

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KOPOLİMER/KARBON NANOTÜP KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlknur YİRTAR DÜŞÜKCAN

(101117114)

Anabilim Dalı: Kimya Anabilim Dalı

Programı: Fizikokimya

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi M. Fatih COŞKUN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 10 Temmuz 2018

TEMMUZ-2018

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KOPOLİMER/KARBON NANOTÜP KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlknur YIRTAR DÜŞÜKCAN

(101117114)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 10 Temmuz 2018

Tezin Savunulduğu Tarih: 26.07.2018

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi M. Fatih COŞKUN (Fırat Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Zülfiye İLTER (Fırat Ü.)

Dr. Öğr. Üyesi Güzin PIHTILI (Munzur Ü.)

TEMMUZ-2018

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım sürecinde benden desteğini esirgemeyen bilgi, beceri ve hoşgörüsünden yararlandığım çok kıymetli hocam Sayın Dr. Öğretim Üyesi M. Fatih COŞKUN' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Araştırmalarım süresine desteklerini gördüğüm değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet COŞKUN' a, Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ' ye, Arş. Gör. Ersin PEKDEMİR' e, Arş. Gör. Fatih BİRYAN' a, Yüksek Kimyager Gamze Çelik' e ve bölüm hocalarıma çok teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında her zaman bilgisiyle ve sabrıyla bana yol gösteren çok kıymetli arkadaşım Dr. Öğretim Üyesi Pınar DEMİR' e, fakülteye geldiğimde kapısını ve gönlünü açan çok değerli arkadaşım Arş. Gör. Dr. Demet COŞKUN' a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında sabrıyla her türlü desteğini esirgemeyen eşim Mustafa DÜŞÜKCAN' a, canım kızlarıma, anneme, babama ve kardeşlerime çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarına FÜBAP FF.17.11 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimine teşekkür ederim.

İlknur YİRTAR DÜŞÜKCAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VII
TABLOLAR LİSTESİ.....	IX
KISALTMALAR.....	X
1.GİRİŞ.....	1
2. KARBON NANOTÜP YÜZEY MODİFİKASYONU	3
2.1.Grafting to Aşılama Yöntemi	5
2.2. Grafting from Aşılama Yöntemi	5
3. POLİMER - NANO KOMPOZİTLER	7
3.1. Polimerler.....	7
3.2. Kompozitler	7
3.2.1. Karbon Nanotüp-Polimer Kompozitler.....	8
3.3. Karbon Nanotüp / Polimer Nanokompozitleri Hazırlama Yöntemleri	8
3.3.1. Çözelti Karıştırma ile Karbon Nanotüp Kompozitleri Hazırlama	8
3.3.2. Eriyik Karıştırma ile Karbon Nanotüp Kompozit Hazırlama	9
3.3.4. Lateks Teknolojisi ile Karbon Nanotüp Kompozit Hazırlama.....	9
3.4.Karbon Nanotüp/ Polimer Kompozitlerin Mekanik Özellikleri	10
3.5. Karbon Nanotüp / Polimer Kompozitlerin Elektriksel ve Termal Özellikleri.....	11
3.6. Karbon Nanotüpün Fonksiyonelleştirilmesi, Polimer/ Nanokompozitini Oluşturma ve Özellikleri ile İlgili Literatür Çalışması	12
4. MATERYAL METOD.....	15
4.1. Kullanılan Cihazlar	15
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler	15
4.3. %1 HEMA - %99 Stiren Kopolimerizasyonu.....	16
4.4. %5 HEMA - %95 Stiren Kopolimerizasyonu.....	16
4.5. %10 HEMA - %90 Stiren Kopolimerizasyonu.....	17
4.6. %1 HEMA - %99 EMA Kopolimerizasyonu	17
4.7. %5 HEMA - %95 EMA Kopolimerizasyonu	18
4.8. %10 HEMA - %90 EMA Kopolimerizasyonu	19
4.9. %1 HEMA - %99 MMA Kopolimerizasyonu	19

4.10. %5 HEMA - %95 MMA Kopolimerizasyonu	20
4.11. %10 HEMA - %90 MMA Kopolimerizasyonu	20
4.12. MWNT-COOH Sentezi	21
4.13. MWNT-COCl Sentezi	22
4.14. Poli(HEMA-ko-St) Kopolimeri ile MWNT Modifikasyonu	22
4.15. Poli(HEMA-ko-EMA) Kopolimeri ile MWNT Modifikasyonu	23
4.16. Poli(HEMA-ko-MMA) Kopolimeri ile MWNT Modifikasyonu	24
5. BULGULAR	25
5.1. Yapıların Karakterizasyonu	25
5.1.1. MWNT'nin Karakterizasyonu.....	25
5.1.2. MWNT-COCl Bileşiğinin Karakterizasyonu.....	26
5.1.3. Poli(HEMA-ko-St) Kopolimerinin Karakterizasyonu	26
5.1.4. Poli(HEMA-ko-EMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu.....	27
5.1.5. Poli(HEMA-ko-MMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu.....	28
5.1.6. MWNT-Poli(HEMA-ko-St) Nanokompozitinin Karakterizasyonu.....	28
5.1.7. MWNT-Poli(HEMA-ko-EMA) Nanokompozitinin Karakterizasyonu	30
5.1.8. MWNT-Poli(HEMA-ko-MMA) Nanokompozitinin Karakterizasyonu	31
5.2. Yapıların Morfolojilerinin İncelenmesi	33
5.2.1. MWNT-COCl' nin Morfoloji İncelemesi	33
5.2.2. MWNT-Poli(HEMA-ko-St) Nanokompozitinin Morfoloji İncelemesi	34
5.2.3. MWNT-Poli(HEMA-ko-EMA) Nanokompozitinin Morfoloji İncelemesi.....	36
5.2.4. MWNT-Poli(HEMA-ko-MMA) Nanokompozitinin Morfoloji İncelemesi	39
5.3. Termal Analiz Ölçümleri	40
5.3.1. MWNT-Poli(HEMA-ko-St) Nanokompozitinin TGA ve DSC Ölçümleri	40
5.3.2. MWNT-Poli(HEMA-ko-EMA) Nanokompozitinin TGA ve DSC Ölçümleri ..	41
5.3.3. MWNT-Poli(HEMA-ko-MMA) Nanokompozitinin TGA ve DSC Ölçümleri .	42
5.4. Nanokompozitlerin Dielektrik Ölçümleri	44
5.4.1. MWNT- Poli(HEMA-ko-EMA95) Nanokompozitinin Dielektrik Ölçümleri ...	44
5.4.2. MWNT- Poli(HEMA-ko-EMA90) Nanokompozitinin Dielektrik Ölçümleri ...	47
6. SONUÇLAR.....	49
7. KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	56

ÖZET

Bu çalışmada çok duvarlı karbon nanotübe (MWNT) polimer aşılması, yüzeye aşılama (grafting to) yöntemiyle yapıldı. Bu çalışmayı gerçekleştirebilmek amacıyla ilk olarak 2- hidroksietil metakrilat(HEMA) ile stirenin, metil metakrilatın ve etil metakrilatın %1, %5, %10 oranlarında HEMA içeren kopolimerleri AIBN başlatıcısı kullanılarak serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonuyla sentezlendi.

Çalışmanın ikinci aşamasında $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ yükseltgen asitlerle reaksiyona sokularak çok duvarlı karbon nanotüp üzerinde $-\text{COOH}$ grubu meydana getirildi. Daha sonra MWNT-COOH ile fonksiyonellenen karbon nanotüp tiyonil klorür ile (SOCl_2) reaksiyona sokularak açılklorür türevine dönüştürüldü.

MWNT-COCl ile farklı yüzdelerde sentezlenen poli(HEMA-ko-St), poli (HEMA-ko-MMA) ve poli(HEMA-ko-EMA) ile nanokompozitleri hazırlandı.

Sentezlenen yapılar FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ile karakterize edildi. Nanokompozitlerin DSC ve TGA eğrileri alınarak yapıların termal davranışları incelendi. Yapıların morfolojisini incelemek amacıyla SEM görüntüleri kullanıldı.

Nanokompozitlerin elektriksel özellikleri frekansa bağlı olarak incelendi. Numunelerin farklı frekanslarda dielektrik kayıp faktörü, dielektrik sabitleri, iletkenlikleri ve iletkenliklerinin logaritması gibi dielektrik parametreleri ölçüldü.

Anahtar Kelimeler: MWNT, Grafting to, serbest radikalik polimerizasyon, nanokompozit, SEM, dielektrik özellik, termal analiz

SUMMARY

Synthesis, Characterization and Investigation of Dielectric Properties of Copolymer / Carbon Nanotube Composites

In this study, multiwall carbon nanotube (MWNT) polymer grafting was done by grafting to the surface. Copolymers containing 2% hydroxyethyl methacrylate (HEMA), styrene, methyl methacrylate and 1%, 5%, 10% HEMA in ethyl methacrylate were first synthesized by free radical polymerization reaction using AIBN initiator in order to accomplish this study.

In the second step of the work, the -COOH group was introduced on the multi-wall carbon nanotubes by reacting with HNO_3 / H_2SO_4 oxidizing acids. The carbon nanotube functionalized with MWNT-COOH was then converted to the acyl chloride derivative by reaction with thionyl chloride (SOCl_2).

Nanocomposites were prepared with poly (HEMA-co-St), poly (HEMA-co-MMA) and poly (HEMA-co-EMA) synthesized in different percentages with MWNT-COCl.

The synthesized structures were characterized by FT-IR, ^1H -NMR. DSC and TGA curves of nanocomposites were taken and the thermal behaviors of the structures were investigated. SEM images were used to examine the morphology of the constructions. The electrical properties of the nanocomposites were examined in relation to frequency. Dielectric parameters such as dielectric loss factor, dielectric constants, conductivities and logarithm of conductivities were measured at different frequencies of the samples.

Keywords: MWNT, Grafting to, free radical polymerisation, nanocomposite, SEM, dielectric property, thermal analysis

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1. 1. Bir grafen yapısından karbon nanotüp oluşumu	1
Şekil 1. 2. (a)Zig-Zag yapıdaki nanotüp,(b) kiral yapıdaki nanotüp,(c) sandalye kolu yapıdaki nanotüp	2
Şekil 1. 3. (a) Tek duvarlı karbon nanotüp, (b) Çok duvarlı karbon nanotüp	2
Şekil 2. 1. Yüzey aktif cisimlerin, nanotüp yüzeyi üzerinde adsorpsiyonu	3
Şekil 2. 2. Çeşitli yollarla fonksiyonel gruplar bağlanmış karbon nanotüpler	4
Şekil 2.3. SWCNT' lerde oluşan tipik hatalar: A) stone-wales hatası, B)sp ³ hibritleşme hatası, C) C çerçevesinde –COOH grupları şeklinde oluşan hatalar, D) –COOH gruplarıyla biten açık uçlu SWCNT hataları	6
Şekil 4. 1. Poli(HEMA-ko-St) sentezi	16
Şekil 4. 2. Poli(HEMA-ko-St) sentezi	17
Şekil 4. 3. Poli(HEMA-ko-St) sentezi	17
Şekil 4. 4. Poli(HEMA-ko-EMA) sentezi	18
Şekil 4. 5. Poli(HEMA-ko-EMA) sentezi	18
Şekil 4. 6. Poli(HEMA-ko-EMA) sentezi	19
Şekil 4. 7. Poli(HEMA-ko-MMA) sentezi	20
Şekil 4. 8. Poli(HEMA-ko-MMA) sentezi	20
Şekil 4. 9. Poli(HEMA-ko-MMA) sentezi	21
Şekil 4. 10. MWNT-COOH sentez reaksiyonu	21
Şekil 4. 11. MWNT-COCl sentez reaksiyonu	22
Şekil 4. 12. MWNT- Poli(HEMA-ko-St) modifikasyon reaksiyonu	23
Şekil 4. 13. MWNT- Poli(HEMA-ko-EMA) modifikasyon reaksiyonu	23
Şekil 4. 14. MWNT- Poli(HEMA-ko-MMA) modifikasyon reaksiyonu	24
Şekil 5. 1 MWNT FT-IR spektrumu	25
Şekil 5. 2 MWNT-COCl'nin FT-IR spektrumu	26
Şekil 5. 3. Poli(HEMA-ko-St) kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	27
Şekil 5. 4. Poli(HEMA-ko-EMA) kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	27
Şekil 5. 5. Poli(HEMA-ko-MMA) kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu	28
Şekil 5. 6. MWNT-Poli(HEMA-ko-St) nanokompozitinin FT-IR spektrumları a) %1HEMA, b) %5HEMA, c) %10HEMA	29
Şekil 5. 7. MWNT-Poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitinin FT-IR spektrumları a) %1HEMA, b) %5HEMA, %10HEMA	31
Şekil 5. 8. MWNT-Poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitinin FT-IR spektrumları (a) %1HEMA, (b) %5HEMA, (c) %10HEMA	32
Şekil 5. 9. MWNT-COCl' nin a) x 5 000, b) x 20 000' deki SEM görüntüleri	34
Şekil 5. 10. MWNT- poli(HEMA-ko-St) (%1HEMA-%99St) nanokompozitinin a) x 5 000, b) x 20 000'deki SEM görüntüleri	35
Şekil 5. 11. MWNT-poli(HEMA-ko-St) (%10HEMA-%90St) nanokompozitinin a) x 5 000, b) x 20 000'deki SEM görüntüleri	36

Şekil 5. 12. MWNT- poli(HEMA-ko-EMA) (%1HEMA-%99EMA) nanokompozitinin a) x 5 000, b) x 20 000'deki SEM görüntüleri	37
Şekil 5. 13. MWNT- poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin a) x 5 000, b) x 20 000'deki SEM görüntüleri	38
Şekil 5. 14. MWNT-poli(HEMA-ko-MMA) (%10HEMA-%90MMA) nanokompozitinin SEM görüntüleri a) x 5 000, b) x 20 000'deki SEM görüntüleri	39
Şekil 5. 15. Kütlece farklı MWNT-poli(HEMA-ko-St) nanokompozitinin karşılaştırmalı TGA eğrileri	40
Şekil 5. 16. Kütlece farklı MWNT-poli(HEMA-ko-St) nanokompozitinin karşılaştırmalı DSC eğrileri.....	41
Şekil 5. 17. Kütlece farklı MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitinin karşılaştırmalı TGA eğrileri	42
Şekil 5. 18. Kütlece farklı MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitinin karşılaştırmalı DSC eğrileri.....	42
Şekil 5. 19. Kütlece farklı MWNT-poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitinin karşılaştırmalı TGA eğrileri	43
Şekil 5. 20. Kütlece farklı MWNT-poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitinin karşılaştırmalı DSC eğrileri.....	44
Şekil 5. 21. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%5HEMA-%95EMA) nanokompozitinin dielektrik.....	45
Şekil 5. 22. MWNT- poli(HEMA-ko-EMA) (%5HEMA-%95EMA) nanokompozitinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği	45
Şekil 5. 23. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%5HEMA-%95EMA) nanokompozitinin iletkenliklerinin frekansla değişim grafiği	46
Şekil 5. 24. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%5HEMA-%95EMA) nanokompozitinin iletkenliklerinin logaritmasının frekansla değişim grafiği	46
Şekil 5. 25. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği.....	47
Şekil 5. 26. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği	47
Şekil 5. 27. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin iletkenliklerinin frekansla değişim grafiği	48
Şekil 5. 28. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin iletkenliklerinin logaritmasının frekansla değişim grafiği	48
Şekil 6. 1. MWNT-COCl'nin SEM-EDX görüntüsü ve elementel analiz sonucu.....	50
Şekil 6. 2. MWNT-poli(HEMA-ko-St99)'nin SEM-EDX görüntüsü ve elementel analiz sonucu.....	51
Şekil 6. 3. MWNT-poli(HEMA-ko-MMA99)'nin SEM-EDX görüntüsü ve elementel analiz sonucu	51
Şekil 6. 4. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA90)'nin SEM-EDX görüntüsü ve elementel analiz sonucu.....	51

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3. 1. Karbon nanotüplerin mekanik özelliklerinin çeşitli malzemelerle karşılaştırılması	10
Tablo 3. 2. Karbon nanotüplerin elektriksel ve termal özelliklerinin çeşitli malzemelerle karşılaştırılması	11
Tablo 5. 1. MWNT'nin FT-IR spektumu değerlendirmesi.....	25
Tablo 5. 2. MWNT-COCl'nin FT-IR spektumu değerlendirmesi	26
Tablo 5. 3. Poli(HEMA-ko-St) kopolimerinin ¹ H-NMR spektumu değerlendirmesi	27
Tablo 5. 4. Poli(HEMA-ko-EMA) kopolimerinin ¹ H-NMR spektumu değerlendirmesi..	28
Tablo 5. 5. Poli(HEMA-ko-MMA) kopolimerinin ¹ H-NMR spektumu değerlendirmesi.	28
Tablo 5. 6. MWNT-Poli(HEMA-ko-St) nanokompozitinin FT-IR spektumu değerlendirmesi	30
Tablo 5. 7 MWNT-Poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitinin FT-IR spektumu değerlendirmesi	31
Tablo 5. 8. MWNT-Poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitinin FT-IR spektumu değerlendirmesi	32
Tablo 5. 9. MWNT-poli(HEMA-ko-St) nanokompozitinin TGA ve DSC verileri	40
Tablo 5. 10. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitinin TGA ve DSC verileri.....	41
Tablo 5. 11. MWNT-poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitinin TGA ve DSC verileri ...	43
Tablo 6. 1. SEM-EDX elementel analiz sonuçları.....	52
Tablo 6. 2. 1000 Hz'de kompozitlerin dielektrik ölçüm sonuçları	53

KISALTMALAR

SWNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
MWNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
HEMA	: Hidroksi Etil Metakrilat
St	: Stiren
EMA	: Etil Metakrilat
MMA	: Metil Metakrilat
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
AIBN	: Azobisisobütironitril
THF	: Tetrahidrofuran
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı

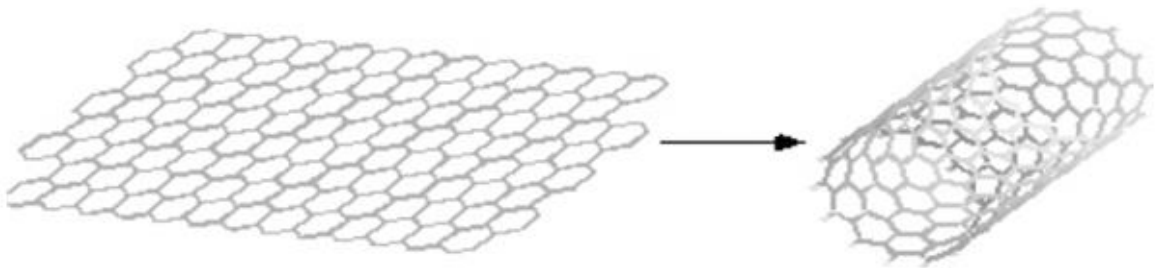
1.GİRİŞ

1991 yılında Sumia Iijima tarafından keşfedilen karbon nanotüpler yüksek elektrik iletkenliği, dayanıklılığı, mekanik ve elektronik özellikleriyle bilinen en sert ve sağlam malzeme olması bilim insanlarında ilgi uyandırmıştır[1].

Karbon nanotüplerin ilgi çeken üstün özelliklerinden dolayı nanoteknoloji, elektronik, malzeme bilimi, optik, elektrokimyasal kapasitörler, nanoelektronik ve fotovoltaiik türevleri, nanoteller, nanocımbız, nanokompozit materyaller, meteoroloji ve kimyasal incelemelerde, nanosondalar gibi pek çok uygulama alanında dikkat çekmiştir.

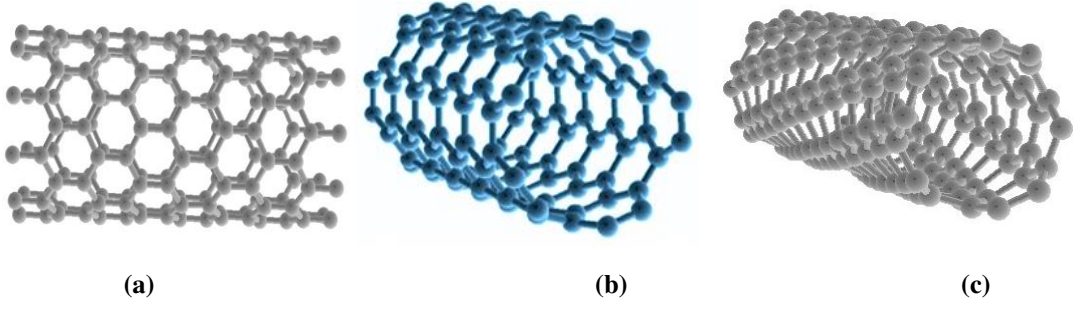
Karbon atomunun farklı çeşitlerde değerlik bağı oluşturması, karbonun grafit, elmas, karbon fiber, fullerenler ve karbon nanotüpler gibi farklı formlarda malzemeler olmasına sebep olur [2].

Karbon nanotüpler, karbon atomlarının altıgen oluşturacak şekilde birbirleriyle bağlanarak grafenin silindirik olarak sarılmasıdır [2]. Tüp şeklindeki malzemeler olan karbon nanotüpler, nanometre ölçeğinde çapları olan, farklı boy ve kalınlığa sahip, spiral ve çok katmanlı yapıları vardır. Grafit plakası silindir şeklinde kıvrılırken tek plakadan ibaret ise tek duvarlı karbon nanotüpler (SWNT) olarak adlandırılır ve çapları 1-5 nm' dir. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT) ise iç çapları: 1.5-15 nm, dış çapı: 2.5-30 nm' dir ve MWNT' ler ortak eksenli tüplerin bir araya gelmesiyle elde edilirler [3]. Bir grafen yapısından karbon nanotüp oluşumu Şekil 1. 1' de verilmiştir [4].



