

**KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ POLİMER NANOKOMPOZİT
GELİŞTİRİLMESİ**

FİGEN ARSLAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARALIK 2011
ANKARA**

Figen ARSLAN tarafından hazırlanan “KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ POLİMER NANOKOMPOZİT GELİŞTİRİLMESİ” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mübeccel ERGUN.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Nursel DİLSİZ.....

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

23/12/2011

Bu tez ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Figen ARSLAN

**KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ POLİMER NANOKOMPOZİT
GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

FİGEN ARSLAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ARALIK 2011**

ÖZET

Karbon nanotüpler eşsiz mekaniksel, elektriksel, termal özelliklere sahiptirler ve poli(laktik asit) biyobozunur, biyouyumlu, gübrelenabilir bir polimerdir. Bu çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp/poli(laktik asit) (ÇDKNT/PLA) kompozitler çözelti dökme metoduyla hazırlanmıştır. ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, ÇDKNT-OH ve MA-g-ÇDKNT nanopartikülleri dolgu maddesi olarak kullanılmıştır ve kloroform içinde iyi dağılım elde etmek için ÇDKNT yüzeyi maleik anhidrit (MA) ile modifiye edilmiştir. Nanokompozitlere ait sonuçlar FTIR ve ATR spektroskopisi, DSC, TGA, DMA, AFM, temas açısı ölçümleri ve elektriksel iletkenlik testleri ile karakterize edilmiştir. ATR sonuçları maleik anhidritin (MA) ÇDKNT yüzeyine kovalent olarak bağlandığını (MA-g-ÇDKNT) göstermiştir. AFM analizlerinden elde edilen 3D (3 boyutlu) görüntüleri en iyi nanopartikül-matriks etkileşiminin MA-g-ÇDKNT/PLA filmine ait olduğunu işaret etmiştir. Bu nedenle, maleik anhidrit ile fonksiyonlaştırılan ÇDKNT nanopartiküllerinin PLA matriks tarafından ıslanabilirliğinin oldukça iyi olduğu söylenebilmektedir. Tan δ değerinin yüksek sıcaklığa kaymasından dolayı DMA analizi en verimli etkileşimin kütlece %3 MA-g-ÇDKNT içeren MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozitinde görüldüğünü işaret etmiştir. Hatta, termal bozunma sonuçları PLA'nın özelliklerinin geliştiğini kanıtlamıştır. Burada, ilk bozunma sıcaklığı 328,91 °C'den 347 °C'ye kütlece %0,5 MA-g-ÇDKNT ilavesiyle artmıştır. DSC analizlerinden ÇDKNT-

OH/PLA nanokompozitinin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) 85,78 °C'den 87,74 °C'ye arttığı görülmüştür ve bu değerler saf PLA'ninkinden yüksektir. Aynı zamanda, temas açısı ölçümleri ÇDKNT-OH/PLA filmlerinin içerdikleri –OH gruplarından dolayı diğerlerine göre oldukça hidrofilik olduğunu göstermiştir. Diğer taraftan, kompozit filmin yüzey direnci kütlece %3'lük ÇDKNT-COOH/PLA için $2,56 \times 10^9 \Omega$ 'dan $2,42 \times 10^3 \Omega$ 'a (10^6 mertebesinde) düşmüştür. Sonuç olarak, ÇDKNT yüzey modifiyesi değişikçe nanokompozit filmlerde farklı özelliklerin gelişimi başarılmıştır.

Bilim Kodu	: 912.1.092
Anahtar Kelimeler	: Nanokompozit malzemeler, çok duvarlı karbon nanotüp, poli(laktik asit)
Sayfa Adedi	: 130
Tez Yöneticisi	: Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

**DEVELOPMENT OF POLYMER NANOCOMPOSITE REINFORCED
MULTIWALLED CARBON NANOTUBE**

(M.Sc. Thesis)

FİGEN ARSLAN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
DECEMBER 2011**

ABSTRACT

Carbon nanotubes have unique mechanical, electrical, thermal properties and poly(lactic acid) is a biodegradable, biocompatible, compostable polymer. In this study, multiwall carbon nanotube/poly(lactic acid) (MWCNT/PLA) composites were prepared by solvent casting method. MWCNT, MWCNT-COOH, MWCNT-OH and MA-g-MWCNT nanoparticles were used as filler and surface of MWCNT was modified with maleic anhydride (MA) to get good dispersion in chloroform. The resulting of nanocomposites was characterized by FTIR and ATR spectroscopy, DSC, TGA, DMA, AFM, contact angle measurements and electrical conductivity tests. ATR observations revealed that the maleic anhydride (MA) was covalently attached to the MWCNT (MA-g-MWCNT). 3D (3 dimension) images which were gotten from AFM analysis indicated the best nanoparticle-matrix attractive in the MA-g-MWCNT/PLA film. So, it can be said that wettability by PLA matrix of functionalized MWCNT nanoparticles with maleic anhydride is very good. DMA analysis indicated the most efficient bonding was seen in MA-g-MWCNT/PLA nanocomposite with 3 wt% MA-g-MWCNT content due to the shift to high temperature of $\tan \delta$ value. As well, thermal degradation of results demonstrated enhancement properties of PLA where initial decomposition temperature increased from 328,91 °C to 347 °C with the addition 0,5 wt% MA-g-

MWCNT. It was seen, from DSC analysis the glass transition temperature (T_g) of MWCNT-OH/PLA nanocomposite increased from 85,78 to 87,74 and these values were higher than neat PLA. At the same time, contact angle measurements revealed that the MWCNT-OH/PLA films were strongly hydrophilic from the others due to including –OH groups. On the other hand, the surface resistance of composite film decreased from $2,56 \times 10^9 \Omega$ to $2,42 \times 10^3 \Omega$ (by 10^6 order) for the 3 wt% MWCNT-COOH/PLA. Notably, improvements of different properties were achieved in nanocomposite films when changing CNT surface modifying.

Science Code	: 912.1.092
Key Words	: Nanocomposite materials, multiwall carbon nanotube, poly(lactic acid)
Page Number	: 130
Adviser	: Prof. Dr. Nursel DİLSİZ

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum çalışmalar boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarına yön vererek daima yeni bilgiler edinmemi sağlayan saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Nursel DİLSİZ'e, ayrıca tecrübelerinden yararlandığım Kimya Yüksek Mühendisi Burcu GÖZÜTOK'a ve manevi destekleriyle beni yalnız bırakmayan çok değerli arkadaşım Ulya AKARSU'ya teşekkürlerimi bir borç bilir, saygılarımı sunarım.

Eğitim hayatımın her aşamasında bana inanan ve maddi, manevi desteklerini esirgemeyerek destekleyen sevgili anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KOMPOZİT MALZEMELER.....	3
2.1. Tarihçe.....	3
2.2. Kompozit Malzemelerin Tanımı ve Özellikleri.....	4
2.3. Modern Kompozit Malzemeler ve Sınıflandırılması.....	6
2.3.1. Metal matriksli kompozitler.....	8
2.3.2. Seramik matriksli kompozitler.....	9
2.3.3. Polimer matriksli kompozitler.....	9
2.4. Nanokompozit Malzemeler.....	9
3. POLİMER NANOKOMPOZİTLER.....	12
3.1. Polimer.....	14
3.1.1. Polimerlere ısıнын etkisi termoplastik/termoset polimerler.....	18
3.1.2. Doğal olarak parçalanabilen biyopolimerler.....	19
3.2. Polimer Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri.....	20

	Sayfa
3.2.1. Yerinde (in-situ) polimerizasyon.....	20
3.2.2. Çözeltide harmanlama.....	20
3.2.3. Eriyikte harmanlama.....	21
4. KARBON NANOTÜP (KNT)-POLİMER NANOKOMPOZİTLER.....	22
4.1. Karbon Nanotüpler.....	23
4.1.1. Karbon nanotüp oluşum yönleri.....	25
4.1.2. Başlıca karbon nanotüp üretim yöntemleri.....	26
4.1.3. Nanotüplerin özellikleri.....	30
4.2. Poli(laktik asit) (PLA).....	32
4.2.1. PLA polimerlerden beklentiler.....	37
5. KARBON NANOTÜP-POLİ(LAKTİK ASİT) FİMLERİNİN KARAKTERİZASYONU.....	39
5.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu.....	39
5.2. İletkenlik Karakterizasyonu.....	39
5.3. Termal Karakterizasyon.....	41
5.4. Yüzey Karakterizasyonu.....	42
5.5. Mekanik Karakterizasyon.....	43
5.6. Yüzey Islanabilirliğinin Karakterizasyonu.....	43
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	45
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
7.1. Malzemeler.....	51
7.2. Deneylerin Yapılışı.....	51
7.3. Nanokompozit Malzemelerin Karakterizasyonu.....	55

	Sayfa
7.3.1. Kimyasal yapı karakterizasyonu.....	55
7.3.2. İletkenlik karakterizasyonu.....	56
7.3.3. Termal karakterizasyon.....	56
7.3.4. Yüzey karakterizasyonu.....	57
7.3.5. Mekanik karakterizasyon.....	57
7.3.6. Yüzey ıslanabilirliğinin karakterizasyonu.....	57
8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	59
8.1. FTIR ve ATR Spektroskopisi Analiz Sonuçları.....	59
8.1.1. ÇDKNT nanopartiküllerinin ATR analiz sonucu.....	59
8.1.2. ÇDKNT/PLA nanokompozit filmlerinin FTIR analiz sonucu.....	61
8.2. Elektriksel İletkenlik Analiz Sonuçları.....	64
8.3. Nanokompozit Malzemelerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analiz Sonuçları.....	70
8.4. Nanokompozit Malzemelerin Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları	73
8.5. Nanokompozit Malzemelerin Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM).....	77
8.6. Nanokompozit Malzemelerin Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Sonuçları..	80
8.7. Yüzey Temas Açısı Analiz Sonuçları.....	83
9. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	86
KAYNAKLAR.....	89
EKLER.....	93
EK-1 Üretilen nanokompozit malzemelerin ortalama kalınlık değerleri.....	94
EK-2 Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları	96
EK-3 Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait DSC analiz sonuçları.....	110
EK-4 Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait TGA analiz sonuçları.....	119
EK-5 Nanokompozit film numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları.....	128
ÖZGEÇMİŞ.....	130

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Karbon nanotüplerin elastik modülü, çekme mukavemeti, yoğunluk değerleri ve diğer malzemelerle karşılaştırılması.....	32
Çizelge 7.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemelerin kaynama noktası değerleri.....	54
Çizelge 8.1. Kısaltılmış organik grup frekansları tablosu.....	60
Çizelge 8.2. 4 nokta elektriksel iletkenlik analiz sonucu.....	66
Çizelge 8.3. Değişik türdeki ÇDKNT nanopartikülleri ile takviyelendirilmiş PLA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığı (T _g), erime sıcaklığı (T _m), erime entalpisi (ΔH _m) ve X _c (% PLA kristalinitesi) değerleri...	72
Çizelge 8.4. TGA analizlerine ait bozunma sıcaklık değerleri ve % kalan madde miktarları.....	76
Çizelge 8.5. Polimer ve nanokompozitlerin yüzey pürüzlülük değerleri.....	79
Çizelge 8.6. DMA analiz sonuçlarından elde edilen camsı geçiş sıcaklıkları.....	81
Çizelge 8.7. Saf PLA ve nanokompozit malzemelerin deiyonize su ile yaptıkları yüzey temas açısı değerleri.....	84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Takviye elemanının geometrisine bağlı olarak kompozit çeşitleri.....	8
Şekil 2.2. Nano boyuta sahip dolgu maddelerinin şematik gösterimi.....	11
Şekil 3.1. Polietilen (PE) polimer zincirinin şematik gösterimi (n: mer sayısı)...	14
Şekil 3.2. Polimer zincir yapıları: a) doğrusal-lineer; b) dallanmış; c) çapraz bağlı (network).....	15
Şekil 3.3. Amorf, kristalli ve yönlendirilmiş polimerler.....	17
Şekil 3.4. Bakteriyel olarak üretilen biyolojik olarak parçalanabilir polimer.....	19
Şekil 4.1. Grafit levhanın silindirik şekilde sarılması sonucu TDKNT eldesi.....	24
Şekil 4.2. Tek katmanlı (soldaki) ve çok katmanlı (sağdaki) karbon nanotüp.....	25
Şekil 4.3. Başlıca karbon nanotüp türleri.....	26
Şekil 4.4. Ark boşalım düzeneği.....	27
Şekil 4.5. Lazer buharlaştırma yönteminin şematik temsili.....	28
Şekil 4.6. Kimyasal buhar biriktirme ile karbon nanotüp üretimi.....	30
Şekil 4.7. Üretilen karbon nanotüp çeşitleri: a) Tek katmanlı, b) Çok Katmanlı, c) Çift katmanlı d) Fulleren içeren tek katmanlı.....	30
Şekil 4.8. Karbon nanotüplerin bükülmesi, a) model; b) yüksek ayırım güçlü TEM fotoğrafı.....	31
Şekil 4.9. L-ve D- laktik asitlerden PLA sentezinin şematik gösterimi.....	33
Şekil 4.10. Laktik monomeri ve poli(laktik asit) polimerinin kimyasal gösterimi...	34
Şekil 4.11. Laktik asit çeşitleri.....	34
Şekil 4.12. PLA'nın camsı geçiş sıcaklığının diğer termoplastiklerle karşılaştırılması.....	35
Şekil 5.1. Kesit alanı A, uzunluğu L olan bir malzemeye ait elektrik akımının şematik gösterimi.....	40

Şekil	Sayfa
Şekil 5.2. Perkolasyon teorisinin şematik olarak genel gösterimi.....	41
Şekil 5.3. Temas açısına ait şematik gösterim.....	44
Şekil 7.1. Deneysel çalışmada uygulanan çözelti dökme metodu ile nanokompozit film üretim yöntemine ait şematik gösterim.....	55
Şekil 8.1. Nanopartiküllerin ATR spektrumları: a) MA-g-ÇDKNT; b) ÇDKNT-COOH; c) ÇDKNT-OH; d) ÇDKNT.....	59
Şekil 8.2. ÇDKNT/PLA nanokompozitlerinin FTIR analiz sonucu. a) Saf PLA; b) %0,5'lik ÇDKNT/PLA; c) %1'lik ÇDKNT/PLA; d) %2'lik ÇDKNT/PLA; e) %3'lük ÇDKNT/PLA.....	62
Şekil 8.3. ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozitlerinin FTIR analiz sonucu. a) Saf PLA; b) %0,5'lik ÇDKNT-COOH/PLA; c) %1'lik ÇDKNT- COOH/PLA; d) %2'lik ÇDKNT-COOH/PLA; e) %3'lük ÇDKNT- COOH/PLA.....	62
Şekil 8.4. MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozitlerinin FTIR analiz sonucu. a) Saf PLA; b) %0,5'lik MA-g-ÇDKNT/PLA; c) %1'lik MA-g ÇDKNT/PLA; d) %2'lik MA-g-ÇDKNT/PLA; e) %3'lük MA-g-ÇDKNT/PLA.....	63
Şekil 8.5. ÇDKNT-OH/PLA nanokompozitlerinin FTIR analiz sonucu. a) Saf PLA; b) %0,5'lik ÇDKNT-OH/PLA; c) %1'lik ÇDKNT-OH/PLA; d) %2'lik ÇDKNT- OH/PLA; e) %3'lük ÇDKNT-OH/PLA.....	63
Şekil 8.6. Nanokompozit malzemelerin derişime bağı öz iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması.....	67
Şekil 8.7. Nanokompozit malzemelerin derişime bağı elektriksel direnç değerlerinin karşılaştırılması.....	69
Şekil 8.8. Saf PLA ile ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozit filmlerine ait DSC analiz sonucu. a) %0,5'lik ÇDKNT-COOH/PLA; b) %0,5'lik ÇDKNT/PLA; c) Saf PLA; d) %2'lik ÇDKNT/PLA; e) %2'lik ÇDKNT-COOH/PLA.....	70
Şekil 8.9. MA-g-ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmlerine ait DSC analiz sonuçları. a) %0,5'lik MA-g-ÇDKNT /PLA; b) %2'lik MA- g- ÇDKNT/PLA; c) %0,5'lik ÇDKNT-OH/PLA; d) %2'lik ÇDKNT- OH/PLA.....	71

Şekil	Sayfa
Şekil 8.10. ÇDKNT/PLA (%0,5'lik ve %1'lik) nanokompozit filmine ve saf PLA filmine ait TGA termogramı.....	73
Şekil 8.11. ÇDKNT-COOH/PLA (%0,5'lik ve %1'lik) nanokompozit filmine ve saf PLA filmine ait TGA termogramı.....	74
Şekil 8.12. MA-g-ÇDKNT/PLA (%0,5'lik ve %2'lik) nanokompozit filmlerine ait TGA termogramı.....	74
Şekil 8.13. ÇDKNT-OH/PLA (%0,5'lik ve %2'lik) nanokompozit filmlerine ait TGA termogramı.....	75
Şekil 8.14. Depolama modülü (E') ile sıcaklık arasındaki ilişki.....	80
Şekil 8.15. Kayıp modülü (E'') ile sıcaklık arasındaki ilişki.....	81
Şekil 8.16. Saf PLA ile MA-g-ÇDKNT ve ÇDKNT-OH/PLA nanokompozitlerinin sıcaklığa bağlı $\tan \delta$ değişimi.....	82
Şekil 8.17. Nanokompozit malzemelerin derişime bağılı olarak temas açısı değerlerinin karşılaştırılması.....	85

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 7.1. ÇDKNT yüzeyinin maleik anhidrit (MA) ile fonksiyonlaştırılmasına ait deney düzeneği.....	54
Resim 7.2. İletkenlik analizlerinde kullanılan Keithley-2400 cihazı.....	56
Resim 7.3. Temas açısı ölçümlerinde kullanılan DSA cihazı.....	58
Resim 8.1. Saf PLA filmine ve nanokompozit malzemelere ait AFM resimleri a) saf PLA; b) ÇDKNT/PLA; c) ÇDKNT-COOH/PLA; d) MA-g- ÇDKNT/PLA; e) ÇDKNT-OH/PLA.....	78
Resim 8.2. Saf PLA ve nanokompozit filmlerin 2D AFM görüntüleri, a) saf PLA; b) %0,5'lik ÇDKNT/PLA; c) %0,5'lik ÇDKNT-COOH/PLA; d) %0,5'lik ÇDKNT-OH/PLA; e) %0,5'lik MA-g-ÇDKNT/PLA...	79
Resim 8.3. Saf PLA ve nanokompozit malzemeler için temas açısı değerleri, a) saf PLA; b) ÇDKNT/PLA; c) ÇDKNT-COOH/PLA; d) MA-g- ÇDKNT/PLA; e) ÇDKNT-OH/PLA.....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
A	kesit alanı, cm^2
L	uzunluk, cm
R	direnç, ohm
ρ	elektriksel öz direnç, (ohm.cm)
σ	öziletkenlik, $(\text{ohm.cm})^{-1}$
t	kalınlık, cm
Kısaltmalar	Açıklama
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
ÇDKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
ÇDKNT-COOH	Karboksil grubu ile yüzeyi modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp
ÇDKNT-OH	Hidroksil grubu ile yüzeyi modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp
DMA	Dinamik mekanik analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre
KNT	Karbon nanotüp
MA	Maleik anhidrit
MA-g-ÇDKNT	Maleik anhidrit ile yüzeyi modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp

PA	Poliamid
PDLA	Poli(D-laktik asit)
PE	Polietilen
PET	Poli(etilen tereftalat)
PLA	Poli(laktik asit)
PLLA	Poli(L-laktik asit)
PS	Polistiren
PVC	Poli vinil klorür
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TDKNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofur

1. GİRİŞ

İstenilen özelliklere sahip yeni malzemeyi elde etmek amacıyla üretilen, en az iki bileşene sahip malzeme grubu kompozit malzemeler olarak adlandırılmaktadır. Kompozit malzemeler düşük ağırlık, yüksek mekanik dayanım, korozyon direnci ve kırılma tokluğu gibi özelliklere sahiptirler. Matris adı verilen ana faz ile takviye malzemesi olarak adlandırılan ikincil (tali) fazdan oluşan kompozit malzemeler, kullanılan matris malzeme çeşidine göre metal, seramik ve polimer matrisli kompozitler olarak sınıflandırılmaktadır. Polimerik malzemelerin hafif ve kolay işlenebilir olması nedeniyle polimer matrisli kompozit malzemeler yaygın kullanım alanına sahiptir. Kompozit malzemelerin %90 gibi büyük bir kısmı polimer esaslı matrislerle üretilirler. Son yıllarda bilimsel çevrede ve sanayide büyük ilgi uyandıran, kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olan nanokompozit malzemeler, takviye elemanlarının en az bir boyutunun nanometre düzeyde olmasıyla elde edilirler. Daha çok otomotiv endüstrisi, ambalajlama, havacılık ve uzay sanayi gibi alanlarda kullanılan nanokompozit malzemeler ile istenilen üstün özellikler elde edilmektedir. Polimer matris kullanılarak elde edilen polimerik nanokompozit malzemeler mevcut mikro ve makro kompozitlere göre daha yüksek elastik modül, mukavemet, düşük gaz geçirgenliği, biyobozunur polimer kullanılması ile artan biyobozunurluk özelliklere sahiptirler. Tekrarlanan birimlerden ('mer'lerden) oluşan polimer molekülleri ısının etkisine bağlı olarak termoplastik, termoset olarak sınıflandırılabilir. Yerinde (in-situ) polimerizasyon, çözeltide harmanlama, eriyikte harmanlama yöntemleriyle polimerik nanokompozit malzemeler elde edilir [1-11].

Polimer nanokompozit malzemelerde takviye elemanı olarak kullanılan karbon nanotüpler (KNT) düşük yoğunluk, yüksek dayanım, geniş yüzey alanı, yüksek termal ve elektriksel iletkenlik vb. özellikleriyle bilinen benzersiz nanomalzemelerdir. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüp olmak üzere genel olarak iki farklı grupta sınıflandırılırlar. Tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT), bir grafit levhanın sarılmasından oluşan tüplerdir. Nanotüplerin eş eksenli olarak iç içe yapılanması sonucu oluşan çoklu karbon silindirlere ise, çok duvarlı karbon nanotüp

(ÇDKNT) adı verilir. ÇDKNT'lerin yarıçaplarının büyüklüğü nedeniyle tek duvarlı karbon nanotüplere oranla daha az eğilebilir. ÇDKNT'lerin en büyük avantajı TDKNT'ye göre üretiminin ucuz olmasıdır [7, 12-18].

Bilim dünyasında, karbon nanotüplerin takviye elemanı olarak kullanıldığı polimerik nanokompozit malzemelerin üretimi ile ilgili yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle son zamanlarda çevre bilincinin artmasıyla araştırmacılar üretilen malzemelerin çevreye zarar vermemesi gerektiğini vurgulayarak, çevre dostu polimerik malzemeleri kullanmayı daha çok tercih etmektedirler. Bu amaçla biyoyumlu ve biyobozunur bir polimer olan poli(laktik asit) kullanılarak elde edilen karbon nanotüp takviyeli nanokompozitlerin biyomedikal sistemlerde ve biyonomalzemelerde uygulama alanının artacağı tahmin edilmektedir [13]. Hatta bu tür nanokompozitlerin genellikle biyobozunur elektroniklerde veya paketleme malzemesi olarak elektromanyetik girişimi (electromagnetic interference (EMI)) engellemek amacıyla kullanılabileceği de yapılan çalışmalarda belirtilmektedir [14].

Yapılan deneysel çalışmada biyobozunur ve gübrelenabilir termoplastik bir polimer olan poli(laktik asit) ile benzersiz termal, mekanik ve elektriksel özelliklere sahip nano boyuttaki karbon nanotüpler kullanılarak elektriksel iletkenliği yüksek biyobozunur nanokompozit malzemenin üretimi sağlanmıştır. Takviye elemanı olarak ÇDKNT'nin kendisi ile yüzey modifiyeli (ÇDKNT-COOH; ÇDKNT-OH; MA-g-ÇDKNT) türleri kullanılmıştır. %0,5; %1; %2 ve %3'lük derişimlerde üretilen nanokompozit malzemelerin kimyasal yapı, iletkenlik, termal, mekanik, yüzey pürüzlülüğü ve ıslanabilirliği analizleri yapılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre malzeme özelliklerinin ÇDKNT türüne bağılı olarak değıştığı belirlenmiştir.

2. KOMPOZİT MALZEMELER

2.1. Tarihçe

Kompozit malzemeler nispeten yeni bir alan olup II. Dünya Savaşı sırasında mevcut konvansiyonel malzemeler tek başlarına teknoloji karşısında belli ihtiyaçlara cevap veremez hale gelmesi ile başlamış ve o zamandan beri de bu malzemelerin üretimi ve mekanik özellikleri üzerine araştırma ve geliştirme faaliyetleri genişleyerek devam etmektedir. Bu faaliyetler için itici güç malzemelerdeki yüksek dayanım/yoğunluk ve yüksek elastik modülü/yoğunluk oranını elde etmek olmuştur. Bu nedenle de spesifik uygulama alanlarında kullanımları hızla artmaktadır. Bu malzemeler, belirli uygulama alanları için üstün mekanik ve fiziksel özellikler elde etmek amacıyla belli spesifik konfigürasyonda değişik fazdaki malzemelerin bir araya getirilmesi ile oluşan malzemeler olduklarında ‘çok fazlı malzeme’ olarak da adlandırılırlar [1].

Günümüzde gemi yapımından bina yapımına, ev aletleri üretiminden uzay teknolojisine kadar hemen hemen her alanda çok yaygın bir kullanımı bulunan kompozit malzemenin üretimi son birkaç yüzyıla mal edilmiş gibi görünse de bu aslında bir genellemedir. Kompozit malzemenin ilk örnekleri aslında çok eskilere dayanmaktadır. İlk çağlardan beri insanlar kırılğan malzemenin içine bitkisel veya hayvansal kaynaklı lifler koyarak bu kırılğanlık özelliğinin giderilmesine çalışmışlardır. Bu konuda en iyi örneklerden biri ‘kerpiç’ malzemedir. Kerpiç üretiminde, killi çamur içine katılan saman, sarmaşık dalları gibi bitkisel sap ve lifler, malzemenin gerek üretim, gerek kullanım sırasındaki dayanımını artırmaktadır. İnsanların amaçlanan özelliklere sahip bir malzemenin üretimi için özelliklere müdahalesinin ancak son yüzyıllarda gerçekleşmesinden dolayı yapay malzemenin tümüyle bilimsel veriler ve teknolojik olanaklar kullanılarak üretilmesiyle ‘Kompozit Malzeme’ kavramının ortaya atılması ve konunun bir mühendislik konusu olarak ele alınması ancak 1940’lı yılların başında gerçekleşmiştir [2].

2.2. Kompozit Malzemelerin Tanımı ve Özellikleri

Kompozit malzeme; iki ya da daha fazla sayıdaki, aynı veya farklı gruptaki malzemelerin en iyi özelliklerini, yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla, makro-düzeyde birleştirilmesiyle oluşturulan malzemeler olarak adlandırılırlar [1].

Kompozit malzemeye, “Çok Bileşenli Malzeme”, “Çok Fazlı Malzeme”, “Donatılı Malzeme” ve “Pekiştirilmiş Malzeme” gibi adlar da verilmektedir.

Yukarıdaki tanıma göre, kompozit malzemede genelde dört koşul aranmaktadır:

- i. İnsan yapısı olması, dolayısıyla doğal bir malzeme olmaması.
- ii. Kimyasal bileşimleri birbirinden farklı ve belirli ara yüzlerle ayrılmış en az iki malzemenin bir araya getirilmiş olması.
- iii. Farklı malzemenin üç boyutlu olarak bir araya getirilmiş olması.
- iv. Bileşenlerinin hiçbirinin tek başına sahip olmadığı özellikleri taşıması, dolayısıyla bu amaçla üretilmiş olması.

Yukarıdaki tanımlamalarda yer alan “malzemenin üç boyutlu olarak bir araya getirilmiş olması” ifadesi, burada fiziksel anlamda bir araya getirilmeyi vurgulamaktadır. Bu tanımlamalara göre malzeme, mikroskobik açıdan heterojen bir malzeme özelliği göstermekte, ancak makroskobik açıdan homojen bir malzeme gibi davranmaktadır [2].

Karbon elyaflı plastikler, otomobil lastikleri ve sermetler kompozit malzemelere örnek olarak gösterilebilir. Bir kompozit malzeme, genelde düşük modül ve dayanıma sahip reçine veya metalik matris ana fazı ile bunun içinde dağılmış daha az oranda kullanılan tali fazı olan takviye elemanından oluşmaktadır. Ancak, molekül ve atomsal düzeyde birleştirilen malzemeler veya alaşımlar mikroskopik olarak homojen olduklarından kompozit malzeme olarak sınıflandırılmaz. Örnek; çelikteki krom ve vanadyum bir karışım oluşturur ve bir kompozit değildir. Çünkü yapı bir mikroskobik olarak homojendir. Fakat karbür uçlu takımlar, yumuşak kobalt metal

matris içine sert karbürlerin yerleştirilmesi parçacıklı bir kompoziti oluşturur. Bir kompozit malzeme bünyesinde, çekirdek olarak adlandırılan takviye elemanı ve bunun etrafını çevreleyen matris malzemesinin bulunduğu bilinmektedir. Takviye elemanı olarak değişik morfolojiye sahip kısa ve uzun elyaflar, whiskerler (kılcal kristaller), kırılmış veya parçacıklı seramikler kullanılmaktadır. Bunların temel fonksiyonu, gelen yükü taşımak ve matrisin rijitlik ve dayanımını artırmaktır. Matrisin fonksiyonu ise elyaflara yük ve gerilim transferi sağlayabilmek için elyaf-matrisi bir arada tutmak yanında çoğu takviye elemanları çok gevrek ve kırılgan olduğundan onların yüzeylerini dış ve çevresel etkilere karşı korumaktır. Ayrıca plastiklik ve süneklik üstünlüğü ile elyaflarda kırılgan çatlakların yayılmasını önler. Plastik deformasyonlar ve çatlaklar varsa elyaflara paralel olarak yönlerini değiştirir. Keza kompozit malzemeler matris malzemesine göre; plastik, metal ve seramik matrisli kompozitler olmak üzere de üç ana gruba ayrılırlar [1].

Uygulamada, kompozit malzeme üretiminde genellikle aşağıdaki özelliklerden birinin veya birkaçının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu özelliklerden başlıcaları;

- Mekanik dayanım, basınç, çekme, eğilme, çarpma dayanımı,
- Yorulma dayanımı, aşınma direnci,
- Korozyon direnci,
- Kırılma tokluğu,
- Yüksek sıcaklığa dayanıklılık,
- Isı iletkenliği veya ısı direnci,
- Elektrik iletkenliği veya elektriksel direnci,
- Akustik iletkenlik, ses tutuculuğu veya ses yutuculuğu,
- Yüksek rijitlik,
- Düşük ağırlık,
- Çekicilik ve estetik görünüm

ve benzeri özellikler şeklinde sıralanabilir [2].

Fakat yukarıda belirtilen bu özellikler için gerekli şartlar; uygun matris ve takviye eleman çifti, üretim tekniği, optimizasyonu, bileşenlerin mukavemet özellikleri ve diğer faktörler göz önüne alınarak üretim yapılırsa istenilen özelliği elde etmek mümkündür. Uygun matris/takviye elemanı seçiminin, sistemin mekanik ve fiziksel özellikleri üzerine etkisi büyüktür. Çünkü kompozit içerisinde matris tarafından yükün takviye elemanına iletilmesinde matris ile takviye elemanı arasındaki ara yüzey bağının da kuvvetli olması gerekmektedir. Ara yüzey bağının kuvvetli olması ise bileşenlerin uyumuna ve matrisin ıslatabilirlik özelliğine bağlıdır. Bunun yanında, üretim tekniği seçimi dışında takviye elemanlarının matris içerisinde homojen dağılımı matris alaşımı ve takviye elemanı çiftlerinin uygun seçimine bağlıdır. Kompozitler, karma malzeme olduklarından bu şartları sağlamak ve elde etmek için en iyi matris ve elyaf çifti seçilmelidir [1].

Bu avantajlar yanında bazı dezavantajları da mevcut olup bunlar da:

- Üretimin güçlüğü,
- Pahalı olması,
- İşlenmesinin güç olması yanında maliyetin yüksek oluşu ve gerekli yüzey kalitesinin elde edilemeyişi,
- Diğer malzemeler gibi geri dönüşümün (recycle) olmayışı,
- Kırılma uzamasının az oluşu gibi faktörler sayılabilir [1].

2.3. Modern Kompozit Malzemeler ve Sınıflandırılması

Yeni gelişen bir malzemeyi modern kompozit olarak adlandırmak için aşağıdaki kriterleri taşımalıdır:

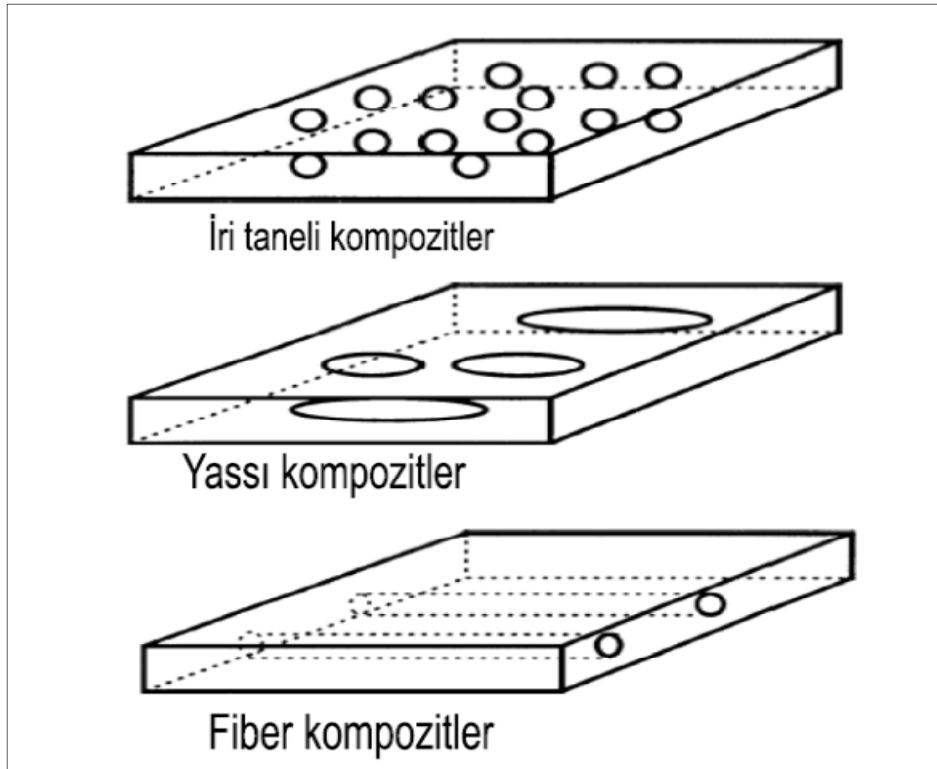
- a) İnsan yapısı olmalı,
- b) En az iki veya daha fazla fiziksel ve mekaniksel özelliği ayrı olan malzemelerin birleştirilmesi ve farklı ara yüzeye sahip olmaları,

- c) Herhangi bir ferdi bileşenle elde edilemeyen mekanik özelliklerin gerçekleştirilmesi,
- d) Optimum özellikler elde etmek için bir malzemenin diğer malzeme içine kontrollü şekilde dağıtılmasıyla iki ayrı malzeme karıştırılarak KOMPOZİT (KARMA) bir malzeme oluşturması,
- e) Özellikler mükemmel olup kompoziti oluşturan elemanların en iyi özelliklerin bir arada toplanması, gereklidir [1].

Kompozitler; takviyenin geometrisine göre iri taneli, yassı, fiber kompozitler (Şekil 2.1) ve matris fazın çeşidine göre ise plastik, metal ve seramik matrisli kompozitler olarak sınıflandırılmaktadırlar.

İri taneli kompozitler: alaşım ve seramik gibi matrislere parçacıkların daldırılmasıyla elde edilir. Parçacıklar rastgele eklendiği için genelde izotropiktir. İri taneli kompozitler gelişmiş dayanım, yüksek işletme sıcaklığı ve oksidasyon direnci gibi avantajlara sahiptir. Tipik örnekleri; kauçuk içinde kullanılan alüminyum parçacıkları, alüminyum içinde kullanılan silikon karpit parçacıkları şeklindedir.

Tabakalı (yassı) kompozitler: matrislerin yassı takviye elemanlarından oluşur. Tipik yassı malzemeler; cam, mika, alüminyum ve gümüşdür. Yassı kompozitler; düzlem dışı yüksek eğilme modülü, yüksek dayanım ve düşük maliyet gibi avantajlar sağlarlar. Ancak, tabakalar kolayca oryantasyon sağlayamaz ve yalnızca birkaç sınırlı sayıda malzeme kullanımı için mevcuttur [3].



Şekil 2.1. Takviye elemanının geometrisine bağlı olarak kompozit çeşitleri [3]

Fiber kompozitler: kısa (sürekli olmayan) ya da uzun (sürekli) fiberler tarafından desteklenen matrislerden oluşur. Fiberler genelde anizotropiktir ve karbon, aramit örneklerini içerir. Matris örnekleri; epoksi gibi reçineler, alüminyum gibi metaller ve kalsiyum- alimino silikat gibi seramiklerdir. Sürekli fiber matris kompozitlerinin temel birimleri tek yönlü ya da dokunmuş fiber laminalardır. Laminalar; birbirleri üzerinde çok yönlü lamina oluşturmak için çeşitli açılarda yığın oluştururlar [3].

2.3.1. Metal matrisli kompozitler

Bu tür kompozit malzemeler alüminyum, bakır, magnezyum, titanyum gibi hafif metal veya alaşımlarının oluşturduğu matris faz ile karbon, boron ve diğer bazı metal elyaf, parçacık, plakacık, whisker yapısındaki takviye fazının bir araya gelmesiyle oluşur. Bu tür kompozit malzemelerde dolgu maddesinin eritme, sıcak presleme gibi teknikler kullanılarak metalik matris faz içindeki dağılımı esastır. Metal matrisli kompozitler en çok uzay ve havacılık sektörlerinde, otomotiv ve savunma sanayinde,

platform taşıyıcı parçalar ile uzay haberleşme cihazlarının reflektör ve destek parçalarında, kullanılmaktadır.

2.3.2. Seramik matrisli kompozitler

Al_2S_3 , Ni_3N_4 , SiC gibi seramik matris malzemelerine, seramik veya metal türündeki parça, plaka, kristal ya da elyaf takviye malzemelerinin ilavesiyle oluşturulan, yüksek ısıl dayanımı ve mekanik mukavemeti olan kompozit malzemelerdir. Bu tür kompozitler genellikle askeri amaçlı parçaların ve uzay aracı parçalarının üretimi ile elektrik ve sağlık malzemelerinin üretiminde kullanılırlar. Ayrıca son yıllarda yapılan çalışmalar doğrultusunda, alümina ve zirkonya esaslı seramik kompozit malzemelerin sadece roket başlığı, uzay araçları gibi uygulamalarda değil aynı zamanda insan vücudunda biyomalzeme olarak kullanılabildiği de bilinmektedir.

2.3.3. Polimer matrisli kompozitler

Polimerlerin hafifliği ve kolay işlenebilirliği bu tür kompozitlerin yaygın kullanım alanına sahip olmasını sağlamıştır. Polimer matris ile doğal veya sentetik dolgu maddesinin harmanlanmasıyla oluşan bu malzeme grubu yüksek mukavemet, boyutsal ve ısıl kararlılık, sertlik ve aşınmaya karşı dayanıklılık gibi üstün özelliklere sahiptir. Kompozit malzemelerin %90 gibi büyük bir oranı polimer esaslı matrislerle üretilirler. Başlıca kullanım alanları ise, yüksek korozyon direncinden dolayı denizcilik uygulamaları, hafifliği sebebiyle otomotiv ve diğer taşımacılık endüstrileri, spor malzemeleri ve yanmazlık özelliği istenen otomotiv iç dekorasyonu gibi alanlardır [4-6].

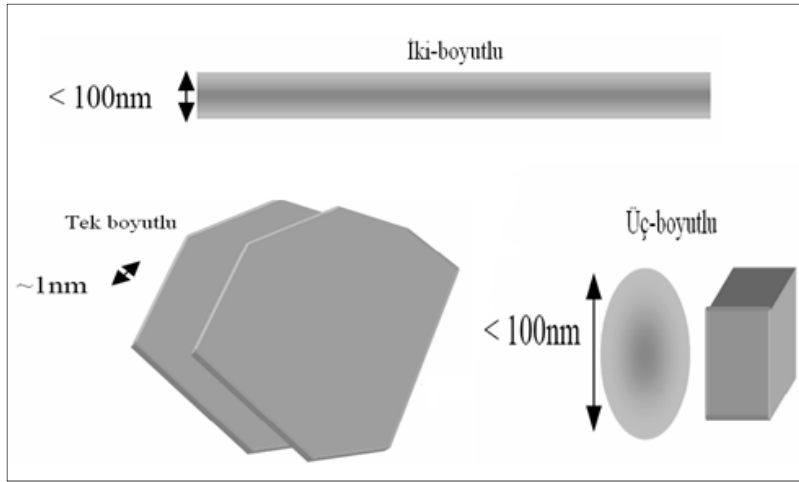
2.4. Nanokompozit Malzemeler

Kompozit malzemeyi elde etmek için kullanılan dolgu maddelerinin en az bir boyutunun nanometre (10^{-9}) seviyesinde olmasıyla elde edilen ve kompozit malzemelerin yeni bir sınıfı olarak bilinen malzeme grubudur. Bu tür malzemeler makro özellikteki diğer malzemelerden farklı olarak atomik, moleküler ve

makromoleküler ölçekte incelenmektedirler. Günümüzde nanokompozit malzemelerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar hem sanayide hem de bilimsel çevrede büyük ilgi çekmektedir.

Nanokompozitler boyutlarına göre sınıflandırılmak istenirse, nano ebatta kaç boyutu olduklarına bakılır.

- a) Nanokompozit üç boyutta da nanometrik seviyede ise “isodimensional (eş boyutlu) nanopartiküller” olarak adlandırılır ve in-situ, sol-gel metodu ile elde edilen kübik silis nanopartikülleri buna örnek olarak verilebilir.
- b) Eğer nanokompozit iki boyutta nanometrik ve diğer boyutta daha büyük boyda ise nanotüpler veya kil kristalleri olarak adlandırılır. Selülozik fırçalar (whiskers) ve karbon nanotüpler bu tip nanokompozitlere örnek olarak verilebilir, bunlar malzemelerin güçlendirilmesinde nano dolgu malzemesi olarak kullanılırlar.
- c) Üçüncü çeşit nanokompozit ise sadece tek boyutta nanometrik seviyededir. Bu tür nanokompozitlerde dolgu malzemesi bir defter yaprağı gibi yalnızca tek bir boyutta nanometrik seviyededir, diğer boyutlarda ise yüzlerce ya da binlerce nanometre boyutundadır [5-8].



Şekil 2.2. Nano boyuta sahip dolgu maddelerinin şematik gösterimi [9]

Nanometrik boyuta sahip partiküllerin dağılımı ile elde edilen nanokompozit malzemelerin mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özellikleri saf polimerlere ve konvansiyonel kompozitlere oranla daha üstündür. Nanokompozitlerin malzemeye getirdiği üstünlükler genel olarak; modülü ve ısı direncini artırması, malzemeye gaz sızmasını engellemesi, malzemenin yanıcılığını azaltması olarak sıralanabilir. Nanokompozitler daha çok otomotiv endüstrisi, bina yapımı, ambalajlama, havacılık ve uzay sanayi gibi alanlarda kullanılmaktadırlar [7-8].

3. POLİMER NANOKOMPOZİTLER

Polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik ya da anorganik, doğal veya sentetik ikinci bir faz ya da katkı (tanecik, elyaf, tabaka vb.) maddesi gibi yapılar içeren nanokompozit malzemelerdir. Bu tür nanokompozitler “nano dolgulu polimer kompozitler” ya da “anorganik-organik hibrit malzemeler” olarak da adlandırılmaktadır [4-5]. Polimerler bugüne kadar mineraller, metaller, elyaflar gibi pek çok dolgu maddesiyle takviye edilerek kompozit malzeme oluşturmakta kullanılmışlardır. Takviye maddelerinin boyutlarının küçülmesine bağlı olarak yüzey alanlarının artmasıyla oluşan polimer-takviye elemanı arasındaki güçlü etkileşim sonucu polimer nanokompozitlerin özellikleri daha çok gelişme göstermiştir. Böylece polimer nanokompozitlerin gerilme dayanımı ve sertliği artmış, ısıl dayanımı ve bariyer özellikleri ise gelişme göstermiştir [8].

Polimer nanokompozitlere ait ilk çalışmalara 1987 yılında Toyota Araştırma Laboratuvarlarında başlanmış ve geliştirilen Naylon-6/doğal kil (montmorillonit) nanokompozitinin, poliamid (PA) ve konvansiyonel dolgularla hazırlanan PA kompozitlere göre %50-70 oranlarında daha üstün mekanik ve ısıl özelliklere sahip olduğu saptanmıştır. 1989 yılında bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları hızla yaygınlaşmış ve farklı yapıdaki polimerlerin ve dolgu maddelerinin nanokompozit yapısı üzerindeki araştırmalar büyük bir ivme kazanmıştır [4-5].

