



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**BOR NİTRÜR ESASLI POLİPROPİLEN NANOKOMPOZİT FİLMLEİN
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

MEHMET MUDU

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ GÜLAY BAYRAMOĞLU

**YALOVA
EYLÜL 2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

BOR NİTRÜR ESASLI POLİPROPİLEN NANOKOMPOZİT FİMLERİN
HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

MEHMET MUDU
135301003

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ GÜLAY BAYRAMOĞLU

YALOVA
EYLÜL 2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez/Proje Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “Bor Nitrür Esaslı Polipropilen Nanokompozit Filmlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Mehmet MUDU

ÖNSÖZ

Akademik hayatımda ve doktora tezimin her aşamasında emeği olan beni her daim olumluya ve doğruya yönlendiren danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Gülay BAYRAMOĞLU' na teşekkürü bir borç bilirim.

Sabırlarından dolayı Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Hamit ERDEMİ ve tüm bölüm öğretim elemanı hocalarıma teşekkürlerimi sunuyorum.

Her başım sıkıştığında akıl aldığım ve fikirleriyle bana yön veren Dr. Öğr. Üyesi Gürcan ATAKÖK'e teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca laboratuvarını kullanmama izin veren Doç Dr. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI ve Doç Dr. Ozan TOPRAKÇI' ya teşekkürü borç bilirim. Reoloji testini yapmamızda yardım eden Doç. Dr. Alper KAŞGÖZ' e teşekkür ederim.

Tezin hazırlanmasında desteğini her daim hissettiğim Abdullah TAV'a çalışmalarımda bana destek olan Gökçe KURT'a, Esra ÇAKMAK'a ve Mustafa KUYUMCU'ya teşekkür ederim.

Tez konusunda çıkmaza girdiğimde bana olan manevi desteğini esirgemeyen aileme özellikle annem Sultan MUDU' ya sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje no. 2018/DR/0006). Bu olanağı sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Eylül - 2022

Mehmet MUDU



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	xii
TABLolar LİSTESİ	xiv
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvi
ÖZET.....	xxii
ABSTRACT	xxiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç	1
1.2. Literatüre Kazandırdığı Yenilik	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimer Nanokompoziter	3
2.2. Polimer Nanokompozit Teorileri ve Modelleri	5
2.3. Polimer Nanokompozitlerde Son Gelişmeler	7
2.4. Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri	9
2.4.1. Polimerik matrisler	9
2.4.2. Termoplastik polimer matrisler	9
2.4.3. Elastomerik polimer matrisler	9
2.4.4. Termoset polimer matrisleri	9
2.5. Polimer Nanokompozitlerde Kullanılan Nano Dolgular.....	10
2.6. Karbon Esaslı Dolgular	10
2.7. Karbon Nanotüpler (CNT'ler)	11
2.8. Grafen.....	11
2.9. Nanoelmas	11
2.10. Metal Esaslı Nano Dolgular	12
2.11. Bor Nitrür	12
2.12. Hegzagonal Bor Nitrür	14
2.13. 2D h-BN yapısı.....	16
2.14. Hegzagonal Bor Nitrür Nanotüpler	17
2.15. Hegzagonal Bor Nitrür Nanosayfaları or Nitrür Nanotüpler.....	17
3. MATERYAL VE METOT	19
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	19



3.1.1. Bor nitrür	19
3.1.2. Sodyum hidroksit (NaOH).....	19
3.1.3. Potasyum hidroksit (KOH).....	19
3.1.4. Melamin (triaminotriazin)	19
3.1.5. Borik asit.....	19
3.1.6. 1,3,5-triklorotriazin.....	20
3.1.7. Sodyum azid (NaN ₃).....	20
3.1.8. Benzen	20
3.1.9. Polipropilen.....	21
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Metot	21
3.2.1. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)	21
3.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	21
3.2.3. Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA)	22
3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	23
3.2.5. Reometre.....	24
3.2.6. Gerilme-şekil değiştirme testlerinde kullanılan tensilon cihazı.....	24
3.2.7. Laboratuvar tipi ekstrüder.....	25
3.2.8. X ışını difraktometresi XRD.....	25
3.3. Metot	26
3.3.1. h-BN nin eksfoliye edilmesi	26
3.3.2. Yığın ve eksfoliye karbon nitrür sentezi.....	27
3.3.3. Kurdele şekilli nano hegzagonal bor nitrür (r-BN) sentezi	27
3.3.4. Karbon nitrür nano-tüplerinin sentezi.....	28
3.3.5. Nanokompozitlerinin hazırlanması.....	28
3.3.6. Nanokompozit film hazırlanması	28
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	31
4.1. h-BNN Nano-sayfaların Karakterizasyonu	31
4.1.1 FTIR analizi	31
4.1.2 XRD analizi	32
4.1.3. SEM analizi	33
4.2. h-BNN Nano-kurdelelerin Karakterizasyonu.....	36
4.2.1. FTIR analizi	36
4.2.2. XRD analizi	37
4.2.3 SEM analizi	39



4.3. Karbon Nitrür Partiküllerinin Karakterizasyonu.....	40
4.3.1. FTIR analizi	40
4.3.2. XRD analizi	41
4.3.3. SEM analizi	42
4.4. Karbon Nitrür Nanotüplerinin Karakterizasyonu.....	43
4.4.1 FTIR analizi	43
4.4.2 XRD analizi	44
4.4.3. SEM analizi	45
4.5. Üretilen h-BNN Esaslı Hibrit Nanokompozit Filmlerin (PP-hBNN) Karakterizasyonu.....	45
4.5.1. TGA testi	45
4.5.2. DSC analizi.....	47
4.5.3. Çekme (gerilme-şekil değiştirme) analizleri	49
4.5.4. Morfolojik özellikler.....	52
4.5.5. Reolojik özellikler	55
4.6. Üretilen CNN Esaslı Hibrit Nanokompozit Filmlerin (PP-CNN) Karakterizasyonu.....	58
4.6.1. TGA testi	58
4.6.2. DSC analizi.....	59
4.6.3. Çekme (germe-şekil değiştirme) analizleri.....	60
4.6.4. Morfolojik özellikler.....	62
4.6.5. Reolojik özellikler	64
4.7. Üretilen h-BNN/CNNT Esaslı Hibrit Nanokompozit Filmlerin (PP-ST) Karakterizasyonu.....	67
4.7.1. TGA testi	67
4.7.2. DSC analizi.....	69
4.7.3. Çekme (germe-şekil değiştirme) analizleri.....	71
4.7.4. Morfolojik özellikler.....	73
4.8. Üretilen h-BNN/r-BN Esaslı Hibrit Nanokompozit Filmlerin (PP-SR) Karakterizasyonu.....	75
4.8.1. TGA testi	75
4.8.2. DSC analizi.....	76
4.8.3. Çekme (gerilme-şekil değiştirme) analizleri	77
4.8.4. Morfolojik özellikler.....	79



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

β	: Enstrümantal hat genişlemesi çıkarıldıktan sonra maksimum yoğunluğun (FWHM) yarısında genişleyen hat
Θ	: Bragg açısı
λ	: X ışınının dalga boyu (0.15406 nm),
ΔH_0	: %100 kristalin PP matrisin erime entalpisi (208 J g ⁻¹)
ΔH_m	: erime entalpisi
Å	: Ångström, ışığın dalga boyunu ölçmekte kullanılan ölçü birimi
f	: Kütle fraksiyonu
K	: Boyutsuz şekil faktörü
L	: Kristalin ortalama tanecik boyutu

KISALTMALAR

CNT	: Karbon nanotüp
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
E	: Elektriksel izolasyon özelliği
FTIR	: Fouirer Transform Infrared
h-BNN	: Bor Nitrür Nano Tabakalar
I	: Kimyasal inertlik özelliği
M	: Kolay işlenebilirlik özelliği
MB	: Masterbatch
OIT	: Oksidasyon İndüksüyon Süresi
PP	: Polipropilen
R	: Yüksek sıcaklık refrakter özelliği
SEM	: Elektron Mikroskobu
SSA	: Spesifik Yüzey Alanı
T	: Isıl iletkenlik özelliği
TGA	: Termogravimetrik Analizör
XRD	: X Işınım Difraktometresi



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Hegzagonal bor nitrürün kullanım alanları.....	15
Tablo 3.1. Nano kompozitlerin içerik oranları.....	29
Tablo 4.1. Saf PP ve PP-h-BNN nanokompozit filmlerin TGA Analiz sonuçları.....	46
Table 4.2. Saf PP ve PP-h-BNN nanokompozit filmlerin DSC Analiz sonuçları.....	46
Tablo 4.3. Saf PP ve PP-h-BNN nanokompozit filmlerin Germe-Şekil değiştirme test sonuçları	51
Tablo 4.4. Saf PP ve PP-CNN nanokomposite filmlerin TGA Analiz sonuçları.....	58
Tablo 4.5. Saf PP ve PP-CNN nanokompozit filmlerin DSC Analiz sonuçları.....	58
Tablo 4.6. Saf PP ve PP-CNN nanokompozit filmlerin Germe-Şekil değiştirme test sonuçları	60
Tablo 4.7. PP-ST nanokompozit filmlerin TGA Analiz sonuçları.....	62
Tablo 4.8. PP-ST nanokompozit filmlerin DSC Analiz sonuçları	67
Tablo 4.9. Saf PP vePP-h-BNN nanokompozit filmlerin Gerilme-Şekil değiştirme test sonuçları.....	79
Tablo 4.10. Saf PP ve PP-SR nanokompozit filmlerin TGA Analiz sonuçları.....	75
Table 4.11. Saf PP ve PP-SR nanokompozit filmlerin DSC Analiz sonuçları.....	77
Tablo 4.12. Saf PP ve PP-SR nanokompozit filmlerin Gerilme-Şekil değiştirme test sonuçları.....	76



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Spesifik yüzey alanın (SSA) parçacık çapına göre değişim grafiği.....	4
Şekil 2.2 Polimer nanokompozitlerde olası dağılım ve topaklanma halleri.....	5
Şekil 2.3. Nanoparçacık grafitlama yoğunluğu	6
Şekil 2.4. Karbon Nanotüplerin yüzey modifikasyonu:	8
Şekil 2.5. Nanodolguların boyutlarının tanımı:.....	10
Şekil 2.6. Bor nitrürün kristal şekilleri	13
Şekil 3.1. Melamin	19
Şekil 3.2. Borik Asit	20
Şekil 3.3. 1,3,5-triklorotriazin	20
Şekil 3.4. Benzen.....	20
Şekil 3.5. ATR-FTIR spektroskopisi.....	21
Şekil 3.6. PERKIN ELMER markalı Pyris Diamond DSC.....	22
Şekil 3.7. SEIKO markalı EXSTAR SII TG/DTA 6300 model TGA cihazı.....	22
Şekil 3.8. Philips XL-30 model ESEM-FEG/EDAX cihazı.....	23
Şekil 3.9. Edwards S 150 B sputter coater	23
Şekil 3.10. JEOL JSM-7600F (Field Emission Scanning Electron Microscope) Cihazı.....	24
Şekil 3.11. TA marka DHR-1 model Discovery Hybrid Reometer-1	24
Şekil 3.12. Zwick Z010 Universal Tensile Tester.....	25
Şekil 3.13. Gülnar çift vidalı (çapı 16 mm, L/D = 24:1) ekstrüder	25
Şekil 3.14. Rigaku marka D/Max-Ultimate model X-ışını difraktometre cihazı	26
Şekil 4.1. h-BN ve h-BNN partiküllerine ait FTIR Spektrumları	32
Şekil 4.2. h-BN ve h-BNN partiküllerine ait XRD kırınım desenleri	33
Şekil 4.3. İşlem görmemiş h-BN partiküllerine ait 20000X SEM görüntüsü	34
Şekil 4.4. Hazırlanan h-BN nanosayfalara ait 100000X STEM görüntüsü	34
Şekil 4.5. Hazırlanan h-BN nanosayfalara ait 75000X STEM görüntüsü	35
Şekil 4.6. Hazırlanan h-BN nanosayfalara ait 50000X STEM görüntüsü	35
Şekil 4.7. Melamin ve sentezlenen öncül maddeye ait FTIR spektrumları.....	36
Şekil 4.8. Sentezlenen nano kurdelelere ait FTIR spektrumları.....	37
Şekil 4.9. r-BN partiküllerine ait XRD kırınım deseni	38
Şekil 4.10. r-BN partiküllerine ait 10000X SEM görüntüsü.....	39
Şekil 4.11. r-BN partiküllerine ait 20000X SEM görüntüsü.....	40
Şekil 4.12. r-BN partiküllerine ait 50000X SEM görüntüsü.....	40



Şekil 4.13. Eksfoliye edilmiş CN'lere ait FTIR spektrumu	41
Şekil 4.14. CN partiküllerine ait XRD kırınım desenleri	41
Şekil 4.15. Eksfoliye edilen CN nano sayfalara ait 200000X SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.16. Eksfoliye edilen CN nano sayfalara ait 250000X SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.17. CN nano tüplere ait FTIR spektrumu.....	43
Şekil 4.18. Eksfoliye CN ve CN nanotüplere ait XRD kırınım desenleri.....	44
Şekil 4.19. Sentezlenen CN nanotüplerin SEM görüntüsü	45
Şekil 4.20. Saf PP vePP-h-BNN nanokomposite filmlerin TGA ve DTA Eğrileri.....	46
Şekil 4.21. Saf PP vePP-h-BNN nanokomposite filmlerin DSC Eğrileri	47
Şekil 4.22. Saf PP vePP-h-BNN nanokomposite filmlerin OIT Eğrileri	49
Şekil 4.23. Saf PP vePP-h-BNN nanokompozit filmlerin Gerilme-Şekil değiştirme test sonuçları	50
Şekil 4.24. % 1 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-hBN-1) ait 5000X SEM görüntüsü	52
Şekil 4.25. % 1 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-hBN-1) ait 20000X SEM görüntüsü	53
Şekil 4.26. % 5 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-hBN-5) ait 10000X SEM görüntüsü	54
Şekil 4.27. % 5 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-hBN-5) ait 50000X SEM görüntüsü	55
Şekil 4.28. h-BNN yüklemesinin bir fonksiyonu olarak depolama (G') ve kayıp (G') modülleri/frekans ilişkisi.....	56
Şekil 4.29. h-BNN yüklemesinin bir fonksiyonu olarak (Tan Δ) ve (η) / frekans ilişkisi	57
Şekil 4.30. Saf PP ve PP-CNN nanokompozit filmlerin TGA eğrileri	59
Şekil 4.31. Saf PP ve PP-CNN nanokompozit filmlerin DSC Eğrileri	60
Şekil 4.32. Saf PP ve PP-CNN nanokompozit filmlerin Germe-Şekil değiştirme test sonuçları.....	61
Şekil 4.33. % 1 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-CNN-1) ait 5000X SEM görüntüsü	63
Şekil 4.34. % 2 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-CNN-2) ait 5000X SEM görüntüsü	64
Şekil 4.35. % 5 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-CNN-5) ait 10000X SEM görüntüsü	64
Şekil 4.36. CNN yüklemesinin bir fonksiyonu olarak depolama (G') ve kayıp (G') modülleri/frekans ilişkisi.....	65
Şekil 4.37. CNN yüklemesinin bir fonksiyonu olarak (Tan Δ) ve (η) / frekans ilişkisi	66



Şekil 4.38. CNN yüklemesinin bir fonksiyonu olarak viskozite ve (η) / frekans ilişkisi	67
Şekil 4.39. PP-ST hibrit nanokompozit filmlerin TGA Eğrileri	68
Şekil 4.40. PP-ST hibrit nanokompozit filmlerin DTA Eğrileri	69
Şekil 4.41. PP-ST hibrit nanokompozit filmlerin DSC Eğrileri.....	70
Şekil 4.42. PP-ST hibrit nanokompozit filmlerin Germe-Şekil değiştirme test sonuçları	72
Şekil 4.43. PP-ST-1 kodlu nanokompozit filme ait 100000X SEM görüntüsü	74
Şekil 4.44. PP-ST-5 kodlu nanokompozit filme ait 50000X SEM görüntüsü	74
Şekil 4.45. PP-ST-2 kodlu nanokompozit filme ait 5000X SEM görüntüsü	75
Şekil 4.46. Saf PP ve PP-SR nanokomposite filmlerin TGA ve DTA Eğrileri.....	76
Şekil 4.47. Saf PP ve PP- SR nanokompozit filmlerin DSC Eğrileri.....	77
Şekil 4.48. PP ve PP-SR nanokompozit filmlerin Gerilme-Şekil değiştirme test sonuçları	79
Şekil 4.49. % 2 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-SR-2) ait 50000X SEM görüntüsü	80
Şekil 4.50. % 5 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-SR-5) ait 2500X SEM görüntüsü	80



BOR NİTRÜR ESASLI POLİPROPİLEN NANOKOMPOZİT FİMLERİN HAZIRLANMASI VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmanın farklı yöntemler kullanılarak farklı türde bor nitür esaslı nano tanecikler sentezlenmiş ve taneciklerin morfolojik ve yapısal analizi Fourier Transform Infrared (FTIR), X-ışını difraktometresi (XRD) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. İlk adımda mikro boyuttaki hegzagonal bor nitür, solventsiz bir yöntem olan bazik ergitme ile nano sayfalara (h-BNN) ayrılmıştır. İkinci adımda iki basamaklı “Self-sacrifice template” (Kurban Destekli Yöntem) (SST) yöntemi ile borik asit ve melamin kullanılarak boron nitrit nano kurdeleleri hazırlanmıştır. Hegzagonal bor nitür nano sayfalarının özelliklerini kıyaslamak için ayrıca benzer yapısal özellikler sergileyen karbon nitür nano tanecikleri ile nano tüpleri sentezlenmiştir. Sentezlenen nano partiküller eriyik karıştırma yoluyla polipropilen matrise dahil etmek için Masterbatch (MB) yöntemi kullanılmış, seyreltme ve film üretim işlemleri çift vidalı ekstrüderle gerçekleştirilmiştir. Böylece %1, %2, %3 ve %5 dolgulama ağırlık oranına sahip nanokompozit filmler hazırlanmış, Termo Gravimetrik Analizör (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) termal kararlılığı araştırmak için kullanılmıştır. Sonuçlarda dolgulama oranının artmasıyla kristalizasyon (T_c) sıcaklıklarının arttığı ve partiküllerin çoğunlukla PP kristalizasyonu üzerinde çekirdekletirici ajan davranışı sergiledikleri gözlemlenmiştir. Çalışılan nanokompozitlerin termo-oksidatif stabilitesi üzerinde dolgulama oranının etkili olduğu ve artan dolgu miktarına bağlı olarak termal stabilitenin arttığı bulunmuştur. En iyi termal, mekanik ve reolojik özellikleri sağlayan optimum partikül içeriği, ağırlıkça %3 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit, Hekzagonal bor nitür, Eksfoliye yöntemi, Mekanik testler, Reolojik testler



PREPARATION AND INVESTIGATION OF BORON NITRIDE BASED POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITE FILMS

ABSTRACT

In this study, different types of boron nitride-based nanoparticles were synthesized using different methods, and morphological and structural analysis of the nano particles were performed by Fourier Transform Infrared (FTIR), X-ray diffractometry (XRD), and Scanning Electron Microscope (SEM). In the first step, micro-sized hexagonal boron nitride was exfoliated into nanosheets (h-BNN) by a solvent-free molten hydroxide exfoliation method. In the second step, boron nitride nanoribbons were prepared by using boric acid and melamine with the two-step "Self-sacrifice template" (Sacrifice Supported Method) (SST) method. In order to compare the properties of hexagonal boron nitride nanosheets and ribbons, carbon nitride nanoparticles and nanotubes, which also exhibit similar structural properties, were synthesized. Masterbatch (MB) method was used to incorporate the synthesized nanoparticles into the polypropylene matrix through melt mixing, and dilution and film production processes were carried out with a twin screw extruder. Thus, nanocomposite films with 1%, 2%, 3% and 5% filling weight ratios were prepared, and Thermo Gravimetric Analyzer (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to investigate thermal stability. In the results, it was observed that the crystallization (T_c) temperatures increased with the increase of the filling ratio and the particles mostly exhibited nucleating agent behavior on PP crystallization. It was found that the filling ratio was effective on the thermo-oxidative stability of the nanocomposites and the thermal stability increased depending on the increasing amount of filler. The optimum particle content providing the best thermal, mechanical and rheological properties was found to be 3% by weight.

Keywords: Nanocomposite, Hexagonal boron nitride, Exfoliation, Mechanical properties, Rheological properties



1. GİRİŞ

1.1. Amaç

Bu çalışmada farklı nano tanecikler kullanılarak mekanik ve ısı özellikleri geliştirilmiş anti-statik nanokompozit filmlerin üretimi amaçlanmıştır. Daha düşük dolgulama oranları ile daha etkin ESD özelliklerine ulaşılması hedeflenen uygulamalarda, ısı ve mekanik özelliklerin de gelişmesi, daha düşük maliyetli dolguların hazırlanması, kullanılacak dolguların tür ve morfolojilerinin performans ve işleme parametreleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

1.2. Literatüre Kazandırdığı Yenilik

Narkis ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada, karbon siyahı ve kısa cam elyaf (3 mm boy ve 10 mikron çapında) içeren termoplastik kompozitlerin ESD özellikleri incelenmiştir. Polipropilen, poliamid, polibütilenterftalat ve polikarbonat polimerleri matris olarak seçilmiştir. Bu çalışmada birbirleri ile uyumsuz polimerlerle hazırlanan blendlerin çok daha düşük oranlarda iletken dolgu içerdikleri zaman elektriği daha iyi ilettikleri verisinden faydalanılarak PP/PA/CF/CB dörtlü sistem üzerinde yoğunlaşmıştır. PA ile enkapsüle edilmiş GF'nin kullanıldığı çalışmada CB partiküllerinin çoğunlukla PP/PA arayüzeyinde biriktiği böylelikle %2 den düşük dolgulama oranlarında daha yüksek iletkenliğe ulaşıldığı bildirilmiştir [1].

Liang ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada PP fiberler üzerine tutturulmuş karbon nano tüplerin (CNT) antistatik etkisi incelenmiştir. Organik bir antistatik ajan içerisinde dağıtılan CNT ler PP ile tekrar eğrilerek “deniz-ada” adı verilen bir içi yapının oluşması sağlanmıştır. CNT lerin organik esaslı antistatik ajan tarafından taşındıklarında PP elyafın antistatik özelliklerini karbon siyahına (CB) göre daha çok geliştirdiği gözlenmiştir. CNT nin şekli, boyutu ve duvar yapısının da antistatik özellik üzerinde etkiside incelenmiştir. Bunun yanı sıra CNT ler yüksek sıcaklığa maruz bırakıldıklarında antistatik etkinin arttığı da gözlenmiştir [2].

Chow ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada PP, organik modifiye montmorillonit kili (OMMT), maleik anhidrit graftlanmış PP (PPgMAH) kullanılarak eriyik harmanlama yöntemiyle nanokompozit bir masterbatch hazırlanmıştır. Bu çalışmada ayrıca kullanılan antistatik katkının sertlik, ısı

özellikler ve yüzey direncine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonunda %9 luk bir antistatik ajan kullanımı ile optimum özelliklerin kazanıldığı gözlenmiştir [4].

Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada grafen naonokatmanları (GNP), Polianilin (PANI) ve HDPE içeren kompozitler üretilmiştir. Bu çalışmada yeni bir antistatik ajan olan GNP@PANI, GNP lerin anilinin insitü polimerizasyonu sırasında üretilmeleri ile hazırlanmıştır. PANI içinde enkapsüle olan GNP'ler HDPE ile uyumun artmasını sağlamıştır. Çözelti harmanlama ile oluşturulan kompozitlerin hem yüzey hem de hacim dirençleri artan GNP PANI miktarına bağlı olarak düşmüştür. Elde edilen antistatik etkinin kalıcı olduğu gözlenmiştir [90].

Gornicka ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, poliester ve poliester imid polimerleri gümüş (100 nm) ve silika (10 nm) nanotanecikleri ile karıştırılarak farklı nanokompozitler üretilmiştir. Elde edilen nanokompozitler çelik yüzeyine film olarak kaplanmıştır. AgNP'ler yüzeyden akımı uzaklaştırırken nanosilika tanecikleri antistatik özellikleri kötüleştirmiştir [5].

Lee ve ark., H-BN nanosheets hazırlamak için CVD kullandı ve grafen ile ince film transistörlerini hazırlamak için bunları substratlar olarak kullanarak, h-BN varlığında, transistörlerin elektron hareketliliği ve drenaj akım değiştirme oranları, substrat olmaksızın üç kat daha fazla olduğunu buldular ($\times 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 'de $573 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$) [32].

Ingles ve Popper, tozun saflaştırılması için diğer işlemlerin ortadan kaldırılması amacıyla katı dolgu olarak yeniden nitritlenmiş BN'yi denedi, fakat muhtemelen BN dolgu maddesinin borik oksit tarafından ıslatılmadığı gerçeğinden dolayı daha düşük verimler elde etti [6].

Altügen bor nitrür yüksek termal kararlılığa ve kimyasal kararlılığa sahip geniş bantlı bir yarı iletkendir. Geçtiğimiz birkaç yıl içinde, h-BN'nin diğer iki boyutlu materyaller, h-BN tarafından oluşturulan Van Der Waals yapısının performansının bir sonucu olarak daha fazla dikkat çekmiş olduğu görülmüştür. Yine de, h-BN'nin bandgap özellikleri nadiren incelenmiştir. Bu çalışmada da literatürde daha az incelenen deneysel bulgularla yenilikler ortaya çıkarılmıştır.

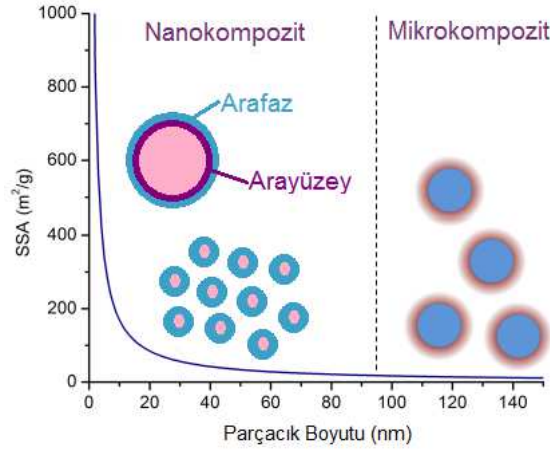
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Nanokompoziter

Polimer kompozitler (PC), tasarım ve üretimi uzun zamandır bilinen ve kullanılan bir süreç izlenerek üretilmektedir. Literatürde polimer kompozitler hakkında yürütülmüş sayısız çalışma mevcuttur. Kullanımları antik geçmişe dayanması nedeniyle gerek sahip oldukları gerek hala geliştirilebilen özellikleri nedeniyle ilgi çekmeye ve araştırılmaya devam edilmektedirler. Polimer kompozitler hakkında yürütülen bu çalışmalarda farklı polimer kompozitler için arafazın varlığı, arayüzün gücü ve etkinliği, takviyelendirici olarak kullanılan lif ya da parçacıkların özellikleri incelenmiştir [1,2].

Polimer nanokompozitler (PNC'ler), polimer kompozit malzemelerin bir alt sınıfını oluşturan malzeme sınıfı olarak tanımlanmaktadır. Bir mikro kompozitin aksine, bir nanokompozit, bileşenlerden en az birinin 100 nanometre (nm) 'den daha küçük bir boyuta sahip olduğu veya aralarında nano-ölçekli mesafelerin olduğu çok fazlı bir malzemedir [3]. Oldukça küçük boyutlardaki bu nano dolgular geniş bir yüzey alanına sahip olduklarından polimer matrisle temas eden yüzey alanları da fazladır. Kullanılan nano dolgunun hacim içeriği arttıkça ara faz kompozitteki baskın faz haline gelir (Şekil 2.1). Bu nedenle, ara fazın özelliklerini kontrol etmek, nanokompozitin özelliklerini ayarlamak için büyük etkiye sahiptir ve bileşenlerde tek başına bulunmayan yepyeni özelliklerin görülmesine neden olabilir. Ara fazın, kompozitin tüm özellikleri üzerindeki etkisi muazzam olup nano dolgu ile polimer matris arasındaki etkileşime bağlı olarak büyük düşüşler ya da artışlara neden olmaktadır.

Polimer nanokompozitler malzeme seçimine bağlı olarak, mekanik [4-6] uygulamalarda dahil olmak üzere birçok uygulamada kullanılmaktadırlar.



Şekil 2.1. Spesifik yüzey alanının (SSA) parçacık çapına göre değişim grafiği [3, 7]

Parçacık çapı düştükçe, arayüzeydeki malzeme miktarı artar. Optimum mekanik özellikler için yükü dolgu madesinden ara faz ve polimer matrisine aktaran güçlü bir arayüz zorunludur. 100 nm'den küçük parçacıklar içeren kompozitler nanokompozitlerin alt sınıfına girer [7].

İki bileşenli klasik nano-kompozitlerin dışında, birden fazla polimerik matris ve istenen özelliklere sahip çeşitli dolgu maddelerinin bir arada kullanılması multi-fonksiyonel olarak adlandırılan çok özellikli nano-kompozitler üretilmektedir [8,9]. Ancak bu durum polimer nanokompozitlerdeki nano dolguların bütün özelliklerinden yararlanmak için bazı sorunlar ortaya çıkarabilmektedir. Karşılaşılan en büyük zorluklardan biri, düzgün dağılımın sağlanamaması ve nano dolguların topaklanmasının en aza indirgenememesidir [10]. Topaklanmanın en büyük nedenleri dağıtıcı maddenin viskozitesi ve kimyasal yapısı olup parçacık büyüklüğü, yüzey yükleri ve kimyasal yapı gibi parçacık özellikleri de büyük ölçüde etkilidir [11]. Taneciklerin yüzey yükü ve kimyasal yapısı topaklanmanın yanı sıra topaklanma boyutunu da belirler.

Görüldüğü üzere tüm bu faktörler birbirleri üzerinde etkiye sahip olduklarından hem PCN'lerin üretiminde büyük bir potansiyele sahipken nanokompozitin tasarımını da karmaşık dengeler nedeniyle zorlaştırmaktadır.

Genel olarak, dağılıma ve topaklanmanın farklı halleri

i) homojen dağılım (Şekil 2.2a),

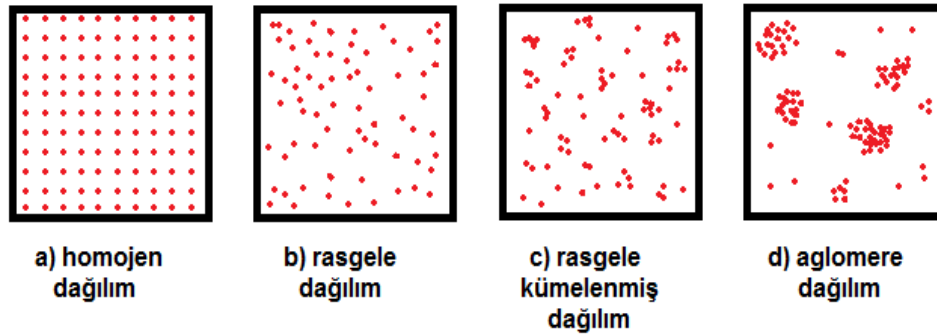
ii) rastgele dağılım (Şekil 2.2b),

iii) topaklanmış rastgele dağılım (Şekil 2.2c) ve

iv) topaklanmış dağılım (Şekil 2.2d)

olmak üzere dört alt gruba ayrılmaktadır. Nano dolguların geniş yüzey alanlarından en etkili biçimde faydalanabilmek ve elde edilen PNC' in özelliklerinin stabil olması için homojen ve rastgele dağılımlar tercih edilirler. Kümelenme ve topaklanmalar, parçacıklar arası etkileşimlere bağlı olarak tek bir izole dolgu tanesinin özelliklerinden farklı davranışlar sergileyebileceğinden kümelenmiş ve topaklanmış dispersiyonlar istenmez [13,14].

PNC'lerin hazırlanmasında topaklanma boyutunda eşik bir değer vardır ve bu noktada meydana gelen topaklanmalar polimer matrisin içeriye nüfuz etmesini engelleyen boşluklar gibi davranabilir. Bu özellik nanoparçacıkların mikrometre büyüklüğündeki eşdeğerlerine kıyasla sahip oldukları istisnai avantajlarından ödün verdiğinden nano dolguların topaklanması istenmez. Ancak istisnai birtakım uygulamalarda belirli boyutta topaklanma/kümelenme istenen bir durumdur. Örneğin çözücüler için taşıyıcı olarak kullanıldıkları durumlarda olduğu gibi nano dolgu topaklanmalarının yararlı olabileceği ve kendi kendini iyileştiren polimer kompozitlerin hazırlanmasında kullanılabileceği unutulmamalıdır [15].