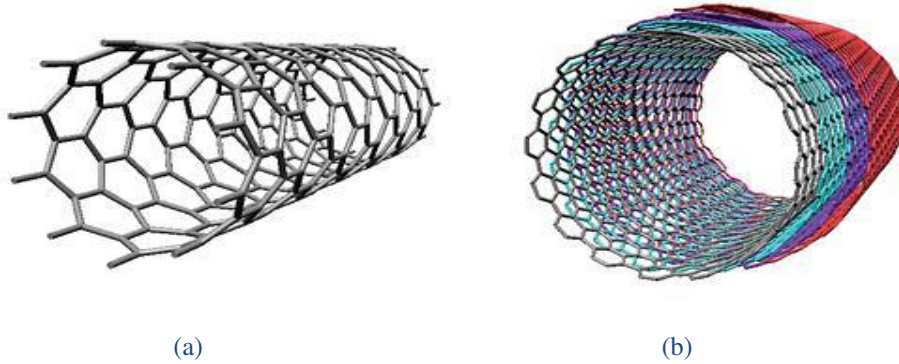
Şekil 1. 1. Bir grafen yapısından karbon nanotüp oluşumu

Karbon nanotüp yapısına göre 3'e ayrılır. Zik-zak, kiral ve koltuk nanotüplerdir. Bu yapılar Şekil 1.2' de gösterilmektedir[3].



Şekil 1.2. (a)Zig-Zag yapıdaki nanotüp,(b) kiral yapıdaki nanotüp,(c) sandalye kolu yapıdaki nanotüp

Tek duvarlı karbon nanotüplerin esneklik modülleri çok duvarlı karbon nanotüplere göre daha yüksektir. Bu özelliğinden dolayı SWNT' ler bükülebilir, kırılmadan küçük daireler haline getirilebilir veya düzleştirilebilirler[5]. Uçları açık ya da kapalı olabilir. Tek duvarlı karbon nanotüplerde yapısal kusur az miktardadır ve daha iyi termal, elektronik, mekanik özelliklere sahiptir[2]. Çok duvarlı karbon nanotüplerin bal peteği yapısında sarmal haldeki hegzagonal yapılı oluşan levhaların, iç içe geçen silindir şeklindeki tüp yüzeylerindeki atomların yapılandırılmalarına göre bu tüplerin elektriksel özellikleri metalik veya yarı iletken olabilir[6]. Çok duvarlı karbon nanotüpler tek duvarlı karbon nanotüpler ile mukayese edildiğinde daha kusurlu yapıya sahiptirler. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda mükemmel olmayan nanotüplerin yapısal bozuklukları; pentagon, heptagon, grafen örgüsünde sp^3 hibritleşmiş karbonların tüp gövdesinde gözlenmekte ve bozukluklar ip yapısında dolaşmalara ve bükülmelere sebep olmaktadır. Çok duvarlı karbon nanotüplerde iç grafit tabakalardan dış grafit tabakalara gidildikçe grafit yüzeylerde bozulmalara rastlanır ki en dış grafit tabakası çoğu zaman bozuktur[6]. Tek duvarlı karbon nanotüp ve çok duvarlı karbon nanotüpün şekilleri Şekil 1.3' de verilmiştir[2].



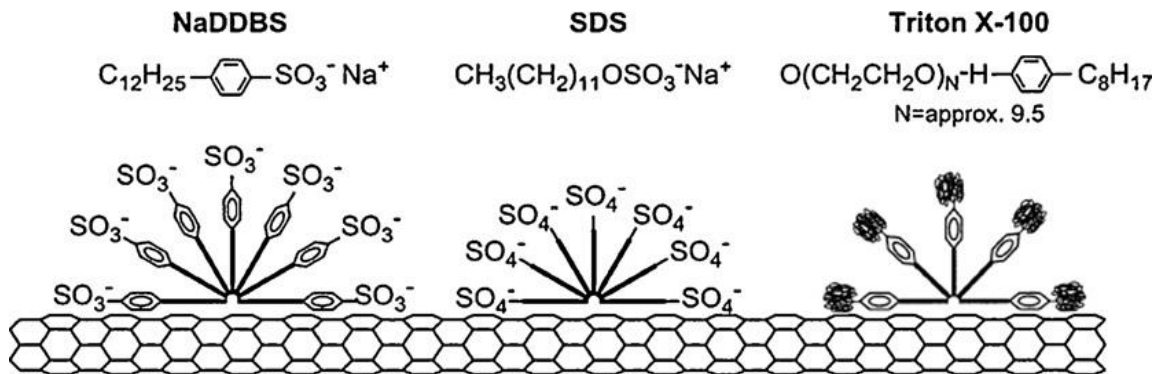
Şekil 1.3. (a) Tek duvarlı karbon nanotüp, (b) Çok duvarlı karbon nanotüp

2. KARBON NANOTÜP YÜZEY MODİFİKASYONU

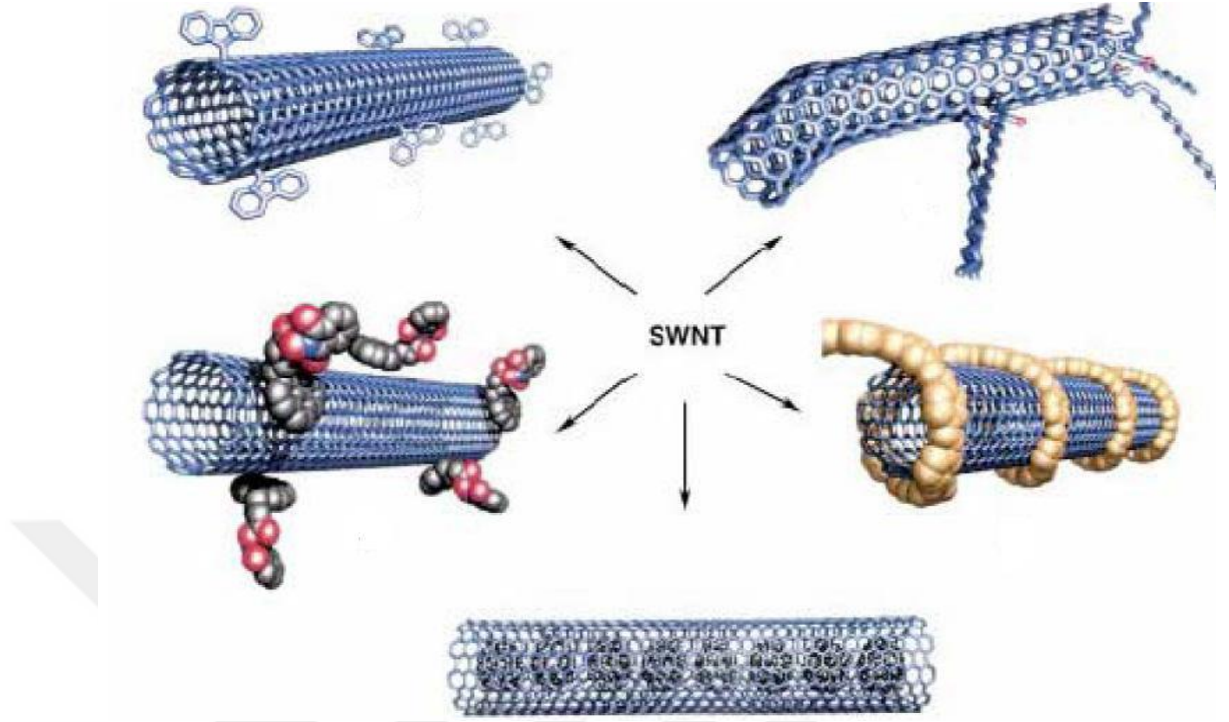
Karbon nanotüplerin gösterdikleri mekanik, elektriksel, manyetik, optik ve termal özelliklerinden dolayı polimer ya da başka matrislere ilave edilerek çeşitli şekillerde kompozit olarak kullanımları mümkündür. Karbon nanotüpler fonksiyonel grup içermezler ve oldukça inert yapılardır. Ancak hidrofobik yapılarından dolayı karbon nanotüplerin çeşitli solventlerde veya viskoz polimer eriyiklerinde dağılma eğilimleri zayıftır. Bunun sonucu olarak çöken karbon nanotüpler, oluşan kompozitin mekanik özelliklerini arttırmak yerine azaltıcı etki gösterebilirler. Karbon nanotüplerin yüzeylerini modifiye etme çabaları, hidrofobik özelliği azaltmakta ve polimerlerle arasındaki kimyasal bağlarındaki adezyon kuvvetini geliştirmektedir[4].

Karbon nanotüplerin polimerler tarafından modifikasyonu, karbon nanotüp ile polimer arasındaki ya kovalent bağ ile ya da kovalent olmayan bağlanma ile gerçekleşir.

Kovalent olmayan karbon nanotüp modifikasyonu, polimerlerin karbon nanotüp yüzeyine fiziksel adsorpsiyonu ve / veya sarılması ile gerçekleşir. Karbon nanotüplerin grafitik yan duvarları, konjüge polimerlerin yanı sıra serbest elektron çifti ile heteroatom içeren organik polimerlerle g-istifleme etkileşimleri için uygunluk sağlar. Kovalent olmayan fonksiyonizasyonun avantajı, karbon nanotüp yan duvarlarının konjüge sistemini yok etmemesi ve dolayısıyla materyalin son yapısal özelliklerini etkilememesi olmaktadır. Şekil 2. 1' de yüzey aktif cisimlerin, nanotüp yüzeyi üzerinde adsorpsiyonu verilmiştir[7].



Şekil 2. 1. Yüzey aktif cisimlerin, nanotüp yüzeyi üzerinde adsorpsiyonu



Şekil 2. 2. Çeşitli yollarla fonksiyonel gruplar bağlanmış karbon nanotüpler

Çeşitli yollarla fonksiyonel gruplar bağlanmış karbon nanotüpler Şekil 2. 2'de verilmiştir.

Kovalent bağ ile karbon nanotüp modifikasyonu, polimer zincirlerinin karbon nanotüplere güçlü kovalent kimyasal bağlanması (aşılması) ile gerçekleşir. Polimer zincirlerinin inşasına bağlı olarak karbon nanotüplerin aşılması için iki temel yöntem vardır. "Grafting to" yaklaşımı, reaktif gruplarla veya radikal öncülüyle sonlandırılmış belirli bir molekül ağırlığına sahip bir polimer sentezini içerir. Bir sonraki reaksiyonda, polimer zinciri, katkı reaksiyonlarıyla nanotüplerin yüzeyine bağlanır. Bu yöntemin bir dezavantajı, makromoleküllerin nispeten düşük reaktivitesi ve yüksek sterik engellemesi nedeniyle aşılacak polimer içeriğinin sınırlı olmasıdır. Buna karşın, "Grafting from" yaklaşımında, karbon nanotüp yüzeylerinden karbon nanotüp yan duvarlarında ve kenarlarında hareketsiz kalan kimyasal türler tarafından başlatılan monomerlerin insitu polimerizasyonu ile polimerlerin büyümesi yer alır.

Bu tür polimerizasyon, yüzey başlatmalı polimerizasyon adı verilen reaksiyonların bir örneğidir. Bu yöntemin avantajı, monomerlerin yüksek reaktivitesinin efektif, kontrol edilebilir, tasarlanabilir ve uyarlanmış aşılmayı mümkün kılmasıdır.

2.1.Grafting to Aşılama Yöntemi

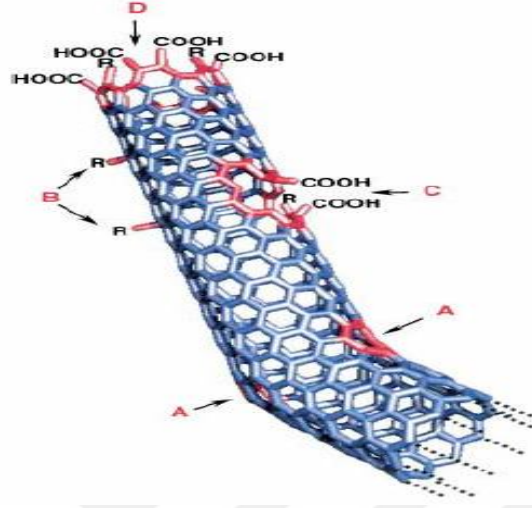
Grafting to aşılama metodunda, önceden oluşturulmuş polimer zincirlerinin, bozulmamış, oksitlenmiş veya ön işlevselleştirilmiş karbon nanotüplerin yüzeyi ile reaksiyona girmesini gerektirir. Bu işlevselleştirme stratejisinde kullanılan başlıca yaklaşımlar, radikal veya karbanyon ilavelerinin yanı sıra karbon nanotüp çift bağlarına sikloadilasyon reaksiyonlarıdır. Karbon nano yapılarının eğriliği, çerçevelerini oluşturan sp^2 hibridize karbon atomlarına önemli bir gerginlik kazandırdığından, bu atomları sp^3 hibridizasyona dönüştürmek için gereken enerji bariyeri, düz grafen tabakalarından daha düşük olduğundan çeşitli ek reaksiyonlara duyarlı hale getirir. Bu nedenle, bu kimyadan yararlanmak için yalnızca karbon nanotüp malzemesi varlığında bir polimer merkezli geçici üretmek gereklidir. Alternatif olarak, terminal karboksilik asit grupları ile açık uçlu nanoyapılar gibi oksitlenmiş karbon nanotüp yüzeyindeki kusur alanları, oligomer veya polimer zincirlerinin kovalent bağlantılarına izin verir[8]. Karbon nanotüp hata noktalarına grafting to yöntemi, reaktif uç gruplarına sahip hazır polimerlerin, nanotüp yüzeyleri üzerindeki fonksiyonel gruplarla reaksiyona girebileceği anlamına gelir.

Çoğu durumda, amino veya hidroksil moietileri ile son bulan polimer zincirleri, nanotüp yüzeyine bağlı karboksilik asit grupları ile amidasyon veya esterifikasyon reaksiyonları ile bağlanır. Grafting to yönteminin bir avantajı, kontrollü molekül ağırlığı ve polidispersitenin önceden oluşturulmuş ticari polimerlerinin kullanılabilmesidir. Tekniğin ana sınırlaması, polimer zincirlerinin ilk bağlanması, ek makromoleküllerin karbon nanotüp yüzeyine sterik olarak difüzyonunu engelleyerek, düşük aşılama yoğunluğuna yol açmasıdır. Ayrıca, sadece reaktif fonksiyonel gruplar ihtiva eden polimerler de kullanılabilir[9].

2.2. Grafting from Aşılama Yöntemi

Grafting from aşılama metodu, karbon nanotüp üzerindeki yüzeyden türetilmiş başlatıcılardan monomerlerin polimerizasyonunu içerir. Bu başlatıcılar, asit-kusur grubu kimyası ve karbon nanotüplerin yan duvar işlevselleştirilmesi de dahil olmak üzere küçük moleküller için geliştirilen çeşitli fonksiyonelleştirme reaksiyonlarını kullanarak kovalent olarak bağlanır. Grafting from yaklaşımının avantajı, polimer büyümesinin sterik engelle sınırlı olmadığı, böylece yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin efektif olarak aşılınmış

olmasına izin verilmesidir. Ek olarak, oldukça yüksek aşılama yoğunluğuna sahip nanotüp-polimer kompozitleri hazırlanabilir. Bununla birlikte, bu yöntem, başlatıcı ve substrat miktarlarının sıkı kontrolünü ve polimerizasyon reaksiyonu için gerekli koşulların doğru kontrolünü gerektirir[9]. Tek duvarlı karbon nanotüplerde oluşan hatalar Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3. SWCNT’ lerde oluşan tipik hatalar: A) stone-wales hatası, B) sp^3 hibritleşme hatası, C) C çerçevesinde $-COOH$ grupları şeklinde oluşan hatalar, D) $-COOH$ gruplarıyla biten açık uçlu SWCNT hataları

3. POLİMER - NANO KOMPOZİTLER

3.1. Polimerler

Monomer küçük mol kütleli kimyasal maddeler olup çok sayıda monomerin birbirine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan iri moleküllü maddelere polimer denir[10].

Homopolimer aynı tür monomerlerin kovalent bağlarla bağlanarak sentezlenmesiyle oluşan polimerlere denir. Kimyasal yapıları farklı birden fazla monomerin sentezlenmesiyle oluşan polimerlere ise kopolimer denir[10]. Kopolimerlerin yapısındaki monomerlerin miktarlarını ve türlerini değiştirerek neredeyse sınırsız sayıda farklı polimerler elde edilebilmektedir[5].

Polimerler katılma polimerizasyonu ve basamaklı(kondensasyon) polimerizasyon olmak üzere temel olarak iki polimerizasyon yöntemiyle sentezlenirler. Katılma polimerizasyonunda büyüyen polimer zincirleri, monomer moleküllerinin birer birer ve hızla katılmasıyla oluşur. Kondensasyon tepkimeleri, -OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküllerin ayrılarak birleşmesi şeklinde gerçekleşir[10].

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden yararlanarak başlatmak ve zincir büyümesini yine radikaller üzerinden ilerletmektir. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir. Radikalik polimerizasyonda azo bileşikleri ve organik peroksitlerin çözeltileri belli sıcaklığa geldiğinde polimerizasyonu başlatmaya yeterli radikal verirler. Oluşan radikal, monomerin π -bağı elektronlarıyla etkileşerek monomere katılır ve ilk monomerik aktif merkez oluşur. Aktif radikalik merkezler hızla monomer moleküllerini katarak zinciri büyütürler[10].

3.2. Kompozitler

Kompozitler en az iki farklı malzemenin kendini oluşturan malzemelerin özelliklerinden farklı olarak daha iyi özellikte yeni bir malzeme elde etmek amacıyla bir araya getirilmesiyle oluşan malzemelerdir. Korozyona karşı mukavemeti, metallere

kıyasla yoğunluğunun düşük olması, yüzey kalitesindeki üstünlüğü, şekil vermedeki kolaylığı en önemli özelliklerindendir.

Polimer matrisler çeşitli şekillere sahip tanecikler ile takviye edilmeye başlanmış ve elde edilen kompozit malzemeler polimerik nanokompozitler olarak adlandırılmıştır. Dolgu parçalarının nanometrik boyutlarından dolayı nanokompozitler yüksek alan/hacim oranlarına sahiptir[11]. Üzerlerine yük uygulandığında bunu iyi bir şekilde taşıyabilmeleri ve oluşması muhtemel deformasyonları engelleyebilmeleri nanokompozitlerin en önemli özellikleridir. Elektrik iletkenlikleri yüksek, düşük maliyetle elde edilebilen, kimyasal etkenlere karşı dayanıklı, yanma dayanımları fazladır[12].

3.2.1. Karbon Nanotüp-Polimer Kompozitler

Karbon nanotüplerin eşsiz özelliklerinden yararlanmak için son yıllarda karbon nanotüp-polimer kompozitleri üzerine çokça çalışmalar yapılmaktadır. Polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için ilk olarak nanokompozitlerde, karbon siyahı, silika, kil ve karbon nanolif gibi malzemeler kullanılmıştır. İlk takviyeli polimer nanokompozit ise Ajayan ve Ç.A. tarafından 1999 yılında üretilmiştir [5].

Spesifik uygulamalara göre karbon nanotüp/ polimer nanokompozitler yapısal ve fonksiyonel kompozitler olarak sınıflandırılabilir[13]. Yapısal kompozitler için, yüksek modüllü, gerilme mukavemeti ve kırılma gerilmesi gibi karbon nanotüplerin benzersiz mekanik özellikleri, çok geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip yapısal malzemeler elde etmek üzere araştırmalar yapılmaktadır. Fonksiyonel kompozitlerde için ise, elektriksel, termal, optik ve sönümlenme özellikleri gibi mükemmel mekanik özellikleri ile karbon nanotüplerin diğer birçok benzersiz özelliği, ısı direnci, kimyasal algılama alanındaki uygulamalar için işlevli kompozitler geliştirmek için kullanılır[14].

3.3. Karbon Nanotüp / Polimer Nanokompozitleri Hazırlama Yöntemleri

3.3.1. Çözelti Karıştırma ile Karbon Nanotüp Kompozitleri Hazırlama

Çözelti karıştırma ile karbon nanotüp kompozitleri hazırlama en yaygın yöntem olup, çözelti harmanlaması üç ana adımı içerir: karbon nanotüpleri uygun bir çözücü

içinde mekanik karıştırma, manyetik çalkalama veya sonikasyon ile dispersiyonu. Çözücü ayrıca polimer reçinelerini çözebilir. Ardından, dağılmış karbon nanotüpler polimer matriksiyle oda veya yüksek sıcaklıklarda karıştırılır. Nanokompozit, karışımın çökeltilmesi veya dökülmesiyle elde edilir[14].

3.3.2. Eriyik Karıştırma ile Karbon Nanotüp Kompozit Hazırlama

Eriyik karıştırma, karbon nanotüp / polimer nanokompozitler üretmek için yaygın olarak kullanılan bir başka yöntemdir. Bu yöntemin başlıca avantajı, karbon nanotüpleri dağıtmak için hiçbir çözücü kullanılmamasıdır. Eriyik karıştırma, bir polimer matrisinde karbon nanotüpleri dağıtmak için yüksek bir sıcaklık ve yüksek bir kesme kuvveti kullanır ve mevcut endüstriyel uygulamalarla en uyumludur. Karbon nanotüpleri dağıtmak için yüksek bir sıcaklıkta çalıştırılabilen ve yüksek kesme kuvvetleri üreten ekstrüder, enjeksiyon makinesi gibi özel ekipmanlar kullanılır. Bu tekniğin eriyik karıştırma veya varyantları karbon nanotüp / polimer kompozit eriyiklerinin üretiminde sıklıkla kullanılır[14]. Çözelti karıştırma yöntemleri ile karşılaştırıldığında, bu teknik genellikle, polimerlerde karbon nanotüplerin çözelti karıştırmasından daha az etkili olduğu düşünülmektedir ve bunun uygulanması da termoplastik matrislerdeki düşük sıvı konsantrasyonları ile sınırlıdır[15].

