_{50} ve T_{80} sıcaklıklarındaki kütle kayıpları da Tablo 4.2'de verilmektedir. Eğriler ve Tablo 4.2'deki T_x değerleri genel anlamda incelendiğinde PVAc filmine kıyasla PVAc matrisine karbon nanotüp eklenmesi ile termal kararlılığın PVAc/p-ÇDKNT-COOH ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS nanokompozitleri için arttığı tespit edilmiştir. $d[TG]$ eğrileri incelendiğinde karbon nanotüp eklenmesi ile PVAc'nin degradasyon basamaklarında herhangi bir değişikliğin meydana gelmediği, ancak maksimum kütle kaybı sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir. PVAc matrisine modifiye karbon nanotüp ilavesinin özellikle ikinci basamağın bozunma sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara kaydıracağı söylenebilir. Tablo 4.2'den PVAc matrisine p-ÇDKNT ve p-ÇDKNT-OH ilavesi ile sadece T_{80} sıcaklığının; p-ÇDKNT-COOH ilavesi ile T_5 , T_{10} , T_{30} , T_{50} ve T_{80} sıcaklıklarının; ve p-ÇDKNT-O-APTS ilavesi ile T_{30} , T_{50} ve T_{80} sıcaklıklarının arttığı bulunmuştur. Yine tüm nanokompozitler için

artan karbon nanotüp miktarı ile rezidü miktarının arttığı görülmektedir. Şekil 4.2, PVAc ve nanokompozitlerinin TG analizlerinden elde T_x sıcaklıklarına ait üç boyutlu grafiği göstermektedir.

Tablo 4.2: PVAc ve nanokompozitlerine ait T_x değerleri.

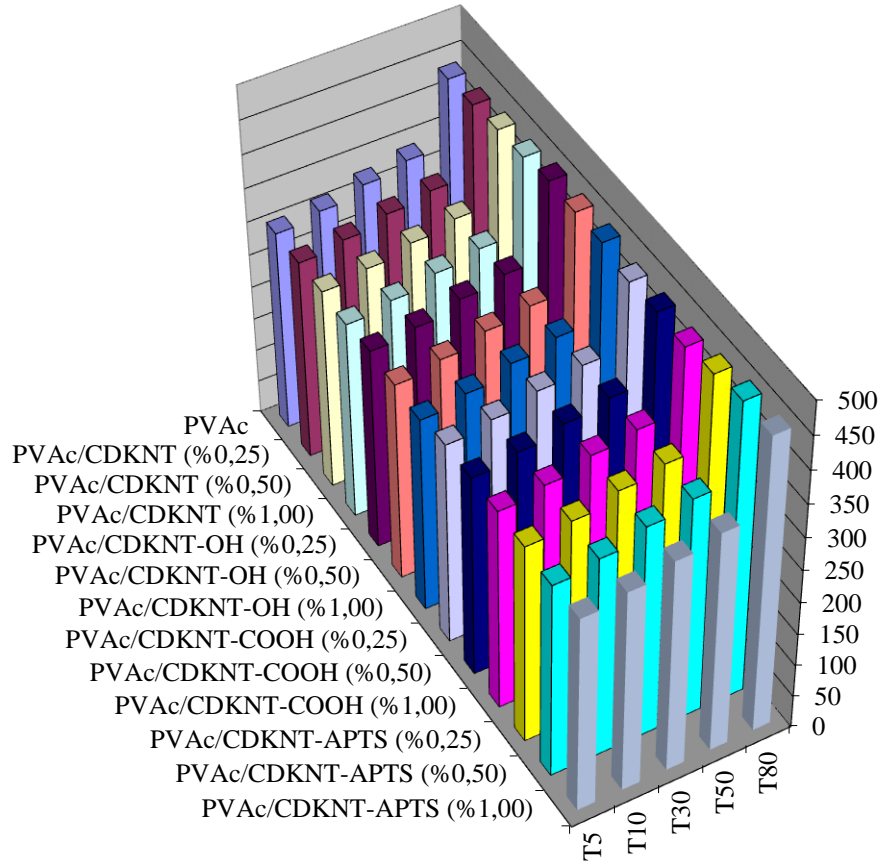
Örnekler	T₅ (°C)	T₁₀ (°C)	T₃₀ (°C)	T₅₀ (°C)	T₈₀ (°C)	Rezidu (%)
PVAc	305	314	329	341	437	4,90
PVAc/p-ÇDKNT (% 0,25)	305	314	328	338	440	5,89
PVAc/p-ÇDKNT (% 0,50)	306	315	328	339	445	7,33
PVAc/p-ÇDKNT (% 1,00)	302	312	327	338	447	8,28
PVAc/p-ÇDKNT-OH (% 0,25)	308	317	333	344	455	9,29
PVAc/p-ÇDKNT-OH (% 0,50)	304	315	331	342	453	9,04
PVAc/p-ÇDKNT-OH (% 1,00)	299	311	329	341	453	9,75
PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 0,25)	310	320	335	346	441	5,40
PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 0,50)	310	320	334	345	443	6,75
PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1,00)	310	320	336	346	439	6,06
PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,25)	308	317	333	344	447	7,08
PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,50)	302	312	330	342	456	9,61
PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 1,00)	305	314	330	342	455	9,51

4.4 Kinetik Analiz

10 °C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilen TG analizlerinden elde edilen maksimum bozunma sıcaklıklarına göre termal kararlılığında en çok artış olduğu görülen nanokompozitlerin kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm üzerine kinetik parametrelerin etkisini belirlemek için termogravimetrik çalışma ile farklı ısıtma hızlarında elde edilen ağırlık kaybı eğrilerinin analizi yapılır. PVAc filminin ve PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozit filmlerinin termal kinetik çalışmaları farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15 ve 20 °C/dk) gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.13-3.15 sırasıyla PVAc, PVAc/p-MWCNT-COOH ve PVAc/p-MWCNT-O-APTS nanokompozit filmlerinin farklı ısıtma oranlarında elde edilen TG eğrilerini göstermektedir. Bu eğrilerden elde edilen T_{max1} ve T_{max2} değerleri Tablo 4.3'de verilmektedir.

Tablo 4.3: PVAc filmi ve PVAc/p-MWCNT-COOH (%1) ve PVAc/p-MWCNT-O-APTS (%0,5) nanokompozit filmlerinin farklı ısıtma hızlarındaki T_{max} değerleri.