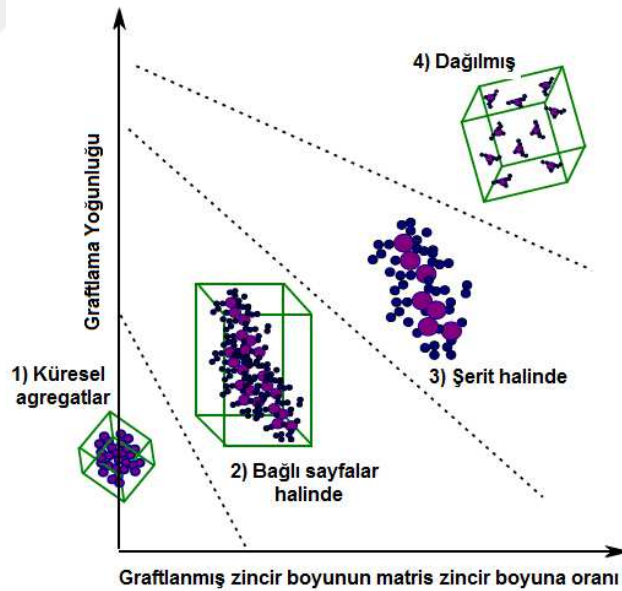
Şekil 2.2 Polimer nanokompozitlerde olası dağılım ve topaklanma halleri [16].

a) homojen dağılım b) rastgele dağılım c) Topaklanmalar ve d) kümelenmeler

2.2. Polimer Nanokompozit Teorileri ve Modelleri

Bazı etkiler mühendislik uygulamalarında polimerlerin kullanımını sınırlamaktadır. İlk olarak, düşük termal kararlılığı nedeniyle, polimer uygulamaları genellikle camı geçiş sıcaklığının (T_g) altındaki sıcaklıklarla sınırlandırılmıştır. Nano dolgular termal

kararlılığı artırabilir. Ayrıca, birçok uygulama için mekanik özelliklerin kendileri de ilgi çekicidir. Mükemmel mekanik özelliklerinden dolayı, karbon nanotüpler (CNT'ler) [17], nanosilika [18] veya nanotitanyum [19] gibi nanodolgular, mekanik takviyelendirici olarak kullanılır. Bununla birlikte, nanokompozitleri tasarlamadan önce, mekanik özelliklerin tahmin edilmesine ve dağılımın durumu üzerine yüzey modifikasyonunun etkisini tanımlayan teorilerin kullanılmasına izin veren modeller yararlı olabilir. Bu modeller ve teoriler, özel uygulamanın gereksinimlerine uyan malzemeleri seçmek için kullanılabilir. Bir malzemenin en önemli mekanik özelliğinden biri olan parçacık takviyeli polimer kompozitin Young modülünü öngören modeller, karışım kurallarına dayanır [20]. Bu modellerin bazıları polimer ve dolgu arasındaki ara yüzey gibi faktörleri açıklar (Şekil 2.3) [21]. Bununla birlikte, rastgele dispersiyonlar ve topaklanmalar gibi etkileri dahil etmek için daha gelişmiş modellerin oluşturulması zorunludur. Bu modeller, esas olarak sonlu eleman modeli (SEM) tekniklerine [22] dayanmaktadır. Polimer-nano dolgu etkileşimlerini ve homojen dağılım elde etmek için nano dolguların kimyasal olarak modifikasyonunun etkisini ele alan teoriler mevcuttur [23].



Şekil 2.3. Nanoparçacık graftlama yoğunluğu

Şekil 2.3'teki gibi nanoparçacık graftlama yoğunluğunu ve zincir uzunluğunu kontrol ederek dört farklı morfoloji elde edilebilir: kompakt (yoğun) cisimler, tabakalar, birbirine bağlı cisimler ve tek dağınık parçacıklar [25].

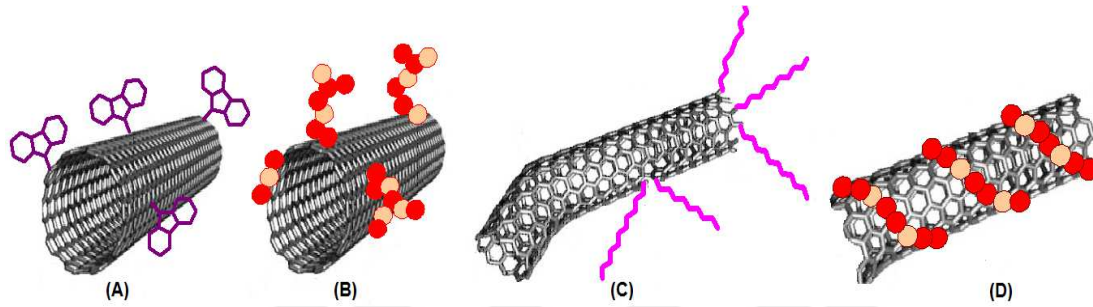
Bu teorik düşüncelerin yanı sıra, nanodolgu dağılımına değinerek, bilgisayar modelleme teknikleri polimer nanokompozitlerin mekanik özelliklerini öngörmek için kullanılabilir. Bu modeller, polimerin moleküler yapısını, dolgu maddesinin özelliklerini ve bunların kompozitlerin mekanik özellikleriyle olan etkileşimlerini ilişkilendirir [26, 27]. Bununla birlikte, bu modeller, kuantum mekaniğinden makroskopik (gözle görülebilir) etkilere (nanodolgu dağılımı ve topaklanma gibi) kadar çok sayıda fiziksel etkiyi göz önüne alarak oldukça karmaşıktır. Polimer nanokompozitlerin yapılarının karmaşıklığı nedeniyle, polimer, nanodolgu, kompozitin kendisi ve nanodolgu-polimer ara fazının özelliklerinin ölçüldüğü deneysel araştırmaların yapılması esastır. Bu veriler daha sonra, polimer nanokompozit özelliklerini daha da optimize etmek için, FEM modelleri için, bir girdi olarak polimer nanokompozitleri doğrudan tasarlamak için kullanılabilir veya bu modelleri geliştirmek için kullanılabilir.

2.3. Polimer Nanokompozitlerde Son Gelişmeler

Polimer nanokompozitler özellikle son birkaç yıldır kapsamlı bir şekilde incelenmektedir. Nanokil, nanosilikia, nanotitanyum ve karbon nanotüpler (CNT'ler) polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan en yaygın dolgu maddeleridir [28, 29]. Polimer nanokompozitler için çok sayıda uygulama vardır: Otomobil endüstrisinde otomobil parçaları [30], ileri ısıtıcı boru ve tıbbi uygulamalar [31] ve çok fonksiyonlu malzemeler [32] İyi mekanik ve tribolojik (sürtünme bilimine ilişkin) özellikleri nedeniyle titanyum gibi geleneksel malzemelerin yerini alabilir, mühendislik uygulamalarında polimerlerin kullanımını genişletebilirler [33, 34]. Ayrıca termal [35], ve optik özellikler gibi özellikler nanodolgular kullanılarak modifiye edilebilir [37].

PNC'lerin mevcut özellikleri günümüzde hala beklentilerin çok altındadır [38]. Bu durum belirli bir dereceye kadar daha önce yürütülen çalışmalarda kullanılan dolgu maddelerinin uygun olmayan özellikleri ile açıklanabilir. Bununla birlikte, nano dolgu dağılımının, ara yüzeylerin ve fazlar arası güçlerin geliştirilmesi gibi nanokompozitlerin tasarımı ve işlenmesiyle ilgili genel zorluklar birçok nanokompozitin performansını sınırlamaktadır [39]. Karbon nanotüpler için Şekil 2.4'de gösterildiği gibi nano dolguların kimyasal modifikasyonu, bu zorlukların üstesinden gelmek için umut verici bir yaklaşımdır [40]. Fonksiyonel nanodolgu ve

polimer matris arasındaki kuvvetli ara yüz, mekanik özelliklerin geliştirilmesine neden olur [41]. Aynı zamanda, nano dolguların modifikasyonu topaklanmayı etkin bir şekilde azaltır [42]. Ayrıca, ara fazın özelliklerini kontrol etmek, örneğin amorf polimer matrisinden daha yüksek mekanik özelliklere sahip olan kristalin polimer miktarı, nanodolgu ilavesinden dolayı arttığı için önemlidir [43]. Özetle, son iki yılda polimer nanokompozit tasarımında önemli ilerleme kaydedilmiştir. Buna rağmen, bugüne kadar hazırlanan birçok polimer nanokompozitin performansı beklentilerin çok altında kalmıştır [38].



Şekil 2.4. Karbon Nanotüplerin yüzey modifikasyonu:

- a) hata grubu modifikasyonu, b) kovalent (eşdeğer) yan duvar modifikasyonu, c) kovalent olmayan (eşdeğer olmayan) eksohedral modifikasyonu, d) kovalent olmayan (eşdeğer olmayan) eksohedral modifikasyonu

Şekil 2.4'te, şematik olarak karbon nanotüpler (CNT'ler) için gösterilen çeşitli yüzey modifikasyon türleri mevcuttur. Uygulamaya bağlı olarak, uygun bir modifikasyon seçilmelidir. Sırasıyla hata grubu modifikasyonu, kovalent (eşdeğer) yan duvar modifikasyonu, kovalent olmayan (eşdeğer olmayan) eksohedral modifikasyonu, kovalent olmayan (eşdeğer olmayan) eksohedral modifikasyonu gözlemlenmektedir [40].

2.4. Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri

2.4.1. Polimerik matrisler

Moleküler yapılarına bağlı olarak polimerik matrisleri üç ana kategoriye ayrılır:

- i. termoplastikler,
- ii. termosetler,
- iii. elastomerler

2.4.2. Termoplastik polimer matrisler

En yaygın polimer matrisleri, termoplastiklerin alt sınıfına aittir ve sıklıkla "plastikler" olarak anılır. Termoplastikler eritilebilir, bu da çok sayıda işlem için arzu edilen bir özelliktir. Çoğu termoplastik yarı kristaldir ve burada kristalinite derecesi genellikle kimyasal yapılarını ve işleme koşullarını değiştirerek ayarlanabilir [44, 45]. Kristallenme derecesinin yanı sıra, mekanik özellikler molekül ağırlığına ve kimyasal yapısına bağlıdır. Termoplastiklere örnek olarak büyük ölçüde ambalaj malzemesi olarak kullanılan polietilen ve sentetik bir elyaf olarak kullanılan Naylon verilebilir [46]. Yaygın olan biyolojik olarak parçalanabilir termoplastiklere örnek olarak Polivinilalkol (PVA) [47] ve Polilaktik asit (PLA) [48] verilebilir.

2.4.3. Elastomerik polimer matrisler

Elastomerler, termoplastikler içindeki bir alt sınıftır, en büyük fark polimer zincirleri arasında çapraz bağların varlığıdır. Bir elastomer, T_g 'nin (camsı geçiş sıcaklığı) [49] üzerinde çapraz bağlı, amorf bir polimer olarak tanımlanır. Elastomerler, otomobil endüstrisinde lastikler, kırma sistemleri, şasi (ana gövde) ve iç parçalarda ağırlıklı olarak kullanılmaktadır [50].

2.4.4. Termoset polimer matrisleri

Termosetler, polimerler arasında en yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Genellikle reçine ve küreleme ajanı olarak iki bileşenden oluşurlar. Moleküler yapılarına bağlı olarak termosetlerin özellikleri ayarlanabilir. Termosetler ve elastomerler arasındaki en büyük fark, termosetlerin çapraz bağlanma yoğunluğudur. Örneğin epoksi tipik bir termoset örneği olup [51, 52] otomotiv [30] ve havacılık endüstrisinde [53]

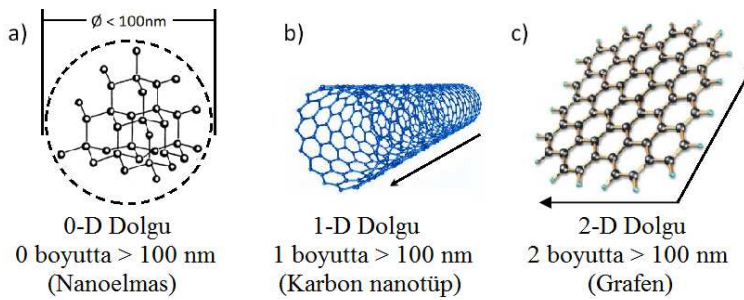
karbon fiber kompozitlerin matris malzemesi olarak veya yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır [54].

2.5. Polimer Nanokompozitlerde Kullanılan Nano Dolgular

0-, 1- ve 2-D (boyutlu) sayısız nano dolgu çeşidi bulunmaktadır. 0-D dolgu maddeleri sadece nanometre boyutlarına sahiptir. Buna göre, 1- ve 2-D dolgu maddeleri 1- ve 2-D'de 100 nm'den daha büyük boyutlara sahiptir. Kırılma tokluğunu iyileştirmek için, çok tabakalı nanokil gibi 2-D dolgu maddeleri yaygın olarak kullanılmaktadır [55]. Killer dışında grafen ve MAXene (Ti_3AlC_2) [56] gibi 2-D dolgu malzemeleri mevcut olup yeni türde nanokompozitlerin üretimi için büyük potansiyele sahiptir. Polimer matrislerin sertlik ve aşınma direnci, nano-silika [57, 58] veya titanyum [19] gibi inorganik, küresel (0-D) dolgu maddelerinin eklenmesiyle arttırılmıştır. Bu küresel dolguların çapı genellikle 20-100 nm aralığındadır.

2.6. Karbon Esaslı Dolgular

Son yirmi yılda karbon nanomalzemeler eşsiz özelliklerinden dolayı çok dikkat çekmektedir. Örneğin grafen (2-D), karbon nanotüpler (1-D) ve nanoelmas (0-D) kullanımı giderek artan karbon esaslı nano dolgulardır (Şekil 2.5)



Şekil 2.5. Nanodolguların boyutlarının tanımı:

a) 0-D nanodolgu b) 1-D dolgu c) 2-D dolgu

0-D nanodolgular, sıfır boyutlar > 100 nm'ye sahiptir. Örneğin, çap <100 nm olan küresel parçacıklar 0-D dolgu maddeleri (nanoelmas ($\phi < 100$ nm)) olarak kabul edilir. 1-D dolgu malzemeleri 1 boyut > 100 nm'dir. Örneğin, CNT'ler, <100 nm çapa sahip, 1000 nm'ye kadar uzun olabilir. 2-D dolgu malzemeleri iki boyutlar > 100 nm

boyutlarına sahiptir. Genel bir örnek olan grafen, bir atom kalınlığına sahip, ancak X ve Y yönünde 100 nm'nin üzerindeki düzlem boyutlarındadır.

2.7. Karbon Nanotüpler (CNT'ler)

1990'ların başında [61] karbon nanotüplerin (CNTs) keşfinden bu yana, karbon nanomalzemeleri çok ilgi gördü. Çeşitli karbon nanotüp türleri mevcuttur: bunların kiralite kristalinitesine bağlı olarak, tek duvarlı karbon nanotüpler metalik veya yarı iletken olabilirler [62]. Ayrıca karbon nanotüpler birden fazla duvara sahip olabilir. Bu yapılar multiplewalls CNT metaliktir (MWCNT) [63]. Örneğin yüksek sertlik ve yüksek en-boy oranı; tek duvarlı CNT'ler için 1 TPa [64] ve çok duvarlı CNT'ler için 270 - 950 GPa değerleri [65] gibi benzersiz özelliklerinden dolayı CNT'ler polimer matrislerini takviye edici bir malzemedir [66-69]. Bununla birlikte, CNT'ler ve polimer matris arasındaki zayıf dağılım ve zayıf arayüzlerden dolayı, bu kompozitlerin özellikleri beklentilerin altında kalmaktadır [38]. CNT'lerin fonksiyonlaştırılması yük transferini artırabilir. Fakat, aynı zamanda moleküler yapı bozulmakta ve bozulma sertliği ile sonuçlanmaktadır [35,70].

2.8. Grafen

2010'da verilen kimya alanındaki Nobel Ödülünden sonra, grafen muhtemelen yüzyılın en tanınmış nanomalzemelerindendir. Yüksek düzlem sertliği ve mükemmel elektriksel özelliklere sahip olan grafen, polimer kompozitlerinde ve elektriksel cihazlardaki uygulamalarda kullanım bulmuştur.

2.9. Nanoelmas

Detonasyon sentezi ile üretilen nanoelmas, yaklaşık 5nm çapında küçük ve homojen parçacıklardan oluşmuş, geniş ve erişilebilir bir yüzeye sahiptir. Üstün termal iletkenlik, sertlik, Young modülü, yüksek direnç ve yüksek kırılma indeksi dahil kütle elmasın benzersiz özelliklerinden birçoğuna sahip olan, çeşitli uygulamalar için umut verici bir malzemedir [71]. Nano elmasın Bor ile dop edilmesi elektrik iletkenliğini artırır veya N-defektleri (hata tanımlandığında) nano elmas kırmızı floresan oluşturur [72,73]. Nano elmasın karbon nanotüpleri ve diğer karbon nanoparçacıkları ile karşılaştırılan diğer bir ayırt edici özelliği, nanoelmas parçacığının yüzeyini sonlandıran çok sayıda farklı işlevsel grubun varlığıdır [71].

Yüzey işlevsel grupların tabakası, bu malzemenin yapısında bulunan bir özelliğidir. Nano elmasın yüzey kimyası zengindir ve nano elmasın yüzey fonksiyonlaştırması, elmas çekirdeğinin yararlı özelliklerinden ödün vermeksizin sınırlı bir dereceye kadardır.

2.10. Metal Esaslı Nano Dolgular

Nano-dolgu olarak kullanılan metalik nanopartiküller (MNP'ler), genellikle inorganik malzeme veya metal oksitten oluşan bir kabuk ile kaplanmış metal veya metal oksitten oluşan bir metal çekirdeğe sahiptir. Metalik nanopartiküller, optik polarizasyon, antibakteriyel aktivite, elektriksel iletkenlik, kimyasal özellikler ve biyouyumluluk gibi özelliklerinden dolayı metal bazlı polimer nano-kompozitlerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Metal esaslı polimer nano-kompozitler kullanılarak polimer matrisin sahip olduğu bazı dezavantajları giderilmiştir. Böylelikle polimerik malzemelerin, ambalaj uygulamalarında, biyomedikal uygulamalarında, elektronik uygulamalarında ve çevresel dekontaminasyonun iyileştirilmesinde daha da etkin biçimde kullanılması sağlanmıştır [76].

Metalik nano dolgular, boyut aralığı 10-100 nm olan nano boyutlu metallerdir. Çözeltide metalik nanoparçacıkların varlığını ilk kez Faraday 1908 yılında fark etmiştir. Soy metal nanoparçacıkların benzersiz özellikleri nedeniyle nanoteknoloji alanında özel bir yer edinmiştir. Nanoparçacıkların en önemli özelliği, diğer parçacıklarla kolayca etkileşime girmelerine izin verdiği yüzey alanı/hacim oranıdır. Nanoparçacıklarda yüksek yüzey alanı/hacim oranı difüzyonu hızlandırır ve daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilir.

2.11. Bor Nitrür

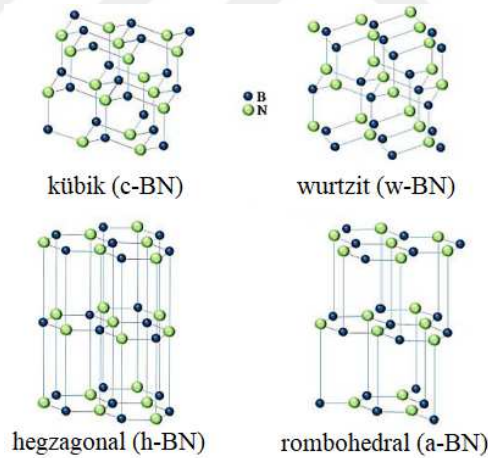
İlk kez 1840' lı yıllarda İngiliz kimyacı W.H. Balmain tarafından ergimiş borik asit ve potasyum siyanür kullanılarak sentezlenmiştir. Karasız bir yapıda olması nedeniyle ticarileşen ilk üretim ise 1950'li yıllarda Carborundum ve Union şirketleri tarafından üretilebilmiştir [81].

Bor nitrür (BN), havacılıktan tıba kadar uzanan olası uygulamalarla yakın geleceğin en umut verici inorganik malzemelerinden biri olarak kabul edilmektedir. BN'nin yüksek mekanik rijitlik, yüksek termal ve kimyasal kararlılık, düşük dielektrik sabiti (elektrik yalıtımı) ve çok düşük sürtünme katsayısı gibi olağanüstü yapısal

özelliklere sahiptir [82,83]. Yüksek sıcaklıktaki seramikler ve yalıtkanlar, elektronik paketlerin soğutulması, yağlayıcılar ve yapıştırıcılar (vakumda ve yüksek sıcaklıklarda çalışabilen), epoksi reçineleri için dolgu maddeleri; korozyona dayanıklı boyalar ve kaplamalar, kozmetikler için dolgu maddeleri (kayma düzenleyici olarak göz ve cilt bakımı)[82] jeotermal ve nükleer reaktörler için nötron dedektörleri,[84] su arıtma,[85] ilaç salınımı,[86] ve kanser terapisinde nötron yakalayıcı[87] BN'nin kullanım olanağı bulduğu farklı uygulamalar olarak sıralanabilir.

Yapılan literatür çalışmalarında Şekil 2.6'daki gibi dört tür BN olduğu görülmüştür [88, 89]. Bunlar:

- rombohedral (a-BN)
- altıgen (h-BN),
- kübik (c-BN) ,
- wurtzit (w-BN).



Şekil 2.6. Bor nitrürün kristal şekilleri [90]

BN yapıları ve özellikleri, karbonun izoelektronik formlarına benzer. Bal peteği altıgen yapısıyla h-BN grafene benzer, buna karşın kübik yapısıyla c-BN elmasa benzer [90, 91]. Elmas analogu olan c-BN yapısı incelendiğinde bor ve azot atomlarının alternatif bir düzenleme ile dev bir 3D tetrahedral ağ oluşturduğu görülmektedir. Hem bor hem de azot atomları sp^3 hibritleşmesiyle 109° B-N-B veya

N-B-N bağ açısı oluşturur. Sıkıca paketlenmiş yapısı nedeniyle c-BN, şimdiye kadar bildirilen en sert malzemelerden biri olarak kabul edilir. c-BN'nin benzersiz yapısı, yüksek aşınma direnci, termal iletkenlik, kimyasal inertlik ve çok yüksek bir erime noktası (3250 K) sağlamaya yardımcı olur.

BN'nin diğer formu olan wurtzite, genellikle h-BN'nin daha yüksek basınçta sıkıştırılmasıyla sentezlenen BN'nin yarı kararlı halidir. Ancak c-BN ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıkta sentezlenebilmektedir. Wurtzit yapısının kararlılığı hala tartışmalı olsa da, çeşitli çalışmalar kararlı oluşum olasılığını sürmektedir. Bilinen üretim yöntemler statik yüksek basınç (yaklaşık 13 GPa, oda sıcaklığı) uygulayarak üretim veya dinamik şok yöntemleri ile üretimdir. Yüksek basınç altında sp^2 'den sp^3 'e bir hibritleşme değişikliği meydana gelir ve altıgen yapı deformasyona uğrar. w-BN'de, bor ve azot atomları tetrahedral düzende, ardışık bir düzenleme (AA-BB-AA) ile sıkı paketlenmiş tabakalar halindedir [92, 93]. h-BN ve c-BN daha bol olduğu için sentez, modifikasyonlar, özellikler ve uygulamalara dayalı araştırmaların çoğu bu iki BN tipine odaklanmıştır.

2.12. Hegzagonal Bor Nitrür

Yüksek sıcaklıklarda refrakter özelliği, yüksek termal şok direnci, yüksek ısı iletkenliği, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık, yağlayıcılık ve kolay işlenebilirlik gibi üstün özelliklere sahip bir malzemedir. Bu özellikleri nedeniyle, metalürjide yüksek sıcaklığa dayanım gerektiren uygulamalarda, yağlayıcı olarak yüksek sıcaklık kalıplarında, yalıtkan malzeme olarak elektrik-elektronik endüstrisinde kullanılır. Kristal yapısı, yumuşaklık, tabakalı olması ve kayganlık özellikleri nedeniyle grafit benzer. Beyaz grafit olarak adlandırılır. h(BN) yapısal yönden grafit, görünüm olarak alüminaya benzeyen, Beyaz renkte, zehirsiz, geçirimsiz ve kaygan bir malzemedir. Seramik malzemeler içinde en düşük yoğunluklu olanıdır. (2,27 g/cm³) Çok yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. (inert atmosferde 3000°C'ye kadar, hava ortamında 1400°C'ye kadar). Isıl şok direnci oldukça yüksektir. 0-2000°C arasındaki ısı şoklarına karşı dayanıklıdır. Birçok ergimiş metal veya cürufur ve ergimiş camlar tarafından ıslatılma özelliği düşüktür. Mükemmel elektrik yalıtım özelliğine ve ısıl direncine sahiptir [7]. Hegzagonal bor nitrürün kullanım alanları da Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Hegzagonal bor nitrürün kullanım alanları [92]

KULLANIM ALANI	ÖZELLİK					
	R	T	E	İ	L	M
Katı yağlayıcı yüksek sıcaklıklarda	+				+	
Kalıp ayırıcı	+			+		
Lastik, reçine ve plastikler için aktif dolgu	+	+	+	+	+	
Yağ ve yüksek sıcaklık gresleri için katkı				+	+	
Çok yüksek basınç iletme ajanı	+			+	+	
Buharlaştırıcı kaplamalarında, kaplanan metali ayırıcı olarak	+			+		
Ergimiş metaller için pompa parçaları, borular, memeler	+			+		+
Valf ve transistor devrelerinde tutucu, montaj plakası, taşıyıcı ve soğutucu blok olarak		+	+			+
Plazma-jet fırını, ark puls jeneratörü, iyon makineleri için izolatör	+		+			+
Düşük ve yüksek frekans aletleri için izolatör	+		+			+
Radar anten ve pencereleri için dielektrik			+			
Manyetik-hidrokinamik cihaz parçaları	+		+	+		+
Yüksek sıcaklık elektrik fırınlı parçaları	+	+	+	+		+
Yatay sürekli döküm için fren balatalarında	+			+	+	+
Cam ve metallerin ergitme krezelerinde	+	+		+		+
Diğer borlu bileşiklerin üretiminde	+					
Isıtıcı tellerin yuvalarında	+		+	+		
Sıcak baskı grafit kalıplarının kaplamasında	+			+	+	
Nükleer reaktörlerde nötron absorberi ve kalkanı	+	+		+		+
Termokapılar için koruyucu tüp ve izolasyon gömlekleri	+	+	+	+		+
Yarı iletkenlerde	+					+
Otomatik kaynak elektrotları için koruyucu gömlek	+		+	+		+
B ₆ O veya B _{6,5} C gibi seramiklerin sıcak baskı kalıplarında	+	+		+	+	+

R : Yüksek sıcaklık refrakter özelliği

T : Isıl iletkenlik özelliği

E : Elektriksel izolasyon özelliği

I : Kimyasal inertlik özelliği

L : Yağlama özelliği

M : Kolay işlenebilirlik özelliği

2.13. 2D h-BN yapısı

2D altıgen Bor Nitrürün üstün yetenekleri, Van der Waals heteroyapılarının inşası ve yeni elektro-fotonik uygulamalar (hBN) yoluyla keşfedilmiştir. Şeklini birkaç atomik katman kalınlığında mekanik olarak izole ederek 2008 yılında 2D malzemeler üzerinde önemli bir etki yapmıştır [93].

Nano ölçekli yapısından dolayı, eksfoliye olmuş hBN, belirli elektronik ve optik özellikler sağlayan düşük boyutlu kuantum sıkışması sergiler. Yüksek yüzey alanı-hacim oranı sayesinde yığın haline göre mekanik ve kimyasal özellikleri de gelişmiştir. Düz atomik yüzeyi, sarkan bağlar olmadığından hBN'nin bitişik malzemelerle etkileşimlerini sınırlar ve hBN'yi kapsülleme ve Van der Waals heteroyapıları için termal arayüz için mükemmel bir pasifleştirme katmanı yapar [93,94]

Hegzagonal nitrür atomunun her biri, C ekseninde ABAB yönünde düzenlenmiş B atomları ve N atomlarından oluşan altıgen plakaların sonsuz bir uzantısıdır. Her tabakada, B ve N atomları güçlü bir kovalent sp^2 bağı ile bağlanır ve bağ uzunluğu $a = b = 0.2504 \text{ nm}$ 'dir. Farklı tabakalar zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanır, bağ uzunluğu 0.6661 nm 'dir ve yoğunluk 2.28 g / cm^3 'tür. Sonuç olarak, h ekseninde boyunca h-BN'nin bağlanma kuvveti azdır ve tabakalar arasındaki mesafenin kayması kolaydır.

Altıgen bor nitrürün N atomları ve B atomları ara tabakada sp^2 hibritleşmesine sahiptir ve böylece bir petek yapısı oluşur.

Grafite gibi, h-BN de güçlü bir anizotropik termal genleşme katsayısı (CTE) sergiler [a-yönü (düzlem içi): $-2.90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, c-yönü: 10 kattan daha büyük, yani $4.05 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [47]], bu durumun düzlemler arasındaki zayıf Van Der Waal etkileşimlerinden kaynaklandığı ifade edilir. Kuvvetli bağ örgüsü nedeniyle $1700\text{--}2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ arasında teorik bir termal iletkenlik sergiler [48]. Katman sayısı, kristal kusurlar, saflık ve doplanma özelliği gibi çeşitli faktörler nedeniyle h-BN'nin

bant aralığı, 3,6 ila 7,1 eV arasında değişiklik gösterir [49, 50]. Örneğin, tek katmanlı h-BN'nin ≈ 6 eV'lik geniş bir bant aralığı gösterirken [51], h-BN'deki karbon, silikon vb. gibi safsızlıkların 4 eV civarında bant aralığına yol açtığı bildirilmektedir [52, 53]. Teorik modellemeye dayalı olarak ve deneylerde, tek bir hBN tabakasının, 0.865 TPa'lık Young modülü ve 70.5GPa'lık kırılma mukavemeti ile en güçlü yalıtım malzemelerinden biri olduğu ortaya konulmuştur. h-BN'nin iyonik karakteri, yüksek yoğunluğuna ek olarak, sistemdeki çok sayıda dipole katkıda bulunur ve orta düzeyde bir dielektrik sabit değeri ($\epsilon \approx 3-4$) ve yüksek bir bozulma alanı ($V_{\text{breakdown}} \approx 0.7 \text{ V nm}^{-1}$) sağlar.[54] Orta düzeyde bir dielektrik sabiti ve arıza gerilimi ile yalıtım davranışının bu benzersiz sinerjisi, h-BN'yi minyatür elektronik kartlarda ve çiplerde pasivasyon, elektriksel izolasyon için değerli, ilgi çekici, atomik olarak ince bir malzeme yapar.

2.14. Hegzagonal Bor Nitrür Nanotüpler

Karbon nanotüplerin yapısal analogları olarak da bilinmektedirler. Karbon atomları yerine yapıda bor ve azot atomları bulunur. CNT lere kıyasla daha homojen elektronik özellikler sergilerler ve bu durum boyutları ya da kiralitelerinden etkilenmez. 1100 °C ye kadar oksidatif direnç gösterirler [8]. Ark boşalması, lazerle kesim, öğütme ve kimyasal buhar depozisyonu ile elde edilirler.

2.15. Hegzagonal Bor Nitrür Nanosayfaları or Nitrür Nanotüpler

Yığın formuna göre daha üstün performans sağlayan hBN-nanosayfalar 2-D yapıdadır. Bilhassa nanokristallerin büyütüldüğü ya da yüksek kaliteli grafen elektronik ürünlerinde destek olarak kullanılırlar. Grafen gibi tabakalı bir yapıya sahip olan h-BN den çeşitli yöntemler kullanılarak hazırlanabilirler. Bu süreçte dikkat edilmesi gereken husus tabakalar arasındaki güçlü etkileşimlerin ortadan kaldırılmasıdır. h-BN nanosayfalarının üretilmesinde mekanik öğütme, ultrasonikasyon ya da bazik ergitme yöntemleri kullanılmaktadır.