3.3.3. Yerinde Polimerizasyon ile Karbon Nanotüp Kompozit Hazırlama

Bu yöntemde, karbon nanotüpler çözücü ile ya da çözücsüz monomerlerle karıştırılır ve daha sonra bu monomerler, bir sertleştirici ya da sertleştirici maddeler ile yükseltilmiş bir sıcaklıkta ekleme ya da yoğunlaşma reaksiyonları yoluyla polimerize edilir. Bu yöntemin önemli avantajlarından biri, işlevselleştirilmiş karbon nanotüpler ve polimer matrisi arasında kovalent bağlanmanın oluşturulabilmesi ve bu da güçlü ara yüzey bağları yoluyla kompozitlerin çok daha gelişmiş mekanik özelliklerinin ortaya çıkmasıdır[14].

3.3.4. Lateks Teknolojisi ile Karbon Nanotüp Kompozit Hazırlama

Lateks, genellikle sulu bir ortamda, ayrık polimer parçacıklarının bir kolloidal dispersiyonudur. Bu teknolojiyi kullanarak, emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen veya

bir emülsiyon formuna getirilebilen polimerlerin çoğunda tekli ve çoklu duvarlı karbon nanotüpleri dağıtmak mümkündür. İşlemin ilk adımı, sulu bir yüzey aktif madde çözeltisi içinde karbon nanotüplerin dökülmesini (SWCNT demetleri için) veya dispersiyon / stabilizasyon (MWCNT dolaşıklıkları için) içerir. Bunu, sürfaktanla muamele edilmiş karbon nanotüplerin stabil dispersiyonunun bir polimer lateksi ile karıştırması takip eder. Donmaya ve akabinde eritme işlemine tabi tutulduktan sonra, polimer matrisinde dağılmış karbon nanotüplerden oluşan bir nanokompozit elde edilebilir[14].

Bu tekniğin avantajları, tüm süreç kolaydır (temelde iki sulu bileşenin basit bir şekilde karıştırılmasından oluşur), çok yönlü, tekrarlanabilir ve güvenilirdir ve bireysel karbon nanotüplerin yüksek viskoziteye dahil edilmesine izin verir. Karbon nanotüp dispersiyonu için kullanılan çözücü sudur, bu nedenle proses güvenli, çevre dostu ve düşük maliyetli bir yöntemdir[14].

3.4.Karbon Nanotüp/ Polimer Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

Karbon nanotüpler gerilme direnci ve elastik modül sıralamasına göre günümüze kadar keşfedilen en güçlü ve sert malzemelerdir. Karbon nanotübün düzlemsel bal peteği kafes yapısı, grafiti oluşturan karbon atomlarının her birinin üç komşu atoma güçlü kimyasal bağlanma yoluyla oluşmaktadır. Bu güçlü kimyasal bağlanma grafiti esneklik katsayısı en büyük malzeme yapmaktadır. Bu özelliğinden dolayı karbon nanotüpler çelikten daha sağlamdır. Karbon nanotüplere fiziksel kuvvet uygulandığında hasara karşı oldukça dirençlidir[3]. Ayrıca karbon nanotüplerin polimer matris ile birleşimi potansiyel olarak elastik modül ve dayanıklılıkta önemli ölçüde artışlar sağlar. Karbon nanotüpler delik yapıları ve yüksek uzunluk/çap oranlarından dolayı sıkıştırıcı, eğici, bükücü etkilere karşı gelme eğilimindedirler[4].

Tablo 3. 1. Karbon nanotüplerin mekanik özelliklerinin çeşitli malzemelerle karşılaştırılması

Malzeme	Yoğunluk(g/cm ³)	Dayanım(GPa)	Kırılma Gerilimi(%)	Erime Noktası(°C)
CNT	1.3 - 2	10 - 60	10	3652-3697
Çelik	7.8	4.1	< 10	1510
Karbon Fiber	1.7 - 2	0.2 – 0.6	0.3 – 2.4	3500
Cam	2.5	2.4 – 4.5	4.8	1450-1600
PMMA	1.17 - 1.2	0.12 – 0.14	-	105
PS	1.04 – 1.05	0.05 – 0.1	-	80 - 98

Tablo 3.1.'e bakıldığında karbon nanotüplerin oldukça hafif malzemeler olduğu, bunun yanında dış etkilere karşı dayanımının çok güçlü olduğu görülmektedir.

Erime noktasının da diğer malzemelere oranla oldukça yüksek olması karbon nanotüplerin kullanılabilirliğini önemli ölçüde arttırmaktadır[4].

3.5. Karbon Nanotüp / Polimer Kompozitlerin Elektriksel ve Termal Özellikleri

Grafen, simetrisi ve kendine özgü elektriksel yapısı nedeniyle nanotüpün yapısını ve elektriksel özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Dizilim özelliklerine bağlı olarak metalik, yarı iletken özellik gösterirler [4].

Karbon nanotüplerin kendisini oluşturan karbon atomlarından dolayı oldukça iyi bir ısı kararlılık göstermesi beklenmektedir. Vakum altında 2800°C, hava ortamında ise, 750°C sıcaklığa dayanabilmektedirler [6,8].

Elmas ve grafit bilinen en iyi ısısal iletkenlerdendir. Buradan yola çıkılarak yapılan çalışmalar doğrultusunda sıcaklığa bağlı ısı iletkenlik ölçümünde çok duvarlı karbon nanotüplerin 3000 W/mK üzerinde ısı iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. Bu değer tek duvarlı karbon nanotüplerde ise daha yüksek olacağı düşünülmektedir [6,16]. Hesaplamalara göre bir nanotüp, 100K' de yaklaşık 37.000 W/mK ısı iletkenlik gösterirken oda sıcaklığında bu değer 6600 W/mK' e iner [6,17].Bütün nanotüplerin tüp uzunluğu boyunca çok iyi termal iletken oldukları bilinmektedir. Bakır ve diğer metallerle karşılaştırıldığında termal iletkenlikleri oldukça iyidir[4].

Tablo 3. 2. Karbon nanotüplerin elektriksel ve termal özelliklerinin çeşitli malzemelerle karşılaştırılması

Malzeme	Termal İletkenlik (W/m.K)	Elektriksel iletkenlik
CNT	> 3000	10^6 - 10^7
Bakır	400	6×10^7
Karbon Fiber	1000	$2 - 8.5 \times 10^6$
Yüksek yoğunluklu polimer	0.33 – 0.52	10^{-16} - 10^2
Düşük yoğunluklu polimer	0.04 – 0.33	10^{-17} - 10^0

Tablo 3.2.'ye bakıldığında karbon nanotüplerin termal iletkenlik değerinin bakır ve karbon fibere oranla oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Elektriksel iletkenlik değeri ise günümüzde yaygın kullanılan bakırla hemen hemen eş değerdedir[4].

Bu özelliklerinin yanında karbon nanotüpler iyi optik özelliklere de sahiptirler. Optik özelliklerinden faydalanılarak bolometre ve çeşitli optoelektronik hafıza cihazları yapılabilir[4].

3.6. Karbon Nanotüpün Fonksiyonelleştirilmesi, Polimer/ Nanokompozitini Oluşturma ve Özellikleri ile İlgili Literatür Çalışması

Peng-Cheng Ma ve arkadaşları 2010 yılında karbon nanotüpün dispersiyonu ve işlevselliği için prensipler ve teknikler ile karbon nanotüp dispersiyonu ve işlevselliğinin karbon nanotüp / polimer nanokompozitlerin özellikleri üzerindeki etkileri üzerine yapmış oldukları çalışmada dispersiyon tekniklerinin geliştirilmesi ile birlikte, karbon nanotüp yüzeyinin doğal olarak inert doğasını işlevselleştirmek için iki önemli yaklaşımdan biri florlama, siklobilite, karben ve nitren ilavesi, klorlama, brominasyon, hidrojenasyon ve silanizasyon, karbon nanotüp yüzeyine kovalent fonksiyonel gruplar sağlayabilen kimyasal yöntemlere ait olduğunu ve fonksiyonelleşmenin yararları hakkında karbon nanotüplerin dağılımının kolaylaştığını, aynı zamanda karbon nanotüpler ve polimer matrisi arasındaki ara yüz etkileşimlerinin de geliştiğini, karbon nanotüp / polimer nano kompozitlerin mekanik ve bazı fiziksel özelliklerini geliştirmek için önkoşul olduğunu bildirmişlerdir[14].

Baskaran Durairaj ve arkadaşları 2005 yılında bir terminal hidroksi grubu içeren ya da askıdaki çoklu hidroksi gruplarını içeren PMMA'ları, 100°C de toluen içerisinde esterifikasyon ile MWNT'lere aşılama, düşük seviyede MWNT'li geri kazanılan polimer ve ağırlıkça %12'ye kadar aşılama polimer içeren PMMA-MWNT'leri spektroskopik, mikroskopik ve termogravimetrik analizler kullanılarak karakterize etmişlerdir. Hidroksi sonlu PMMA ile MWNT-COCl' nin reaksiyonunun, çözücünün varlığında kinetik olarak çok yavaş ve reaksiyon sadece bir heterojen yapısına bağlı oluşu için, düşük bir miktarda aşılama meydana geldiğini, aşılama derecesinin, reaksiyonun sıcaklığına ve süresine bağlı olduğunu bildirmişlerdir[18].

Kakarla Raghava Reddy ve arkadaşları 2009 yılında iletken polianilin-fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNTs-f-PANI) Au ve Ag içeren nanopartikül kompozitlerini (MWCNTs-f-PANI-Au veya Ag-NC) sentezlemişlerdir. Hibrit nanokompozitlerin elektriksel iletkenlik özelliklerinin yanı sıra morfolojik ve yapısal özellikleri, yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM), X-ışını difraksiyonu (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), UV dahil olmak üzere çeşitli teknikler kullanılarak karakterize ederek nanokompozitlerin oluşumu için makul bir mekanizma sunulmuş, bildirilen yeni sentez stratejisinin, farklı işlevlere sahip diğer hibrit CNTs polimer / metal nanokompozitlerin

sentezi için geçerli olacağını bu yeni hibrid nanokompozit malzeme türü nanoteknoloji, gaz algılama ve katalizde çok sayıda uygulamaya sahip olabileceğini bildirmişlerdir[19].

Hiroshi Kitamura ve arkadaşları 2011 yılında SWNT ile nitrik asidi farklı sıcaklık ve zamanlar deneyerek karıştırmış ve sonike etmişlerdir. Elde ettikleri ürünün yapısını FT-IR, raman spektroskopisi, X-ışını fotoelektron(XPS) spektroskopisi, termogravimetrik analiz ile aydınlatmaya çalışmışlardır. XPS ile yüzeyde farklı fonksiyonellenen grupların kantitatif tayini için kullanılarak, sıcaklık 10 °C'den 90 °C'ye artırıldığı zaman –COOH gruplarının miktarının % 2,8'den % 9,3'e arttığını ve bu yöntemle MWNT, grafit ve karbon fiber hazırlanması için yararlanılabileceğini bildirmişlerdir[20].

Yılmaz Serpil 'in 2016 yılında yaptığı çalışmada MWNT' ü grating from yöntemiyle polimere aşılama yaparak sentezlenen bütün yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ile karakterize etmiş, DSC ve TGA ile termal davranışlarını, SEM ile morfolojilerini incelemiştir[14].

Okutan Elif ve arkadaşları 2011 yılında yaptığı çalışmada polimer bağlı karbon nanotüplerin kompozit malzemeleri uygun çözücüde çözünür olabildiğini göstermişlerdir. Grafting to aşılama yöntemiyle sentezlenmiş olan çok duvarlı karbon nanotüp/ poli(organofosfazen) kompozitinin çözünürlük testlerinde THF, N,N dimetil formamit(DMF), dimetil sülfoksit ve suda iyi çözündüğü, 1,2-diklor etanda az, kloroform ve asetonda çözünmediğini bildirmişlerdir[21].

Chan Yank ve arkadaşları 2009 yılında çok duvarlı karbon nanotüp içeren kompozitleri rapor etmişlerdir. MWNT yapısını poli(pirol) (PPy) ile mikroemilsiyon polimerizasyonu ile kaplamışlar, TEM, X-Ray ve Raman spektroskopisiyle yapıyı incelemiştir. Hazırladıkları farklı kompozitlerin kararlı yüksek dielektrik sabiti (~44), oldukça düşük dielektrik kaybı (<0,07) ve büyük enerji yoğunluğu (en 4,95 J cm³) na sahip olduğunu göstermiştir. Dielektrik performanstaki büyük artış, polimer matrikste MWNT'nin çok iyi dağıtılmasıyla, organik PPy iskeletinden kaçak akımın kesilip hareketli yük perdelemesinden kaynaklandığını söylemişlerdir. Böyle MWNT kompozitlerin yük ve elektrik enerjisi depolamada kullanılabilir olduğunu, elektrik güç sistemleri ve modern elektronik sistemlerde anahtar rol oynadıklarını bildirmişlerdir[22].

Xin Zhao ve arkadaşları 2012 yılında poli(etilenglikol-b-poliakrilonitril) (PEG-b-PAN) serbest radikalik polimerizasyonla MWNT' e aşılama yapmışlar, yapı FT-IR ve TGA ile karakterize edilmiş DMF içine dağılmış aşılı MWNT-g-(PEG-b-PAN)'ın TEM

görüntüleri alınarak polimer tabakalarına MWNT'nin kaplandığı belirtilmiştir. Viskoelastisitesi reometre ile incelenmiş ve 1 ay boyunca stabil olduğunu gözlemlemişlerdir[23].

T.E. Chang ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada stiren ve SWNT'nin çeşitli konsantrasyonlarıyla hazırlanmış PSt/SWNT nanokompozitin yapısı, morfolojisi, mekanik ve elektriksel özelliklerini araştırmışlardır. Raman spektroskopisi ve elektron mikroskopu kullanarak ilk termal tavlı SWNT'nin PSt'deki dağılımını önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermişlerdir. Tavlama 350 derecede 4 saat kum banyosunda SWNT bekletilerek hazırlanmış, dielektrik ölçümlerinden saf PSt/SWNT kompozitine oranla tavlandırılmış olan PSt/SWNT kompozitinin daha düşük geçirgenlik eşiğinde elektrik iletkenliğinin yüksek olduğunu, tavlandırılan SWNT'nin PSt içinde mekanik modülünü hafif artırdığını bildirmişlerdir[24].



4. MATERYAL METOD

4.1. Kullanılan Cihazlar

- 10 mg hassaslıkta analitik terazi SHIMADZU marka
- Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı tabla WiseStir marka
- Yağ banyosu Memmert marka ve silikon sıvı yağ
- Vakumlu etüv JEIO TECH marka
- FT-IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi
- ^1H -NMR spektrumları için AVANCE III Bruker marka 400 MHz ^1H -NMR
- DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 ünitesi
- TGA ölçümleri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- SEM görüntüleri için ZEISS marka Taramalı Elektron Mikroskop Cihazı

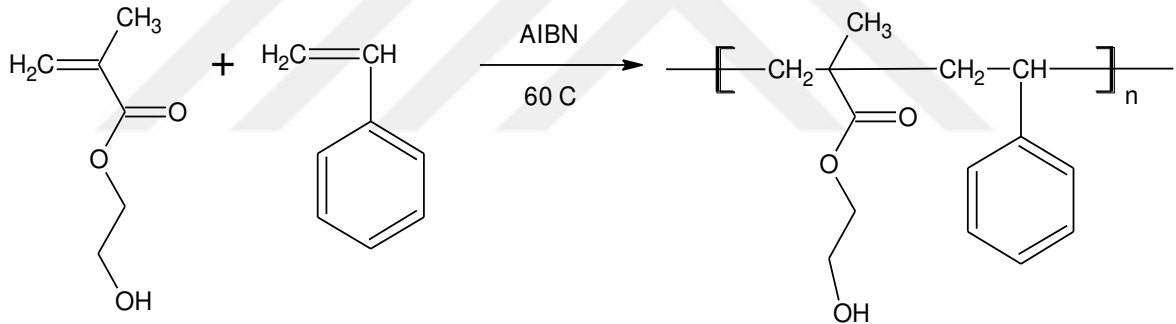
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

- Monomer olarak Hidroksi etil metakrilat, Stiren, Etil metakrilat ve Metil metakrilat kullanıldı.
- Stiren, Etil metakrilat ve Etil metakrilat dikloro metan ile %5 NaOH çözeltisiyle, Hidroksi etil metakrilat ise n-hekzan, NaHCO_3 ile eter kullanılarak ekstrakte edildi.
- Ekstrakte edilen monomerler kurutucu olarak susuz MgSO_4 ile muamele edildi.
- Çok duvarlı karbon nanotüp hazır temin edildi.
- Dikloro metan, tetrahidrofuran, toluen, NMR spektrumlarını çekebilmek için dikloroform, DMSO çözücü olarak kullanıldı.
- Hekzan, dietil eter, etil alkol çöktürücü olarak kullanıldı.
- İnert gaz olarak Argon gazı ve Azot gazı kullanıldı.
- Karbon nanotüp, karboksilleme işlemi için H_2SO_4 ile HNO_3 ve daha sonra NaOH ile muamele edildi.
- Karboksillenen karbon nanotüpe $-\text{Cl}$ uç oluşturmak için SOCl_2 kullanıldı.
- Kopolimer ile karbon nanotüp reaksiyonunda açığa çıkan HCl'i tutmak için K_2CO_3 kullanıldı.

- Polimerizasyon tüpü, reaksiyon balonu, geri soğutucu, pipet, baget, termometre, mezür, huni, erlen, beher, petri kabı, numune kapları vs. cam malzeme olarak, piset, magnetik balık, süzgeç kağıdı gibi de yardımcı malzemeler kullanıldı.

4.3. %1 HEMA - %99 Stiren Kopolimerizasyonu

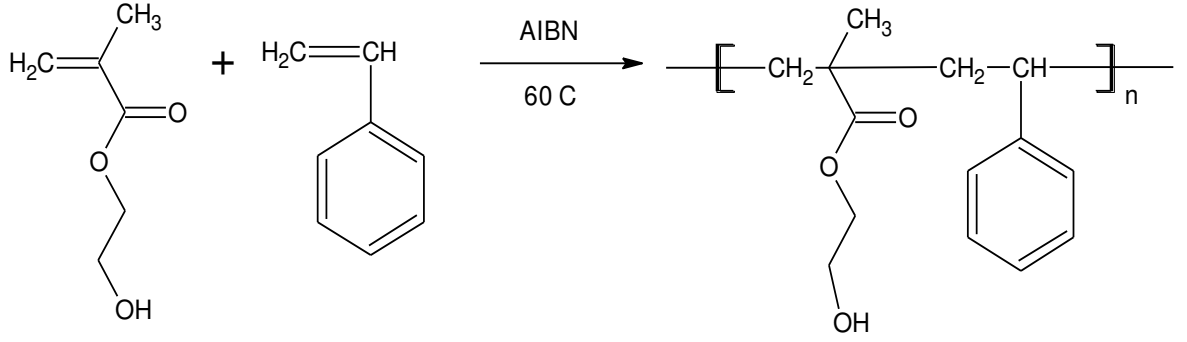
Kütlece %1 (0,01 gram= 0,08 mmol) Hidroksi etil metakrilat (HEMA) monomeri ile %99 (0,99 gram= 9,5 mmol) Stiren (St) monomeri tartılarak 0,01 gram azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı ile polimerizasyon tüpüne ilave edildi. Argon gazından geçirilerek 60 °C 'de yağ banyosunda serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. 6 saat süren reaksiyon sonucunda polimerleşme saptandı. Soğuyan %1HEMA-%99St kopolimeri diklorometanda çözülerek etil alkolde çöktürüldü. 3 kez tekrarlanan çözme ve çöktürme işlemi sonucunda kopolimer vakum atında 38°C'de kurutuldu. HEMA ile St monomerlerinin polimerizasyon reaksiyonu Şekil 4.1'de verildi.



Şekil 4. 1. Poli(HEMA-ko-St) sentezi

4.4. %5 HEMA - %95 Stiren Kopolimerizasyonu

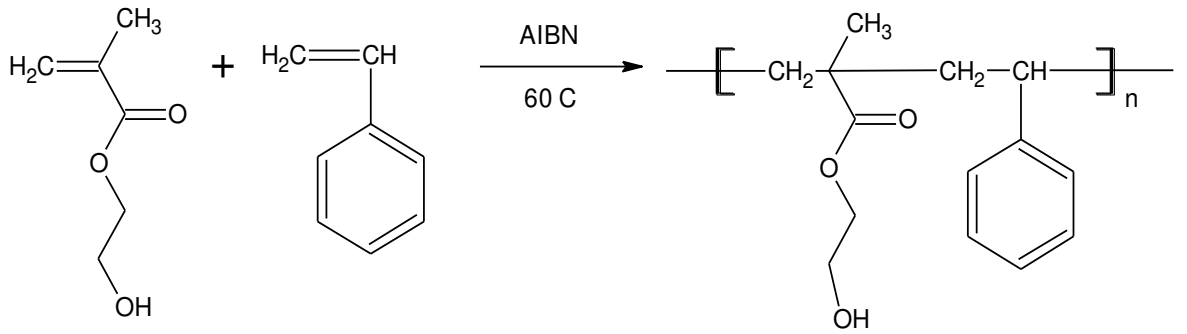
Kütlece %5 (0,05 gram= 0,38 mmol) HEMA monomeri ile %95 (0,95 gram= 9,13 mmol) St monomeri tartılarak 0,01 gram AIBN başlatıcısı ile polimerizasyon tüpüne ilave edildi. Argon gazından geçirilerek 60°C 'de yağ banyosunda serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. 6 saat süren reaksiyon sonucunda polimerleşme saptandı. Soğuyan %5HEMA-%95St kopolimeri diklorometanda çözülerek etil alkolde çöktürüldü. 3 kez tekrarlanan çözme ve çöktürme işlemi sonucunda kopolimer vakum atında 38°C'de kurutuldu. HEMA ile St monomerlerinin polimerizasyon reaksiyonu Şekil 4.2'de verildi.