Örnekler	Isıtma hızları °C/dakika	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)	Rezidü (%)
PVAc	5	327	425	-
	10	334	432	-
	15	337	438	-
	20	344	457	-
PVAc/p-MWCNT-COOH (% 1)	5	319	444	6,18
	10	332	456	5,73
	15	342	435	6,06
	20	350	457	6,65
PVAc/p-MWCNT-O-APTS (% 0,5)	5	319	438	9,97
	10	325	439	8,83
	15	340	443	9,61
	20	347	451	10,13



Şekil 4.2: PVAc ve nanokompozitlerinin TG analizlerinden elde T_x sıcaklıklarına ait üç boyutlu grafik.

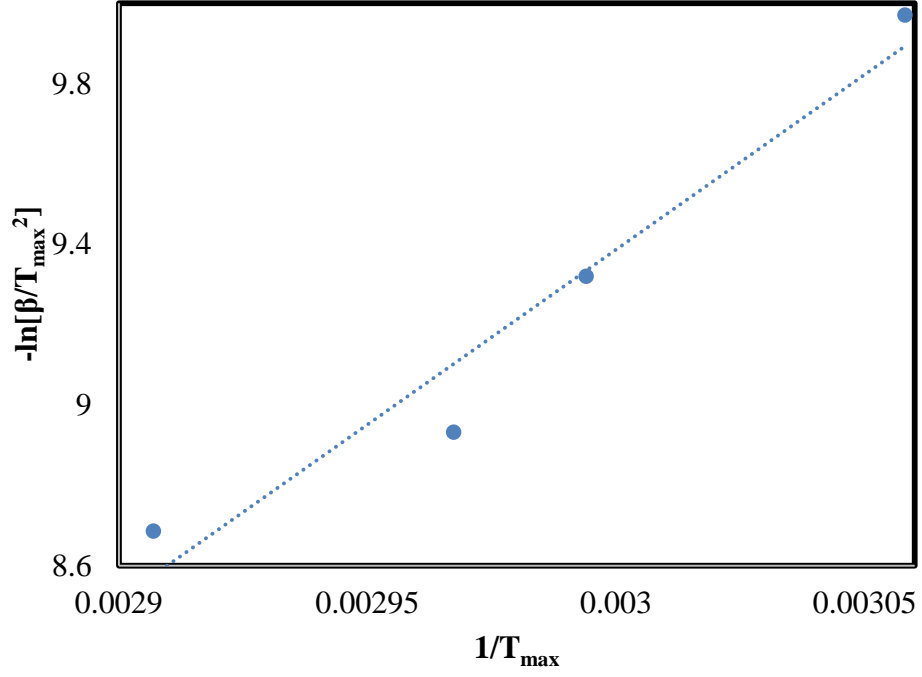
PVAc ve onun nanokompozitlerinin TG termogramları incelendiğinde iki basamakta bozunmaktadır. Şekillerden görüldüğü gibi artan ısıtma hızıyla nanokompozitlerin bozunma sıcaklıkları artmaktadır. Düşük ısıtma hızlarında sistemin ısı enerjisinde büyük bir artış meydana gelmekte ve örneğin sıcaklığının fırının sıcaklığı ile dengeye gelebilmesi için uzun süre gerekmektedir. Aynı sürede ve aynı sıcaklık bölgesinde daha yüksek bir ısıtma hızında reaksiyon süresi daha kısa olup bu yüzden örneğin bozunması için gerekli olan sıcaklık daha fazladır. Bu da maksimum hız eğrisinin sağa kaymasına neden olmaktadır [26]. PVAc filmi ve PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozitlerinin non-katalitik bozunması, Kissinger ve FWO kinetik eşitlikler kullanılarak incelendi. Bu eğrilerinden elde edilen veriler Kissinger ve FWO termal

kinetik fonksiyonlarının çözümlerinde kullanılarak malzemelerin termal bozunmalarına ait aktivasyon enerjileri hesaplandı ve Tablo 4.4’de verildi. Aktivasyon enerjisi değerleri elde edilen doğruların eğiminden hesaplandı. Şekil 4.3-4.8, Kissinger metodu ve FWO metodu ile sırasıyla PVAc filmi ve PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozit filmleri için çizilmiş eğrileri göstermektedir. Tablodaki değerler incelendiğinde R^2 değerlerinin FWO metodu için daha yüksek olduğu görülmektedir. PVAc filminin aktivasyon enerjisi Kissinger ve FWO yöntemlerine göre sırası ile birinci basamak bozunması için 72 ve 74 kJ/mol ve ikinci basamak bozunması için 57 ve 61 kJ/mol olarak; PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) nanokompozit filminin aktivasyon enerjisi Kissinger ve FWO yöntemlerine göre sırası ile birinci basamak bozunması için 36 ve 40 kJ/mol ve ikinci basamak bozunması için 159 ve 158 kJ/mol olarak; ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozit filminin aktivasyon enerjisi Kissinger ve FWO yöntemlerine göre sırası ile birinci basamak bozunması için 36 ve 39 kJ/mol ve ikinci basamak bozunması için 136 ve 136 kJ/mol olarak hesaplandı. Sonuçlar incelendiğinde her iki yöntemle her iki basamak için hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerlerinin yaklaşık birbirine eşit olduğu; PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) nanokompozit filminin ikinci bozunma basamağı için FWO metodu ile hesaplanmış aktivasyon enerjisinin Kissinger metodunkinden daha yüksek olduğu; ve her iki yöntemle göre çizilmiş eğrilerin korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında FWO metodunun lineer regresyon katsayısının daha yüksek olduğu söylenebilir. Regresyon katsayısı değerlerine göre deneysel sonuçların FWO metodu ile daha iyi uyum sergilemektedir. Literatürde Holland ve Hay (2002), Arrhenius eşitliğinden PVAc’nin birinci bozunma basamağı için aktivasyon enerjisini 190 kJ/mol olarak ve ikinci basamağı için 130 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [46]. Sonuçlarımızı bu değerlerle karşılatıldığında birinci bozunma basamağı için hesapladığımız aktivasyon enerjisi oldukça küçük iken ikinci basamak için hesaplanmış olduğumuz aktivasyon enerjisi değerinin yaklaşık aynı olduğu söylenebilir. Nanokompozit durumunda birinci basamak için aktivasyon enerjisi değerinin azalması, polimer moleküllerin yan gruplarını oluşturan asetatların kolaylıkla yapıdan uzaklaşarak asetik asite dönüşmeleri sonucunda polimerin termal kararlılığının azaldığı söylenebilir. İkinci bozunma basamağı için Arrhenius metoduna göre hesaplanmış aktivasyon enerjisi değeri nanokompozit durumunda Kissinger ve FWO metodundan hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerlerinden daha düşüktür. Bu durumda yüksek sıcaklıklarda