3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

3.1.1. Bor nitrür

Bortek firmasından alınmıştır Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

3.1.2. Sodyum hidroksit (NaOH)

Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

Ma:40,0 g/mol

Safılık: ≥ 97 %

3.1.3. Potasyum hidroksit (KOH)

Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

Ma:56,11 g/mol

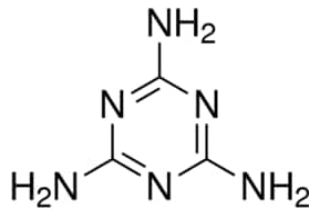
Safılık: ≥ 85 %

3.1.4. Melamin (triaminotriazin)

Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

Ma:126,12 g/mol

Safılık: 99 %



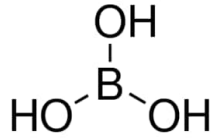
Şekil 3.1. Melamin

3.1.5. Borik asit

Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

Ma:61,83 g/mol

Safılık: $\geq 99,5$ %



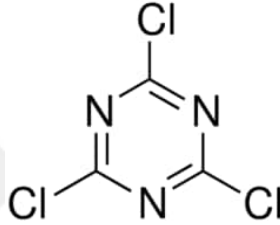
Şekil 3.2. Borik Asit

3.1.6. 1,3,5-triklorotriazin

Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

Ma:184,41 g/mol

Safılık: 99 %



Şekil 3.3. 1,3,5-triklorotriazin

3.1.7. Sodyum azid (NaN_3)

Sigma Aldrich firmasından alınmıştır. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

Ma:65,01 g/mol

Safılık: ≥ 99 %

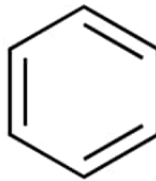
3.1.8. Benzen

Merck firmasından alınmıştır. Herhangi bir işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

Ma:78,11 g/mol

Yoğunluk:0,88 g/cm³

Safılık: $\geq 99,5$ %



Şekil 3.4. Benzen

3.1.9. Polipropilen

Polipropilen (Y101) (MFI of 15 g/10 min (230°C, 2.16 kg) ve yoğunluğu 0.9 g/cm³) Sumitomo Corporation şirketinden alınmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar ve Metot

3.2.1. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Gerçekleştirilen sentezlerin ilerleyişleri ATR-FTIR spektroskopisi kullanılarak izlenmiştir. İşlemler Bruker Alfa ATR-FTIR tipi spektrofotometre cihazı kullanılarak 650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. ATR-FTIR spektroskopisi

3.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan nanokompozit filmlerin ısı geçişleri PERKIN ELMER markalı Pyris Diamond DSC kullanılarak Azot gazı altında incelenmiştir.

İlk adımda 10 °C/dk ısıtma hızıyla, 25°C 'den 200°C ' ye kadar ısıtılan numuneler izotermal olarak 200C de 1 dakika bekletilmiştir. Kristalizasyon geçişlerini gözlemek için numuneler 25°C' ye 10 °C/dk hızla soğutulmuştur. İkinci adımda numuneler 10 °C/dk ısıtma hızıyla, 25°C 'den 200°C ' ye kadar ısıtılarak erime geçişleri incelenmiştir.



Şekil 3.6. PERKIN ELMER markalı Pyris Diamond DSC

Oksidatif indüksiyon zamanı (OIT) ölçümleri de PERKİN ELMER markalı Pyris Diamond DSC kullanılarak (Şekil 3.6) ASTM D-3895-07 standardında belirtilen koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 10 mg numune üstü açık alüminyum kaba alınarak azot gazı altında 10 °C/dk hızla 200°C ' ye ısıtılmıştır. Numuneler bu sıcaklıkta 3 dk izotermal koşullar altında bekletildikten sonra azot gazı oksijen gazı ile değiştirilmiştir. Busürece kadar geçen süre t_1 olarak belirlenmiştir. Tüm analiz boyunca her iki gazın da akış hızı 50 mL dk⁻¹ olarak sabitlenmiştir. Oksidasyon gerçekleşene dek DSC hücresi izotermal koşullar altında sabit olarak bekletilmiştir. Oksidasyonun gerçekleştiği onset ise t_2 olarak işaretlenmiştir. t_2 ve t_1 arasında geçen süre OIT olarak hesaplanmıştır.

3.2.3. Termal gravimetrik analiz cihazı (TGA)

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan nanokompozit filmlerin termo-oksidatif kararlılıkları SEIKO markalı EXSTAR SII TG/DTA 6300 model TGA cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Azot gazı altında 10 °C/dk ısıtma hızıyla, 30°C 'den 700°C ' ye kadar ısıtılarak inceleme yapılmıştır.



Şekil 3.7. SEIKO markalı EXSTAR SII TG/DTA 6300 model TGA cihazı

3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Nano dolguların matris ile etkileşimleri ve morfolojilerinin belirlenmesi için Şekil 3.8'deki Philips marka Philips XL-30 model ESEM-FEG/EDAX cihazı kullanılarak mikroskopik görüntüler elde edilmiştir.



Şekil 3.8. Philips XL-30 model ESEM-FEG/EDAX cihazı

Örnekler düşük iletkenliğe sahip olduklarından önce sıvı azot içerisinde kırılarak kırık yüzeyleri analiz öncesinde vakum altında Şekil 3.9'daki Edwards S 150 B sputter coater kullanılarak platin kaplanmıştır.



Şekil 3.9. Edwards S 150 B sputter coater

Nano dolguların karakterizasyonu için TED (Transmission Electron Detector) dedektörü ile donatılmış Şekil 3.10'daki JEOL JSM-7600F (Field Emission Scanning Electron Microscope) Cihazı kullanılmıştır. Bu amaçla 200 mesh Holey karbon grid üzerine ultrasonik banyo yardımıyla izopropil alkolde dağıtılmış partikül çözeltisi damlatılmış ve analiz öncesi kurutulmuştur.



Şekil 3.10. JEOL JSM-7600F (Field Emission Scanning Electron Microscope) Cihazı

3.2.5. Reometre

Farklı içeriklerde hazırlanan nanokompozitlerin reolojik özellikleri 25 mm çapa sahip paralel plaka ile donatılmış Şekil 3.11’deki TA marka DHR-1 model Discovery Hybrid Reometer-1 dinamik rotasyonel reometre ile incelenmiştir. Ölçümler 200°C’de 1000µm çene açıklığı altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.11. TA marka DHR-1 model Discovery Hybrid Reometer-1

3.2.6. Gerilme-şekil değiştirme testlerinde kullanılan tensilon cihazı

Nanokompozit filmlerin gerilme-gerilme mukavemetlerini ve % uzama değerlerini ölçmek amacıyla Şekil 3.12’deki Zwick Z010 markalı Universal Tensile Tester tensilon cihazı kullanılmıştır. Oda sıcaklığında 20 kN lik yük hücresi kullanılarak 500 mm/dk hız altında analizler gerçekleştirilmiştir. Analizler ISO 527-3 standardına göre her bir örnek için en az 5 tekrar yapılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12. Zwick Z010 Universal Tensile Tester

3.2.7. Laboratuvar tipi ekstrüder

Nano tanecikler ve polimerik matrisin karıştırılması ve film çekilmesi için Şekil 3.13'teki Gülnar marka çift vidalı (çapı 16 mm, L/D = 24:1) ekstrüder kullanılmıştır.



Şekil 3.13. Gülnar çift vidalı (çapı 16 mm, L/D = 24:1) ekstrüder

3.2.8. X ışını difraktometresi XRD

Sentezlenen nano taneciklerin XRD ölçümleri oda sıcaklığında Şekil 3.14'teki Rigaku marka D/Max-Ultimate model X-ışını difraktometre cihazı ile ölçülmüştür. Toz XRD ölçümleri kullanılarak partiküllerin kristal yapı incelemeleri tabakalar arası mesafe (d), kristalit kalınlığı (Lc), enine boyut (La), yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.14. Rigaku marka D/Max-Ultimate model X-ışını difraktometre cihazı

Bragg kanununa göre tabakalar arası mesafe cihaz tarafından belirlenmiştir. Hem kristalit kalınlığı hem de enine boyutu, Scherrer Eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bunun dışında katman sayıları da L_c/d oranı yardımıyla belirlenmiştir.

$$L = K \lambda / \beta \cos \theta \quad (3.1)$$

L: kristalin ortalama tanecik boyutu,

K: boyutsuz şekil faktörü (L_c için $K=0,94$, L_a için $K=1,84$),

λ : X ışınının dalga boyu (0.15406 nm),

β : enstrümantal hat genişlemesi çıkarıldıktan sonra maksimum yoğunluğun (FWHM) yarısında genişleyen hat,

θ : Bragg açısı

3.3. Metot

3.3.1. h-BN nin eksfoliye edilmesi

Eksfoliyasyon prosedürü, başka bir yerde [24] tarif edildiği gibi gerçekleştirildi. 0.05 mol (2,0 g) sodyum hidroksit (NaOH) ve 0.05 mol (2.8055 g) potasyum hidroksit (KOH) karıştırıldıktan sonra akik bir havan kullanılarak toz haline getirildi. Karışıma 0.01 mol (0.284 g) h-BN ilave edildi ve karıştırmaya devam edilmiştir. Homojen bir karışım elde edildikten sonra karışım, poli(tetrafloroetilen) astarlı paslanmaz çelik hidrotermal sentez reaktörüne aktarıldı. Reaktör 180°C'de 2 saat fırında tutuldu. 2 saat sonra sıcaklık kapatılmış ve fırın kapağı açılmadan oda sıcaklığına soğutuldu. Reaktördeki katı, süzüntü nötr olana kadar etanol ve deiyonize su ile yıkandı ve vakum altında 12 saat kurutuldu. Eksfoliye hBN nano tabakaları (h-BNN'ler)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözlemlenmiş, nanokompozit hazırlama ve karakterizasyon için kullanılmıştır.

3.3.2. Yığın ve eksfoliye karbon nitrür sentezi

Yığın haldeki CN, melaminin termal polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Bu amaçla 10 g melamin alümina kroze içerisine alınarak yüksek sıcaklık fırınında 3°C/dk hızla oda sıcaklığından 550 °C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 4 saat bekletildikten sonra fırından alınan krozenin oda sıcaklığına kadar soğuması beklenilmiştir. Kroze içerisindeki ürün bir agat havanı yardımıyla öğütülerek iyice toz haline getirildikten sonra eksfoliasyon işlemi için tekrar alümina kroze içerisine alındı. Numune bu kez yüksek sıcaklık fırınında 10°C/dk hızla oda sıcaklığından 500°C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletildi. Ürün fırından çıkarılarak soğutuldu. Elde edilen ürün bir numune kabı içerisine alındı ve daha sonra kullanılmak üzere saklanmıştır.

3.3.3. Kurdele şekilli nano hegzagonal bor nitrür (r-BN) sentezi

İki boyutlu (2-D) bor nitrür (BN) nanomalzemeleri, iyi mekanik, termal ve kimyasal kararlılıkları nedeniyle yoğun ilgi görmüştür. Borik asit ve melamin kullanılarak kurdele şekilli (ribbon-like) hegzagonal bor nitrür nano yapısı sentezlenmiştir. İki adımlı olarak gerçekleştirilen reaksiyonda öncelikle öncül partiküller ardından ise ana partiküller sentezlenmiştir.

4,946 g borik asit ve 5,040 g melamin 1600 ml destile suda karıştırıldı. 80 °C de 6 saat boyunca malzemelerin reaksiyona girmesi sağlandı. Reaksiyon sonunda çözelti soğumaya bırakıldı. Soğuma sırasında büyük ölçüde dibe çöken ürün üzerindeki aşırı su uzaklaştırıldı. Beher içerisinde yaklaşık 200-250 mL su bırakılarak çözelti derin dondurucuya alındı ve donması sağlandı. Buz haline gelen çözelti Freeze dry içerisine alınarak yapısındaki buzlar süblimleştirildi. Elde edilen 200-500 nm boyutlarındaki öncül malzeme ($M.2B(C_3N_6 H_6 \cdot 2H_3 BO_3)$) ikinci adımda kullanılmak üzere şişelendi.

Elde edilen partiküller alümina kağıt üzerine serilerek 1050 °C sıcaklıkta 6 saat kalsine edildi. Kalsinasyon işlemi sırasında fırın içerisine 100 ml/dk kış hızında azot gazı akışı sağlandı. Ürün fırın soğuduktan sonra çıkarılarak bir numune kabı içerisine alındı ve daha sonra kullanılmak üzere saklandı.

3.3.4. Karbon nitrür nano-tüplerinin sentezi

4,6 g 1,3,5-triklorotriazine ve 4,9 g sodyum azid (NaN_3) poli(tetrafloroetilen) astarlı paslanmaz çelik hidrotermal reaktöre alınarak içerisine 75 ml benzen eklendi. Reaksiyon kabı 220 °C sıcaklıkta 15 saat bekletildikten sonra oluşan koyu renkli çökelti santrifüj edildi. Üç kez benzen ve üç kez destile su ile yıkanan partiküller vakum etüvüne alınarak 50 °C sıcaklıkta 6 saat kurumaya bırakıldı.

3.3.5. Nanokompozitlerinin hazırlanması

Gerek elde edilen nano dolgu miktarının çok düşük olması gerek literatürde belirtilen topaklanma problemlerinin en aza indirgenmesi amacıyla masterbatch (MB) yöntemi kullanıldı. PP ve üretilen farklı tipteki nano partiküller, % 1 nem içeriğine ulaşana kadar yaklaşık 10 saat 80 °C'de bir fırında kurutuldu. PP granülleri ve partiküller High Shear karıştırıcı ile yüksek devirde karıştırıldı. Böylelikle partiküllerin granül yüzeyine tutunması sağlandı. %20 h-BNN içeren partiküller eriyik harmanlayıcı kullanılarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi 190 °C'de 80 rpm rotor hızında 5 dakika içerisinde gerçekleştirilmiştir. Eriyik doğrudan hava soğutması ile katılaştırıldı ve laboratuvar ölçekli bir peletleyici (Gülmar Makina, Türkiye) kullanılarak peletlenmiştir.

3.3.6. Nanokompozit film hazırlanması

Bu adımda, hazırlanan MB saf PP ilavesi ile %1, %2, %3 ve %5 nano-dolgu içeriğine sahip olacak şekilde seyreltilmiştir. Hem seyreltme hem de film üretimi, çift vidalı bir ekstrüder kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ekstrüder, 16 mm vida çapına ve 24:1 uzunluk-çap oranına (L/D) sahip, birlikte dönen birbirine geçmeli bir ekstrüderdir (Gülmar Makina, Türkiye). Ekstrüder ayrıca bir dökme film ünitesi ile donatıldı. Ekstrüzyon sırasında beş bölgenin kovan sıcaklıkları 140°C, 160°C, 200°C, 210°C ve 220°C olarak ayarlanmış ve kalıp bölgelerine beslemeden vida hızı 250 rpm'de tutulmuştur. Nanokompozitlere ait içerik oranları Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1. Nano kompozitlerin içerik oranları

Malzeme	PP (%)	hBNN (%)	CN (%)	r-BNN (%)	CNNT (%)
Saf	100	-	-	-	-
PP-hBN-1	99	1	-	-	-
PP-hBN-2	98	2	-	-	-
PP-hBN-3	97	3	-	-	-
PP-hBN-5	95	5	-	-	-
PP-CN-1	99	-	1	-	-
PP-CN-2	98	-	2	-	-
PP-CN-3	97	-	3	-	-
PP-CN-5	95	-	5	-	-
PP- SR-1	99	0,5	-	0,5	-
PP- SR-2	98	1,5	-	0,5	-
PP- SR-3	97	2,5	-	0,5	-
PP- SR-5	95	4,5	-	0,5	-
PP- ST-1	99	0,5	-	-	0,5
PP- ST-2	98	1,5	-	-	0,5
PP- ST-3	97	2,5	-	-	0,5
PP- ST-5	95	4,5	-	-	0,5



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

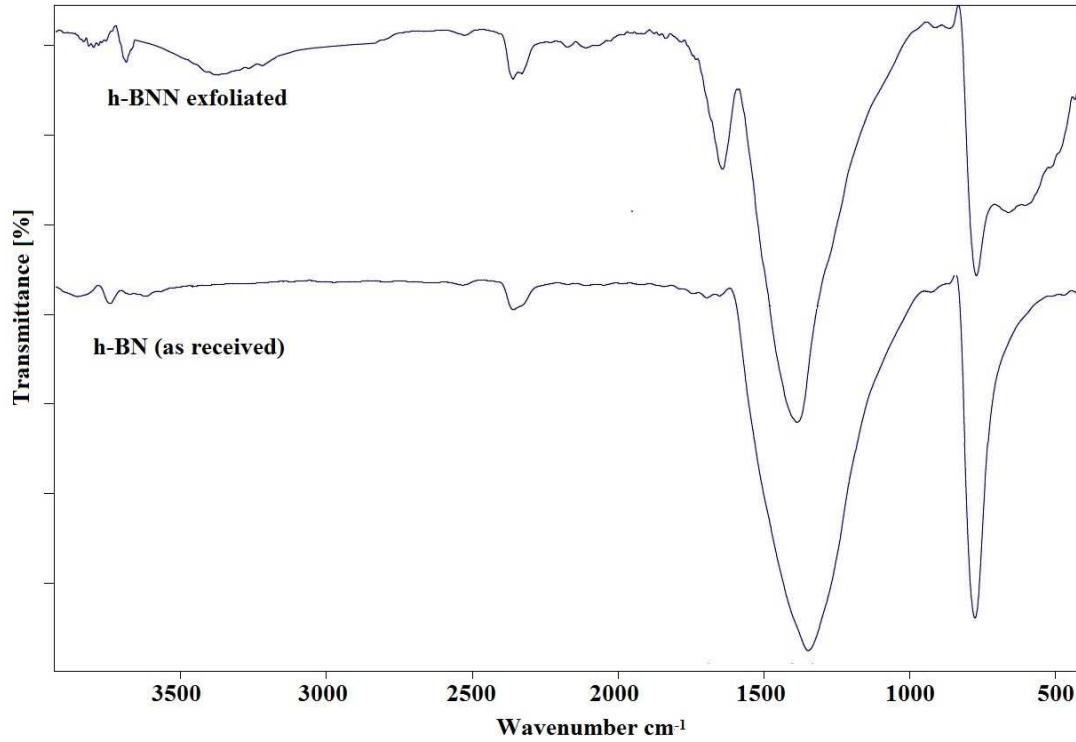
4.1. h-BNN Nano-sayfaların Karakterizasyonu

h-BNN partiküllerindeki farklılaşmaların incelenmesi amacıyla FTIR, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

4.1.1 FTIR analizi

Yığın haldeki ve eksfoliye olmuş h-BNN partikülleri üzerindeki değişimi gözlemlemek amacıyla FTIR cihazı kullanılmış ve elde edilen spektrum verilmiştir. Önceki bölümlerde ifade edildiği gibi h-BNN ler eriyik hidroksit eksfoliasyonu yöntemi ile elde edilmiştir. Bu yöntem esas olarak h-BN katmanları arasına katyonların (Na^+ ya da K^+) ve anyonların (OH^-) nüfuz etmesine dayalı bir yöntemdir. Kimyasal potansiyellerine bağlı olarak bu iyonlar en üst yüzeyde bulunan tabakaların içerisine girerler. Tek başına NaOH ya da KOH kullanılması dengeyi sağlamak için yetersiz kaldığından bir hidroksit çifti olarak kullanılırlar. Yüksek alkali ortam nedeniyle partiküller üzerinde herhangi bir organik yapının kalması da söz konusu değildir.

h-BN ve h-BNN partiküllerine ait Şekil 4.1'te verilen FTIR sonuçlarına göre 1380 cm^{-1} ve 770 cm^{-1} civarında gözlenen iki kuvvetli pik, B-N gerilim titreşimine ve düzlem dışı eğilme titreşimine ait karakteristik piklerdir. Bunun dışında 3340 cm^{-1} civarında gözlenen zayıf ve geniş bant, yüksek alkali ortam nedeniyle partiküller üzerinde -OH gruplarının oluştuğunu göstermektedir. Bu durum XRD sonuçları ile doğrulanmıştır.



Şekil 4.1. h-BN ve h-BNN partiküllerine ait FTIR Spektrumları

4.1.2 XRD analizi

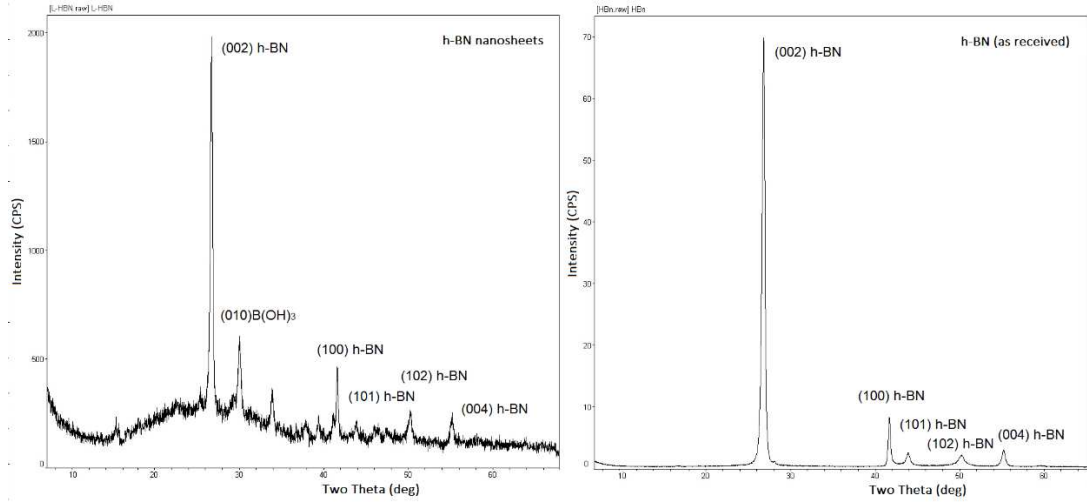
h-BN nano sayfaların oluşumu, tabakalar arasındaki temel açıklık değerlerinin belirlenmesi XRD tekniği ile 0.2°/dakika tarama hızında 40mA ve 40kV çalışma koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Literatürde h-BN için bildirilen (002), (100), (101), (102) ve (004) kristal düzlemlerinde görülen piklere ilaveten (010) da B(OH₃) e ait pikin varlığı görülmektedir.

Yığın haldeki h-BN partiküllerinin başarı ile eksfoliye olduğu XRD analizi ile de doğrulanmıştır. h-BN ve h-BNN partiküllerine ait XRD kırınım desenleri. Şekil 4.2'den de görüleceği üzere $2\theta = 26,8^\circ$, $41,6^\circ$, $43,9^\circ$, $50,2^\circ$ ve $55,2^\circ$ de gözlenen kırınım pikleri sırasıyla (002), (100), (101), (102) ve (004) kristal düzlemlerine aittir. JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Card no. 34-0421)' ye göre gözlemlenen pikler h-BN tozları için belirlenen standartlar ile uyumludur [9]. h-BN için JCPDS te belirtilen piklerin yanı sıra eksfoliasyon işlemi sonrasında $2\theta = 30,0^\circ$ de (010) düzlemine ait yeni bir pik oluşumu gözlenmiştir. Bu pik FTIR

analizinde gözlemlenen -OH pikinin varlığını doğrulamakta olup yüksek alkali ortama maruz kalan nano sayfalar üzerinde -OH gruplarının oluştuğunu kanıtlamaktadır.

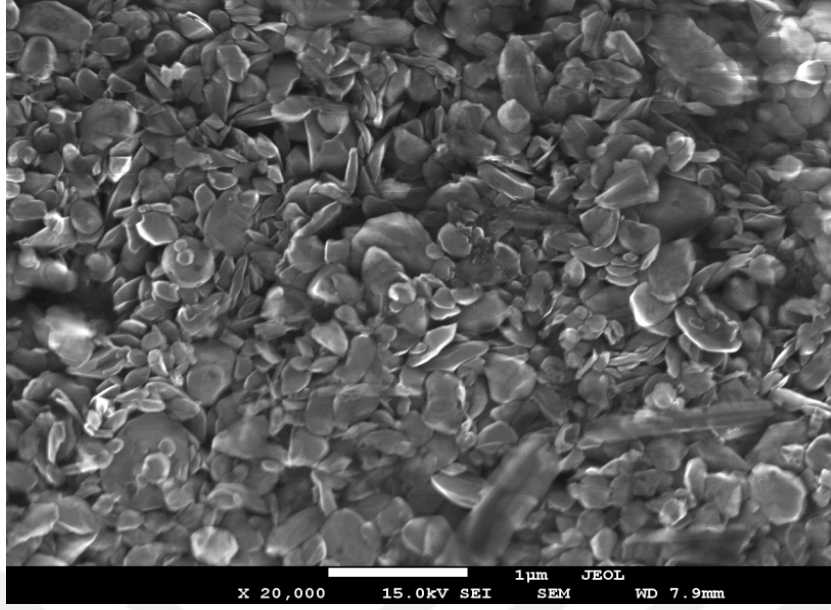
Bragg kanununa göre tabakalar arası mesafe (002) düzlemi yardımıyla (26.8° 'deki pik) cihaz tarafından belirlenmiştir. Hem kristalit kalınlığı hem de enine boyutu, (002) düzlemi yardımıyla (26.8°'deki pik) ve (100) düzlemi yardımıyla (41,61'deki pik) Scherrer Eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bunun dışında katman sayıları da Lc/d oranı yardımıyla belirlenmiştir. Buna göre h-BNNs için kristalit kalınlığı 3,96 nm iken kristalit enine boyutu 11,29 nm olarak bulunmuştur. Katman sayısı ise 11,9 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. h-BN ve h-BNN partiküllerine ait XRD kırınım desenleri

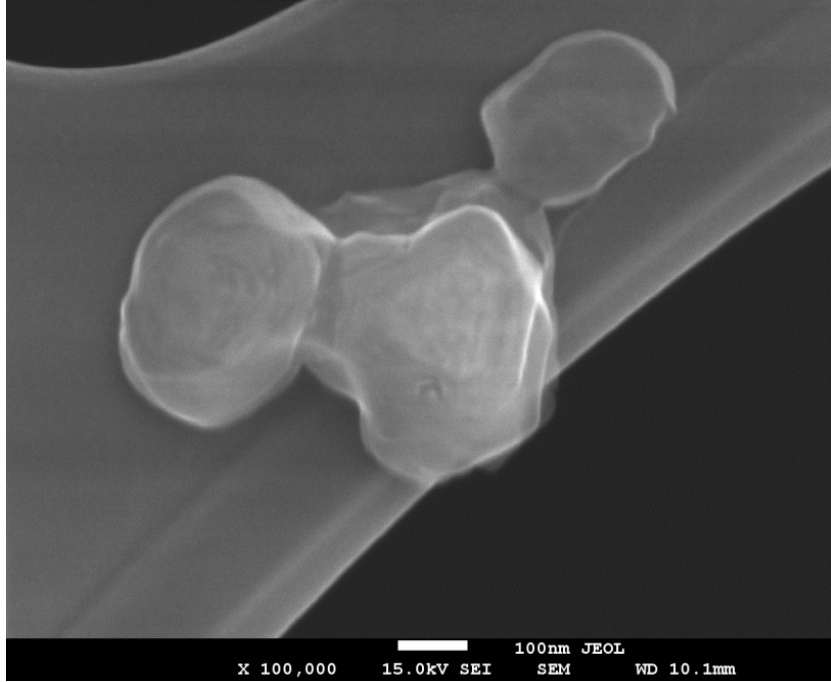
4.1.3. SEM analizi

Yığın h-BN ve h-BN nanosayfaların morfolojisi SEM tekniği ile incelenmiş ve görüntüler Şekil 4.3' de verilmiştir.



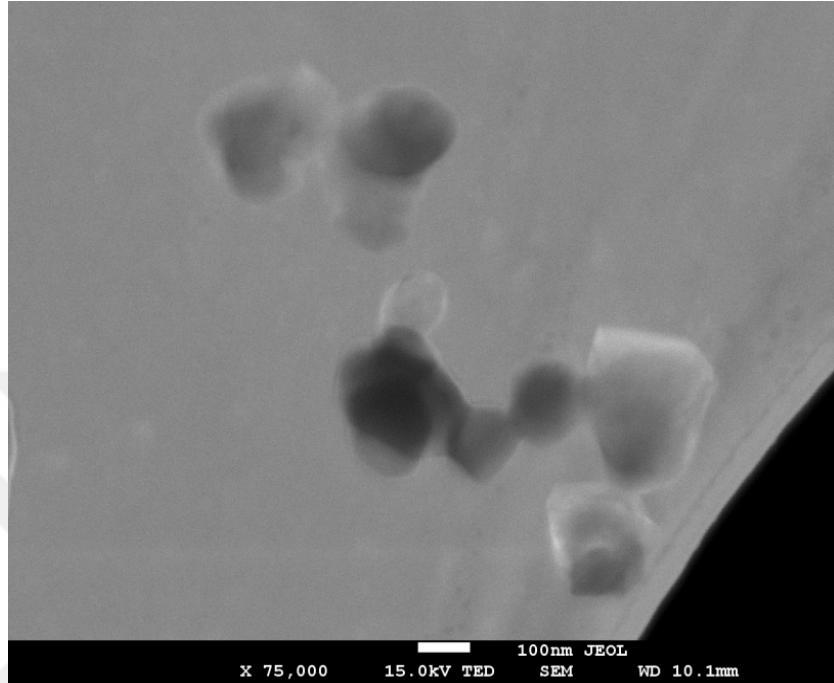
Şekil 4.3. İşlem görmemiş h-BN partiküllerine ait 20000X SEM görüntüsü

h-BN' lerin grafitik kristal konfigürasyonda olduğu görülmektedir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' den görüleceği üzere yığın halindeki h-BN moleküllerinin eksfoliasyonu sonucu tabakalara ayrıldığı ve bu tabakaların bir uçtan kıvrılarak kısmen rulo haline gelmektedir.

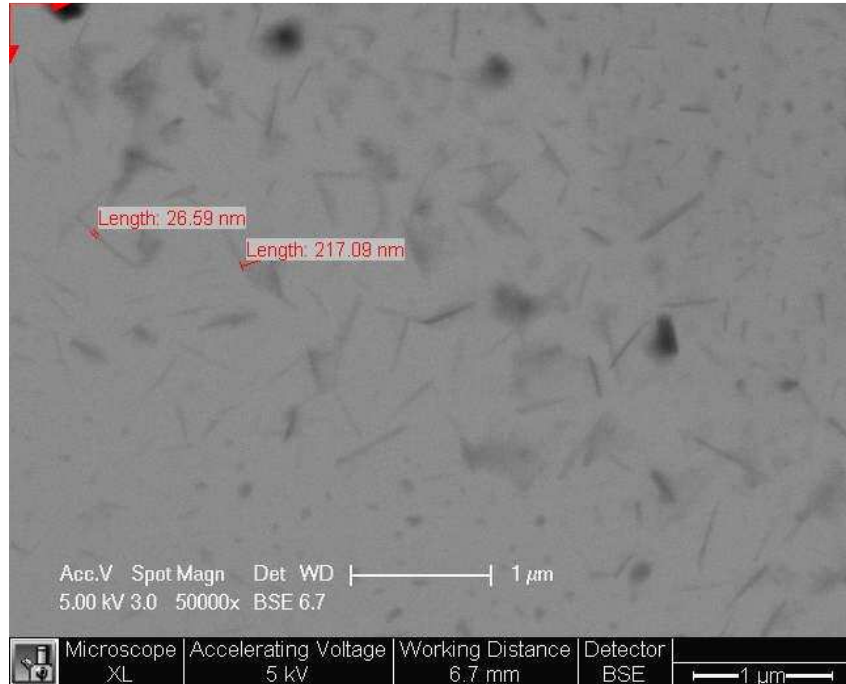


Şekil 4.4. Hazırlanan h-BN nanosayfalara ait 100000X STEM görüntüsü

h-BN lerde ise bu rulo formlarının sayfa görüntüsü aldığı ve kümelenmelerin oluştuğu görülmektedir. Ayrıca modifiye h-BN lerin PP matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı da Şekil 4.5 ve 4.6 ‘dan anlaşılmaktadır.