Günümüzde kaynakları her geçen gün azalan doğal malzemelere alternatif olarak geliştirilen polimerler yaygın bir uygulama alanına sahiptirler. Polimerlerin işlenme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları önemli avantajlarıdır.

Polimerik nanokompozitler daha çok elektronik elemanlar, otomotiv sanayi, uçak sanayi alanlarında kullanılmaktadır. Örneğin, elektronik elemanlarda kullanılan polimerlerin yüksek ısıl iletkenliğe sahip olmaları istenmektedir, bu nedenle de ısıl iletken olan polimerler üzerinde çalışmalar yürütülmektedir. Yapılan birçok çalışma

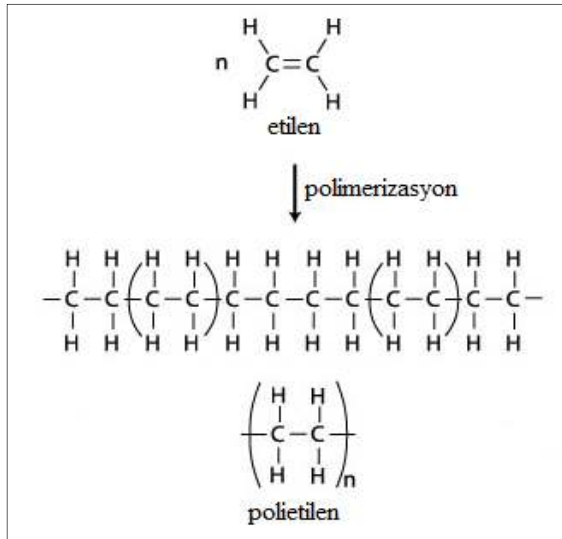
sonucunda, polimerik nanokompozitler günümüzde otomobillerde kullanılmaya başlanmıştır (dış şasi paneli, vs.). Çok düşük dolgu maddesi içerikli nanokompozit malzemeler geleneksel kompozitlere göre 10 kat daha hafif ve 10 kat daha mukavemetli durumdadırlar. Bu önemli özellik bu malzemeleri otomotiv sanayi için çok uygun kılmaktadır. Polimerler yalıtkan malzemeler olmasına rağmen, son zamanlarda polimer matris içerisine iletken tanecikler katılarak elde edilen bazı iletken polimerik nanokompozitler geliştirilmiştir. İletken polimerlerin yaygın olarak kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, elektronik alet (transistor, kapasitor, sensor) yapımı, iyon seçici elektrot yapımı, korozyon önleme, biyokimyasal analizler, foto elektrokimyasal hücreler ve elektroeolojik çalışmalardır. Sağlık sektöründe de yoğun bir şekilde polimerik nanokompozit geliştirme ve kullanımı üzerine araştırmalar yapılmaktadır.

Polimerik nanokompozit malzemeler geleneksel mikro ve makro kompozitlere göre daha gelişmiş özellikler gösterirler. Bu özellikler, yüksek elastiklik modülü, yüksek mukavemet, ısı kararlılık, düşük gaz geçirgenliği ve biyobozunur polimerlerin kullanılması ile artan biyobozunurluk özellikleridir. Günümüzde, polimer nanokompozitler üzerine yapılan çalışmalar daha üstün özelliklere sahip yeni malzemeler hazırlamak ve daha kısa sürede, yüksek verimle nanokompozitler elde etmek üzere iki temele dayanır. Yapılan araştırmalar neticesinde, polimerik nanokompozitlerin, istenen ve elde edilebilen üstün mekaniksel, ısı ve elektriksel özellikleri sayesinde birçok uygulama alanı olduğu gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, polimerik nanokompozitler konusu ülkemizde özellikle iki binli yıllardan sonra TÜBİTAK ve bazı üniversitelerimiz tarafından da desteklenen birçok proje ile oldukça önemli bir akademik çalışma alanı haline gelmiştir [10].

Polimerik nanokompozitler genel olarak iki ana bileşenden oluşur. Bunlar, asıl malzeme matrisini oluşturan polimer ile nano boyutlu takviye malzemesini oluşturan dolgu/katkı maddeleridir. Bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasındaki etkileşimi arttırmak için üçüncü bileşen olarak uyumlaştırıcılar da kullanılabilir. Uyumlaştırıcılar genel olarak polar yapılı kil veya poliolefinler gibi apolar yapılı ve ana zincir üzerinde herhangi bir reaktif grup içermeyen bileşenlerdir [5].

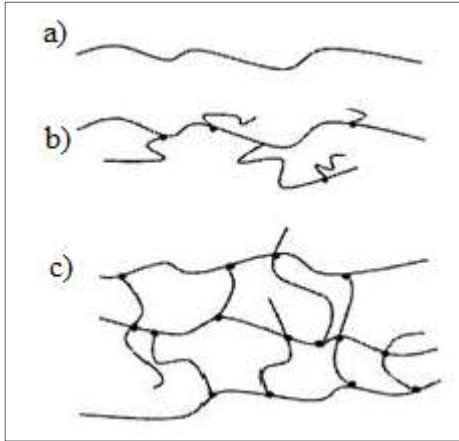
3.1. Polimer

Polimer molekülleri, ‘mer’ler (tekrarlanır birimler)’den oluşur. Mer sayısının çok küçük olması halinde polimerin özel ismi ‘oligomer’, mer sayısının çok büyük olması halinde ise polimer sisteminin özel ismi ‘makromolekül’ şeklindedir. Mer sayısı arttıkça, polimerin fiziksel özellikleri değişir. Örneğin, mer sayısı küçükken sıvı halde bulunabilen polimer, bu sayı arttıkça giderek daha yoğun ve viskoz olabilecek, belki bal kıvamında bir sıvı ve çok yüksek mer sayıları için ise katı bir polimer oluşturabilecektir. Mer sayısının üst sınır olarak sonsuz değere kadar yükseltileme olasılığı vardır ve bu durumdaki sisteme, özel bir ad olarak ‘çapraz bağlı’ denilir.



Şekil 3.1. Polietilen (PE) polimer zincirinin şematik gösterimi (n: mer sayısı)

Polimer molekülleri, eğer uzun-zincir şeklinde ise ‘doğrusal-linear’, bu zincire bağlı olarak bazı yan zincirler varsa, ‘dallanmış’, polimer zincirleri birbirine ara zincirler ile bağlanarak bir (üç boyutlu) ağ yapısı oluşturuyor ise, ‘çapraz bağlı’ (network) olarak tanımlanır.



Şekil 3.2. Polimer zincir yapıları: a) doğrusal-lineer; b) dallanmış; c) çapraz bağlı (network)

Polimer zincirlerinin doğrusal veya dallanmış olmaları yanında, pek çok organik bileşikte olduğu gibi, değişik atomların ve/veya grupların polimer zincirinde yerleşme şekillerine bağlı olarak (kimyasal yapı aynı olsa da), polimer zincir yapısında farklılıklar oluşacaktır. Böylece, polimer zincirinin değişik ‘konfigürasyon’larından söz edilebilmektedir. Bu çerçevede iki tür ‘izomerizm’ ortaya çıkmaktadır. Karbon- karbon çifte bağına veya aromatik halkaya göre değişik grupların bağlanma konumundaki farklılıklar, *geometrik izomerizm*; polimer zincirindeki simetrik olmayan karbon atomuna göre değişik grupların bağlanması halinde ise *optik izomerizm* oluşmaktadır.

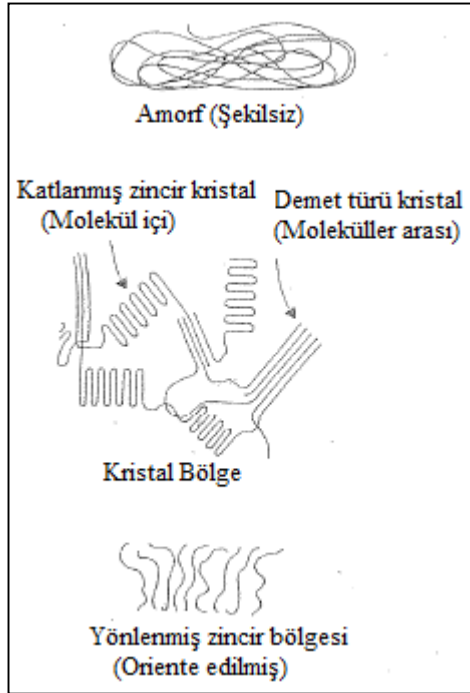
Konfigürasyon kavramının yanında, bir de ‘konformasyon’ dan kısaca söz etmek gerekir. Bu kavram, konfigürasyondan oldukça farklıdır. Bir polimer zincirinin konfigürasyonu, polimer zincirinde atomlar arasındaki bağ kopartılmadıkça ve polimer zinciri kimyasal olarak yeniden düzenlenmedikçe, değiştirilemez. Buna karşılık polimer zinciri, atomlar arasındaki tek bağlar etrafında dönebilir ve böylece farklı düzenlemeler olasıdır. Örneğin bir polimer zinciri iyice gerdirilerek bir düzlem üzerinde ‘zig-zag’ görünümüne sokulabilir. Aynı zincir, daha az gerdirilerek bükümlü veya yün yumağı şeklinde bir yapıya kavuşabilir. Bu değişik zincir şekilleri, konformasyon olarak tanımlanmaktadır.

Polimer zincirinin konfigürasyonuna bağlı olarak, polimerlerde; ‘taktisite’ kavramı ortaya çıkmaktadır. Polimer zincirinin taktisitesi, zincirdeki karbon atomlarının üzerinde bulunduğu düzleme göre değişik grupların ne yönde sıralandığına göre tanımlanmaktadır. Böylece, değişik uzay yapılı polimerler oluşmaktadır. Bu yapıdaki polimerlere stereo düzenli (stereoregüler) polimerler (uzay yapılı polimerler) denilmektedir. Böylece aynı kimyasal yapıya sahip olan polimer maddelerin ‘izotaktik, sindiotaktik ve ataktik’ gibi farklı yapıları bulunabilir.

Morfolojik (veya yapısal) olarak polimer maddeler, normal koşullarda, katı haldedir, amorf veya kristal yapıda olabilirler.

Amorf polimerlerde, polimer zincirleri yapısal bir düzen göstermez. Moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler yoktur. Bu tür polimerler, bir tabak pişmiş spagettiye benzetilebilen, düzenli bir biçimde bir araya gelerek dizilemeyen, karışık ve dağınık olarak bir arada bulunan polimer zincirlerinden oluşmaktadır.

Kristalli polimerlerde ise polimer zincirleri, daha doğrusu polimer zincirlerinin bazı bölümleri bir araya gelerek düzenli biçimde dizilebilmekte, moleküller arasında kendi kendini tekrar eden, düzenli boşluklar ve mesafeler oluşabilmektedir. Böylece, polimer yapı içinde, üç boyutlu ve düzenli yapılar meydana gelebilmektedir. Zincirlerin uzunluğu nedeniyle, polimerler diğer, küçük molekül ağırlıklı ve kristal yapıdaki klasik organik maddelerin tam düzenli yapısına ulaşamazlar. Zincir dolanmaları, üst üste binmeler vs. gibi nedenlerle, kristal derecesi yüksek polimerlerde bile belirli miktarda düzensiz (amorf) bölgeler bulunmaktadır. Bu düzensiz bölgeler polimer maddenin amorf kısmını oluşturur ve polimerden polimere toplam hacmin %5 ile %15 arasında değişebilir.



Şekil 3.3. Amorf, kristalli ve yönlenmiş polimerler [11]

Bütün polimer maddeler için, polimer zincirlerinde hareketliliğin hemen hemen dondurulduğu ve böylece polimer zincirinin hareketsiz hale geldiği bir sıcaklık bulunmaktadır. Bu sıcaklığa ‘camsı geçiş sıcaklığı (T_g)’ denilmektedir. Bu sıcaklığın üstünde, malzemede, polimer zincirlerinin bölgesel ve ondülsüz katlanma hareketlerine olanak sağlayacak yeterli termal enerji bulunmaktadır. Amorf polimerlerde, bu hareketler sayesinde malzeme plastik veya elastik özellik gösterebilmektedir. T_g ’nin altında, polimer zincirinin bütününe kapsayan hareketler durduğundan, aynı malzeme, esnemez, sert ve genellikle kırılğan hale gelmektedir. Polimer maddeler ısıtılıp, belirli bir sıcaklığa gelindiğinde, malzemenin kristal yapı elemanlarının tümü, ergimiş kısımla denge haline ulaşır. Diğer bir deyişle kristal bölgelerde katı kristal ile ergimiş polimer denge halindedir. Düşük molekül ağırlıklı diğer kristal yapıllı maddelerin aksine, polimer maddelerde, keskin bir ergime sıcaklığı yerine, ergime sıcaklığı aralığı gözlenmektedir. Bunun nedeni, kristal yapıllı bölgelerde yapıların tam ve mükemmel bir biçimde birbirinin aynı olmamasıdır. Gözlenen bu sıcaklığa ‘kristal ergime noktası (T_m)’ denilmektedir. Polimer maddelerde kristallenmenin mükemmeliyeti arttıkça, T_m yükselmekte, ergime sıcaklık aralığı daralmaktadır [11].

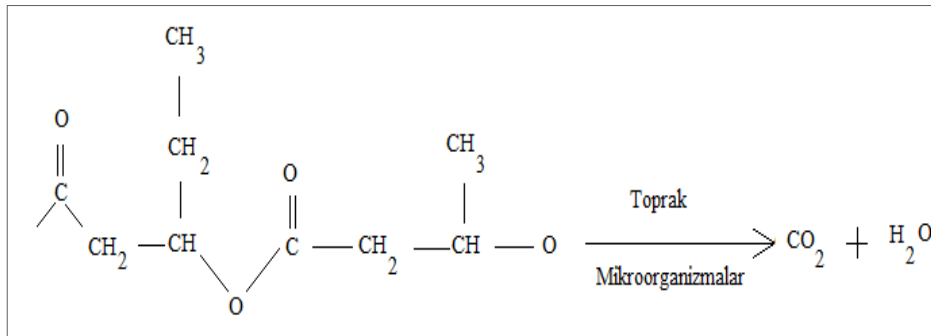
3.1.1. Polimerlere ısıнын etkisi: temoplastik/termoset polimerler

Polimer zincirlerinden oluşan bir kütleye (polimer madde) ısı şeklinde enerji verildiğinde, polimer zincirlerinin hareketliliğinde artışlar meydana gelir. Başlangıçta polimer zincirinin küçük parçalarında oluşan bu hareketlilik, ısı arttıkça giderek büyük parçaları kapsar ve tümüne yayılır. Bu konumda polimer zincirleri birbiri üzerinden kaymaya başlayacak ve katı polimer, ergiyerek akacaktır. Polimerleri şekillendirirken; polimer malzemenin belli sıcaklık değerlerinde sıvı hale geçmesi olayından yararlanılır. Böylece karışım, daha sonra ters işlemle (sıcaklığın azaltılması ile) soğutulup katılaştırılmakta ve plastik parça kalıptan çıkartılarak kullanılabilir. Bazı plastiklerde istenildiğinde bu katı plastik, tekrar ısıtılıp ergitilebilir-soğutulup katılaştırılabilir ve tamamen fiziksel ve tersinir olan bu dönüşüm tekrarlanabilir. Bu tür plastiklere; (Latince ısı ile şekillendirilebilen anlamına gelmek üzere) ‘termoplastik’ adı verilmektedir. Çok yaygın kullanılan polimerlerin hemen hepsi (PE, PVC, PS gibi) termoplastiktir.

Bunun yanı sıra, ısı ile farklı bir davranış gösteren ikinci grup polimer ailesi de bulunmaktadır. ‘Termoset’ olarak tanımlanan bu grup polimerler, ısıtıldıklarında yumuşamaz ve ergimezler. Isının yükselmesine karşın ilk katı konumlarını korurlar. Ancak polimer sistemini oluşturan polimer zincirlerindeki bağlar, ısıtılmaya karşı bir sınır değere kadar direnebilir. Belli yüksek sıcaklık değerlerine ulaşıldığında bağlar kopabilir ve termoset malzeme bozularak tersinmez şekilde tepkime verir. Termoset plastiklerin, klasik yöntemle (ısıtılıp soğutularak) şekillendirilemeyecekleri açıktır. Bunlar, özel olarak şekillendirilecekleri kalıpta tepkimeye sokulup termoset malzeme eldesi sağlanabilir. Aslında, bazı özel uygulamalarda (elektrik prizleri ve malzemeleri gibi) termoset malzemeye de gerek duyulur. Isıtılarak yumuşatılıp ergitilemeyen bu tür polimer maddelere fenol-formaldehit veya üre formaldehit polimerleri (fenolik polimerler) ve çapraz bağlı polietilen örnek olarak verilebilir [11].

3.1.2. Doğal olarak parçalanabilen biyopolimerler

Biyopolimerler Şekil 3.4'den de görüldüğü gibi biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerdir. Bu tür polimerler toprakta bulunan bakterilerce hızla tüketilerek basit kimyasal maddelere dönüştürülürler. Hidrokarbon esaslı polimerler doğa için yeni olduklarından, bunları tüketecek bakteriler henüz ortaya çıkmamış bulunuyor. Bazı termofilik (ısısever) mikroorganizmalar polikarbonatları, polietileni (nişasta ile graft kopolimerize edilmiş) ve amino veya fenol bazlı termoset plastikleri kısmen parçalayabilmektedir. Biyodegradasyon henüz tanımlanmamış pek çok kimyasal yanında karbondioksit, su ve karboksilik asitler gibi çevreye nispeten zararsız kabul edilebilecek ürünler meydana getirmektedir. Bu nedenle, günümüzde üzerinde en fazla durulan parçalanabilen plastikler bu tür plastiklerdir. Konuyla ilgili araştırma-geliştirme faaliyetleri ise oldukça yoğun bir biçimde sürdürülmektedir.



Şekil 3.4. Bakteriyel olarak üretilen biyolojik olarak parçalanabilir polimer [11]

Poli(kaprolaktam), poli(laktik asit) ve polianhidritler, biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerin ticari örnekleridir. Poli(kaprolaktam) (molekül ağırlığı 25 000, kristal erime noktası 63 °C), *pinicilium strain* adlı bakteri tarafından 12 günde biyolojik olarak parçalanabilmektedir. Kısa zincir uzunluklu alifatik polyesterler ve alifatik poliamitler (nylon gibi) biyolojik olarak parçalanabilirken, yapısında aromatik halka içeren türleri parçalanamamaktadır. Bu nedenle, polikaprolaktam ve alifatik poliamid (nylon 6) karışımından hazırlanan 0,22 mm kalınlığında bir film polietilenden hazırlanan aynı kalınlıktaki filmle aynı mekanik özellikleri göstermesine karşın, biyolojik olarak parçalanabilmektedir. Poli(laktik asit)'ten hazırlanan filmlerin mekanik özellikleri oldukça iyi olmakta ise de neme ve suya dayanım istenen

düzeyde değildir. Bu seride yer alan ve gelecek vadeden diğer biyolojik olarak parçalanabilen polimerler arasında laktik asit ile glikolik asitin kopolimerleri ve laktik asitin bütadien, stiren ve etilen blok kopolimerleri sayılabilir [11].

3.2. Polimer Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri

3.2.1. Yerinde (in-situ) polimerizasyon

Yerinde polimerizasyon yönteminde esas olan, polimer zincirinin büyümesi ile yerinde olarak nanopartiküllerin dağılmasıdır. Bu yöntemde ilk olarak nanopartikül, monomer veya monomer çözeltisi ile karıştırılır ve ardından polimerizasyon ısı, radyasyon veya başlatıcı etkisi ile gerçekleştirilir. Böylece büyüyen polimer zincirleri arasında nanopartiküllerin dağılması sağlanır. Yerinde polimerizasyon, tabaka yapılı nanopartiküllerin kullanıldığı nanokompozit yapılarda, polimerizasyonun tabakalar arasında gerçekleşmesi sonucu tabakalar arası mesafelerin artması ve tabakaların oluşan polimer matris içerisinde dağıtılmasını mümkün kılmaktadır. Özetle yerinde polimerizasyon, içerisinde nanopartiküllerin moleküler ölçekte dağıldığı polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılır.

3.2.2. Çözeltide harmanlama

Çözeltide harmanlama yönteminde ilk olarak polimer uygun bir çözücü veya çözücü karışımında çözülür ve sonra nanopartikül polimer çözeltisine ilave edilerek karıştırılır. Nihai ürün çözücünün uzaklaştırılması ile elde edilir. Bu yöntemin esası, nanopartikül ve çözücü arasındaki etkileşim sonucu nanopartiküller arasındaki Van der Waals kuvvetlerinin zayıflaması ve bu durumun polimer zincirlerinin nanopartiküller arasındaki difüzyonunu kolaylaştırmasıdır. Fazla miktarda çözücü ihtiyacı ve dolayısıyla saflaştırma maliyetlerinin artışı bu yöntemin en büyük dezavantajları ve ticari olarak fazla tercih edilmemesinin başlıca sebepleridir. Polimer çözeltisinin derişimi, karıştırma koşulları, çözelti viskozitesi, polimer-çözücü-nanopartikül etkileşimi gibi parametreler nanopartikül dağılımı ve nanokompozitin özelliklerini etkilemektedir.

3.2.3. Eriyikte harmanlama

Nanopartikül ile polimerin doğrudan karıştırılarak ısıtılması veya nanopartiküllerin polimer eriyiğe katılması esasına dayanan eriyikte harmanlama yöntemi kompozit ve nanokompozit hazırlamada en çok kullanılan yöntemdir. Diğer iki yönteme göre bazı avantajları vardır. Bunlardan birincisi; çözücüye ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu durum hem ekonomik açıdan hem de çevre açısından daha temiz bir yöntem olmasını sağlamaktadır. Diğer bir avantajı ise; hali hazırda ekstruder ve enjeksiyon gibi polimer şekillendirme için kullanılan ticari proseslerde gerçekleştirilebilmesidir. Çift vidalı ekstruderler polimer ve nanopartikül harmanlamada kullanılan en yaygın prosestir. Vida tasarımı ve ekstruderde kalma süresi nanopartikülün dağılımını etkileyen parametrelerdir. Genellikle, ekstruderde kalma süresinin artması ve geri karışımın sağlanması ile dağılım iyileşmektedir. Ancak sürekli bir sistem olan ekstruderlerde kalma süresinin azaltılması durumunda nanopartiküllerin dağılımının istenilen düzeyde sağlanamaması sorunu mevcuttur. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve nanopartikül derişiminin yüksek olduğu nanokompozitler için dağılım iyi olmadığından uygun bir yöntem değildir [5].

4. KARBON NANOTÜP (KNT) – POLİMER NANOKOMPOZİTLER

Karbon nanotüpler (KNT) yeni, oldukça yüksek dayanımlı polimer kompozitlerin tasarımı için umut vadeden malzemelerdendir. KNT'nin yüksek aspect oranı (en/boy), mekanik dayanımı ve yüksek elektriksel ve termal iletkenliği sebebiyle birçok polimer-KNT kompozitlerinin performansını baştanbaşa geliştireceğine ve bu gelişimlerin yeni uygulamaları mümkün kılacağına inanılmaktadır. Polimer-KNT nanokompozitler kolayca kalıplanırlar ve elde edilen şekil verilmiş bu plastik maddeler, geleneksel karbon veya cam fiberlerin kullanıldığı polimer kompozitlerle karşılaştırıldığında kusursuz yüzey görünümüne sahiptirler. KNT ve polimer matris arasındaki iyi ara yüzey çekimi (yapışma) kompozitteki yük transferinin verimi için temel esastır. Yeni, oldukça yüksek dayanımlı polimer kompozitler için kümelenme olmadan KNT'nin polimer matris içinde düzgün dağılımı ve böylece güçlü KNT-polimer matris etkileşimini göstermesi istenmektedir. KNT'nin dağılımına bağlı olarak KNT/polimer kompozitlerin üretimindeki zorluklar yüzünden, KNT'nin avantajları kompozitlerde tamamıyla kullanılamıyor. KNT yüzeyinin kovalent bağlı ve kovalent bağısız modifiyesi KNT'nin ıslanabilirlik ve çözünürlüğün geliştirilmesi için kullanılır. Kovalent bağlı olmayan yaklaşım yüzey aktif madde modifiyesini, polimer sarma ve polimer absorpsiyonunu içermektedir ve burada kullanılan polimerler in-situ halka açılması polimerizasyonu veya emülsiyon polimerizasyonla üretilen polimerler şeklindedir. Kovalent bağlı olmayan yaklaşımın avantajı, KNT'nin bozuk olmayan mükemmel yapısı ve mekanik özelliklerinin değişmeden kalmasıdır. Bu yaklaşımın başlıca dezavantajı ise, KNT ile matris arasındaki kuvvetlerin oldukça zayıf olması ve bundan dolayı polimer matristen KNT dolgusuna yük transferinin verimli olamamasıdır.

KNT yüzeyinin kovalent olarak fonksiyonlaştırılması genellikle nitrik asit oksitlenme metodunun kullanılarak karboksilik asit gruplarının yapıya katılmasıyla başlar. Daha sonra, uzun alkil zincirleri, polimerler ve şekerler karboksilik asit fonksiyonel grupları yoluyla esterleşme ve amidasyon tepkimeleriyle KNT'ye kimyasal olarak bağlanabilir KNT'ye şimdiye kadar bağlanan fonksiyonel grupların;

flor, aril radikaller, aril katyonlar, hidrojen, nitrenler, karbenler, radikaller ve 1,3 dipoller içerdiği söylenmektedir [12].

KNT'ye kimyasal olarak bağlanan polimerler genellikle 'grafted to' ve 'grafted from' yaklaşımları şeklinde ikiye ayrılır. 'Grafted to' yaklaşımının anlamı, KNT'nin önde gelen fonksiyonel gruplarıyla reaksiyon veren makromoleküllerin terminal (uç) fonksiyonel gruplarının KNT ile bağ yapmasıdır. 'Grafted from' yaklaşımının anlamı, KNT yüzeyindeki makrobaşılatıcılar veya katalizörlerle monomerlerin in-situ polimerizasyonuna dayanır [13].

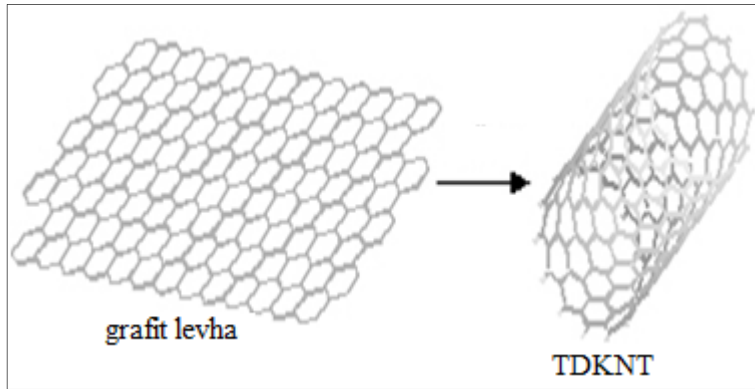
Karbon nanotüpler ve onların polimer kompozitleri üzerine birçok çalışmalar yürütülmektedir. Son zamanlarda, KNT'nin poli(laktik asit) (PLA) polimeri ve kopolimerler içindeki kullanımı veya diğer polimerlerle olan karışımı önemli ilgi çekmektedir [14]. Biyouyumlu ve biyobozunur malzemelerin en önemlilerinden biri olarak PLA'nın KNT ile birleşimiyle, çözünürlük ve uyumluluğun düzelebileceği kabul edilmekte ve biyomedikal sistemlerde ve biyonomalzemelerde çok amaçlı uygulama alanını vaat edeceği tahmin edilmektedir [13]. Bu tür kompozitler genellikle biyobozunur elektroniklerde veya paketleme malzemesi olarak elektromanyetik girişimi (electromagnetic interference (EMI)) engellemek için kullanılabilir [14].

4.1. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler 1991 yılında Lijima tarafından bilim dünyası ile tanıştırılan nano boyuttaki partiküllerdir. En basit ifadeyle, karbon atomlarının oluşturduğu bal peteği şeklindeki levhanın silindirik şekilde sarılması ile meydana geldiği söylenebilir. Düzgün karbon nanotüp yapılarda atomlar birbirleri ile sp^2 şeklinde (grafit plakada olduğu gibi) bağlanır, atomlar sadece altıgen geometri oluşturur. Tek bir grafit levhanın sarılmasından oluşan tüpler, tek duvarlı karbon nanotüp (TDKNT) olarak adlandırılır. Nanotüplerin eş eksenli olarak iç içe yapılanması sonucu oluşan çoklu karbon silindirlere, çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) adı verilir. ÇDKNT'ler büyük yarıçaplarından dolayı tek duvarlı karbon nanotüplere oranla daha az

eğilebilir. ÇDKNT'lerin en büyük avantajı üretiminin TDKNT'ye göre ucuz olmasıdır [15].

Karbon nanotüpler birkaç mikron veya milimetre uzunluğunda ve çapları nanometre boyutunda olan içi boş yapılardır. Karbon elementi; elmas, grafit ve fulleren gibi kristalin, siyah karbon ve pirokarbon gibi amorf formlarıyla teknolojik materyaller arasında önemli bir yere sahiptir. Bir karbon nanotüpün yapısı grafitinkine benzer. Her ne kadar kimyasal bileşimleri grafitte benzese de, karbon nanotüpler çok izotropiktirler ve nanotüpleri diğer karbon yapılardan ayırt eden ve onlara eşsiz özelliklerini veren bu topolojidir (ağ yapısıdır) [7].

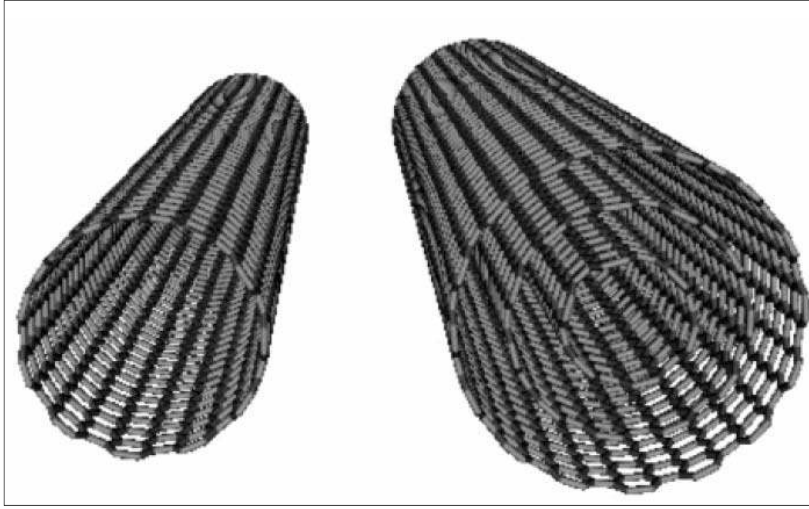


Şekil 4.1. Grafit levhanın silindirik şekilde sarılması sonucu TDKNT eldesi [16]

20 atomdan başlayarak 1000'lerle ifade edilecek miktarda atom sayısına sahip olan karbon nanotüpler, atom sayısına bağlı olarak farklı büyükte olabilmektedirler. Karbon nanotüplerden oluşmuş kristal yapılar da söz konusudur. Bunlar genellikle küp şeklindedirler ve özellikle C_{60} ve C_{70} 'den oluşturulmuş kristal yapıların fiziksel özellikleri iyi bilinmektedir [7].

Karbon nanotüpler tek duvarlı ve çok duvarlı olarak ikiye ayrılırlar. Çok duvarlı karbon nanotübün bir çeşidi olan çift duvarlı karbon nanotüplerin tek duvarlı karbon nanotüplerden daha yüksek bükülme modülüne ve çok duvarlı karbon nanotüplere göre daha yüksek sertliğe sahip olduğu öne sürülmektedir. Teorik ve deneysel çalışmalar karbon nanotüplerin çekme elastik modül değerinin 1 TPa'dan büyük

olduğunu göstermektedir. Elmas ile karşılaştırıldığında bu değer elmas için 1,2 TPa'dır. Bir başka olağanüstü özellik olarak karbon fiberlerle karşılaştırıldığında KNT'nin 1 gramının 500 kez daha yüksek yüzey alanına sahip olduğudur [17]. Aynı zamanda, karbon nanotüplerin yoğunlukları yaklaşık 1,3 g/cm³ olup, ticari karbon elyaflardan (1,8-1,9 g/cm³) düşüktür [7].



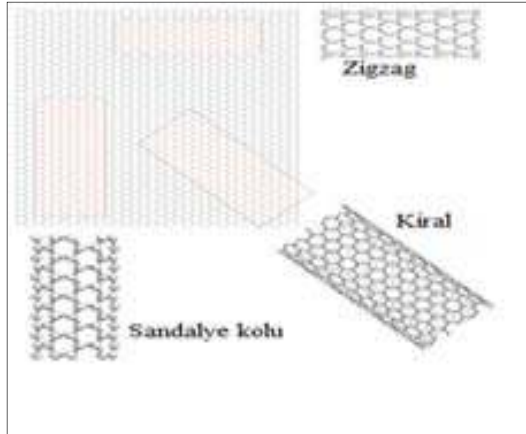
Şekil 4.2. Tek katmanlı (soldaki) ve çok katmanlı (sağdaki) karbon nanotüp [18]

Karbon nanotüpler; düşük yoğunluk, yüksek dayanım, yüksek sertlik, geniş yüzey alanı, bükülebilirlik, yüksek termal iletkenlik, harika optik özellikler ve belirgin alan emisyon özellikleriyle bilinen benzersiz nanomalzemelerdir [13-14].

4.1.1. Karbon nanotüp oluşum yönleri

Karbon nanotüpler üç farklı yönde oluşur.

- a) Zigzag geometri
- b) Sandalye kolu geometri
- c) Çapraz (Kiral)



Şekil 4.3. Başlıca karbon nanotüp türleri [16]

KNT'ler koltuk, zigzag ve kiral olmak üzere üç farklı şekilde bulunurlar. TDKNT'lere verilen koltuk ve zigzag adlandırmaları, nanotüplerin kesit halkalarının görünüşü esas alınarak türetilmiştir. Koltuk ve zigzag nanotüplerin ayna görüntüleri asılları ile özdeş iken kiral TDKNT'ler sarmal bir simetri göstermekte ve ayna görüntüleri kendileri ile çakışmamaktadır [4].

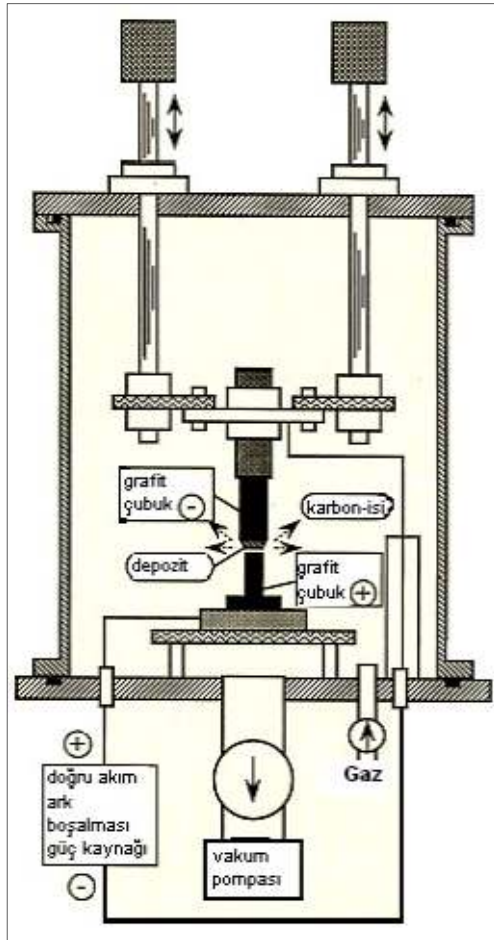
4.1.2. Başlıca karbon nanotüp üretim yöntemleri

Genelde karbon nanotüplerin eldesinde üç metot kullanılır:

- (i) Ark Buharlaştırma,
- (ii) Lazer Aşındırması (Kesikli Lazer Buharlaştırma),
- (iii) Kimyasal Buhar Püskürtmesi (Kimyasal Buhar Biriktirme).

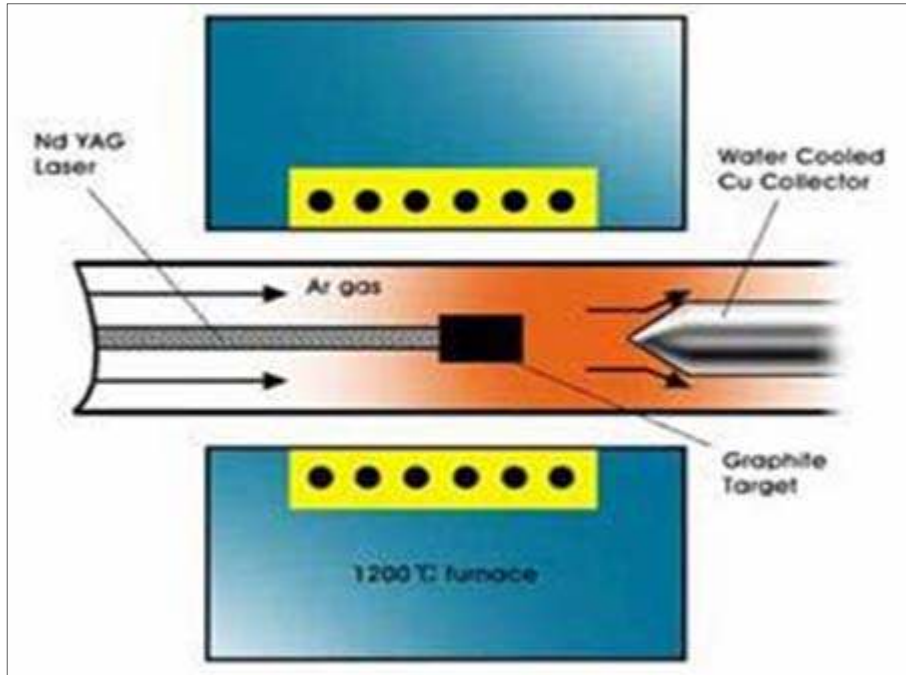
(i) *Ark Buharlaştırma*: KNT üretiminde keşfedilen ilk yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak laboratuvar koşullarında kolayca KNT üretilmesine ve bu yöntemin geniş kullanım alanının bulunmasına rağmen bu yöntem ile üretilen KNT'ler istenilen saflıkta değildir. Bu şekilde elde edilen KNT'lerden Fe, Ni, Co gibi katalitik metallerin uzaklaştırılması ayrıca gerekecektir. Bu yöntemde uygulanan akım iki elektrot arasında yüksek sıcaklıkta bir akışı sağlayarak anottan buharlaşan karbonun bir kısmını katotta silindirik olarak tekrar yoğunlaştırır. Bu silindirik tortunun merkezinde hem nanotüpler hem de nanoparçacıklar vardır. Akım; çubukların

çapına, çubuklar arası uzaklığa, gaz basıncına göre değişir, ancak genellikle 50-100 A civarındadır. Yüksek verimde nanotüplerin oluşumu plazma akımının düzenliliğine ve karbon elektrotundaki birikimin sıcaklığına bağlıdır. Argon ve helyum gazı ortamında üretilen tek duvarlı karbon nanotüplerin çapların değiştiği gözlenmiştir. Ortamı oluşturan argon-helyum gazlarının termal iletkenlik ve difüzyon katsayıları, gazların bağlı derişimlerinden etkilenmekte; ısı transferi, kütle difüzyonu, sıcaklık ve ortamdaki karbon-metal parçacıklarının yoğunlukları ile nanotüplerin çapları belirlenebilmektedir. Bu yöntemde eğer anot metal katalizörleri (Fe, Co, Ni vb.) ile katkılanırlırsa 1,2-2,4 nm çapında tek duvarlı karbon nanotüpler elde edilir. Eğer her iki elektrot da grafit ise ürünün ÇDKNT olması beklenir. Ancak, amorf karbon ve grafit tabakaları gibi yan ürünler de gözlenir [15].



Şekil 4.4. Ark boşalım düzeneği [15]

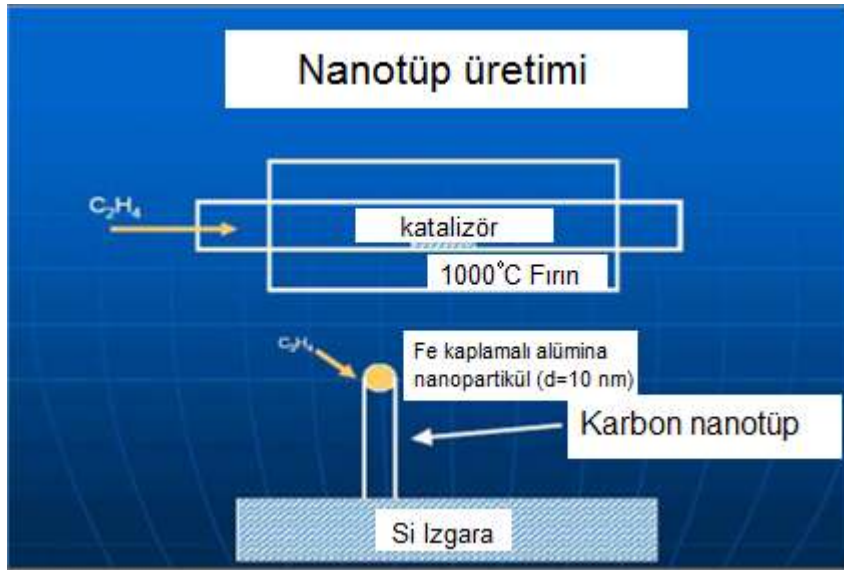
(ii) *Lazer Aşındırması (Kesikli Lazer Buharlaştırma)*: Tek katmanlı karbon nanotüpler lazer aşındırması ile grafit çubuktan oldukça verimli bir şekilde üretilirler. Bu tür düzgün tüplerin, ark buharlaştırmada hazırlanandan daha düzenli yığınlar oluşturduğu söylenebilir. Bu yöntemde ark buharlaştırma metodundan daha az sıcaklık gerekmektedir. Katalizörler nanotüplerin gelişimine grafit bloğunu aşındırarak yardım etmektedirler. Katalizörler platin, bakır, kobalt, nikel gibi elementleri veya bunların karışımlarını içerebilirler. Kompozit blok; grafit tozunun, karbon çimentosunun veya metalin bir pastası yapılarak oluşturulur. Sonra pasta silindirik bir kalıp içerisine yerleştirilir ve üzerine lazer verilir. Argon gazı lazer noktası doğrultusunda pompalanır. Fırın sıcaklığı 1100-1200 °C civarındadır. Lazer hedefi aşındırdıkça karbon nanotüpler oluşurlar ve soğuk bir bakır kollektör üzerine gaz akışı ile taşınırlar. Düzenli gönderilen lazer ışınları sayesinde, büyüme koşulları daha geniş bir hacim üzerinde daha uzun bir süre için oluşturulabilir. Bu daha düzenli bir buharlaşmayı ve büyüme koşullarının daha iyi kontrolünü sağlar. Çap aralığı, reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek kontrol edilebilir. Bu metodun dezavantajı pahalı lazerler gerektirmesidir [7].