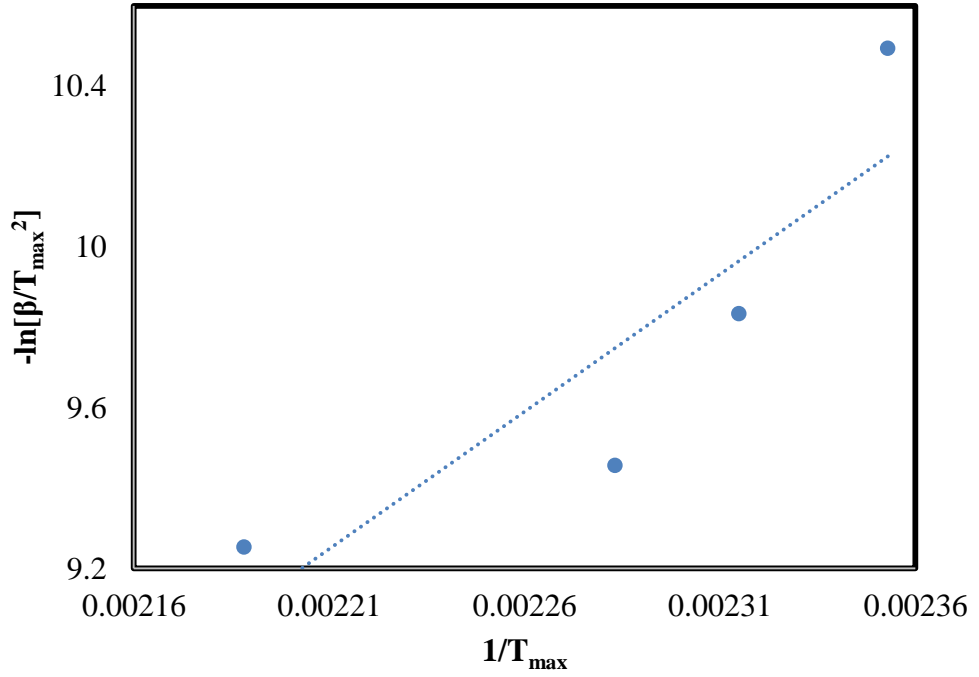
karbon nanotüpün PVAc'nin bozunmasını engelleyerek termal kararlılığını arttırmaktadır. Yine literatürde Holland ve Hay, TG-FTIR cihazını kullanarak PVAc'nin termal degradasyonunu incelemişler. Asetat eliminasyonun yavaş başladığını ve daha sonra degradasyonun arttığını bulmuşlardır. Hızdaki artışın polimer zincirindeki doymamış grupların konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Bozunmanın birinci basamağındaki aktivasyon enerjisini 190 kJ/mol, ikinci basamak için bozunma aktivasyon enerjisini 230 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [46]. Yine PVAc ve nanokompozitlerinin ikinci bozunma basamaklarına ait aktivasyon enerjisi değerleri karşılaştırıldığında PVAc'nin aktivasyon enerjisi değerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu sentezlenen nanokompozitlerdeki modifiye karbon nanotüplerin PVAc'nin yüksek sıcaklıklarda termal özelliklerini arttırdığını ve ikinci basamaktaki bozunma sıcaklığını daha yüksek sıcaklıklara kaydırıldığını göstermektedir.

Tablo 4.4: Kissinger ve FWO metodu için hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerleri.

Örnekler	Kissinger Metodu				FWO Metodu			
	Birinci basamak		İkinci basamak		Birinci basamak		İkinci basamak	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
PVAc								
PVAc/p- ÇDKNT- COOH (% 1)	36	0,9941	159	0,9167	40	0,9958	158	0,9235
PVAc/p- ÇDKNT- O-APTS (% 0,5)	36	0,8949	136	0,7150	39	0,9197	136	0,7367

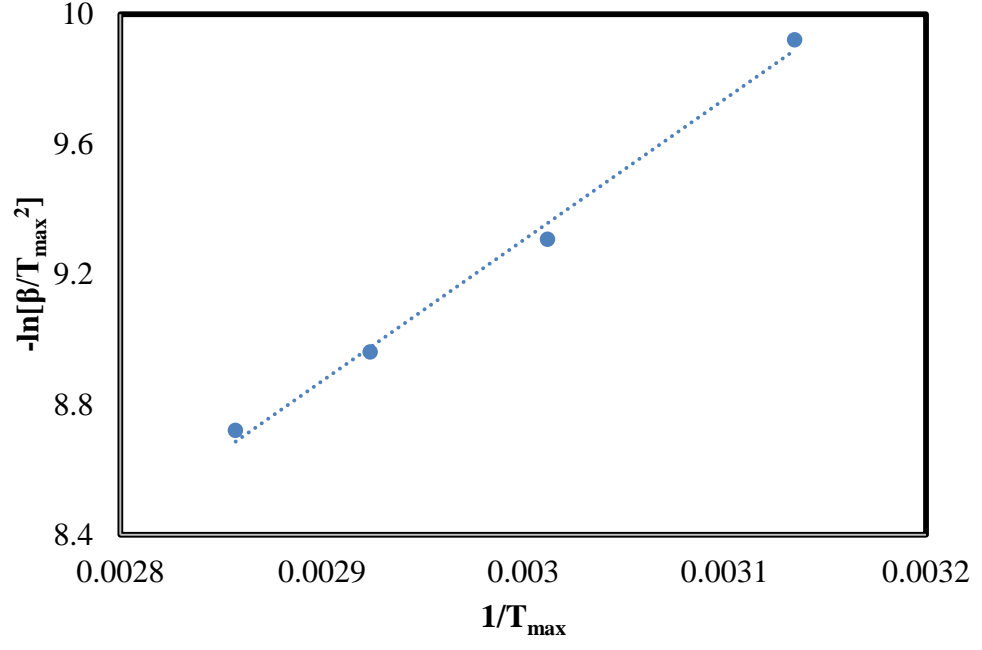


(a)