Şekil 4. 2. Poli(HEMA-ko-St) sentezi

4.5. %10 HEMA - %90 Stiren Kopolimerizasyonu

Kütlece %10 (0,1 gram= 0,77 mmol) HEMA monomeri ile %90 (0,90 gram= 8,65 mmol) St monomeri tartılarak 0,01 gram AIBN başlatıcısı ile polimerizasyon tüpüne ilave edildi. Argon gazından geçirilerek 60°C 'de yağ banyosunda serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. 6 saat süren reaksiyon sonucunda polimerleşme saptandı. Soğuyan %10HEMA-%90St kopolimeri diklorometanda çözülerek etil alkolde çöktürüldü. 3 kez tekrarlanan çözme ve çöktürme işlemi sonucunda kopolimer vakum altında 38°C'de kurutuldu. HEMA ile St monomerlerinin polimerizasyon reaksiyonu Şekil 4.3'de verildi.

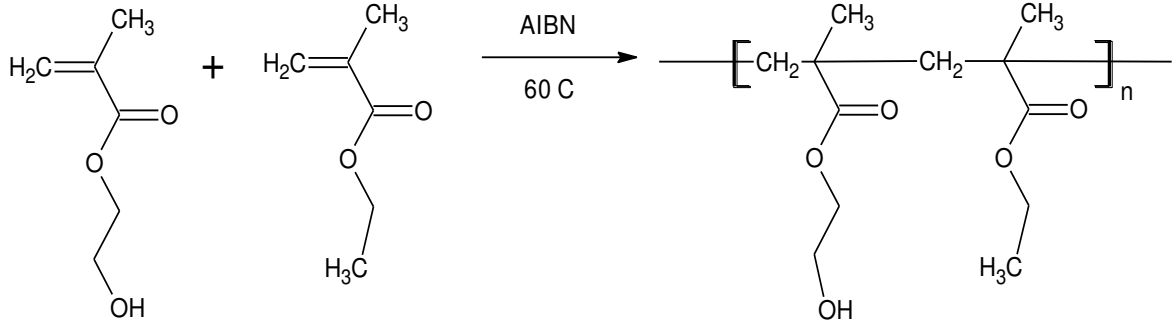


Şekil 4. 3. Poli(HEMA-ko-St) sentezi

4.6. %1 HEMA - %99 EMA Kopolimerizasyonu

Kütlece %1 (0,01 gram= 0,08 mmol) HEMA monomeri ile %99 (0,99 gram= 8,68 mmol) Etil metakrilat(EMA) monomeri tartılarak 0,01 gram AIBN başlatıcısı ile polimerizasyon tüpüne ilave edildi. Argon gazından geçirilerek 60°C 'de yağ banyosunda serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. 3 saat süren reaksiyon sonucunda

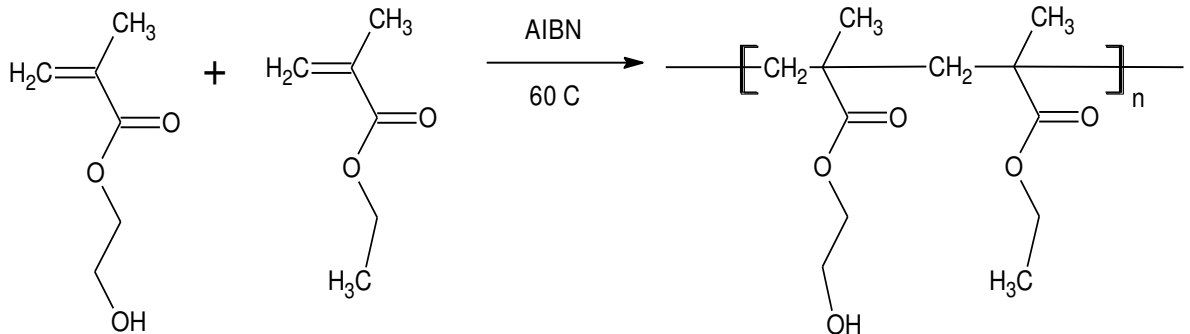
polimerleşme saptandı. Soğuyan %1HEMA-%99EMA kopolimeri diklorometanda çözülerek hegzanda çöktürüldü. 3 kez tekrarlanan çözme ve çöktürme işlemi sonucunda kopolimer vakum atında 38⁰C’de kurutuldu. HEMA ile EMA monomerlerinin polimerizasyon reaksiyonu Şekil 4.4’de verildi.



Şekil 4. 4. Poli(HEMA-ko-EMA) sentezi

4.7. %5 HEMA - %95 EMA Kopolimerizasyonu

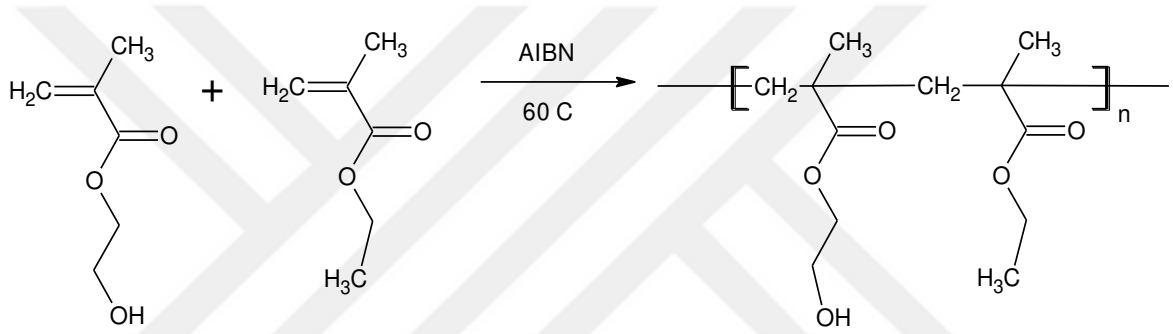
Kütlece %5 (0,05 gram= 0,38 mmol) HEMA monomeri ile %95 (0,95 gram= 8,33 mmol) EMA monomeri tartılarak 0,01 gram AIBN başlatıcısı ile polimerizasyon tüpüne ilave edildi. Argon gazından geçirilerek 60⁰C ‘de yağ banyosunda serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. 3 saat süren reaksiyon sonucunda polimerleşme saptandı. Soğuyan %5HEMA-%95EMA kopolimeri diklorometanda çözülerek hegzanda çöktürüldü. 3 kez tekrarlanan çözme ve çöktürme işlemi sonucunda kopolimer vakum atında 38⁰C’de kurutuldu. HEMA ile EMA monomerlerinin polimerizasyon reaksiyonu Şekil 4.5’de verildi.



Şekil 4. 5. Poli(HEMA-ko-EMA) sentezi

4.8. %10 HEMA - %90 EMA Kopolimerizasyonu

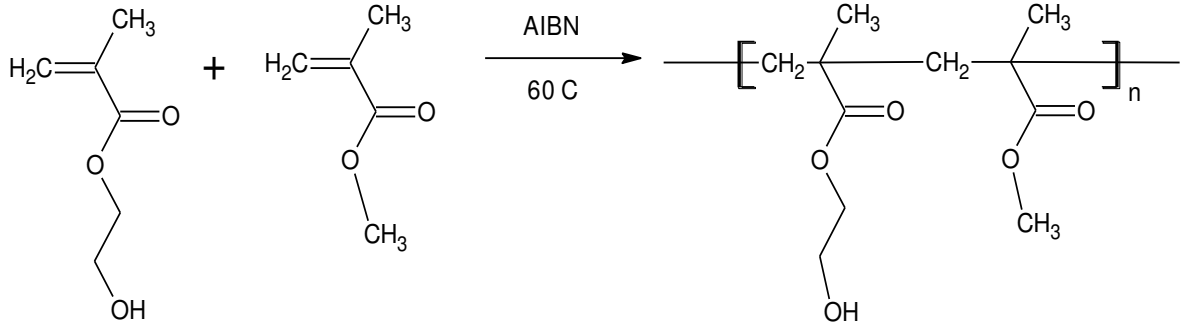
Kütlece %10 (0,01 gram= 0,77 mmol) HEMA monomeri ile %90 (0,90 gram= 7,89 mmol) EMA monomeri tartılarak 0,01 gram AIBN başlatıcısı ile polimerizasyon tüpüne ilave edildi. Argon gazından geçirilerek 60°C 'de yağ banyosunda serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. 5 saat süren reaksiyon sonucunda polimerleşme saptandı. Soğuyan %1HEMA-%99EMA kopolimeri diklorometanda çözülerek hegzanda çöktürüldü. 3 kez tekrarlanan çözme ve çöktürme işlemi sonucunda kopolimer vakum atında 38°C'de kurutuldu. HEMA ile EMA monomerlerinin polimerizasyon reaksiyonu Şekil 4.6'da verildi.



Şekil 4. 6. Poli(HEMA-ko-EMA) sentezi

4.9. %1 HEMA - %99 MMA Kopolimerizasyonu

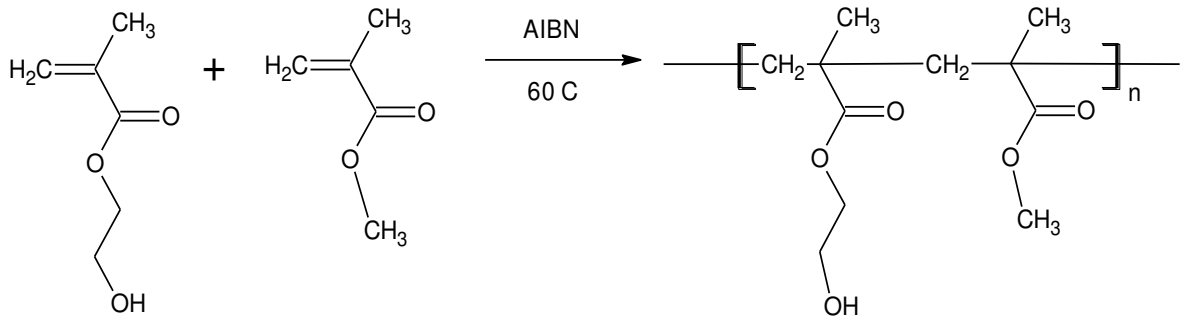
Kütlece %1 (0,01 gram=0,08 mmol) HEMA monomeri ile %99 (0,99 gram= 9,9 mmol) Metil metakrilat(MMA) monomeri tartılarak 0,01 gram AIBN başlatıcısı ile polimerizasyon tüpüne ilave edildi. Argon gazından geçirilerek 60°C 'de yağ banyosunda serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. 3 saat süren reaksiyon sonucunda polimerleşme saptandı. Soğuyan %1HEMA-%99MMA kopolimeri diklorometanda çözülerek eterde çöktürüldü. 3 kez tekrarlanan çözme ve çöktürme işlemi sonucunda kopolimer vakum atında 38°C'de kurutuldu. HEMA ile MMA monomerlerinin polimerizasyon reaksiyonu Şekil 4.7'de verildi.



Şekil 4. 7. Poli(HEMA-ko-MMA) sentezi

4.10. %5 HEMA - %95 MMA Kopolimerizasyonu

Kütlece %5 (0,05 gram= 0,38 mmol) HEMA monomeri ile %95 (0,95 gram= 9,5 mmol) MMA monomeri tartılarak 0,01 gram AIBN başlatıcısı ile polimerizasyon tüpüne ilave edildi. Argon gazından geçirilerek 60°C 'de yağ banyosunda serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. 5 saat süren reaksiyon sonucunda polimerleşme saptandı. Soğuyan %1HEMA-%99MMA kopolimeri diklorometanda çözülerek eterde çöktürüldü. 3 kez tekrarlanan çözme ve çöktürme işlemi sonucunda kopolimer vakum altında 38°C'de kurutuldu. HEMA ile MMA monomerlerinin polimerizasyon reaksiyonu Şekil 4.8'de verildi.

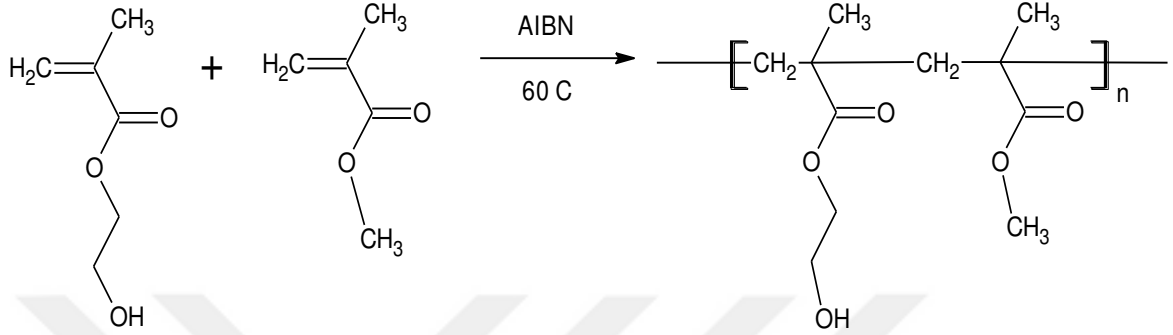


Şekil 4. 8. Poli(HEMA-ko-MMA) sentezi

4.11. %10 HEMA - %90 MMA Kopolimerizasyonu

Kütlece %10 (0,1 gram= 0,77 mmol) HEMA monomeri ile %90 (0,90 gram= 9 mmol) MMA monomeri tartılarak 0,01 gram AIBN başlatıcısı ile polimerizasyon tüpüne ilave edildi. Argon gazından geçirilerek 60°C 'de yağ banyosunda serbest radikalik polimerizasyon reaksiyonu başlatıldı. 2 saat süren reaksiyon sonucunda polimerleşme

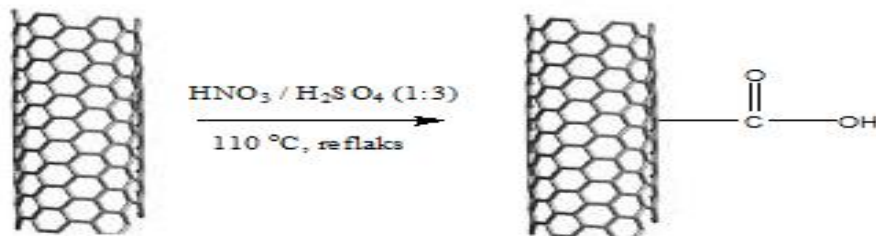
saptandı. Soğuyan %10HEMA-%90MMA kopolimeri diklorometanda çözülerek eterde çöktürüldü. 3 kez tekrarlanan çözme ve çöktürme işlemi sonucunda kopolimer vakum altında 38⁰C’de kurutuldu. HEMA ile MMA monomerlerinin polimerizasyon reaksiyonu Şekil 4.9’da verildi.



Şekil 4. 9. Poli(HEMA-ko-MMA) sentezi

4.12. MWNT-COOH Sentezi

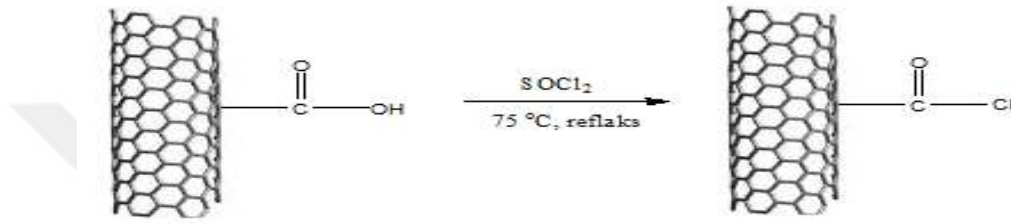
Çok duvarlı karbon nanotüpünden 2 gram alınarak reaksiyon balonuna konuldu. HNO₃:H₂SO₄ = 1:3 oranında (%65’lik HNO₃ ve %96’lık H₂SO₄) asit karışımından 40 mL yavaş yavaş reaksiyon balonuna ilave edildi. Oda sıcaklığında 20 dk ultrasonik banyoda karıştırıldıktan sonra 110 ⁰C’de 10 saat geri soğutucu altında ultrasonik banyoda karıştırıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karbon nanotübe aside eşdeğer NaOH ilave edildi. Süzgeç kağıdından süzme işlemi yapıldı ve süzgeç kağıdındaki kalan kısım saf su ile birkaç defa yıkandı. Karbon nanotüp fonksiyonelleşerek karboksil grubu yapıya sokulmuş oldu. Fonksiyonelleşen karbon nanotüp (MWNT-COOH) vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. MWNT-COOH sentez reaksiyonu Şekil 4.10’da verildi.



Şekil 4. 10. MWNT-COOH sentez reaksiyonu

4.13. MWNT-COCl Sentezi

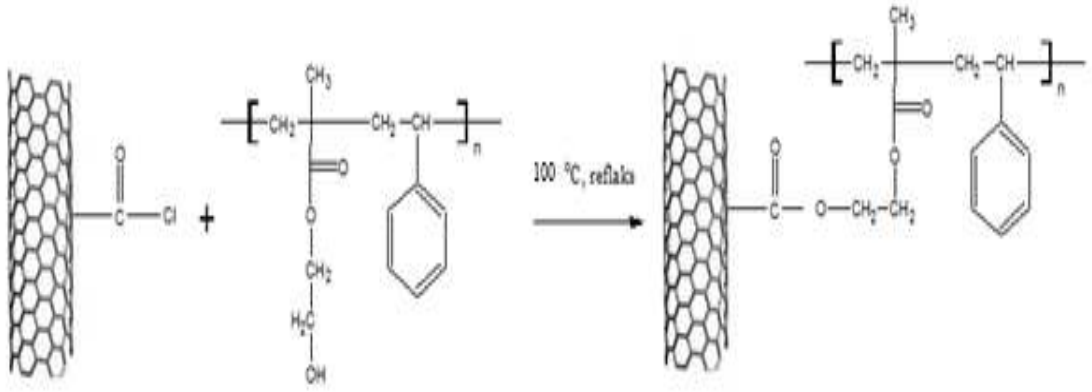
Sentezlenen MWNT-COOH'dan 0,3 gram reaksiyon balonuna alınarak üzerine 10 mL SOCl₂ ilave edildi. Argon gazından geçirilerek geri soğutucu altında 24 saat 75 °C'de reflaks edildi. Reaksiyon sona erdikten sonra süzme işlemi yapıldıktan sonra katı mutlak tetrahidrofuran(THF) ile birkaç kez yıkandı ve vakum altında 40 °C'de bir gece kurutuldu. MWNT-COCl sentez reaksiyonu Şekil 4.11'de verildi.



Şekil 4. 11. MWNT-COCl sentez reaksiyonu

4.14. Poli(HEMA-ko-St) Kopolimeri ile MWNT Modifikasyonu

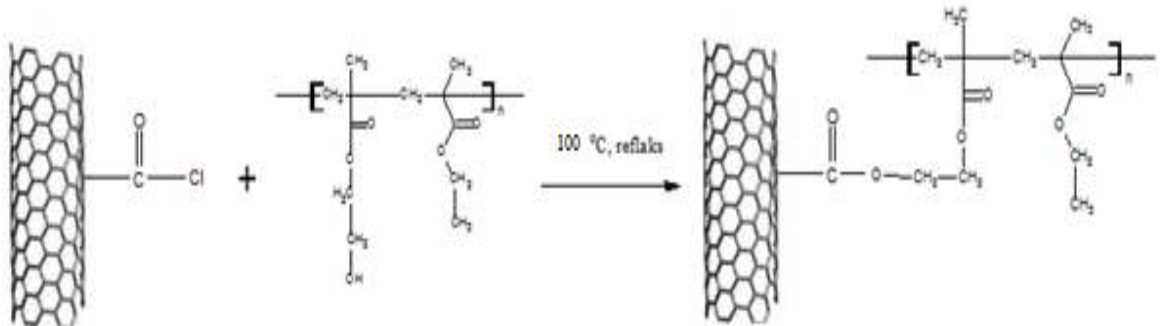
Grafting to aşılama yöntemiyle literatürde belirtildiği gibi [19] kütlece %1, %5, % 10 oranlarında HEMA içeren poli(HEMA-ko-St) kopolimerleri ile sentezlenen MWNT-COCl reaksiyonu gerçekleştirildi. Bunun için 0,2 gram poli(HEMA-ko-St) kopolimeri reaksiyon balonuna alınarak üzerine 0,048 gram MWNT-COCl, 0,05 gram K₂CO₃ ve 5 mL toluen ilave edilerek argon gazından geçirildi. Reaksiyon 100 °C'de 24 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reflaks edilerek tamamlandı. Soğuyan maddeler süzüldü ve mutlak tetrahidrofuran(THF) ile birkaç kez yıkandı (THF ile yıkama işlemi, süzütünün hegzanda çökmesi durana kadar devam edildi). Daha sonra 40 °C'de bir gece vakum altında kurutuldu. . MWNT- Poli(HEMA-ko-St) modifikasyon reaksiyonu Şekil 4.12'de verildi.