Şekil 4.5. Lazer buharlaştırma yönteminin şematik temsili [16]

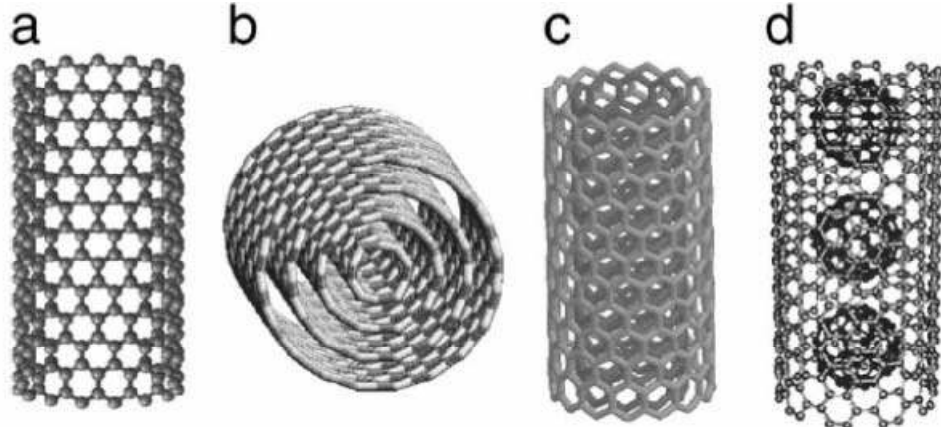
(iii) *Kimyasal Buhar Püskürtmesi (Kimyasal Buhar Biriktirme)*: Bu metotla hem daha düzenli nanotüpler elde edilebilmekte, hem de nanotüplerin çok miktarda üretimleri yapılabilir. Diğer metotlara göre daha ucuzdur. Bu metot, çeşitli materyallerin ince filmlerini oluşturmak için kullanılan bir kimyasal prosestir. Tipik bir kimyasal buhar püskürtmesi prosesinde, istenen depolanmış materyali üretmek için malzeme yüzeyi üzerinde reaksiyon oluşturan ve/veya parçalanmış öncü maddeler oluşur. Bunlar reaksiyon kamarası içinde gaz akışı ile taşınırlar. Bu metot yüzey üzerinde büyüme doğrultusunu kontrol edebilme kabiliyetine sahiptir. Bu proseste hidrokarbon gaz karışımı, asetilen, metan veya etilen ve nitrojen reaksiyon odasına gönderilir. Bu reaksiyon sırasında nanotüpler bir malzeme üzerinde oluşturulurlar. Hidrokarbonun 700-900 °C'de atmosferik basınçta parçalanmasıyla nanotüpler oluşurlar. Bu prosesin iki temel avantajı vardır: Nanotüpler daha düşük sıcaklıkta elde edilirler. Bu düşük kaliteye neden olmasına rağmen katalizörler malzeme üzerine depolanabilirler. Bu da yeni yapıların oluşumuna izin verir. Kimyasal buhar püskürtmesi yarı iletken endüstrisinde kullanılır. Kimyasal buhar püskürtmesi prosesinde kullanılan malzemenin hazırlanışı ve katalizör kullanımı özel ilgi gerektirir, çünkü nanotüp yapısını belirler. Malzeme genelde silikondur, cam ve alüminyum da kullanılabilir. Katalizörler metal nanopartiküllerdir. Demir, kobalt ve nikel, silikon malzeme üzerine depolanır. Nanotüp çapı katalizör madde boyutuna bağlıdır. Kendiliğinden oryante olmuş nanotüplerin büyümesi için gözenekli silikon ideal bir malzemedir. Bu malzeme üzerinde nanotüplerin daha yüksek oranlarda (uzunluk/dakika) büyüdüğü kanıtlanmıştır. Düz silikon üzerinde değil de gözenekli yüzey üzerine nanotüpler daha iyi toplanırlar. Nanotüpler, malzeme yüzeyine dik olarak katalizör-yüzey etkileşiminden ve Van der Waals kuvvetlerinden dolayı birbirlerine daha paralel bir şekilde uzanırlar. Tüplerin büyüme doğrultusu gözeneklerin şablon etkilerinden dolayı gözenekler tarafından belirlenir. Malzemedeki gözenekler düzenli ve nanotüplerin düzenli bir şekilde büyümesi için yeterli küçüklükte olmak zorundadır.

Her ne kadar düşük maliyetli, büyük ölçekli üretim metotları olmasa da, geleneksel metotlar daha iyi hale getirilmeye çalışılmakta ve yeni metotlarla makul fiyatlı KNT teminini sağlayabilmek için araştırmalar yapılmaktadır [7].



Şekil 4.6. Kimyasal buhar biriktirme ile karbon nanotüp üretimi [16]

Bu yöntemlerle elde edilen karbon nanotüp çeşitleri Şekil 4.7’de gösterildiği gibidir.



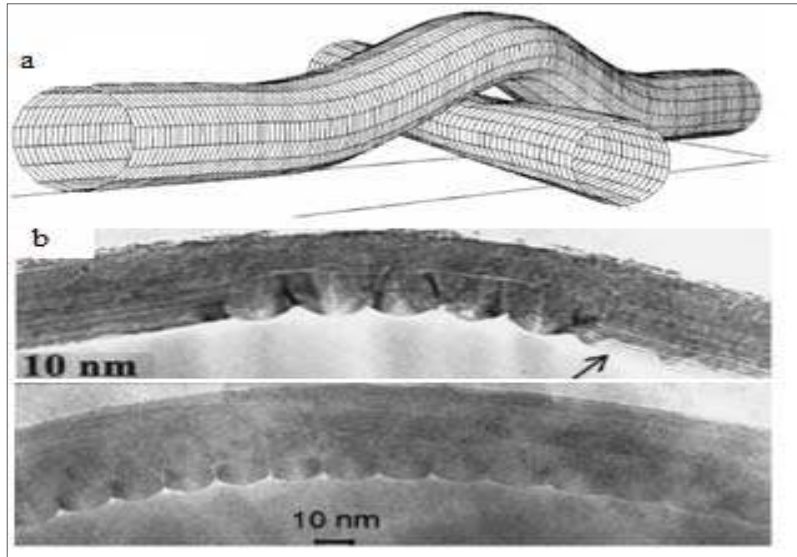
Şekil 4.7. Üretilen karbon nanotüp çeşitleri: a) Tek katmanlı, b) Çok Katmanlı, c) Çift katmanlı d) Fulleren içeren tek katmanlı [16]

4.1.3. Nanotüplerin özellikleri

- ✓ Mekanik Özellikler
- ✓ Elektriksel Özellikler
- ✓ Optik Özellikler
- ✓ Kimyasal Özellikler

Mekanik Özellikler:

- * Elmas kadar yüksek mukavemetlidirler.
- * Çok yüksek elastik modül: 1,0-1,4 TPa arasındadır.
- * Maksimum çekme mukavemeti 30 GPa'a yakın (çelikle karşılaştırıldığında 100 kat yüksek).
- * Yoğunluk çeliğin 1/6'sıdır.
- * 3000°C'ye kadar kararlı.
- * Çok yüksek kırılma tokluğu.
- * Esneyebilme çok yüksek, eğme ve şekil verme mümkündür.



Şekil 4.8. Karbon nanotüplerin bükülmesi, a) model;
b) yüksek ayırım güçlü TEM fotoğrafı [16]

Çizelge 4.1. Karbon nanotüplerin elastik modülü, çekme mukavemeti, yoğunluk değerleri ve diğer malzemelerle karşılaştırılması [16]

Malzeme	Young Modülü (GPa)	Çekme Gerilmesi (GPa)	Yoğunluk (g/cm ³)
Tek Katmanlı Karbon Nanotüp	1054	150	
Çok Katmanlı Karbon Nanotüp	1200	150	2,6
Çelik	208	0,4	7,8
Epoksi	3,5	0,005	1,25
Tahta	16	0,008	0,6

Elektriksel Özellikler:

- ✱ Hem yarı iletken hem metalik iletkenlerdir.
- ✱ İletkenlik 1 Milyar Amper/m² olabilir. (Bakır = 1 milyon Amper/m²)

Optik Özellikler:

- ✱ Optik olabilirler ancak kiral nanotüpler çok uzun iseler optiklik ortadan kalkar.

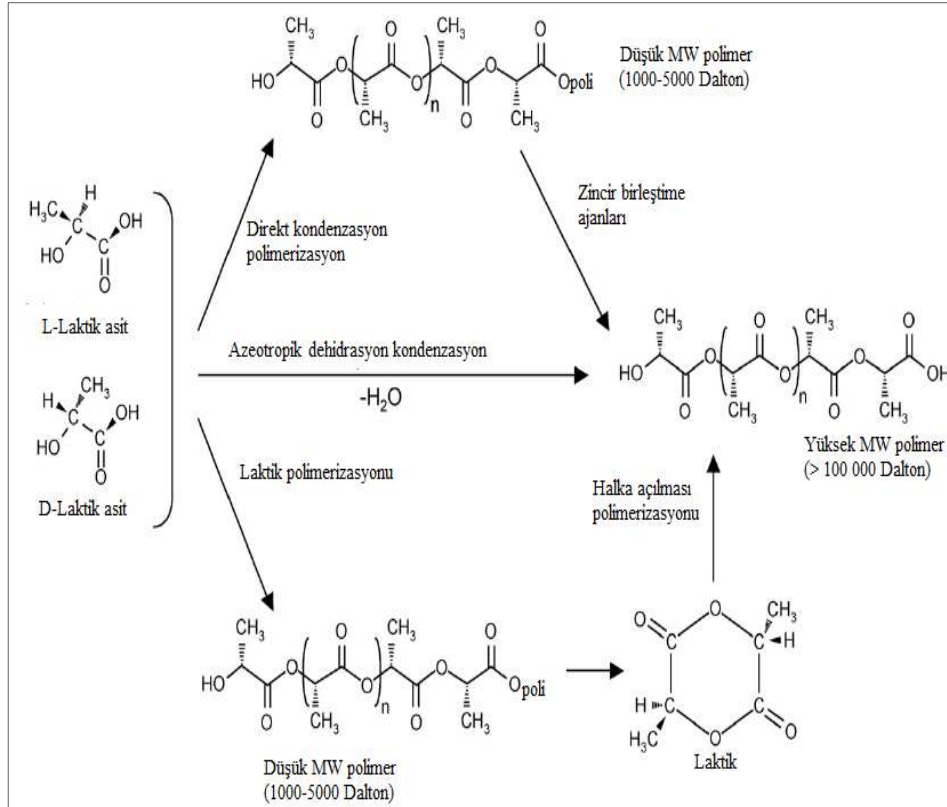
Kimyasal Özellikler:

- ✱ Kimyasal olarak inerttirler.
- ✱ Grafit levhalardan daha reaktiftirler [16].

4.2. Poli(laktik asit) (PLA)

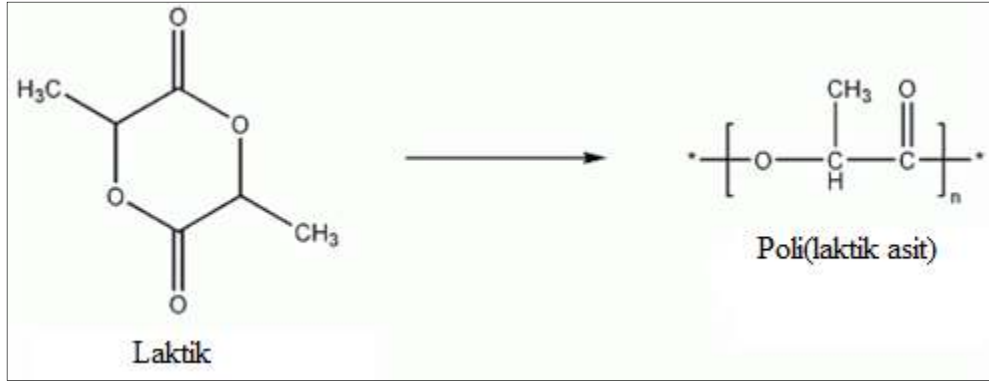
Poli(laktik asit)'i oluşturan laktik monomeri, karbonhidrat fermentasyonu ya da kimyasal sentez yollarıyla üretilebilir. PLA polimeri ise laktik asit monomerinden, azeotropik dehidrasyon kondenzasyon, doğrudan kondenzasyon polimerizasyon veya laktik halka açılması polimerizasyonu gibi yöntemlerle sentezlenebilir. Ancak endüstride sıklıkla kullanılan sentez yöntemi, halka açılması polimerizasyonudur. Bu yöntem ile yüksek molekül ağırlığına sahip PLA elde edilmektedir. PLA; mısır, şeker

kamışı ve buğday gibi nişasta zengini bitkisel kaynaklardan üretilen *biyo-bozunur* ve *gübrelenebilir* (*compostable*) termoplastik bir polimerdir.



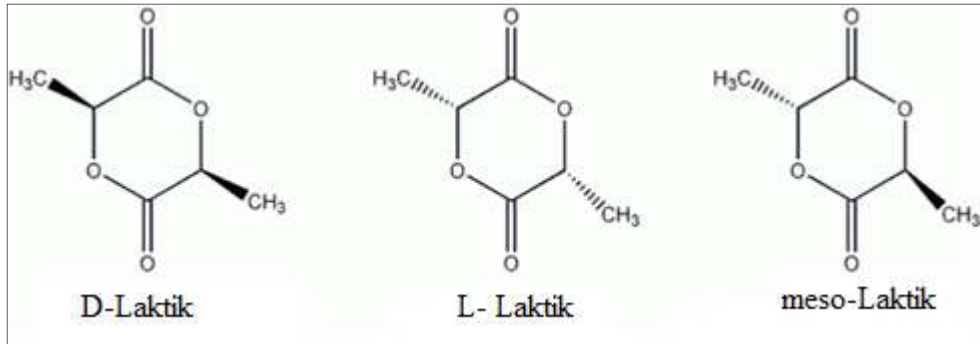
Şekil 4.9. L-ve D- laktik asitlerden PLA sentezinin şematik gösterimi [20]

Biyolojik olarak emilebilen bir polimer olduğu için PLA'nın kullanımı uzun süre biyo-medikal alanla kısıtlı kalmıştır. Ancak, son 10 yıl içinde insanların çevreye karşı duyarlılığının artmasıyla ve PLA'nın yeni özelliklerinin bulunmasıyla, PLA üzerine yapılan araştırmalar hız kazanmış ve yüksek molekül ağırlıklı PLA üretimi için daha ekonomik sentez yollarının bulunmasını sağlamıştır. Böylece, poli(laktik asit)'in kullanım alanları genişlemeye başlamış, paketlenme endüstrisinden genel tüketici ürünlerine kadar geniş bir alana yayılmaya başlamıştır.



Şekil 4.10. Laktik monomeri ve poli(laktik asit) polimerinin kimyasal gösterimi [21]

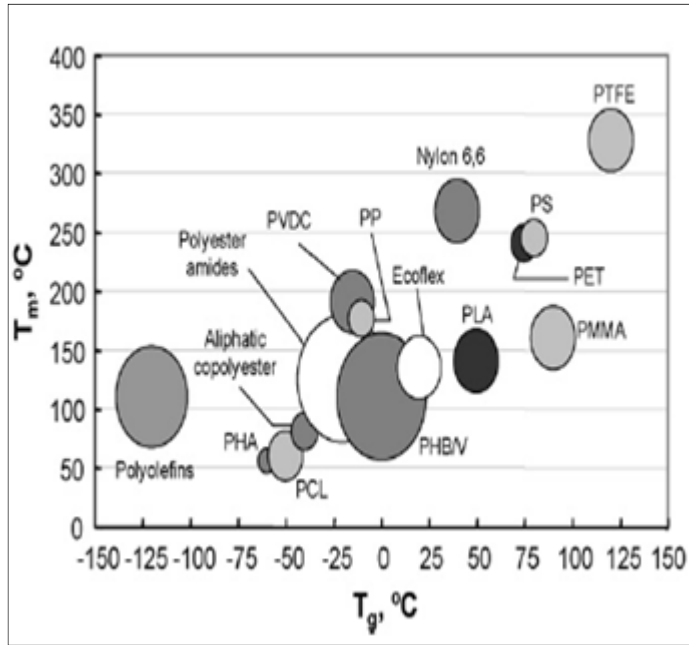
Poli(laktik asit)'in yinelenen birimi olan laktik asit, kiral yapısı sayesinde üç farklı yapıda olabilmektedir: *D-enantiyomer*, *L-enantiyomer* ve *mezo-izomeri*. Polimer zincirindeki D- ve L- enantiyomerlerinin oranı, PLA polimerine farklı özellikler kazandıran önemli bir etmendir. Bu özellik sayesinde PLA'yı farklı fiziksel özelliklerde üretmek ve istenilen performans değerini elde etmek mümkündür.



Şekil 4.11. Laktik asit çeşitleri [21]

Ticari PLA doğrusal bir homopolimer olmaktan çok poli(L-laktik asit) (PLLA) ve poli(D-laktik asit)'ten (PDLA) oluşan bir kopolimerdir. Bazı uygulamalarda ise D- ve L- izomerlerinden sentezlenen homopolimerin karışımı (*blend*) da kullanılır. PLA'nın yenilenebilir kaynaklardan üretilen kısmını L-izomeri oluşturur çünkü doğadan gelen biyolojik kaynaklardan elde edilen laktik asit, L-laktik asit formunda bulunur. Polimer yapısı çoğunlukla L-laktik monomerini ve meso-laktik monomerini içerir.

PLA'nın ihtiva ettiği L- ve D- enantiyomerlerinin oranına göre polimer 3 farklı yapıda kristalleşebilir: α -yapısı, β -yapısı, ve γ -yapısı. α -yapısında bulunan PLA kristalleri daha karardır ve erime noktası 185°C civarındadır. β -yapısında bulunan PLA kristallerinin erime noktası ise 175°C'dir. L-enantiyomerinden oluşan PLLA polimeri %37 civarında kristal yapıya sahiptir ve daha çok β -yapısında bulunan zincirler 173-178°C arasında erime sıcaklığı gösterirler. Ayrıca, PLLA'nın camısı geçiş sıcaklığı (T_g) ise 50°C ile 80°C arasındadır. PLA zincirindeki L-izomerinin oranı azaldıkça T_g değeri de azalma eğilimi gösterir.



Şekil 4.12. PLA'nın camısı geçiş sıcaklığının diğer termoplastiklerle karşılaştırılması [20]

Bütün termoplastik polimerler gibi PLA'nın fiziksel özellikleri de katı hal morfolojisine ve kristalliğine bağlıdır. Polimere uygulanan ısı işlemlere, polimerin stereo-kimyasına ve polimerin molekül ağırlığına göre PLA tamamen amorf olabileceği gibi kristal bir yapıya da sahip olabilir. PLA'nın içinde bulunan D-izomerinin oranı %8'den fazla olursa polimer amorf durumda kalmayı tercih ederken; bu oran %1,5 seviyelerine indiğinde PLA kristalleşme eğilimi gösterir. Bu da L- ve D- izomerlerinin polimer zincirindeki oranlarının ne kadar önemli olduğunu

gösterir. Enantiyomerlerin polimer zincirindeki oranı sadece kristallliği değil, kristalleşme süresini de etkiler.

PLA polimerinin zincir yapısına ek olarak, PLLA ile PDLA polimer karışımları da piyasada sıkça görülür. PLLA ve PDLA polimerlerinin fiziksel karışımı çok düzenli stereo-kompleksler oluşturarak erime noktasını ve polimer karışımının kristallliğini artırır.

PLA polimerinin mekanik özellikleri incelendiği zaman, zincir yapısı yönlendirilmemiş (*unoriented*) PLA oldukça kırılgaanken aynı zamanda iyi mukavemete ve sertliğe sahiptir. Zincir yapısı yönlendirilmiş (*oriented*) PLA ise yönlendirilmiş polistirenden daha yüksek performans sergilerken, PET'e yakın değerlere ulaşır. PLA'nın çekme ve bükülme modülü yüksek yoğunluklu polietilenden, polipropilenden ve polistirenden daha büyüktür. Fakat İzod darbe dayanımı ve uzama kopma değerleri petrol bazlı bu polimerlerden düşüktür. Bu da poli(laktik asit)'in düşük tokluğa ve haliyle düşük darbe dayanımına sahip olmasına sebep olur. Genel olarak, biyo-bazlı poli(laktik asit), petrol bazlı termoplastik polimerlerin yerini alabilecek mekanik ve gaz geçirgenliği özelliklerine sahiptir.

Poli(laktik asit)'in optik, mekanik ve gaz geçirgenliği özellikleri, petrol esaslı bazı polimerlerin sunduğu özelliklerle karşılaştırılabilir derecede iyidir. Mesela, PLA'nın karbondioksit, oksijen, azot ve su geçirgenliği polistirenden düşük, fakat poli(etilen tereftalat)'tan (PET) yüksektir.

PLA'nın diğer termoplastiklere ek olarak sunduğu en önemli özellik yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi ve biyo-çözünür olmasıdır. PLA günümüzde çok ciddi boyutlara ulaşan katı atık sorununa katkıda bulunabilecek ve petrol bazlı polimerlere olan ihtiyacı azaltabilecek malzemelerin başında sayılmaktadır. Özellikle paketleme endüstrisindeki kullanımının yaygınlaşması ile çevreye pozitif etkilerinin olacağı düşünülmektedir [19-21].

4.2.1. PLA polimerlerden beklentiler

Geniş yelpazeli ürünlerin prosesi için, değişik reçine tabakaları içinde örülmüş halde olabilen PLA çok yönlü biyo-bozunur polimerdir. Oldukça önemli olan nokta, polimerin asgari düzeyde cihaz ile geleneksel üretim altyapısı kullanılarak elde edilebilmesidir. Nanofiberlerin üretimindeki köpük ve elektrospinning için kullanılan süperkritik prosesler PLA prosesi için yeni teknolojilerden birine örnektir ve bu teknolojilerin gelecekte polimerin kullanımını yaygınlaştırması beklenmektedir. Çevresel açıdan bakıldığında, ürünlerin geri dönüşümü, yeniden kullanımı, geri elde edilmelerinin olası olmadığı uygulama alanlarında, PLA'nın gübrelenebilir karakteristiği oldukça önemlidir. PLA için hammadde kaynağının tarımsal hammaddeye dayanmasıyla birlikte, PLA reçineler için artan talep global tarımsal ekonomi üzerinde pozitif etki yaratacaktır. Bununla beraber, kullanım alanlarında dikkat edilmesi gereken noktalar vardır. Bu anlamda PLA, var olan termoplastiklerin yerine kullanılmak üzere tasarlanmaktadır. Örneğin yiyecek ürünlerinde, yüksek bariyerli koruma önemlidir. PLA paketleme, PET paketleme yerine geçtiğinde uygun olmayabilir. Çünkü PLA'nın bariyer özellikleri PET ile eşdeğer değildir. Sertlik ve vurma direncinin kritik olduğu yerde, PLA'nın gevrekliği bu tür uygulama alanlarında kullanılmasına engel olabilir. Bu nedenle değişik çevresel keşif ve proses durumlarını kapsayan geniş perspektife sahip gelişmiş çalışmalar faydalı olacaktır. Bunlardan bazıları, PLA'nın, yüksek bariyerli malzemelerle oluşturduğu mikro ve nano kompozitlerinin, istenen özelliklere sahip olması şeklindedir. Bu alanlardaki araştırma ve geliştirmeye, yüksek performanslı biyo-bozunur malzemeler için kullanılan PLA'nın yeni imkanlarından söz edilebilir.

Bugüne kadar, PLA petrol bazlı polimerlerden pahalıydı. Bununla birlikte, yükselen petrol fiyatlarıyla ve Almanya ya da Japonya'daki 'green taxes' a benzer hükümetin uyguladığı çevre politikası ve bazı büyük anonim şirketlerinin paketlemede zorunlu kullandıkları gübrelenebilir polimerler sebebiyle PLA'ya olan talep artacaktır.

PLA kullanımının sürekli artmasıyla, PLA üretimi için tarımsal hammaddeye (günümüzde başlıca tahıl) talep artacaktır. Biyokütle ve diğer düşük değerlikli yan

ürün atıkları içeren nişasta ve şeker kaynakları alternatif hammadde kaynağı olarak kullanılacağı tahmin edilmektedir. Bunun sebebi, zincirdeki insan ve hayvan yiyeceğı ile hammaddenin olası rekabet sorununu yenmek içindir [20].

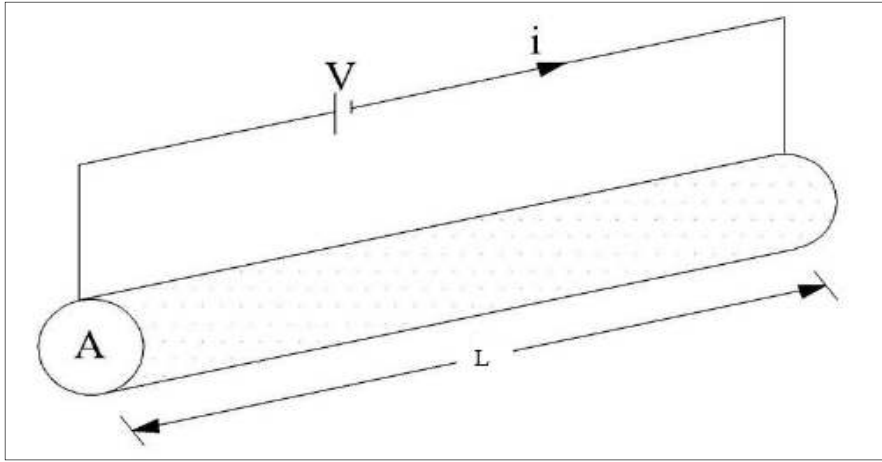
5. KARBON NANOTÜP-POLİ(LAKTİK ASİT) FİMLERİNİN KARAKTERİZASYONU

5.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonu

FTIR Spektroskopisi: Infrared ışıması, elektromanyetik spektrumda mikrodalgalar ile görünür ışık arasında bulunmaktadır. Yapı belirlenmesinde kullanışlı olan infrared bölgesi aralığı ise $2,5 \times 10^{-6}$ m ve 16×10^{-6} m dalga boylarındadır. İnfrared spektroskopisinde yaygın olarak kullanılan iki türetme birim mikrometre ve dalga sayısıdır. Bir mikrometre (μm) 10^{-6} m'dir ve infrared spektrumu $2,5 \mu\text{m}$ ile $16 \mu\text{m}$ arasında kaydedilir. Dalga sayıları santimetrenin tersidir (cm^{-1}). Buna göre $2,5$ ile $16 \mu\text{m}$ arası, 4000 ile 625 cm^{-1} e karşılık gelir. Dalga sayılarının kullanılmasının bir avantajı bunların enerjiyle doğru orantılı olmalarıdır. Böylece 4000 cm^{-1} yüksek enerjili, 625 cm^{-1} ise düşük enerjili uçtadır. Bir molekül infrared ışımının bir fotonunu absorpladığında enerjisi artar. Bu artan enerji özellikle bağların gerilme ve eğilme titreşimlerini içeren bağ titreşimlerine yol açar. Bilinen fonksiyonel grupların çoğu, belirgin frekanslardaki infrared enerjisini absorplar. Belirgin bir frekansta pik olması bilinmeyen molekülde belli bir fonksiyonel grubun olup olmasının belirlenmesinde kullanılabilir [22].

5.2. İletkenlik Karakterizasyonu

Elektriksel İletkenlik Ölçümü: Elektriksel iletkenlik, elektrik akımı yüklenmiş partiküllerin bir malzeme içerisindeki akışının ifadesidir. Taşıyıcı partiküller oluşan potansiyel gradyanında akarlar ve iletkenin geometrisine bağlı olarak öz iletkenlik (σ) ve direnç (R) değerleri belirlenir.



Şekil 5.1. Kesit alanı A, uzunluğu L olan bir malzemeye ait elektrik akımının şematik gösterimi [23]

Bir malzemenin elektriksel öz direnci ρ ile gösterilir ve

$$\rho = R \times \frac{A}{L} \quad [\text{ohm.cm}] \quad (5.1)$$

R: direnç $[\Omega]$

L: uzunluk [cm]

olmak üzere formülü ile hesaplanır. A ile ifade edilen kesit alanı,

$$A = wxt \quad [\text{cm}^2] \quad (5.2)$$

malzemenin genişliği (w) ve kalınlığı (t) olmak üzere hesaplanır.

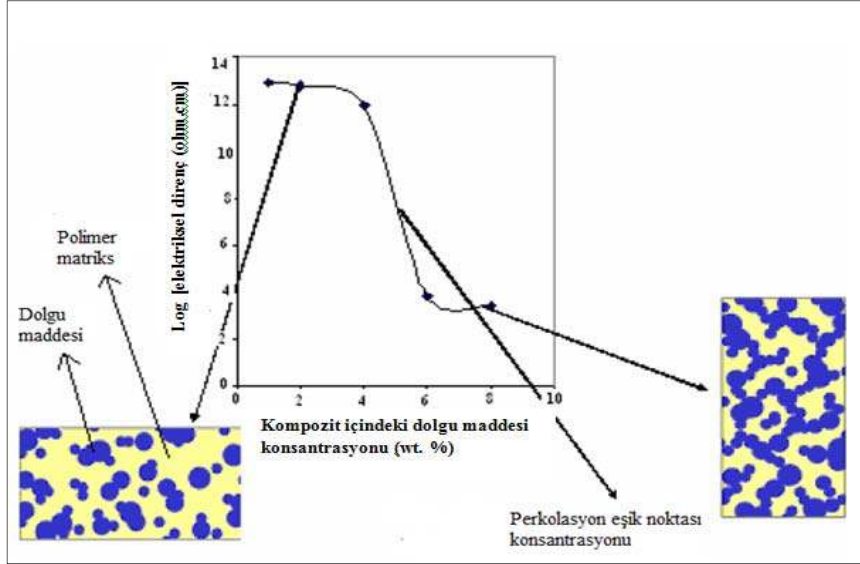
$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad [\text{ohm.cm}]^{-1} \quad (5.3)$$

Özdirencin tersi olan iletkenlik ise Eş. 5.3'te ifade edildiği şekildedir.

Bütün malzeme türlerinde elektriksel özellikler temel olarak kristal yapılarına ve atomik bağlanma türlerine göre belirlenmektedir. Genel olarak elektronik ve iyonik olmak üzere iki iletkenlik mekanizması vardır.

Elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları için göz önünde bulundurulacak perkolasyon teorisi, bir sistemin perkolasyon eşik noktası diye adlandırılan bir noktaya

ulaşmasıyla özelliklerinde ani bir değişimin meydana gelmesi fikrine dayanmaktadır [23].



Şekil 5.2. Perkolasyon teorisinin şematik olarak genel gösterimi [18]

ÇDKNT-polimer nanokompozitlerin elektriksel iletkenlikleri için perkolasyon teorisi partikül dağılımına, dizilimine, aspect oranına, ÇDKNT'nin yüzey modifikasyon derecesine, polimer çeşidine ve kompozit üretim metoduna bağlıdır [24].

Perkolasyon teorisi yardımıyla iletken nanokompozit malzemeler için belirlenen perkolasyon eşik noktasına kadar nanokompozitlerin elektriksel iletkenlik değerleri büyük artış gösterirken, bu noktadan itibaren nanokompozitteki partikül derişimi artsa da nanokompozitin iletkenlik değeri çok fazla değişmeyecektir.

5.3. Termal Karakterizasyon

Termogravimetrik Analiz (TGA): Termogravimetrik analizlerde, örneğin sıcaklığın etkisiyle uğradığı ağırlık kayıplarını ölçen hassas bir terazi kullanılır. Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanının fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği

termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Termogravimetrik yöntemlerin uygulamalarının yoğunlaştığı en önemi alan, muhtemelen polimerlerle ilgili çalışmalar olarak gösterilebilir. Termogramlar, hazırlanan çeşitli polimer ürünleri için bozunma mekanizmaları hakkında bilgi verir. Bunlara ek olarak, bozunma şekilleri her bir polimer için karakteristik olduğundan, bunların tanınmalarında da kullanılabilmektedir. Başlıca uygulamalar; ısı kararlılık ve bozunma sıcaklığının saptanması, kondenzasyon polimerlerindeki safsızlıkların tayini, kopolimerlerdeki dizi dağılımları ve bileşimin belirlenmesi, dolgu polimerlerin bileşimlerinin saptanması şeklindedir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir. Öz (spesifik) ısı veya geçiş entalpilerinin ölçülmesinde kullanılan büyük ve pahalı adyabatik kalorimetrelerinin yerini, artık çok az miktarlardaki örneklerle çalışılabilen diferansiyel taramalı kalorimetreler (DSC) almıştır. DSC’de, önceden belirlenen bir zaman-sıcaklık programını gerçekleştirmek için örnek ve referans tutucuların sıcaklıklarını kontrol eden bir ortalama-sıcaklık devresi bulunur. Aynı zamanda bir sıcaklık-fark devresi ile örnek ve referansın sıcaklıkları kıyaslanarak her bir tutucudaki ısıtıcıların gücü, sıcaklıklar aynı olacak şekilde ayarlanır. Örnekte bir ısı geçiş olduğunda iki ısıtıcının gücü, aynı sıcaklıkları verecek şekilde düzenleneceğinden güçler arasındaki farkla orantılı bir sinyal oluşur ve bu sinyal kaydedilir. Elde edilen eğrinin altındaki alan geçiş ısının bir ölçüsüdür [25-26].

5.4. Yüzey Karakterizasyonu

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM): AFM, yüzey topografisini angstrom seviyesinden 100-150 mikrona kadar ölçebilen bir tekniktir. Bu teknik, taramalı uç-yüzey arasındaki atomlar arası etkileşimleri esas alır. AFM ile incelenen numunenin yüzey topografisinden büyüme modu, numunenin yüzey pürüzlülüğü, numune yüzeyindeki kusur tipleri ve kusur yoğunluğu hakkında bilgi edinilebilir. AFM; benzer amaçlar için kullanılan diğer teknikler (SEM, TEM, STM) gibi vakum gerektirmez, hava ve

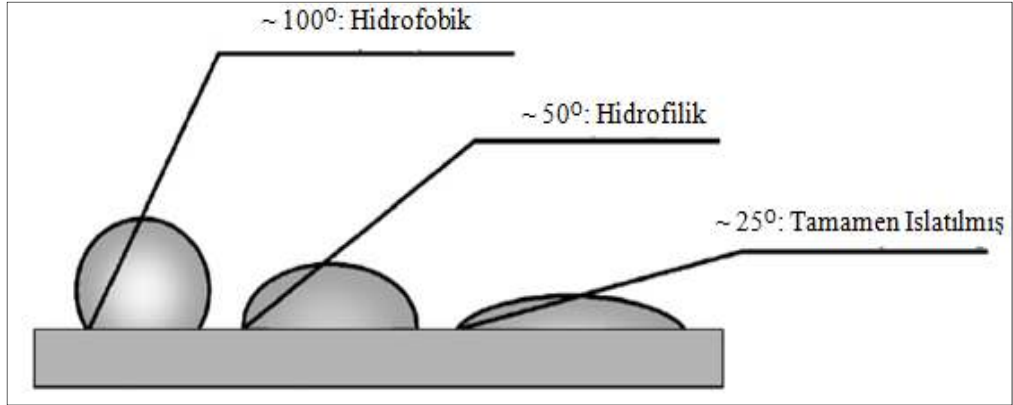
sıvı içerisinde çalışabilir. Ayrıca kaplama vb. numune hazırlığı gerektirmediğinden yüzeye zarar vermez. AFM'nin çözünürlüğü SEM'den daha iyidir, uygun şartlar sağlandığında STM ve TEM ile karşılaştırılabilecek düzeydedir. Görüntü boyutları (tarama alanı ve derinlik), görüntü kalitesinin ucun eğrilik yarıçapıyla sınırlı olması ve piezoelektrik malzemeden etkilenmesi AFM tekniğinin başlıca dezavantajlarıdır [27].

5.5. Mekanik Karakterizasyon

Dinamik Mekanik Analizler (DMA): Bu teknik ile polimerik malzemelerin viskoelastik özellikleri belirlenmektedir. DMA taramalarında malzemede depolanan deformasyon enerjisinin ölçüsü olarak depolama (storage) modülü (E'), malzemenin elastik karakteri hakkında bilgi verir. Malzemenin ısı biçiminde kaybettiği deformasyon enerjisinin büyüklüğü olan kayıp (loss) modülü (E'') ise, malzemenin viskoz karakteri hakkında bilgi vermektedir. Kayıp modülün, depolama modülüne oranlanmasıyla $\tan\delta$ tanımlı yeni bir ifade elde edilir [28]. Bu değerler (E' , E'' , $\tan\delta$ vb.) yardımıyla nanokompozit malzemelerin mekanik özellikleri hakkında bilgi sahibi olunmaktadır.

5.6. Yüzey Islanabilirliğinin Karakterizasyonu

Temas Açısı Ölçümü: Temas açısı ölçümleriyle, yüzeye damlatılan suyun yüzeydeki dağılım miktarıyla yüzeyin hidrofobikliği veya hidrofilikliği ölçülür. Şekil 5.3'de gösterildiği gibi düşük temas açısı değeri yüzeyin oldukça hidrofilik olduğuna işaret eder. Yüzeyin fazlaca oksitlenmiş olması ya da iyonik gruplara sahip olmasıyla yüzeye damlatılan su ile bu yapılar arasında hidrojen bağı oluşur ve hidrofilik yüzeyde, su yüzeye fazlaca dağılarak düşük temas açısı değeri oluşturur.



Şekil 5.3. Temas açısına ait şematik gösterim [29]

Temas açısı değerleri, ölçüm yapılan cihaz türüne, damlatılan suyun pH ve sertlik değerlerine, çevre sıcaklığı ve nemine bağlı olarak değişebilmektedir [29].

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Kuan ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) ve maleik anhidrit (MA) ile fonksiyonlaştırdıkları ÇDKNT nanopartiküllerini kullanarak elde ettikleri kompozitleri incelemişlerdir [14]. Yapılan çalışmada ikiz vida tipli ekstrüder kullanılarak kompozit malzemeler elde edilmiştir. Kompozit örneklerinin FTIR spektroskopisi analizleri, çekme ve bükülme dayanımı gibi mekanik özellikleri ile yüzey dirençleri ölçümüne dair çalışmalar yürütülmüştür. MA-g-ÇDKNT ile ÇDKNT nanopartiküllerinin ve MA'nın FTIR analizleri incelenerek graft prosesi boyunca maleik anhidritlerin çok duvarlı karbon nanonotüplerin yüzeyine kimyasal olarak bağlandığı tespit edilmiştir. MA-g-ÇDKNT nanopartiküllerinin düşük kristalli PLA ile hazırlanan kompozitleri yüksek çekme ve bükülme dayanımı göstermiştir. Yüzeyi modifiye edilmeyen çok duvarlı karbon nanotüplerin düşük ve yüksek kristalli PLA ile hazırlanan örnekleri ise daha düşük çekme ve bükülme dayanımı göstermişlerdir. Yapılan çalışmada bu durum MA-g-ÇDKNT nanopartiküllerinin düşük kristalli PLA içinde iyi dağılım göstererek matris-dolgu maddesi ara yüzey bağının daha sağlam olması ile açıklanmıştır. Yüzey direnci ölçümlerinde ise kompozitlerin ÇDKNT ve MA-g-ÇDKNT içeriği arttıkça yüzey direncinin düştüğü, dolayısıyla elektriksel iletkenliğinin arttığı vurgulanmıştır. %0,5'lik derişime sahip MA-g-ÇDKNT/PLA (düşük kristalli PLA) kompozitinde yüzey direnci $5,46 \cdot 10^{15} \Omega$ değerinden $2,61 \cdot 10^2 \Omega$ değerine düşmüştür. Sonuç olarak, düşük kristalli PLA ile hazırlanan karbon nanotüp takviyeli kompozitlerin yüksek kristalli PLA ile hazırlanan kompozitlere göre daha iyi elektriksel iletkenlik ve mekaniksel dayanım özelliklerine sahip oldukları belirlenmiştir.

Chen ve arkadaşları, 'grafting to' tekniğini kullanarak değişik moleköl ağırlıklarındaki poli(L-laktik asit) (PLLA) ile çok duvarlı karbon nanotüpleri (ÇDKNT) fonksiyonlaştırmışlardır [12]. Asit etkileşimli ÇDKNT (ÇDKNT-COOH) geri soğutucu altında thionyl klorür (SOCl_2) ile reaksiyona sokularak açıl klorürlü ÇDKNT (ÇDKNT-COCl) elde edildi. Yapılan çalışmada ÇDKNT-COCl kloroforma eklendi ve karışım homojen dağılım elde etmek için 20 dakika ultrasonik olarak karıştırıldı. Karışıma azot atmosferinde PLLA ilave edilerek karışımın bulunduğu

reaktör 70 °C'deki yağ banyosuna 1 saatliğine mekanik karıştırıcıyla birlikte çözücüyü uzaklaştırmak için daldırıldı. 180 °C'de ve 1 atm basınçta 24 saat boyunca reaksiyonun ilerlemesi sağlandı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün kloroformun fazlasında çözüldü ve çözelti 0,22 polikarbonat membrandan 3 kez vakum filtresi yapılarak geçirildi. Böylece bağ yapmayan (reaksiyona girmeyen) PLLA'nın fazlasının ortamdaki uzaklaştırılması sağlanarak ÇDKNT-g-PLLA hibriti elde edildi. FTIR ve Raman spektroskopisi ÇDKNT'ye PLLA'nın kovalent bağla bağlandığını gösterdi ve termogravimetrik analizlerle (TGA) elde edilen hibritlerde ağırlık artışının olduğu saptandı. Graft PLLA'nın morfolojisi SEM ve TEM kullanılarak incelenmiştir. Graft olan PLLA'nın miktarının PLLA'nın moleküler ağırlığına bağlı olduğu belirlenmiştir. PLLA'nın moleküler ağırlığının 1000'den 3000'e yükselmesiyle PLLA ÇDKNT'yi sağlam ve oldukça düzgün kaplamaya başladığı gözlemlenmiştir. Ancak, PLLA'nın moleküler ağırlığı 11000 ve 15000'e yükseldiğinde, graft PLLA miktarı düşük olmuştur. Sonuç olarak, 3000 moleküler ağırlığına sahip PLLA kullanılarak hazırlanan ÇDKNT-g-PLLA hibritin kloroform ve N,N-dimetilformamid (DMF) gibi organik çözücülerde daha kolay dağılım gösterdiği belirtilmiştir.

Song ve arkadaşları, piyasada ticari olarak bulunan L-laktik asit monomerlerinin in situ polikondenzasyonuna dayanarak, biyouyumlu poli(L-laktik asit)'in (PLA) çok duvarlı karbon nanotüplerin (ÇDKNT) konveks yüzeylerine ve uçlarına kovalent bağ ile graft olmasını başarmışlardır [13]. Karboksilik çok duvarlı karbon nanotüplerdeki (ÇDKNT-COOH) fonksiyonel gruplar, L-laktik asitin polikondenzasyonuna katılmak için yeterli aktiviteyi göstermişlerdir. Saflaştırılmış ÇDKNT-COOH, L-laktik asit, kalay (II) klorür (SnCl_2) katalizörü ve ksilen dört boyunlu şişeye ilave edilerek 30 dakika boyunca ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım mekanik karıştırıcıyla birlikte azot atmosferinde yağ banyosuna daldırılmıştır. 2 saat için yağ banyosunun sıcaklığı 120 °C'de sabitlenmiş ve sonra 5 saatten 23 saate kadar değişik zamanlar için sıcaklık 140 °C'de kalmıştır. Hazırlanmış ürünün her bir partisi klorofomda çözülmüş ve 0,22 µm politetrafloroetilen membranında vakum filtrasyonu yapılmıştır. Elde edilen çökelek kloroformda çözülerek bağ yapmayan (reaksiyona girmeyen) PLA ortamdaki tamamen uzaklaştıncaya kadar santrifüj işlemi

yapılarak çöktürülmüştür. Çökelek, 60 °C'de vakum fırında son ürünü (PLA-fonksiyonlu ÇDKNT) elde etmek amacıyla sabit ağırlığa getirmek için kurutulmuştur.

PLA-fonksiyonlu ÇDKNT; 5 saat, 9 saat, 14 saat, 18 saat ve 23 saat değişik polimerizasyon zamanlarıyla hazırlanmıştır. Yapılan çalışmada FTIR ve Raman spektroskopisi analizleri ile ÇDKNT-g-PLLA hibritlerinin niteliği belirlenmiştir. Graft olan PLA'nın miktarı TGA ve TEM incelemeleriyle saptanmıştır. Polimerizasyon zamanı 5 saatten 23 saate değiştiğinde PLA'nın moleküler ağırlığı ve ÇDKNT'ye graft olan PLA miktarı artış göstermiştir. Polimerizasyon zamanı 5 saatten 23 saate yükseldiğinde TGA analizleri ile belirlenen ÇDKNT'ye graft olan PLA içeriği ağırlıkça %21'den %62'ye yükselmiştir. Benzer şekilde FTIR analizleri ile de PLA'nın ÇDKNT'ye kovalent bağla bağlandığı tespit edilmiştir. ÇDKNT-COOH nanopartikülündeki karboksil grubunda var olan karbonil (C=O) grubu 1740 cm^{-1} 'de oldukça zayıf uzama gösterirken PLA ile graft olan ÇDKNT hibriti 1730 cm^{-1} 'de güçlü absorpsiyon pikleri göstermiştir. Dolayısıyla PLA'nın kimyasal yapısında da bulunan karbonil (C=O) grubuna ait pik şiddetinin artışı PLA'nın ÇDKNT'ye kovalent olarak bağlandığının ispatı olmuştur. Sonuç olarak, PLA'nın ÇDKNT ile birleşiminin çözünürlük ve uyumluluk özelliklerinin iyi olması sebebiyle biyomedikal ve biyonomalzemerlerde çok amaçlı kullanım için büyük yenilik bahsedebileceğine dikkat çekilmiştir. ÇDKNT-g-PLA hibritin çözünürlük ve biyoyumluluk özelliklerinin oldukça gelişmiş olduğu yapılan çalışmada sıkça vurgulanmıştır.

Chrissafis, oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüpleri (ÇDKNT-COOH) ve poli(L-laktik asit)'i (PLA) kullanarak nanokompozit filmleri elde etmiştir [19]. Çözelti buharlaştırma metoduyla hazırladığı nanokompozit filmleri ağırlıkça %2,5 ÇDKNT-COOH içermektedir. Deneysel çalışmanın başlangıcında diklorometan/tetrahidrofuran karışımında ÇDKNT-COOH dağılımı sağlanmıştır. Daha sonra aynı çözeltiye oda sıcaklığında PLA ilave edilerek ÇDKNT-COOH ile karıştırılmıştır. Karışım 24 saat boyunca oda sıcaklığında bekletilerek çözücü buharlaştırılmıştır ve 110 °C'de 24 saat boyunca vakum ortamında kurutulularak

nanokompozit filmler elde edilmiştir. Elde edilen filmler desikatörde saklanarak ortamdan filmlerin nem absorplaması engellenmiştir. Yapılan çalışmada termogravimetrik eğrilerden, PLA/ÇDKNT-COOH nanokompozit malzemenin PLA'dan daha iyi termostabilite özelliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, nanokompozit filmlerin kinetik özellikleri de incelenmiştir.