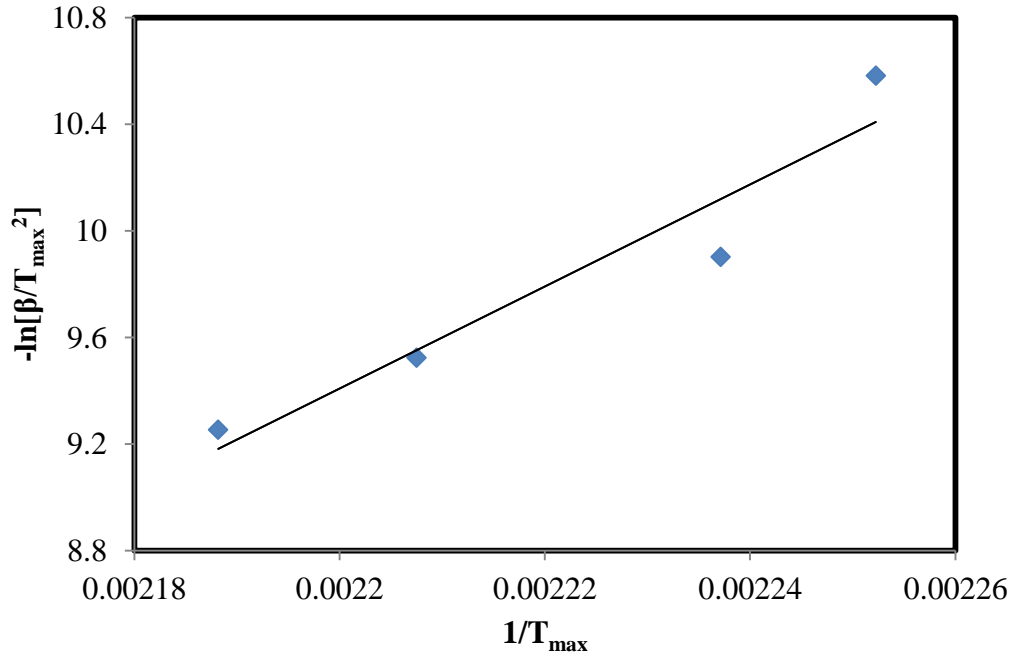


(b)

Şekil 4.3: PVAc filminin a. birinci ve b. ikinci basamak bozunması için Kissinger eğrileri.

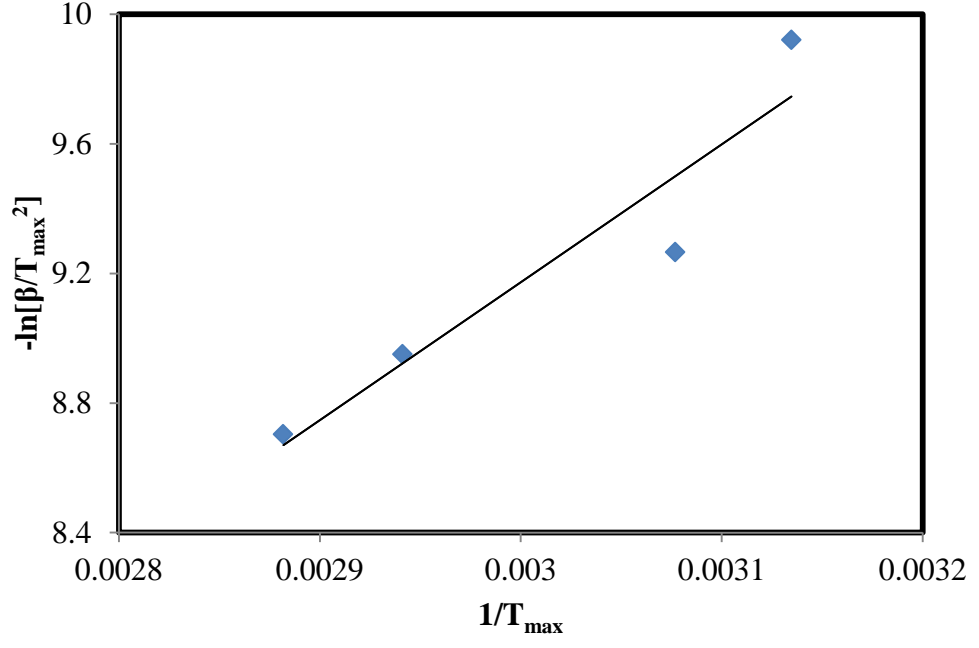


(a)

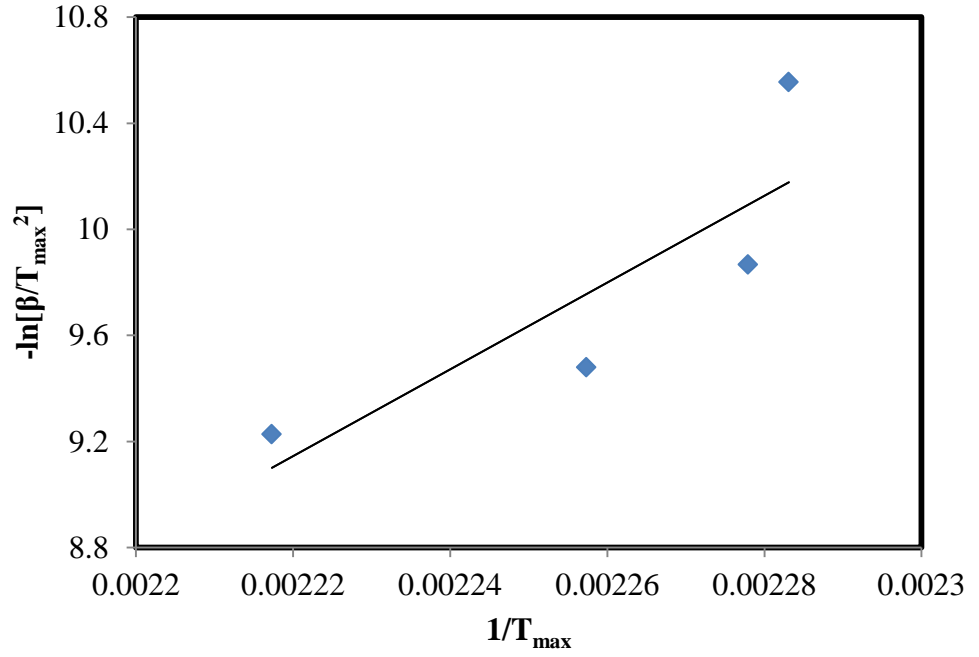


(b)

Şekil 4.4: PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) nanokompozit filminin a. birinci ve b. ikinci basamak bozunması için Kissinger eğrileri.