Şekil 4.5. Hazırlanan h-BN nanosayfalara ait 75000X STEM görüntüsü

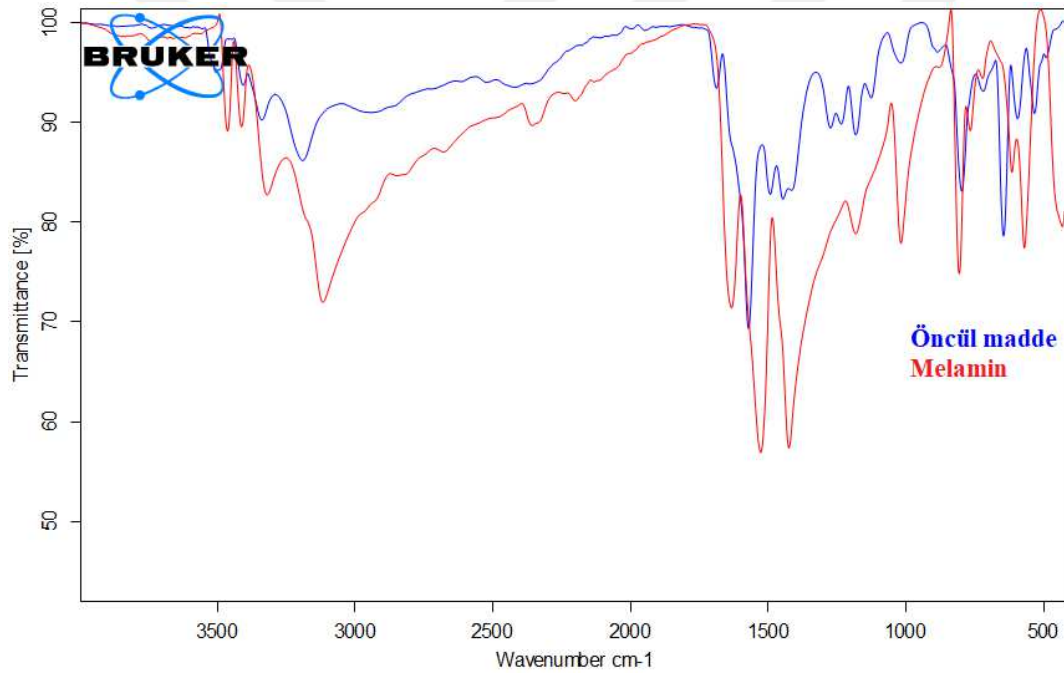


Şekil 4.6. Hazırlanan h-BN nanosayfalara ait 50000X STEM görüntüsü

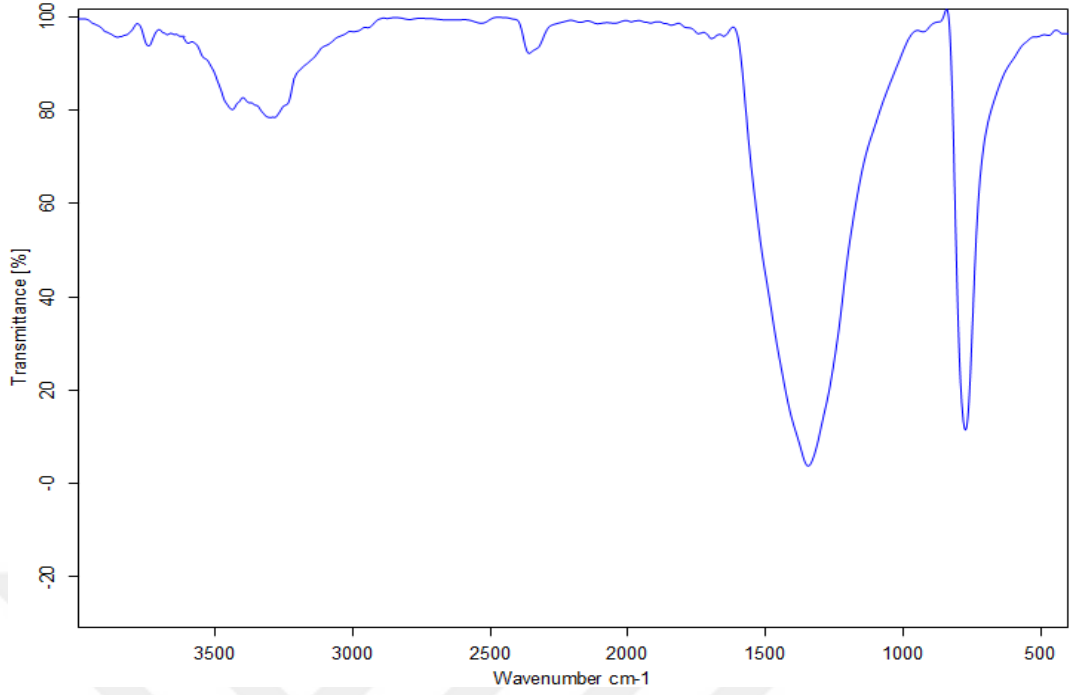
4.2. h-BNN Nano-kurdelelerin Karakterizasyonu

4.2.1. FTIR analizi

Sentezlenen h-BNN nano kurdelelere, melamine ve ara ürüne ait FTIR spektrumu Şekil 4.7 'de verilmiştir. Şekil 4.8 'de görüleceği üzere gerek başlangıç malzemesi olan melamin gerek ara ürüne ait karakteristik pikler kaybolmuştur. Bu piklerin kaybolması reaksiyonumuzun başarı ile tamamlandığını ortaya koymaktadır. FTIR spektrumu incelendiğinde 1345 cm^{-1} ve 773 cm^{-1} civarında gözlenen iki geniş pik B-N gerilim titreşimine ve düzlem dışı eğilme titreşimine ait karakteristik piklerdir. Bunun dışında 3352 cm^{-1} civarında gözlenen geniş pikin B-NH₂ gruplarına ait olduğu düşünülmektedir.



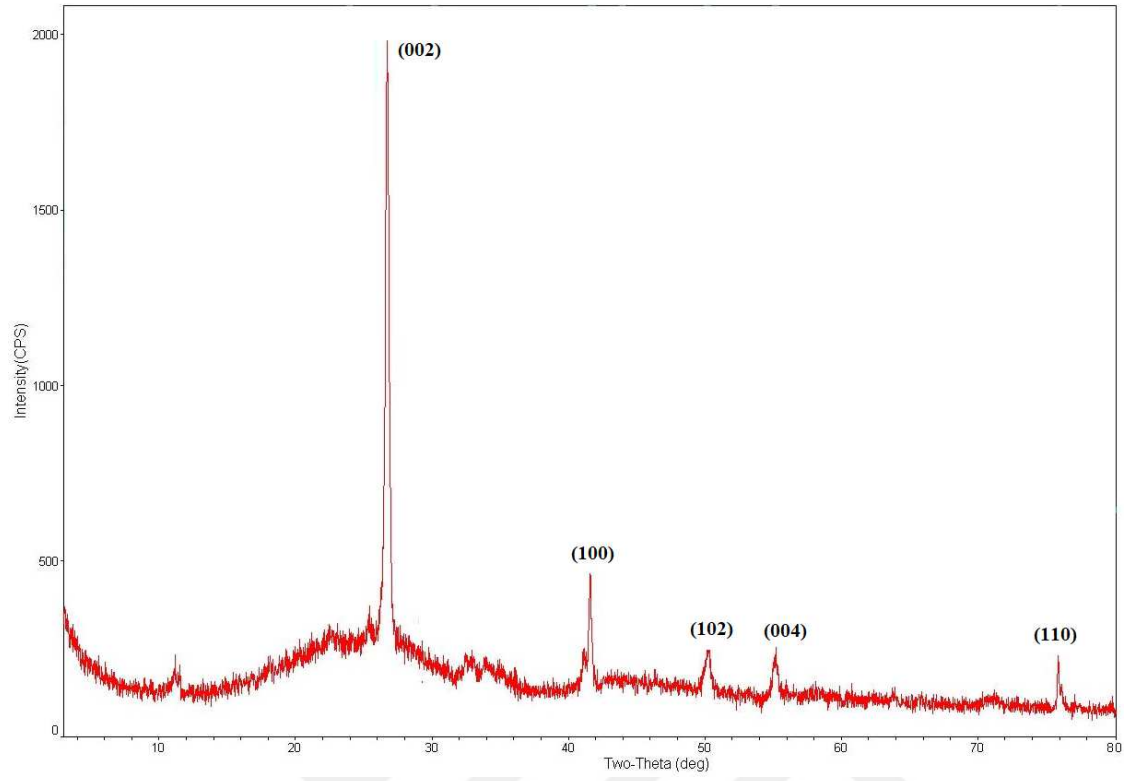
Şekil 4.7. Melamin ve sentezlenen öncül maddeye ait FTIR spektrumları



Şekil 4.8. Sentezlenen nano kurdelelere ait FTIR spektrumları

4.2.2. XRD analizi

Üretilen r-BN partikülleri XRD analizine tabi tutularak kalsinasyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilmiştir. Şekil 4.9’da h-BN verilen difraktomda görüldüğü gibi üretilen partiküllerin nispeten saf olarak sentezlendiği anlaşılmıştır.

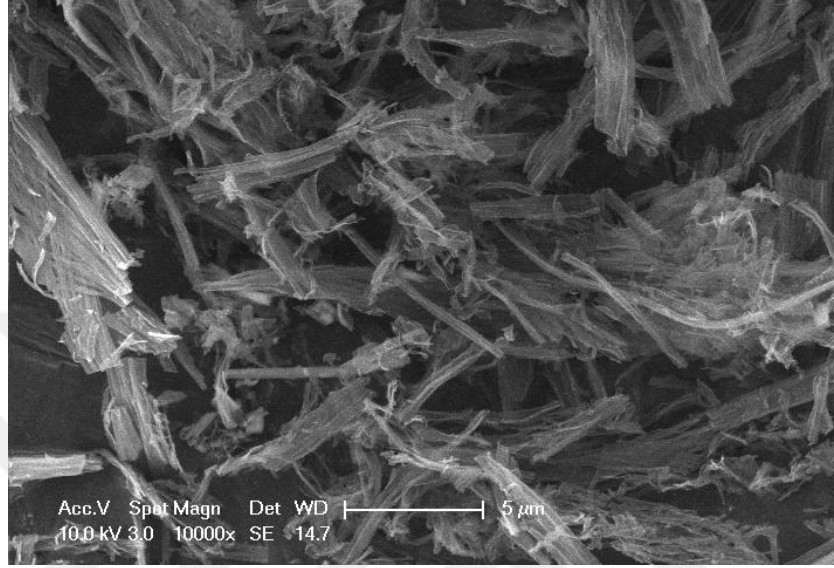


Şekil 4.9. r-BN partiküllerine ait XRD kırınım deseni

$2\theta = 26.72^\circ$ da yer alan $3,3335 \text{ \AA}$ tabaka açıklığına sahip geniş kırınım piki (002) düzlemindeki karakteristik piktir. Scherrer eşitliği kullanılarak ölçülen (002) pikine ait kristalit kalınlığının yaklaşık 4,8 nm olduğu hesaplanmıştır.

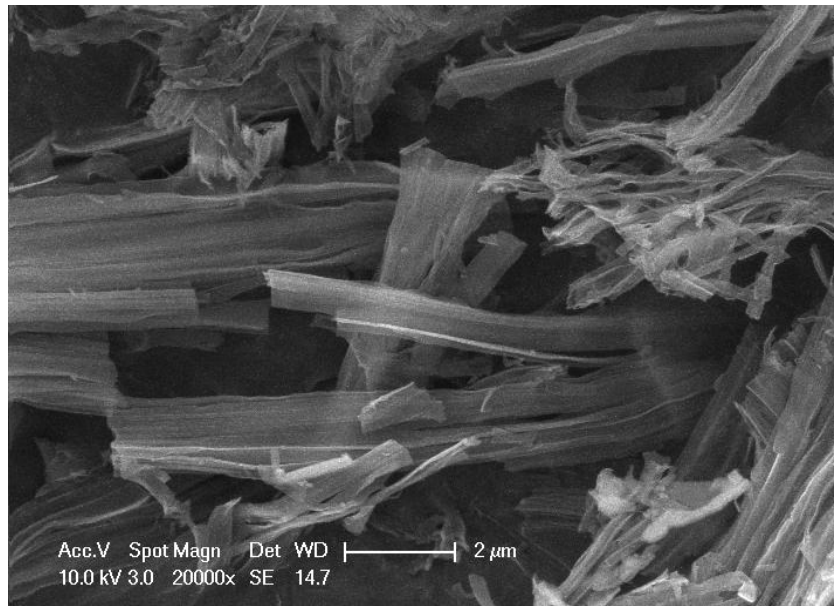
4.2.3 SEM analizi

Üretilen r-BN partiküllerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de verilmiştir. Farklı büyütmelerde alınan tipik taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden çok sayıda kurdele benzeri yapının oluştuğu açıkça gözlenmektedir.

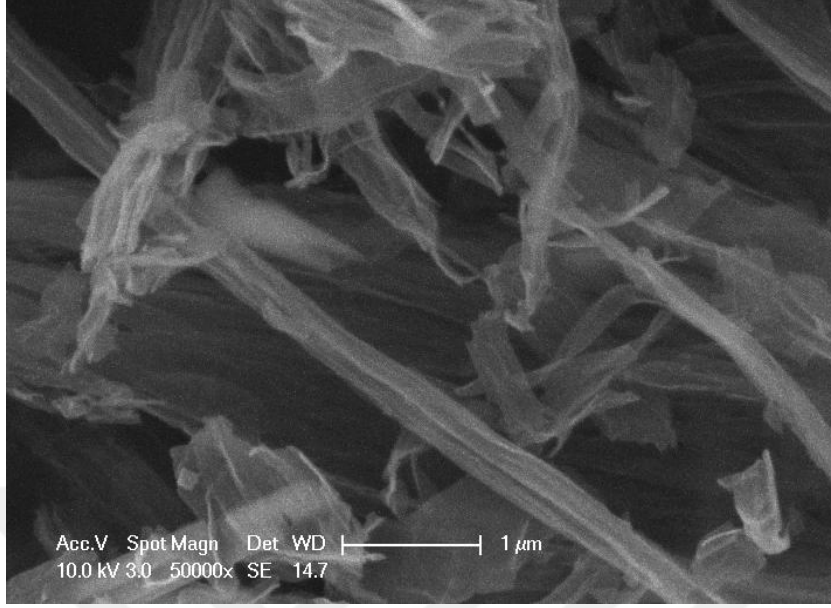


Şekil 4.10. r-BN partiküllerine ait 10000X SEM görüntüsü

r-BN partiküllerinin yüzeyi yaklaşık 10-20 nm arasında değişen ultra ince bir kalınlığa sahip bir oyuntu morfolojisi sergilemektedir. Mikrometre mertebesinde değişken uzunluğa sahip kurdelelerin genişlikleri yaklaşık 200–500 nm arasında değişmektedir.



Şekil 4.11. r-BN partiküllerine ait 20000X SEM görüntüsü

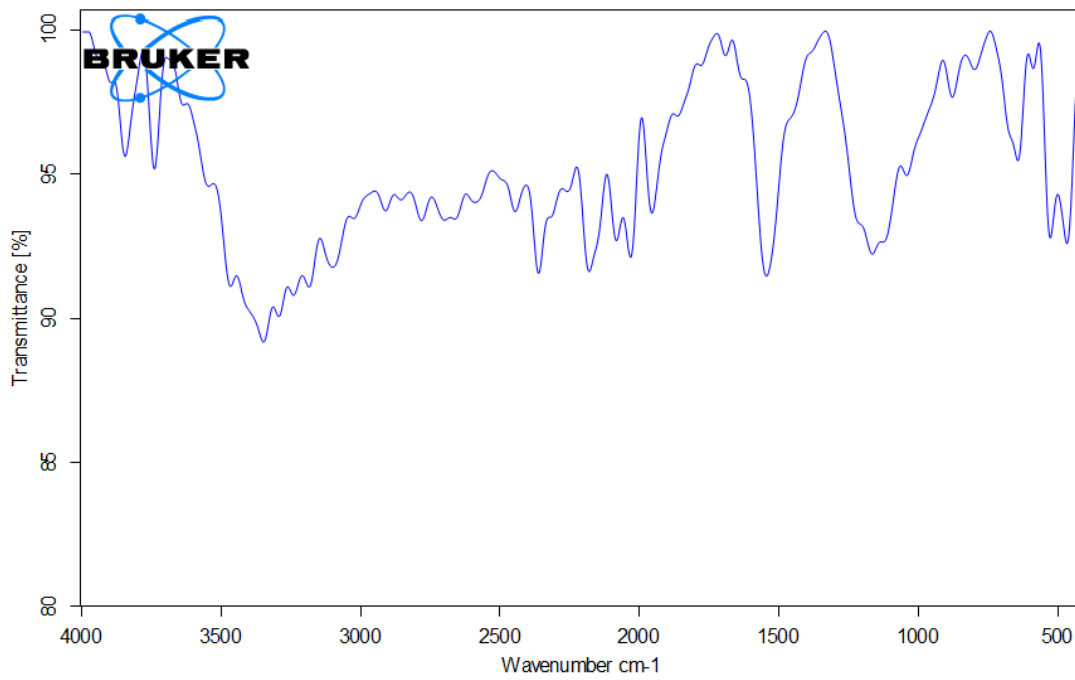


Şekil 4.12. r-BN partiküllerine ait 50000X SEM görüntüsü

4.3. Karbon Nitrür Partiküllerinin Karakterizasyonu

4.3.1. FTIR analizi

Eksfoliye edilmiş CN'lere ait FTIR spektrumu Şekil 4.13 'da verilmiştir. Şekil 4.13 'de görüleceği üzere grafit benzeri sp^2 hibrit yapısı ile uyumludur. 3200-3350 cm^{-1} civarında $-NH_2$ ya da $-NH$ gruplarına ait pikler görülmektedir.

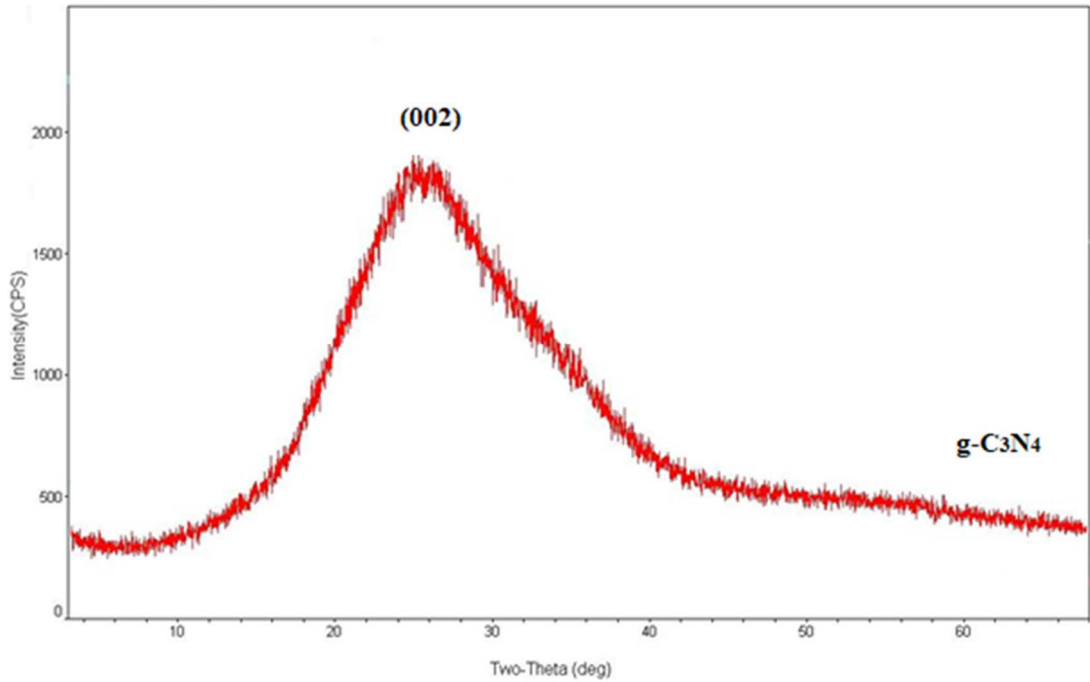


Şekil 4.13. Eksfoliye edilmiş CN'lere ait FTIR spektrumu

1550 cm^{-1} de yer alan keskin pik -C=N bağına, 1300 cm^{-1} de yer alan pik -C-N bağına, 2150 cm^{-1} civarında yer alan pik ise -C $\equiv$ N bağına atfedilmektedir. 800 cm^{-1} civarında yer alan pikin ise s-triazin halkasının düzlem dışı bükülme moduyla uyumlu olduğu görülmektedir.

4.3.2. XRD analizi

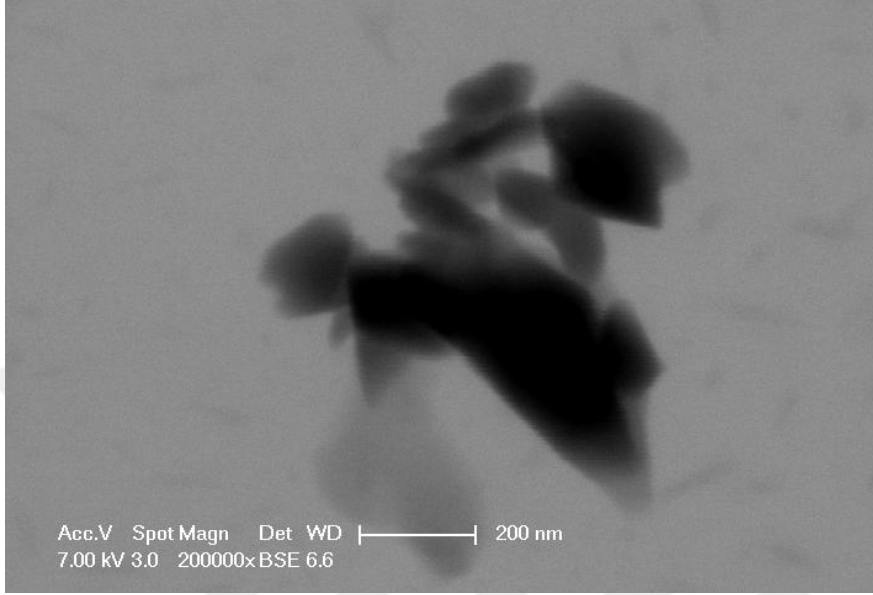
Sentezlenen CN partikülleri XRD analizine tabi tutularak reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilmiştir. CN için verilen Şekil 4.14'teki difraktomda görüldüğü gibi üretilen partiküllerin nispeten saf olarak sentezlendiği anlaşılmıştır. $2\theta = 27.12^\circ$ da yer alan geniş kırınım piki (002) düzlemindeki karakteristik piktir. Eksfoliasyon sonucu tabakalara ayrılmış CN nanosayfalara ait XRD kırınım deseni görülmektedir. 2θ açısı 27.41° ye kayarak daha yüksek bir pik pozisyonuna yerleşmiştir. Ayrıca $2\theta = 12.83^\circ$ de düzlemler arası yapısal paketlenmeden kaynaklanan (100) kırınım piki görülmektedir.



Şekil 4.14. CN partiküllerine ait XRD kırınım desenleri

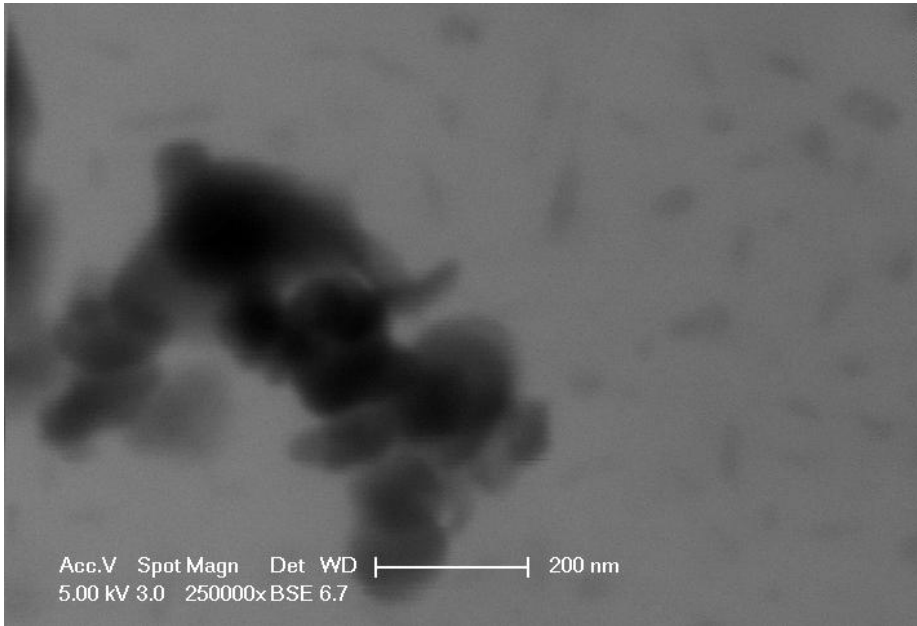
4.3.3. SEM analizi

Eksfoliye edilen CN nano sayfaların morfolojik özellikleri TEM dedektörü ile donatılmış SEM SEM tekniği ile incelenmiştir.



Şekil 4.15. Eksfoliye edilen CN nano sayfalara ait 200000X SEM görüntüsü

Şekil 4.15 ve 4.16'daki görüntülerde görüleceği üzere yığın halindeki CN moleküllerinin eksfoliasyon sonucu başarıyla tabakalara ayrıldığı görülmektedir.

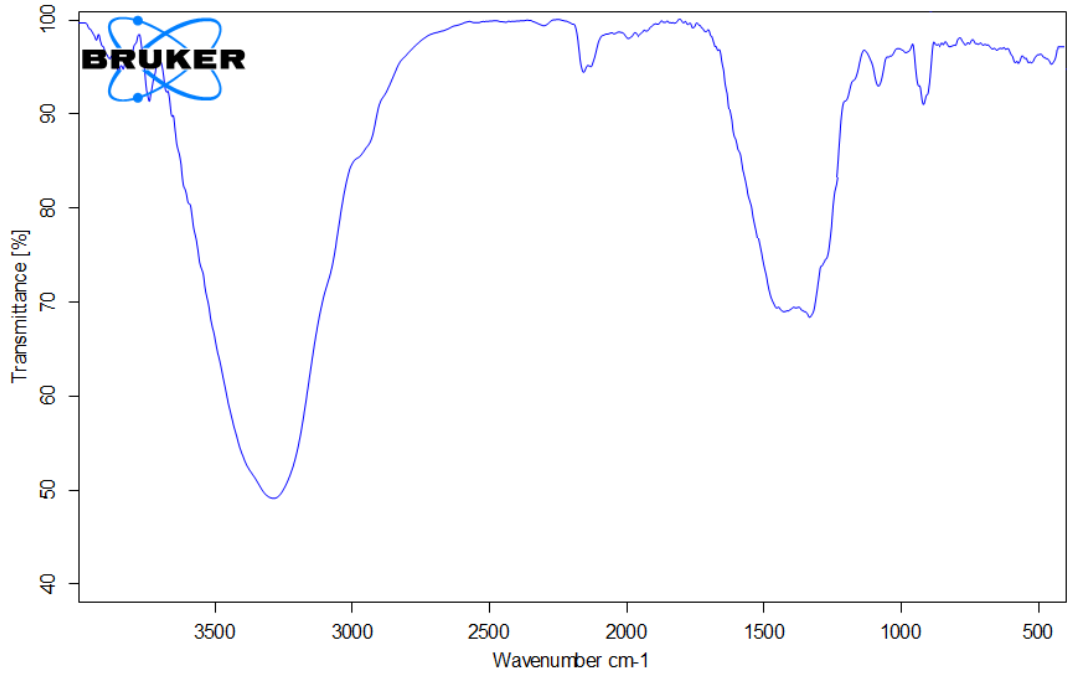


Şekil 4.16. Eksfoliye edilen CN nano sayfalara ait 250000X SEM görüntüsü

4.4. Karbon Nitrür Nanotüplerinin Karakterizasyonu

4.4.1 FTIR analizi

Sentezlenen nano tüplere ait FTIR spektrumu Şekil 4.17 'de verilmiştir. Grafit benzeri sp^2 hibrit yapısı ile uyumludur. 3200-3350 cm^{-1} civarında $-NH_2$ ya da $-NH$ gruplarına ait pikler görülmektedir.

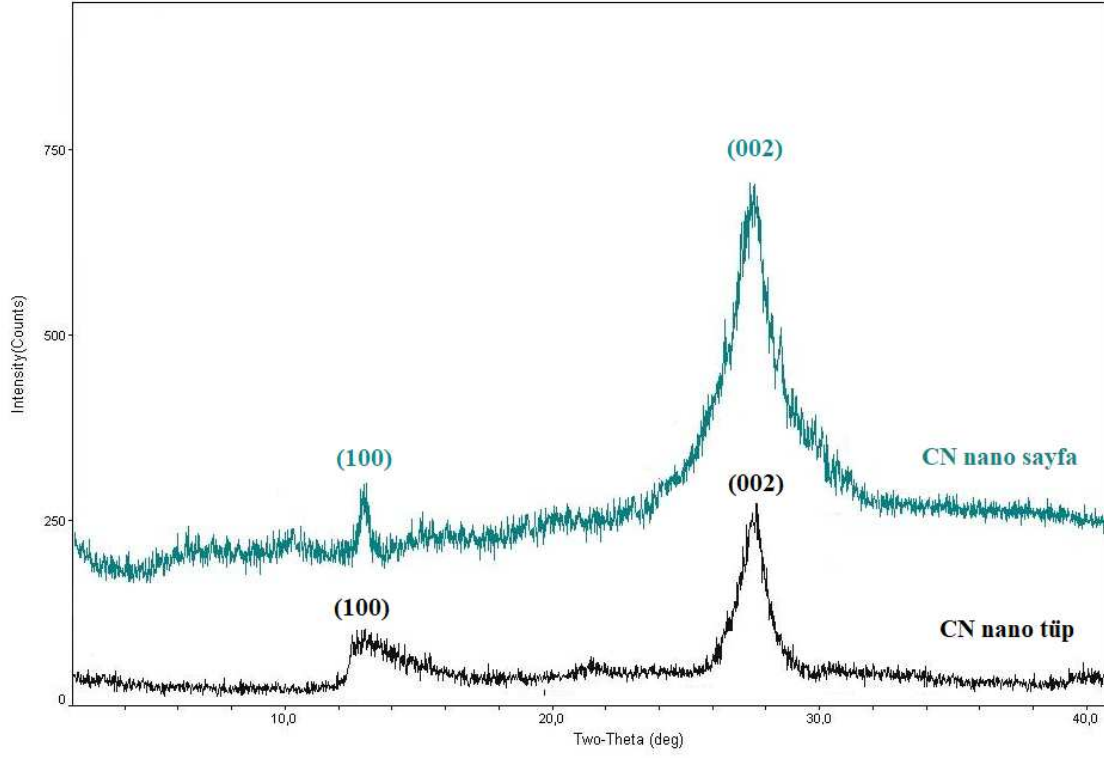


Şekil 4.17. CN nano tüplere ait FTIR spektrumu

1550 cm^{-1} de yer alan keskin pik $-C=N$ bağına, 1300 cm^{-1} de yer alan pik $-C-N$ bağına, 2150 cm^{-1} civarında yer alan pik ise $-C\equiv N$ bağına atfedilmektedir. 800 cm^{-1} civarında yer alan pikin ise s-triazin halkasının düzlem dışı bükülme moduyla uyumlu olduğu görülmektedir.

4.4.2 XRD analizi

Sentezlenen CN nanotüpler XRD analizine tabi tutularak Şekil 4.18 'de XRD kırınım desenleri verilmiştir.

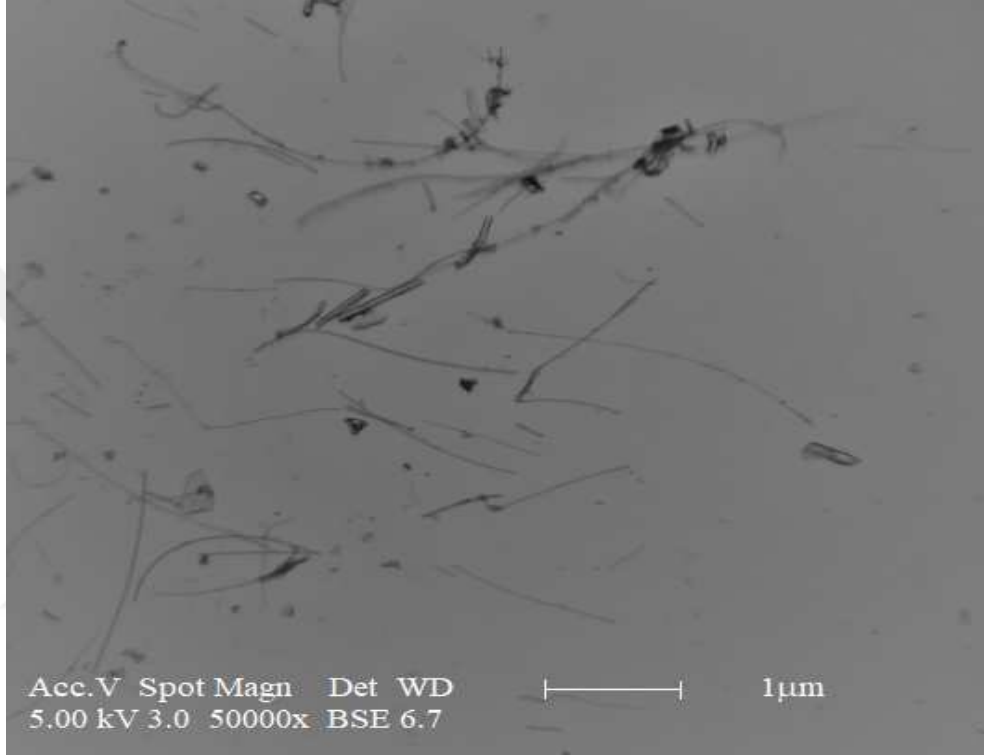


Şekil 4.18. Eksfoliye CN ve CN nanotüplere ait XRD kırınım desenleri

CN nano sayfalarda olduğu üzere $2\theta = 27.41^\circ$ ve $2\theta = 12.83^\circ$ yer alan kırınım pikleri sırasıyla (002) ve (100) düzlemlerine ait karakteristik piktir.