Yu ve arkadaşları, iletken çok duvarlı karbon nanotüpler ile polistrenin (ÇDKNT/PS) kompozitlerini lateks teknolojisine göre hazırlamışlardır [30]. Yapılan çalışmada, karbon nanotüpler ilk önce sodyum dodesil sülfat (SDS) içinde çözülmüş, daha sonra değişik miktarlardaki PS lateks ile ultrasonik olarak karıştırılmıştır. Bu karışımlardan kompozit malzemeleri elde etmek için karışımlara soğuk kurutma ve sıkıştırılmalı kalıplama uygulanarak ÇDKNT/PS kompozitleri elde edilmiştir. ÇDKNT'nin SDS solüsyonunda ve PS matrisindeki dağılımı UV-vis, TEM, elektron tomografi ve SEM ile görüntülenmiştir. Böylelikle, ÇDKNT'nin PS matris içinde iyi ve homojen dağıldığı belirlenmiştir. Kompozit içindeki iletken ÇDKNT'lerin perkolasyon eşik noktasında kütlece %1,5 oranında olduğu ve maksimum iletkenlik değerinin 1 S/m olarak başarıldığı söylenmiştir. Yapılan iletkenlik ölçümlerinde saf PS için iletkenlik değerinin 10^{-10} S/m mertebesinde olduğu saptanmıştır. Yüksek ÇDKNT derişimlerinde çok fazla iletkenlik değeri değişmese de maksimum iletkenlik değeri kütlece %5,5 ÇDKNT içeren kompozit için 1 S/m olduğu belirtilmiştir.

Valentino ve arkadaşları, kimyasal buhar biriktirmesi yöntemiyle elde ettikleri karbon nanotüpleri kullanarak çok duvarlı karbon nanotüp/polietilen (ÇDKNT/PE) kompozitlerini değişik derişimlerde (0,5; 1; 2,5; 5; 7 wt%) hazırlamışlardır [31]. Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) matris faz olarak seçilmiştir. Yapılan deneysel çalışmada, nanokompozit malzemeler eriyik karıştırma metodu kullanılarak hazırlanmıştır ve ÇDKNT'lerin polimer matris içindeki iyi dağılımı, ÇDKNT- polimer kuvvetli ara yüzey yapışması SEM yardımıyla gözlemlenmiştir. YYSPE matris olarak seçildiğinde ÇDKNT dağılımının daha iyi olduğu belirtilmiştir. Diğer taraftan oda sıcaklığında nanokompozitlerin içindeki ÇDKNT derişimleri kütlece %0,5 ile %2,5 arasında olduğunda

ÇDKNT/YYPE ve ÇDKNT/AYPE kompozitlerin elektriksel iletkenlik değerlerinde 10^6 mertebesinde artış olduğu bulunmuştur.

Wu ve Liao, eriyik karıştırma metoduna göre çok duvarlı karbon nanotüp ile poli(laktik asit) (ÇDKNT/PLA) nanokompozitlerini hazırlamışlardır [32]. ÇDKNT ile PLA arasındaki uyumu arttırmak için PLA yüzeyi akrilik asit ile graft edilmiştir (PLA-g-AA) ve ÇDKNT yüzeyi de -OH (hidroksil) gruplarıyla modifiye edilmiştir. Böylelikle, PLA-g-AA yapısında bulunan karboksil gruplarıyla, ÇDKNT-OH yapısındaki hidroksil grupları arasındaki tepkime neticesinde kompozit malzemelerde termal ve mekaniksel gelişimler sağlanmıştır. Kütlece %1'lik ÇDKNT-OH/PLA-g-AA nanokompozit malzemenin ilk bozunma sıcaklığında saf PLA'ya göre 77 °C'lik bir artış olduğu TGA ölçümlerinden belirlenmiştir. SEM görüntülerinden ÇDKNT-OH/PLA-g-AA nanokompozitlerindeki ÇDKNT-OH dolgu maddesinin PLA-g-AA içindeki ıslanabilirliğinin, ÇDKNT/PLA nanokompozitlerinde PLA içindeki ÇDKNT ıslanabilirliğinden fazla olduğu görülmüştür. Yapılan deneysel çalışmada en iyi termal ve mekaniksel özelliklerin gözlemlendiği nanokompozit kütlece %1 oranında derişime sahip ÇDKNT-OH/PLA-g-AA olmuştur. Artan derişimler için polimer-nanopartikül arasındaki uyumun azaldığı ve dağılımın iyi olmadığı belirtilmiştir.

Kuan ve arkadaşları, water-crosslinking tekniğini kullanarak çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT)/poli(L-laktik asit) (PLLA) nanokompozitlerini hazırlamışlardır [33]. Yüzeyi silan ile graft edilmiş PLLA ile yüzeyi viniltrimetoksisilan ile modifiye edilmiş ÇDKNT ikiz vida tipli ekstruder ile birleştirilmiştir. Karbon nanotüp ilave edilmeden önce 12 °C olan termal bozunma sıcaklığının, karbon nanotüp ilavesiyle nanokompozit malzemede 20 °C'ye yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle, water-crosslinking tepkimesine bağlı olarak nanokompozitin termal özelliklerinde gelişmeler sağlandığı belirtilmiştir. Diğer taraftan mekanik test sonuçlarından, %1'lik nanokompozit örneği için çekme dayanımında %13 oranında artış olduğu görülmüştür. Isı yayılım sıcaklığı (HDT), saf PLA için 62 °C iken 7 saatlik water-crosslinking tepkimesinden sonra %1'lik nanokompozit için 106 °C olarak belirlenmiştir. Water-crosslinking tekniği güçlü kimyasal moleküler bağların

oluşumuna izin verdiği için bu yöntemle üretilen kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu yapılan çalışmada vurgulanmaktadır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Malzemeler

Yapılan deneysel çalışmada çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) Timesnano (Chinese Academy of Sciences (CAS)) firmasından sağlanmıştır. ÇDKNT nanopartiküllerinin çapları 10 ve 20 nm arasında olup uzunlukları yaklaşık olarak 30 µm civarındadır ve saflık değerleri > %95'tir. Bu özelliklerin hepsi deneysel çalışmada kullanılan ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, ÇDKNT-OH için aynıdır ve ÇDKNT-COOH kütlece %2 oranında -COOH içerirken, ÇDKNT-OH kütlece %3,06 oranında -OH içermektedir. Poli(L-laktik asit) (PLA) polimeri ise ISO-CHEM'den temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda çözücü olarak kullanılan, SIGMA-ALDRICH firmasından satın alınan kloroformun saflığı %99 ile %99,4 arasındadır ve yoğunluğu 1,47 kg/L'dir. Benzer şekilde tetrahidrofuran (THF) ve aseton da SIGMA-ALDRICH firmasından alınmıştır, sırasıyla yoğunlukları 0,89 g/cm³; 0,79 kg/L şeklindedir ve asetonun saflığı %99'dur. Benzoil peroksit (BPO) bağımsız radikal tepkimesinde başlatıcı olarak kullanılmış olup MERCK-Schuchardt'tan sağlanmıştır. ÇDKNT'nin yüzey modifikasyonunda kullanılan maleik anhidrit (MA) %99 saflıkta olup SIGMA-ALDRICH firmasından satın alınmıştır.

7.2. Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmalara, takviye elemanı olarak kullanılan ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, MA-g-ÇDKNT, ÇDKNT-OH nanopartiküllerin ve matris fazını oluşturan PLA katı partiküllerinin 80 °C'de ve 800 mbar vakum altında 3 saat bekletilmesiyle başlanmıştır. Buradaki amaç katı partiküllerin bünyesindeki mevcut uçucu safsızlıkların ve havadan absorplanan nemin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Daha sonra vakum fırından alınan PLA katı partikülleri dış ortamda fazla bekletilmeden kloroformda çözülerek %5'lik çözeltisi hazırlanmıştır. Bu işlem için 5 g PLA'ya 100 mL kloroform çözücüsü ilave edilerek homojen karışım elde edilinceye kadar mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Benzer şekilde ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, MA-g-ÇDKNT, ÇDKNT-OH nanopartiküllerinin de ayrı ayrı %1'lik çözeltileri

kloroform kullanılarak hazırlanmıştır. 1 g nanopartiküle 100 mL kloroform ilave edilmiştir. Bu nanopartikül çözeltileri 2 gün boyunca mekanik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Takviye fazı çözeltilerinin homojen dağılımı kontrol edildikten sonra 50 mL'lik erlenler kullanılarak PLA ve ÇDKNT çözeltileri PLA miktarının %0,5; %1; %2; %3'ü nanopartikül ihtiva edecek şekilde birleştirilmiştir. Bu işlem için;

PLA-Kloroform çözeltisinden 15 mL çözelti pipet yardımıyla çekilerek erlene konulmuştur. 15 mL çözelti içerisinde 0,75 g PLA vardır.

100 mL PLA-Kloroform çözeltisinde 5 g PLA var ise,

15 mL PLA-Kloroform çözeltisinde ? = 0,75 g PLA vardır.

0,75 g PLA'nın %0,5'i kadar nanopartikül ihtiva etmesi için;

$0,75 \text{ g} \times \frac{0,5}{100} = 3,75 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ nanopartiküle (ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, MA-g-ÇDKNT, ÇDKNT-OH) ihtiyaç vardır.

1 g Nanopartikül 100 mL Nanopartikül-Kloroform çözeltisinde var ise,

$3,75 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ Nanopartikül ? = 0,375 mL Nanopartikül-Kloroform çözeltisinde vardır.

Yani, %0,5'lik ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-COOH/PLA, MA-g-ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-OH/PLA nanokompoziti hazırlamak için 15 mL %5'lik PLA-kloroform çözeltisine, 0,375 mL nanopartikül-kloroform çözeltisi eklenmelidir. Bu şekilde hazırlanan %1'lik; %2'lik ve %3'lük derişime sahip nanokompozit malzemeleri hazırlamak için 15 mL %5'lik PLA-Kloroform çözeltisine eklenmesi gereken nanopartikül-kloroform çözeltisi miktarı sırasıyla, 0,75 mL; 1,5 mL ve 2,25 mL şeklindedir.

Nanokompozit malzeme üretmek amacıyla erlenlere ilave edilen matris ve takviye fazları 4 saat boyunca ultrasonik banyoda oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Matris ve takviye fazın birbiri içinde yeteri kadar homojen dağılımı sağlandıktan sonra karışım

cam petri kaplarına dökülerek vakum fırında çözücünün (kloroform) ortamdan uzaklaşması ve film şeklindeki malzemelerin kuruması sağlanmıştır. Malzemelerin kurumaları oda sıcaklığında 800 mbar vakum basıncı altında sağlanmıştır. Elde edilen nanokompozit malzemelere ait filmler desikatörde saklanarak ortamdan nem absorplamaları engellenmiş ve bu şekilde saklanan malzemelerin analizleri yapılmıştır.

Burada esas olan ÇDKNT, ÇDKNT-COOH ve ÇDKNT-OH mevcut nanopartiküllerin direkt olarak Timesnano firmasından temin edilerek kullanılmasıdır. Ancak maleik anhidrit ile fonksiyonlaştırılmış ÇDKNT nanopartiküller laboratuvar koşullarında oluşturulan deneysel düzenele elde edilmiştir. Bu çalışma için Timesnano firmasından satın alınan ÇDKNT ve SIGMA ALDRICH firmasına ait maleik anhidrit kullanılarak aşağıda belirtilen çalışma gerçekleştirilmiştir.

MA-g-ÇDKNT nanopartiküllerini elde etmek için 3 boyunlu cam şişeye 50 mL aseton, 50 mL THF (tetrahidrofuran) ve 1 g ÇDKNT ile 2,6 g maleik anhidrit 0,1 g benzoil peroksit ilave edilerek 4 saat boyunca geri soğutucu altında 80 °C’de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Burada benzoil peroksit (BPO) bağımsız radikal reaksiyonunu başlatmada etkindir. Reaksiyon bittiğinde elde edilen modifiyeli çok duvarlı karbon nanotüp nanopartikülleri (MA-g-ÇDKNT) susuz aseton ile birçok kez yıkanmıştır [14]. Kuan ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada maleik anhidrit ile modifiye edilen ÇDKNT nanopartikülleri, PLA ile ikiz vida tipli ekstrüder kullanılarak birleştirilmiştir. Bu çalışmayı dikkate alarak yapılan ÇDKNT’yi maleik anhidrit ile fonksiyonlaştırma işleminde elde edilen modifiyeli nanopartiküller deneysel çalışmalarda yukarıda anlatılan çözelti dökme metodu uygulanarak PLA ile birleştirilmiştir.

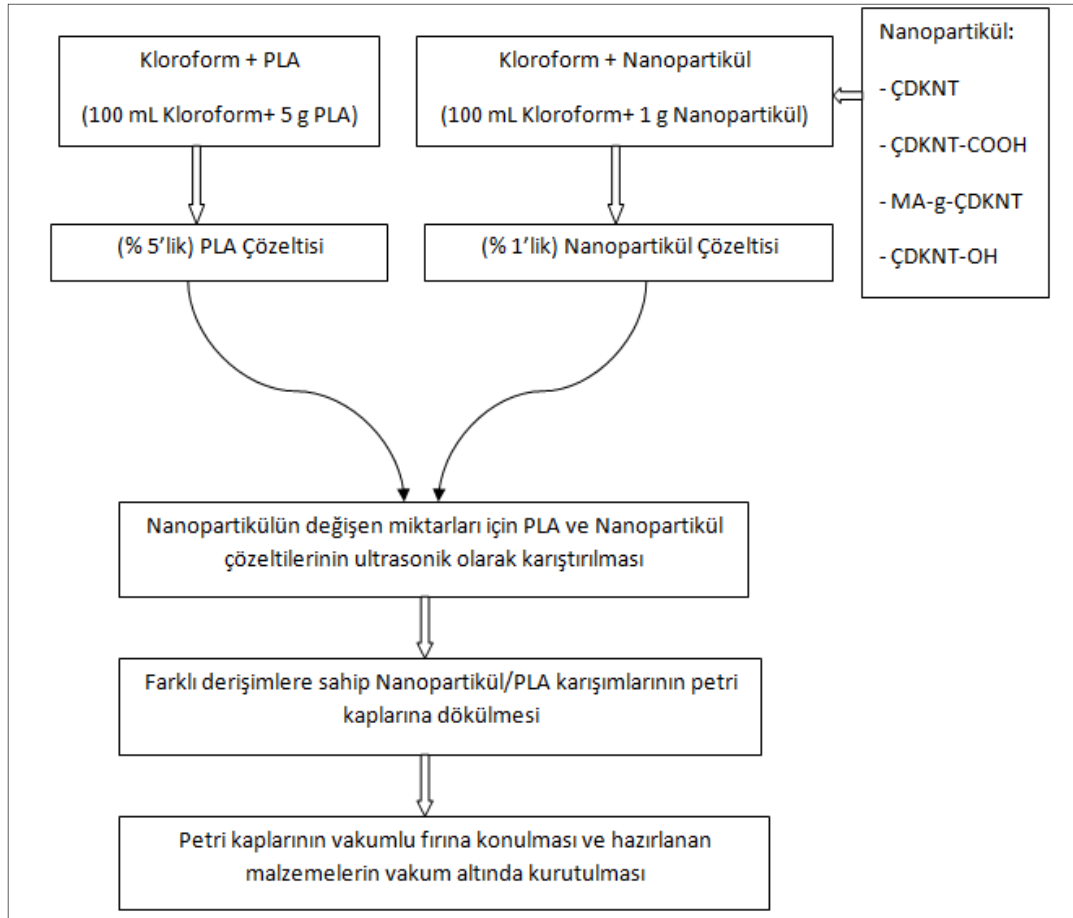


Resim 7.1. ÇDKNT yüzeyinin maleik anhidrit (MA) ile fonksiyonlaştırılmasına ait deney düzeneği

Çizelge 7.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemelerin kaynama noktası değerleri [34]

Malzeme türü	Kapalı molekül formülü	Kaynama noktası
Kloroform	CHCl_3	61 °C
THF	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	66 °C
Aseton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	56 °C
Maleik anhidrit	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$	201 °C

Deneysel çalışmalarda takip edilen çözelti dökme metodunun şematik gösterimi Şekil 7.1’de belirtildiği gibidir.



Şekil 7.1. Deneysel çalışmada uygulanan çözelti dökme metodu ile nanokompozit film üretim yöntemine ait şematik gösterim

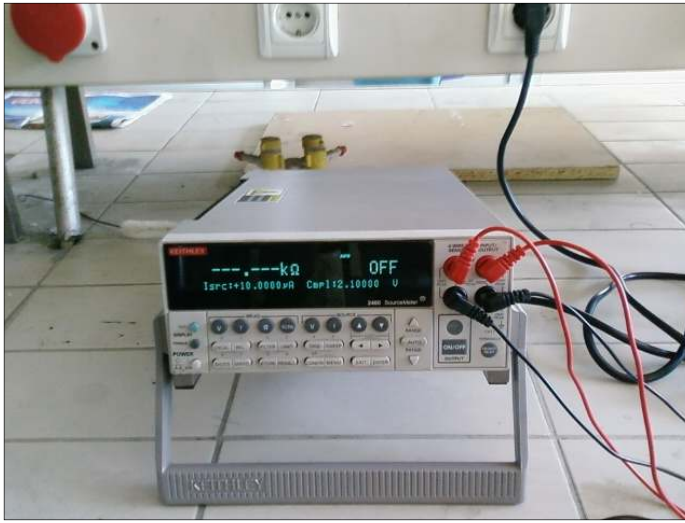
7.3. Nanokompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

7.3.1. Kimyasal yapı karakterizasyonu

FTIR ve ATR Spektroskopisi: Fourier Transform Infrared (FTIR) spektroskopisi için Jasco 480 plus türü spektrometre kullanılarak kütlece (%) 0,5; 1; 2; 3 derişimlerdeki ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-COOH/PLA, MA-g-ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmlerinin ve saf PLA filminin spektralleri alınmıştır. ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, MA-g-ÇDKNT ve ÇDKNT-OH nanopartiküllerinin kimyasal yapı tayini Bruker Tensor 27 ATR (Absorption Transmission Reflectance) spektrometresi ile yapılmıştır.

7.3.2. İletkenlik karakterizasyonu

Elektriksel İletkenlik Ölçümü: Yapılan çalışmada nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik değerlerini belirlemek amacıyla Keithley-2400, marka-model tür iletkenlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Her bir numune için ayrı ayrı beş ölçüm değeri alınarak ortalama direnç değeri ve standart sapmalar hesaplanmıştır.



Resim 7.2. İletkenlik analizlerinde kullanılan Keithley-2400 cihazı

7.3.3. Termal karakterizasyon

Termogravimetrik Analiz (TGA): TGA analizlerinde TA Instruments Q500 V20.10 Build 36 cihazı kullanılmıştır. Elde edilen termal bozunma eğrilerinden saf PLA, %0,5 ve %1'lik derişime sahip ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-COOH/PLA filmleri ile %0,5 ve %2'lik derişime sahip MA-g-ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-OH/PLA filmleri için termal bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): DSC N-650 cihazı ile numunelerin camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve erime sıcaklıkları (T_m) değerleri belirlenmiştir. DSC analizleri için numune kütleleri 10 mg ile 13 mg arasında olacak şekilde hazırlanmıştır. Erime eğrilerinden elde edilen T_g ve T_m değerleri 25 °C'den 200 °C'ye kadar olan 10 °C/dak'lık ısıtma hızı için belirlenmiştir. DSC analizleri saf PLA

ve %0,5 ile %2'lik derişime sahip ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-COOH/PLA, MA-g-ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-OH/PLA filmleri için yapılmıştır.

7.3.4. Yüzey karakterizasyonu

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM): AFM analizleri XE-100E cihazı kullanılarak yapılmıştır. Nanokompozit filmlerine ait AFM görüntüleri $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alanda taranmış olup her bir numunenin yüzey pürüzlülüğü değerleri belirlenmiştir. Yapılan analizlerde saf PLA filmine ve %0,5'lik derişime sahip ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-COOH/PLA, MA-g-ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmlerine ait yüzey topolojileri ile nanopartiküllerin PLA matris içindeki dağılımları incelenmiştir.

7.3.5. Mekanik karakterizasyon

Dinamik Mekanik Analizler (DMA): Gabo Eplexor 100 N cihazı ile DMA analizleri yapılarak nanokompozit filmlerin mekanik özellikleri belirlenmiştir. Bu analiz için saf PLA filmi ile %3'lük derişime sahip MA-g-ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmlerinin E' , E'' , $\tan\delta$ değerleri belirlenmiştir.

7.3.6. Yüzey ıslanabilirliğinin karakterizasyonu

Temas Açı Ölçümü: Krüss DSA 100 (Drop Shape Analyzer) cihazı kullanılarak saf PLA ve nanokompozit filmlere ait temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Deiyonize su kullanılarak, oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde her numune için elde edilen dört değer ortalama alınmıştır.



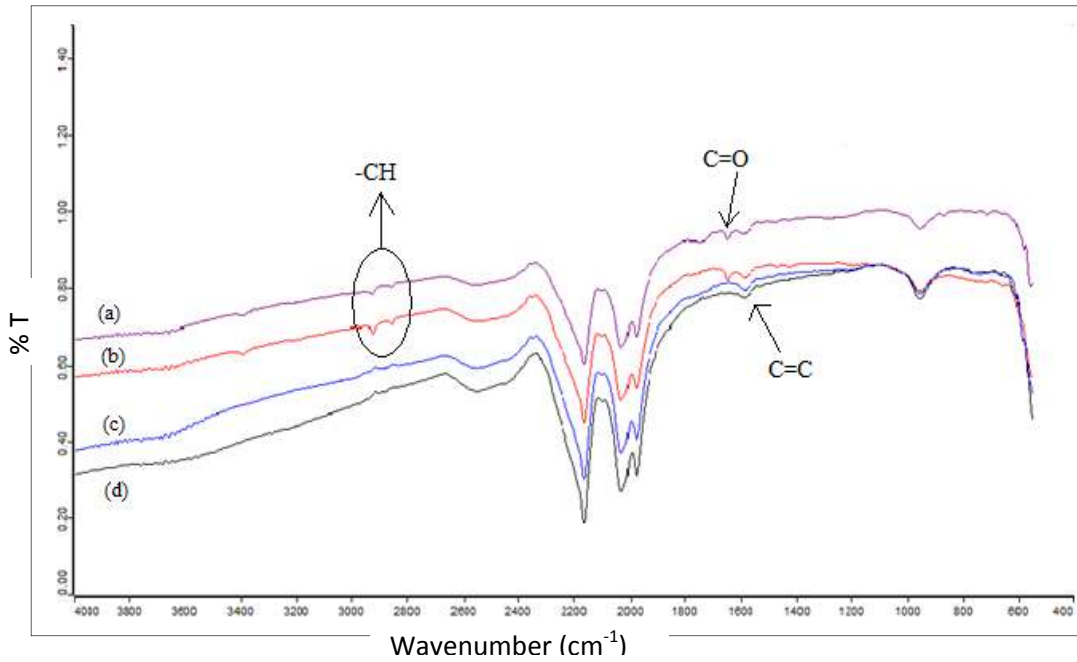
Resim 7.3. Temas aç  ölçümlerinde kullanılan DSA cihazı

8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. FTIR ve ATR Spektroskopisi Analiz Sonuçları

8.1.1. ÇDKNT nanopartiküllerinin ATR analiz sonucu

ATR analizi ile ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, ÇDKNT-OH ve MA-g-ÇDKNT nanopartiküllerinin kimyasal yapı karakterizasyon özelliklerine bakılmıştır. Şekil 8.1 ÇDKNT ile fonksiyonlaştırılmış türlerinin ATR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 8.1. Nanopartiküllerin ATR spektrumları: a) MA-g-ÇDKNT; b) ÇDKNT-COOH; c) ÇDKNT-OH; d) ÇDKNT

ÇDKNT'ye ait piklerin fonksiyonlaştırılmış ÇDKNT nanopartikülleri için de gözlemlendiği Şekil 8.1'de açıkça görülmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken husus ÇDKNT'nin fonksiyonlaştırılmış türlerinin ÇDKNT'den farklı karakteristik pikler gösterip göstermediğidir.

ÇDKNT nanopartikülünde $1600\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında aromatik halkalar ($\text{C} = \text{C}$) için pikler görülmektedir [32]. Şekil 8.1'de de görüldüğü üzere nanopartikül

türlerinin hepsinde bu aralıkta pik görülmüştür. Bu durum ÇDKNT'nin kimyasal yapısında bulunan aromatik halkalarla ilgilidir. 1760-1690 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen pik karbonil ($\text{C}=\text{O}$) grubuna aittir (Çizelge 8.1). ÇDKNT'nin karboksilik asit (COOH) ile fonksiyonlaştırılmış türlerinde karbonil grubuna ait bu pik 1721 cm^{-1} civarında görülmektedir [32].

Çizelge 8.1. Kısaltılmış organik grup frekansları tablosu [35]

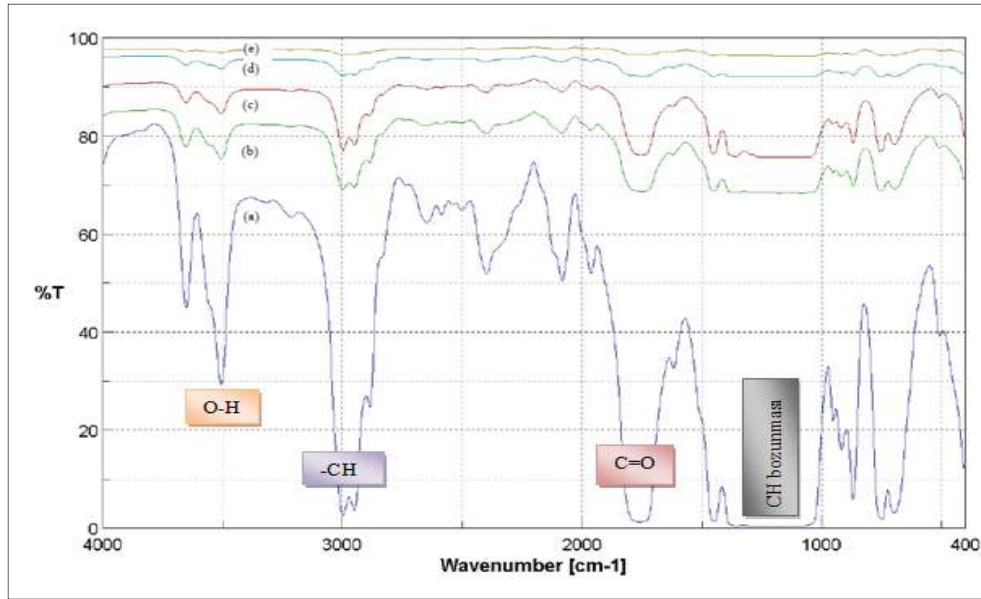
Bağ	Bileşik	Frekans Aralığı (cm^{-1})	Absorplaması
O-H	Monomer alkoller ve fenoller	3690-3590	Değişik
	Hidrojen bağlı alkoller ve fenoller	3600-3200	Değişik
	Monomerik karboksilli asitler	3650-3500	Orta
	Hidrojen bağlı karboksilli asitler	2700-2500	Genişlemiş
C-O	Alkoller, esterler, karboksilli asitler, eterler	1300-1050	Şiddetli
N-H	Aminler, amitler	3500-3300	Orta
C-H	Alkanlar	2970-2850	Şiddetli
C-H	Aromatik halkalar	1470-1340	Şiddetli
		3100-3010	Orta
C-H	Alkenler ($=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \end{array}$)	3095-3010	Orta
		995-675	Şiddetli
C-H	Alkinler (asetilenler)	3300	Şiddetli
C-N	Aminler, amitler,	1360-1180	Şiddetli
C = C	Alkenler	1680-1610	Değişik
C = C	Aromatik halkalar	1600-1500	Değişik
C = O	Aldehitler, ketonlar, esterler, karboksilli asitler,	1760-1690	Şiddetli
C = N	Schiff bazları	1710-1470	Orta
C $\equiv$ C	Alkinler	2260-2100	Değişik
C $\equiv$ N	Nitriller	2280-2210	Şiddetli
NO ₂	Nitro bileşikleri	1570-1500	Şiddetli
		1370-1300	Şiddetli
N = N	Azo bağları	1590-1620	Orta

Maleik anhidrit ile ÇDKNT'nin fonksiyonlaştırılması sonucu maleik anhidritin kimyasal yapısında bulunan bazı organik gruplar ÇDKNT'nin yüzeyine kimyasal bağlarla tutunur. Bu organik gruplardan biri olan karbonil grubu ($C=O$), MA-g-ÇDKNT'ye ait FTIR spektrumunda 1740 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenmiştir [14]. Şekil 8.1 incelendiğinde ÇDKNT-COOH ve MA-g-ÇDKNT nanopartikülleri için $1760\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında karbonil grubuna ($C=O$) ait pik görülmektedir. C-H grubuna ait frekans aralığı $2970\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ şeklindedir. ÇDKNT yüzeyine bağlanan karboksilik asit (COOH) için $-CH$ alkil grubuna ait pik 2853 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1} dalga sayılarında gözlemlenir [12].

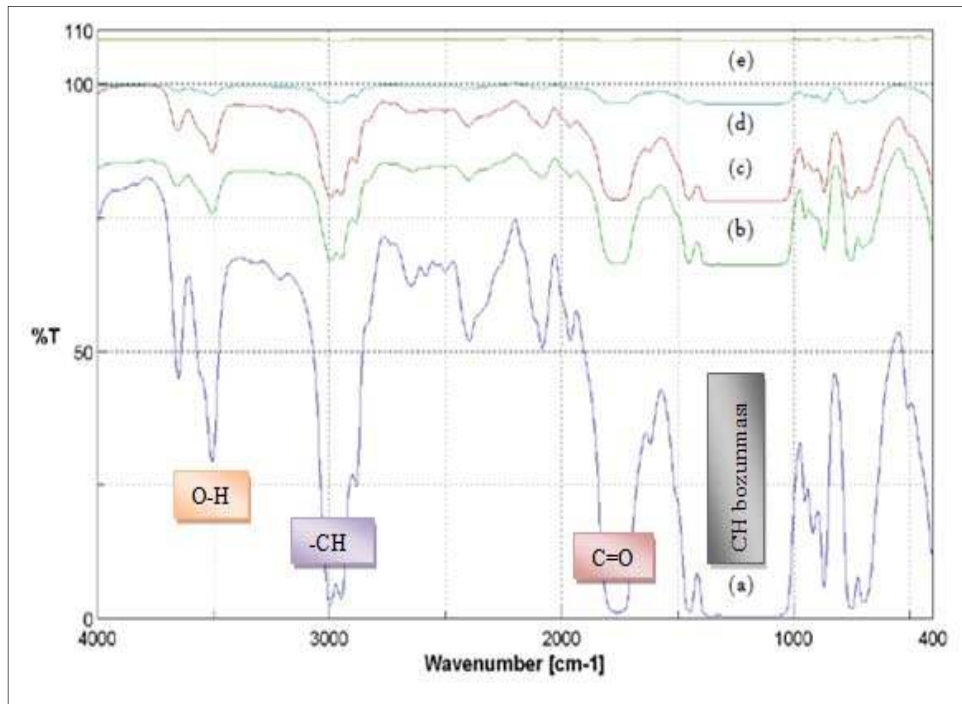
Maleik anhidritin yapısında bulunan $-CH$ alkil grubuna ait pik ise 2848 cm^{-1} ve 2947 cm^{-1} de görülmektedir [14]. ÇDKNT-COOH ve MA-g-ÇDKNT nanopartikülleri için alkanlar (C-H) grubuna ait bu pikler birbirine oldukça yakın olup yapılan deneysel çalışma için 2854 cm^{-1} ve 2917 cm^{-1} dalga sayılarında görülmüştür.

8.1.2. ÇDKNT/PLA nanokompozit filmlerinin FTIR analiz sonucu

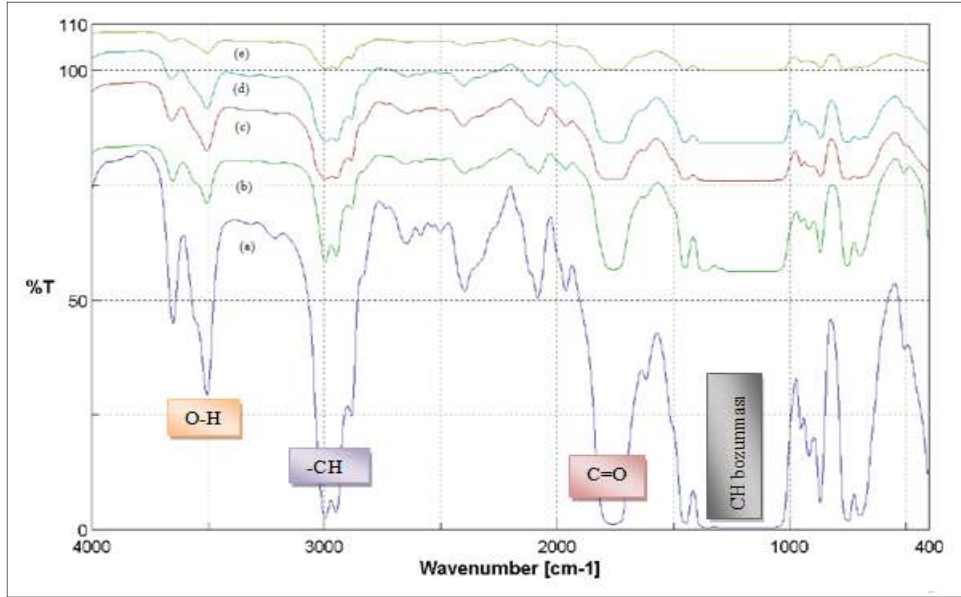
ÇDKNT, ÇDKNT-COOH ve ÇDKNT-OH nanopartiküllerine ait pikler literatürdeki FTIR analizleri ile karşılaştırılmış ve benzer oldukları sonucuna varılmıştır. Deneysel olarak ÇDKNT'nin maleik anhidrit ile fonksiyonlaştırılması ile elde edilen MA-g-ÇDKNT nanopartikülüne ait ATR spektrumları da literatürdeki FTIR analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmiştir. Maleik anhidrite ait karakteristik piklerin MA-g-ÇDKNT nanopartikülünün ATR analizinde görülmesi sonucu ÇDKNT yüzeyine maleik anhidritin kimyasal olarak bağlandığı söylenebilmektedir [14]. Bu şekilde nanopartiküllerin molekül yapılarının ve bu molekül yapılarına bağlanması istenen organik grupların varlığı ATR analizi ile belirlendikten sonra PLA polimeri ile nanokompozit filmleri hazırlanmıştır. Her bir nanopartikül türü (ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, MA-g-ÇDKNT ve ÇDKNT-OH) ile hazırlanan %0,5; %1; %2 ve %3'lük nanokompozit filmlerin FTIR analiz sonuçları aşağıdaki şekillerde gösterildiği gibidir.



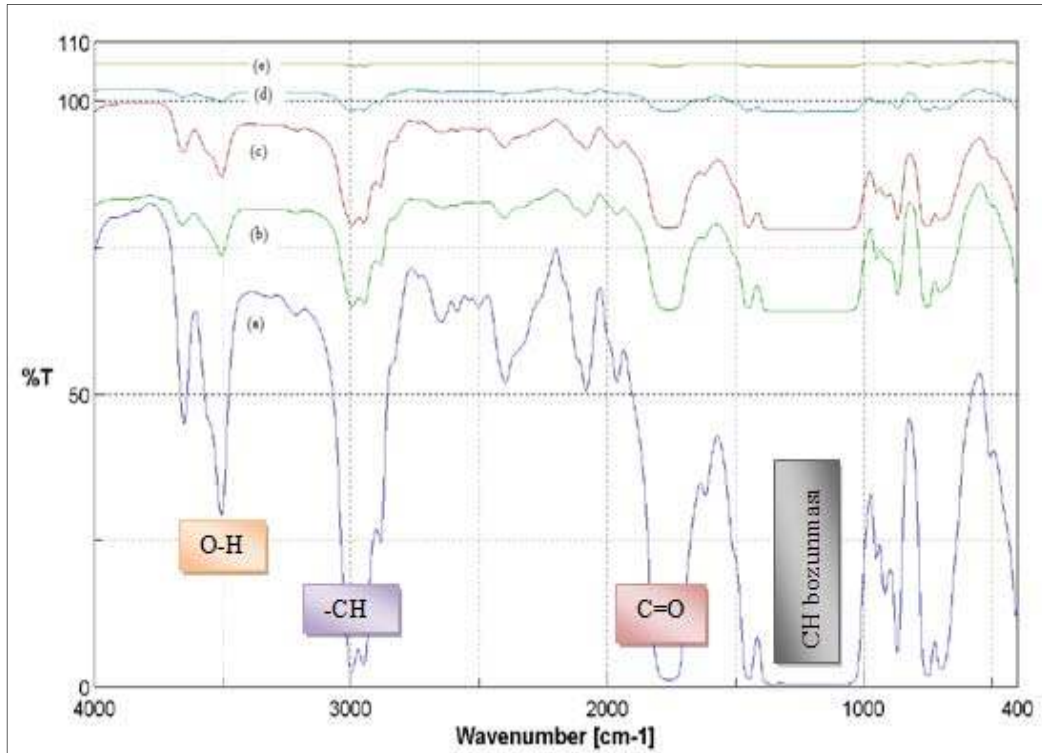
Şekil 8.2. ÇDKNT/PLA nanokompozitlerinin FTIR analiz sonucu. a) Saf PLA; b) %0,5'lik ÇDKNT/PLA; c) %1'lik ÇDKNT/PLA; d) %2'lik ÇDKNT/PLA; e) %3'lük ÇDKNT/PLA



Şekil 8.3. ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozitlerinin FTIR analiz sonucu. a) Saf PLA; b) %0,5'lik ÇDKNT-COOH/PLA; c) %1'lik ÇDKNT-COOH/PLA; d) %2'lik ÇDKNT-COOH/PLA; e) %3'lük ÇDKNT-COOH/PLA



Şekil 8.4. MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozitlerinin FTIR analiz sonucu. a) Saf PLA; b) %0,5'lik MA-g-ÇDKNT/PLA; c) %1'lik MA-g-ÇDKNT/PLA; d) %2'lik MA-g-ÇDKNT/PLA; e) %3'lük MA-g-ÇDKNT/PLA



Şekil 8.5. ÇDKNT-OH/PLA nanokompozitlerinin FTIR analiz sonucu. a) Saf PLA; b) %0,5'lik ÇDKNT-OH/PLA; c) %1'lik ÇDKNT-OH/PLA; d) %2'lik ÇDKNT-OH/PLA; e) %3'lük ÇDKNT-OH/PLA

2900-3000 cm^{-1} aralığındaki C-H gerilme pikleri, 1760 cm^{-1} 'deki C=O (karbonil) absorpsiyon bandı, 1350-1460 cm^{-1} frekans aralığındaki geniş pik CH bozunmasını ve 870 cm^{-1} 'deki pik ise C-C gerilmesini gösterir. Söz konusu bu pikler PLA'nın karakteristik pikleridir [36].

Şekil 8.2-8.5 saf PLA ve bu polimerin ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, MA-g-ÇDKNT ve ÇDKNT-OH'ın artan derişimleriyle hazırlanan nanokompozit filmlerinin FTIR analiz sonuçlarını göstermektedir. Saf PLA'nın FTIR spektrumu incelendiğinde saf PLA'ya ait karakteristik pikler görölmektedir. Saf PLA'ya ait bu pikler ÇDKNT ve modifiyeli ÇDKNT ile hazırlanan %0,5'lik, %1'lik, %2'lik ve %3'lük nanokompozit filmlerinde de gözlemlenir. Nanokompozit filmdeki nanopartikül derişimi arttıkça piklerin şiddeti azalmaktadır. Bunun sebebi artan nanopartikül derişimiyle nanokompozit filmin opaklığının artmasıdır. Siyah renge sahip karbon nanotüp nanopartikülleri FTIR analizlerinde geçirgenliği azaltmaktadırlar.

Hidrojen bağı alkoller ve fenoller (O-H) için frekans aralığı 3600-3200 cm^{-1} şeklindedir (Çizelge 8.1). Şekil 8.2-8.5 incelendiğinde 3500 cm^{-1} civarında hem saf PLA hem de nanokompozit filmleri için pik görölmektedir. Bu durum FTIR spektrumu incelenen malzemelerin hava vb. ortamdan nem absorplamış olabileceklerini gösterir. Nemdeki su molekülünün (H_2O) sahip olduğı hidroksil grubu (-OH), FTIR analizlerinde açıkça görölmektedir. Şekil 8.5'de 3500 cm^{-1} 'de görölen pikin hem fonksiyonlaştırılmış ÇDKNT-OH yapısında bulunan hidroksil grubu (-OH) hem de nanokompozit filmlerin ortamdan absorplamış olabilecekleri nem ile ilgili olduğı değerlendirilmiştir.

8.2. Elektriksel İletkenlik Analiz Sonuçları

Üretilen farklı tür ve derişimlerdeki nanokompozitlerin iletkenlik analizleri için 1cmx5cm boyutlarına sahip dikdörtgen şeklindeki örnekleri hazırlanmıştır. Elde edilen her numunenin kalınlık (Bkz. Ek-1) ve direnç (Bkz. Ek-2) değerleri okunan beş değer ortalaması olarak alınmıştır. Direnç değerleri her bir numune için 2 nokta ve 4 nokta elektriksel iletkenlik ölçümleriyle belirlenmiştir. Cihaz yardımıyla okunan

direnç değerlerinden mevcut hesaplamalar yardımıyla nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

Örnek 8.1. Yapılan çalışmada matris faz olarak kullanılan poli(L-laktik asit)'in 4 nokta elektriksel iletkenlik analizi yardımıyla öz iletkenlik değerinin hesaplanması.

$$A = wxt \quad (5.1)$$

t ile ifade edilen ortalama kalınlık değeri olup EK-1 de verilmiştir.

$$A = 1 \times 0,01326 = 0,01326 \text{ cm}^2$$

$$R = 256 \times 10^7 \Omega$$

Direnç (R) değerleri cihazdan direkt olarak okunmuştur (Bkz. Ek-2)

$$L = 5 \text{ cm}$$

$$\rho = R \times \frac{A}{L} \quad (5.2)$$

$$\rho = 256 \times 10^7 \times \frac{0,01326}{5}$$

$$\rho = 6789120 \text{ ohm.cm}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5.3)$$

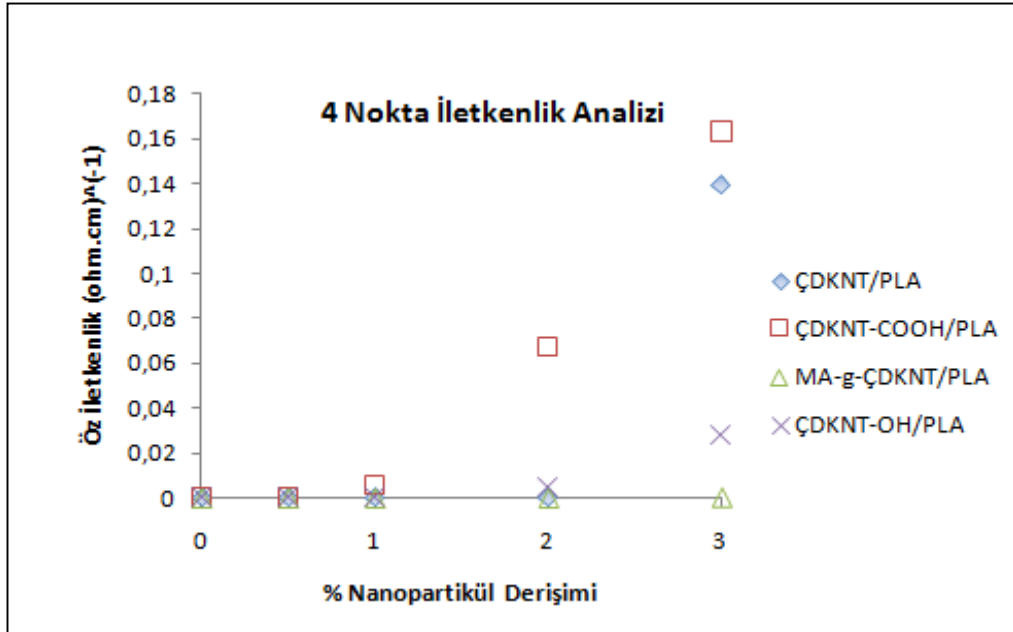
$$\sigma = \frac{1}{6789120}$$

$$\sigma = 1,47 \times 10^{-7} (\text{ohm.cm})^{-1}$$

2 nokta ve 4 nokta iletkenlik ölçüm hesaplamaları birbiriyle kıyaslandığında 4 nokta iletkenlik ölçümleri daha hassas sonuçlar vermektedir. Bu nedenle yapılan ölçümlerde 4 nokta elektriksel iletkenlik analiz sonuçları daha kabul edilebilirdir. Saf polimerin ve nanokompozit malzemelerin 4 nokta elektriksel iletkenlik analiz sonuçları Çizelge 8.2’de gösterildiği şekildedir.