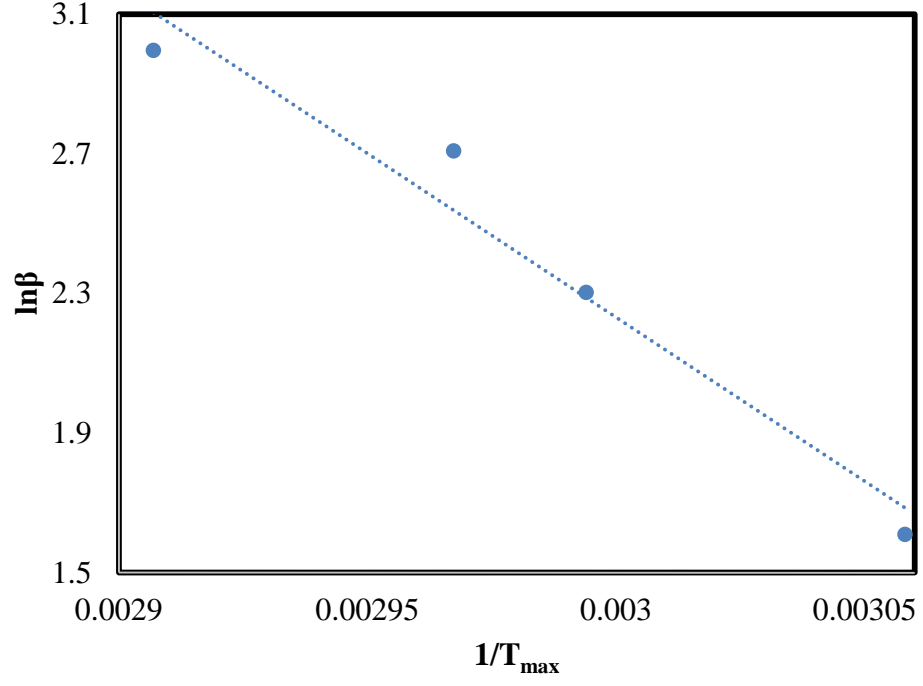


(a)

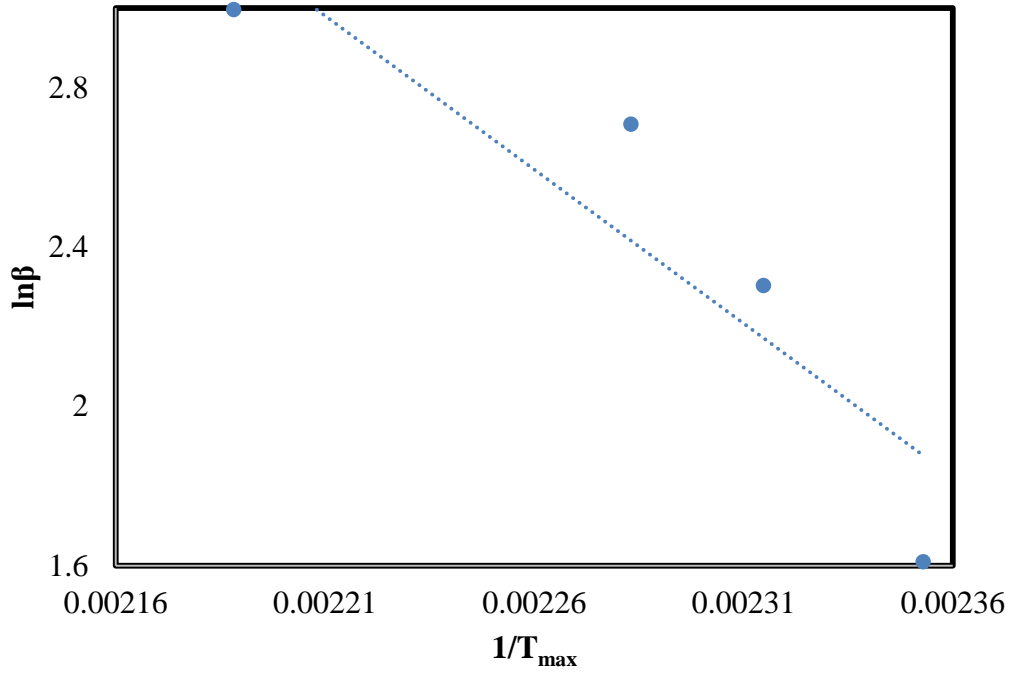


(b)

Şekil 4.5: PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozit filminin a. birinci ve b. ikinci basamak bozunması için Kissinger eğrileri.

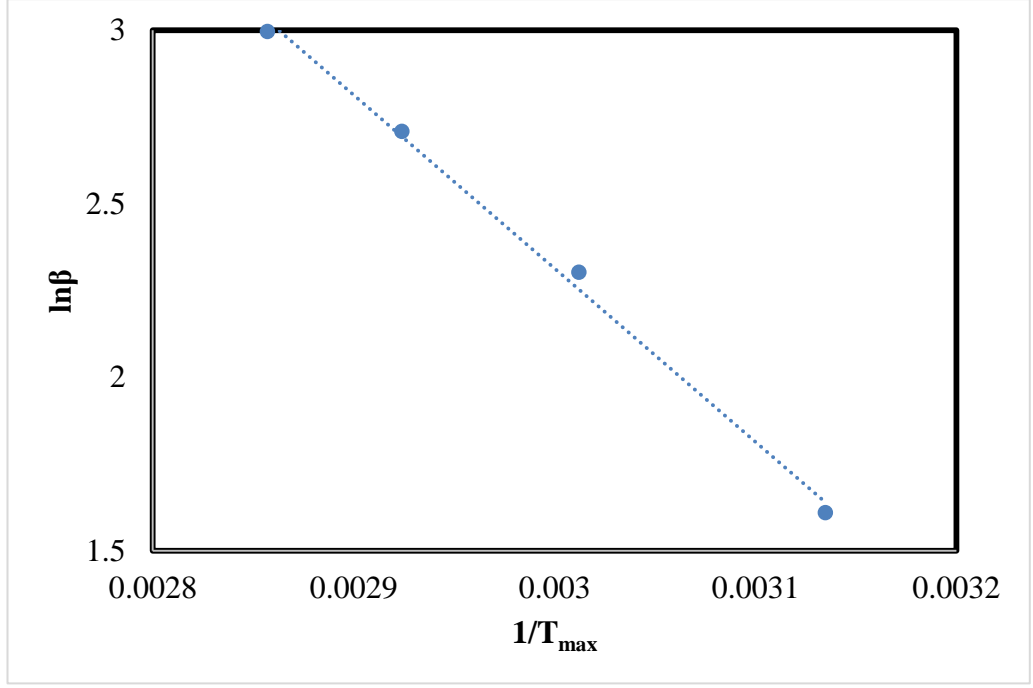


(a)