Şekil 4. 12. MWNT- Poli(HEMA-ko-St) modifikasyon reaksiyonu

4.15. Poli(HEMA-ko-EMA) Kopolimeri ile MWNT Modifikasyonu

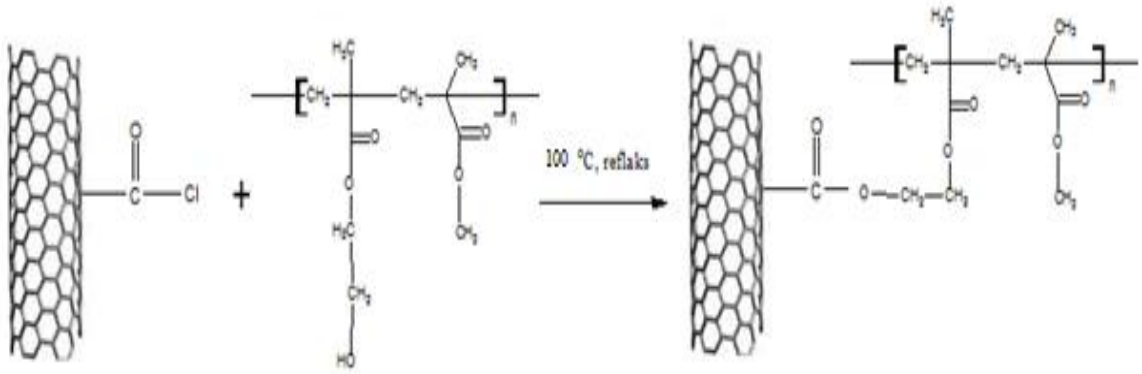
Grafting to aşılama yöntemiyle literatürde belirtildiği gibi [19] kütlece %1, %5, % 10 oranlarında HEMA içeren poli(HEMA-ko-EMA) kopolimerleri ile sentezlenen MWNT-COCl reaksiyonu gerçekleştirildi. Bunun için 0,2 gram poli(HEMA-ko-EMA) kopolimeri reaksiyon balonuna alınarak üzerine 0,048 gram MWNT-COCl, 0,05 gram K_2CO_3 ve 5 mL tolüen ilave edilerek argon gazından geçirildi. Reaksiyon $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reflaks edilerek tamamlandı. Soğuyan maddeler süzüldü ve mutlak THF ile birkaç kez yıkandı (THF ile yıkama işlemi, süzüntünün hegzanda çökmesi durana kadar devam edildi). Daha sonra $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bir gece vakum altında kurutuldu. MWNT- Poli(HEMA-ko-EMA) modifikasyon reaksiyonu Şekil 4.13'de verildi.



Şekil 4. 13. MWNT- Poli(HEMA-ko-EMA) modifikasyon reaksiyonu

4.16. Poli(HEMA-ko-MMA) Kopolimeri ile MWNT Modifikasyonu

Grafting to aşılama yöntemiyle literatürde belirtildiği gibi [19] kütlece %1, %5, % 10 oranlarında HEMA içeren poli(HEMA-ko-MMA) kopolimerleri ile sentezlenen MWNT-COCl reaksiyonu gerçekleştirildi. Bunun için 0,2 gram poli(HEMA-ko-MMA) kopolimeri reaksiyon balonuna alınarak üzerine 0,048 gram MWNT-COCl, 0,05 gram K_2CO_3 ve 5 mL toluen ilave edilerek argon gazından geçirildi. Reaksiyon $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reflaks edilerek tamamlandı. Soğuyan maddeler süzüldü ve mutlak THF ile birkaç kez yıkandı (THF ile yıkama işlemi, süzütünün hegzanda çökmesi durana kadar devam edildi). Daha sonra $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bir gece vakum altında kurutuldu. MWNT- Poli(HEMA-ko-MMA) modifikasyon reaksiyonu Şekil 4.14'de verildi.



Şekil 4. 14. MWNT- Poli(HEMA-ko-MMA) modifikasyon reaksiyonu

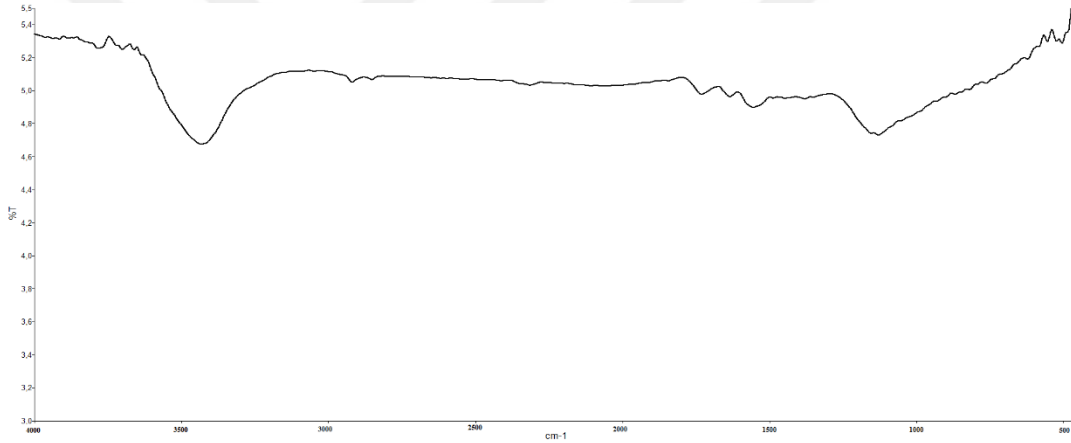
5. BULGULAR

5.1. Yapıların Karakterizasyonu

Yapıların FT-IR ve ^1H -NMR ile spektrumları alınarak karakterizasyonları yapıldı.

5.1.1. MWNT'nin Karakterizasyonu

MWNT' nin FT-IR spektrumu Şekil 5.1de, değerlendirilmesi ise Tablo 5.1 de verildi.



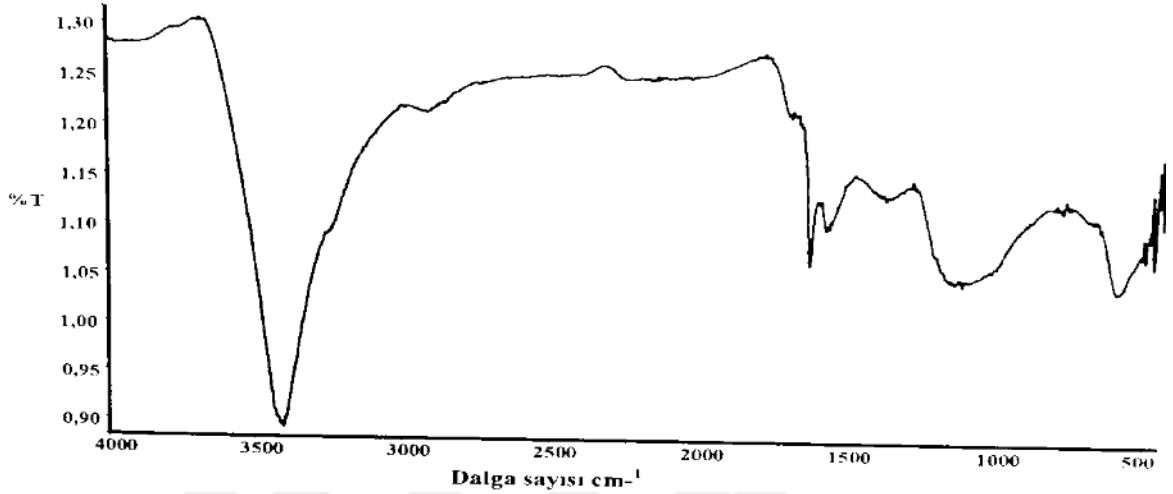
Şekil 5. 1 MWNT FT-IR spektrumu

Tablo 5. 1. MWNT'nin FT-IR spektumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3410	O-H gerilme
2840	Alifatik C-H gerilme
1040	C-C gerilme

5.1.2. MWNT-COCl Bileşiminin Karakterizasyonu

MWNT-COCl' nin FT-IR spektrumu Şekil 5.2de, değerlendirilmesi ise Tablo 5.2 de verildi.



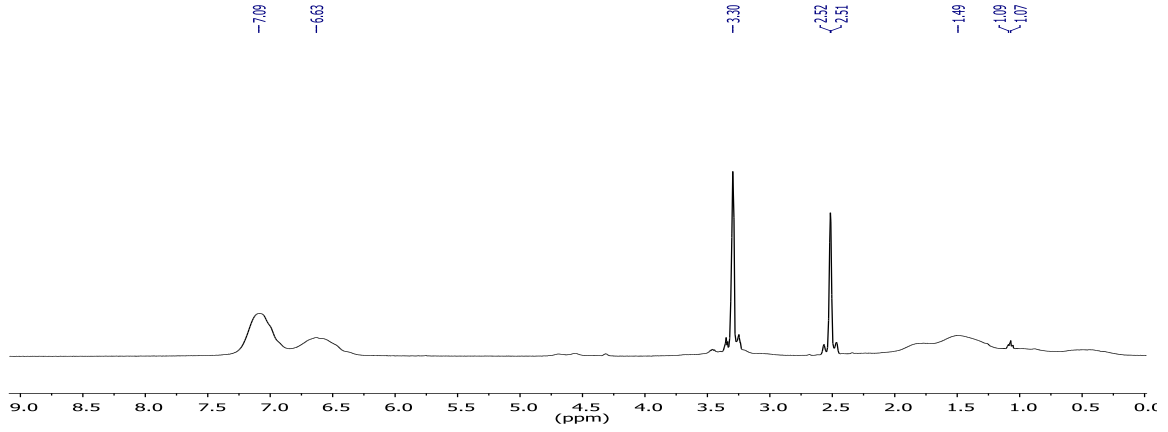
Şekil 5. 2 MWNT-COCl'nin FT-IR spektrumu

Tablo 5. 2. MWNT-COCl'nin FT-IR spektumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim türü
1740	C=O gerilme
1130	C-O gerilme
610	C-Cl gerilme

5.1.3. Poli(HEMA-ko-St) Kopolimerinin Karakterizasyonu

Poli(HEMA-ko-St) kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.3'de, değerlendirilmesi ise Tablo 5.3' de verildi.



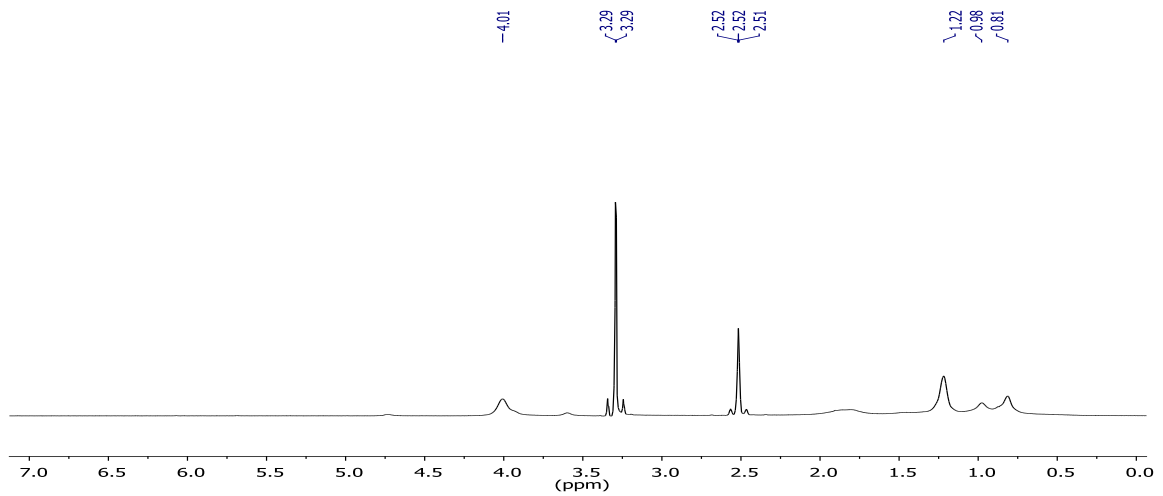
Şekil 5. 3. Poli(HEMA-ko-St) kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 5. 3. Poli(HEMA-ko-St) kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Sinyal Türü
7.09-6.63	Aromatik C-H
3.3	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O-H}$
2.51	Alifatik C-H
2.0-0.5	CH_3 ve CH_2

5.1.4. Poli(HEMA-ko-EMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu

Poli(HEMA-ko-EMA) kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu Şekil 5.4' de, değerlendirilmesi ise Tablo 5.4' de verildi.



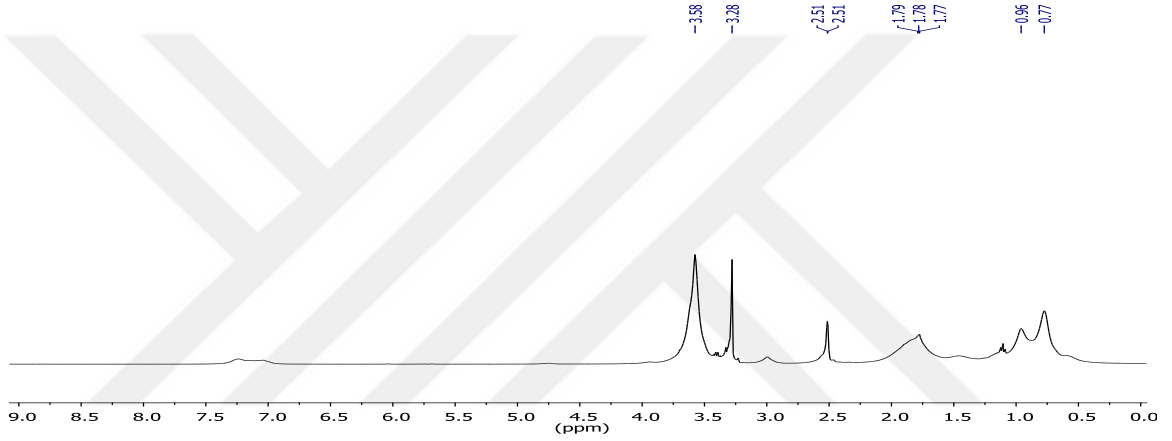
Şekil 5. 4. Poli(HEMA-ko-EMA) kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu

Tablo 5. 4. Poli(HEMA-ko-EMA) kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu değeriendirilmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Sinyal Türü
4.01	OCH ₂ CH ₂ O-H
3.29	OCH ₂
2.5-0.8	CH ₃ ve CH ₂

5.1.5. Poli(HEMA-ko-MMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu

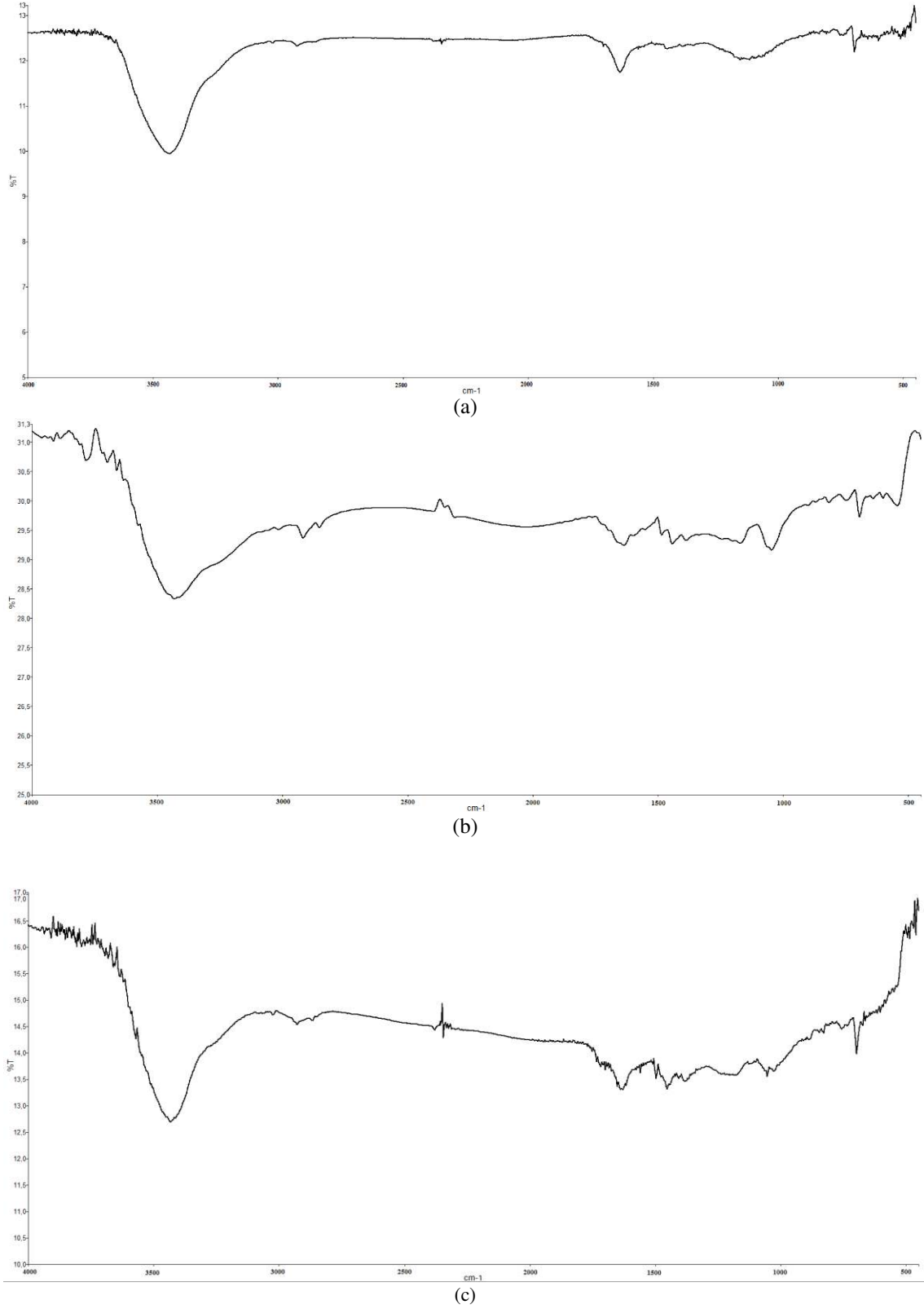
Poli(HEMA-ko-MMA) kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 5.5’de, değeriendirilmesi ise Tablo 5.5’ de verildi.

**Şekil 5. 5.** Poli(HEMA-ko-MMA) kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu**Tablo 5. 5.** Poli(HEMA-ko-MMA) kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu değeriendirilmesi

Kimyasal Kayma(ppm)	Sinyal Türü
3.58	OCH ₂ CH ₂ O-H
3.28	OCH ₃
2.51-0.77	CH ₂ ve CH ₃

5.1.6. MWNT-Poli(HEMA-ko-St) Nanokompozitinin Karakterizasyonu

Kütlece farklı oranlardaki MWNT-Poli(HEMA-ko-St) nanokompozitlerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.6’ de, değeriendirilmesi ise Tablo 5.6’ de verildi.