Çizelge 8.2. 4 nokta elektriksel iletkenlik analiz sonucu

Nanopartikül Türü	% Derişim	R (ohm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
ÇDKNT	0	256*10 ⁷	6789120	1,47*10 ⁻⁷
ÇDKNT	0,5	132*10 ⁷	32208*10 ²	3,10*10 ⁻⁷
ÇDKNT	1	224*10 ⁵	48832	2,05*10 ⁻⁵
ÇDKNT	2	642*10 ⁴	12557,52	7,96*10 ⁻⁵
ÇDKNT	3	2720	7,18	0,14
Nanopartikül Türü	% Derişim	R (ohm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
ÇDKNT-COOH	0	256*10 ⁷	6789120	1,47*10 ⁻⁷
ÇDKNT-COOH	0,5	6364*10 ⁵	1967748,8	5,08*10 ⁻⁷
ÇDKNT-COOH	1	478*10 ²	182,02	0,005
ÇDKNT-COOH	2	4780	14,91	0,067
ÇDKNT-COOH	3	2420	6,13	0,163
Nanopartikül Türü	% Derişim	R (ohm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
MA-g-ÇDKNT	0	256*10 ⁷	6789120	1,47*10 ⁻⁷
MA-g-ÇDKNT	0,5	158*10 ⁷	2995680	3,34*10 ⁻⁷
MA-g-ÇDKNT	1	1257*10 ⁶	3112332	3,21*10 ⁻⁷
MA-g-ÇDKNT	2	188*10 ⁴	5023,36	0,0002
MA-g-ÇDKNT	3	8314*10 ²	2301,32	0,0004
Nanopartikül Türü	% Derişim	R (ohm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
ÇDKNT-OH	0	256*10 ⁷	6789120	1,47*10 ⁻⁷
ÇDKNT-OH	0,5	152*10 ⁷	5374720	1,86*10 ⁻⁷
ÇDKNT-OH	1	688*10 ⁶	2039232	4,90*10 ⁻⁷
ÇDKNT-OH	2	908*10 ²	207,75	0,005
ÇDKNT-OH	3	13*10 ³	36,09	0,03



Şekil 8.6. Nanokompozit malzemelerin derişime bağı öz iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması

Matris faz olarak poli(L-laktik asit), takviye elemanı olarak karbon nanotübün kendisinin veya modifiyeli türlerinin kullanılmasıyla elde edilen nanokompozit malzemelerin 4 nokta elektriksel iletkenlik analiz sonuçları Çizelge 8.2’de gösterildiği şekildedir. ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, MA-g-ÇDKNT, ÇDKNT-OH nanopartikülleri ile değişen derişimlerde elde edilen her bir nanokompozit malzemenin elektriksel iletkenliği saf polimerin elektriksel iletkenliğine göre artış göstermiştir. Nanopartikül derişimi arttıkça nanokompozitin elektriksel iletkenlik değeri de artmıştır. Ancak, nanokompozit malzemeler birbiri arasında kıyaslandığında Şekil 8.6’da da görüldüğü üzere en fazla elektriksel iletkenlik artışı sağlayan nanopartikül türü ÇDKNT-COOH şeklindeki asit etkileşimli ÇDKNT olmuştur. Daha sonra sırasıyla ÇDKNT, ÇDKNT-OH ve MA-g-ÇDKNT nanopartikülleri ile elde edilen nanokompozit malzemelerde elektriksel iletkenlik artışı olduğu saptanmıştır.

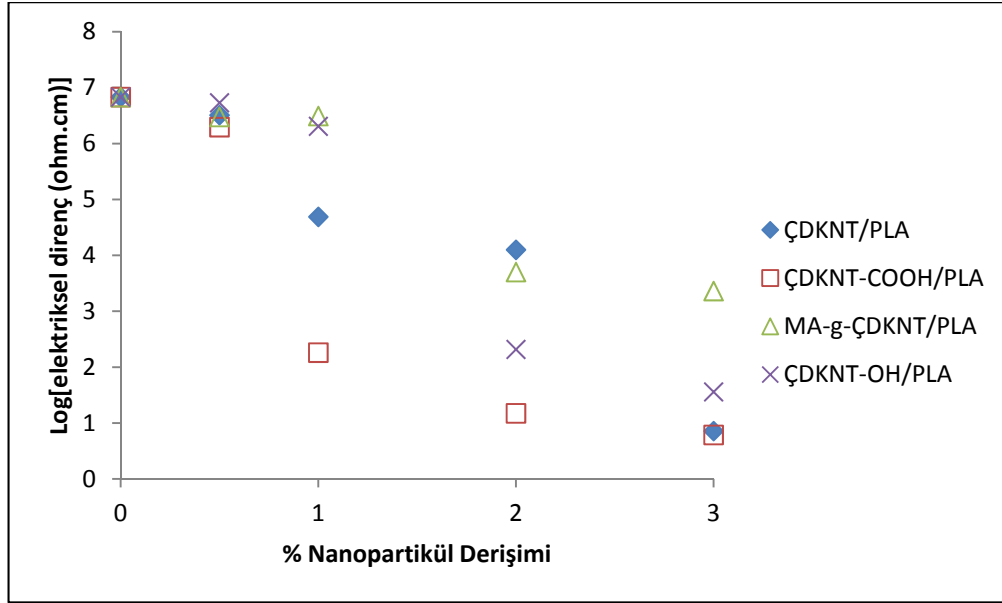
Karbon nanotüpler üstün elektriksel özelliklere sahiptirler. Karbon nanotüpler yüksek aspect oranı ve birçok π -bağlarına (C=C bağı) sahiptirler ve bu nedenle elektronlar karbon nanotüplerdeki π -bağlarından transfer edilmektedir [14]. Kimyasal

fonksiyonlaştırma işlemleri ile π -bağlarının etkinliği engellenmekte ve bu nedenle elektriksel iletkenlik azalmaktadır. Dolayısıyla fonksiyonlaştırılmış KNT nanopartikül türleri ile elde edilen nanokompozit malzemede elektriksel iletkenlik genellikle KNT nanopartikülüyle elde edilenlere göre daha azdır. Diğer taraftan araştırmacılar KNT partiküllerinin $-\text{COOH}$ veya $-\text{OH}$ gruplarıyla fonksiyonlaştırılmış olan türlerinin elektriksel iletkenlik özelliklerinin gelişmiş olabildiğini de vurgulamaktadırlar [24].

Elektriksel iletkenlik değeri oldukça düşük olan poli(L-laktik asit) polimerine karbon nanotüp ilavesiyle karbon nanotüpler de var olan π -bağları sayesinde nanokompozit malzemenin elektriksel iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. En fazla elektriksel iletkenlik artışı ÇDKNT-COOH nanopartikül takviyeli nanokompozit malzemede görülmüştür. Burada dikkat edilmesi gereken husus karboksil ($-\text{COOH}$) grubundaki mevcut karbonil (C=O) grubunun da ayrıca π -bağına sahip olmasıdır. Şekil 8.6'da görüldüğü üzere ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit türlerinde de ÇDKNT/PLA nanokompozitlerinden sonra kayda değer artış gözlemlenmiştir. MA-g- ÇDKNT nanopartikül türü her ne kadar derişimi arttıkça nanokompozit malzemede elektriksel iletkenliği artırsa da ÇDKNT 'nin kendisi ve diğer türleriyle kıyaslandığında bu artış çok düşüktür. Bunun sebebi yukarıda da belirtildiği gibi ÇDKNT 'nin kimyasal olarak fonksiyonlaştırılması sırasında elektron transferini gerçekleştiren π -bağlarının etkinliğini yitirmesidir. Yapılan deneysel çalışma sırasında maleik anhidritin karbon nanotüp partiküllerine kimyasal olarak graft edilmesi sağlanmıştır ve bu nedenle MA-g- ÇDKNT partikül takviyeli nanokompozit malzemede, elektriksel iletkenlik artışı daha düşük olmuştur.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda nanokompozit malzemeye karbon nanotüplerin yüksek elektriksel iletkenlik özelliği kazandırdığı saptanmıştır. Saf polimerin $256 \times 10^7 \Omega$ olan direnç değeri %3'lük ÇDKNT-COOH/PLA ve %3'lük ÇDKNT/PLA nanokompozit malzemede sırasıyla 2420Ω ve 2720Ω değerine düşmüştür. Dirençteki 10^6 mertebesindeki düşüş karbon nanotüplerin mükemmel elektriksel iletkenlik özellik sağladığının göstergesidir. %3'lük ÇDKNT-OH/PLA ve

%3'lük MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozit malzemede ise sırasıyla direnç $13 \cdot 10^3 \Omega$ ve $8314 \cdot 10^2 \Omega$ 'a düşmüştür.



Şekil 8.7. Nanokompozit malzemelerin derişime bağıli elektriksel direnç değerlerinin karşılaştırılması

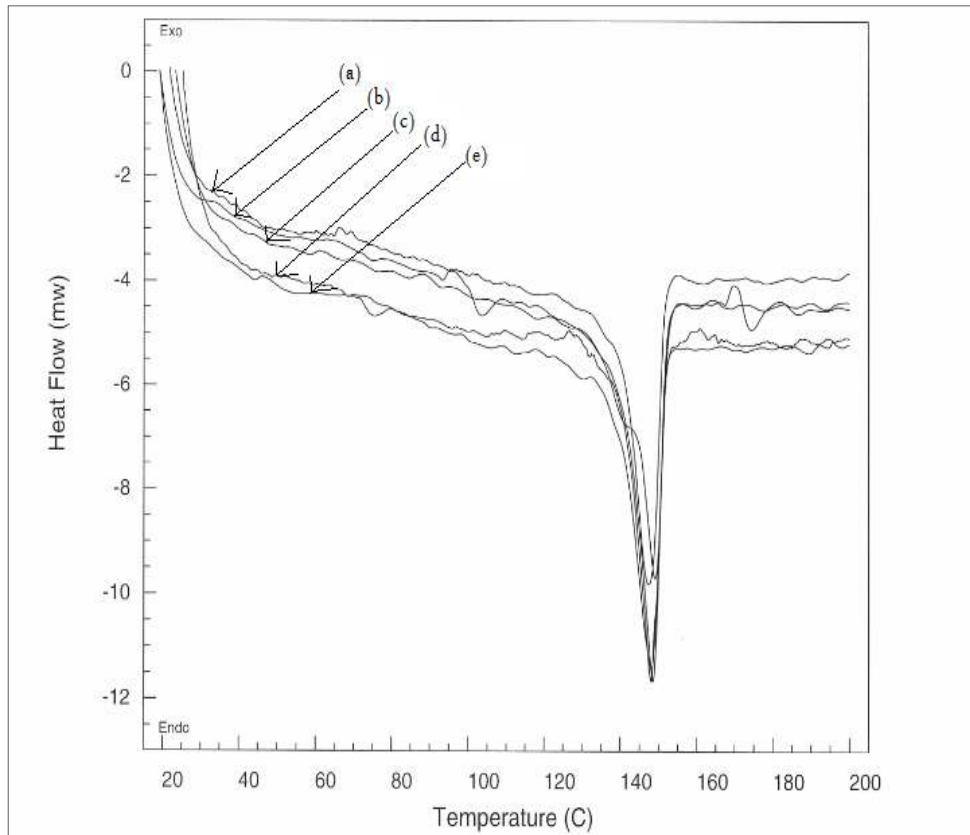
Şekil 8.7'den perkolasyon eşik noktasının ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-COOH/PLA, MA-g-ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-OH/PLA nanokompozitleri için sırasıyla %2; %1; %1; %1 nanopartikül derişimlerinde gözlemlendiği söylenebilir. Nanokompozit malzemelerin içerdiği nanopartikül derişimi arttıkça direnç değerinin düştüğü dolayısıyla elektriksel iletkenliğin arttığı yapılan ölçümlerde açıkça grlmektedir. Fakat direnç değerinin büyük düşüş gösterdiği derişim miktarları perkolasyon eşik noktasını işaret etmektedir. Bu noktadan sonra direnç değeri artık çok fazla düşüş göstermemekte ya da aynı değerde kalmaktadır.

Elektriksel iletkenlik analizlerinde elde edilen 2 nokta elektriksel iletkenlik ölçümlerine dair analiz sonuçları EK-2'de verilmiştir.

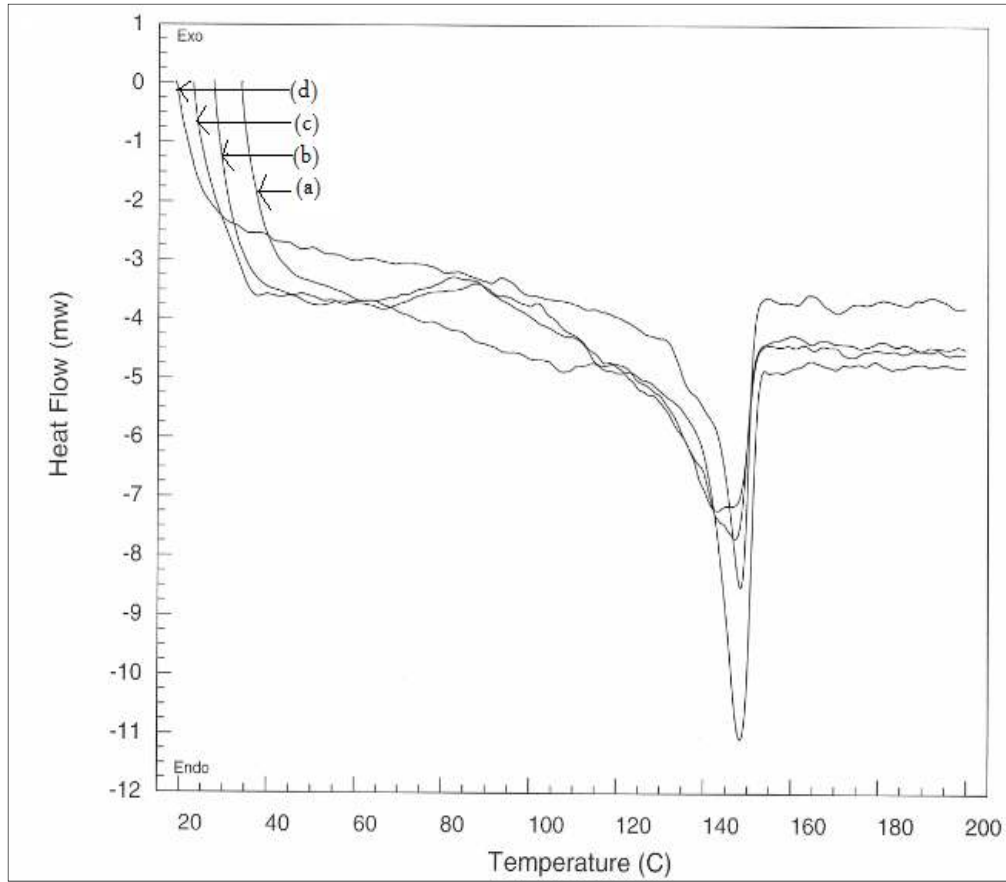
8.3. Nanokompozit Malzemelerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Analiz Sonuçları

Saf PLA ile %0,5'lik ve %2'lik derişimlere sahip ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-COOH/PLA, MA-g-ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmlerine ait DSC analiz sonuçları EK-3'de verilmiştir. Şekil 8.8 ve Şekil 8.9'da da saf PLA'ya ve nanokompozitlere ait DSC analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 8.8. Saf PLA ile ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozit filmlerine ait DSC analiz sonucu. a) %0,5'lik ÇDKNT-COOH/PLA; b) %0,5'lik ÇDKNT/PLA; c) Saf PLA; d) %2'lik ÇDKNT/PLA; e) %2'lik ÇDKNT-COOH/PLA



Şekil 8.9. MA-g-ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmlerine ait DSC analiz sonuçları. a) %0,5'lik MA-g-ÇDKNT /PLA; b) %2'lik MA- g- ÇDKNT/PLA; c) %0,5'lik ÇDKNT-OH/PLA; d) %2'lik ÇDKNT- OH/PLA

DSC analiz sonuçlarından elde edilen T_m , T_g ve ΔH_m değerleri ile hesaplanan X_c değeri Çizelge 8.3'de belirtildiği şekildedir. % PLA kristalinitesi değerini ifade eden X_c :

$$(\%) \text{ Kristilanite} = (\Delta H_m / 93,7) \times 100 \quad (8.1)$$

formülünden hesaplanmıştır. Burada ΔH_m erime entalpisidir (J/g) ve DSC analiz sonuçlarından elde edilir [37].

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) altındaki sıcaklıklarda polimerler sert ve kırılganken, T_g üstündeki sıcaklıklarda esnek ve yumuşaktırlar. Camsı geçiş sıcaklığı uzun polimer

zincir yapısıyla ilgilidir. Matris faz ile takviye elemanı arasındaki kuvvetli etkileşimin polimer zincir etkinliğini azalttığı ve bu nedenle Tg değerinin artış gösterdiği söylenebilir. ÇDKNT-OH nanopartikülleri ile PLA arasındaki kuvvetli etkileşim sonucu ÇDKNT-OH nanopartikülleri PLA polimer zincirlerinin hareketliliğini engelleyecek şekilde dağılım göstererek Tg değerinin artışına sebep olmuştur [32]. Yapılan deneysel çalışmada ÇDKNT-OH/PLA nanokompoziti için Tg değeri 85,78 °C'den 87,74 °C'ye artmıştır ve bu değer saf PLA'nınkinden yüksektir. Genel olarak, ÇDKNT, ÇDKNT-COOH ve MA-g-ÇDKNT takviyeli nanokompozit malzemelerde derişim arttıkça Tg değeri artmıştır ve bu değerler saf PLA için bulunan Tg değerine yakındır.

Çizelge 8.3. Değişik türdeki ÇDKNT nanopartikülleri ile takviyelendirilmiş PLA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), erime sıcaklığı (Tm), erime entalpisi (ΔH_m) ve X_c (% PLA kristalinitesi) değerleri

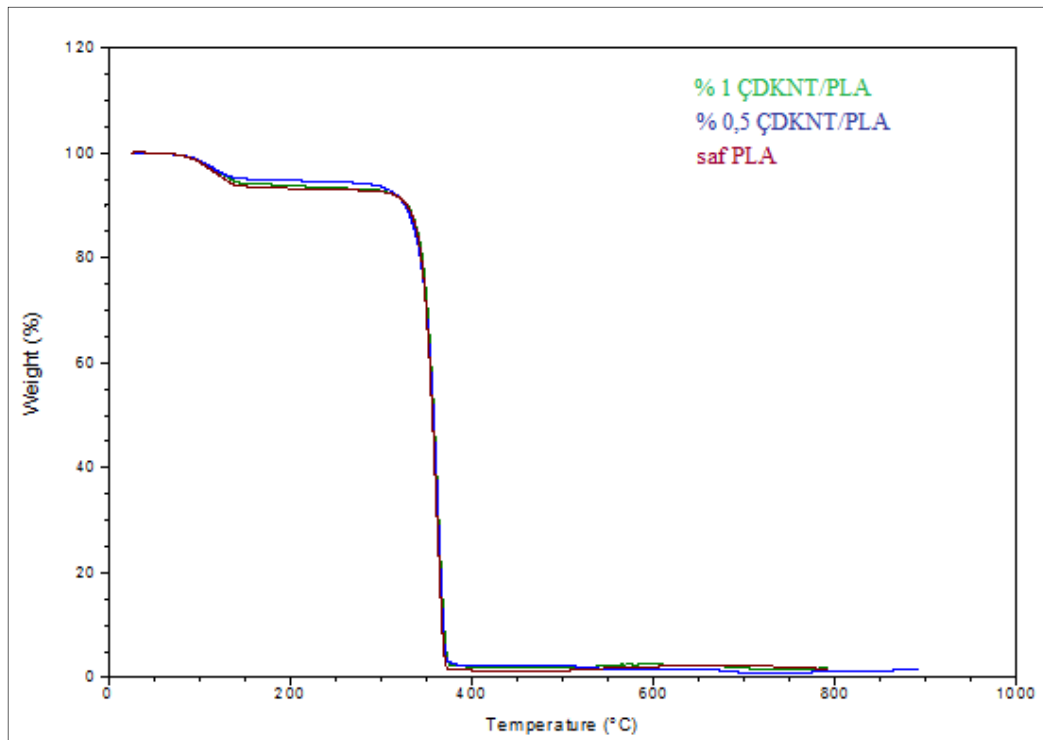
Nanopartikül Türü	% Derişim	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (% PLA kristalinitesi)
ÇDKNT	0	73,70	149,12	28,30	30,20
ÇDKNT	0,5	70,58	148,49	31,29	33,39
ÇDKNT	2	74,82	148,10	30,97	33,05
Nanopartikül Türü	% Derişim	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (% PLA kristalinitesi)
ÇDKNT-COOH	0	73,70	149,12	28,30	30,20
ÇDKNT-COOH	0,5	66,85	147,41	32,57	34,76
ÇDKNT-COOH	2	72,78	148,10	29,61	31,60
Nanopartikül Türü	% Derişim	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (% PLA kristalinitesi)
MA-g-ÇDKNT	0	73,70	149,12	28,30	30,20
MA-g-ÇDKNT	0,5	68,64	148,33	32,98	35,20
MA-g-ÇDKNT	2	69,46	142,96	37,61	40,14
Nanopartikül Türü	% Derişim	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (% PLA kristalinitesi)
ÇDKNT-OH	0	73,70	149,12	28,30	30,20
ÇDKNT-OH	0,5	85,78	147,17	46,67	49,81
ÇDKNT-OH	2	87,74	148,43	30,88	32,96

DSC analiz sonuçlarından nanokompozit malzemelere ait erime sıcaklığı (Tm) değerlerinin saf PLA'nınkinden düşük olduğu görülmüştür. PLA'ya ilave edilen

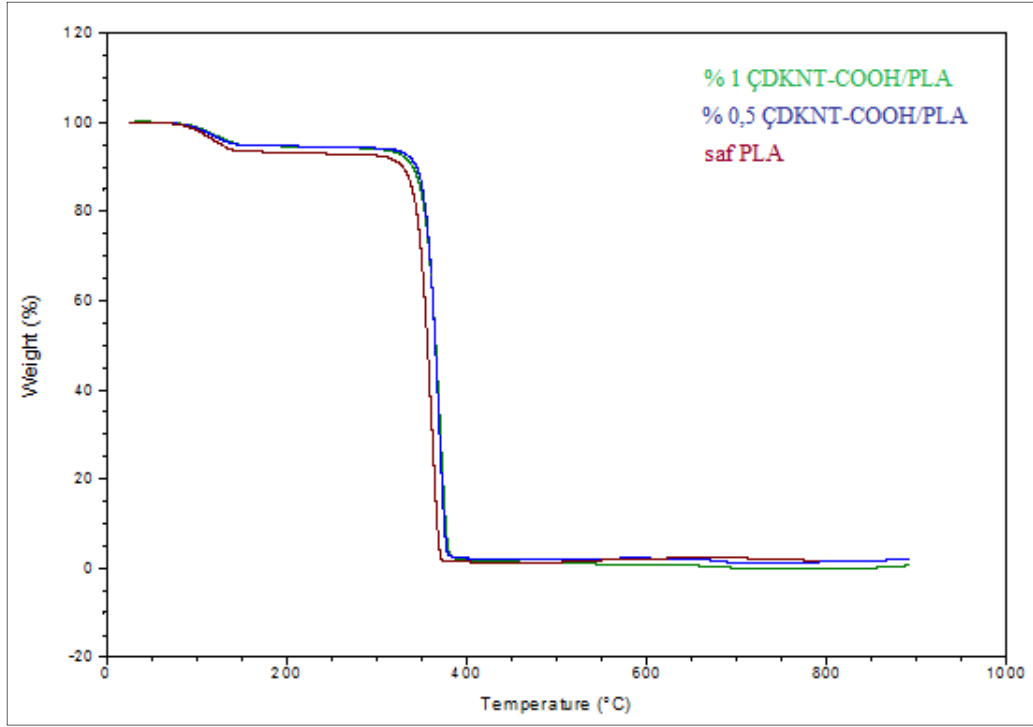
nanopartiküllerin PLA polimer zincir hareketliliğini engellediği böylelikle T_m değerinin azaldığı söylenebilir [32]. Çizelge 8.3'den en düşük T_m değerinin %2'lik MA-g-ÇDKNT/PLA için 142,92 °C olduğu görülmektedir. Diğer taraftan ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-COOH/PLA, MA-g-ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-OH/PLA nanokompozitlerine ait erime entalpi değerleri (ΔH_m) saf PLA'ninkinden yüksektir.

8.4. Nanokompozit Malzemelerin Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

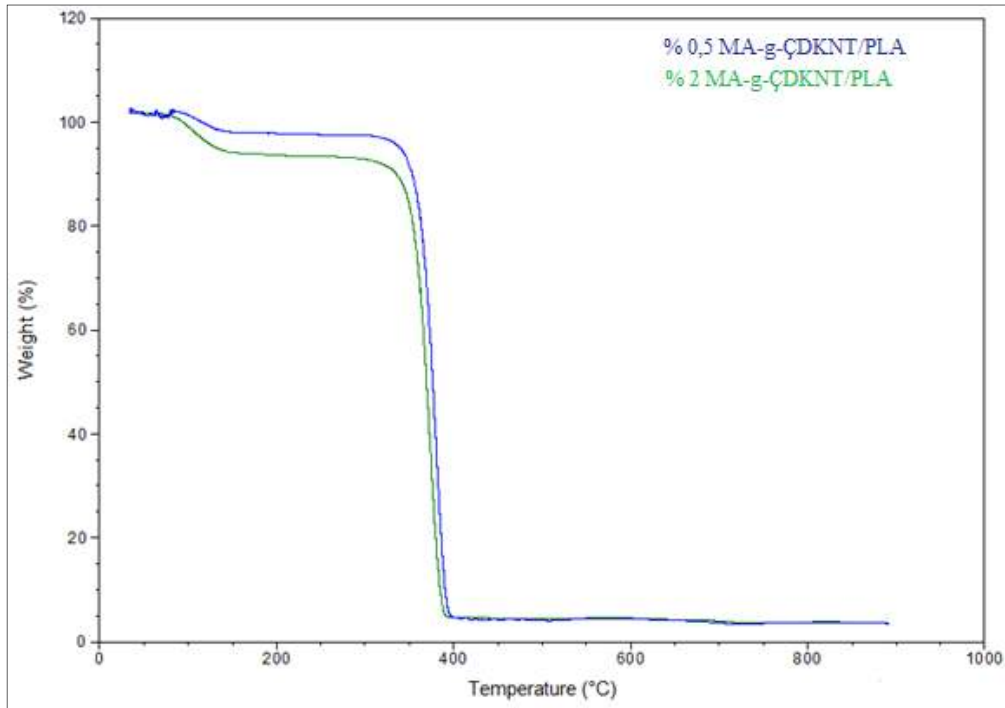
Saf PLA ile %0,5'lik ve %1'lik derişimlere sahip ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-COOH/PLA ve %0,5'lik, %2'lik derişimlerdeki MA-g-ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmlerine ait TGA analiz sonuçları EK-4'de verilmiştir. Şekil 8.10, Şekil 8.11, 8.12 ve 8.13'te ise nanokompozitlere ait TGA analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.



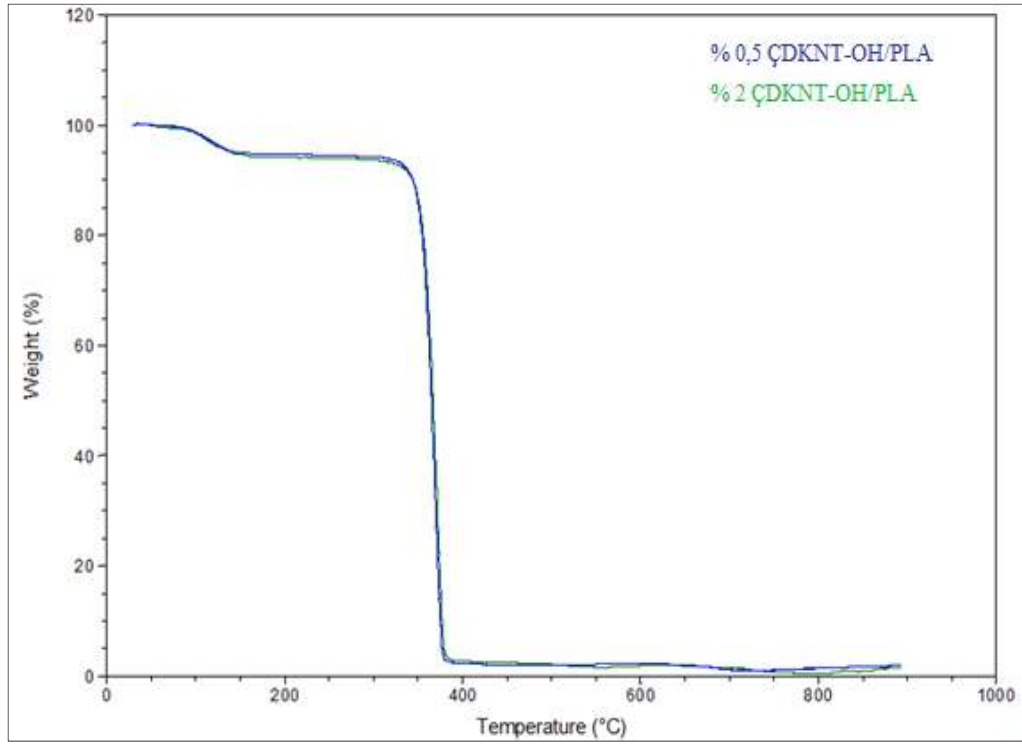
Şekil 8.10. ÇDKNT/PLA (%0,5'lik ve %1'lik) nanokompozit filmine ve saf PLA filmine ait TGA termogramı



Şekil 8.11. ÇDKNT-COOH/PLA (%0,5'lik ve %1'lik) nanokompozit filmine ve saf PLA filmine ait TGA termogramı



Şekil 8.12. MA-g-ÇDKNT/PLA (%0,5'lik ve %2'lik) nanokompozit filmlerine ait TGA termogramı



Şekil 8.13. ÇDKNT-OH/PLA (%0,5'lik ve %2'lik) nanokompozit filmlerine ait TGA termogramı

Çizelge 8.4. TGA analizlerine ait bozunma sıcaklık değerleri ve % kalan madde miktarları

Nanopartikül Türü	% Derişim	İlk bozunma sıcaklığı (°C)	Son bozunma sıcaklığı (°C)	% Kalan Miktar (800 °C)
ÇDKNT	0	328,91	370,28	1,635
ÇDKNT	0,5	325,69	371,29	1,531
ÇDKNT	1	332,16	371,67	1,820
Nanopartikül Türü	% Derişim	İlk bozunma sıcaklığı (°C)	Son bozunma sıcaklığı (°C)	% Kalan Miktar (800 °C)
ÇDKNT-COOH	0	328,91	370,28	1,635
ÇDKNT-COOH	0,5	344,85	377,61	1,986
ÇDKNT-COOH	1	343,23	379,21	0,595
Nanopartikül Türü	% Derişim	İlk bozunma sıcaklığı (°C)	Son bozunma sıcaklığı (°C)	% Kalan Miktar (800 °C)
MA-g-ÇDKNT	0	328,91	370,28	1,635
MA-g-ÇDKNT	0,5	347	393,31	0,9757
MA-g-ÇDKNT	2	340,57	386,74	1,752
Nanopartikül Türü	% Derişim	İlk bozunma sıcaklığı (°C)	Son bozunma sıcaklığı (°C)	% Kalan Miktar (800 °C)
ÇDKNT-OH	0	328,91	370,28	1,635
ÇDKNT-OH	0,5	341,58	377,12	1,986
ÇDKNT-OH	2	345,78	378,96	1,492

Yapılan deneysel çalışmada, PLA'nın termal bozunma sıcaklığına ve termal kararlılık özelliğine ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, MA-g-ÇDKNT ve ÇDKNT-OH nanopartiküllerinin etkisi TGA analizleri ile incelenmiştir. Chrissafis'in ÇDKNT-COOH ile takviyelendirilmiş PLA'nın termal bozunma kinetiğini inceleyen çalışmasında [19] ve Kuan ve ark. PLA polimerini karbon nanotüplerle takviyelendirdikleri çalışmalarında [33] nanokompozitlerin termal bozunma sıcaklıklarının saf PLA'nın termal bozunma sıcaklığından daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Şekil 8.10-8.13'de ağırlık kaybının büyük kısmının 300 °C ile 400 °C sıcaklık aralığında olduğu görülür. Bunun sebebi PLA'nın termal bozunmasının bu sıcaklık aralığında olmasındandır [38]. Karbon nanotüpler vakum ortamında 2800 °C ve üstündeki sıcaklıklarda termal kararlılık gösterirler [30] ve bu nedenle TGA analizlerinde 800 °C üzerindeki sıcaklıklarda geriye kalan madde miktarı karbon

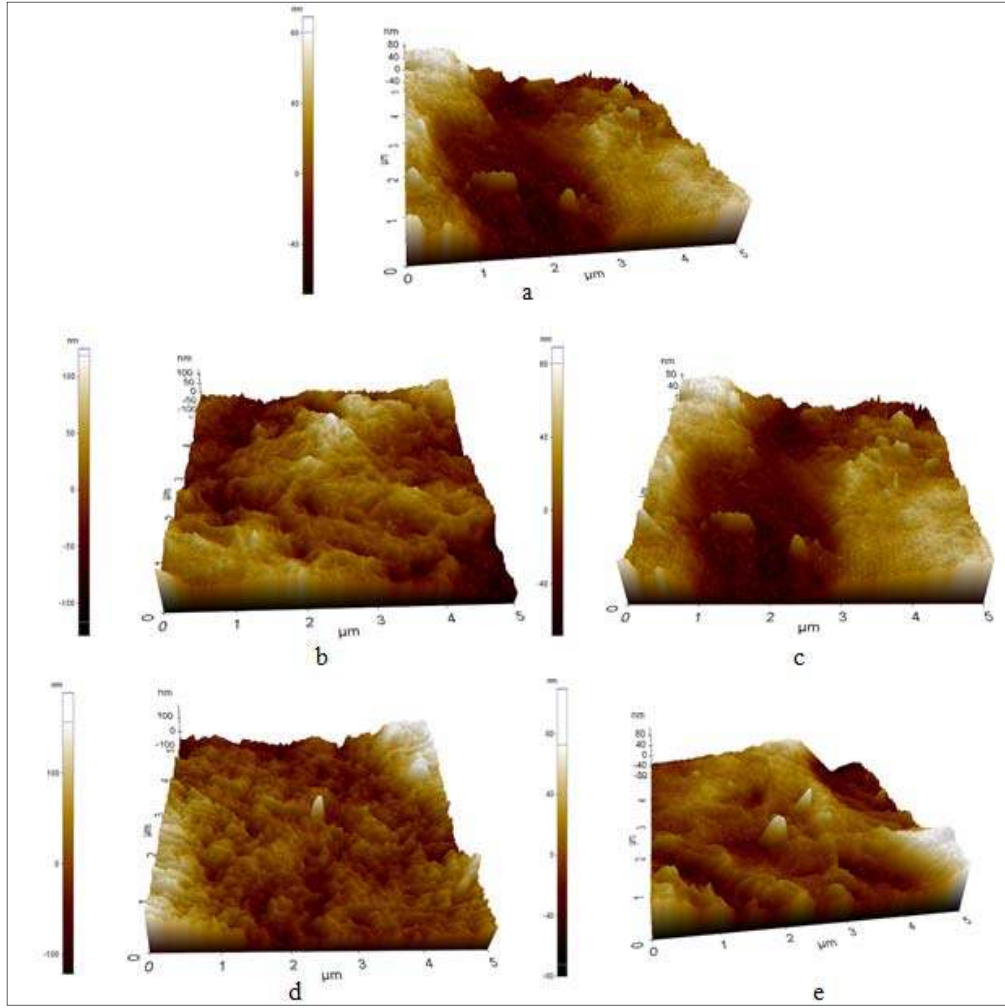
nanotüplerle ilgilidir [12]. Çizelge 8.4 incelendiğinde nanokompozit filmlerin ilk ve son bozunma sıcaklık değerlerinin saf PLA'ninkinden yüksek olduğu görülür. Saf PLA için 328,91 olan ilk bozunma sıcaklığı %0,5 MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozit filminde 347 °C'ye yükselmiştir. %0,5 MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompoziti en yüksek termal kararlılığı gösterirken diğer nanokompozitlerin de termal kararlılıklarının saf PLA'dan daha yüksek olduğu yapılan çalışmada saptanmıştır.

8.5. Nanokompozit Malzemelerin Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Yapılan deneysel çalışmada ÇDKNT nanopartiküllerinin kloroform çözücüsündeki dağılımını iyileştirmek ve PLA matrisi tarafından ıslanabilirliğini geliştirmek amacıyla ÇDKNT yüzeyinin maleik anhidrit ile modifiyesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylece MA-g-ÇDKNT nanopartiküllerinin kloroform çözücüsünde homojen dağılımı gerçekleştirilmiş ve nanopartiküller çözelti ortamında çökmeden daha uzun süre kalmışlardır. Polimer matris-nanopartiküller arasındaki uyumluluk yapılan AFM analizleri ile belirlenmiştir.

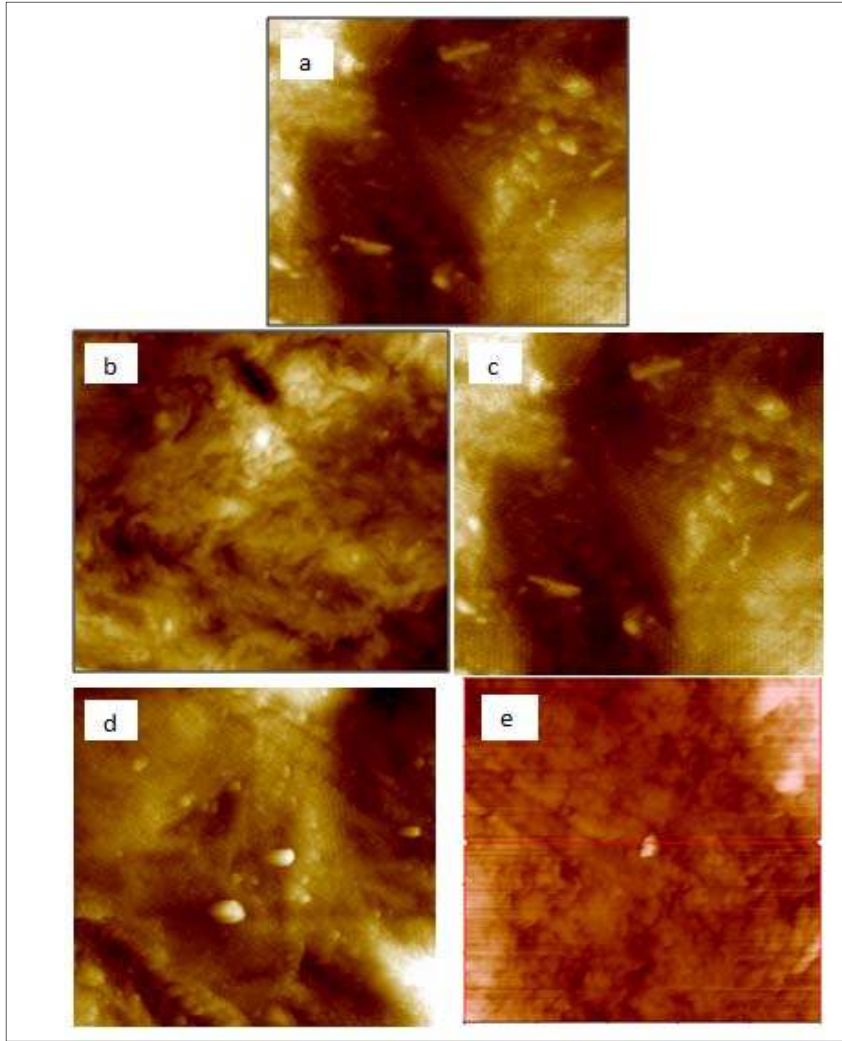
Genel olarak yüzey modifiyeli karbon nanotüp partikülleri, yüzey modifiyesiz karbon nanotüp partiküllerine göre polimer matrisle daha kuvvetli ara yüzey bağı oluşturmaktadırlar [13, 39].

%0,5'lik derişimlere sahip ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-COOH/PLA, MA-g-ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-OH/PLA nanokompozitlerinin yüzey topolojileri Resim 8.1'de verilen AFM resimlerinden görülmektedir. AFM analizlerine ait 2D (2 boyutlu) görüntüler Resim 8.2'de yer almaktadır. Yüzey pürüzlülük değerleri (Rz) Çizelge 8.5'de yer almaktadır.



Resim 8.1. Saf PLA filmine ve nanokompozit malzemelere ait AFM resimleri
a) saf PLA; b) ÇDKNT/PLA; c) ÇDKNT-COOH/PLA;
d) MA-g-ÇDKNT/PLA; e) ÇDKNT-OH/PLA

Nanokompozit malzemelere ait film numunelerinin yüzeyleri $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 'lik bir alanda taranmıştır. Nanokompozit filmlerin Resim 8.1'de ve Resim 8.2'de verilen 3D (3 boyutlu) ve 2D (2 boyutlu) görüntülerinde en iyi nanopartikül-matris etkileşiminin MA-g-ÇDKNT/PLA filmine ait olduğu görülmektedir. Bu nedenle maleik anhidrit ile fonksiyonlaştırılan ÇDKNT nanopartiküllerinin PLA matris tarafından ıslanabilirliğinin oldukça iyi olduğu söylenebilir.



Resim 8.2. Saf PLA ve nanokompozit filmlerin 2D AFM görüntüleri, a) saf PLA; b) %0,5'lik ÇDKNT/PLA; c) %0,5'lik ÇDKNT-COOH/PLA; d) %0,5'lik ÇDKNT-OH/PLA; e) %0,5'lik MA-g-ÇDKNT/PLA

Çizelge 8.5. Polimer ve nanokompozitlerin yüzey pürüzlülük değerleri

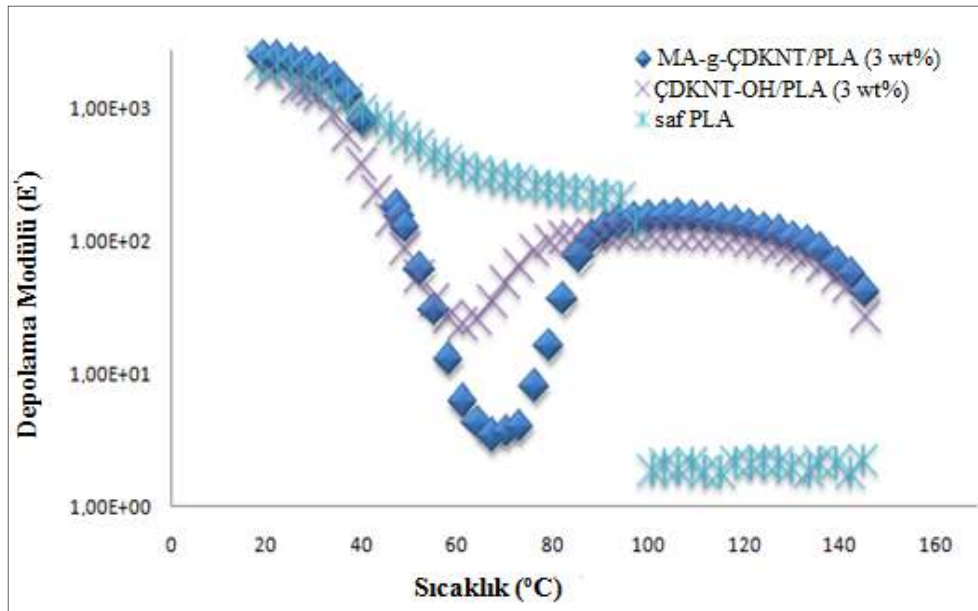
Nanokompozit türü	Rz (Yüzey pürüzlülük değeri) (nm)
PLA	39,59
ÇDKNT	23,15
ÇDKNT-COOH	36,12
ÇDKNT-OH	20,51
MA-g-ÇDKNT	46,47

Nanokompozit filmlerin yüzey pürüzlülüğü kıyaslandığında en pürüzlü yüzeyin MA-g-ÇDKNT içeren nanokompozit filmde olduğu Çizelge 8.5'den anlaşılmaktadır. Saf

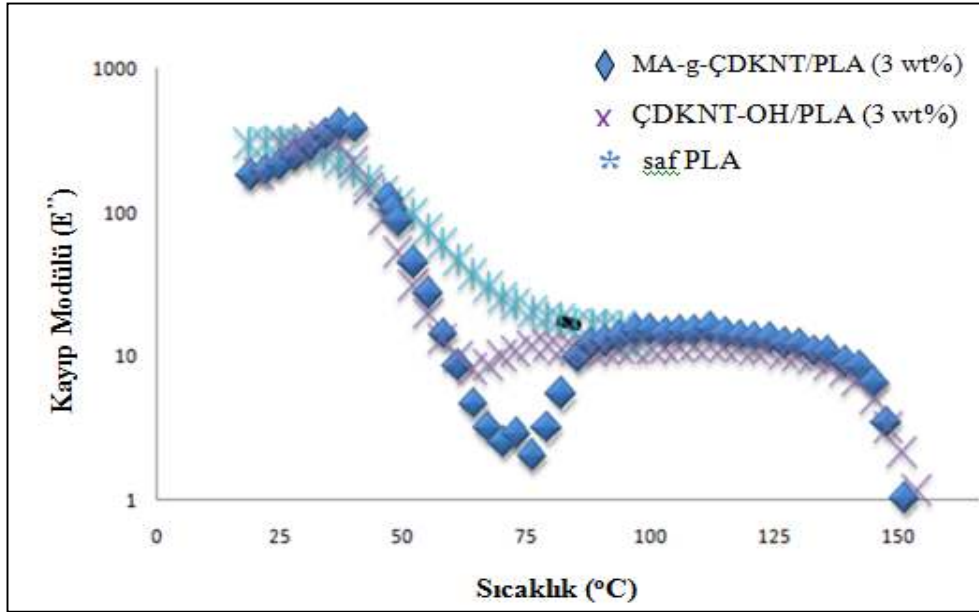
PLA 39,59 nm yüzey pürüzlülüğüne sahipken MA-g-ÇDKNT/PLA için bu değer 46,47 çıkmıştır. MA-g-ÇDKNT'nin polimere eklenmesiyle pürüzlülüğün arttığı düşünülmüştür.