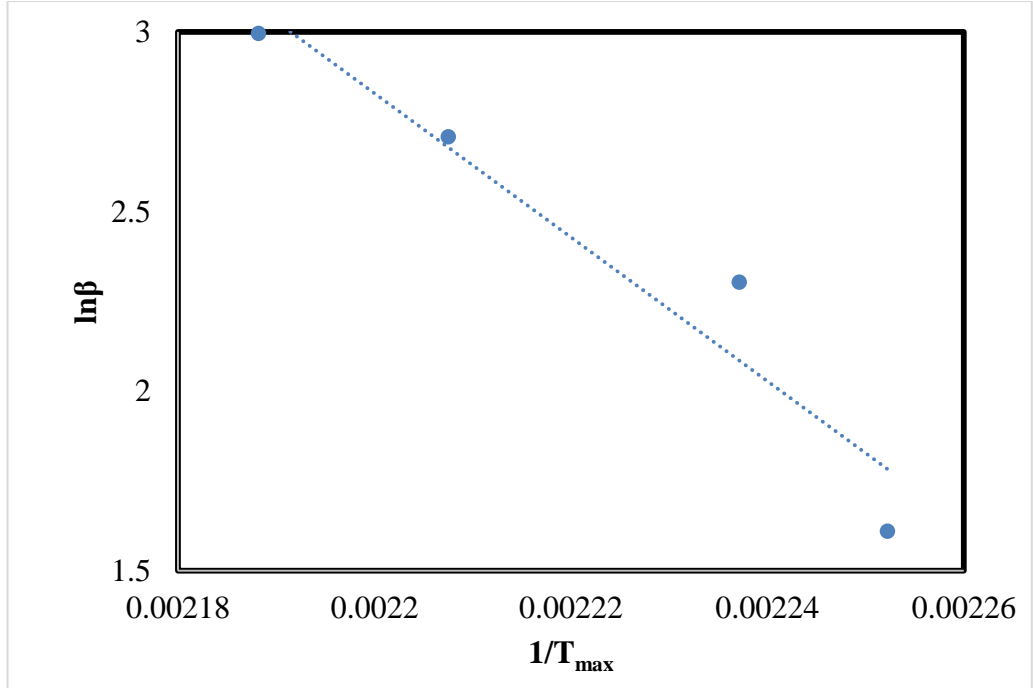


(b)

Şekil 4.6: PVAc filminin a. birinci ve b. ikinci basamak bozunması için FWO eğrileri.

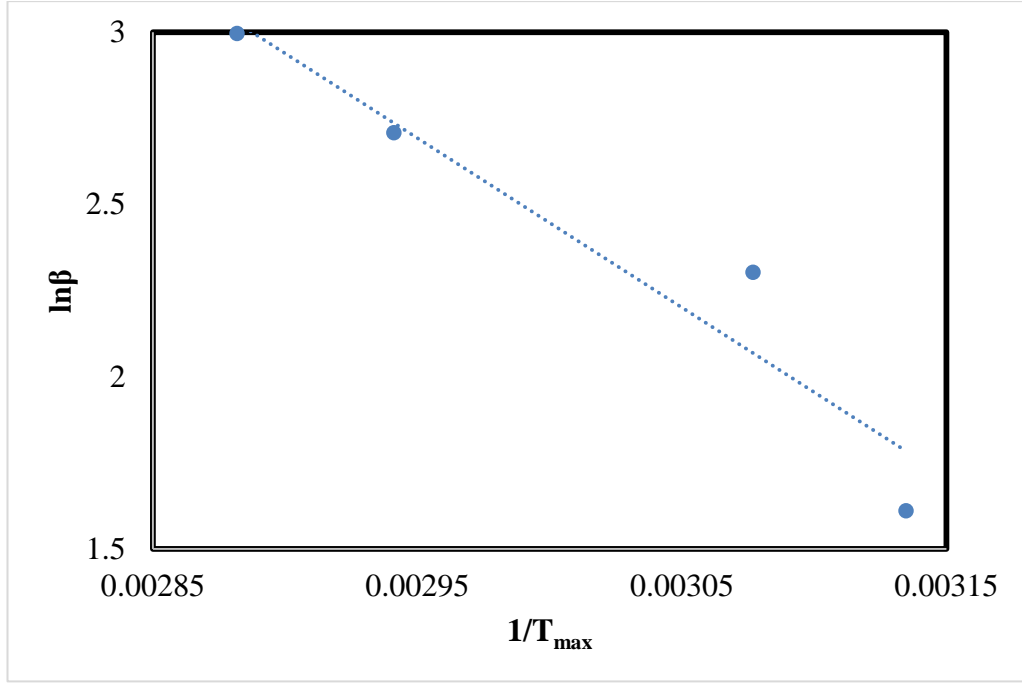


(a)

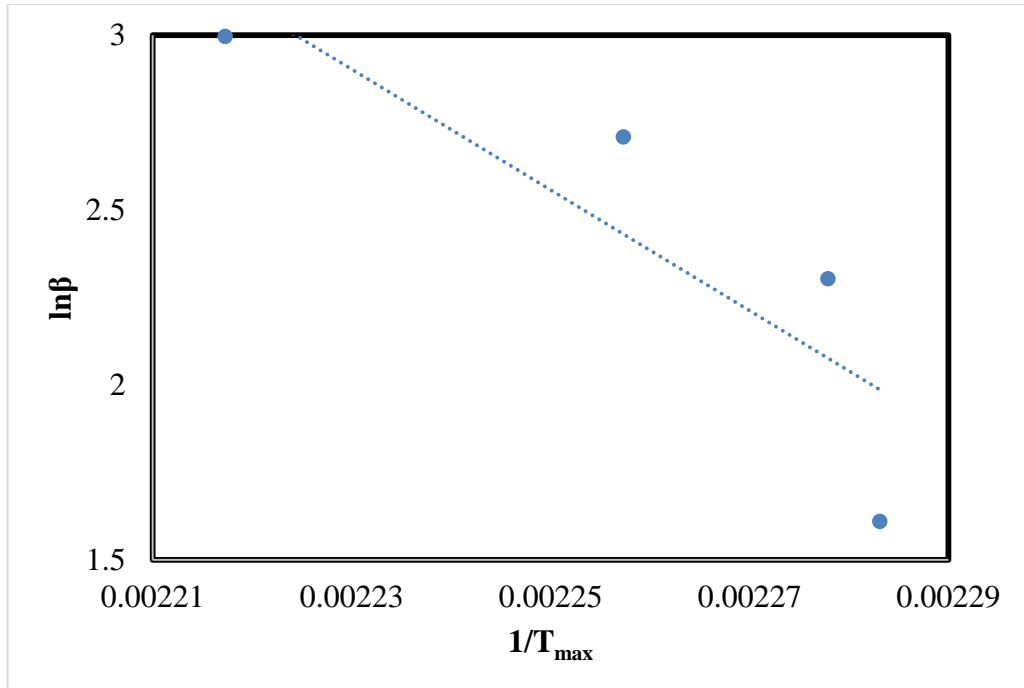


(b)

Şekil 4.7: PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) nanokompozit filminin a. birinci ve b. ikinci basamak bozunması için FWO eğrileri.