4.4.3. SEM analizi

Sentezlenen CN nanotüplerin morfolojik özellikleri TEM dedektörü ile donatılmış SEM cihazı kullanılarak incelenmiş ve Şekil 4.19'deki görüntüler, CN nanotüplerin sentezlendikleri görülmektedir.



Şekil 4.19. Sentezlenen CN nanotüplerin SEM görüntüsü

4.5. Üretilen h-BNN Esaslı Hibrit Nanokompozit Filmlerin (PP-hBNN)

Karakterizasyonu

4.5.1. TGA testi

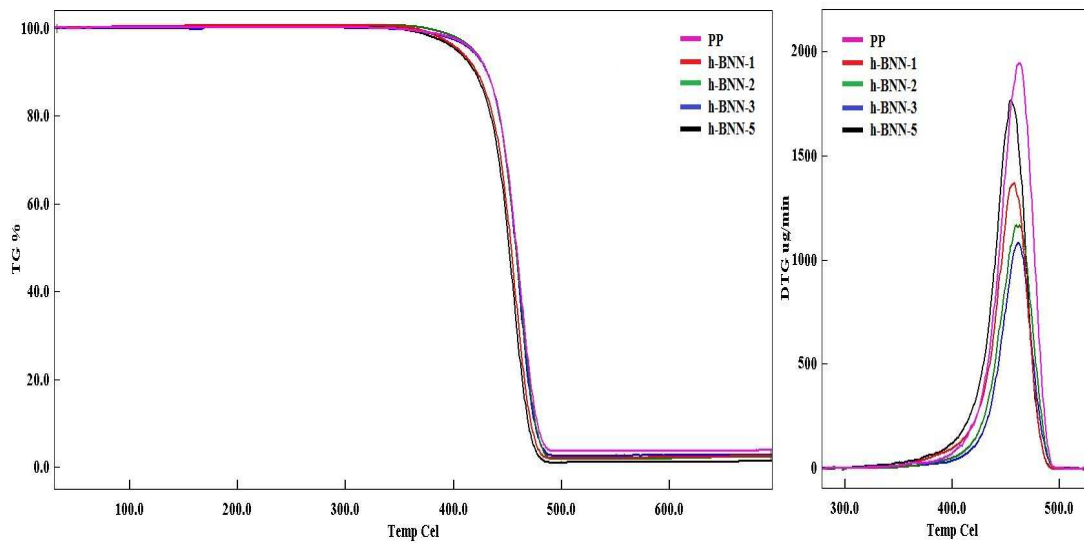
Hazırlanan h-BNN esaslı nano-kompozit filmlerin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak incelenmiştir. TGA ve DTA eğrileri gösterilmiştir. Diğer yandan, 10 % kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık (T_{d10}), 50 % kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık (T_{d50}), maksimum bozunma hızı MDR_{max} ve 700 °C' deki % kül miktarı verilmiştir. Tablo 4.1 'den görüleceği üzere T_{d10} ve T_{d50} sıcaklıklarında artan h-BNN içeriğine bağlı olarak hafif bir artış olmuştur. Diğer taraftan eşik değer olan 3wt% h-BNN içeriğine kadar MDR_{max} değeri artmış olup h-

BNN içeriği 5% ye çıkarıldığında MDRmax değeri saf PP matrise göre yaklaşık 10% oranında azalmıştır. Bu durumun h-BNN partiküllerinin kümelenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.1. Saf PP vePP-h-BNN nanokomposite filmlerin TGA Analiz sonuçları

Numuneler	Td_{10} (°C)	Td_{50} (°C)	Max.Bozunma hızı ($\mu\text{g/dk}$, °C)	Kül 700°C (%)
PP	425	452	1942	5.42
PP-hBNN-1	427	454	1431	6.31
PP-hBNN-2	436	457	1182	7.27
PP-hBNN-3	436	458	1078	7.61
PP-hBNN-5	435	459	1763	8.25

Şekil 4.20’de TGA eğrileri tüm kopmpozisyonlar için özdeş olup, nanokompozitlerin tek basamaklı bir bozunmaya uğradığını ve h-BNN içeriğinin bozunma mekanizması üzerinde etkisi olmadığını göstermektedir. Bozunma mekanizması dışında, TGA analizi h-BNN partiküllerinin PP matrisin termal dayanıklılığını arttırdığını göstermektedir. Bu durum h-BNN partiküllerinin yüksek termal iletkenliğine ve PP matris ile aralarında kurdukları güçlü etkileşime bağlanabilir.

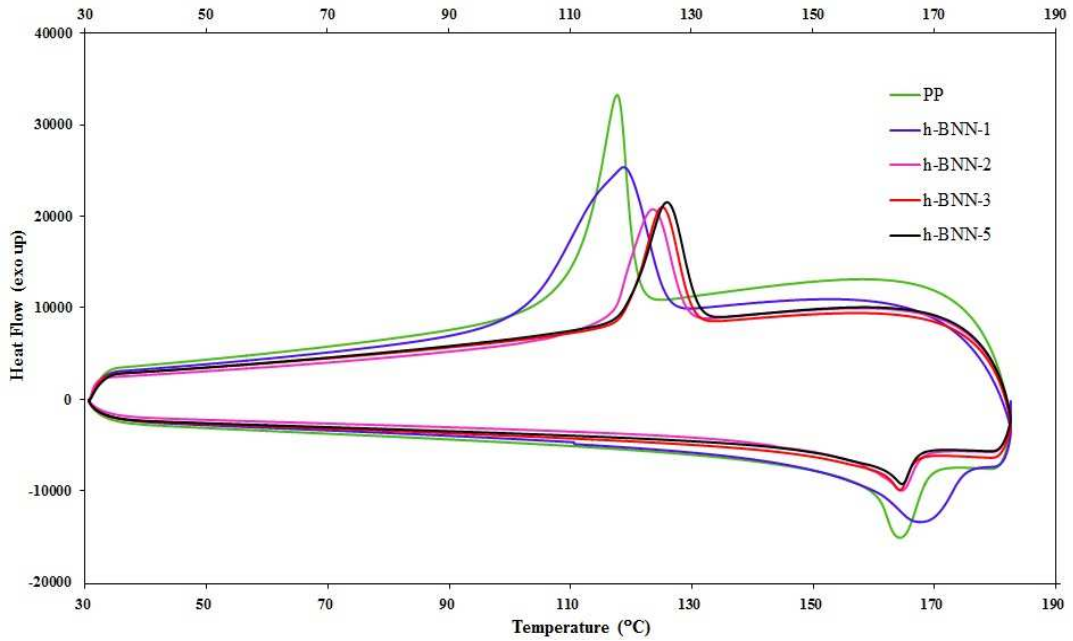


Şekil 4.20. Saf PP vePP-h-BNN nanokomposite filmlerin TGA ve DTA Eğrileri

4.5.2. DSC analizi

Bilindiği üzere DSC malzemelerin erime, kristallenme ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gibi özelliklerini belirlemek için kullanılan bir yöntemdir.

Hazırlanan h-BNN esaslı nanokompozit filmlerin ısı özellikleri DSC ile incelenmiş ve DSC termogramları kristallenme sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m) değerleri özetlenmiştir.



Şekil 4.21. Saf PP vePP-h-BNN nanokomposite filmlerin DSC Eğrileri

Elde edilen sonuçlara göre saf PP matris ve nanokompozitler ısıtma sürecinde tek bir erime piki göstermişlerdir. Şekil 4.21’ den de görüleceği üzere PP matrisin kristallenme sıcaklığı belirgin biçimde daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bu durum yarı-kristalin h-BNN partiküllerinin PP matrisin kristallenmesi için çekirdeklenme ajanı olarak hareket ettiğini göstermektedir. H-BNN içeriği arttıkça nanokompozitlerin erime sıcaklıkları (T_m) da düşük oranlarda değişmiştir. Nanokompozitlerin kristallenme miktarları Denklem 4.1’deki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X_c = \Delta H_m / (1 - f) \cdot \Delta H_0 \quad (4.1)$$

ΔH_m : erime entalpisi

f: kütle fraksiyonu

ΔH_0 : %100 kristalin PP matrisin erime entalpisi (208 J g^{-1})

Literatürde yapılan çalışmalara paralel olarak h-BNN içeriğinin artması ile kristallenme derecesinin düştüğü gözlenmiştir [85, 86]. Ancak bu düşüş kritik bir noktadan sonra artışa geçmektedir.

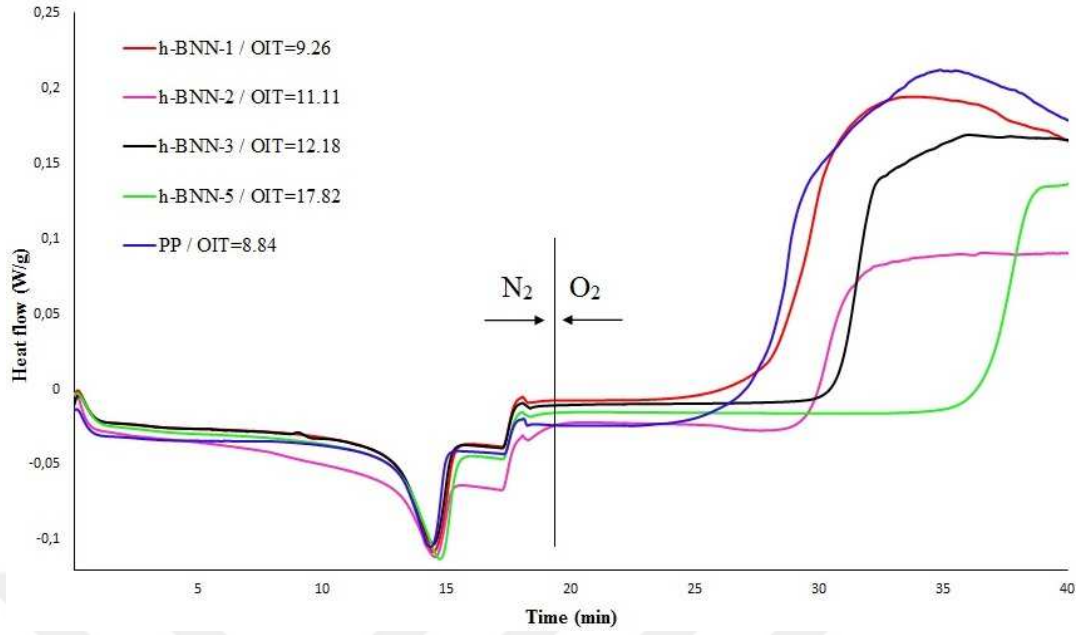
Tablo 4.2. Saf PP vePP-h-BNN nanokompozit filmlerin DSC Analiz sonuçları

Numuneler	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)	T _c (°C)	ΔH_c (J/g)	X _c (%)	OIT (dk)
PP	166,9	77,1	117,8	-84,0	32,2	8,84
PP-hBN-1	169,0	61,2	118,9	-61,3	29,7	9,26
PP-hBN-2	166,8	52,4	125,2	-61,7	26,6	11,11
PP-hBN-3	165,6	54,2	126,2	-59,8	26,9	12,18
PP-hBN-5	166,0	68,5	126,8	-59,3	36,2	17,82

Yüksek dolgulama oranlarında h-BNN partikülleri kümelenerek partikül büyüklüğünü değiştirmekte ve böylece PP matrisin kristallenmesine fırsat tanımaktadır. Küçük boyutlu partiküller de hızlı enerji transferine katkıda bulunduklarından PP matrisin kristallenmesini ayrıca kısıtlamaktadır. Bu durum kristallenmenin önce düşmesini %3 dolgulama oranından sonra tekrar artmasını doğrulamaktadır.

DSC tekniği nanokompozit filmlerin ısı geçişlerinin belirlenmesinin yanı sıra oksidasyon indüksiyon zamanı (OIT) ölçümlerinde de kullanılmış ve sonuçlar Tablo 4.2' de verilmiştir.

Şekil 4.22' den görüleceği üzere h-BNN ilavesi ile hazırlanan nanokompozitlerin oksidasyonu için gerekli zaman saf PP matrise göre belirgin bir biçimde artmıştır. Bu durum nanokompozit filmlerin yanmaya karşı dirençlerinin arttığını göstermektedir.



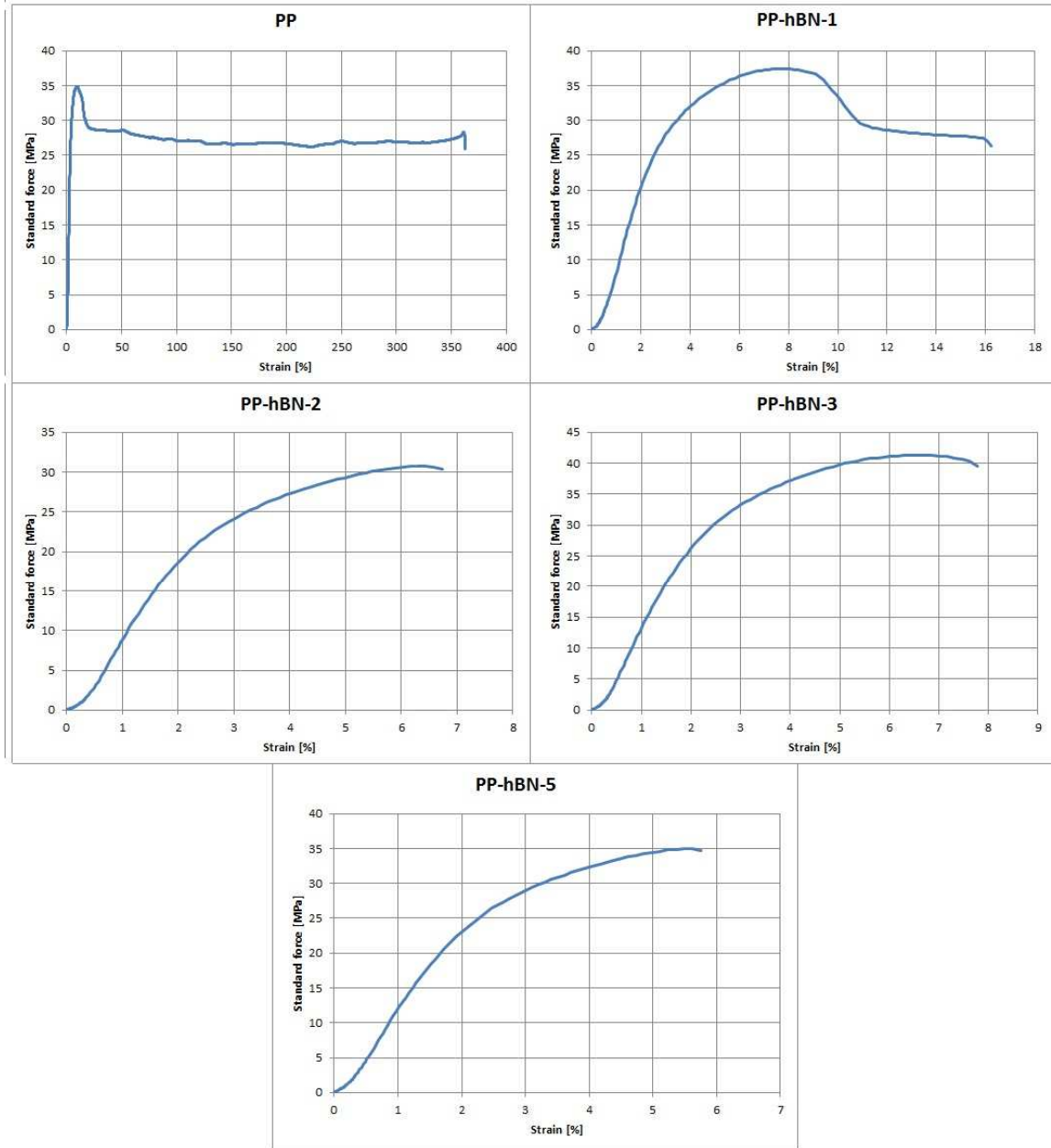
Şekil 4.22. Saf PP vePP-h-BNN nanokomposite filmlerin OIT Eğrileri

4.5.3. Çekme (gerilme-şekil değiştirme) analizleri

Hazırlanan test örneklerinin kalınlıkları, kumpas ile ölçülerek ortalaması alınmıştır. Filmler uçlarından tensilon cihazının çeneleri arasına tutturulmuş, iki çene arasındaki uzaklık hassas bir şekilde ayarlanmıştır.

Çenelerin birbirlerinden ayrılma hızı, 500 mm/dk olarak ayarlanmıştır. Çekme testine kopma anına kadar devam edilmiştir. Mekanik testler her bir örnek için 5 kez tekrarlanmıştır.

Tensilon cihazında gerilme-şekil değiştirme deneyleri ISO metoduna göre ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Uzamaya karşılık gelen çekme kuvveti değerleri kullanılarak % uzama ve nihai kuvvet değerleri bulunmuştur.



Şekil 4.23. Saf PP vePP-h-BNN nanokompozit filmlerin Gerilme-Şekil değıştirme test sonuçları

Tablo 4.3. Saf PP vePP-h-BNN nanokompozit filmlerin Gerilme-Şekil değiştirme test sonuçları

Örnek	Kopma dayanımı (Mpa)	Akma dayanımı (Mpa)	Kopma anında uzama (%)	Elastik modül (Mpa)
PP	25.86	34.386	362.58	299.03
PP-hBN-1	26.31	37.39	16.25	311.77
PP-hBN-2	30.76	-	9.75	382.05
PP-hBN-3	39.49	-	7.78	591.25
PP-hBN-5	34.337	-	5.62	666.41

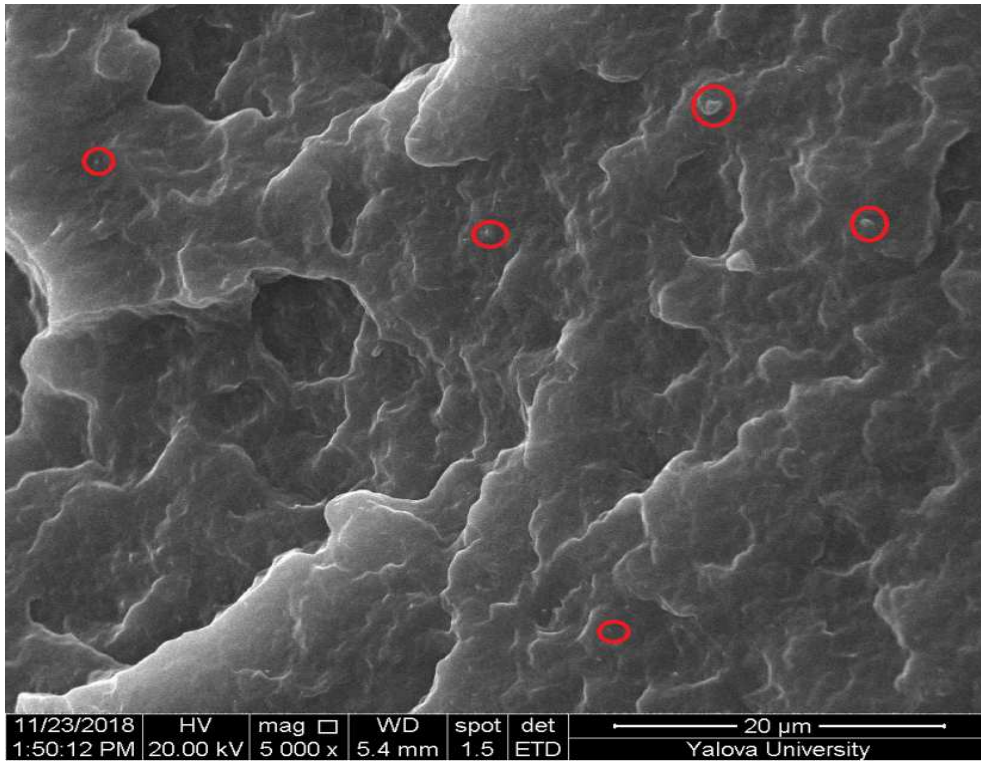
Tablo 4.3’deki elde edilen sonuçlara göre h-BNN içeriğinin artması ile PP matrise kıyasla nanokompozit filmlerin sertliği artmıştır. PP matrisle kıyaslandığında %3 oranında h-BNN içeren numnenin gerilim mukavemeti 39.49 MPa ve elastic modülü 591.25 MPA olarak ölçülürken PP matrise göre sırasıyla %52.7 ve %97.7 artış göstermiştir. Bu artış h-BNN partiküllerinin yüksek mekanik mukavemetine ve PP matris içerisinde homojen bir biçimde dağılmasına bağlanabilir. Ancak eşik değer olan 3% üzerine çıkan dolgulama oranlarında PP matrinden düşük olmasa da hafif bir düşüş gözlenmiştir. Test sürecinde gerçekleştirilen gerilme işlemi sırasında uygulanan kuvvete bağli olarak PP zincirlerinin düzenlenmesinde değişiklikler meydana gelir. H-BNN partiküllerinin ilavesi ile polimer zincirlerinin hareket ve yönlenmeleri kısıtlanır böylece sertlik artar ve kopma uzaması belirgin bir şekilde düşer. Bu durum ister mikro ister nano ölçekli dolgular ile hazırlanmış PP kompozitler için geçerlidir. Literatürde küçük oranlarda nano dolguların ilavesi ile gerilim kuvveti, akma kuvveti ve modülün arttığı bildirilmiş ve bu durum partikül ve matris yüzeyleri arasındaki güçlü etkileşimlere bağlanmıştır [87, 88]

Tablo 4.3’ den de görüleceği üzere saf PP matris bir akma mukavemeti göstermiştir. 1% h-BNN ilavesi ile akma mukavemeti artmış ancak dolgulama oranının artmasıyla diğer numunelerde akma gözlenmemiştir. Bu durum dolgulanma

oranı artmasıyla partiküller arasında kümelenmenin artışı böylelikle partikül-matris etkileşimlerinin zayıflanmasına bağlanabilir.

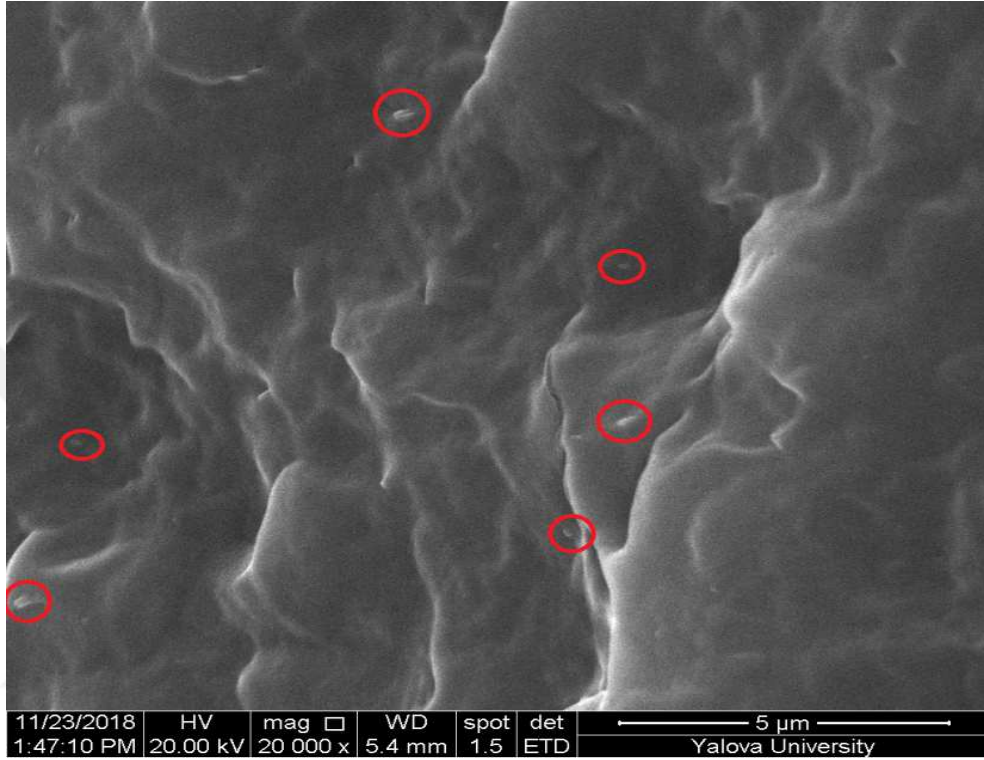
4.5.4. Morfolojik özellikler

Nanokompozit filmlerin kırık yüzeyleri üzerinde gerçekleştirilen SEM analizleri Şekil 4.24’de gösterilmiştir. h-BNN partikülleri PP matris içerisinde homojen biçimde dağılmıştır. Ancak dolgulama oranı %3’ i geçtiğinde nispeten homojen bir dağım görülse de partiküllerin bir araya gelerek yapıtıkları görülmektedir.

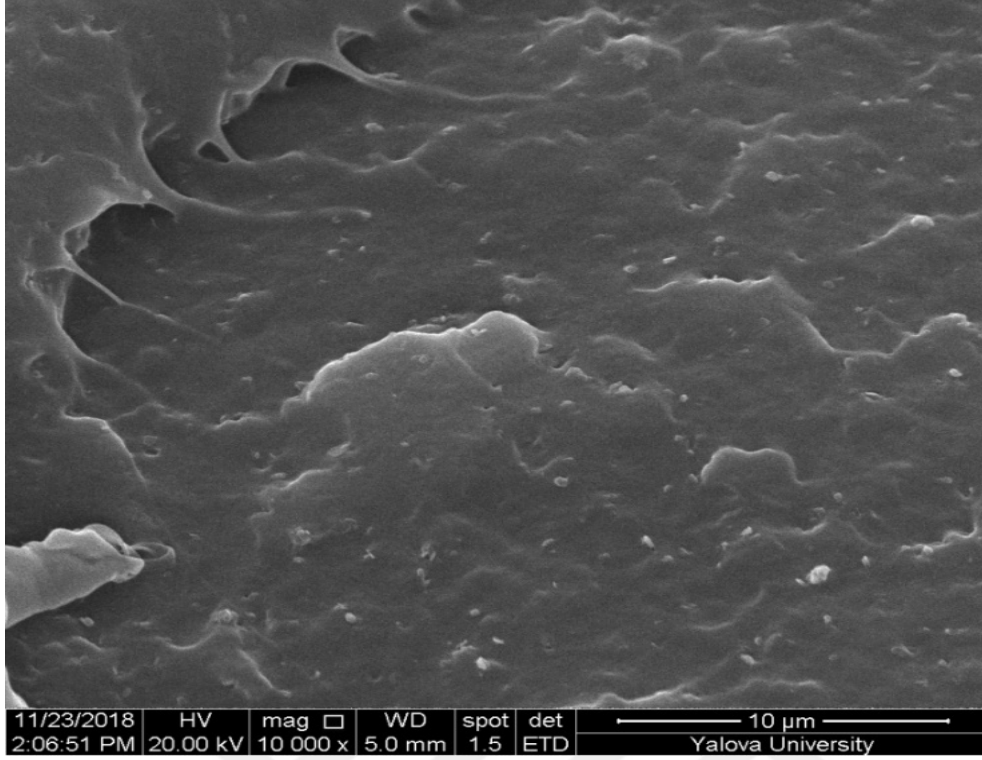


Şekil 4.24. % 1 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-hBN-1) ait 5000X SEM görüntüsü

Şekil 4.24-26’ da partiküller arasındaki Van Der Waals etkileşimlerine bağlı olarak birkaç h-BNN sayfası kümelenme eğilimi (SEM görüntülerinde kırmızı daire içerine alınmıştır) sergilemektedir. 3% dolgulama oranının üzerinde homojen dağılım etkisi zayıflamaktadır.

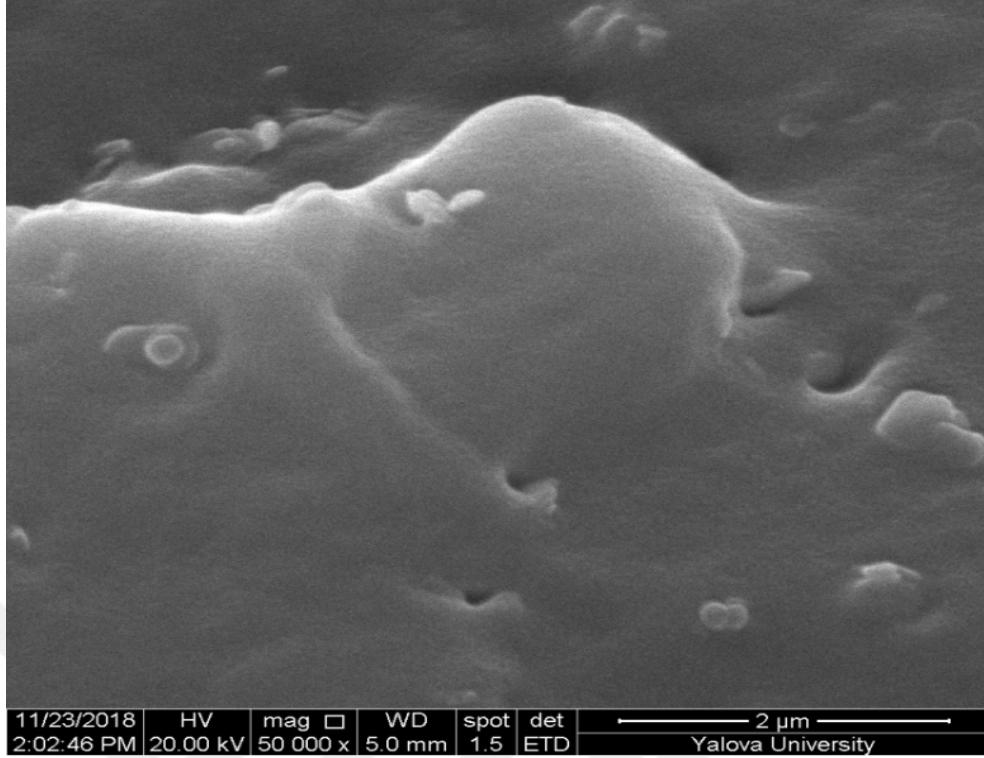


Şekil 4.25. % 1 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-hBN-1) ait 20000X SEM görüntüsü



Şekil 4.26. % 5 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-hBN-5) ait 10000X SEM görüntüsü

Şekil 4.27’da % 5 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-hBN-5) ait 10000X SEM görüntüsü ve Şekil 4. 40’da da % 5 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-hBN-5) ait 50000X SEM görüntüsü yer almaktadır.

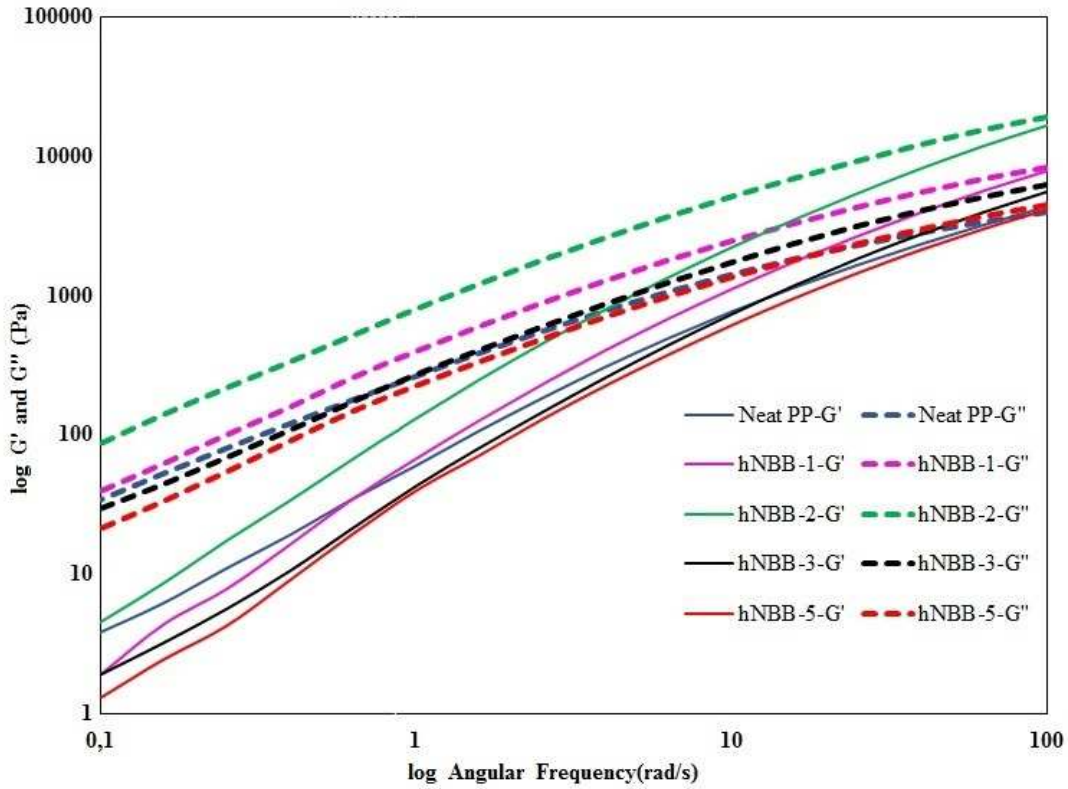


Şekil 4.27. % 5 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-hBN-5) ait 50000X SEM görüntüsü

4.5.5. Reolojik özellikler

Tüm bileşenler nanokompozitin özelliklerinden sorumlu olduğundan, film üretimi için kullanılan partikül içeriğinin etkisini incelemek büyük bir öneme sahiptir.