8.6. Nanokompozit Malzemelerin Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Sonuçları

%3'lük derişime sahip MA-g-ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-OH/PLA nanokompozitleri ile saf PLA'nın mekanik özellikleri DMA yöntemiyle incelenmiştir.



Şekil 8.14. Depolama modülü (E') ile sıcaklık arasındaki ilişki

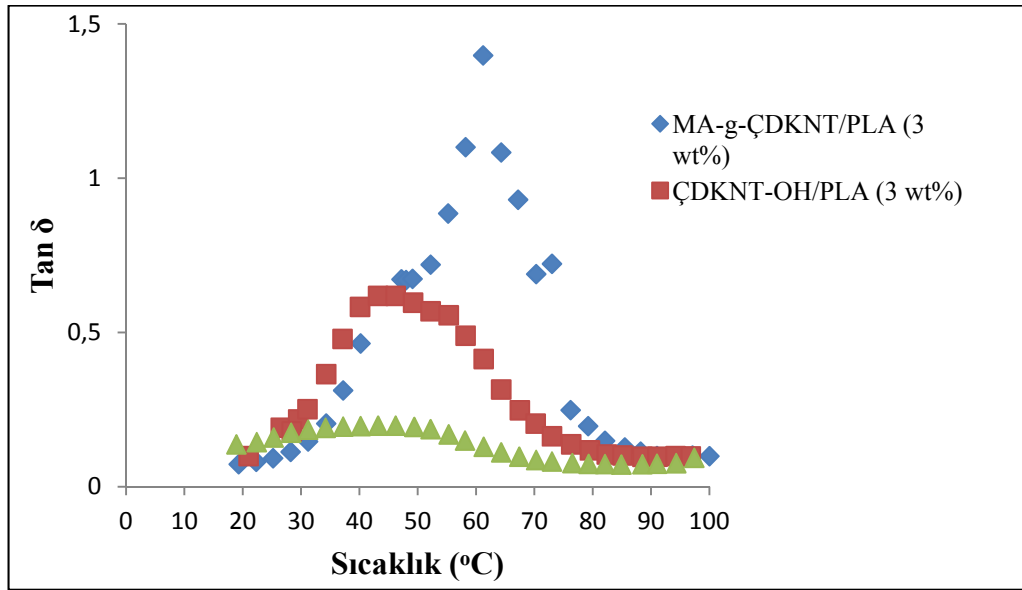


Şekil 8.15. Kayıp modülü (E'') ile sıcaklık arasındaki ilişki

Çizelge 8.6. DMA analiz sonuçlarından elde edilen camı geçiş sıcaklıkları

Sıcaklık	saf PLA	ÇDKNT-OH/PLA	MA-g-ÇDKNT/PLA
Tg1 (°C)	46,2	46,2	46,2
Tg2 (°C)	---	---	61,2

Şekil 8.14 ve Şekil 8.15 incelendiğinde MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozitinin daha elastik ve sünek yapıya sahip olduğu söylenebilir. ÇDKNT-OH/PLA nanokompoziti de MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompoziti kadar olmasa da elastiktir denilebilir. Çizelge 8.6'da belirtilen Tg değerleri depolama modülüne ait grafiğin camı geçiş bölgesindeki eğiminden elde edilir. Saf PLA için 46,2 °C olan Tg değeri MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozitinde 61,2 °C'ye yükselmiştir. Bunun sebebi takviye elemanı olarak kullanılan MA-g-ÇDKNT nanopartiküllerinin nanokompozit içinde Tg değerini artırmasıdır [17].



Şekil 8.16. Saf PLA ile MA-g-ÇDKNT ve ÇDKNT-OH/PLA nanokompozitlerinin sıcaklığa bağlı tan δ değişimi

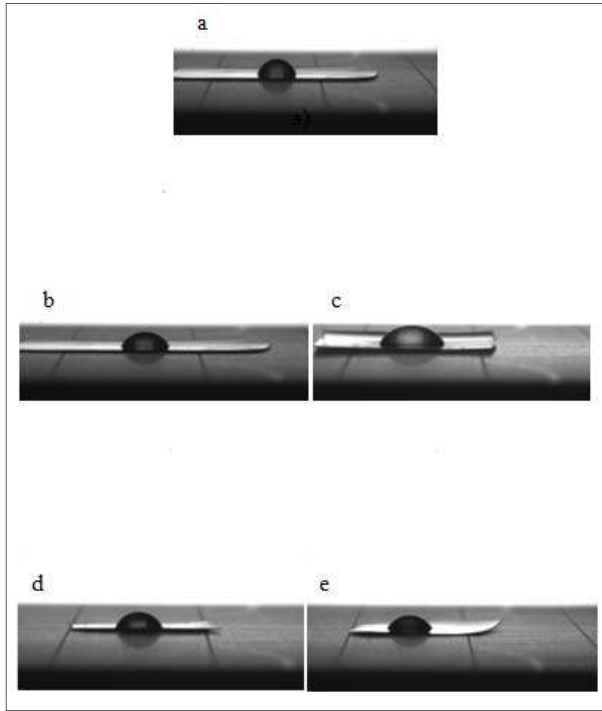
Şekil 8.16 incelendiğinde saf PLA, MA-g-ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-OH/PLA'nın sıcaklığa bağlı tan δ değişimi görülmektedir.

Belirli sıcaklığa kadar tan δ değeri segmental hareketin başlamasıyla hızlı bir şekilde artar ve daha sonra tekrar azalır. Genel olarak, polimer zincirlerindeki hareketliliği dolgu maddesi engellediği için pik yoğunluğu azalır ve pik daha yayvan bir hal alır. Malzemelere ait tan δ değerinin daha yüksek sıcaklıklara kayması polimer matris ile fonksiyonlaştırılmış-ÇDKNT nanopartikülleri arasındaki ara yüzey bağının kuvvetli olduğunu işaret eder [32]. Şekil 8.16'da da görüldüğü gibi tan δ değeri %3'lük MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompoziti için yüksek sıcaklıklara kaymıştır ve daha keskin bir pik vermiştir. Bu nedenle MA-g-ÇDKNT ile PLA polimer arasındaki uyumun oldukça iyi olduğu ve ara yüzey yapışmasının başarılı olduğu söylenebilir.

ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozit malzemeleri oldukça sert ve kırılgan olduklarından dolayı bu malzemelerin DMA analizleri yapılamamıştır.

8.7. Yüzey Temas Açısı Analiz Sonuçları

ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-COOH/PLA, MA-g-ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmlerinin %0,5; %1; %2 ve %3'lük derişimleri için her birinin temas açısı değeri deiyonize suyun yüzeyde yaptığı açı ile belirlenmiştir.



Resim 8.3. Saf PLA ve nanokompozit malzemeler için temas açı değeri,
a) saf PLA; b) ÇDKNT/PLA; c) ÇDKNT-COOH/PLA;
d) MA-g- ÇDKNT/PLA; e) ÇDKNT-OH/PLA

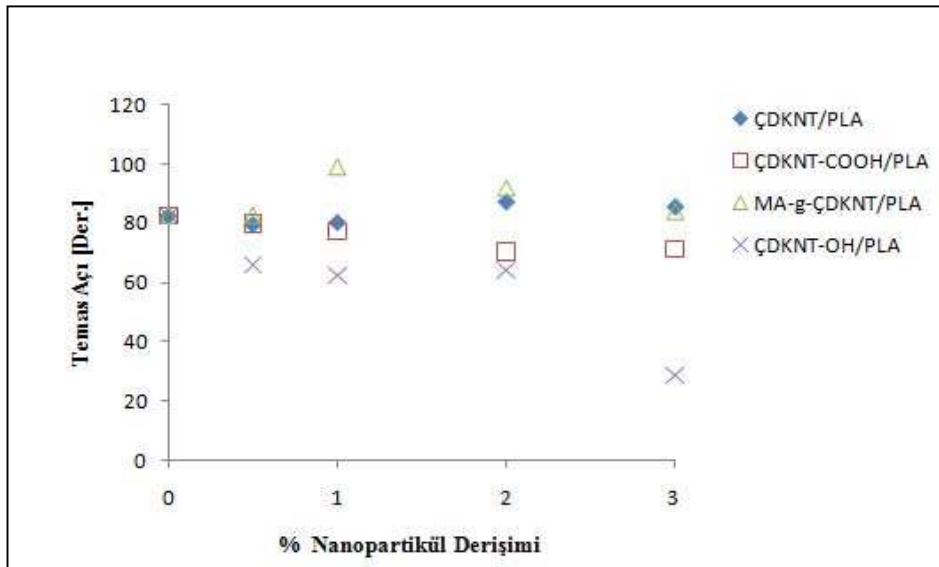
Resim 8.3'de saf PLA ile %3'lük nanokompozit filmlerine ait temas açı analizleri sırasında kaydedilen resimler mevcuttur. Çizelge 8.7'de saf PLA ve nanokompozitler için ölçülen ise temas açı değeri verilmiştir.

Çizelge 8.7. Saf PLA ve nanokompozit malzemelerin deiyonize su ile yaptıkları yüzey temas açısı değerleri

Nanopartikül Türü	% Derişim	Temas Açısı (°)
ÇDKNT	0	82,55±6,72
ÇDKNT	0,5	79,65±4,04
ÇDKNT	1	80,35±7,06
ÇDKNT	2	87,46±0,56
ÇDKNT	3	85,75±5,95
Nanopartikül Türü	% Derişim	Temas Açısı (°)
ÇDKNT-COOH	0	82,55±6,72
ÇDKNT-COOH	0,5	79,9±9,0
ÇDKNT-COOH	1	77,08±9,30
ÇDKNT-COOH	2	70,4±12,40
ÇDKNT-COOH	3	71,43±6,64
Nanopartikül Türü	% Derişim	Temas Açısı (°)
MA-g-ÇDKNT	0	82,55±6,72
MA-g-ÇDKNT	0,5	82,73±2,03
MA-g-ÇDKNT	1	99,28±8,42
MA-g-ÇDKNT	2	92,05±13,01
MA-g-ÇDKNT	3	84,03±9,41
Nanopartikül Türü	% Derişim	Temas Açısı (°)
ÇDKNT-OH	0	82,55±6,72
ÇDKNT-OH	0,5	65,93±2,34
ÇDKNT-OH	1	62,25±6,25
ÇDKNT-OH	2	64,13±2,05
ÇDKNT-OH	3	28,55±2,54

PLA polimeri hidrofobik bir polimerdir [32, 40]. Kim ve Masuoka yapmış oldukları çalışmada PLA'nın temas açısı değerini 80° civarında bulmuşlardır [41]. Yapılan deneysel çalışmada ise saf PLA filminin temas açısı değeri 82,55° olarak bulunmuştur. Çizelge 8.7'deki temas açısı değerleri incelendiğinde ÇDKNT/PLA, MA-g-ÇDKNT/PLA film yüzeylerinin hidrofobik, ÇDKNT-COOH/PLA film yüzeylerinin saf PLA'ya göre kısmen hidrofilik olduğu söylenebilir. Ancak, ÇDKNT-OH nanopartiküllerinin PLA polimerine ilavesiyle elde edilen nanokompozit yüzeylerinin saf PLA'ya göre oldukça hidrofilik olduğu yapılan ölçüm sonuçlarından anlaşılmaktadır. Karboksil (-COOH) ve hidroksil (-OH) organik gruplarının

bulunduğu yapılar hidrofilik özellik gösterirler. Bu nedenle ÇDKNT-COOH ve ÇDKNT-OH partiküllerinin nanokompozit malzemeye hidrofiliklik kazandırması beklenen bir sonuçtur.



Şekil 8.17. Nanokompozit malzemelerin derişime bağılı olarak temas açısı değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 8.17 ve Çizelge 8.7'den de %3'lük ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit yüzeylerinin diğer nanokompozitlerden daha hidrofilik olduğu söylenebilir.

ÇDKNT/PLA, ÇDKNT-COOH/PLA, MA-g-ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-OH/PLA filmleri için ölçülen temas açısı değerlerinin derişime bağılı olarak değişimleri EK-5'de verilmiştir.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Nanokompozit malzeme elde etme çalışmalarında biyobozunur ve biyouyumlu bir polimer olan PLA ile nanoteknolojide adı sıkça geçen, keşfedildiği günden beri büyük ilgi uyandıran, eşsiz özelliklere sahip karbon nanotüpler kullanılmıştır. Yapılan çalışmada ÇDKNT'nin kendisi ile yüzeyi modifiye edilmiş türleri (ÇDKNT-COOH; MA-g-ÇDKNT ve ÇDKNT-OH) takviye elemanı olarak kullanılmıştır. MA-g-ÇDKNT nanopartikülleri, tetrahidrofuran ve aseton çözücü ortamında MA ile ÇDKNT'nin benzoil peroksit varlığında reaksiyona girmesiyle elde edilmiştir. ATR analiziyle ÇDKNT nanopartikül yüzeylerinin MA ile modifiye olduğu saptanmıştır. ATR kimyasal yapı karakterizasyonu ile ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, ÇDKNT-OH ve MA-g-ÇDKNT nanopartiküllerinin ayrı ayrı analizleri yapılmıştır. ÇDKNT'nin ATR spektrumunda gözlemlenmesi gereken ve $1600-1450\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki aromatik halkalara ait olan C=C pikleri ÇDKNT, ÇDKNT-COOH, MA-g-ÇDKNT ve ÇDKNT-OH nanopartikülleri için yapılan ATR analizlerinde görülmüştür. ÇDKNT-COOH ve MA-g-ÇDKNT için karboksilik asit (COOH) ile MA yapısında bulunan karbonil grubuna (C=O) ait pik de $1760-1690\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Diğer taraftan ÇDKNT-COOH yapısındaki karboksilik asit (COOH) için alkil grubuna (-CH) ait pik 2853 cm^{-1} ve 2925 cm^{-1} , MA'nın yapısında bulunan alkil grubuna (-CH) ait pik ise 2848 cm^{-1} ve 2947 cm^{-1} dalga sayılarında görülmüştür. Böylece ATR kimyasal yapı analizinden ÇDKNT yüzeyinin MA ile modifiyesinin başarılı şekilde gerçekleştirildiği, mevcut ÇDKNT, ÇDKNT-COOH ve ÇDKNT-OH nanopartiküllerin ATR spektrumlarının da literatürdeki FTIR spektrumlarıyla benzer olduğu söylenebilir.

Saf PLA filmine ve üretilen nanokompozit filmlere ait FTIR spektrumları incelenmiştir. PLA'nın karakteristik pikleri olan $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki C-H gerilme pikleri, 1760 cm^{-1} 'deki C=O (karbonil) absorpsiyon bandı, $1350-1460\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığındaki CH bozunmasını işaret eden geniş pik ve 870 cm^{-1} 'deki C-C gerilmesini gösteren pik FTIR analiz sonuçlarında açıkça görülmektedir. Bunun yanı sıra %0,5; %1; %2 ve %3'lük derişimlerde üretilen nanokompozit filmlerin de FTIR spektrumları alınmıştır ve bu malzemelere ait her bir spektrumda, nanokompozitin

yapısında bulunan PLA matrisin karakteristik pikleri görülmüştür. Ancak filmdeki nanopartikül derişimi arttıkça piklerin keskinliğı azalmaktadır. Bunun sebebi artan nanopartikül derişimiyle nanokompozit filmin opaklığının artmasıdır. Karbon nanotüpler siyah renge sahip olduklarından dolayı FTIR analizlerinde geçirgenliğı azaltmaktadırlar.

Yüzey modifikasyonunda esas olan takviye elemanı ile matris faz ara yüzeyindeki kuvvetli etkileşimi sağlamaktır. Bu amaçla ÇDKNT ile ÇDKNT-COOH, ÇDKNT-OH, MA-g-ÇDKNT nanopartiküllerinin kullanıldığı nanokompozit malzemelerde, nanopartiküllerin homojen dağılımı incelenmiş ve bunun için nanokompozit malzemelerin %0,5'lik derişimlerinin AFM görüntülerine bakılmıştır. MA-g-ÇDKNT nanopartiküllerinin PLA matris ile daha iyi ara yüzey bağını oluşturduğu görülmüştür.

Nanokompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin incelendiğı DMA analiz sonuçlarından da %3'lük MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozitinde MA-g-ÇDKNT ile PLA polimer arasındaki ara yüzey bağının oldukça sağlam olduğu söylenebilmektedir. Bunun sebebi, yüksek sıcaklıklara kayan tanδ değerinin polimer matris-takviye elemanı arasındaki ara yüzey bağının kuvvetli olduğunu işaret etmesi ve bu değerin en fazla %3'lük MA-g-ÇDKNT/PLA için belirlenmiş olmasıdır.

Nanokompozit malzemelerin termal kararlılığını incelemek amacıyla yapılan TGA analiz sonuçlarında saf PLA için 328,91 °C olan ilk bozunma sıcaklığı KNT ilavesiyle artış göstermiştir. %0,5'lik MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozit filminde bozunma sıcaklığı 347 °C olarak belirlenmiştir ve en yüksek termal kararlılığı gösteren nanokompozit malzeme olmuştur.

DSC analizlerinden belirlenen saf PLA'ya ve nanokompozit malzemelere ait Tg değerleri matris faz ile takviye elemanı arasındaki kuvvetli etkileşime bağlı bir parametredir. Takviye elemanının ilavesiyle polimer zincir etkinliğı azalmakta ve buna bağlı olarak Tg değeri artış göstermektedir. Tg değeri en çok ÇDKNT-OH/PLA nanokompozitinde artış göstermiştir. ÇDKNT-OH/PLA derişimi %0,5'den %2'ye

yükseldiğinde Tg değeri 85,78 °C'den 87,74 °C'ye ulaşmıştır ve bu değer saf PLA'ya ait olan 73,70 °C Tg değerinden yüksektir.

Karbon nanotüpler yüksek aspect oranı ve birçok π bağlarına (C=C bağı) sahiptirler ve bu nedenle elektriği çok iyi iletirler. Elektriksel iletkenlik değeri oldukça düşük olan PLA polimer matrisine KNT ilavesiyle elektriksel iletkenliğin arttığı görülmüştür. En fazla elektriksel iletkenlik artışı ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozitinde olmuştur. Saf polimerin $256 \times 10^7 \Omega$ direnç değeri %3'lük ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozitinde 2420Ω 'a düşmüştür. Dirençteki 10^6 mertebesindeki düşüş KNT'lerin mükemmel elektriksel iletkenlik özelliği sağladığının göstergesidir.

ÇDKNT/PLA; ÇDKNT-COOH/PLA; MA-g-ÇDKNT/PLA ve ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmlerinin temas açısı ölçüm analizleriyle yüzeylerinin hidrofilikliği ve hidrofobikliği araştırılmıştır. Hidrofobik bir polimer olan PLA'nın temas açısı değeri 82,55° olarak belirlenmiştir. ÇDKNT ve MA-g-ÇDKNT nanopartiküllerinin ilavesiyle yüzey hidrofobikliği artış gösterirken, ÇDKNT-COOH ve ÇDKNT-OH ilavesiyle yüzey hidrofilikliği artış göstermiştir. ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit malzemelerin yüzeylerinin hidrofilikliğinin yüksek olduğu yapılan çalışmada saptanmıştır.

Yapılan çalışmada, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ve biyobozunur, biyouyumlu bir polimer olan PLA'nın matris faz olarak kullanılmasıyla nanokompozit malzemeler elde edilmiştir. Son yıllarda yapılan çalışmalar genellikle doğal kaynakların korunmasına ve çevre kirliliğinin göz önünde bulundurulmasına yöneliktir. Bu amaçla PLA polimeri kullanılarak elde edilen KNT takviyeli nanokompozit malzemeler paketlenme malzemesi veya biyobozunur elektronik malzeme olarak kullanılabilirler. Benzer çalışmalar farklı nanokompozit üretim teknikleri kullanılarak tekrarlanabileceği gibi farklı bir biyobozunur polimer kullanılarak da yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Şahin, Y., “Kompozit Malzemelere Giriş”, *Seçkin Yayıncılık*, Ankara, 27-32 (2006).
2. Ersoy, H.Y., “Kompozit Malzeme”, *Literatür Yayınları*, 66: 3-13 (2001).
3. Kaw, A.K., “Mechanics of Composite Materials”, *CRC Press LLC*, USA, 14-16 (1997).
4. Mirik, M., “Karbon Nanotüp Takviyeli Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) Nanokompozit Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 8-9, 12, 30 (2010).
5. Arı, A.G., “Polimer Nanokompozitlerin Özelliklerine Değişik Nanopartiküllerin Etkisinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 4, 7-8, 11-13 (2009).
6. Zengin, F., “Polipropilen/Montmorillonit Esaslı Polimer/Kil Nanokompozitlerinde Dolgu-Matris Etkileşiminin İyileştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 5-8 (2010).
7. Celep, Ş., “Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 109-116, 120-121 (2007).
8. Bağcı, İ., “Epoksi Reçinesi ile Nanokompozit Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 13-15 (2006).
9. Ajagan, P. M., Schadler, Braun, P. V., “Nanocomposite Science and Technology”, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, 77 (2003).
10. İnternet: Teknolojik Araştırmalar, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, http://www.teknolojikarastirmalar.com/pdf/tr/01_0_7_1_71_468.pdf (2011).
11. Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N., Akovalı, G., “Plastikler ve Plastik Teknolojisi”, *Çantay Kitabevi*, İstanbul, 7-13, 17-20, 365-366 (1998).
12. Chen, G.X., Kim, H.S., Park, B.H., Yoon, J.S., “Controlled Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes with Various Molecular-Weight Poly(L-lactic acid)”, *J. Phys. Chem.*, 109: 22237-22243 (2005).

13. Song, W., Zheng, Z., Tang, W., Wang, X., “A facile approach to covalently functionalized carbon nanotubes with biocompatible polymer”, *Polymer*, 48: 3658-3663 (2007).
14. Kuan, C.F., Kuan, H.C., Ma, M., Chen, C.H., “ Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly(lactic acid) composites”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69: 1395-1398 (2008).
15. Örs, A., “Karbon Nanotüplerin Polimerler ile Fonksiyonlaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü*, 5, 18-23 (2009).
16. İnternet: Sakarya Üniversitesi, <http://web.sakarya.edu.tr/~akbulut/Nano5.pdf> (2011).
17. Seyhan, A.T., “Development of Multi and Double Walled Carbon Nanotubes (CNTs)/Vinylester Nanocomposites”, Doktora Tezi, *İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü*, İzmir, 9-10, 94 (2008).
18. Yeşil, S., “Processing and Characterization of Carbon Nanotube Based Conductive Polymer Composites”, Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 13 (2010).
19. Chrissafis, K., “Detail kinetic analysis of the thermal decomposition of PLA with oxidized multi-walled carbon nanotubes”, *Thermochimica Acta*, 511: 163- 167 (2010).
20. Lim, L.T., Auras, R., Rubino, M., “Processing technologies for poly(lactic acid)”, *Progress in Polymer Science*, 33: 820-852 (2008).
21. İnternet: Polimer Arşivi, <http://www.polimernedir.com/kutuphane/polilaktik-asit/> (2011).
22. Atkins, R.C., Carey, F.A., “Organic Chemistry: A Brief Course 2nd ed.”, Çeviri Editörleri: Okay, G., Yıldırım, Y., *The McGraw-Hill Companies, Inc.*, 490, 491 (2003).
23. Ayas, E., “Si₃N₄ Esaslı Kompozit Malzemelerin Elektriksel ve Isıl İletkenliklerinin Geliştirilmesi”, Doktora Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 20, 21, 33-36 (2009).
24. Sahoo, N.G., Rana, S., Cho, J.W., Li, L., Chan, S.H., “Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes”, *Progress in Polymer Science*, 35: 837-867 (2010).
25. Beşergil, B., “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 25-28 (2003).

26. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., “Principles of Instrumental Analysis 5th ed.”, Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., **Harcourt Brace and Company**, 798-800, 805 (1997).
27. Çörekçi, S., “Grup III-V Bileşik Yarıiletkenlerde AFM Yüzey Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, 34-35 (2008).
28. Yücedağ, F., “Anti-Bakteriyel Poliüretan Film Üretimi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, 24 (2006).
29. Goddard, J.M., Hotchkiss, J.H., “Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds”, **Prog. Polym. Sci.**, 32: 698-725 (2007).
30. Yu, J., Lu, K., Sourty, E., Grossiord, N., Koning, C.E., Loos, J., “Characterization of conductive multiwall carbon nanotube/polystyrene composites prepared by latex technology”, **Carbon**, 45: 2897-2903 (2007).
31. Valentino, O., Sarno, M., Rainone, N.G., Nobile, M.R., Ciambelli, P., Neitzert, H.C., Simon, G.P., “Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene/CNT composites”, **Physica E**, 40: 2440-2445 (2008).
32. Wu, C.S., Liao, H.T., “Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites”, **Polymer**, 48: 4449-4458 (2007).
33. Kuan, C.F., Chen, C.H., Kuan, H.C., Lin, K.C., Chiang, C.L., Peng, H.C., “Multi-walled carbon nanotube reinforced poly (L-lactic acid) nanocomposites enhanced by water-crosslinking reaction”, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 69: 1399-1402 (2008).
34. İnternet: Material Safety Data Sheets, <http://www.msds.com/> (2011).
35. Gündüz, T. “İnstrümental Analiz”, **Gazi Kitabevi**, Ankara, 357 (2002).
36. Nakayama, N., Hayashi, T., “Preparation and characterization of poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability”, **Polymer Degradation and Stability**, 92: 1255-1264 (2007).
37. Yan, S., Yin, J., Yang, Y., Dai, Z., Ma, J., Chen, X., “Surface-grafted silica linked with L-lactic acid oligomer: A novel nanofiller to improve the performance of biodegradable poly(L-lactic) ”, **Polymer**, 48: 1688-1694 (2007).

38. Chen, G.X., Kim, H.S., Park, B.H., Yoon, J.S., "Synthesis of Poly(L-lactide)-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes by Ring-Opening Polymerization", *Macromol. Chem. Phys.*, 208: 389-398 (2007).
39. Shih, Y.F., Chen, L.S., Jeng, R.J., "Preparation and properties of biodegradable PBS/multi-walled carbon nanotube nanocomposites", *Polymer*, 49: 4602-4611 (2008).
40. Lu, X., Lv, X., Sun, Z., Zheng, Y., "Nanocomposites of poly(L-lactide) and surface-grafted TiO₂ nanoparticles: Synthesis and characterization", *European Polymer Journal*, 44: 2476-2481 (2008).
41. Kim, M.C., Masuoka, T., "Degradation properties of PLA and PHBV films treated with CO₂-plasma", *Reactive & Functional Polymers*, 69: 287-292 (2009).

EKLER

EK-1 Üretilen nanokompozit malzemelerin ortalama kalınlık değerleri

Çizelge 1.1. ÇDKNT takviyeli nanokompozit filmlerine ait ortalama kalınlık değerleri

% ÇDKNT İçeriği	%0	%0,5	%1	%2	%3
Kalınlık (µm)	120	102	98	92	122
	124	121	99	93	128
	132	124	111	96	135
	138	130	113	101	137
	149	133	124	107	138
Standart Sapma Değerleri	11,52	12,14	10,79	6,22	6,82
Ortalama Kalınlık Değerleri (µm)	132,6±11,52	122±12,14	109±10,79	97,8±6,22	132±6,82

Çizelge 1.2. ÇDKNT-COOH takviyeli nanokompozit filmlerine ait ortalama kalınlık değerleri

% ÇDKNT-COOH İçeriği	%0	%0,5	%1	%2	%3
Kalınlık (µm)	120	142	184	152	119
	124	152	186	153	122
	132	157	189	155	124
	138	160	193	159	132
	149	162	200	161	136
Standart Sapma Değerleri	11,52	7,99	6,35	3,87	7,13
Ortalama Kalınlık Değerleri (µm)	132,6±11,52	154,6±7,99	190,4±6,35	156±3,87	126,6±7,13

EK-1 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin ortalama kalınlık değerleri

Çizelge 1.3. MA-g-ÇDKNT takviyeli nanokompozit filmlerine ait ortalama kalınlık değerleri

% MA-g- ÇDKNT İçeriği	%0	%0,5	%1	%2	%3
Kalınlık (μm)	120	84	114	106	131
	124	95	123	109	138
	132	96	124	135	140
	138	98	126	157	141
	149	101	132	161	142
Standart Sapma Değerleri	11,52	6,46	6,50	25,82	4,39
Ortalama Kalınlık Değerleri (μm)	132,6±11,52	94,8±6,46	123,8±6,50	133,6±25,82	138,4±4,39

Çizelge 1.4. ÇDKNT-OH takviyeli nanokompozit filmlerine ait ortalama kalınlık değerleri

% ÇDKNT-OH İçeriği	%0	%0,5	%1	%2	%3
Kalınlık (μm)	120	165	138	110	131
	124	172	140	114	136
	132	179	144	115	137
	138	181	156	116	144
	149	187	163	117	146
Standart Sapma Değerleri	11,52	8,50	10,83	2,70	6,14
Ortalama Kalınlık Değerleri (μm)	132,6±11,52	176,8±8,50	148,2±10,83	114,4±2,70	138,8±6,14

EK-2 Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

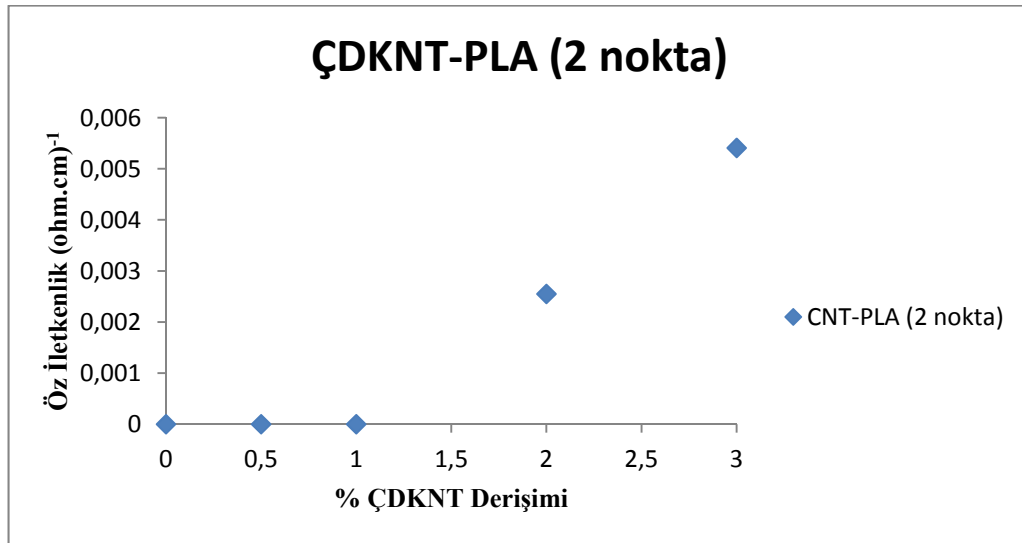
Çizelge 2.1. ÇDKNT/PLA nanokompozit filmlerine ait ölçülen direnç değerleri

% ÇDKNT İçeriği	%0	%0,5	%1	%2	%3
2 Nokta	23 GΩ	19,4 GΩ	11,8 GΩ	135 kΩ	58 kΩ
	25 GΩ	20,3 GΩ	15,0 GΩ	182 kΩ	68 kΩ
	26 GΩ	20,9 GΩ	16,4 GΩ	192 kΩ	69 kΩ
	27 GΩ	21,4 GΩ	22,6 GΩ	229 kΩ	75 kΩ
	28 GΩ	21,9 GΩ	25,4 GΩ	264 kΩ	80 kΩ
Standart Sapma Değerleri	1,92	0,97	5,60	48,86	8,28
Ortalama Direnç Değerleri	25,8±1,92 GΩ	20,78±0,97 GΩ	18,24±5,60 GΩ	200,4±48,86 kΩ	70±8,28 kΩ
4 Nokta	2,0 GΩ	1,1 GΩ	19 MΩ	5,0 MΩ	2,3 kΩ
	2,1 GΩ	1,2 GΩ	20 MΩ	5,7 MΩ	2,4 kΩ
	2,6 GΩ	1,3 GΩ	22 MΩ	6,0 MΩ	2,5 kΩ
	2,9 GΩ	1,4 GΩ	23 MΩ	6,5 MΩ	3,2 kΩ
	3,2 GΩ	1,6 GΩ	28 MΩ	8,9 MΩ	3,4 kΩ
Standart Sapma Değerleri	0,51	0,19	3,51	1,49	0,50
Ortalama Direnç Değerleri	2,56±0,51 GΩ	1,32±0,19 GΩ	22,4±3,51 MΩ	6,42±1,49 MΩ	2,76±0,50 kΩ

EK-2 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

Çizelge 2.2. ÇDKNT/PLA nanokompozitlerine ait hesaplanan 2 nokta elektriksel iletkenlik değerleri

% ÇDKNT İçeriği (2 nokta)	w (cm)	t (cm)	A (cm ²)	R (ohm)	L (cm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
0	1	0,013	0,013	$258 \cdot 10^8$	5	$684216 \cdot 10^2$	$1,46 \cdot 10^{-8}$
0,5	1	0,012	0,012	$2078 \cdot 10^7$	5	$507032 \cdot 10^2$	$1,97 \cdot 10^{-8}$
1	1	0,011	0,011	$1824 \cdot 10^7$	5	$397632 \cdot 10^2$	$2,51 \cdot 10^{-8}$
2	1	0,001	0,001	$200,4 \cdot 10^3$	5	391,98	0,003
3	1	0,013	0,013	$7 \cdot 10^4$	5	184,8	0,005

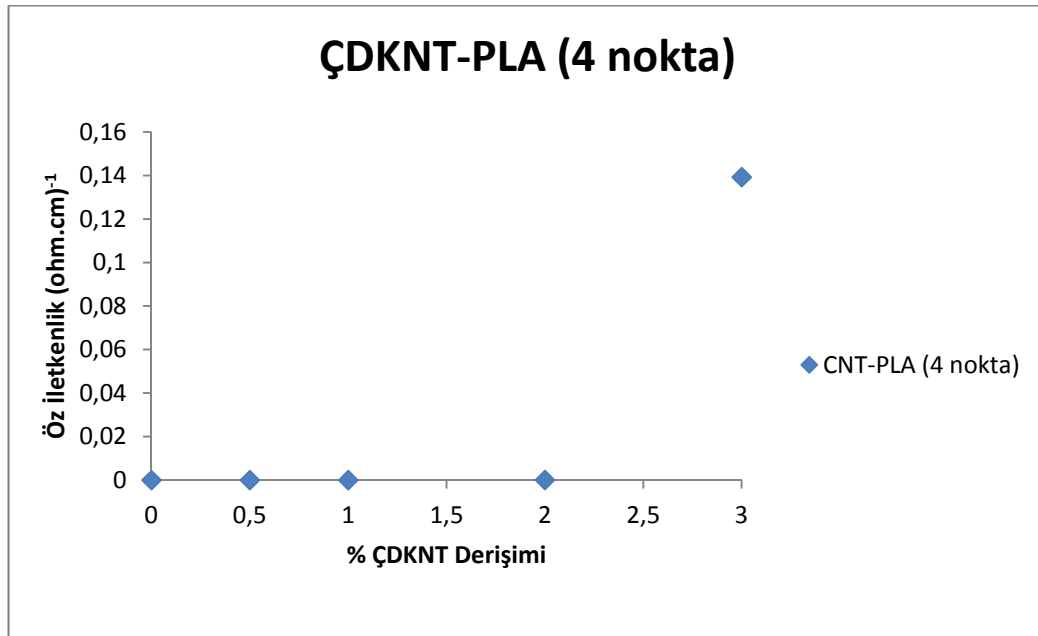


Şekil 2.1. ÇDKNT/PLA nanokompozit filmlerine ait derişime bağı öz iletkenlik grafiğı

EK-2 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

Çizelge 2.3. ÇDKNT/PLA nanokompozitlerine ait hesaplanan 4 nokta elektriksel iletkenlik değerleri

% ÇDKNT İçeriği (4 nokta)	w (cm)	t (cm)	A (cm ²)	R (ohm)	L (cm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
0	1	0,013	0,013	$256 \cdot 10^7$	5	6789120	$1,47 \cdot 10^{-7}$
0,5	1	0,012	0,012	$132 \cdot 10^7$	5	3220800	$3,10 \cdot 10^{-7}$
1	1	0,011	0,011	$224 \cdot 10^5$	5	48832	$2,04 \cdot 10^{-5}$
2	1	0,010	0,010	$642 \cdot 10^4$	5	12557,52	$7,96 \cdot 10^{-5}$
3	1	0,013	0,013	2720	5	7,18	0,14



Şekil 2.2. ÇDKNT/PLA nanokompozit filmlerine ait derişime bağı öz iletkenlik grafiğı

EK-2 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

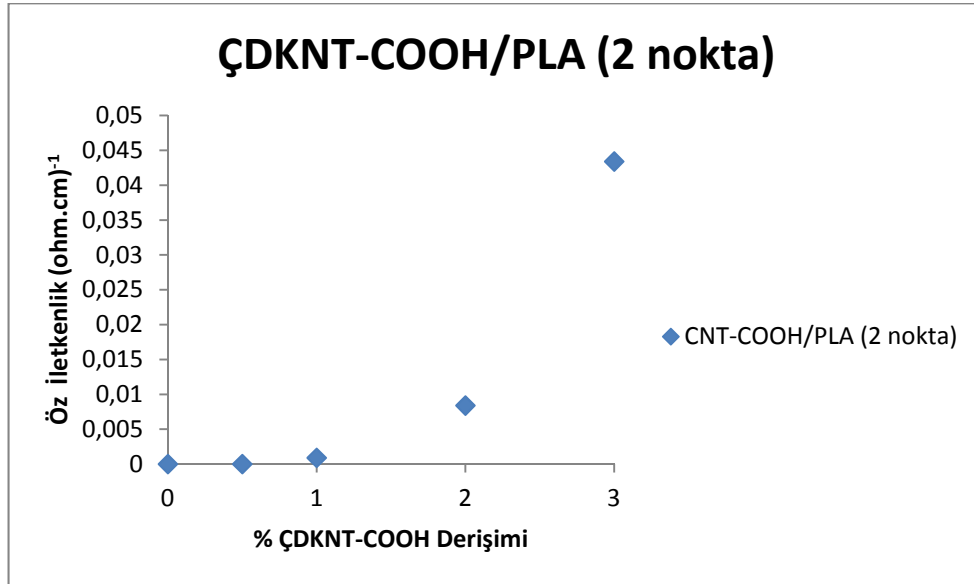
Çizelge 2.4. ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozit filmlerine ait ölçülen direnç değerleri

% ÇDKNT- COOH İçeriği	%0	%0,5	%1	%2	%3
2 Nokta	23 GΩ	19,6 GΩ	283 kΩ	33 kΩ	8,7 kΩ
	25 GΩ	21,0 GΩ	287 kΩ	34 kΩ	8,8 kΩ
	26 GΩ	22,1 GΩ	295 kΩ	36 kΩ	8,9 kΩ
	27 GΩ	23,0 GΩ	298 kΩ	42 kΩ	9,4 kΩ
	28 GΩ	26,2 GΩ	310 kΩ	46 kΩ	9,7 kΩ
Standart Sapma Değerleri	1,92	2,48	10,50	5,59	0,43
Ortalama Direnç Değerleri	25,8±1,92 GΩ	22,38±2,48 GΩ	294,6±10,50 kΩ	38,2±5,59 kΩ	9,1±0,43 kΩ
4 Nokta	2,0 GΩ	559 MΩ	39 kΩ	4,2 kΩ	2,1 kΩ
	2,1 GΩ	638 MΩ	46 kΩ	4,4 kΩ	2,3 kΩ
	2,6 GΩ	650 MΩ	47 kΩ	4,5 kΩ	2,4 kΩ
	2,9 GΩ	651 MΩ	52 kΩ	5,2 kΩ	2,6 kΩ
	3,2 GΩ	684 MΩ	55 kΩ	5,6 kΩ	2,7 kΩ
Standart Sapma Değerleri	0,51	46,52	6,14	0,59	0,24
Ortalama Direnç Değerleri	2,56±0,51 GΩ	636,4±46,52 MΩ	47,8±6,14 kΩ	4,78±0,59 kΩ	2,42±0,24 kΩ

EK-2 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

Çizelge 2.5. ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozitlerine ait hesaplanan 2 nokta elektriksel iletkenlik değerleri

% KNT-COOH İçeriği (2 nokta)	w (cm)	t (cm)	A (cm ²)	R (ohm)	L (cm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
0	1	0,013	0,013	$258 \cdot 10^8$	5	$684216 \cdot 10^2$	$1,46 \cdot 10^{-8}$
0,5	1	0,015	0,015	$2238 \cdot 10^7$	5	69198960	$1,45 \cdot 10^{-8}$
1	1	0,019	0,019	$2946 \cdot 10^2$	5	1121,84	0,001
2	1	0,016	0,016	$382 \cdot 10^2$	5	119,18	0,008
3	1	0,013	0,013	$91 \cdot 10^2$	5	23,04	0,043

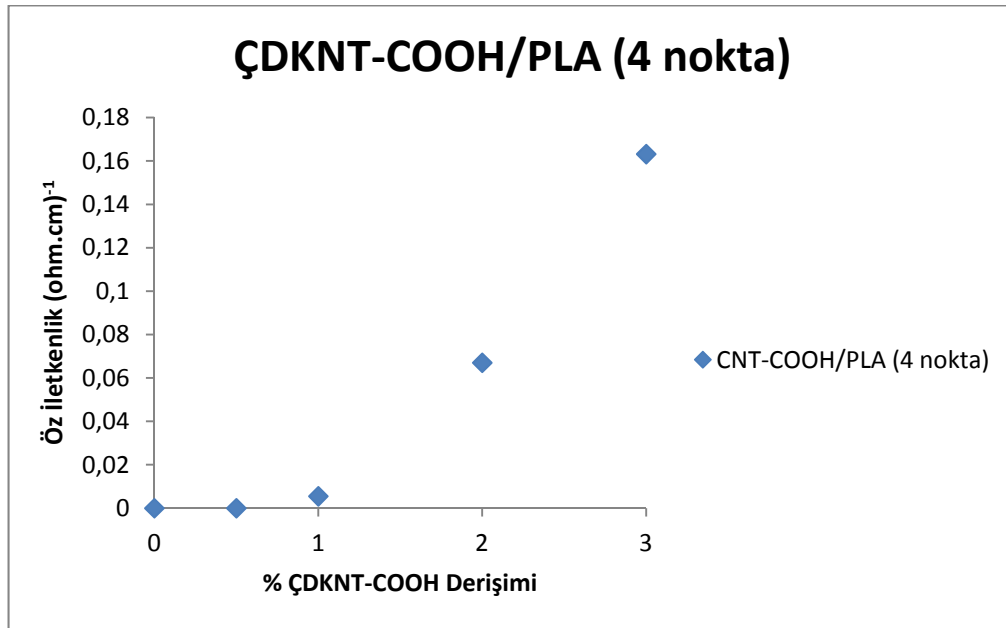


Şekil 2.3. ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozit filmlerine ait derişime bağlı öz iletkenlik grafiği

EK-2 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

Çizelge 2.6. ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozitlerine ait hesaplanan 4 nokta elektriksel iletkenlik değerleri

% KNT-COOH İçeriği (4 nokta)	w (cm)	t (cm)	A (cm ²)	R (ohm)	L (cm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
0	1	0,013	0,013	$256 \cdot 10^7$	5	6789120	$1,47 \cdot 10^{-7}$
0,5	1	0,015	0,015	$6364 \cdot 10^5$	5	1967748,8	$5,08 \cdot 10^{-7}$
1	1	0,019	0,019	$478 \cdot 10^2$	5	182,02	0,005
2	1	0,016	0,016	4780	5	14,91	0,067
3	1	0,013	0,013	2420	5	6,13	0,163



Şekil 2.4. ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozit filmlerine ait derişime bağı öz iletkenlik grafiğı