(a)



(b)

Şekil 4.8: PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozit filminin a. birinci ve b. ikinci basamak bozunması için FWO eğrileri.

4.5 DSC Analizleri

Tüm amorf polimerler yeteri kadar düşük sıcaklıklarda sertlik, katılık ve kırılabilirlik gibi özellikleri yönünden camsı karakterdedirler. Camsı geçiş sıcaklığı farklı tekniklerle ölçülebilir [19]. Camsı geçiş sıcaklığı kabaca polimerlerin kütle özelliklerini tanımlar, moleküler hareketin doğasını ve büyüklüğünü gösterir. T_g sıcaklığı, moleküler hareketin başladığı noktadır. Tablo 3.1, PVAc filminin ve p-ÇDKNT ve modifiye p-ÇDKNT nanokompozitlerinin DSC analizlerinden elde edilen T_g değerlerini göstermektedir. Saf PVAc'nin camsı geçiş sıcaklığı 46,43 °C iken karbon nanotüp katkılı nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığı bu değere oldukça yakındır. Bu sonuç PVAc matrisine karbon nanotüp örneklerinin ilavesinin PVAc'nin camsı geçiş sıcaklığını etkilemediğini göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada;

1. FTIR-ATR spektrumlarındaki –OH, -NH₂ ve Si bandlarının varlığından ve TG analizlerindeki kütle kaybının artmasından dolayı p-ÇDKNT'nin organo modifiye edildiği,
2. SEM analizlerinden karbon nanotüplerin PVAc matrisinde tüpsü yapıda disperse oldukları,
3. EDX analizlerinden modifiye yapılarda oksijen, azot ve silisyum miktarlarının artmasından dolayı organo modifikasyonun gerçekleştiği,
4. TG analizlerinden PVAc/p-ÇDKNT-COOH (% 1) ve PVAc/p-ÇDKNT-O-APTS (% 0,5) nanokompozitlerinin termal kararlılıklarının, bozunma sıcaklıklarının (T_{max1} ve T_{max2}) ve T_x değerlerinin arttığı,
5. Termal kinetik analizlerden deneysel sonuçların FWO metodu ile oldukça iyi bir uyum sergilediğini ve ikinci basamağın aktivasyon enerjisinin arttığı,
6. Nanokompozit durumunda PVAc'nin T_g değerlerinde önemli bir değişimin meydana gelmediğini bulunmuştur.

6. KAYNAKLAR

- [1] Milunovich, S. and Roy, J. (2001). United States Technology Strategy. Merrill Lynch. 4 September.
- [2] Köseoğlu, R. and Köksal, F. (2014). Nanobilim ve Nanoteknoloji, *Nobel Akademik Yayıncılık*.
- [3] Iijima, S. (1991). Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, 354, 56-58.
- [4] Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M., Quintel, A., Skakalova, V., Choi, Y.M., Dettlaff-Weglikowska, U., Roth, S., Stepanek, I., Bernier, P., Leonhardt, A. and Fink, J. (2002). Hydrogen storage in carbon nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332, 654-658.
- [5] Örs, A. (2009). Karbon Nanotüplerin Polimerler ile Fonksiyonlaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı*, İstanbul.
- [6] Mani, G., Fan, Q., Ugbolue, S. C. and Yang, Y. (2005). Morphological studies of polypropylene-nanoclay composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 218-226.
- [7] Yanmaz, E. (2018). Vinil Grubu İçeren Bazı Polimer/Modifiye Tek Duvarlı Karbon Nanotüp Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir.
- [8] Doğan, M., Alkan, M., Namlı, H., Demirbaş, Ö., Turan, P., Turhan, Y. and Türkyılmaz, A. (2007). Modifiye edilmiş sepiyolit örnekleri ile sulu çözeltilerden metal iyonlarının giderimi. TBAG-2455 (104T067) Proje Raporu.
- [9] Alkan, M., Tekin, G. and Namlı H. (2005). Zeta potentials of perlite modified with dimethyl - dichloro silane, 3-amino propyl triethoxy silane and dimethyl

- octadecyl chloro silane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 84 (1-3), 75-83.
- [10] Beraya, F. and Lagaly G. (2001). Surface modification of clay minerals. *Appl. Clay Sci.*, 19, 1-3.
- [11] Schmidt, H. (1994). Sol–Gel Science and Technology. (ed: E. J. A. Pope, S. Sakka, L. C. Klein), *American Ceramic Society*, New York, 253.
- [12] Domka, L., Krysztalkiewicz, A. and Kozak, M. (2002). Silane modified fillers for reinforcing polymers. *Polymer Composites*, 10 (7), 541-552.
- [13] Schmidt, H. (2001). Nanoparticles by chemical synthesis, processing to materials and innovative applications. *Applied Organometallic Chemistry*, 15 (5), 331-343.
- [14] Dai, J.C. and Huang J.T. (1999). Surface modification of clays and clay–rubber composite. *Applied Clay Science*, 15 (1-2), 51-65.
- [15] Turan, P., Doğan, M., Yılmaz, Z., Alkan, M. and Turhan, Y. (2018). Synthesis, characterization and their antimicrobial activities of boronoxide/poly(acrylicacid) nanocomposites: thermal and antimicrobial properties. *Advances in Materials Science*, 18 (1), 28-36.
- [16] Diken, M.E., Doğan, S., Turhan, Y. and Doğan, M. (2017), Biological properties of PMMA/nHAp and PMMA/3-APT-nHAp nanocomposites. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 67 (13), 783-791.
- [17] Kızılduman, B., Alkan, M., Doğan, M. and Turhan, Y. (2017), Al-Pillared-Montmorillonite (AlPMT)/Poly(methylmethacrylate) (PMMA) nanocomposites: The effects of solvent types and synthesis methods. *Advances in Materials Science*, 17 (3), 5-23.
- [18] Turhan, Y., Alp, Z.G., Alkan, M. and Doğan, M. (2013). Preparation and characterization of poly(vinylalcohol)/modified bentonite nanocomposites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 174, 144-153.