PP-h-BNN nanokompozit filmlerin 190 °C'de, h-BNN yüklemesinin bir fonksiyonu olarak depolama (G') ve kayıp (G'') modülleri/frekans ilişkisi verilmiştir. Depolama modülü malzemenin enerjiyi elastik olarak saklama yeteneği olarak ifade edilirken kayıp modülü malzemenin enerjiyi dağıtma yeteneği olarak ifade edilir. h-BNN ilavesinin, tüm frekans aralığında PP modülünü önemli ölçüde arttırdığı açıkça görülebilir. Düşük frekans bölgesinde farklılık göstermeseler de, G' ve G'' , yüksek frekans bölgesinde artan h-BNN içeriği ile eş zamanlı olarak artar. Yer değiştirme(crossover) frekansı, viskoelastik bir malzemenin, reolojik davranışını kauçuksu plato bölgesinden uç bölgeye değiştirdiği bir frekans değeridir ve G' ve G'' değerlerinin kesiştiği frekans değerleri olarak belirlenir [89].

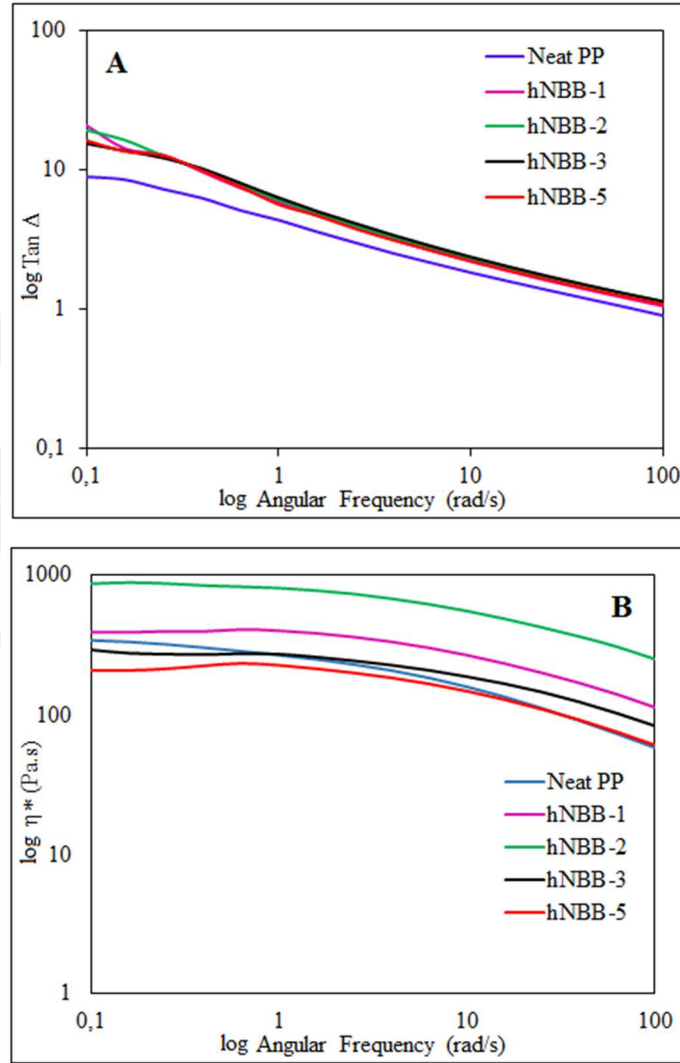


Şekil 4.28. h-BNN yüklemesinin bir fonksiyonu olarak depolama (G') ve kayıp (G'') modülleri/frekans ilişkisi

Şekil 4.28' de PP matrisi için frekans artmasıyla hem G' hem de G'' değerlerinin arttığı görülebilir. Saf matris, düşük frekanslarda $G' > G''$ olmasına bağlı olarak elastik bir katı gibi davranmaktadır. Frekans arttıkça G' artar; 72 rad.s^{-1} 'de kayıp modülünü geçer ve bu noktaya yer değiştirme noktası denir. Yer değiştirme noktasından itibaren viskoz davranış hakimdir. Bununla birlikte, h-BNN ilavesiyle PP matrisinin davranışı değişir ve h-BNN içeren tüm numuneler bir yer değiştirme noktası göstermez. Kompleks viskozite G'' ye bağlı olup, ortamın akış ve deformasyona karşı maksimum direnç gösterme yeteneğini göstermektedir. h-BNN içeriğinin artmasıyla kompleks viskozitede bir azalma olduğunu ortaya koymaktadır. PP matrisine h-BNN ilavesi ile polimer zincirleri partikülleri çevreler ve etraflarında yüksek hareketsiz tek tabaka oluşmasına neden olur. Temassız polimer zincirleri, hareketsiz tek tabakanın polimer zincirleriyle etkileşimi nedeniyle kısıtlanır, bu nedenle nanokompozitin genel hareketliliği azalır.

Sonuç olarak, Şekil 4.29'ta h-BNN miktarının ağırlıkça %5'e kadar artmasıyla kompleks viskozite azalmaktadır. Bununla birlikte, artan miktarda h-BNN içeriği ile

h-BNN parçacıklarının istiflenmesi başlamaktadır. h-BNN'ler muhtemelen zayıf ve bölgesel olmayan Van Der Waals kuvvetlerinin varlığı nedeniyle yığılmakta ve bu da PP matrisinde uygun dağılım ve hizalamada zorluklara neden olmaktadır. Ayrıca, bu istifleme, optimum h-BNN içeriğinden sonra kompozitlerin termal ve mekanik özelliklerinde hafif bir azalmaya yol açmaktadır.



Şekil 4.29. h-BNN yüklemesinin bir fonksiyonu olarak ($\tan \Delta$) ve (η) / frekans ilişkisi

4.6. Üretilen CNN Esaslı Hibrit Nanokompozit Filmlerin (PP-CNN) Karakterizasyonu

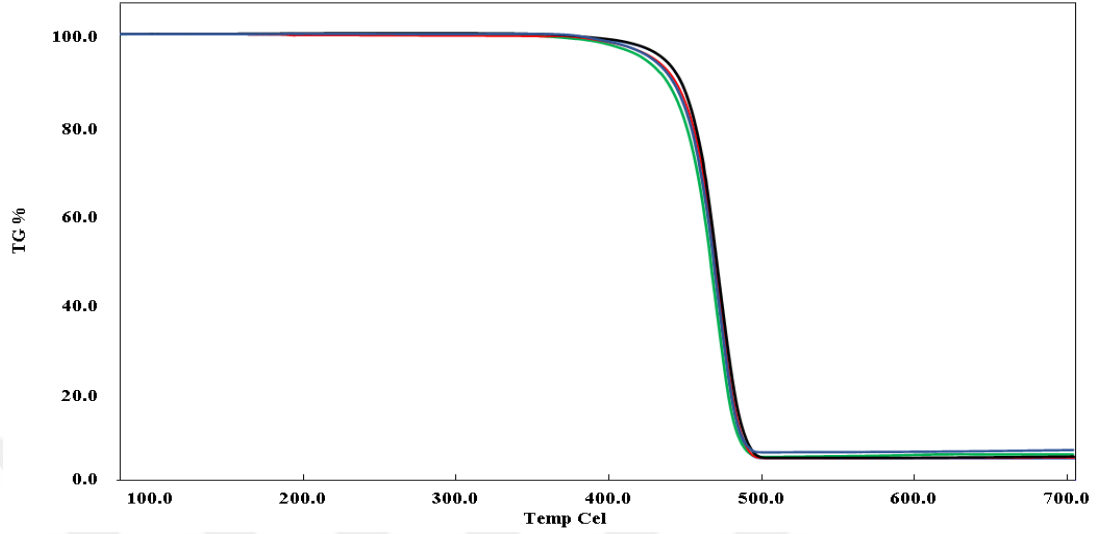
4.6.1. TGA testi

Hazırlanan CNN esaslı nano-kompozit filmlerin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak incelenmiştir. TGA ve DTA eğrileri Şekil 4.30’de gösterilmiştir. Diğer yandan, 10 % kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık (Td_{10}), 50 % kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık (Td_{50}), maksimum bozunma hızı MDR_{max} ve 700 °C’ deki % kül miktarı Tablo 4.4’de verilmiştir. Tablo 4.4’den görüleceği üzere Td_{10} ve Td_{50} sıcaklıklarında artan CNN içeriğine bağlı olarak hafif bir artış olmuştur.

Tablo 4.4. Saf PP ve PP-CNN nanokomposite filmlerin TGA Analiz sonuçları

Sample	Td_{10} (°C)	Td_{50} (°C)	Max.Bozunma hızı ($\mu\text{g}/\text{dk}$, °C)	Kül 700°C (%)
PP	424	455	1347	6,24
PP-CNN-1	430	458	1083	7,28
PP-CNN-2	433	458	1524	7,65
PP-CNN-3	434	457	1202	8,12
PP-CNN-5	428	456	1089	8.25

TGA eğrileri tüm kompozisyonlar için özdeş olup, nanokompozitlerin tek basamaklı bir bozunmaya uğradığını ve CNN içeriğinin bozunma mekanizması

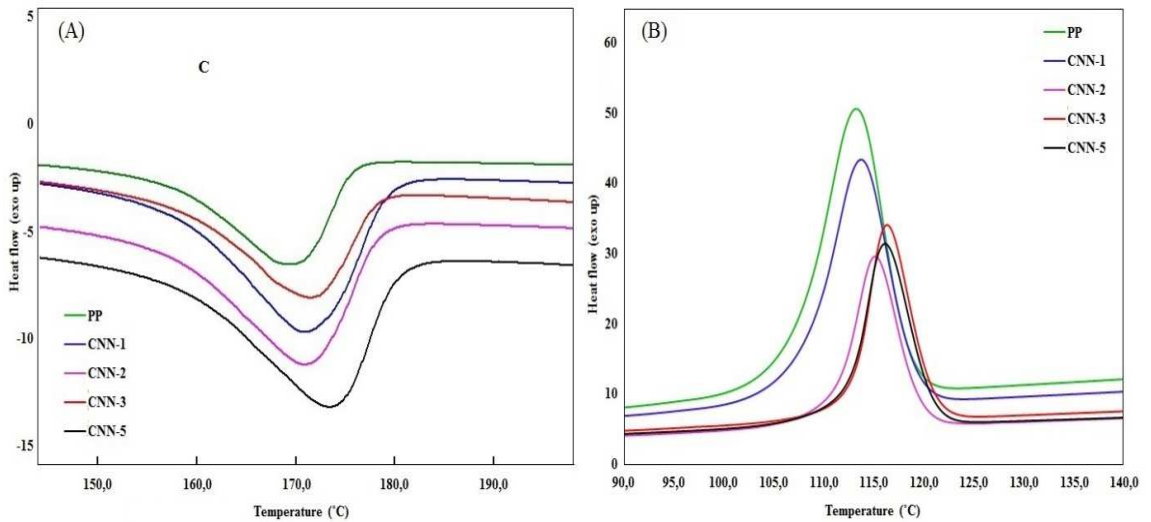


üzerinde etkisi olmadığını göstermektedir. Bozunma mekanizması dışında, TGA analizi CNN partiküllerinin PP matrisin termal dayanıklılığını arttırdığını göstermektedir. Bu durum CNN partiküllerinin yüksek termal iletkenliğine ve PP matris ile aralarında kurdukları güçlü etkileşime bağlanabilir.

Şekil 4.30. Saf PP ve PP-CNN nanokompozit filmlerin TGA eğrileri

4.6.2. DSC analizi

Hazırlanan CNN esaslı nanokompozit filmlerin ısı özellikleri DSC ile incelenmiş ve DSC termogramları Şekil 4.31’ de gösterilmişken kristallenme sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m) değerleri Tablo 4.5’ de özetlenmiştir.



Şekil 4.31. Saf PP ve PP-CNN nanokompozit filmlerin DSC Eğrileri

Elde edilen sonuçlara göre saf PP matris ve nanokompozitler ısıtma sürecinde tek bir erime piki göstermişlerdir. Şekil 4.31'den de görüleceği üzere PP matrisin kristallenme sıcaklığı belirgin biçimde daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Kristallenme yüzdelere bakıldığında h-BNN ile benzer bir davranışın sergilendiği görülmektedir. %2 dolgulama oranında kristallenme yüzdesinin belirgin bir şekilde düşmesine rağmen, CNN içeriğinin artmasıyla kristallenme yüzdesi artmaktadır. Bu durum CNN partiküllerinin h-BNN partiküllerine benzer şekilde belirli şartlar altında PP matrisin kristallenmesi için çekirdeklenme ajanı olarak hareket ettiğini göstermektedir. CNN içeriği arttıkça nanokompozitlerin erime sıcaklıkları (T_m) da düşük oranlarda değişmiştir.

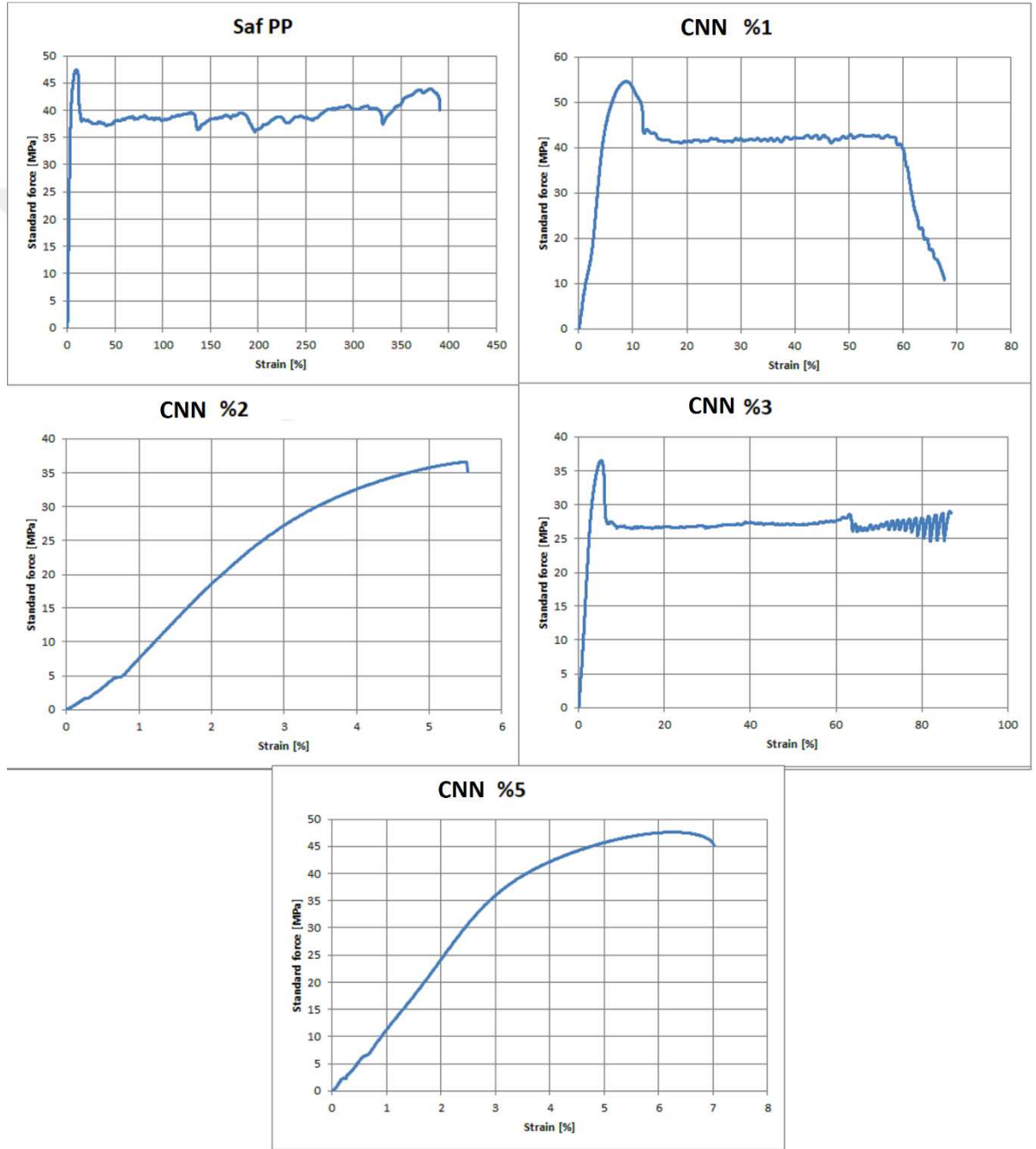
Tablo 4.5. Saf PP ve PP-CNN nanokompozit filmlerin DSC Analiz sonuçları

Sample	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PP	169,9	75,1	113,1	-81,0	36,1
PP-CNN-1	172,0	76,1	114,2	-74,3	37,2
PP-CNN-2	171,4	56,1	115,6	-64,7	27,5
PP-CNN-3	170,8	53,5	116,7	-61,8	36,3
PP-CNN-5	173,6	78,1	117,2	-61,3	39,5

4.6.3. Çekme (germe-şekil değiştirme) analizleri

Hazırlanan test örneklerinin kalınlıkları, kumpas ile ölçülerek ortalaması alınmıştır. Filmler uçlarından tensilon cihazının çeneleri arasına tutturulmuş, iki çene arasındaki uzaklık hassas bir şekilde ayarlanmıştır. Çenelerin birbirlerinden ayrılma hızı, 500 mm/dk olarak ayarlanmıştır. Çekme testine kopma anına kadar devam edilmiştir. Mekanik testler her bir örnek için 5 kez tekrarlanmıştır. Tensilon cihazında gerilme-şekil değiştirme deneyleri ISO metoduna göre ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Uzamaya karşılık gelen çekme kuvveti değerleri kullanılarak % uzama ve nihai

kuvvet değerleri bulunmuştur. Deneye ait sonuçlar Tablo 4.6 ve şekil 4.32’ da verilmiştir.



şekil 4.32. Saf PP ve PP-CNN nanokompozit filmlerin Germe-şekil değiştirme test sonuçları

Tablo 4.6. Saf PP ve PP-CNN nanokompozit filmlerin Germe-Şekil değiştirme test sonuçları

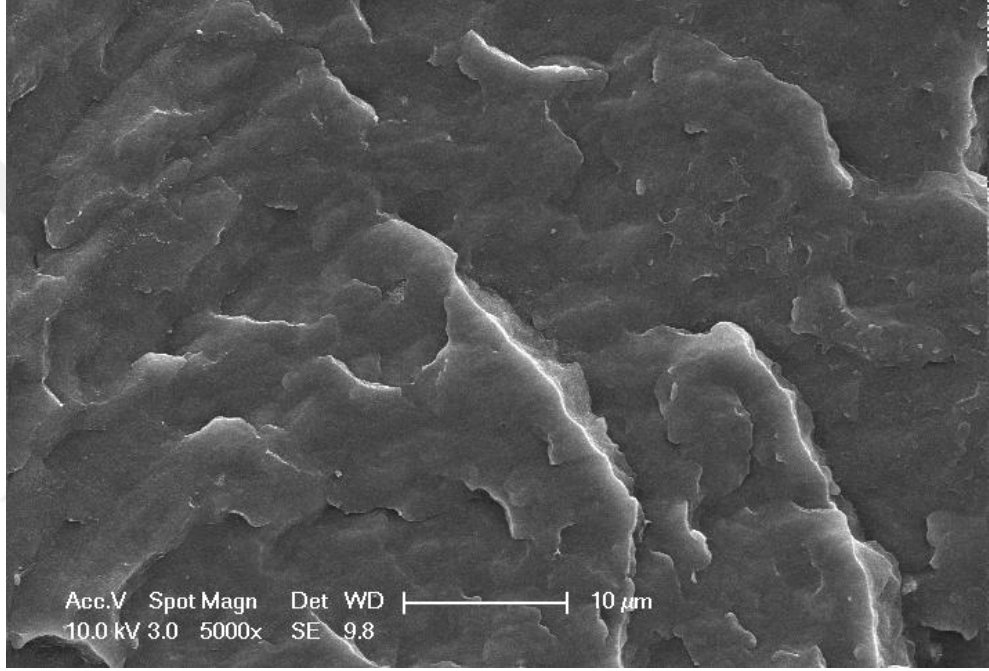
Örnek	Kopma dayanımı (Mpa)	Akma dayanımı (Mpa)	Kopma anında uzama (%)	Elastik modül (Mpa)
PP	1226,717	47,48782	9,261107	39,96099
PP-CNN-1	696,4524	54,54874	8,70247	10,89105
PP-CNN-2	682,3662		5,508859	36,55493
PP-CNN-3	856,8461	36,47238	5,229121	28,74431
PP-CNN-5	1076,174	47,60105	6,28197	45,17821

Elde edilen sonuçlara göre CNN içeriğinin artması ile PP matrise kıyasla nanokompozit filmlerin sertliği artmıştır. Bu artış CNN partiküllerinin yüksek mekanik mukavemetine ve PP matris içerisinde homojen bir biçimde dağılmasına bağlanabilir. Ancak eşik değer olan % 3 üzerine çıkan dolgulama oranlarında PP matristen düşük olmasa da hafif bir düşüş gözlenmiştir. Filmlerin kopma mukavemetleri ve elastik modülleri CNN ilavesine bağlı olarak bir düşüş sergilese de dolgulama oranı arttıkça yükselme eğilimi sergilemişlerdir.

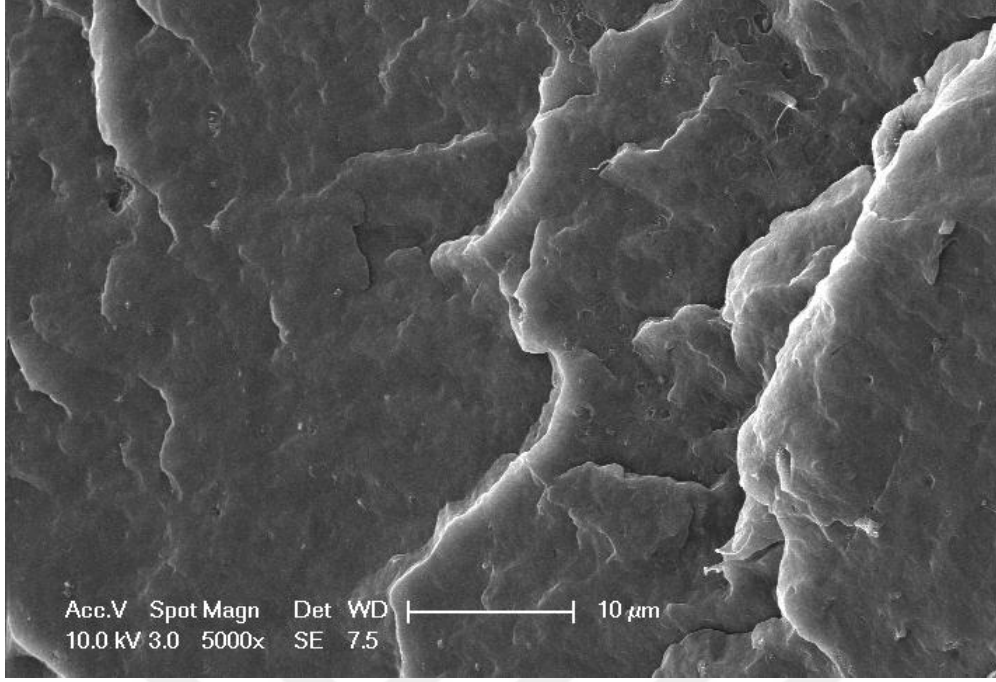
Tablo 4.6’ dan da görüleceği üzere saf PP matris, PP-CNN-1, PP-CNN-3 ve PP-CNN-5 kodlu numuneler akma mukavemeti göstermiştir. CNN ilavesi ile akma mukavemeti genel olarak artma eğiliminde olsa da düzensiz bir değişim gözlenmiştir. Mekanik özelliklerdeki bu değişim dolgulama oranı artmasıyla partiküller arasında kümelenmenin artışı böylelikle partikül-matris etkileşimlerinin zayıflanmasına bağlanabilir.

4.6.4. Morfolojik özellikler

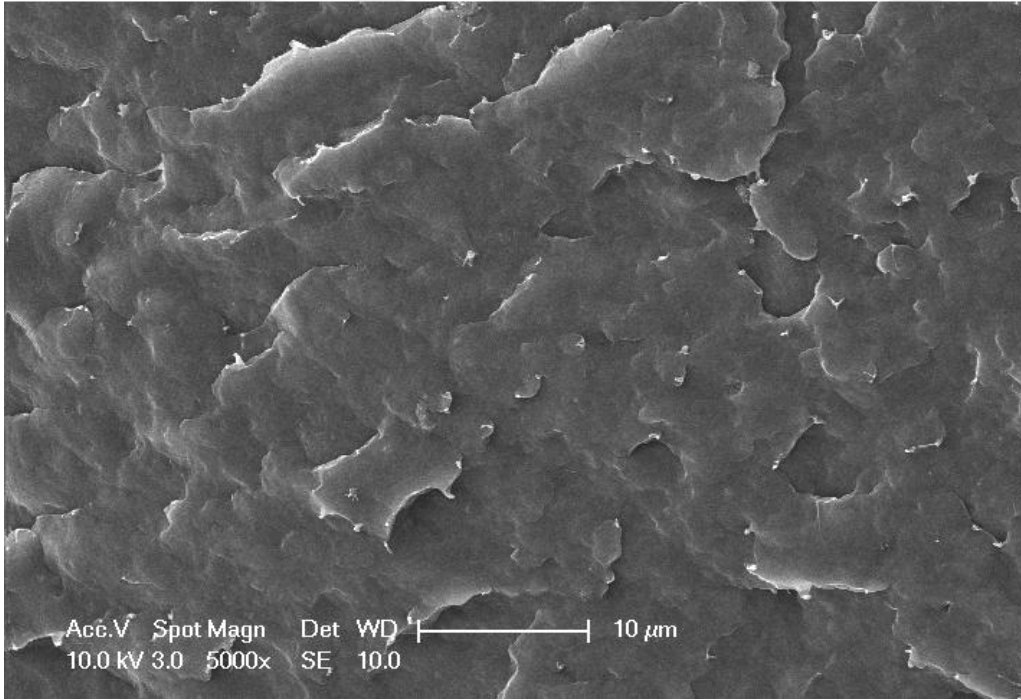
Nanokompozit filmlerin kırık yüzeyleri üzerinde gerçekleştirilen SEM analizleri Şekil 4.33, 4.34 ve 4.35’de gösterilmiştir. Bu şekillerden görüleceği üzere CNN partikülleri PP matris içerisinde homojen biçimde dağılmıştır. Ancak dolgulama oranı geçtiğinde nispeten homojen bir dağım görülse de partiküllerin bir araya gelerek yapıtıkları görülmektedir. Partiküller arasındaki Van Der Waals etkileşimlerine bağlı olarak birkaç CNN sayfası kümelenme eğilimi (Sem görüntülerinde kırmızı daire içerine alınmıştır) sergilemektedir. 3% dolgulama oranının üzerinde homojen dağılım etkisi zayıflamaktadır.



Şekil 4.33. % 1 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-CNN-1) ait 5000X SEM görüntüsü



Şekil 4.34. % 2 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-CNN-2) ait 5000X SEM görüntüsü

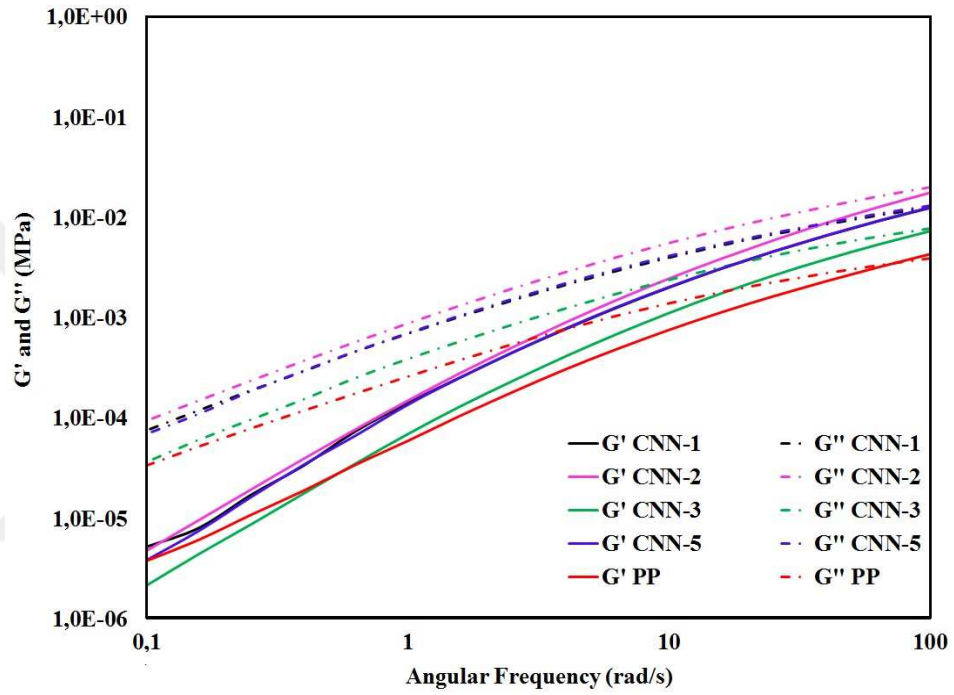


Şekil 4.35. % 5 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-CNN-5) ait 10000X SEM görüntüsü

4.6.5. Reolojik özellikler

Tüm bileşenler nanokompozitin özelliklerinden sorumlu olduğundan, film üretimi için kullanılan partikül içeriğinin etkisini incelemek büyük bir öneme sahiptir.

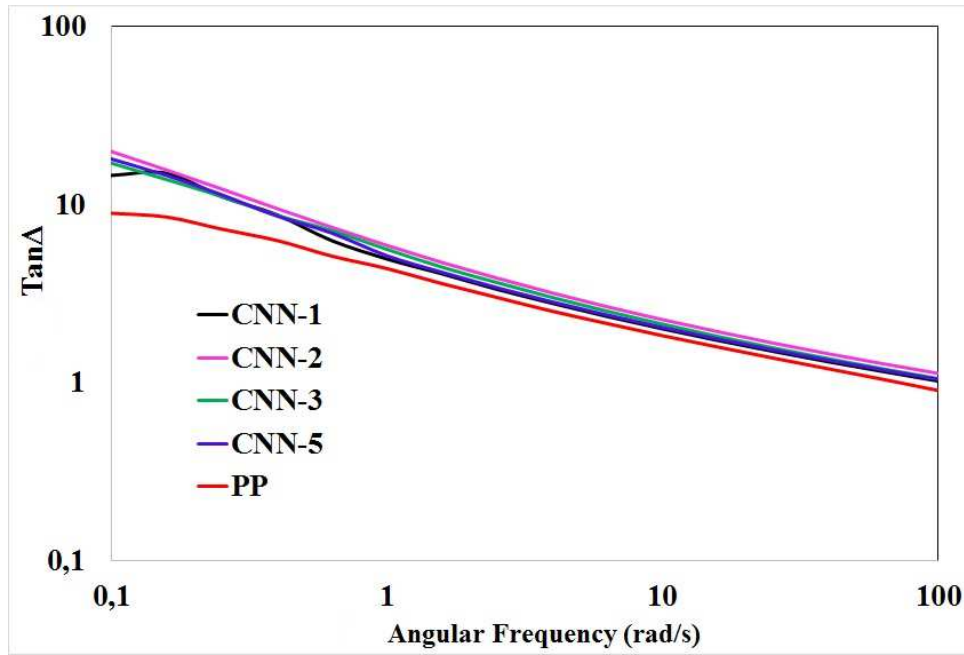
PP-CNN nanokompozit filmlerin 190 °C'de, CNN yüklemesinin bir fonksiyonu olarak depolama (G') ve kayıp (G'') modülleri/frekans ilişkisi Şekil 4.36'da verilmiştir.