EK-2 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

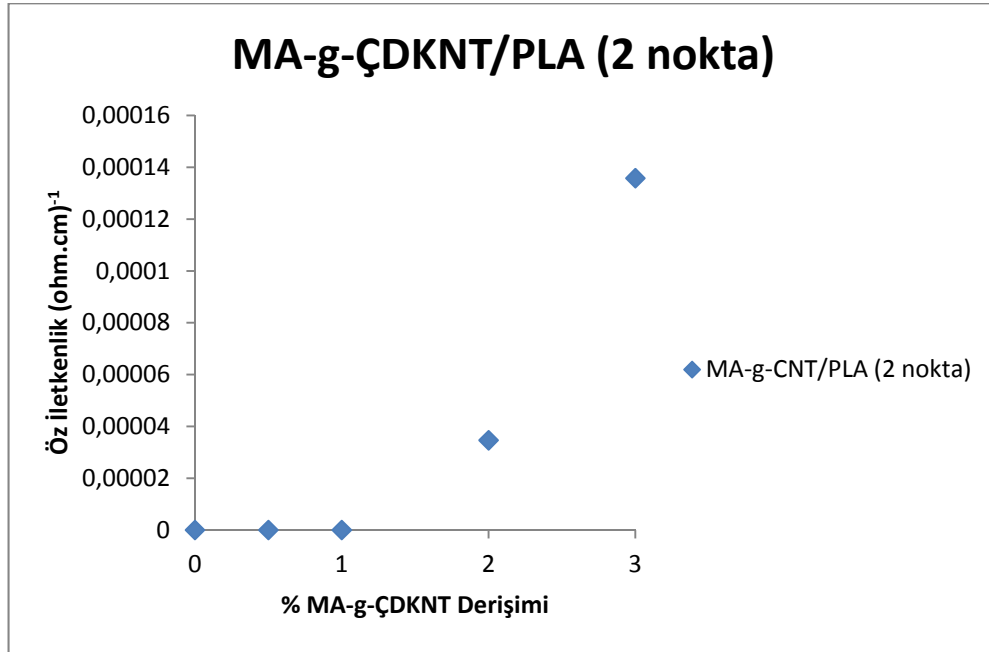
Çizelge 2.7. MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozit filmlerine ait ölçülen direnç değerleri

% MA-g- KNT İçeriği	%0	%0,5	%1	%2	%3
2 Nokta	23 GΩ	23,0 GΩ	13,3 GΩ	8 MΩ	1,6 MΩ
	25 GΩ	23,6 GΩ	13,4 GΩ	9,2 MΩ	2,4 MΩ
	26 GΩ	24,4 GΩ	13,5 GΩ	10,4 MΩ	2,8 MΩ
	27 GΩ	25,0 GΩ	14,1 GΩ	12,2 MΩ	3,2 MΩ
	28 GΩ	27,5 GΩ	16,7 GΩ	14,2 MΩ	3,3 MΩ
Standart Sapma Değerleri	1,92	1,74	1,43	2,45	0,69
Ortalama Direnç Değerleri	25,8±1,92 GΩ	24,7±1,74 GΩ	14,2±1,43 GΩ	10,8±2,45 MΩ	2,66±0,69 MΩ
4 Nokta	2,0 GΩ	1,3 GΩ	985 MΩ	1,2 MΩ	735 kΩ
	2,1 GΩ	1,5 GΩ	1,1 GΩ	2,0 MΩ	738 kΩ
	2,6 GΩ	1,6 GΩ	1,2 GΩ	2,0 MΩ	785 kΩ
	2,9 GΩ	1,7 GΩ	1,4 GΩ	2,1 MΩ	939 kΩ
	3,2 GΩ	1,8 GΩ	1,6 GΩ	2,1 MΩ	960 kΩ
Standart Sapma Değerleri	0,51	0,19	0,24	0,38	109,87
Ortalama Direnç Değerleri	2,56±0,51 GΩ	1,58±0,19 GΩ	1,257±0,24 GΩ	1,88±0,38 MΩ	831,4±109,87 kΩ

EK-2 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

Çizelge 2.8. MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozitlerine ait hesaplanan 2 nokta elektriksel iletkenlik değerleri

% MA-g-KNT İçeriği (2 nokta)	w (cm)	t (cm)	A (cm ²)	R (ohm)	L (cm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
0	1	0,013	0,013	$258 \cdot 10^8$	5	$684216 \cdot 10^2$	$1,46 \cdot 10^{-8}$
0,5	1	0,009	0,009	$247 \cdot 10^8$	5	$468312 \cdot 10^2$	$2,14 \cdot 10^{-8}$
1	1	0,012	0,012	$142 \cdot 10^8$	5	$351592 \cdot 10^2$	$2,84 \cdot 10^{-8}$
2	1	0,013	0,013	$108 \cdot 10^5$	5	28857,6	$3,47 \cdot 10^{-5}$
3	1	0,014	0,014	$266 \cdot 10^4$	5	7362,88	0,00014

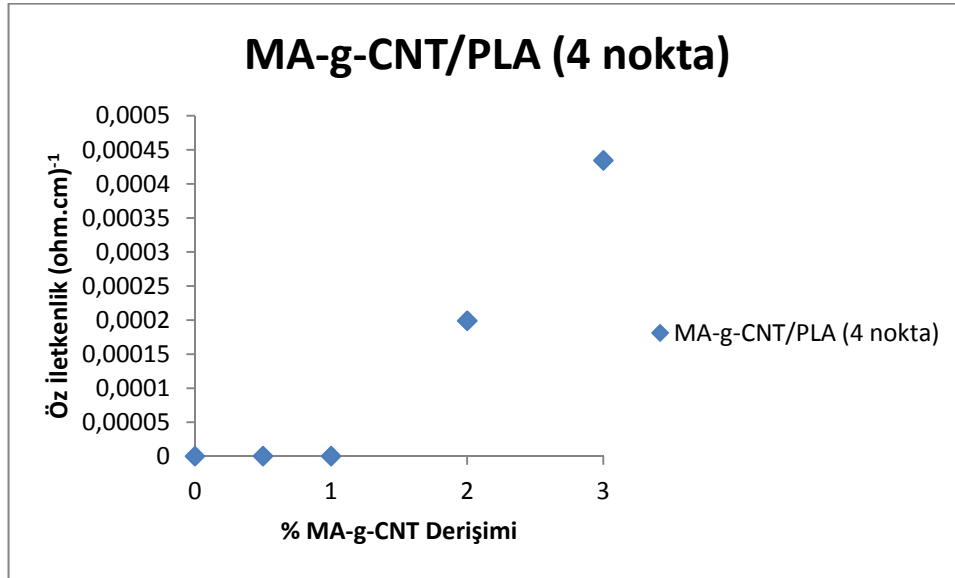


Şekil 2.5. MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozit filmlerine ait derişime bağı öz iletkenlik grafiğı

EK-2 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

Çizelge 2.9. MA-g-ÇDKNT /PLA nanokompozitlerine ait hesaplanan 4 nokta elektriksel iletkenlik değerleri

% MA-g-ÇDKNT İçeriği (4 nokta)	w (cm)	t (cm)	A (cm ²)	R (ohm)	L (cm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
0	1	0,013	0,013	$256 \cdot 10^7$	5	6789120	$1,47 \cdot 10^{-7}$
0,5	1	0,009	0,009	$158 \cdot 10^7$	5	2995680	$3,344 \cdot 10^{-7}$
1	1	0,012	0,012	$1257 \cdot 10^6$	5	3112332	$3,21 \cdot 10^{-7}$
2	1	0,013	0,013	$188 \cdot 10^4$	5	5023,36	0,0002
3	1	0,014	0,014	$8314 \cdot 10^2$	5	2301,32	0,0004



Şekil 2.6. MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozit filmlerine ait derişime bağılı öz iletkenlik grafiğı

EK-2 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

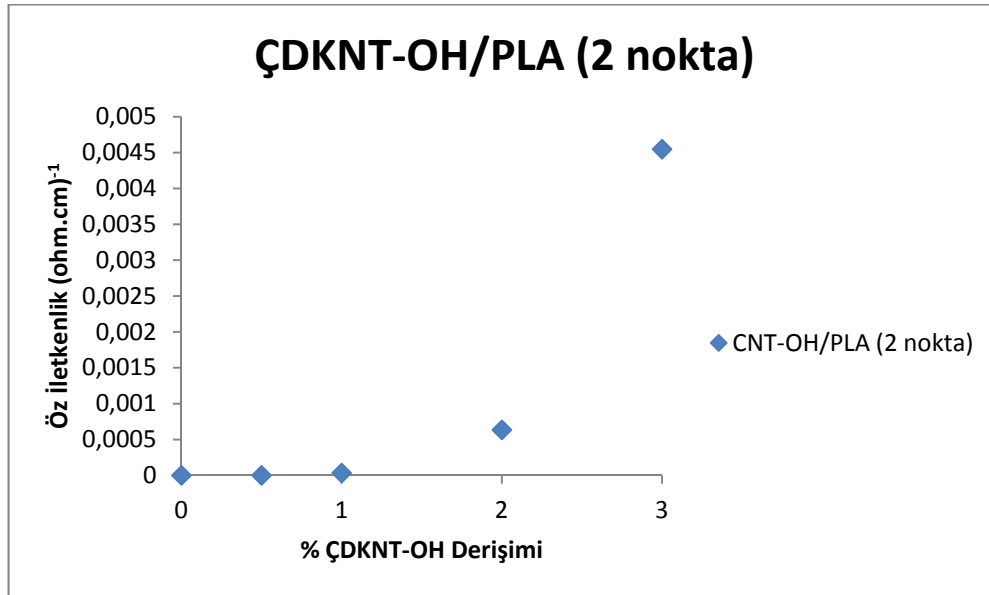
Çizelge 2.10. ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmlerine ait ölçülen direnç değerleri

% ÇDKNT- OH İçeriği	%0	%0,5	%1	%2	%3
2 Nokta	23 GΩ	26 GΩ	9,5 MΩ	618 kΩ	70 kΩ
	25 GΩ	27 GΩ	9,7 MΩ	634 kΩ	76 kΩ
	26 GΩ	28 GΩ	9,8 MΩ	707 kΩ	77 kΩ
	27 GΩ	29 GΩ	10 MΩ	721 kΩ	86 kΩ
	28 GΩ	30 GΩ	12,3 MΩ	762 kΩ	87 kΩ
Standart Sapma Değerleri	1,92	1,58	1,15	60,71	7,19
Ortalama Direnç Değerleri	25,8±1,92 GΩ	28±1,58 GΩ	10,26±1,15 MΩ	688,4±60,71 kΩ	79,2±7,19 kΩ
4 Nokta	2,0 GΩ	1,3 GΩ	648 MΩ	85 kΩ	11 kΩ
	2,1 GΩ	1,4 GΩ	665 MΩ	86 kΩ	12 kΩ
	2,6 GΩ	1,5 GΩ	702 MΩ	90 kΩ	13 kΩ
	2,9 GΩ	1,6 GΩ	705 MΩ	96 kΩ	14 kΩ
	3,2 GΩ	1,8 GΩ	720 MΩ	97 kΩ	15 kΩ
Standart Sapma Değerleri	0,51	0,19	30,16	5,54	1,58
Ortalama Direnç Değerleri	2,56±0,51 GΩ	1,52±0,19 GΩ	688±30,16 MΩ	90,8±5,54 kΩ	13±1,58 kΩ

EK-2 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

Çizelge 2.11. ÇDKNT-OH/PLA nanokompozitlerine ait hesaplanan 2 nokta elektriksel iletkenlik değerleri

% KNT-OH İçeriği (2 nokta)	w (cm)	t (cm)	A (cm ²)	R (ohm)	L (cm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
0	1	0,013	0,013	$258 \cdot 10^8$	5	$684216 \cdot 10^2$	$1,46 \cdot 10^{-8}$
0,5	1	0,018	0,018	$28 \cdot 10^9$	5	$99008 \cdot 10^3$	$1,01 \cdot 10^{-8}$
1	1	0,015	0,015	$1026 \cdot 10^4$	5	30410,64	$3,29 \cdot 10^{-5}$
2	1	0,011	0,011	$6884 \cdot 10^2$	5	1575,06	0,0006
3	1	0,014	0,014	$792 \cdot 10^2$	5	219,86	0,005

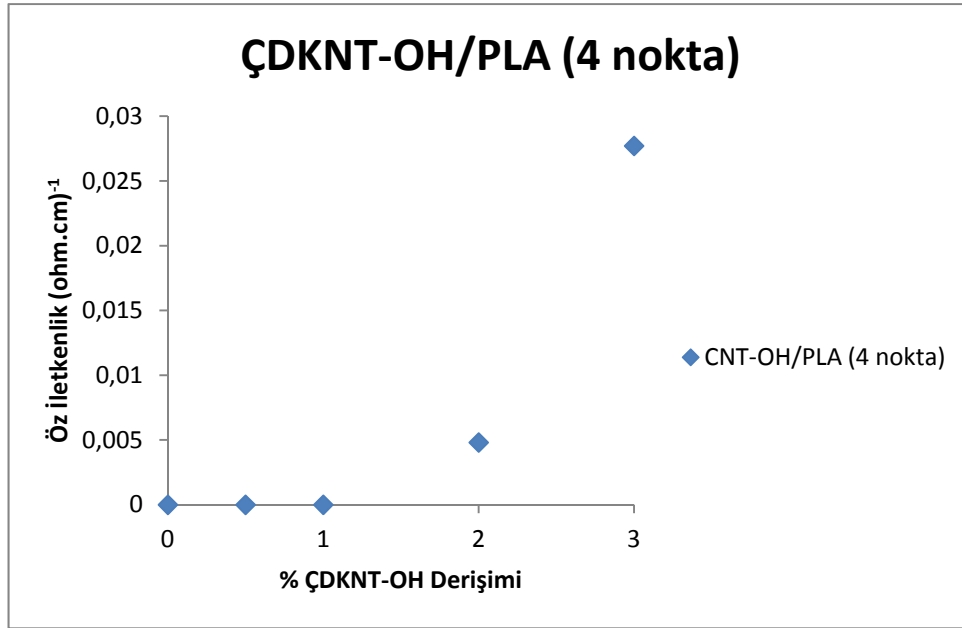


Şekil 2.7. ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmlerine ait derişime bağı öz iletkenlik grafiğı

EK-2 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

Çizelge 2.12. ÇDKNT-OH /PLA nanokompozitlerine ait hesaplanan 4 nokta elektriksel iletkenlik değerleri

% ÇDKNT-OH İçeriği (4 nokta)	w (cm)	t (cm)	A (cm ²)	R (ohm)	L (cm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
0	1	0,013	0,013	$256 \cdot 10^7$	5	6789120	$1,47 \cdot 10^{-7}$
0,5	1	0,018	0,018	$152 \cdot 10^7$	5	5374720	$1,86 \cdot 10^{-7}$
1	1	0,015	0,015	$688 \cdot 10^6$	5	2039232	$4,90 \cdot 10^{-7}$
2	1	0,011	0,011	$908 \cdot 10^2$	5	207,75	0,005
3	1	0,014	0,014	$13 \cdot 10^3$	5	36,09	0,03



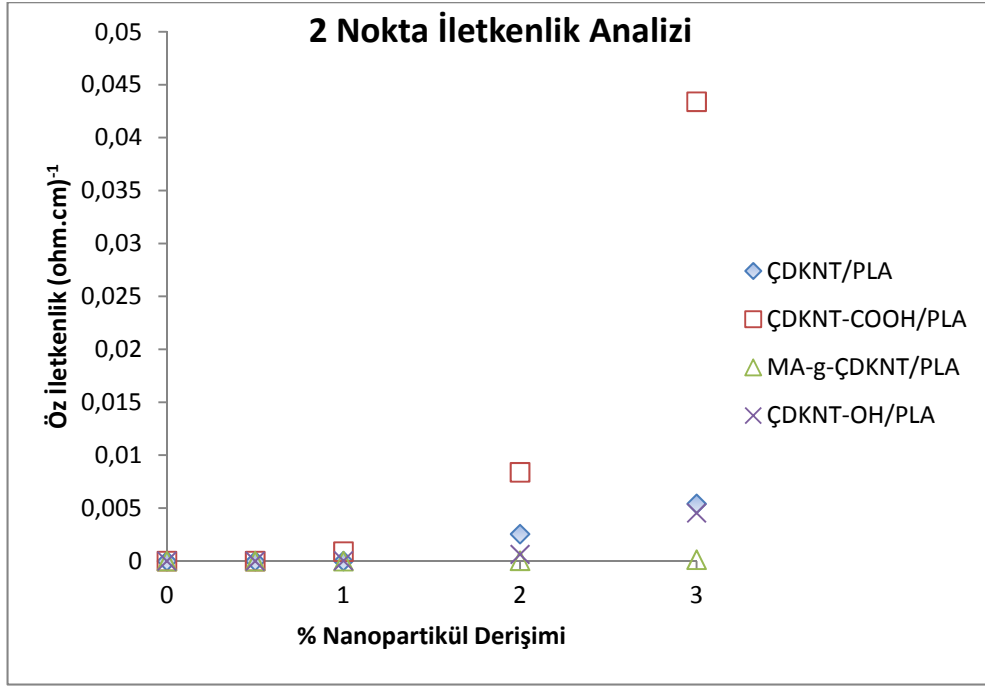
Şekil 2.8. ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmlerine ait derişime bağı öz iletkenlik grafiğı

EK-2 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

Çizelge 2.13. 2 nokta elektriksel iletkenlik analiz sonucu

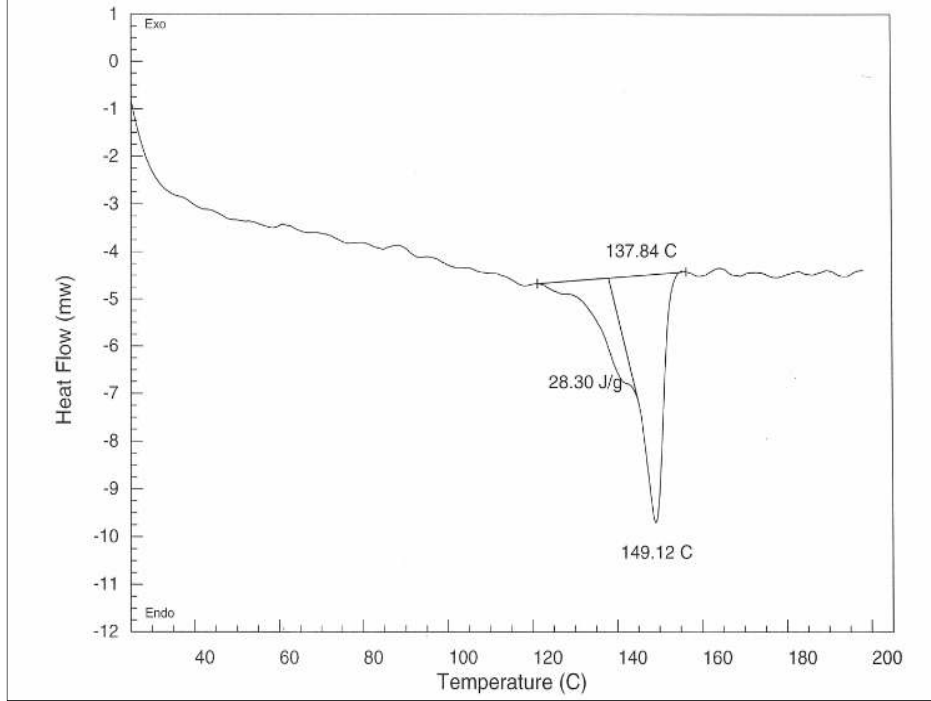
Nanopartikül Türü	% Derişim	R (ohm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
ÇDKNT	0	$258 \cdot 10^8$	$684216 \cdot 10^2$	$1,46 \cdot 10^{-8}$
ÇDKNT	0,5	$2078 \cdot 10^7$	$507032 \cdot 10^2$	$1,97 \cdot 10^{-8}$
ÇDKNT	1	$1824 \cdot 10^7$	$397632 \cdot 10^2$	$2,51 \cdot 10^{-8}$
ÇDKNT	2	$200,4 \cdot 10^3$	391,98	0,0026
ÇDKNT	3	$7 \cdot 10^4$	184,8	0,0054
Nanopartikül Türü	% Derişim	R (ohm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
ÇDKNT -COOH	0	$258 \cdot 10^8$	$684216 \cdot 10^2$	$1,46 \cdot 10^{-8}$
ÇDKNT -COOH	0,5	$2238 \cdot 10^7$	69198960	$1,45 \cdot 10^{-8}$
ÇDKNT -COOH	1	$2946 \cdot 10^2$	1121,84	0,00089
ÇDKNT -COOH	2	$382 \cdot 10^2$	119,18	0,0084
ÇDKNT -COOH	3	$91 \cdot 10^2$	23,04	0,043
Nanopartikül Türü	% Derişim	R (ohm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
MA-g- ÇDKNT	0	$258 \cdot 10^8$	$684216 \cdot 10^2$	$1,46 \cdot 10^{-8}$
MA-g- ÇDKNT	0,5	$247 \cdot 10^8$	$468312 \cdot 10^2$	$2,14 \cdot 10^{-8}$
MA-g- ÇDKNT	1	$142 \cdot 10^8$	$351592 \cdot 10^2$	$2,84 \cdot 10^{-8}$
MA-g- ÇDKNT	2	$108 \cdot 10^5$	28857,6	$3,47 \cdot 10^{-5}$
MA-g- ÇDKNT	3	$266 \cdot 10^4$	7362,88	0,00014
Nanopartikül Türü	% Derişim	R (ohm)	ρ (ohm.cm)	σ (ohm.cm) ⁻¹
ÇDKNT -OH	0	$258 \cdot 10^8$	$684216 \cdot 10^2$	$1,46 \cdot 10^{-8}$
ÇDKNT -OH	0,5	$28 \cdot 10^9$	$99008 \cdot 10^3$	$1,01 \cdot 10^{-8}$
ÇDKNT -OH	1	$1026 \cdot 10^4$	30410,64	$3,29 \cdot 10^{-5}$
ÇDKNT -OH	2	$6884 \cdot 10^2$	1575,06	0,0006
ÇDKNT -OH	3	$792 \cdot 10^2$	219,86	0,005

EK-2 (Devam) Üretilen nanokompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik analiz sonuçları

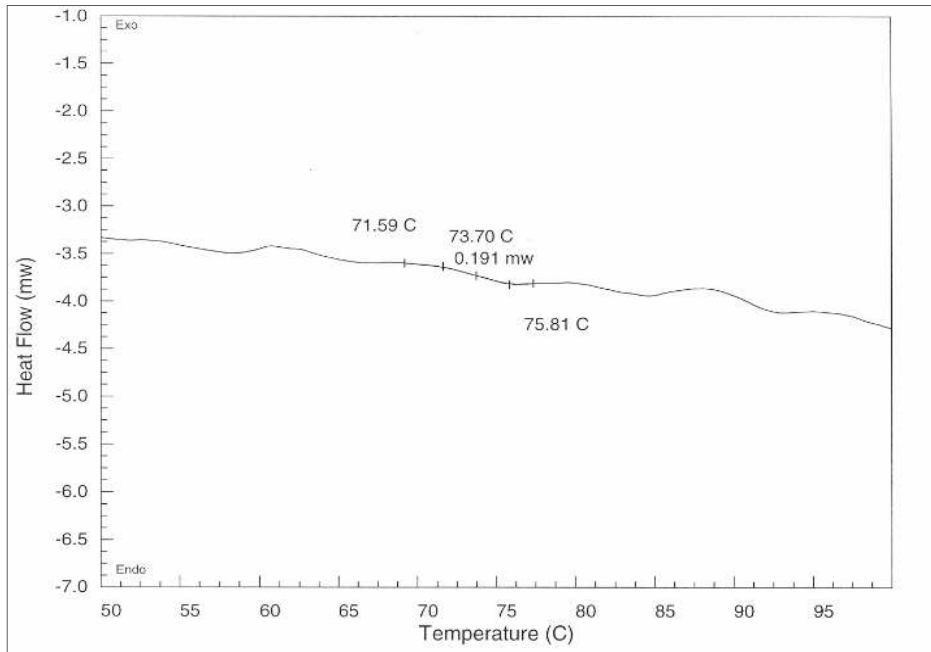


Şekil 2.9. Nanokompozit malzemelerin derişime bağı öz iletkenlik değerlerinin karşılaştırılması

EK-3 Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait DSC analiz sonuçları

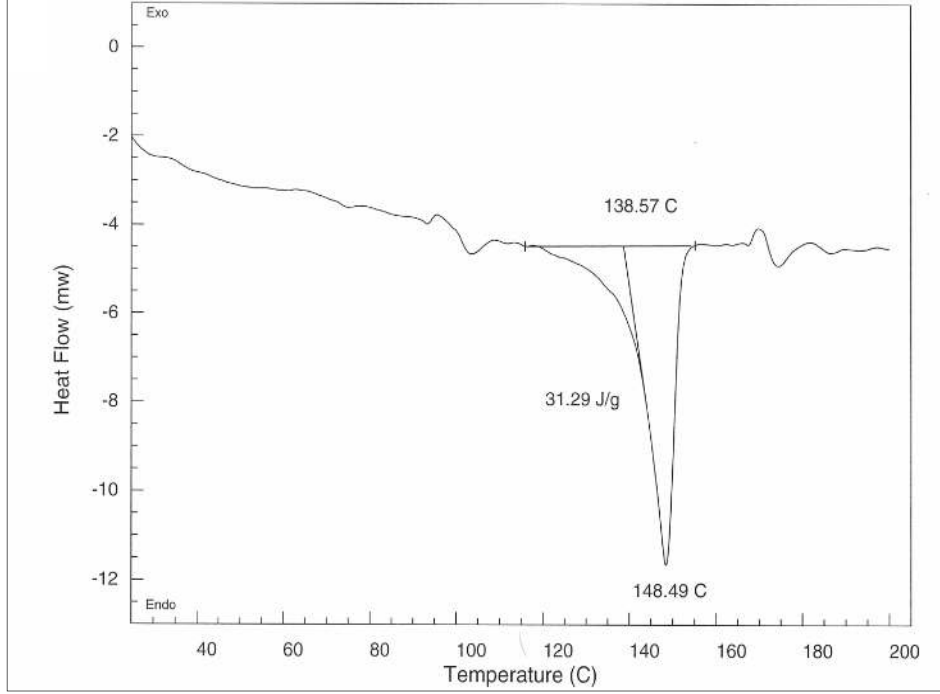


Şekil 3.1. Saf PLA için DSC analiz sonucu

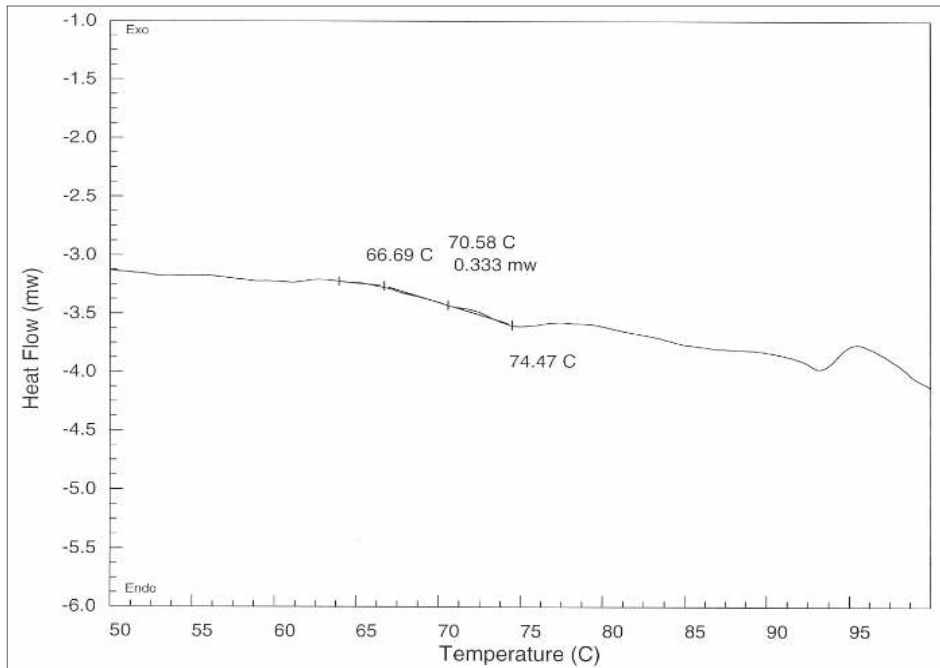


Şekil 3.2. Saf PLA için camısı geçiş sıcaklığı (T_g) değeri

EK-3 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait DSC analiz sonuçları

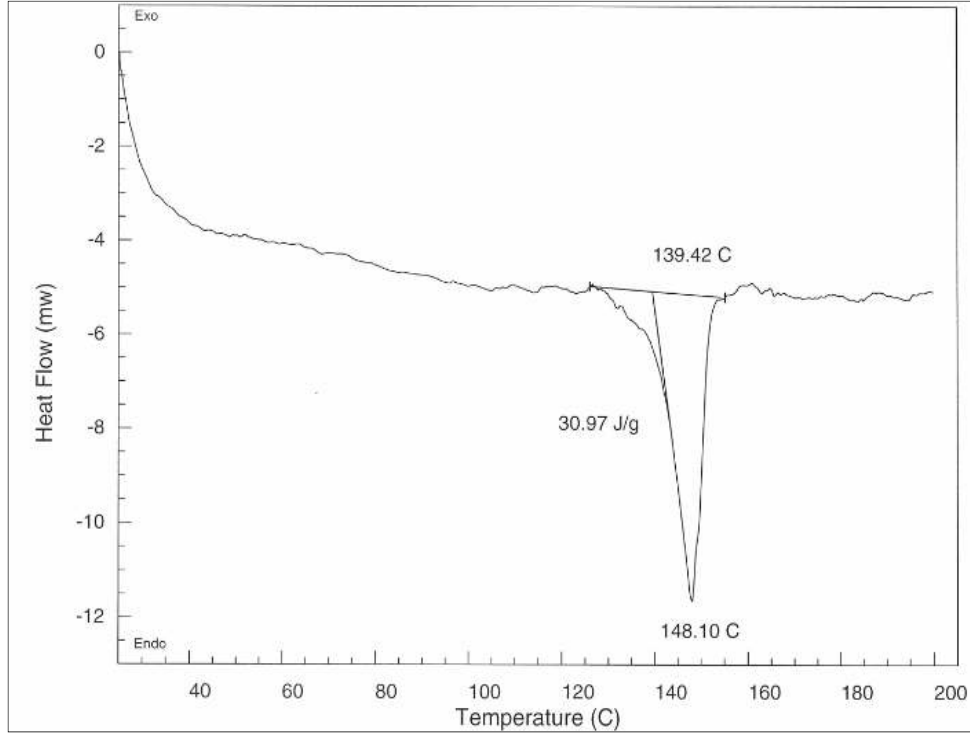


Şekil 3.3. %0,5'lik ÇDKNT/PLA nanokompozit filmine ait DSC analiz sonucu

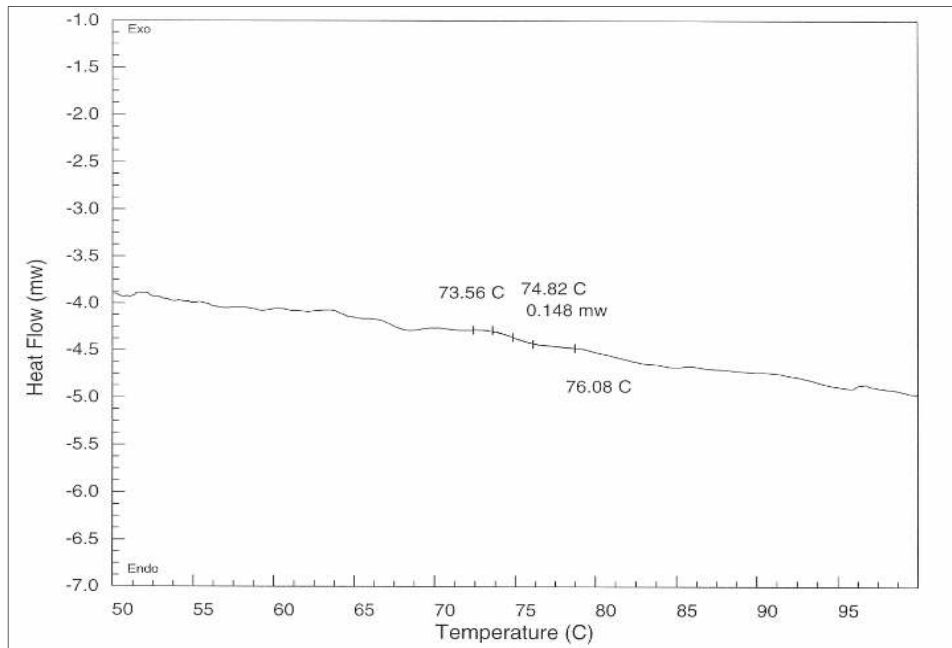


Şekil 3.4. %0,5'lik ÇDKNT/PLA nanokompozit filmine ait camısı geçiş sıcaklığı (Tg) değeri

EK-3 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait DSC analiz sonuçları

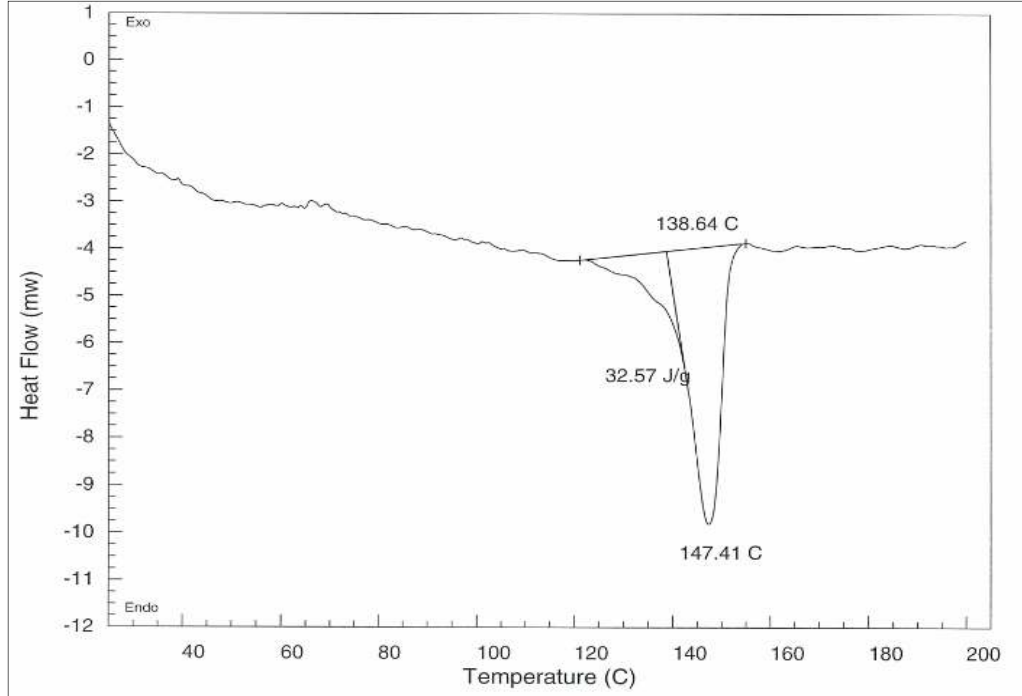


Şekil 3.5. %2'lik ÇDKNT/PLA nanokompozit filmine ait DSC analiz sonucu

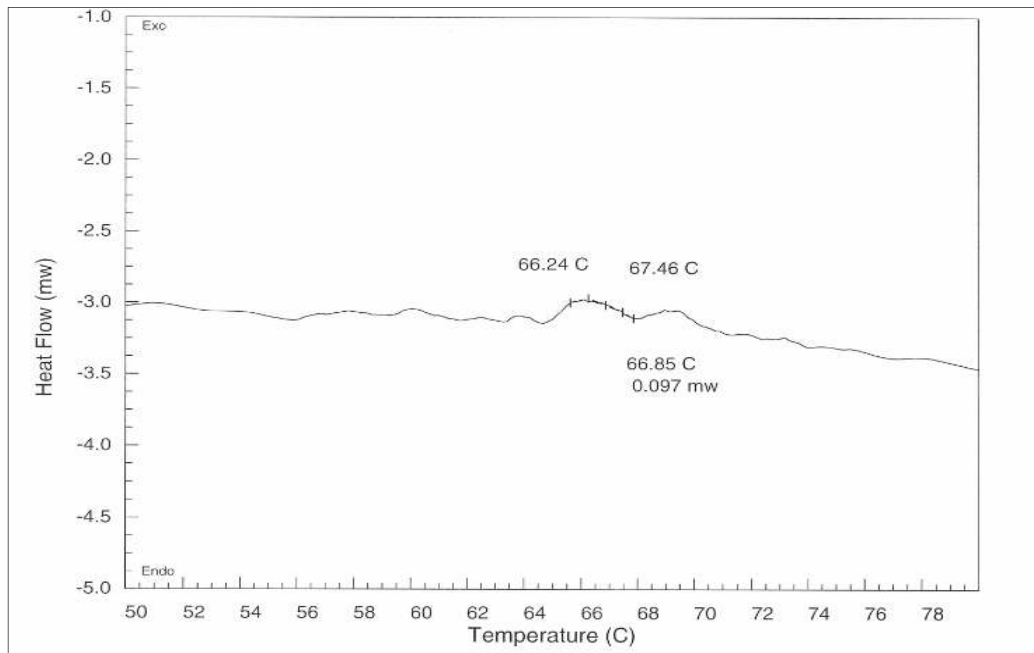


Şekil 3.6. %2'lik ÇDKNT/PLA nanokompozit filmine ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) Değeri

EK-3 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait DSC analiz sonuçları

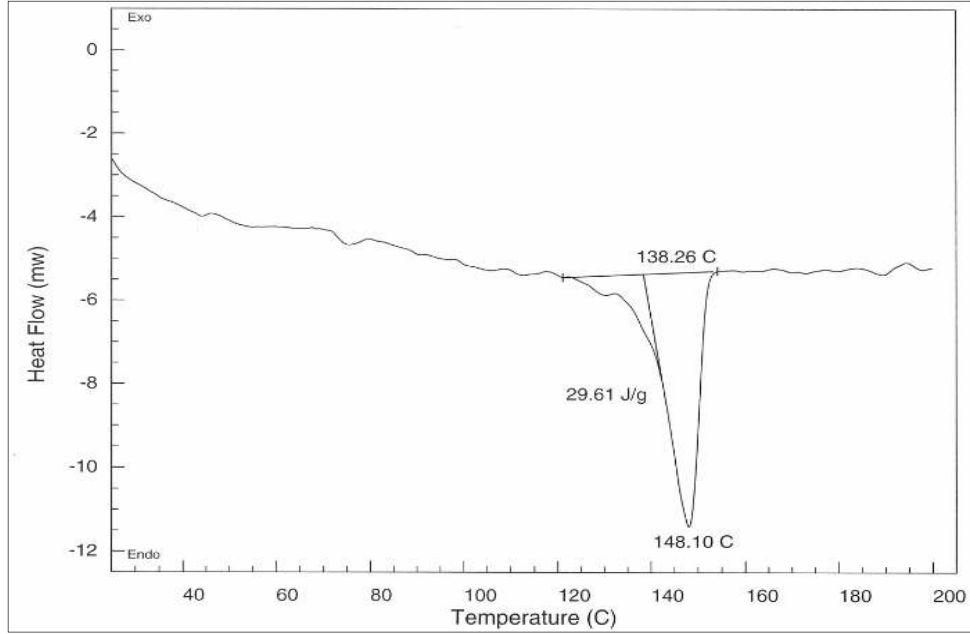


Şekil 3.7. %0,5'lik ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozit filmine ait DSC analiz sonucu

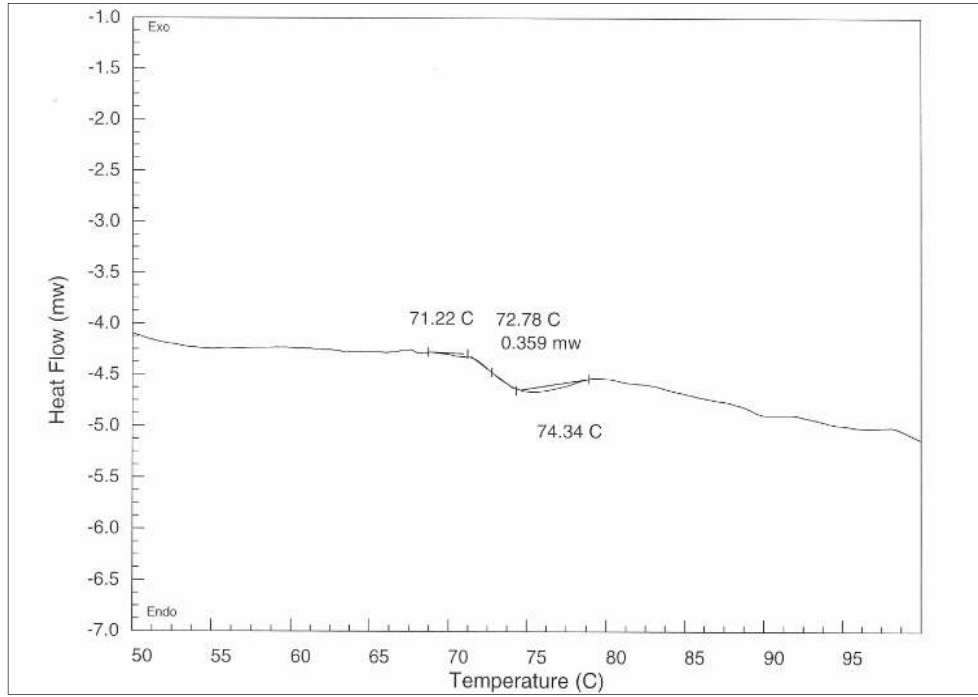


Şekil 3.8. %0,5'lik ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozit filmine ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değeri

EK-3 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait DSC analiz sonuçları

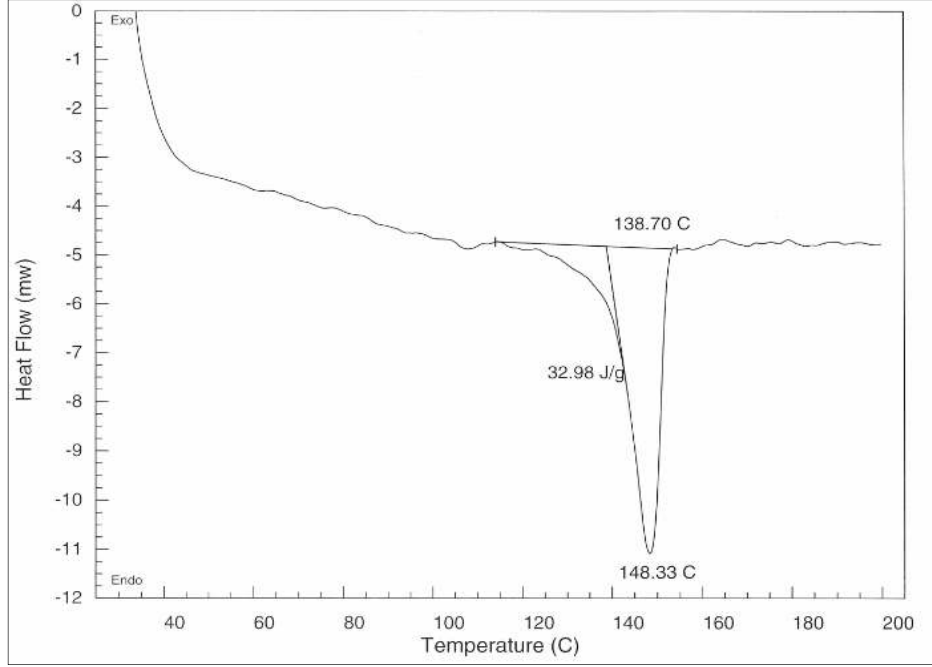


Şekil 3.9. %2'lik ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozit filmine ait DSC analiz sonucu

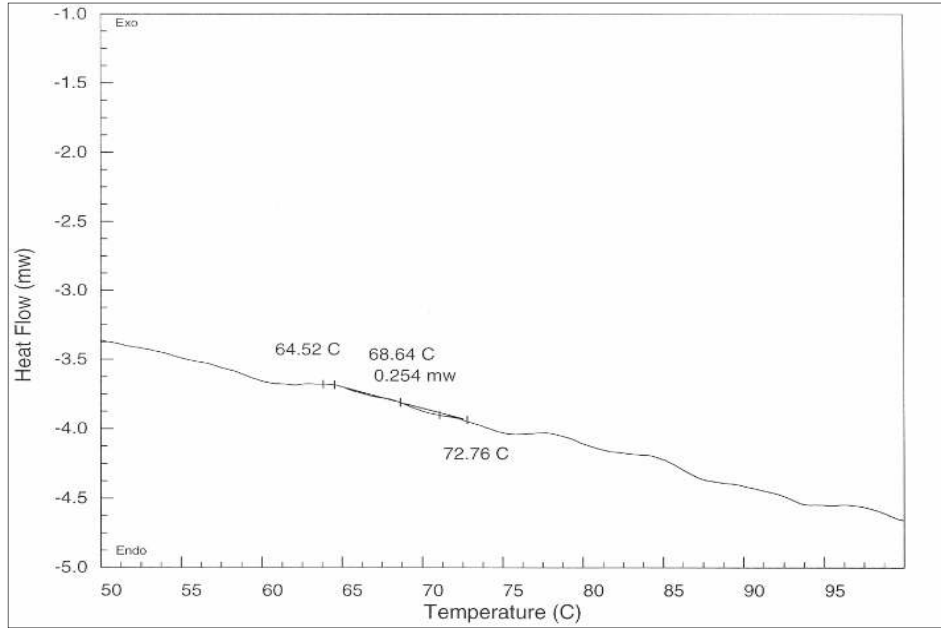


Şekil 3.10. %2'lik ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozit filmine ait camısı geçiş sıcaklığı (T_g) değeri