- [19] Beşergil, B. (2008). Polimer Kimyası. *Gazi Kitabevi*. Ankara.
- [20] Li, W.H., Chen, X.H., Chen, C.S., Xu, L.S., Yang, Z. and Wang, Y.G. (2008). Preparation and Shear Properties of Carbon Nanotubes/Poly(butylmethacrylate) Hybrid Material. *Polymer Composites*, 972-977.
- [21] Semaan, C. and Soum, A. (2013). Influence of Wrapping on Some Properties of MWCNT–PMMA and MWCNT–PE Composites. *Polymer Bulletin*, 70, 1919–1936.
- [22] Turhan, Y., Doğan, M. and Alkan, M. (2010). Poly(vinyl chloride)/kaolinite nanocomposites: Characterization, Thermal and Optical Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 1503-1513.
- [23] Şahin, Y. (2006). Kompozit Malzemelere Giriş, *Seçkin Yayıncılık*, Ankara.
- [24] Turhan, Y. (2010). Kil/polivinil türevleri nanokompozitlerinin sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.
- [25] Doyle, C.D. (1962). Estimating Isothermal Life From Thermogravimetric Data. *Journal of Applied Polymer Science*, 6 (24), 639-642.
- [26] Bayrakçeken, H., Naktiyok, J., Okur, H., Özer, A.K., Gülaboğlu, M.Ş. (2014). Non-isothermal calcination kinetics of phosphate rock. *Pamukkale Univ J Eng Sci*, 20 (7), 266-271.
- [27] Ryu, S.H., Cho, H.B., Moon, J.W., Kwon, Y.T., Eom, N.S., Lee, S., Hussain, M. and Choa, Y.H. (2016). Highly Conductive Polymethly(Methacrylate)/Multi-Wall Carbon Nanotube Composites by Modeling a Three-Dimensional Percolated Microstructure. *Composites: Part A*, 91, 133–139.
- [28] Vu, M.C., Bae, Y.H., Yu, M.J., Islam, M.A. and Kim, S.R. (2018). Core-Shell Structured Carbon Nanotube - Poly(Methylmethacrylate) Beadsas Thermo-Conductive Filler in Epoxy Composites. *Composites Part A*, 109, 55–62.

- [29] Kaur, A., Singh, I., Kumar, J., Bhatnagar, C., Dixit, S.K., Bhatnagar, P.K., Mathur, P.C., Covas, J.A. and Paiva, M.C. (2015). Enhancement in the Performance of Multi-Walled Carbon Nanotube: Poly(Methylmethacrylate) Composite Thin Film Ethanol Sensors Through Appropriate Nanotube Functionalization. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 166–174.
- [30] Madeshwaran, S.R., Kwon, J.K. and Cho, J.W. (2013). Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes with Hyperbranched Aromatic Polyamide for Poly(methylmethacrylate) Composites. *Fibers and Polymers*, 14 (2), 182-187.
- [31] Qin, S., Qin, D., Ford, W.T., Resasco, D.E. and Herrera, J.E. (2004). Polymer Brushes on Single-Walled Carbon Nanotubes by Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Methacrylate. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (1), 170-176.
- [32] Erbil, H.Y. (2000). Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers, CRC Pres, Florida.
- [33] Mohsen-Nia, M. and Doulabi, F. (2010). Synthesis and characterization of polyvinylacetate/montmorillonite nanocomposite by in situ emulsion polymerization technique. *Polymer Bulletin*, 66 (9), 1255-1265.
- [34] Kalfus, J. and Jancar, J. (2007). Elastic response of nanocomposite poly(vinylacetate)-hydroxy apatite with varying particle shape. *Polymer Composites*, 28 (3), 365-371.
- [35] Hou, P.X., Liu, C. and Cheng, H. M. (2008). Purification of Carbon Nanotubes, *Carbon*, 46, 2003–2025.
- [36] Yuca, N., Karatepe, N. and Yakuphanoglu, F. (2011). Thermal and Electrical Properties of Carbon Nanotubes Purified by Acid Digestion. *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, 79, 611-616.
- [37] Ciobotaru, C.C., Damian, C.M. and Iovu, H. (2013). Single-Wall Carbon Nanotubes Purification and Oxidation. *UPB Scientific Bulletin, Series B.*, 75, 55-66.

- [38] Zniszczoł, A., Herman A.P., Szymańska, K., Mrowiec-Białoń, J., Walczak, K.Z., Jarzębski, A. and Boncel, S. (2016). Covalently Immobilized Lipase on Aminoalkyl-, Carboxy- and Hydroxy-Multi-Wall Carbon Nanotubes in the Enantioselective Synthesis of Solketal Esters. *Enzyme and Microbial Technology*, 87-88, 61–69.
- [39] Benlikaya, R. (2009). Bazı Polimetakrilat türevi/kil nanokompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir.
- [40] Sadegh, H., Zare, K., Maazinejad, B., Shahryari-Ghoshekandi, R., Tyagi, I., Agarwal, S. and Gupta, V. K. (2016). Synthesis of MWCNT-COOH-Cysteamine Composite and Its Application for Dye Removal. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 221–228.
- [41] Conklin Jr., A., Goldcamp, M.J., and Barrett, J. (2014). Determination of Ethanol in Gasoline by FTIR Spectroscopy. *J. Chem. Educ.*, 91 (6), 889-891.
- [42] Yang, B., Hu, H., Yu, Q., Zhang, X., Li, Z. and Lei, L. (2014). Pretreated multiwalled carbon nanotube adsorbents with amine-grafting for removal of carbon dioxide in confined spaces. *RSC Adv.*, 4, 56224–56234.
- [43] D'Amelia, R.P., Gentile, S., Nirode, W.F. and Huang, L. (2016). Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (EA). *World Journal of Chemical Education*, 4 (2), 25-31.
- [44] Bataille, P. and Van, B.T. (1975). Mechanism of thermal degradation of poly(vinyl acetate). *Journal of thermal Analysis*, 8, 141-153.
- [45] Bamford, C.M. and Dewar, M.J.S. (1949). The thermal decomposition of acetic acid. *Journal of the Chemical Society*, 2877.
- [46] Holland, B.J. and Hay, J.N. (2002). The thermal degradation of poly(vinyl acetate) measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*, 43, 2207-2211.

- [47] Ballistreri, A., Foti, S., Montaudo, G. and Scamporrino, E. (1980). Evolution of aromatic compounds in the thermal decomposition of vinyl polymers. *J. Polym. Sci. Part A*, 18, 1147.