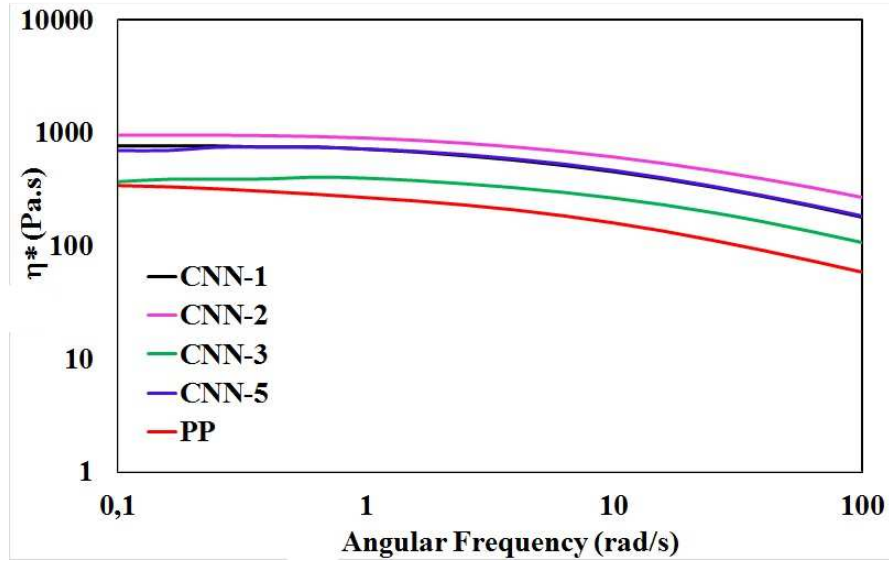
Şekil 4.36. CNN yüklemesinin bir fonksiyonu olarak depolama (G') ve kayıp (G'') modülleri/frekans ilişkisi

Şekil 4.36'dan PP matrisi için frekans artmasıyla hem G' hem de G'' değerlerinin arttığı görülebilir. Yer değiştirme noktasından itibaren viskoz davranış hakimdir. Bununla birlikte, CNN ilavesiyle PP matrisinin davranışı değişir ve CNN içeren tüm numuneler bir yer değiştirme noktası göstermez. Kompleks viskozite G'' ye bağlı olup, ortamın akış ve deformasyona karşı maksimum direnç gösterme yeteneğini göstermektedir. Şekil 4.37 ve 4.37, CNN içeriğinin artmasıyla kompleks viskozitede bir azalma olduğunu ortaya koymaktadır. PP matrisine CNN ilavesi ile polimer zincirleri partikülleri çevreler ve etraflarında yüksek hareketsiz tek tabaka oluşmasına neden olur. Temassız polimer zincirleri, hareketsiz tek tabakanın polimer zincirleriyle etkileşimi nedeniyle kısıtlanır, bu nedenle nanokompozitin genel

hareketliliği azalır. Sonuç olarak, CNN miktarının ağırlıkça %5'e kadar artmasıyla kompleks viskozite azalmaktadır. Bununla birlikte, artan miktarda CNN içeriği ile CNN parçacıklarının istiflenmesi başlamaktadır. CNN'ler muhtemelen zayıf ve bölgesel olmayan Van Der Waals kuvvetlerinin varlığı nedeniyle yığılmakta ve bu da PP matrisinde uygun dağılım ve hizalamada zorluklara neden olmaktadır. Ayrıca, bu istifleme, optimum CNN içeriğinden sonra kompozitlerin termal ve mekanik özelliklerinde hafif bir azalmaya yol açmaktadır. Elde edilen veriler CNN partiküllerinin CNN partikülleri gibi hareket ettiğini ortaya koymaktadır. Bu durum her iki partikülün de tabakalı bir yapıya sahip olması ile açıklanabilir.



Şekil 4.37. CNN yüklemesinin bir fonksiyonu olarak ($\tan\Delta$) ve (η) / frekans ilişkisi



Şekil 4.38. CNN yüklemesinin bir fonksiyonu olarak viskozite ve (η) / frekans ilişkisi

4.7. Üretilen h-BNN/CNNT Esaslı Hibrit Nanokompozit Filmlerin (PP-ST) Karakterizasyonu

4.7.1. TGA testi

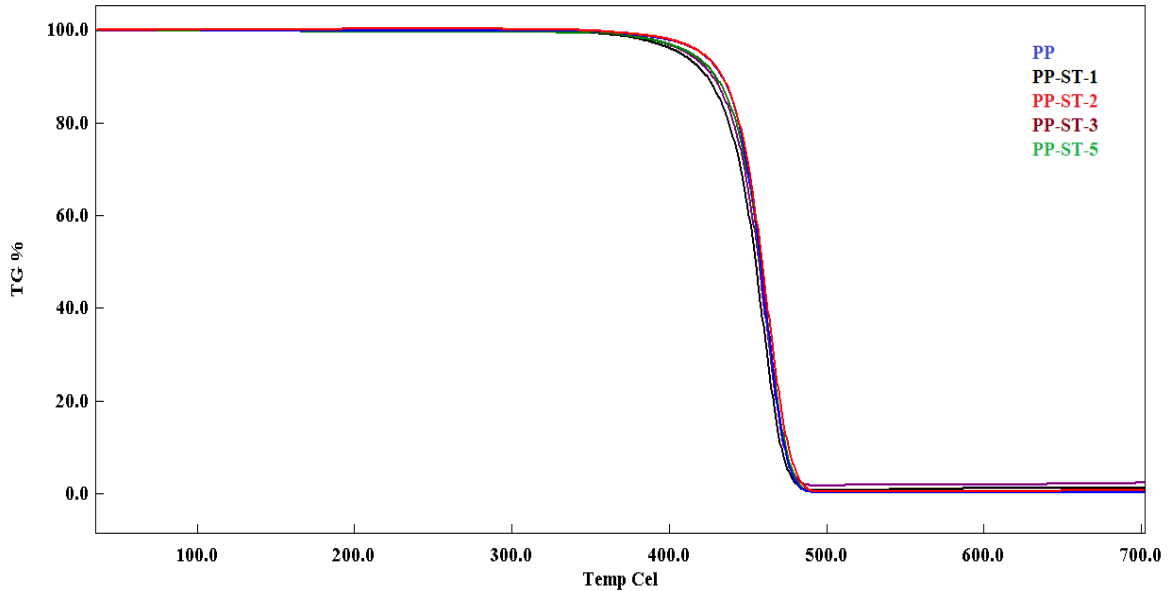
Hazırlanan PP-ST hibrit nanokompozit filmlerin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak incelenmiştir. TGA ve DTA eğrileri Şekil 4.39 ve 4.40’de gösterilmiştir. Diğer yandan, 10 % kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık (T_{d10}), 50 % kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık (T_{d50}), maksimum bozunma hızı MDR_{max} ve 700 °C’ deki % kül miktarı Tablo 4.7’de verilmiştir. Tablo 4.7’den görüleceği üzere T_{d10} ve T_{d50} sıcaklıklarında artan belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

Tablo 4.7. PP-ST nanokompozit filmlerin TGA Analiz sonuçları

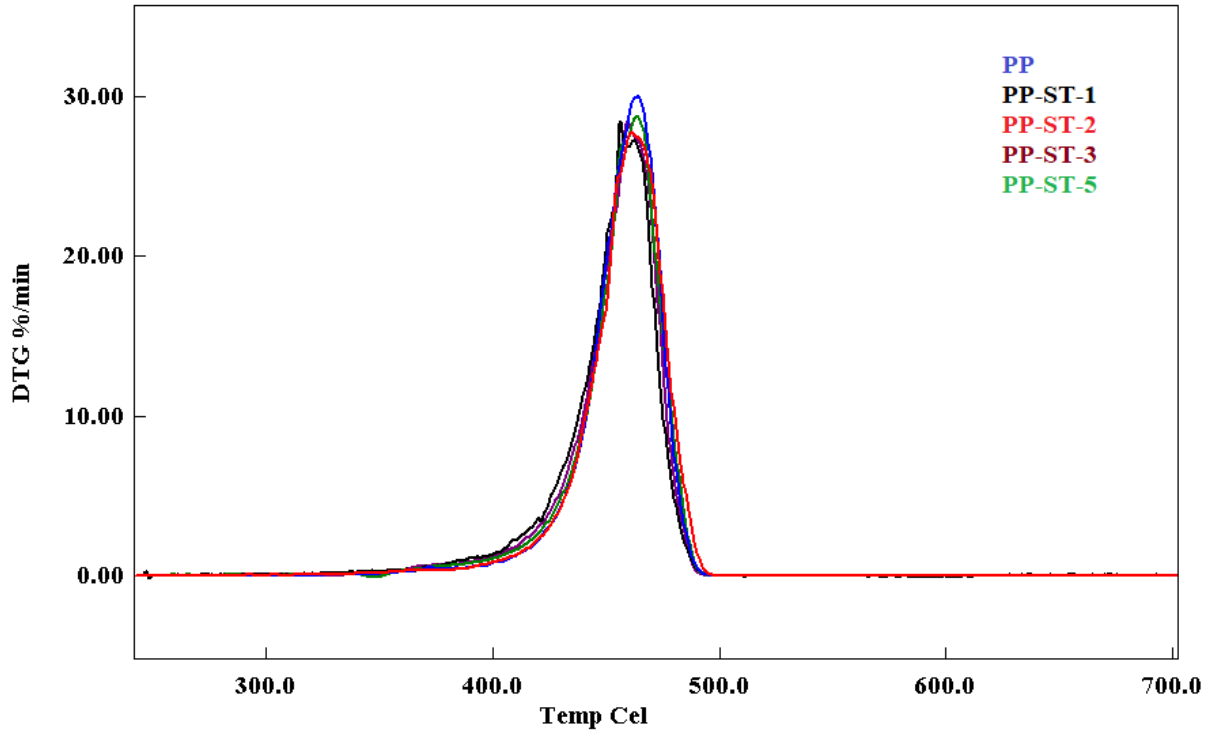
Sample	T_{d10}	T_{d50}	Max.Bozunma hızı	Kül 700°C (%)
	(°C)	(°C)	($\mu\text{g/dk}$, °C)	
PP-ST-0	435	459	1763	8.25

PP-ST-1	430	459	1696	5,96
PP-ST-2	433	458	1608	6,01
PP-ST-3	434	458	1610	6,30
PP-ST-5	428	457	1621	6,41

TGA eğrileri tüm kompozisyonlar için özdeş olup, nanokompozitlerin tek basamaklı bir bozunmaya uğradığını göstermektedir. Tablo 3.1’de gösterilen kompozisyonlardan hatırlanacağı gibi nanokompozitlerin toplam dolgulama oranları %1, %2, %3 ve %5 olmasına karşın her bir nanokompozit film içerisinde % 0.5 oranında CNNT bulunmaktadır. Bir başka deyişle h-BNN oranı artmaktadır. TGA analizi partiküllerin nanokompozitin bozunma hızını yavaşlattığını dolayısıyla termal dayanıklılığını artırdığını göstermektedir. Sadece h-BNN kullanılan nanokompozitlerle kıyaslandığında, CNNT ilavesinin yüksek oranlarda h-BNN partikül ilavesi sonucunda oluşan bozunma hızındaki ani yükselişi engellediğini göstermektedir.



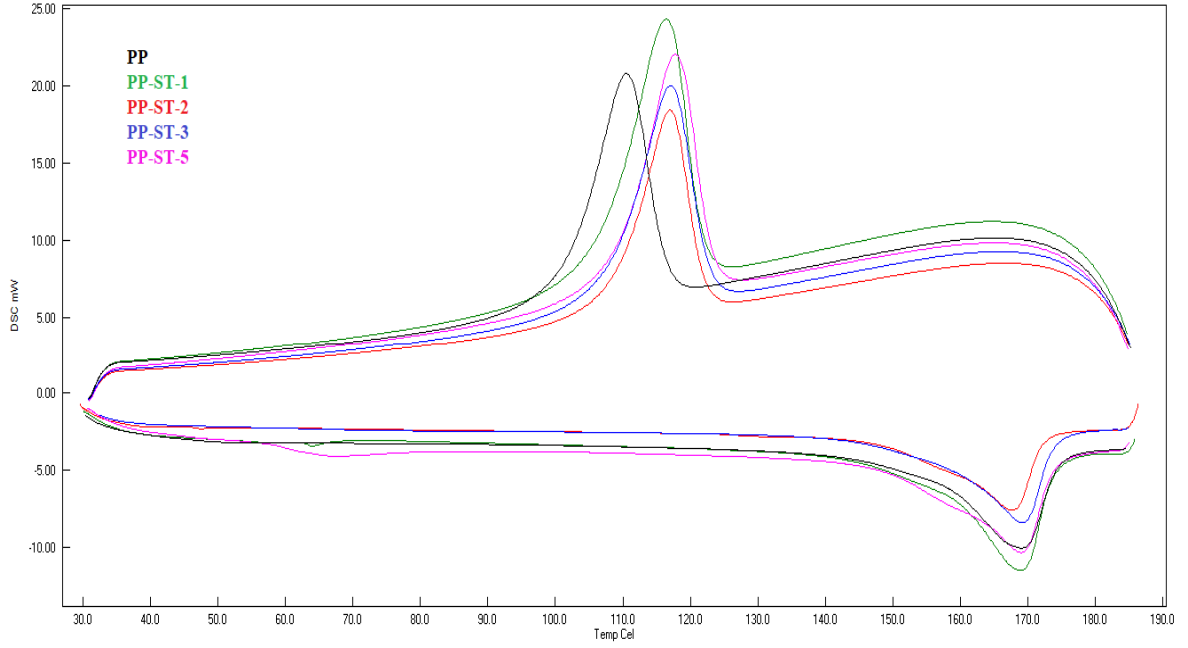
Şekil 4.39. PP-ST hibrit nanokompozit filmlerin TGA Eğrileri



Şekil 4.40. PP-ST hibrit nanokompozit filmlerin DTA Eğrileri

4.7.2. DSC analizi

Hazırlanan PP-ST hibrit nanokompozit filmlerin ısı özellikleri DSC ile incelenmiş ve DSC termogramları Şekil 4.41’ de gösterilmişken kristallenme sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m) değerleri Tablo 4.9’ da özetlenmiştir.



Şekil 4.41. PP-ST hibrit nanokompozit filmlerin DSC Eğrileri

Elde edilen sonuçlara tüm nanokompozitler ısıtma sürecinde tek bir erime piki göstermişlerdir. Şekil 4.41'den de görüleceği üzere CNNT ilavesi ile hibrit matrisin kristallenme sıcaklığı belirgin bir değişiklik göstermemiştir. Buna karşın erime sıcaklığında belirgin bir yükselme görülmektedir. Kristallenme yüzdesinde ise CNNT'lerin ilavesi ile bir artış söz konusudur. CNNT'ler h-BNN'lerin çekirdeklenme ajanı olarak sergilediği etkiyi arttırmaktadır. h-BNN içeriği arttıkça nanokompozitlerin erime sıcaklıkları (T_m) da düşük oranlarda değişmiştir.

Table 4.8. PP-ST hibrit nanokompozit filmlerin DSC Analiz sonuçları

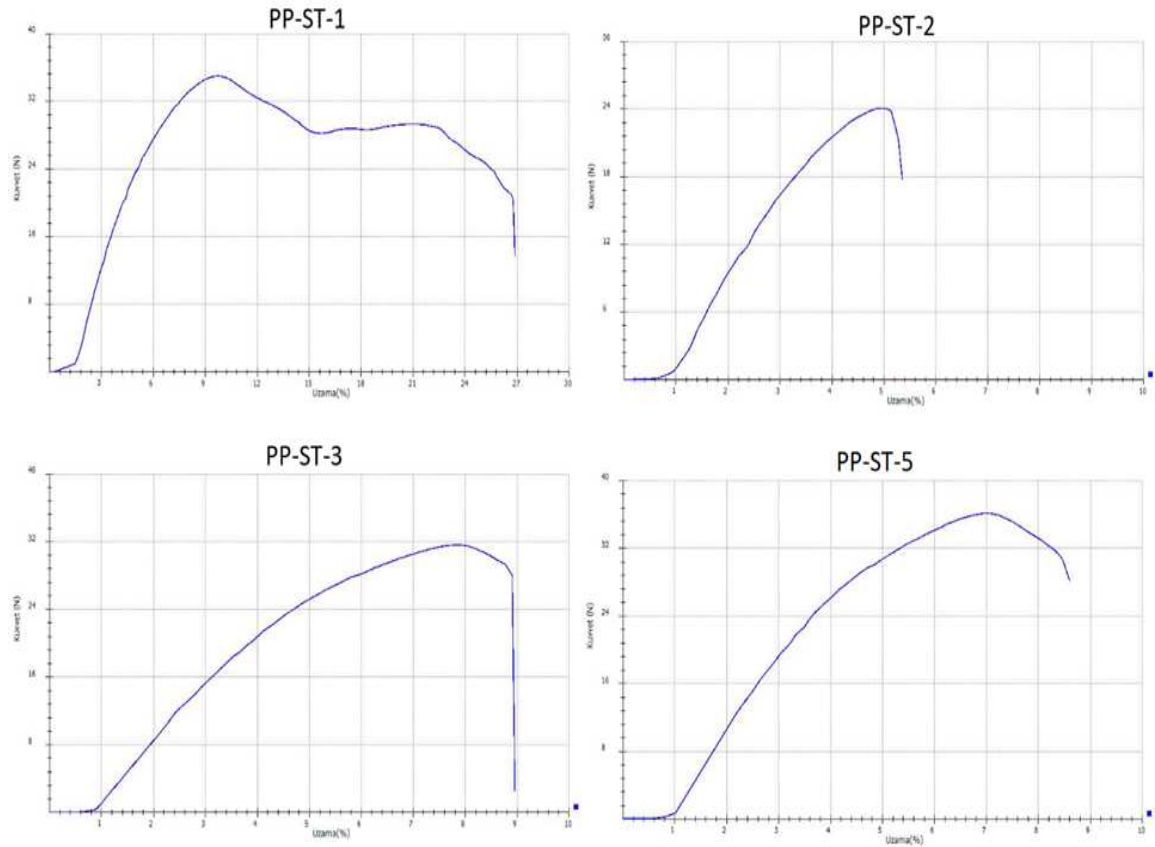
Sample	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PP-ST-1	116,4	72,7	168,9	-96,6	35,3

PP-ST-2	117,0	70,0	167,6	-97,2	34,7
PP-ST-3	117,1	71,1	169,1	-105,0	35,2
PP-ST-5	117,8	72,1	168,9	-107,0	36,5

Sadece h-BNN içeren nanokompozitlerin kristallenme yüzdeleri ile kıyaslandığında CNNT partiküllerinin hızlı enerji transferine katkıda bulunan 2 boyutlu küçük partiküllerin aksine PP matrisin kristallenmesini ayrıca kısıtlamamaktadır.

4.7.3. Çekme (germe-şekil değiştirme) analizleri

Hazırlanan test örneklerinin kalınlıkları, dijital kalınlık ölçer (Asimeto) ile ölçülerek ortalaması alınmıştır. Filmler uçlarından universal tensilon cihazının (Devotrans, DVT GPU/RD) çeneleri arasına tutturulmuş, iki çene arasındaki uzaklık hassas bir şekilde ayarlanmıştır. Çenelerin birbirlerinden ayrılma hızı, 20 mm/dk olarak ayarlanmış ve numuneler 15 mm x 5 mm (uzunluk x genişlik) boyutlarında kesilmiştir. Çekme testine kopma anına kadar devam edilmiştir. Mekanik testler her bir örnek için 5 kez tekrarlanmıştır. Tensilon cihazında gerilme-şekil değiştirme deneyleri ISO metoduna göre ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Uzamaya karşılık gelen çekme kuvveti değerleri kullanılarak % uzama ve nihai kuvvet değerleri bulunmuştur. Deneye ait sonuçlar Şekil 4.42 ve Tablo 4.9' da verilmiştir.



Şekil 4.42. PP-ST hibrit nanokompozit filmlerin Germe-Şekil değiştirme test sonuçları

Tablo 4.9. PP-ST hibrit nanokompozit filmlerin Germe-Şekil değiştirme test sonuçları

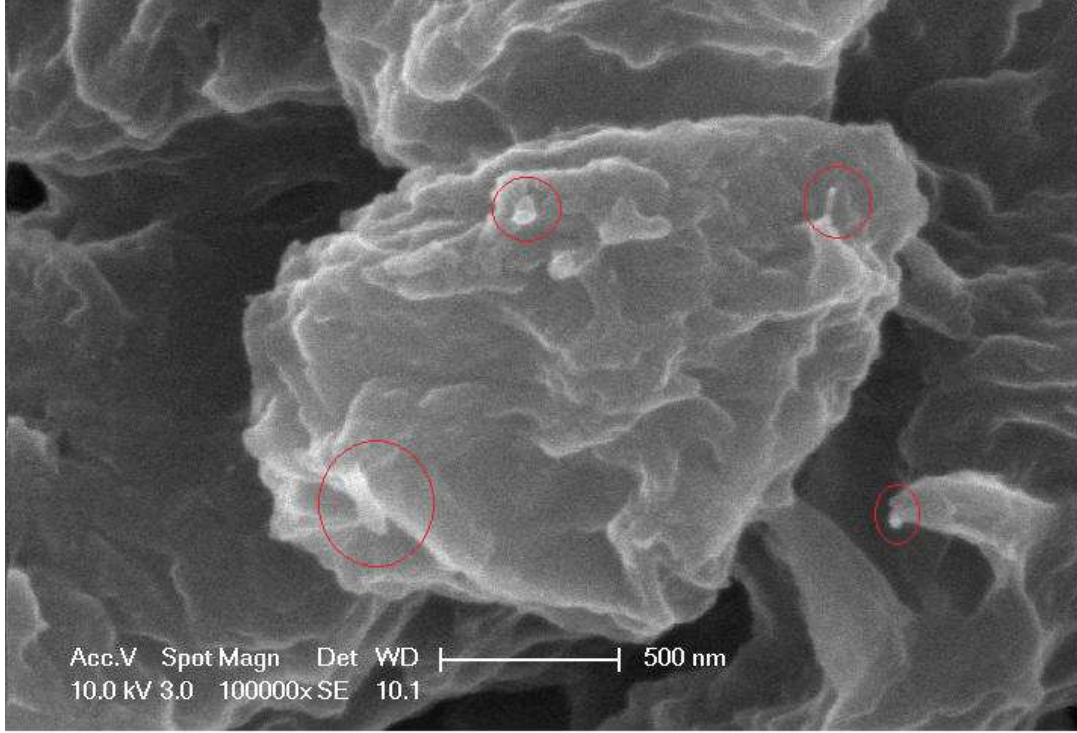
Örnek	Kopma dayanımı (Mpa)	Akma dayanımı (Mpa)	Kopma anında uzama (%)	Elastik modül (Mpa)
PP-ST-1	29.168	-	26.93	594.724
PP-ST-2	26.00	-	5.4	500
PP-ST-3	26.346	-	8.87	587.271
PP-ST-5	18.829	-	8.6	473.793
*Saf PP	25.86	34.386	362.58	299.03

Elde edilen sonuçlara göre dolgu içeriğinin artması ile nanokompozit filmlerin sertliği artmıştır. PP matrisle kıyaslandığında %3 oranında dolgu içeren numunenin gerilim mukavemeti 26.346 MPa ve elastik modülü 587.271 MPA olarak ölçülürken saf PP matrise göre sırasıyla %12.8 ve %98 artış göstermiştir. Bu artış h-BNN ve CNNT partiküllerinin yüksek mekanik mukavemetine ve PP matris içerisinde homojen bir biçimde dağılmasına bağlanabilir. Ancak eşik değer olan %5 üzerine çıkan dolgulama oranlarında kopma mukavemeti PP matristen düşük olsa da elastik modülde büyük bir artış gözlenmiştir.

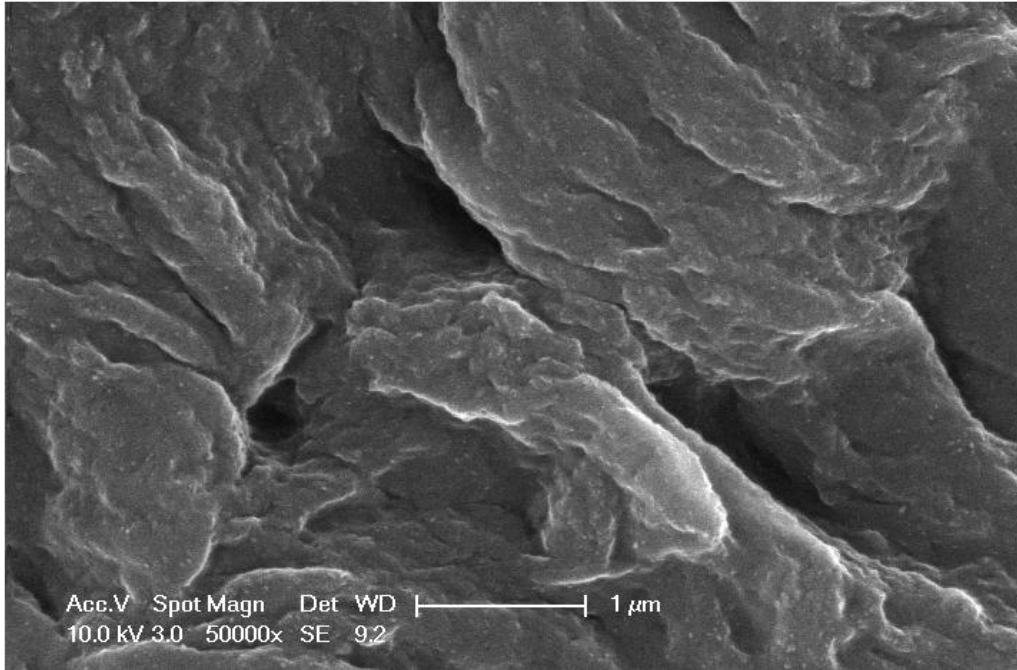
Şeil 4.23'den de hatırlanacağı üzere saf PP matris ve PP-hBNN-1nanokompozit film bir akma mukavemeti göstermiştir. PP-ST-1 kodlu %0,5 h-BNN %0,5CNNT içeren film akma davranışı sergilememiştir.

4.7.4. Morfolojik özellikler

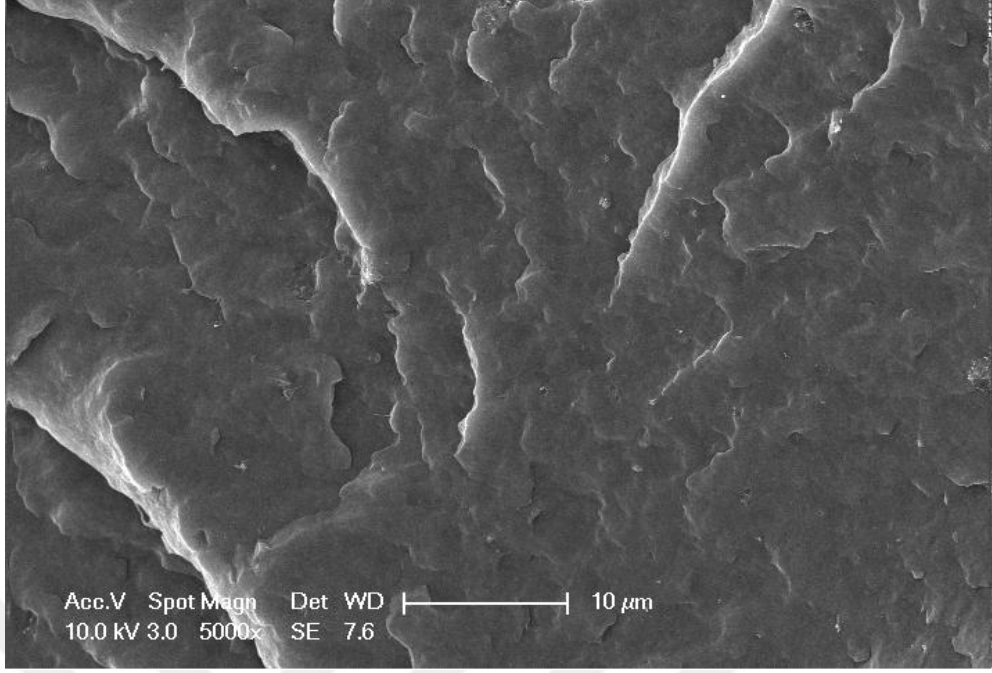
Nanokompozit filmlerin kırık yüzeyleri üzerinde gerçekleştirilen SEM analizleri Şekil 4.43, 4.44 ve 4.45'da gösterilmiştir. Şekil 4.43 den görüleceği üzere h-BNN ve CNNT partikülleri PP matris içerisinde homojen biçimde dağılmıştır. Ancak dolgulama oranı %2' yi geçtiğinde nispeten homojen bir dağım görülse de partiküllerin bir araya gelerek yaptıkları görülmektedir. Sadece h-BNN içeren örneklerle kıyaslandığında CNNT ilavesi ile %3 wt dolgulanma oranı ile başlayan kümelenmenin gerçekleşmediği görülmektedir. CNNT partiküllerinin h-BNN partikülleri arasına girerek Van der Waals etkileşimlerini zayıflattığı böylelikle daha homojen bir dağılımın gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.43. PP-ST-1 kodlu nanokompozit filme ait 100000X SEM görüntüsü



Şekil 4.44. PP-ST-5 kodlu nanokompozit filme ait 50000X SEM görüntüsü



Şekil 4.45. PP-ST-2 kodlu nanokompozit filme ait 5000X SEM görüntüsü

4.8. Üretilen h-BNN/r-BN Esaslı Hibrit Nanokompozit Filmlerin (PP-SR) Karakterizasyonu

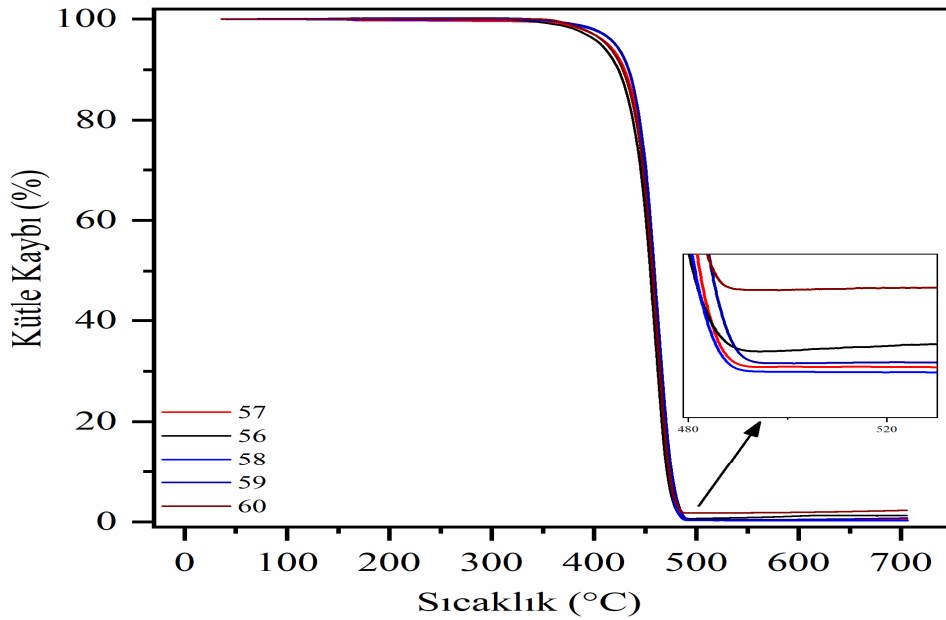
4.8.1. TGA testi

Hazırlanan r-BN katkılı nano-kompozit filmlerin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) kullanılarak incelenmiştir. TGA ve DTA eğrileri Şekil 4.46’da gösterilmiştir. Diğer yandan, %10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık (Td10), 50 % kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık (Td50), maksimum bozunma hızı MDRmax ve 700 °C’ deki % kül miktarı Tablo 4.4’te verilmiştir. Tablo 4.10’ dan görüleceği üzere Td10 ve Td50 sıcaklıklarında artan r-BN içeriğine bağlı olarak hafif bir artış olmuştur.