EK-3 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait DSC analiz sonuçları

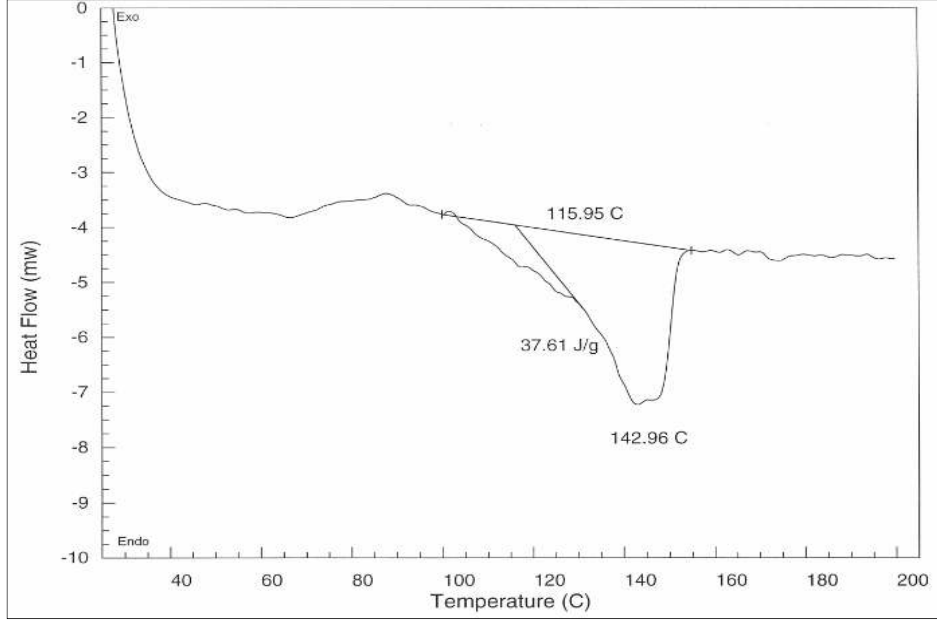


Şekil 3.11. %0,5'lik MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozit filmine ait DSC analiz sonucu

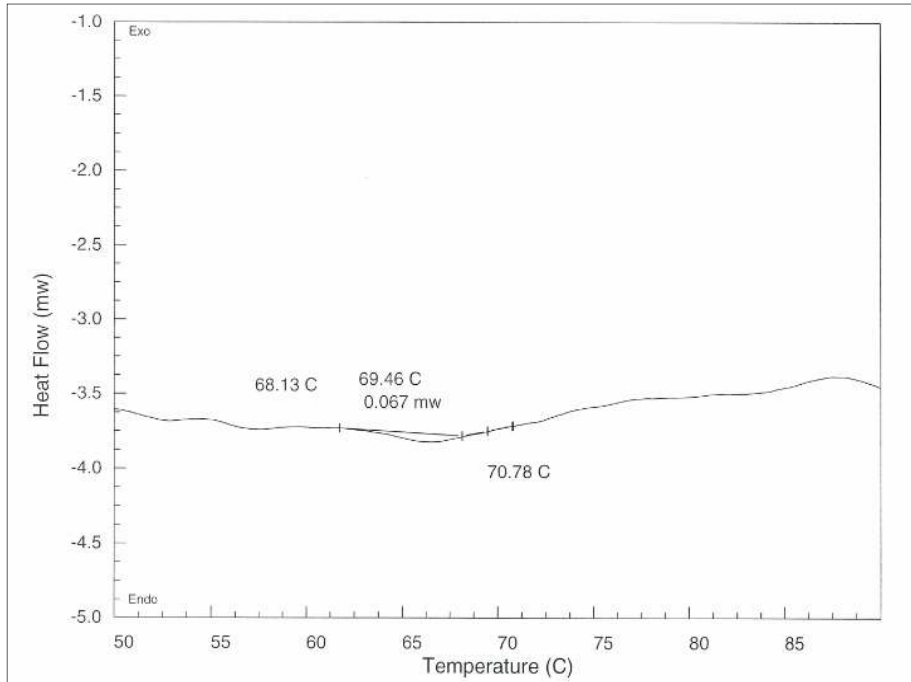


Şekil 3.12. %0,5'lik MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozit filmine ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değeri

EK-3 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait DSC analiz sonuçları

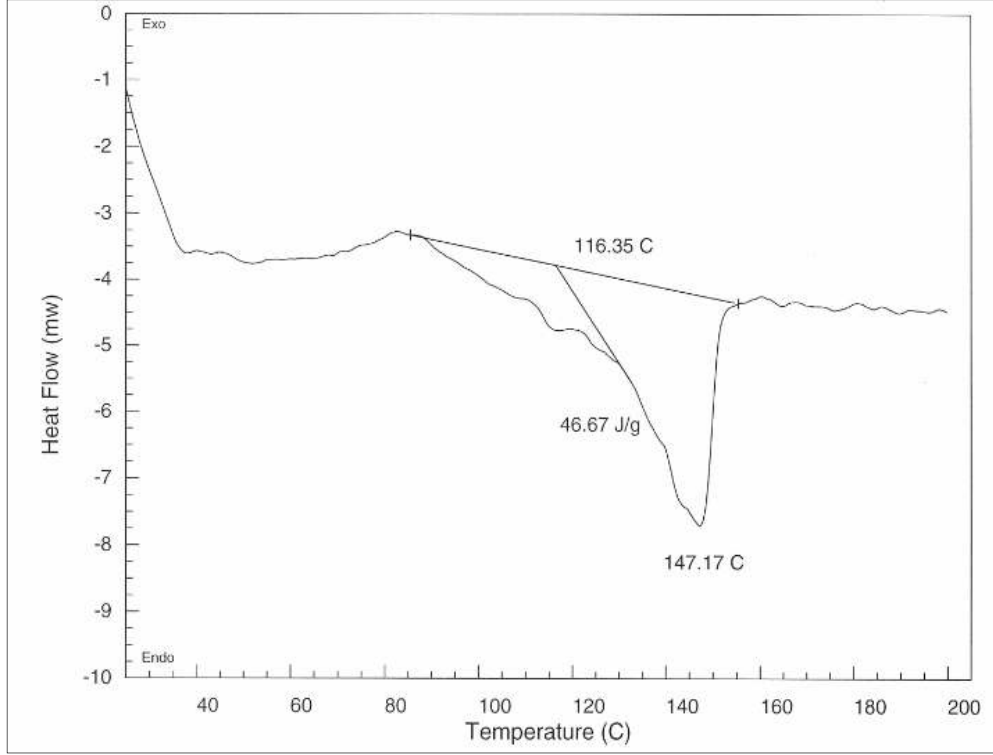


Şekil 3.13. %2'lik MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozit filmine ait DSC analiz sonucu

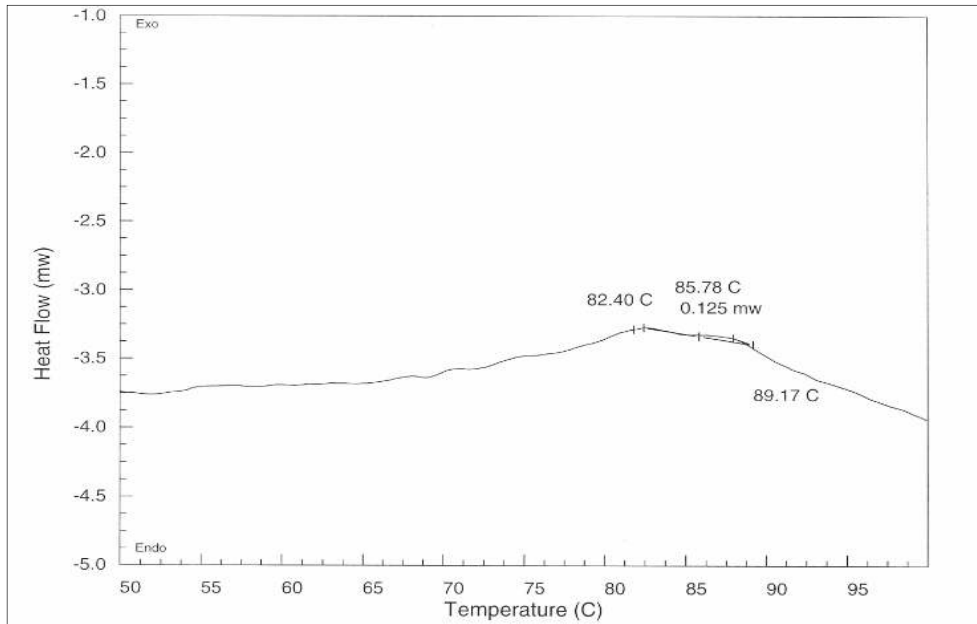


Şekil 3.14. %2'lik MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozit filmine ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değeri

EK-3 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait DSC analiz sonuçları

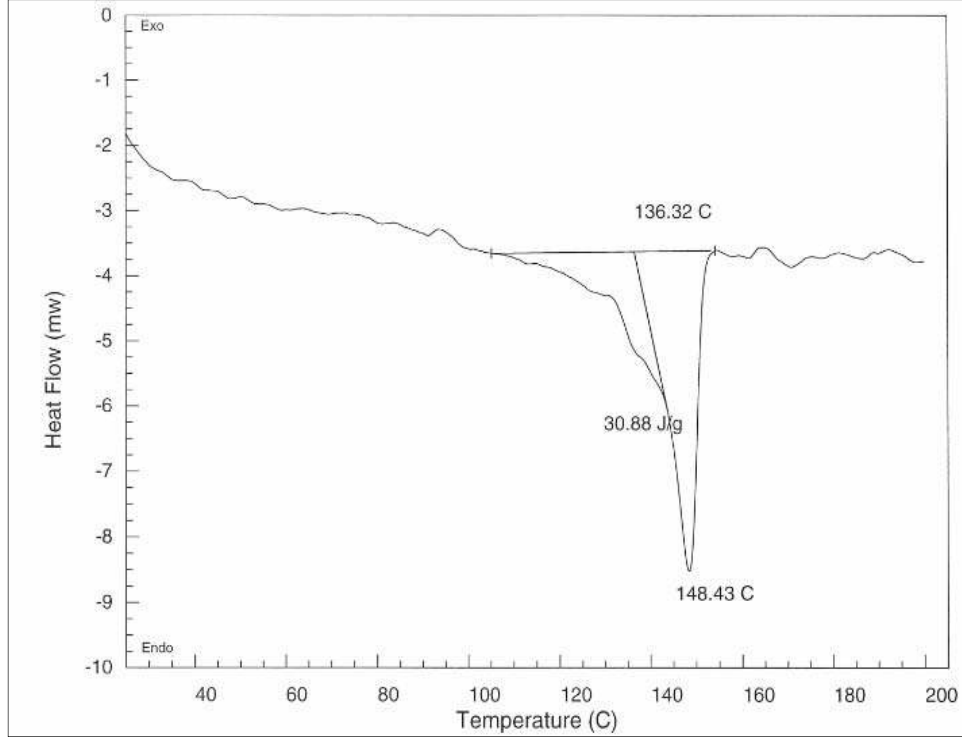


Şekil 3.15. %0,5'lik ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmine ait DSC analiz sonucu

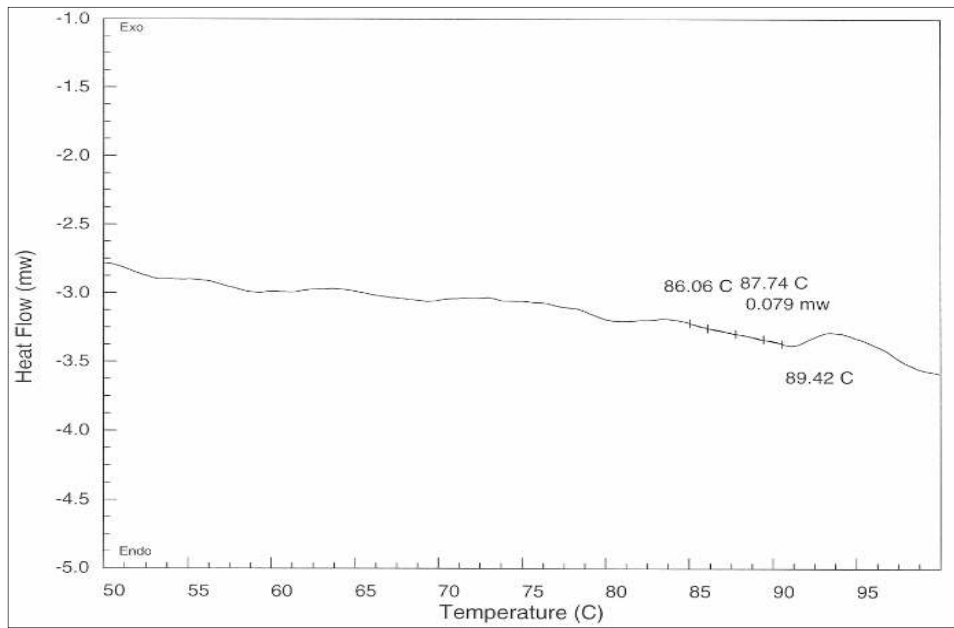


Şekil 3.16. %0,5'lik ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmine ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değeri

EK-3 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait DSC analiz sonuçları

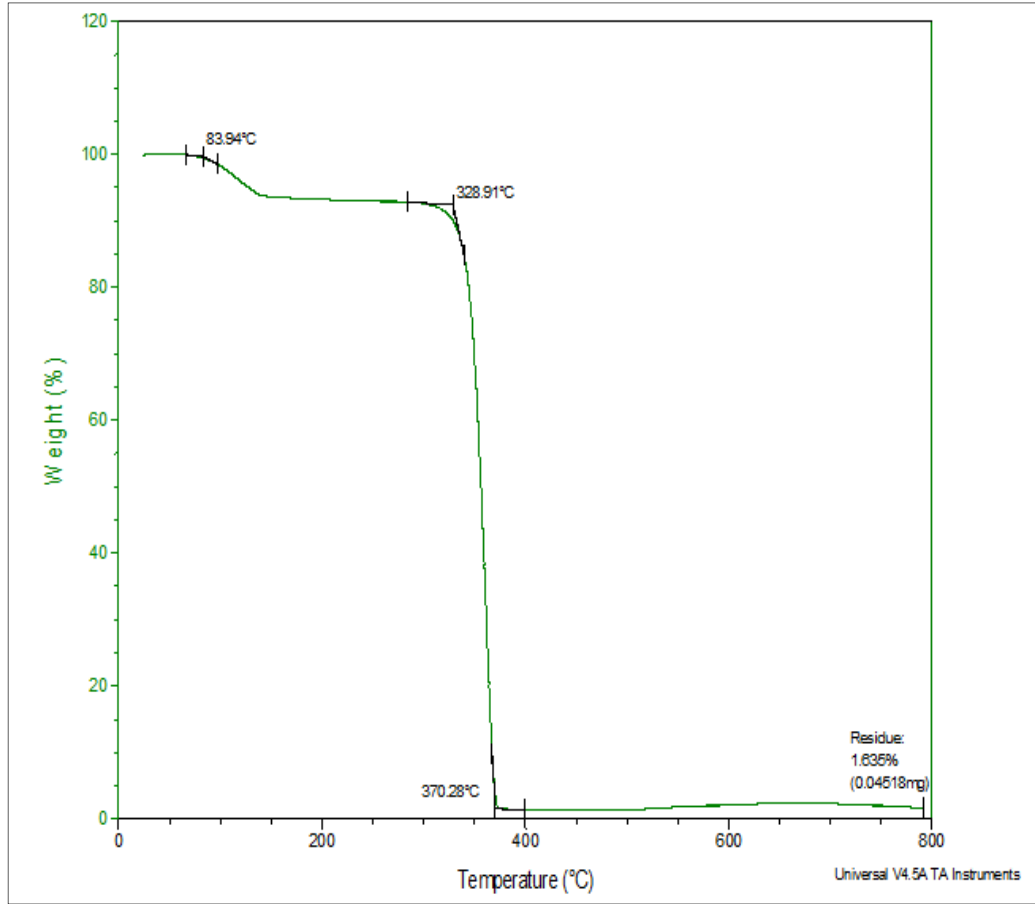


Şekil 3.17. %2'lik ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmine ait DSC analiz sonucu



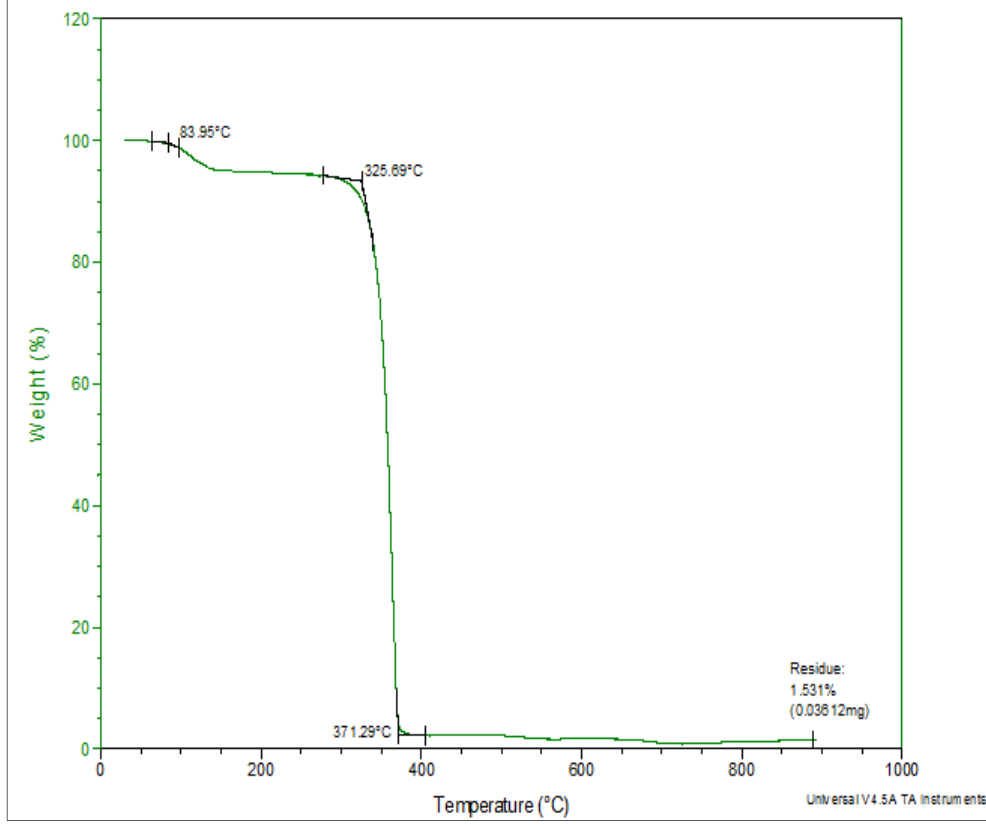
Şekil 3.18. %2'lik ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmine ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değeri

EK-4 Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait TGA analiz sonuçları



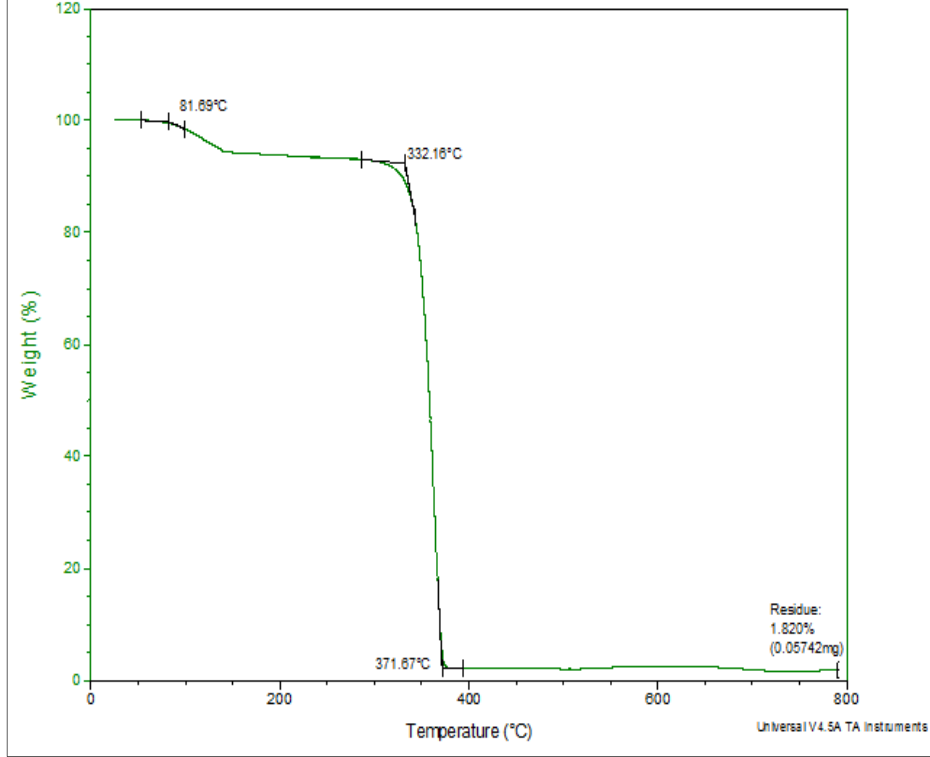
Şekil 4.1. Saf PLA için TGA analiz sonucu

EK-4 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait TGA analiz sonuçları



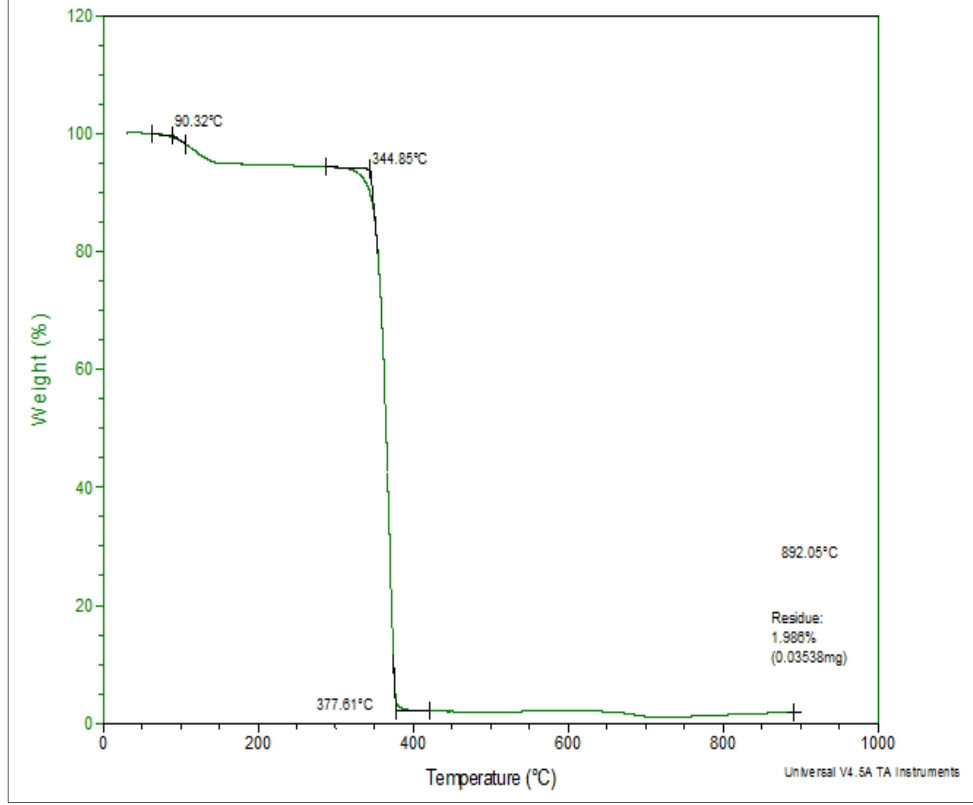
Şekil 4.2. %0,5'lik derişime sahip ÇDKNT /PLA nanokompozit filmine ait TGA analiz sonucu

EK-4 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait TGA analiz sonuçları



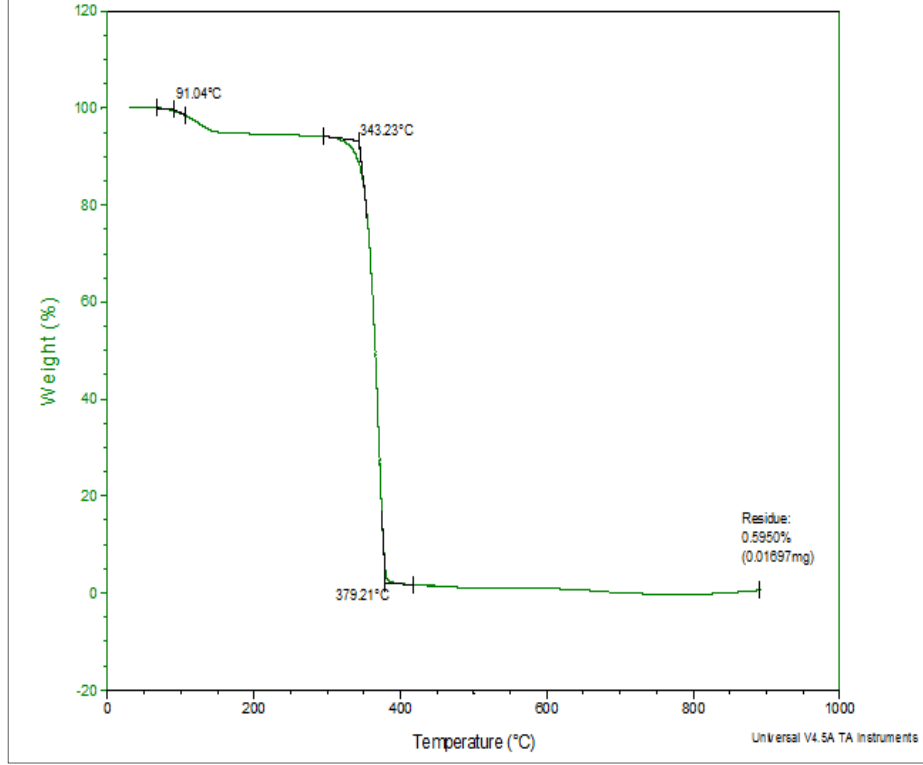
Şekil 4.3. %1'lik derişime sahip ÇDKNT /PLA nanokompozit filmine ait TGA analiz sonucu

EK-4 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait TGA analiz sonuçları



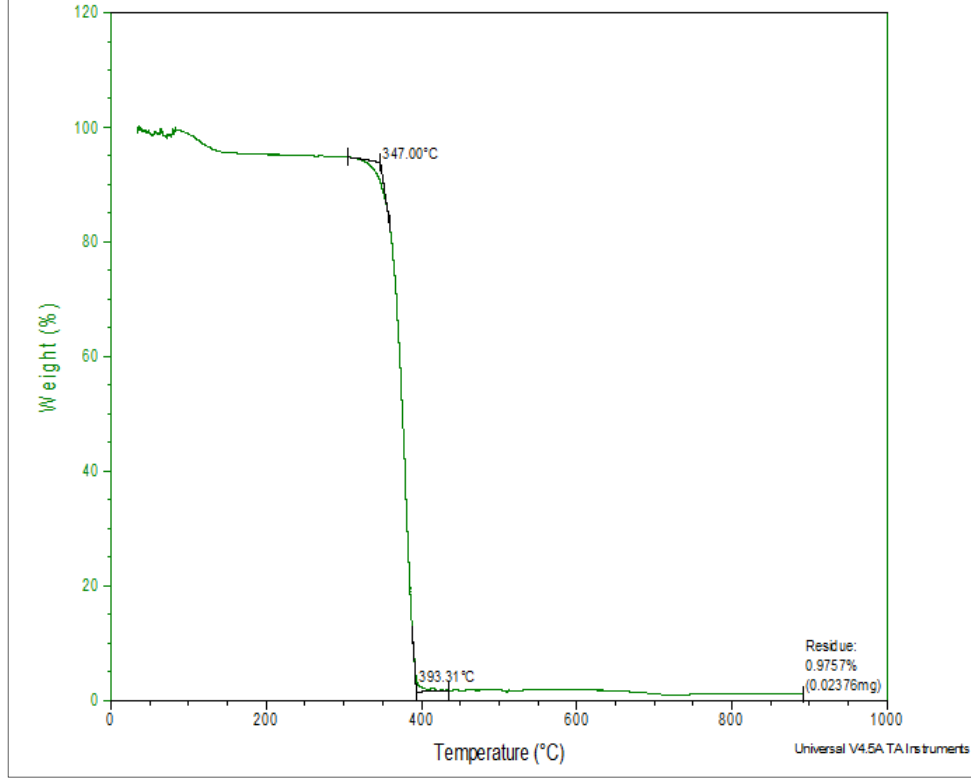
Şekil 4.4. %0,5'lik derişime sahip ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozit filmine ait TGA analiz sonucu

EK-4 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait TGA analiz sonuçları



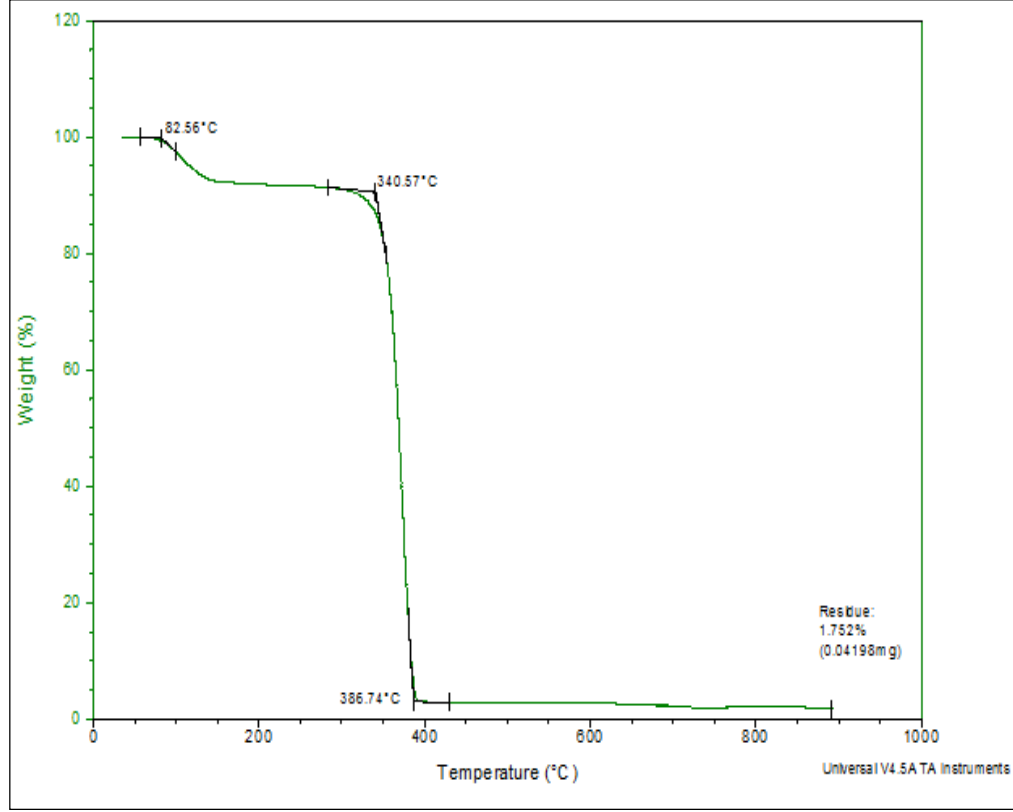
Şekil 4.5. %1'lik derişime sahip ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozit filmine ait TGA analiz sonucu

EK-4 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait TGA analiz sonuçları



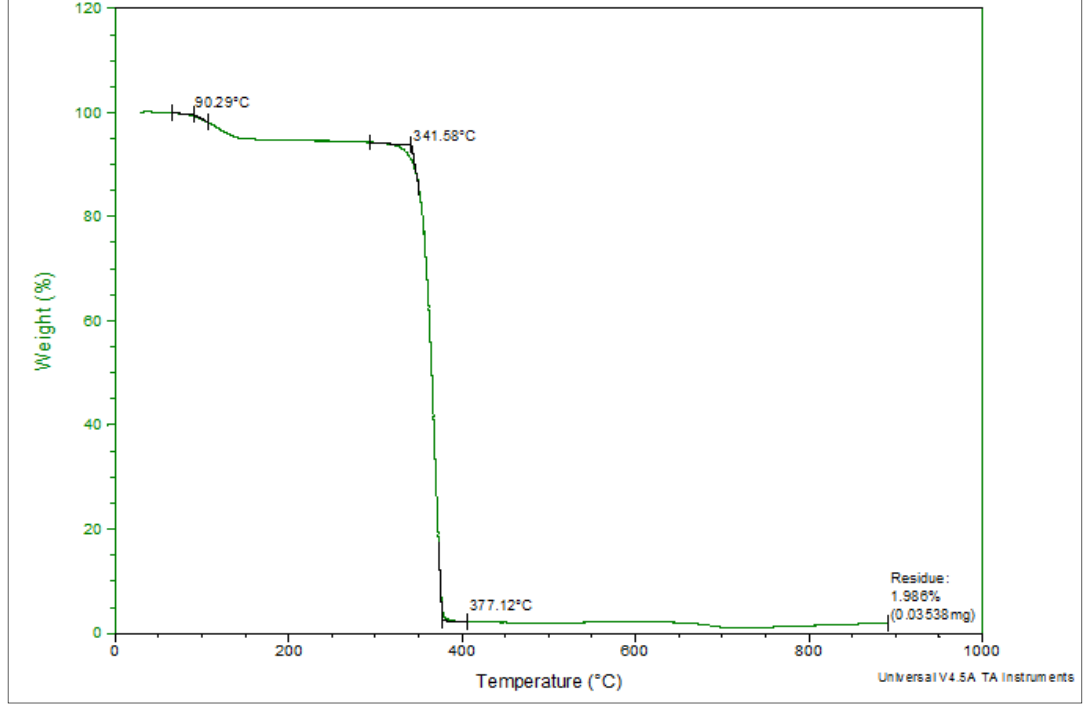
Şelil 4.6. %0,5'lik derişime sahip MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozit filmine ait TGA analiz sonucu

EK-4 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait TGA analiz sonuçları



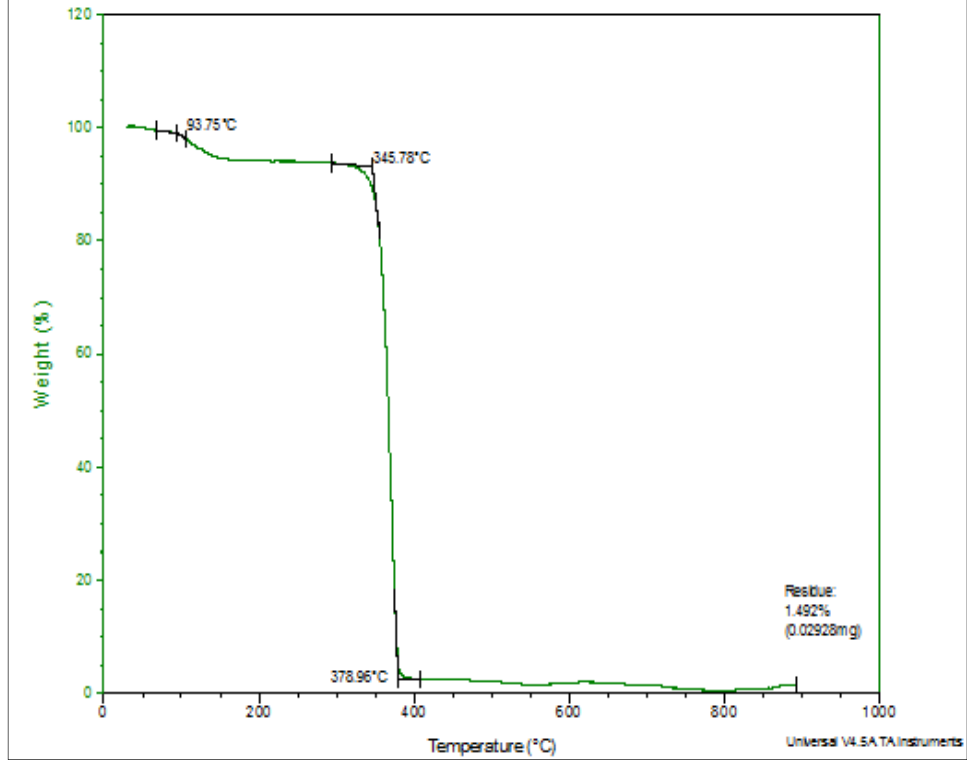
Şekil 4.7. %2'lik derişime sahip MA-g-ÇDKNT/PLA nanokompozit filmine ait TGA analiz sonucu

EK-4 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait TGA analiz sonuçları



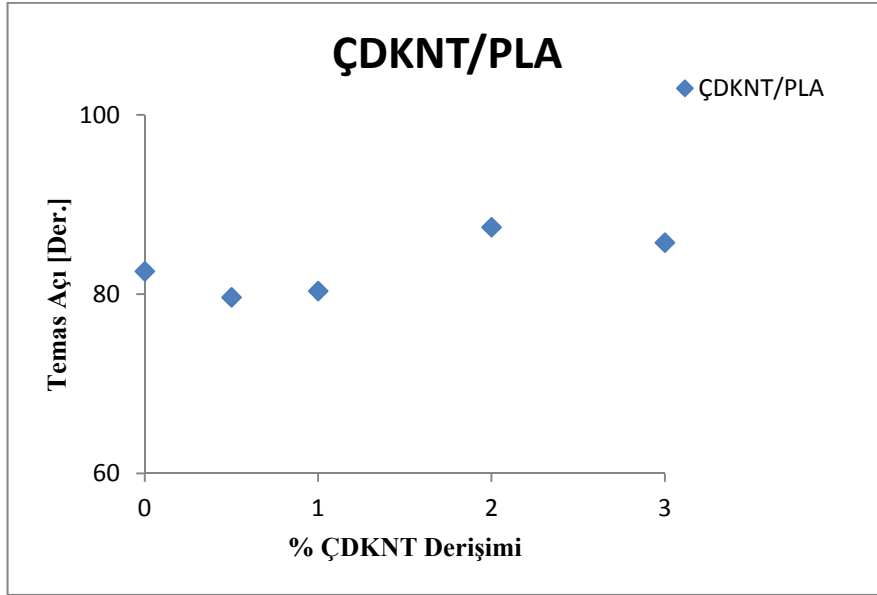
Şekil 4.8. %0,5'lik derişime sahip ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmine ait TGA analiz sonucu

EK-4 (Devam) Saf PLA ve nanokompozit malzemelere ait TGA analiz sonuçları

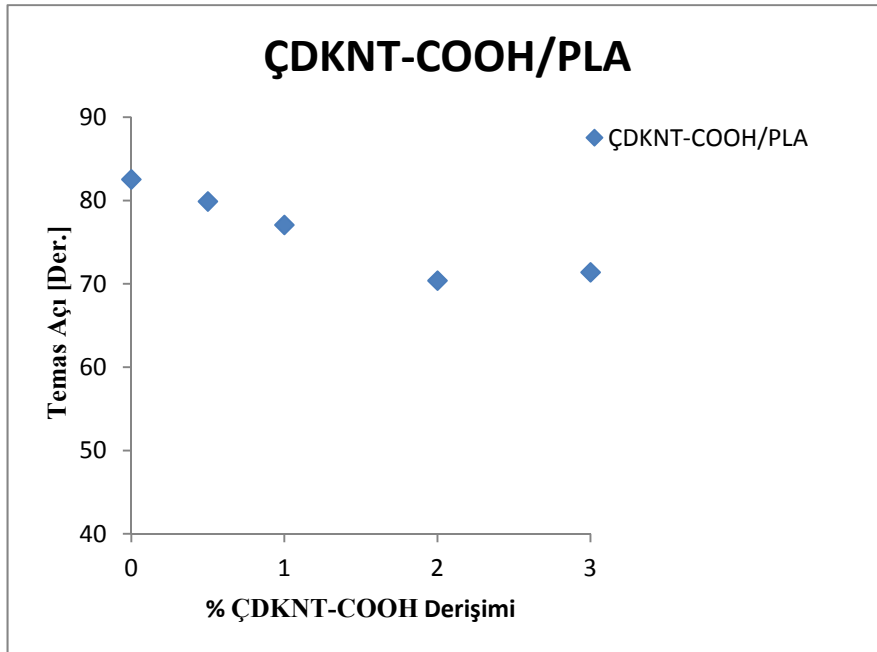


Şekil 4.9. %2'lik derişime sahip ÇDKNT-OH/PLA nanokompozit filmine ait TGA analiz sonucu

EK-5 Nanokompozit film numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları

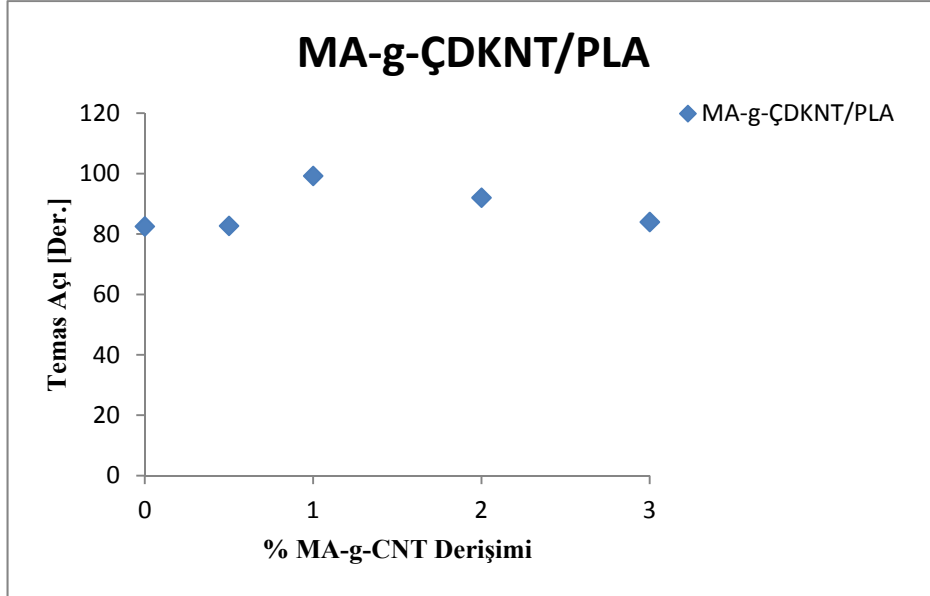


Şekil 5.1. ÇDKNT/PLA nanokompozit filmine ait temas açısı değerlerinin derişime bağılı olarak değışimi

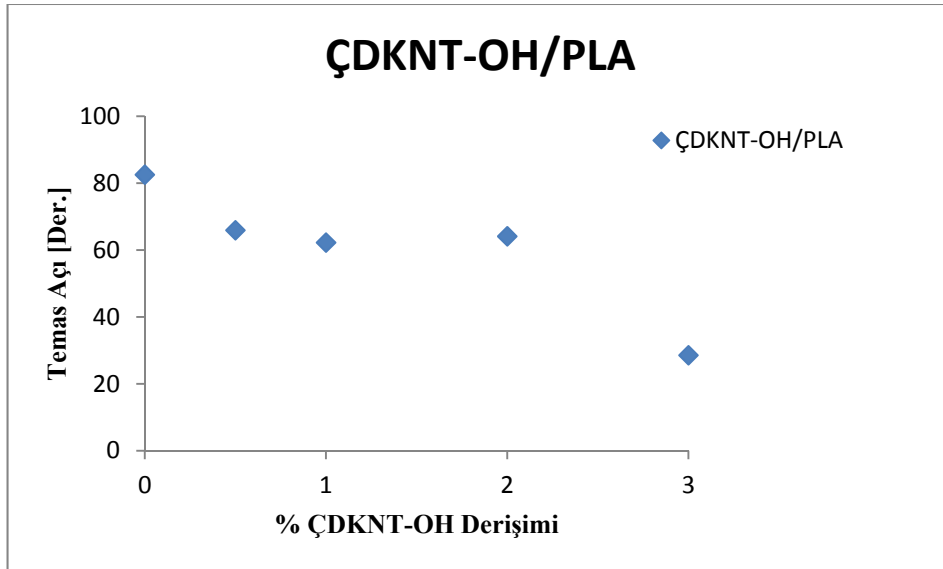


Şekil 5.2. ÇDKNT-COOH/PLA nanokompozit filmine ait temas açısı değerlerinin derişime bağılı olarak değışimi

EK-5 (Devam) Nanokompozit film numunelerinin temas açısı ölçüm sonuçları



Şekil 5.3. MA-g-ÇDKNT /PLA nanokompozit filmine ait temas açısı değerlerinin derişime bağılı olarak değışimi



Şekil 5.4. ÇDKNT-OH /PLA nanokompozit filmine ait temas açısı değerlerinin derişime bağılı olarak değışimi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ARSLAN, Figen
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 22.02.1986 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 359 26 93
 e-mail : figen.arslan@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2011
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2009
Lise	İncirli (Y.D.A) Lisesi	2004

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-?	Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Tenis, Keman, Edebiyat