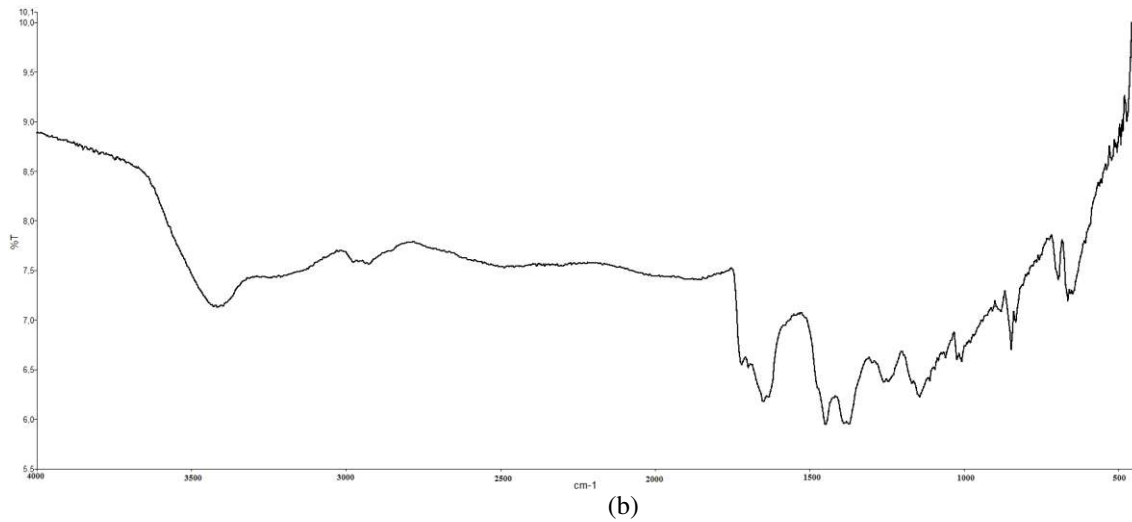
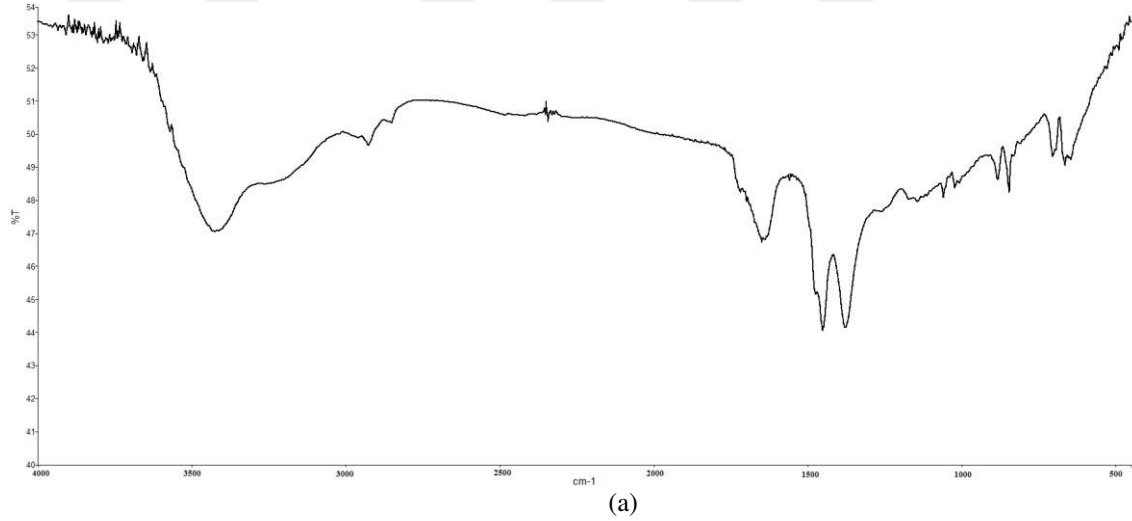
Şekil 5. 6. MWNT-Poli(HEMA-ko-St) nanokompozitinin FT-IR spektrumları a) %1HEMA, b) %5HEMA, c) %10HEMA

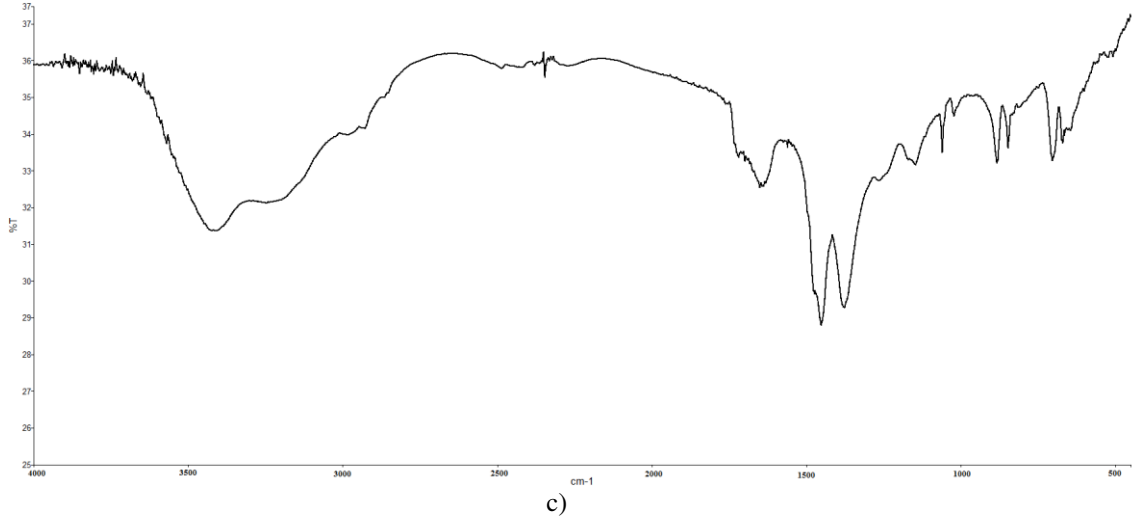
Tablo 5. 6. MWNT-Poli(HEMA-ko-St) nanokompozitinin FT-IR spektumu değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3440	OH gerilme
3025	Aromatik CH gerilme
2920	Alifatik CH gerilme
1727	C=O gerilme
1600	C=C gerilme

5.1.7. MWNT-Poli(HEMA-ko-EMA) Nanokompozitinin Karakterizasyonu

Kütlege farklı oranlardaki MWNT-Poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitlerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.7' da, değerlendirilmesi ise Tablo 5.7' da verildi.





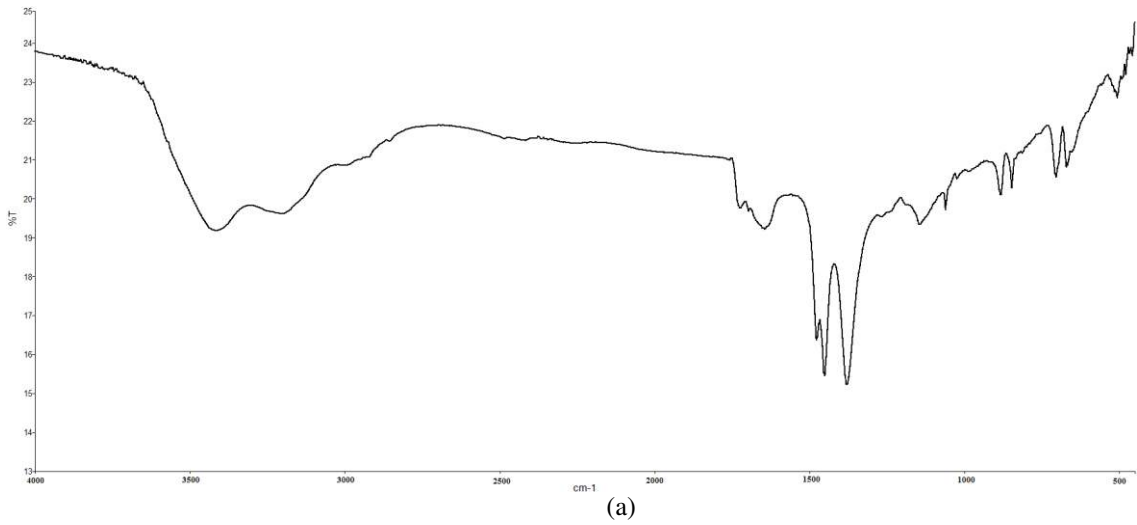
Şekil 5. 7. MWNT-Poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitinin FT-IR spektrumları a) %1HEMA, b) %5HEMA, %10HEMA

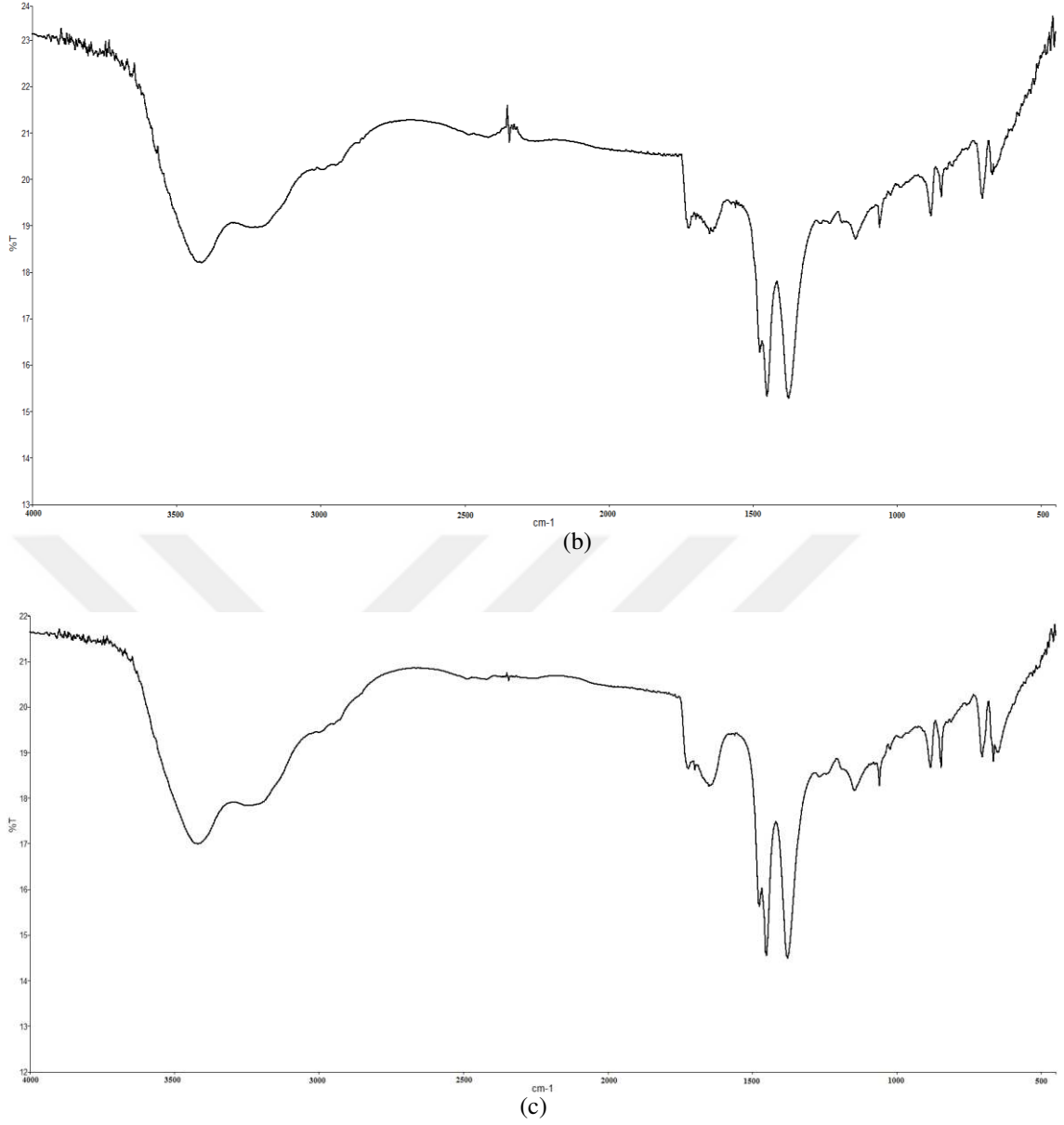
Tablo 5. 7 MWNT-Poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitinin FT-IR spektumu değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3440	OH gerilme
2985	Alifatik CH gerilme
1730	C=O gerilme

5.1.8. MWNT-Poli(HEMA-ko-MMA) Nanokompozitinin Karakterizasyonu

Kütlece farklı oranlardaki MWNT-Poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitlerinin FT-IR spektrumu Şekil 5.8' de, değerlendirilmesi ise Tablo 5.8' de verildi.





Şekil 5. 8. MWNT-Poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitinin FT-IR spektrumları (a) %1HEMA, (b) %5HEMA, (c) %10HEMA

Tablo 5. 8. MWNT-Poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitinin FT-IR spektumu değerlendirme

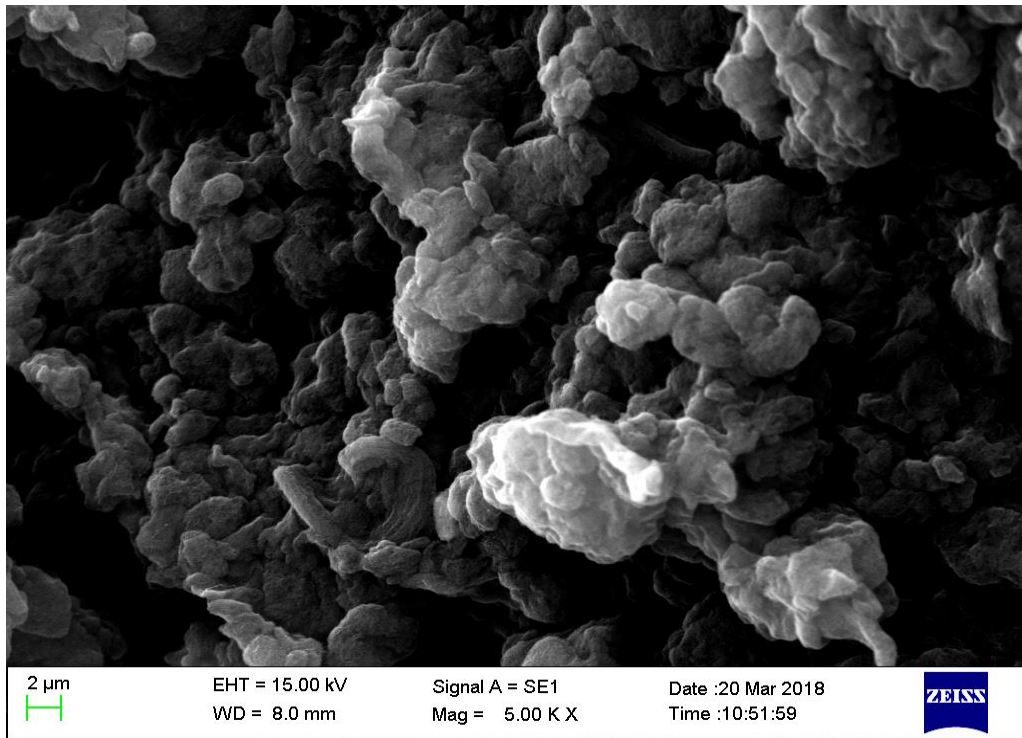
Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3440	OH gerilme
2950	Alifatik CH gerilme
1730	C=O gerilme

5.2. Yapıların Morfolojilerinin İncelenmesi

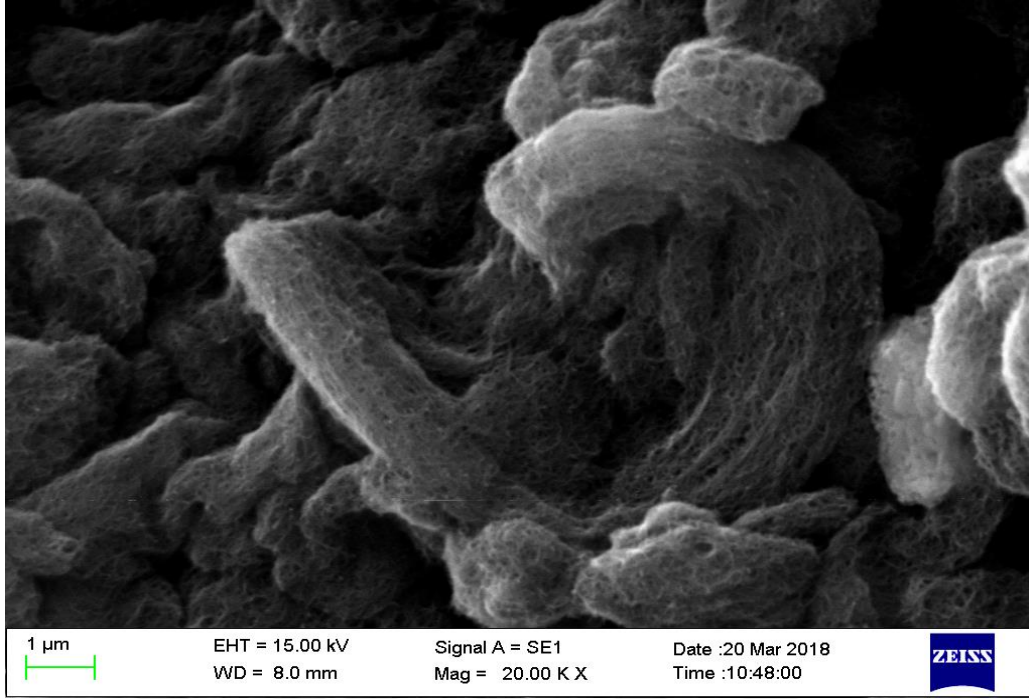
Sentezlenen polimerler ile nanokompozitlerinin morfolojileri taramalı elektron mikroskopunda incelenerek SEM görüntüleri çekildi.

5.2.1. MWNT-COCl' nin Morfoloji İncelemesi

MWNT-COCl' nin farklı boyutlarda çekilen SEM görüntüleri Şekil 5.9 a ve b' de verilmiştir.



(a)

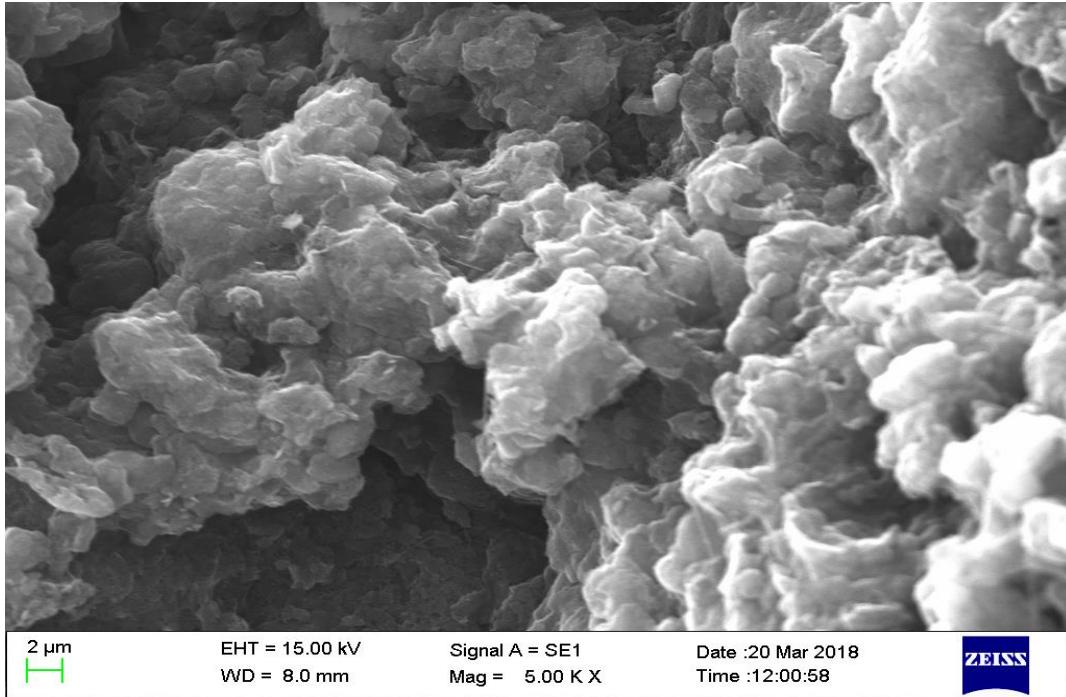


(b)

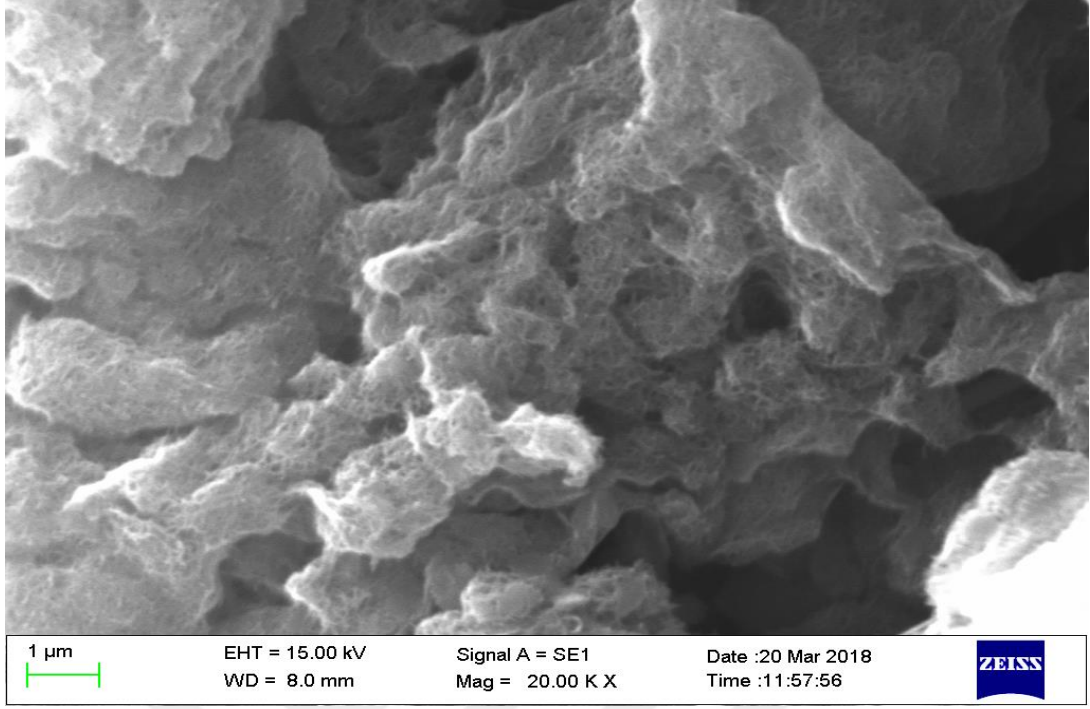
Şekil 5. 9. MWNT-COCl' nin a) x 5 000, b) x 20 000' deki SEM görüntüleri

5.2.2. MWNT-Poli(HEMA-ko-St) Nanokompozitinin Morfoloji İncelemesi

MWNT-poli(HEMA-ko-St) (%1HEMA-%99St) nanokompozitinin farklı boyutlarda çekilen SEM görüntüleri Şekil 5.10 a) ve b) de verilmiştir.