Tablo 4.10. Saf PP ve CNNT nanokomposite filmlerin TGA Analiz sonuçları

Örnek	Td10 (°C)	Td50 (°C)	Max.Bozunma hızı (µg/dk, °C)	Kül 700°C (%)
PP-SR-1	429.71	457.77	463.8	0.46
PP-SR-2	433.60	457.91	463.9	0.27
PP-SR-3	433.84	458.92	461.2	0.75
PP-SR-5	427.9	456.93	459.7	2.28

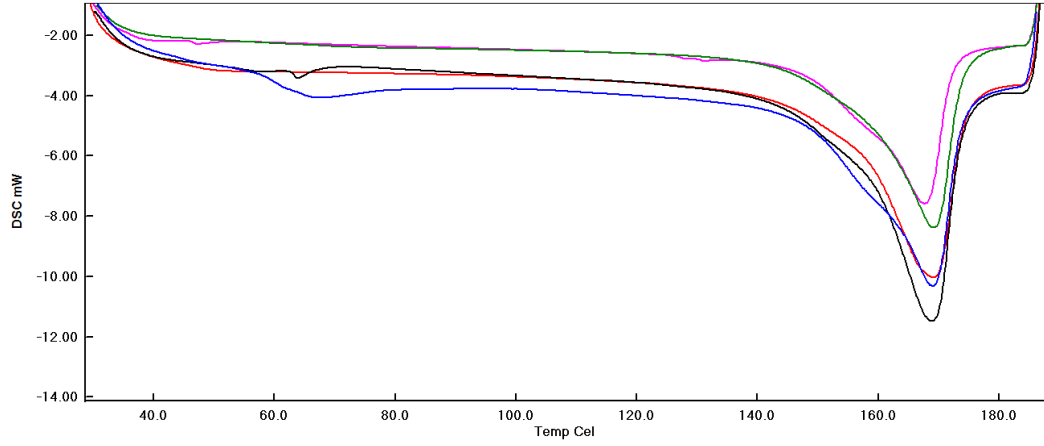
TGA eğrileri tüm kopmpozisyonlar için özdeş olup, nanokompozitlerin tek basamaklı bir bozunmaya uğradığını ve h-BNN içeriğinin bozunma mekanizması üzerinde etkisi olmadığını göstermektedir. Bozunma mekanizması dışında, TGA analizi r-BN partiküllerinin PP matrisin termal dayanıklılığını arttırdığını göstermektedir. Bu durum r-BN partiküllerinin yüksek termal iletkenliğine ve PP matris ile aralarında kurdukları güçlü etkileşime bağlanabilir.



Şekil 4.46. Saf PP ve PP-SR nanokomposite filmlerin TGA ve DTA Eğrileri

4.8.2. DSC analizi

Hazırlanan h-BNN/r-BN esaslı nanokompozit filmlerin ısı özellikleri DSC ile incelenmiş kristallenme sıcaklığı (T_c) ve erime sıcaklığı (T_m) değerleri Tablo 4.11’ te özetlenmiştir. DSC termogramları ise Şekil 4.47’ da gösterilmiştir.



Şekil 4.47. Saf PP ve PP- SR nanokompozit filmlerin DSC Eğrileri

Elde edilen sonuçlara göre saf PP matris ve nanokompozitler ısıtma sürecinde tek bir erime piki göstermişlerdir. Şekil 4.47’den de görüleceği üzere PP matrisin kristallenme sıcaklığı belirgin biçimde daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bu durum r-BN partiküllerinin PP matrisin kristallenmesi için çekirdeklenme ajanı olarak hareket ettiğini göstermektedir. Tablo 4.5’de h-BNN içeriği arttıkça nanokompozitlerin erime sıcaklıkları (T_m) da düşük oranlarda değişmiştir.

Tablo 4.11. Saf PP ve PP-SR nanokompozit filmlerin DSC Analiz sonuçları

Örnek	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)
PP-SR-1	169	116	110	-81.8	16.09
PP-SR2	168.9	96.6	116	-72.7	16.51
PP-SR-3	167.6	67.2	117	-70	6.42
PP-SR-5	169	98.5	110.6	-81.8	13.13

4.8.3. Çekme (gerilme-şekil değiştirme) analizleri

Hazırlanan test örneklerinin kalınlıkları, kumpas ile ölçülerek ortalaması alınmıştır. Filmler uçlarından tensilon cihazının çeneleri arasına tutturulmuş, iki çene arasındaki uzaklık hassas bir şekilde ayarlanmıştır. Çenelerin birbirlerinden ayrılma hızı, 500 mm/dk olarak ayarlanmıştır. Çekme testine kopma anına kadar devam edilmiştir. Mekanik testler her bir örnek için 5 kez tekrarlanmıştır. Tensilon cihazında gerilme-şekil değiştirme deneyleri ISO metoduna göre ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Uzamaya karşılık gelen çekme kuvveti değerleri kullanılarak % uzama ve nihai kuvvet değerleri bulunmuştur. Deneye ait sonuçlar Tablo 4.12 ve Şekil 4.48’ de verilmiştir.

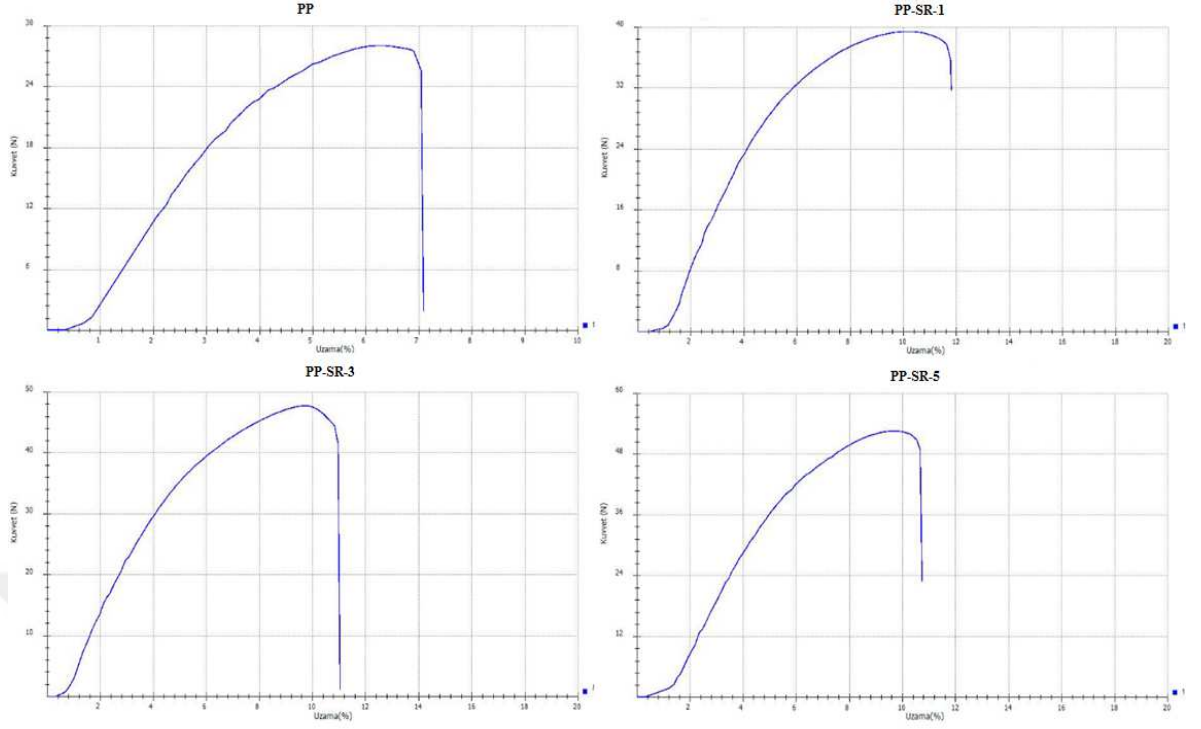
Tablo 4.12. Saf PP ve PP-SR nanokompozit filmlerin Gerilme-Şekil değiştirme test sonuçları

Örnek	Kopma dayanımı (Mpa)	Akma dayanımı (Mpa)	Kopma anında uzama (%)	Elastik modül (Mpa)
PP-SR-1	19.714	-	4.190	498.58
PP-SR-2	39.454	-	11.771	528.708
PP-SR-3	47.784	-	11.033	611.446
PP-SR-5	52.557	-	10.61	544.971
*Saf PP	25.86	34.386	362.58	299.03

Elde edilen sonuçlara göre r-BN içeriğinin artması ile PP matrise kıyasla nanokompozit filmlerin sertliği artmıştır.

PP matrisle kıyaslandığında %5 oranında h-BNN/r-BN içeren numnenin kopma mukavemeti 52.557 MPa ve elastik modülü 544.971 MPA olarak ölçülürken PP matrise göre sırasıyla 23,8 % ve 9,3 % artış göstermiştir. Benzer şekilde sadece h-BNN içeren filmlere göre %0.5 r-BN ilavesinin kopma mukavemeti ve elastik modülü belirgin şekilde (yaklaşık olarak %20 lik artış) arttırdığı gözlenmiştir.

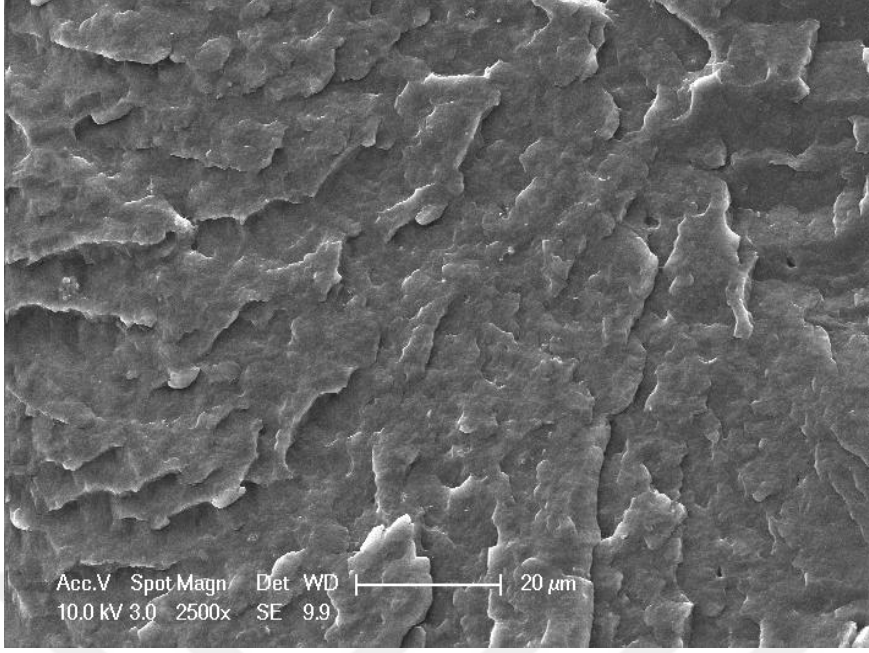
Bu artış h-BNN ve r-BN partiküllerinin yüksek mekanik mukavemetine ve PP matris içerisinde homojen bir biçimde dağılmasına bağlanabilir. Bunun dışında lineer şekilli r-BN partiküllerinin h-BNN’lerin kümelenmesini azalttığı böylece homojen bir dağılıma neden olduğu ifade edilebilir.



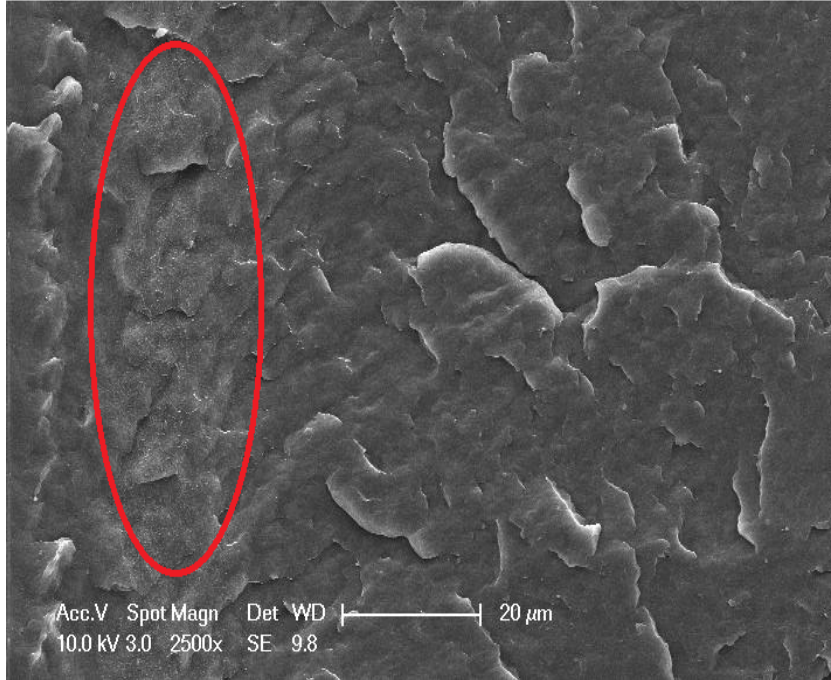
Şekil 4.48. PP ve PP-SR nanokompozit filmlerin Gerilme-Şekil değiştirme test sonuçları

4.8.4. Morfolojik özellikler

Nanokompozit filmlerin kırık yüzeyleri üzerinde gerçekleştirilen SEM analizleri Şekil 4.49’de gösterilmiştir. h-BNN ve r-BN partikülleri PP matris içerisinde homojen biçimde dağılmıştır. Sadece h-BNN içeren formülasyonlardan farklı olarak r-BN partikülleri h-BNN partiküllerinin birbirlerine yanaşmalarını önlediği düşünülmektedir. Dolgulama oranı %5’ e geldiğinde nispeten homojen bir dağılım görülse de benzer partiküllerin bir araya gelerek yanaştıkları görülmektedir. Partiküller arasındaki Van Der Waals etkileşimlerine bağlı olarak bir miktar r-BN partikülünün kümelenme eğilimi sergilemektedir. %5 dolgulama oranının üzerinde homojen dağılım etkisi zayıflamaktadır.



Şekil 4.49. % 2 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-SR-2) ait 50000X SEM görüntüsü



Şekil 4.50. % 5 dolgulama oranına sahip nanokompozit filme (PP-SR-5) ait 2500X SEM görüntüsü

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çalışma kapsamında, farklı yöntemler kullanılarak farklı türde bor nitrit ve karbon nitrit esaslı nano tanecikler başarı ile sentezlenmiştir.

Bazik ergitme ile hegzagonal bor nitrit nano sayfalar (h-BNN), “Self-sacrifice template” (Kurban Destekli Yöntem) (SST) yöntemi ile boron nitrit nano kurdeleleri, Termal kalsinasyon ile karbon nitrit nano partikülleri, hidrotermal yöntemle karbon nitrit nano tüpleri sentezlenmiştir

Fourier Transform Infrared (FTIR), X-ışını difraktometresi (XRD) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile h-BNN, r-BN, CNN ve CNNT partiküllerinin morfolojik ve yapısal analizi yapılmıştır.

Hazırlanan partiküllerin küçük miktarlarda hazırlanmış olması nedeniyle daha homojen dağılım sağlanması için laboratuvar tipi extruderin kapasitesine de bağlı olarak PP matris içerisine doğrudan katılmamış, masterbatch yöntemi uygulanmıştır. Ağırlıkça %50 partikül içeren masterbatch formundaki karışım saf PP matris ile seyreltilerek %1, %2, %3 ve %5 dolgulama ağırlık oranına sahip nanokompozit filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin termal, mekanik ve reolojik özellikleri incelenmiş ve dolgulama oranları ve dolgu türünün bu özellikler üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

Termo Gravimetrik Analizör (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) termal kararlılığı araştırmak için kullanılmış, dolgulama oranının artmasıyla termal kararlılığın geliştiği aynı zamanda kristalizasyon (T_c) sıcaklıklarının arttığı ve partiküllerin çoğunlukla PP kristalizasyonu üzerinde çekirdekleştirici ajan davranışı sergiledikleri gözlemlenmiştir. En iyi termal, mekanik ve reolojik özellikleri sağlayan optimum partikül içeriğinin çoğunlukla ağırlıkça %3 olduğu bulunmuştur. Saf PP'nin oksidasyon indüksiyon süresi (OIT) kullanılan dolgularla, 8.84 dakikadan 17.82 dakikaya çıkartılmıştır.

Reolojik özelliklerine bakıldığında dolulama oranının artmasıyla yağlayıcı özelliğinden dolayı, reolojik özellikleri kayda değer bir şekilde değişmiştir.

Mekanik testler dolgulama oranının artmasıyla belli bir yüzdeye kadar kopma mukavemeti üzerinde artış gözlenmiştir. Buna karşın partiküllerin tür ve oranı fark etmeksizin PP matrisin elastisitesini belirgin bir biçimde düşürdüğü gözlenmiştir. Elastisite modülü arttığı için filmlerin sünekliği azalmıştır. h-BNN partikülleri

CNNT ve r-HBN ile karıştırılarak hazırlana filmlerde de termal ve mekanik özellikler benzer bir eğilimde değişmiştir. Sadece h-BNN içeren formülasyonlara nazaran gözlenen iyileşmenin h-BNN partiküllerinin lineer yapıdaki CNNT ve r-BN partikülleri arasına girerek kendi arasında kümelenmelerinin azalmasına bağlanmaktadır.

Deneyler sonucunda en iyi termal, mekanik ve reolojik özellikleri sağlayan optimum partikül içeriğinin, partikül tür ve oranından bağımsız olarak ağırlıkça %3 olduğu kanaatine varılmıştır.

Bilhassa çift dolgulu sistemlerde gözlenen iyileşmenin ileride farklı dolgulama oranları ile yapılacak çalışmalara öncül olacağı, yığın haldeki h-BN mikro partiküllerine nazaran nano hale indirgenmiş bor nitrür esaslı partiküllerin daha küçük oranlarda daha üstün özelliklere sahip, katma değeri yüksek ürünlerde kullanılabileceği kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] M. Narkis, G. Lidor, A. Vaxman, Limor Zuri, "New injection moldable electrostatic dissipative (ESD) composites based on very low carbon black loadings", *Journal of Electrostatics*, Volume 47, Issue 4, Pages 201-214, 1999
- [2] Liang, Y.; Ozawa, M.; Krueger, A., "A General Procedure to Functionalize Agglomerating Nanoparticles Demonstrated on Nanodiamond", *ACS Nano*3, 2288-2296, Temmuz 2009.
- [3] Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Braun, P. V., *Nanocomposite science and technology*. Wiley-VCH: 2003.
- [4] W. S. Chow, L. T. Wei, "Thermal and antistatic properties of polypropylene/organo montmorillonite nanocomposites.", *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 48.4 , 342-350, 2009.
- [5] M. Q.Nguyen, D.Malec, D.Mary, P.Werynski, B.Gornicka, L.Therese, & P. Guillot, "Silica nanofilled varnish designed for electrical insulation of low voltage inverter-fed motors", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 17(5), 1349-1356, 2010.
- [6] T. A.Ingles, P.Popper, "The preparation and properties of boron nitride", *Special ceramics*, 144-67, 1960.
- [7] M. H. Angın , S. Aydın, "Bor Nitrür Ön Fizibilite Etüdü", Eti Holding A.Ş, 6-7, Ankara, 2003.
- [8] V. Morales-Flórez, A. Domínguez-Rodríguez, "Mechanical properties of ceramics reinforced with allotropic forms of carbon", *Progress in Materials Science*, Volume 128, 100966, ISSN 0079-6425, 2022.
- [9] H. Ulus, T. Üstün, V. Eskizeybek, Ö. S. Şahin, A. Avcı, M. Ekrem, "Boron nitride-MWCNT/epoxy hybrid nanocomposites: Preparation and mechanical properties", *Applied Surface Science*, Volume 318, 37-42, 2014.
- [10] Geim, A. K.; Novoselov, K. S., *Nat Mater* 2007, 6, 183-191.

- [11] Liu, Y.; Khabashesku, V. N.; Halas, N. J., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 3712-3713.
- [12] Zhang, W.; Blackburn, R. S.; Dehghani-Sanij, A. A., 2007.
- [13] Bika, D. G.; Gentzler, M.; Michaels, J. N., *Powder Technology* 2001, 117, 98-112.
- [14] Martín, R.; Álvaro, M.; Herance, J. R.; García, H., *ACS Nano* 2010, 4, 65-74.
- [15] Peterson, A. M.; Jensen, R. E.; Palmese, G. R., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2010, 2, 2169-2169.
- [16] Khare, H. S.; Burris, D. L., *Polymer* 2010, 51, 719-729
- [17] Lourie, O.; Wagner, H. D., *Applied Physics Letters* 1998, 73, 3527-3529.
- [18] Sreekala, M. S.; Eger, C., 2005; pp 91-105.
- [19] Chang, L.; Zhang, Z.; Breidt, C.; Friedrich, K., *Wear* 2005, 258, 141-148.
- [20] Tanoglu, M.; Ziaee, S.; McKnight, S. H.; Palmese, G. R.; Gillespie, J. W., *Journal of Materials Science* 2001, 36, 3041-3053.
- [21] Nielsen L.E; Landel R.F, *Mechanical properties of polymers and composites*. Marcel Dekker, Inc.: 1994; p 389-399.
- [22] Spanos, P. D.; Kotsos, A., *Probab. Eng. Eng. Mech.* 2008, 23, 456-470.
- [23] Hooper, J. B.; Schweizer, K. S.; Desai, T. G.; Koshy, R.; Koblinski, P., *The Journal of Chemical Physics* 2004, 121, 6986.
- [24] Hooper, J. B.; Schweizer, K. S., *Macromolecules* 2006, 39, 5133-5142.
- [26] Zeng, Q. H.; Yu, A. B.; Lu, G. Q., *Progress in Polymer Science* 2008, 33, 191-269.
- [27] Odegard, G. M.; Clancy, T. C.; Gates, T. S., *Polymer* 2005, 46, 553-562.
- [28] Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. E., *Journal of Composite Materials* 2006, 40, 1511-1575.

- [29] Schmidt, G.; Malwitz, M. M., *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003, 8, 103-108.
- [30] Garces, J. M.; Moll, D. J.; Bicerano, J.; Fibiger, R.; McLeod, D. G., "Polymeric Nanocomposites for Automotive Applications", *Adv. Mater.* 2000, 12, 1835-1839.
- [31] Liu L, Qi Z, Zhu X., "Studies on Nylon 6/Clay Nanocomposites by Melt-Intercalation Process", *J. Appl. Polym. Sci.* 71, pp.1133–1138, 1999.
- [32] Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B., *Science* 2007, 318, 426-430.
- [33] Friedrich, K.; Zhang, Z.; Schlarb, A. K., *Composites Science and Technology* 2005, 65, 2329-2343.
- [34] Donnet, C.; Erdemir, A., *Surface and Coatings Technology* 2004, 180-181, 76-84.
- [35] Yang, K.; Gu, M. Y.; Guo, Y. P.; Pan, X. F.; Mu, G. H., *Carbon* 2009, 47, 1723-1737.
- [36] Balberg, I., *Carbon* 2002, 40, 139-143.
- [37] Pan, H.; Feng, Y.; Lin, J., *Physical Review B* 2005, 72.
- [38] Seidel, G. D.; Lagoudas, D. C., *Mechanics of Materials* 2006, 38, 884-907.
- [39] Salvétat, J. P.; Bonard, J. M.; Thomson, N. H.; Kulik, A. J.; Forró, L.; Benoit, W.; Zuppiroli, L., *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 1999, 69, 255-260.
- [40] Hirsch, A., *Angewandte Chemie International Edition* 2002, 41, 1853-1859.
- [41] Zhu, J.; Peng, H. Q.; Rodriguez-Macias, F.; Margrave, J. L.; Khabashesku, V. N.; Imam, A. M.; Lozano, K.; Barrera, E. V., *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 643-648.
- [42] Ma, P.-C.; Mo, S.-Y.; Tang, B.-Z.; Kim, J.-K., *Carbon* 2010, 48, 1824-1834.
- [43] Kodjie, S. L.; Li, L. Y.; Li, B.; Cai, W. W.; Li, C. Y.; Keating, M., *J. Macromol. Sci. Part B-Phys.* 2006, 45, 231-245.
- [44] Flory, P. J.; Yoon, D. Y., *Nature* 1978, 272, 226-9.

- [45] Tadokoro, H., *Structure of Crystalline Polymers*. Wiley-Interscience: 1979; p 465 pp. [46] Etzold, B.; Neitzel, I.; Mochalin, V.; Niu, J.; Gogotsi, Y., 2012, In preparation.
- [47] Lee, Y. M.; Kim, S. H.; Cho, C. S., *Journal of Applied Polymer Science* 1996, 62, 301-311.
- [48] Brydone, A. S.; Meek, D.; MacLaine, S., *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine* 2010, 224, 1329-1343..
- [49] Angelopoulos, A. P., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* 2002, 381, 183-184.
- [50] Harper, C. A.; Editor, *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, 4th Edition*. McGraw-Hill: 2002; p 884.
- [51] Riccardi, C. C.; Adabbo, H. E.; Williams, R. J. J., *Journal of Applied Polymer Science* 1984, 29, 2481-2492.
- [52] Plazek, D. J.; Jr., Z. N. F., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1990, 28, 431-448.
- [53] Soutis, C., *Materials Science and Engineering: A* 2005, 412, 171-176.
- [54] Yacobi, B. G.; Martin, S.; Davis, K.; Hudson, A.; Hubert, M., *Journal of Applied Physics* 2002, 91,
- [55] Liff, S. M.; Kumar, N.; McKinley, G. H., *Nat. Mater.* 2007, 6, 76-83.
- [56] Naguib, M.; Kurtoglu, M.; Presser, V.; Lu, J.; Niu, J.; Heon, M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M. W., *Adv. Mater.* 2011, 23, 4248-4253.
- [57] Kang, S.; Hong, S. I.; Choe, C. R.; Park, M.; Rim, S.; Kim, J., *Polymer* 2001, 42, 879-887.
- [58] Zhang, H.; Tang, L.-C.; Zhang, Z.; Friedrich, K.; Sprenger, S., *Polymer* 2008, 49, 3816-3825.
- [59] Shenderova, O. A.; McGuire, G., In *Nanomaterials Handbook*,

Taylor and Francis Group, 2006; pp 203-237.

[60] Gogotsi, Y.; Editor, Carbon Nanomaterials. CRC Press LLC: 2006; p 326 pp.

[61] Iijima, S., Nature 1991, 354, 56-58.

[62] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R., *Carbon* 2002, 40, 2043-2061.

[63] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A., *Physics Reports* 2005, 409, 47-99.

[64] Salvetat, J.-P.; Briggs, G. A. D.; Bonard, J.-M.; Bacsá, R. R.; Kulik, A. J.; Stöckli, T.; Burnham, N. A.; Forró, L., *Physical Review Letters* 1999, 82, 944-947.

[65] Yu, M.-F.; Lourie, O.; Dyer, M. J.; Moloni, K.; Kelly, T. F.; Ruoff, R. S., *Science* 2000, 287, 637-640.

[66] Gojny, F. H.; Wichmann, M. H. G.; Köpke, U.; Fiedler, B.; Schulte, K., *Compos. Sci. Technol.* 2004, 64, 2363-2371.

[67] Thostenson, E. T.; Chou, T. W., *J. Phys. D-Appl. Phys.* 2003, 36, 573-582.

[68] Frogley, M. D.; Ravich, D.; Wagner, H. D., *Composites Science and Technology* 2003, 63, 1647-1654.

[69] Moniruzzaman, M.; Winey, K. I., *Macromolecules* 2006, 39, 5194-5205.
6227.

[70] Mu, M.; Winey, K. I., *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 17923-17927.

[71] Mochalin, V. N.; Shenderova, O.; Ho, D.; Gogotsi, Y., *Nat Nanotechnology* 2012, 7, 11-23.

[76] W.P.S.L. Wijesinghe, M.M.M.G.P.G. Mantilaka, K.A.A. Ruparathna, R.B.S.D. Rajapakshe, S.A.L. Sameera, M.G.G.S.N. Thilakarathna, "Filler matrix interfaces of inorganic/biopolymer composites and their applications" Editor(s): Kheng Lim Goh, Aswathi M.K., Rangika Thilan De Silva, Sabu Thomas, *Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites*, Woodhead Publishing, 2020, Pages 95-112

- [77] Koppens. Out-of-plane heat transfer in van der Waals stacks through electron-hyperbolic phonon coupling. *Nature Nanotechnology*, 13(1):41–46, 2018
- [78] Krueger, A.; Lang, D., *Adv. Funct. Mater.* 2012.
- [79] Krueger, A., *Chemistry-A European Journal* 2008, 14, 1382-1390.
- [80] Pichot, V., *Diamond and Related Materials* 2008, 17, 13-22.
- [81] Palmese, G. R.; McCullough, R. L., *J. Adhes.* 1994, 44, 29-49.
- [82] Krueger, A., *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 1485-1492.
- [83] A. Maity, S. J. Grenadier, J. Li, J. Y. Lin, H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 2020, 116, 142102.
- [84] V. Ryzhii, T. Otsuji, M. Shur, *Appl. Phys. Lett.* 2020, 116, 140501.
- [85] Kong S, Seo H, Shin H, Baik JH, Oh J, Kim YO, Lee JC. “Improvement in mechanical and thermal properties of polypropylene nanocomposites using an extremely small amount of alkyl chain-grafted hexagonal boron nitride nanosheets” *Polymer*. 180, pp 121714, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019>.
- [86] Zhao T, Zhang X. “Enhanced thermal conductivity of PE/BN composites through controlling crystallization behavior of PE matrix” *Polym. Compos.* 38, PP.2806-2813, <https://doi.org/10.1002/pc.23880>, 2017.
- [87] E. Moran, *Boron Nitride: Properties, Synthesis, and Applications*, Nova Science Publishers, New York 2017.
- [88] P. Miele, M. Bechelany, *Boron Nitride Nanostructures*, MDPI, Basel, Switzerland 2019.
- [89] Kurt G, Kasgoz A. “Effects of molecular weight and molecular weight distribution on creep properties of polypropylene homopolymer”, *J Appl Polym Sci.* 138:e50722. <https://doi.org/10.1002/app.50722>, 2021.

- [90] C. H. Lee, V. K. Kayastha, J. Wang, Y. K. Yap, in *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures*, Springer, New York 2009.
- [91] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 1997, 21, 47
- [92] Synthesis of acrylic modified hexagonal boron nitride polymers by ATRP. Büşra Akın (yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2019
- [93] Ah Jin Cho and Jang Yeon Kwon. Hexagonal Boron Nitride for Surface Passivation of Two-Dimensional van der Waals Heterojunction Solar Cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(43):39765–39771, 2019.
- [94] K.J. Tielrooij, N.C.H., Hesp, A. Principi, et al. “Out-of-plane heat transfer in van der Waals stacks through electron–hyperbolic phonon coupling”, *Nature Nanotech* 13, 41–46. <https://doi.org/10.1038/s41565-017-0008-8>, 2018.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2006 yılında Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü’nden mezun oldu. 2010 yılında Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde “Organik-inorganik Hibrid Takviyeli Polipropilen Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi” isimli yüksek lisans tez çalışmasını tamamladı. 2010 yılından beri Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

- *Preparation of Methacrylated Polyglycidol POSS Based Silver Nanoparticle Containing Nanocomposites via Photopolymerization*

GÜLAY BAYRAMOĞLU, MİNE GÜL ŞEKER, MEHMET MUDU ,

Yayın Yeri: Progress in Organic Coatings , 2016

Uluslararası Hakemli, SCI-Expanded, Özgün Makale

<https://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.09.021>

DİĞER YAYIN VE ESERLER

BİLDİRİLER

- *Investigation of Mechanical Properties of Organic Inorganic Hybrid Reinforced Composites*

MEHMET MUDU, HALİL DEMİRER, MUSTAFA ÖKSÜZ (17.07.2016 - 21.07.2016) , Yayın Yeri: Macro 2016 , 2016

Uluslararası

- *Investigation of Mechanical and Thermal Properties of Poly(ethylene)-Poly(lactic acid) Mulch Films*

MEHMET MUDU, MİTHAT ÇELEBİ, ÖZGÜR CEYLAN (22.03.2017 - 26.03.2017) Yayın Yeri: ICETI 2017: International Conference On Engineering Technology and Innovation , 2017

Uluslararası

- *Investigation of Wear Properties of SEBS and SEBS-g-MA Modified Wollastonite and Hazelnut Shell Flour Reinforced Polypropylene Composites*

İLYAS KARTAL, MEHMET MUDU, KENAN BÜYÜKKAYA, HALİL DEMİRER (23.10.2019 -27.10.2019) , Yayın Yeri:7th International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering , 2019
Uluslararası

- *Investigation of Mechanical Properties of Recycling Polyolefins and Poly lacticacid Blends*

MEHMET MUDU, MİTHAT ÇELEBİ, MUSTAFA ÖKSÜZ, ÇAĞDAŞ ASLAN (17.07.2016 -21.07.2016) , Yayın Yeri:macro 2016 , 2016

ULUSLARARASI PROJELER

- *In-situ Fotokimyasal Yöntemle Gümüş Nanopartikülleri İçeren Antibakteriyel Kaplamaların Hazırlanması*

MEHMET MUDU,GÜLAY BAYRAMOĞLU

YALOVA ÜNİVERSİTESİ Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi Tamamlandı , 28.05.2014 -28.11.2015 , 9000 TÜRK LİRASI

- *Metakrillenmiş Poligliserol Esaslı Gümüş Nanopartikül İçeren Hibrit Nanokompozitlerin Fotopolimerizasyon Yöntemi ile Hazırlanması*

GÜLAY BAYRAMOĞLU,MEHMET MUDU

YALOVA ÜNİVERSİTESİ TÜBİTAK PROJESİ Tamamlandı , 15.05.2014 - 15.05.2015