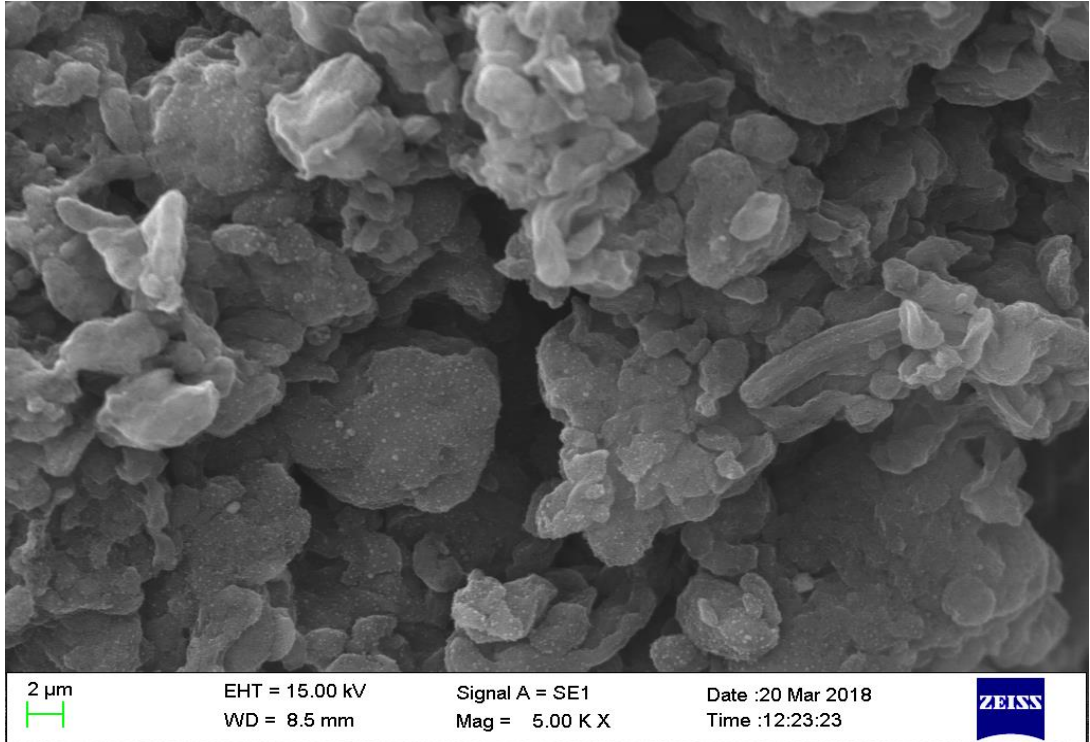
(a)



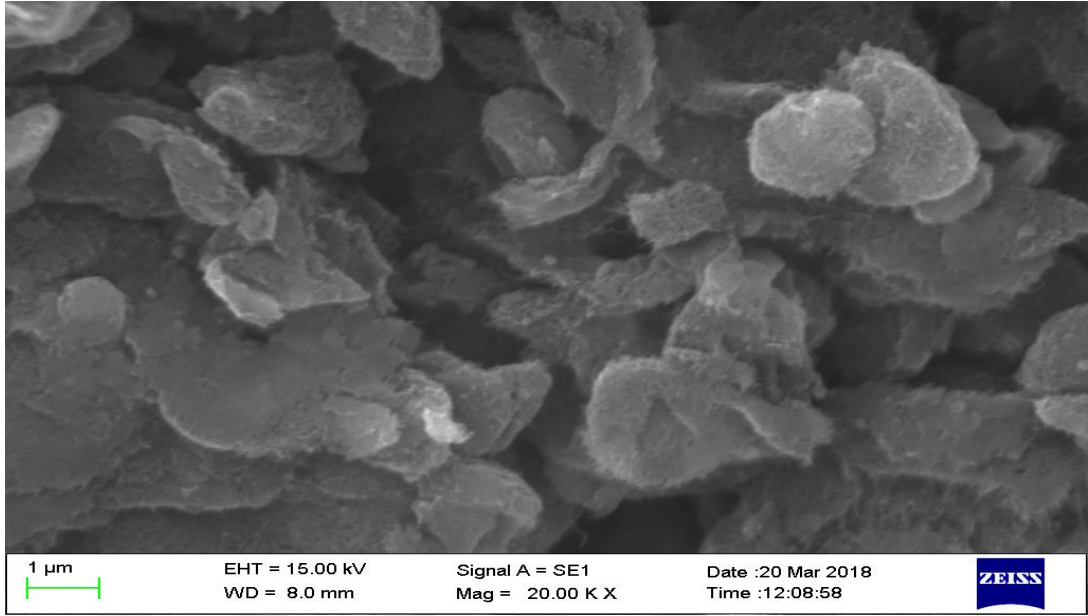
(b)

Şekil 5. 10. MWNT- poli(HEMA-ko-St) (%1HEMA-%99St) nanokompozitinin a) x 5 000, b) x 20 000'deki SEM görüntüleri

MWNT-poli(HEMA-ko-St) (%10HEMA-%90St) nanokompozitinin farklı boyutlarda çekilen SEM görüntüleri Şekil 5.11 a) ve b) de verilmiştir.



(a)

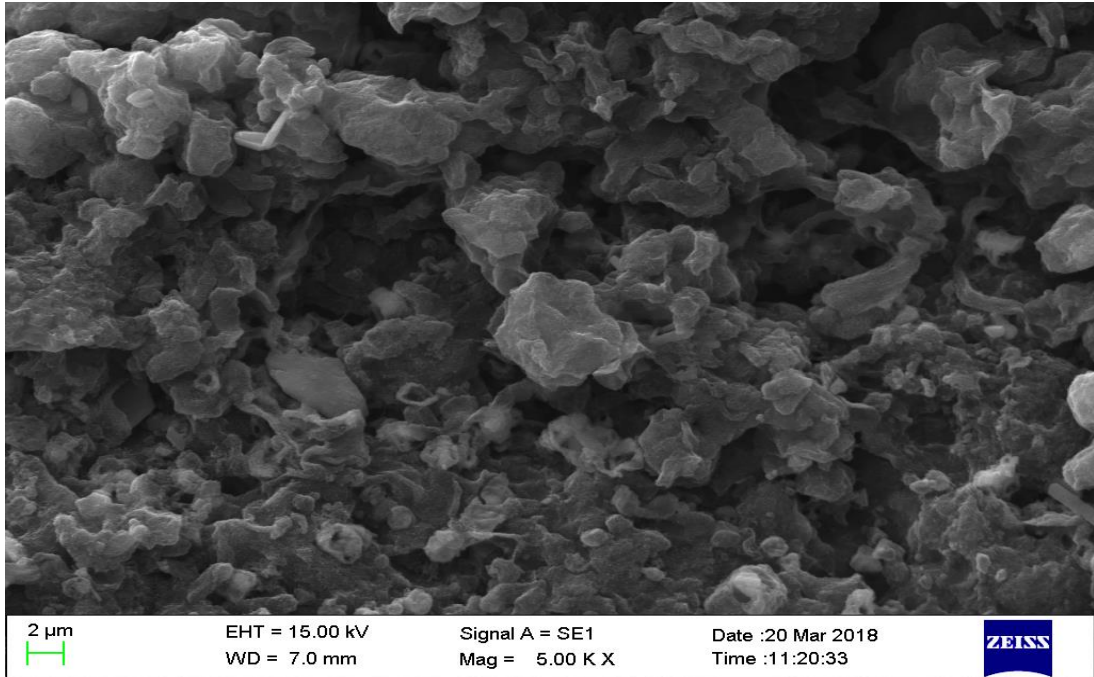


(b)

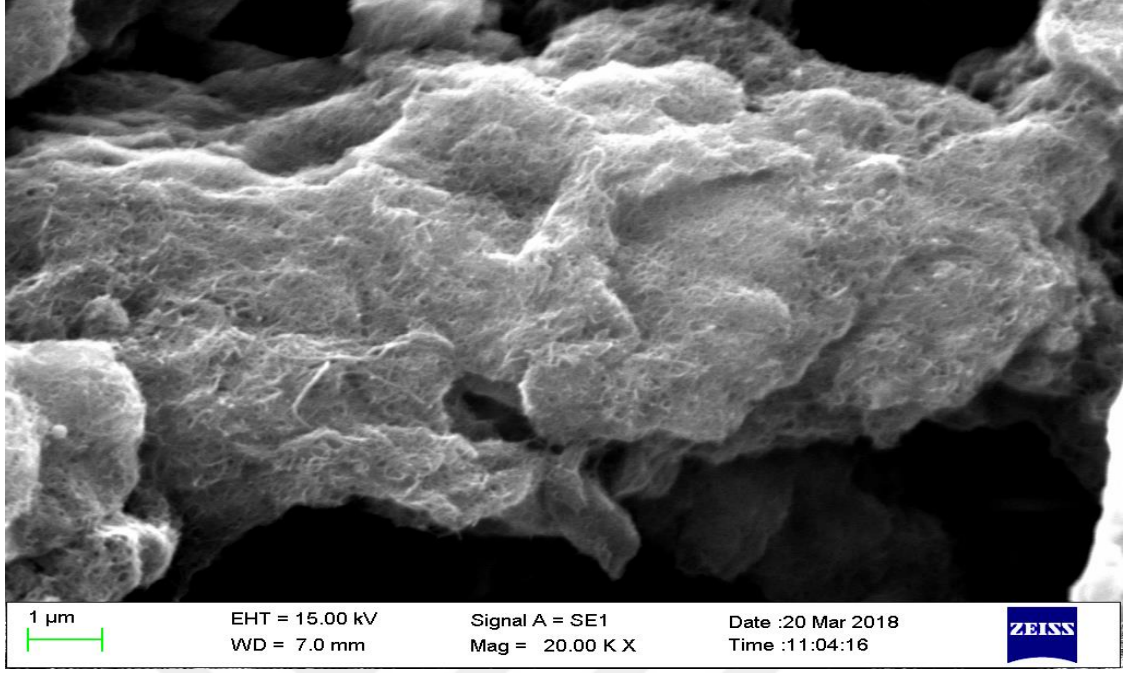
Şekil 5. 11. MWNT-poli(HEMA-ko-St) (%10HEMA-%90St) nanokompozitinin a) x 5 000, b) x 20 000'deki SEM görüntüleri

5.2.3. MWNT-Poli(HEMA-ko-EMA) Nanokompozitinin Morfoloji İncelemesi

MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%1HEMA-%99EMA) nanokompozitinin farklı boyutlarda çekilen SEM görüntüleri Şekil 5.12 a) ve b) de verilmiştir.



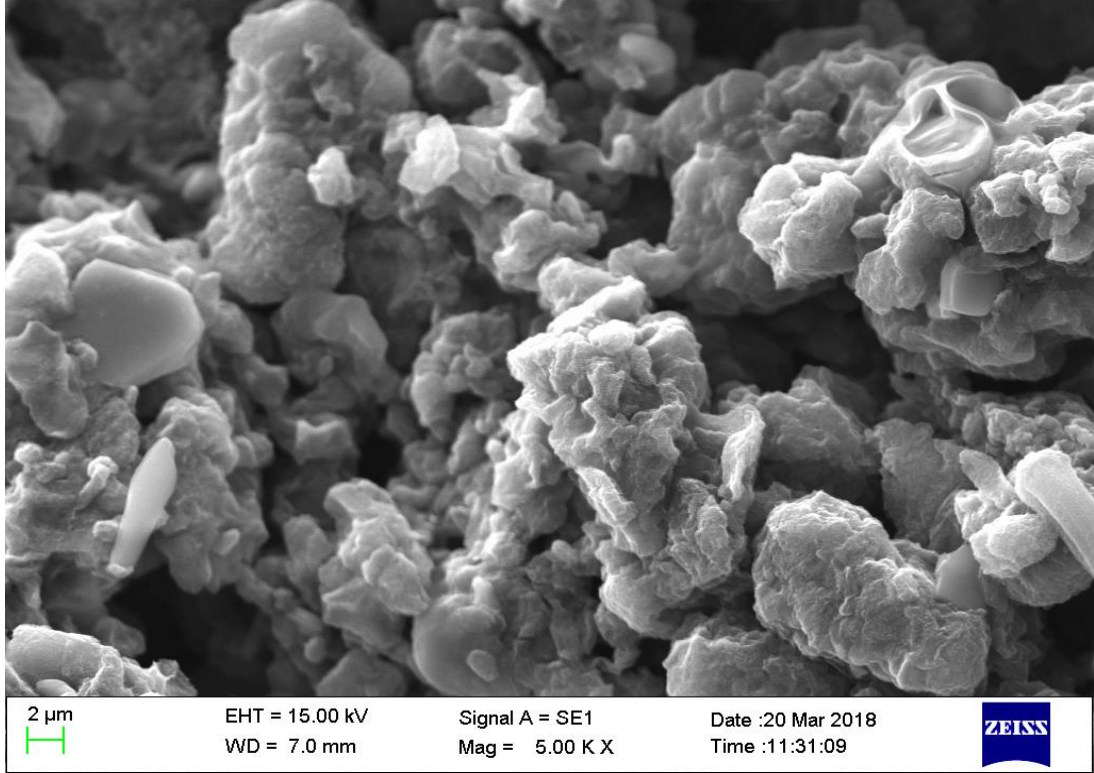
(a)



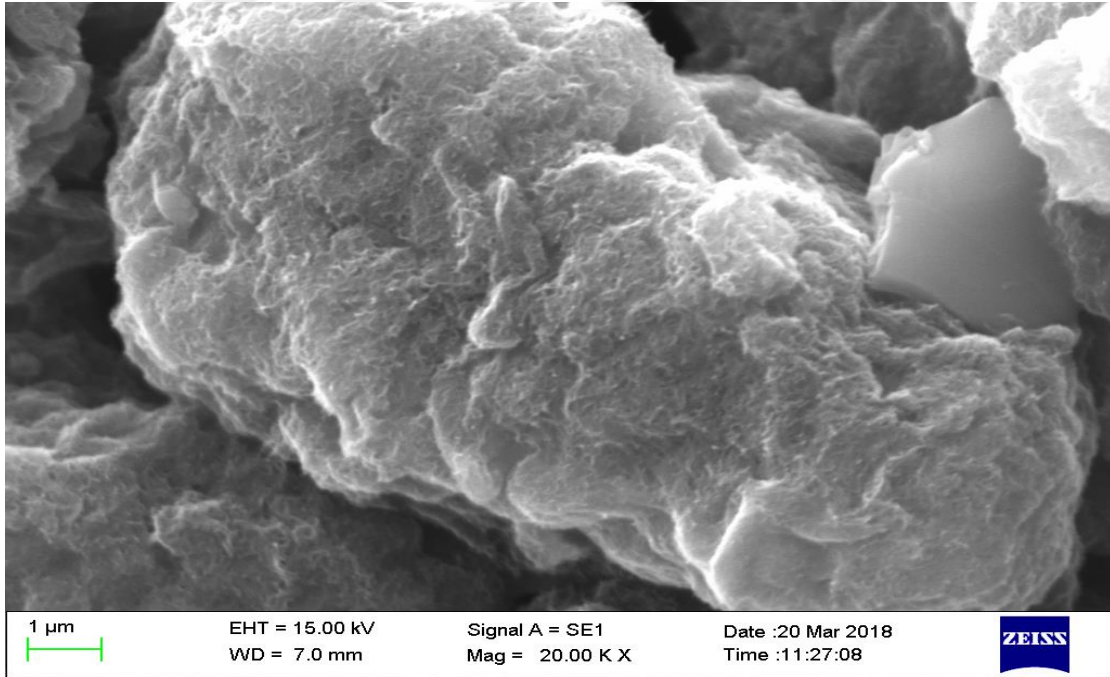
(b)

Şekil 5. 12. MWNT- poli(HEMA-ko-EMA) (%1HEMA-%99EMA) nanokompozitinin a) x 5 000, b) x 20 000'deki SEM görüntüleri

MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin farklı boyutlarda çekilen SEM görüntüleri Şekil 5.13 a) ve b) de verilmiştir.



(a)

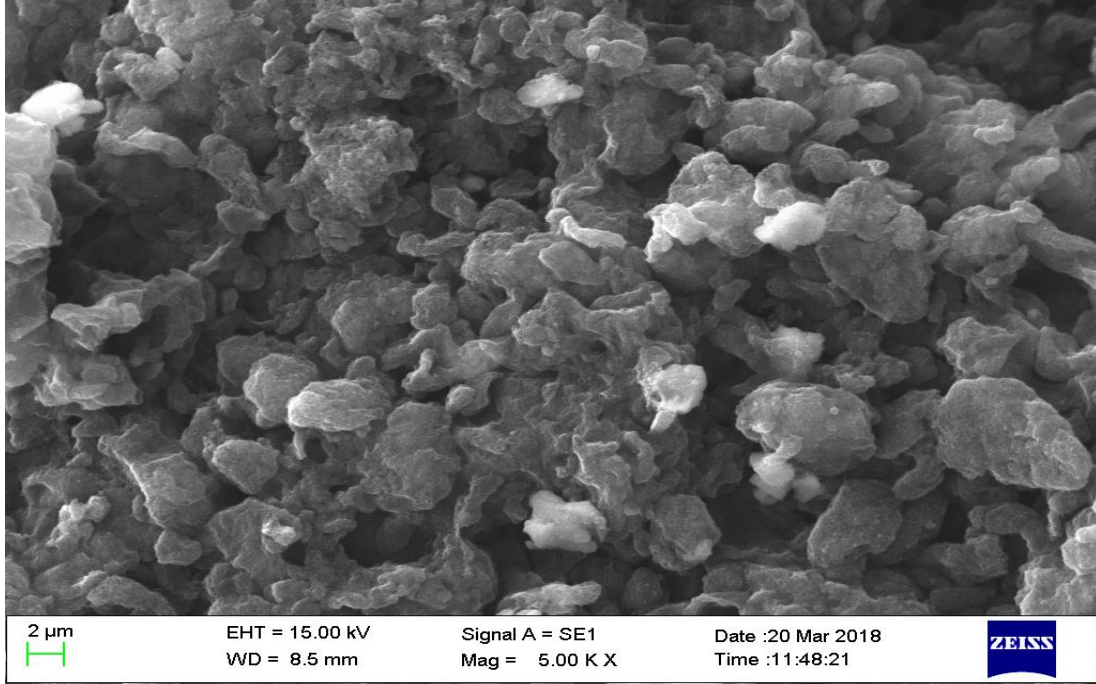


(b)

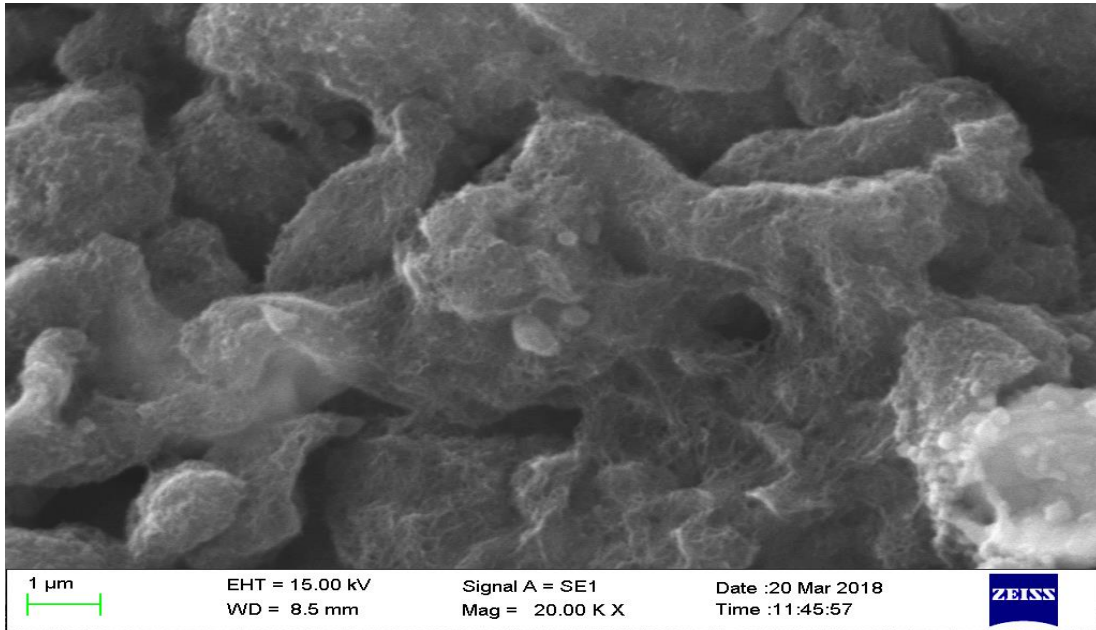
Şekil 5. 13. MWNT- poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin a) x 5 000, b) x 20 000'deki SEM görüntüleri

5.2.4. MWNT-Poli(HEMA-ko-MMA) Nanokompozitinin Morfoloji İncelemesi

MWNT-poli(HEMA-ko-MMA) (%10HEMA-%90MMA) nanokompozitinin farklı boyutlarda çekilen SEM görüntüleri Şekil 5.14 a ve b' de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5. 14. MWNT-poli(HEMA-ko-MMA) (%10HEMA-%90MMA) nanokompozitinin SEM görüntüleri a) x 5 000, b) x 20 000'deki SEM görüntüleri

5.3. Termal Analiz Ölçümleri

Nanokompozitlerin termal özelliklerini incelemek amacıyla yapıların TGA ve DSC termogramları alındı.

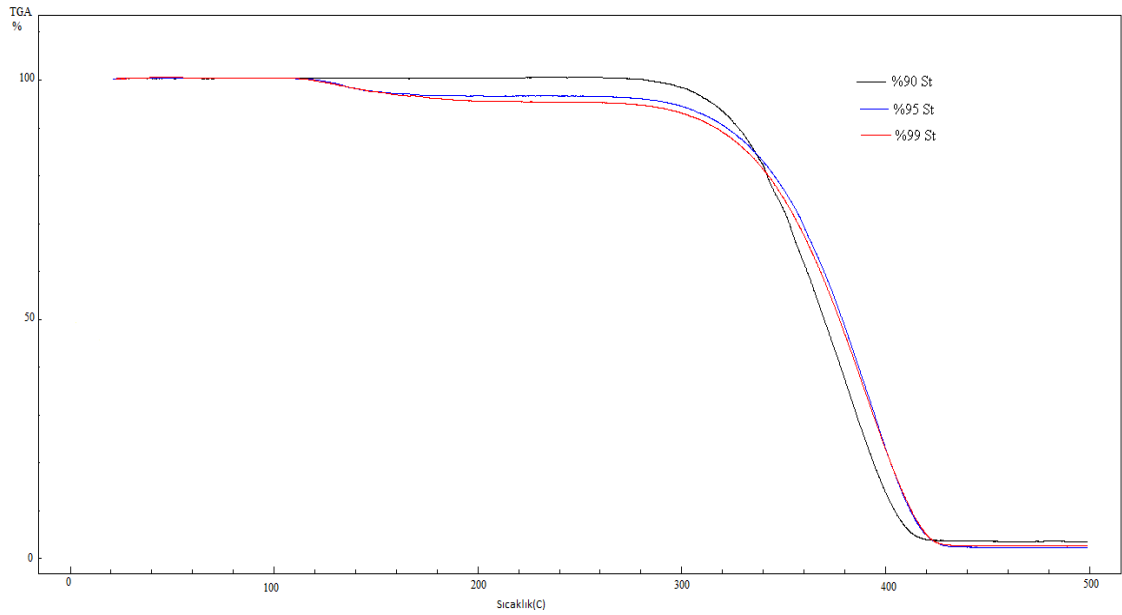
5.3.1. MWNT-Poli(HEMA-ko-St) Nanokompozitinin TGA ve DSC Ölçümleri

Kütlece farklı oranlardaki MWNT-poli(HEMA-ko-St) nanokompozitinin TGA ve DSC verileri Tablo 5.9’ de, eğrileri ise Şekil 5.15 ve Şekil 5.16’ de verildi.

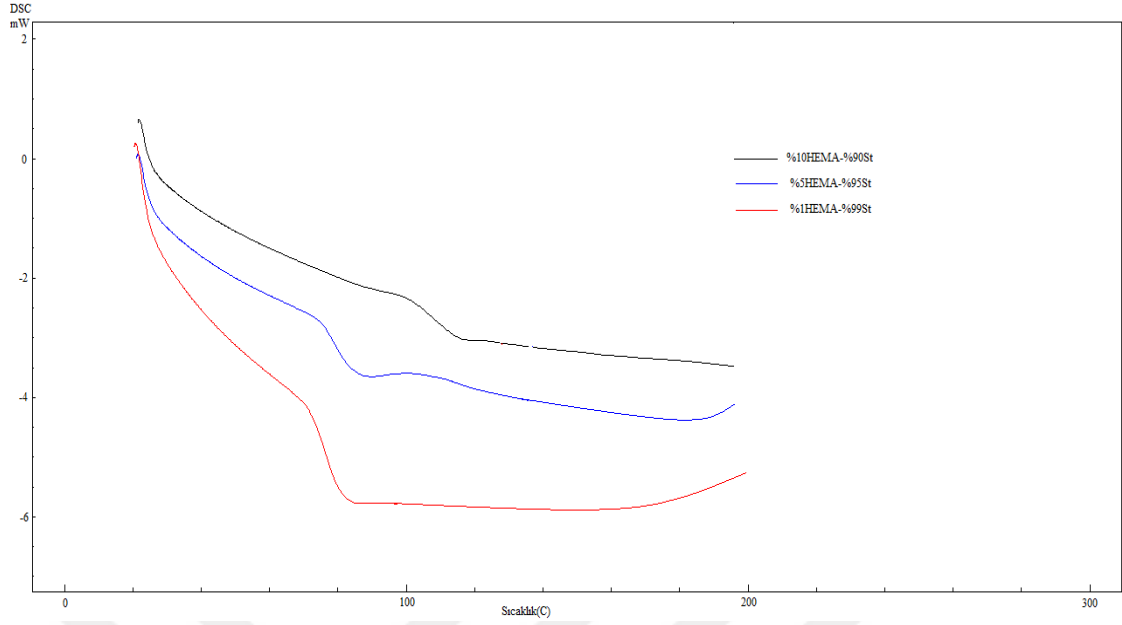
Tablo 5. 9. MWNT-poli(HEMA-ko-St) nanokompozitinin TGA ve DSC verileri

Yapı	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	500°C’deki %Artık
MWNT-poli(%1HEMA-ko-St)	74,74	271	434	378	7.5
MWNT-poli(%5HEMA-ko-St)	78,58	266	436	379	6
MWNT-poli(%10HEMA-ko-St)	106,4	273	429	368	3.5

T_{baş}: Bozunmanın başladığı sıcaklık, T_{son}: Bozunmanın sonlandığı sıcaklık



Şekil 5. 15. Kütlece farklı MWNT-poli(HEMA-ko-St) nanokompozitinin karşılaştırmalı TGA eğrileri



Şekil 5. 16. Kütlece farklı MWNT-poli(HEMA-ko-St) nanokompozitinin karşılaştırmalı DSC eğrileri

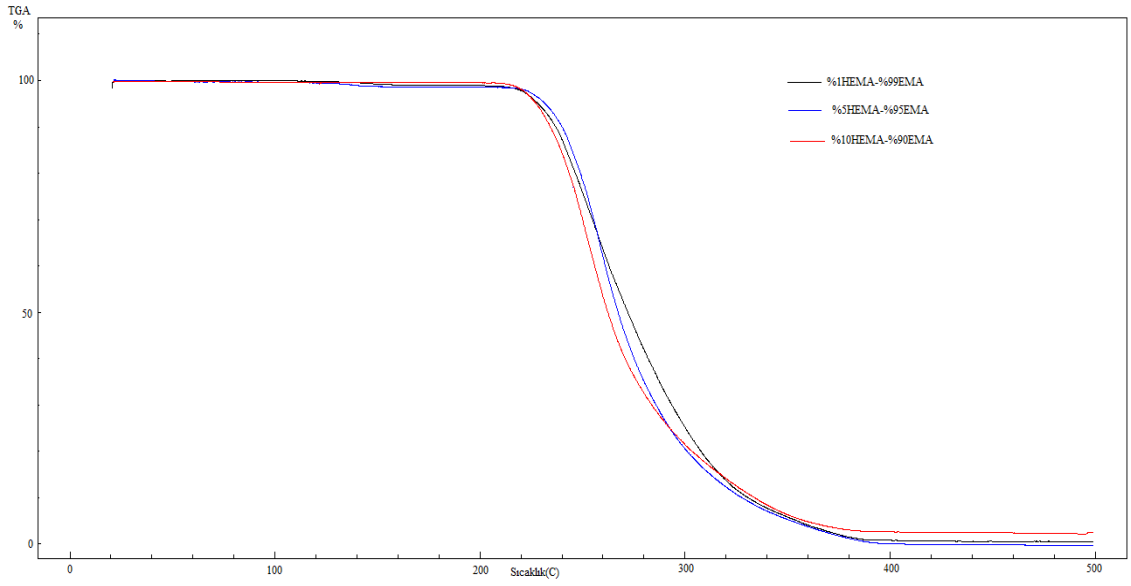
5.3.2. MWNT-Poli(HEMA-ko-EMA) Nanokompozitinin TGA ve DSC Ölçümleri

Kütlece farklı oranlardaki MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitinin TGA ve DSC verileri Tablo 5.10’ da, eğrileri ise Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’ de verildi.

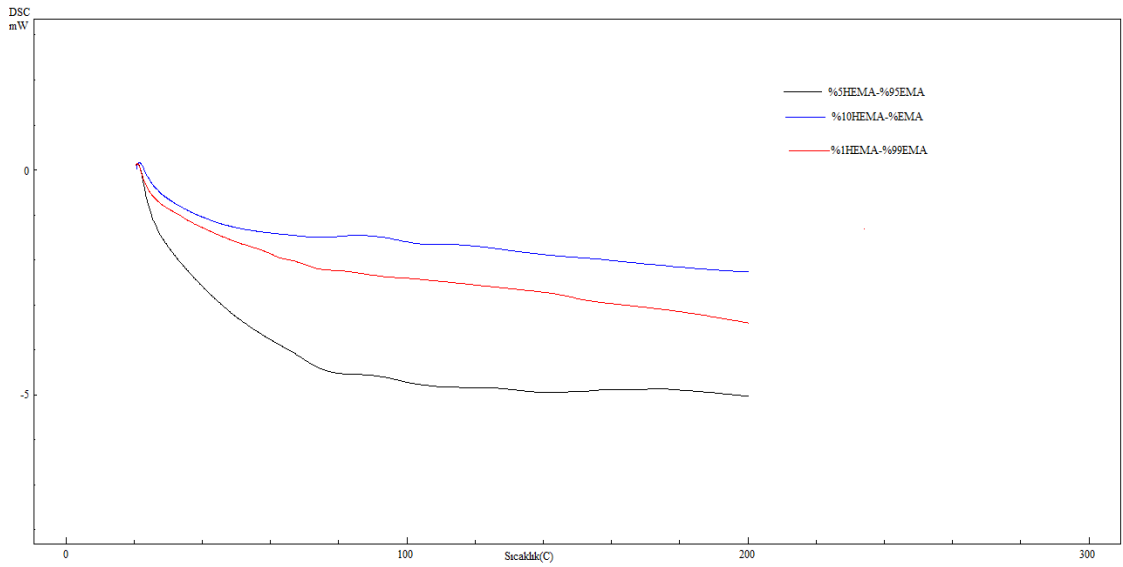
Tablo 5. 10. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitinin TGA ve DSC verileri

Yapı	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	500°C’deki %Artık
MWNT-poli(%1HEMA-ko-EMA)	70,6	204	392	273	1.8
MWNT-poli(%5HEMA-ko-EMA)	74	212	403	243	1.4
MWNT-poli(%10HEMA-ko-EMA)	98	210	394	262	3.2

T_{baş}: Bozunmanın başladığı sıcaklık, T_{son}: Bozunmanın sonlandığı sıcaklık



Şekil 5. 17. Kütlece farklı MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitinin karşılaştırmalı TGA eğrileri



Şekil 5. 18. Kütlece farklı MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitinin karşılaştırmalı DSC eğrileri

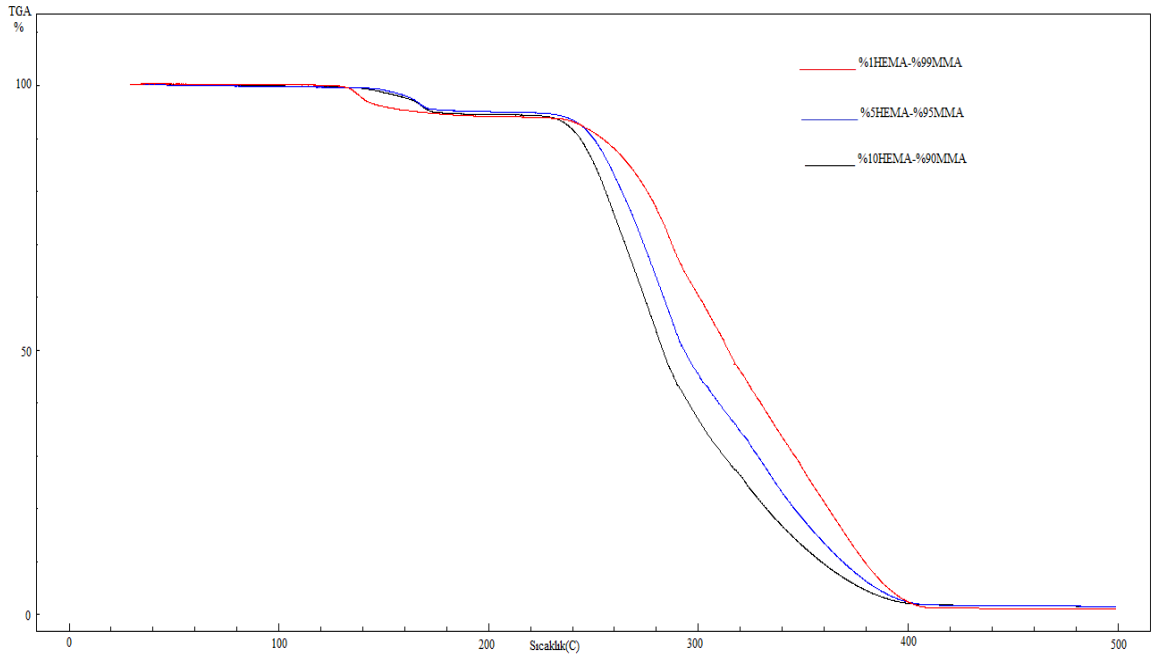
5.3.3. MWNT-Poli(HEMA-ko-MMA) Nanokompozitinin TGA ve DSC Ölçümleri

Kütlece farklı oranlardaki MWNT-poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitinin TGA ve DSC verileri Tablo 5.11’da, eğrileri ise Şekil 5.19 ve Şekil 5.20’ de verildi.

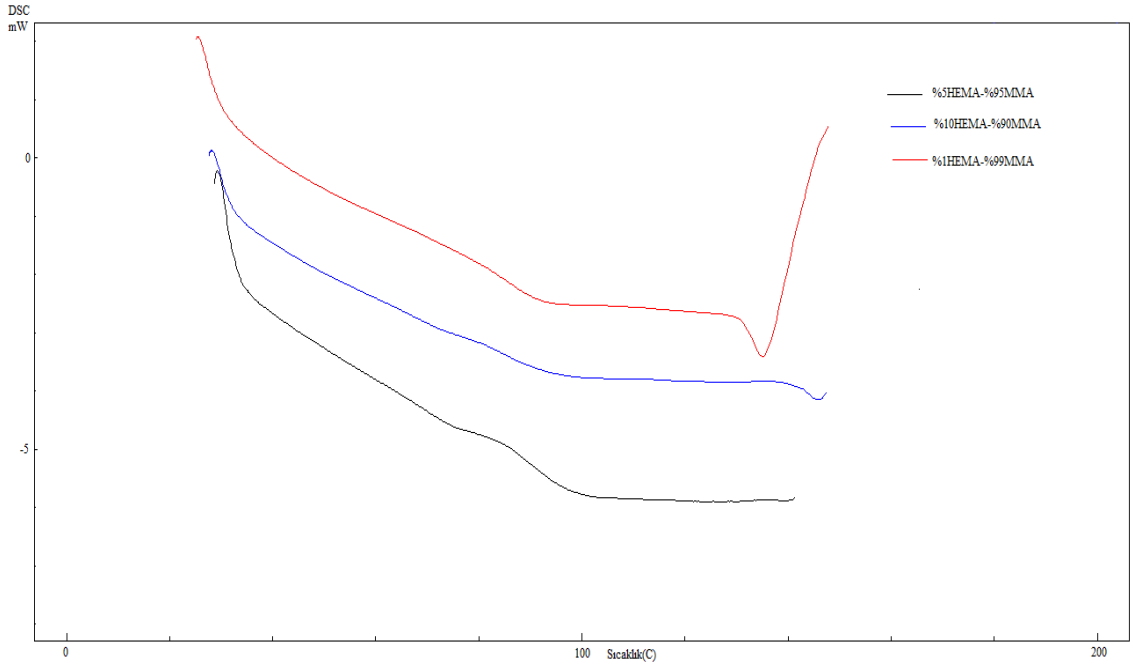
Tablo 5. 11. MWNT-poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitinin TGA ve DSC verileri

Yapı	T _g (°C)	T _{baş} (°C)	T _{son} (°C)	T%50 (°C)	500°C'deki %Artık
MWNT-poli(%1HEMA-ko-MMA)	87.7	230	410	312	7.4
MWNT-poli(%5HEMA-ko-MMA)	88.8	225	407	294	7.0
MWNT-poli(%10HEMA-ko-MMA)	94.6	224	405	280	7.5

T_{baş}: Bozunmanın başladığı sıcaklık, T_{son}: Bozunmanın sonlandığı sıcaklık



Şekil 5. 19. Kütlece farklı MWNT-poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitinin karşılaştırmalı TGA eğrileri



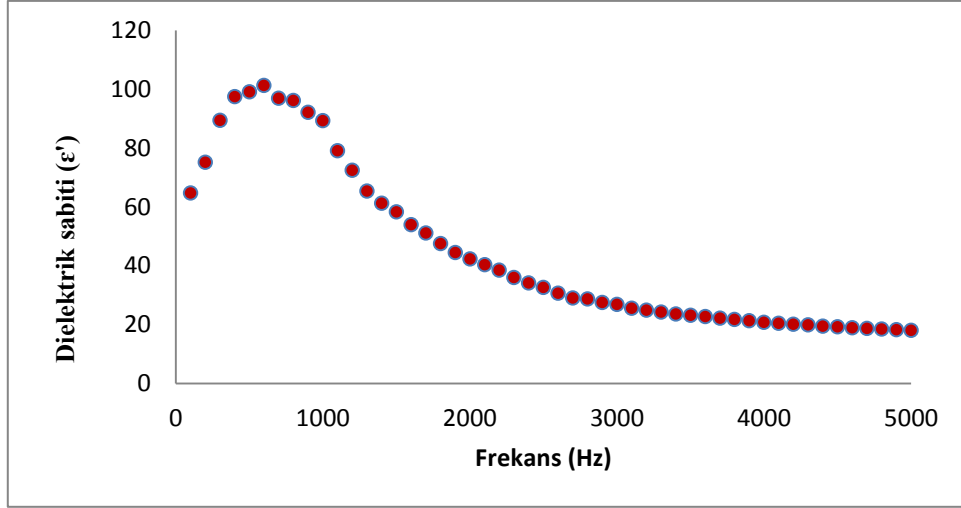
Şekil 5. 20. Kütlece farklı MWNT-poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitinin karşılaştırmalı DSC eğrileri

5.4. Nanokompozitlerin Dielektrik Ölçümleri

Belli miktarda tartılan nanokompozitlerinin dielektrik özellikleri impedans analizör ile incelendi. Numuneler 5 ton basınç altında pellet haline getirildi ve kalınlığı kumpas ile ölçülerek pelletin her iki yüzeyi alüminyum folyo ile kaplandı. Numuneler altın plakalar arasına yerleştirildi. Numunelerin farklı frekanslarda dielektrik kayıp faktörü, dielektrik sabitleri, iletkenlikleri ve iletkenliklerinin logaritması gibi dielektrik parametreleri ölçüldü.

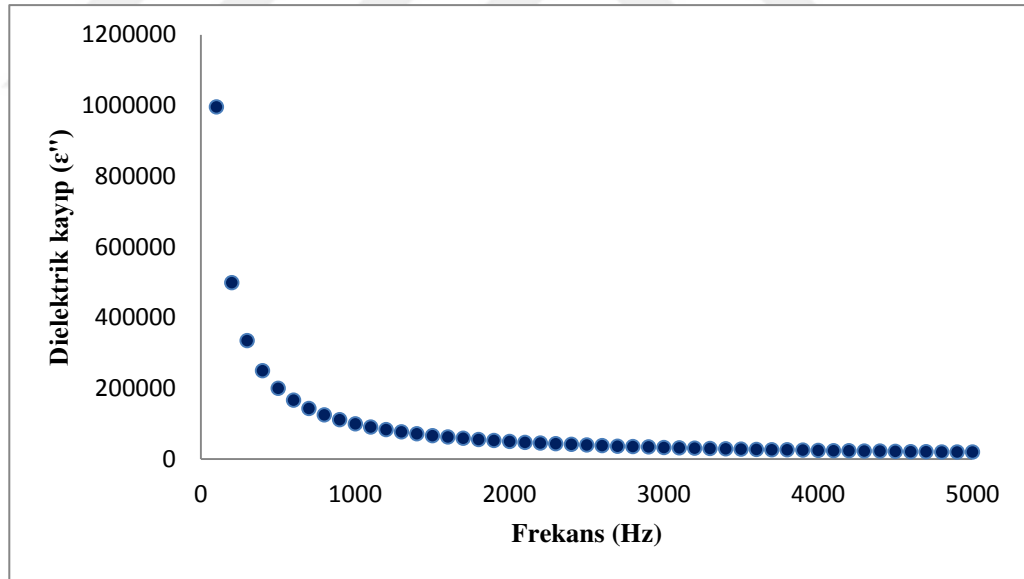
5.4.1. MWNT- Poli(HEMA-ko-EMA95) Nanokompozitinin Dielektrik Ölçümleri

MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%5HEMA-%95EMA) nanokompozitinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği Şekil 5.21’de verildi.



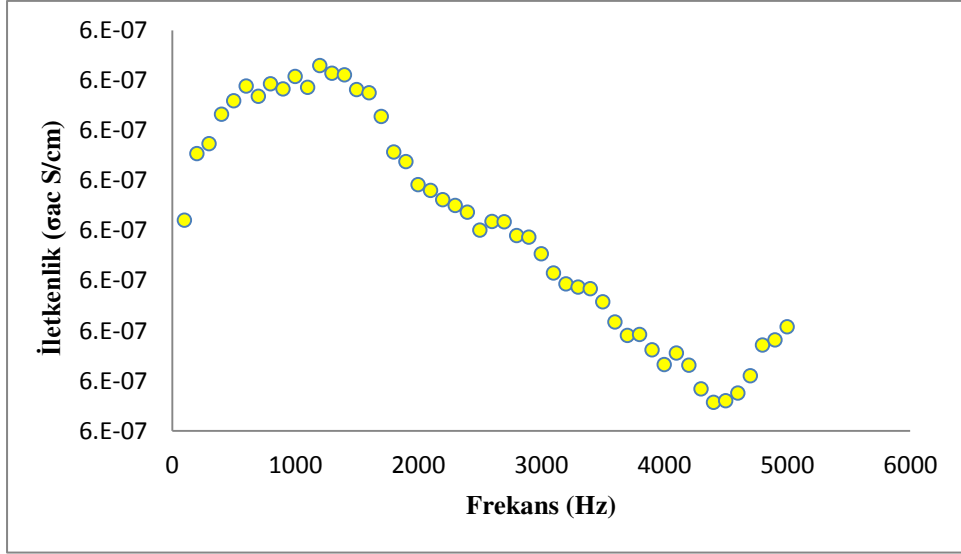
Şekil 5. 21. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%5HEMA-%95EMA) nanokompozitinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği

MWNT- poli(HEMA-ko-EMA) (%5HEMA-%95EMA) nanokompozitinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği Şekil 5.22’de verildi.



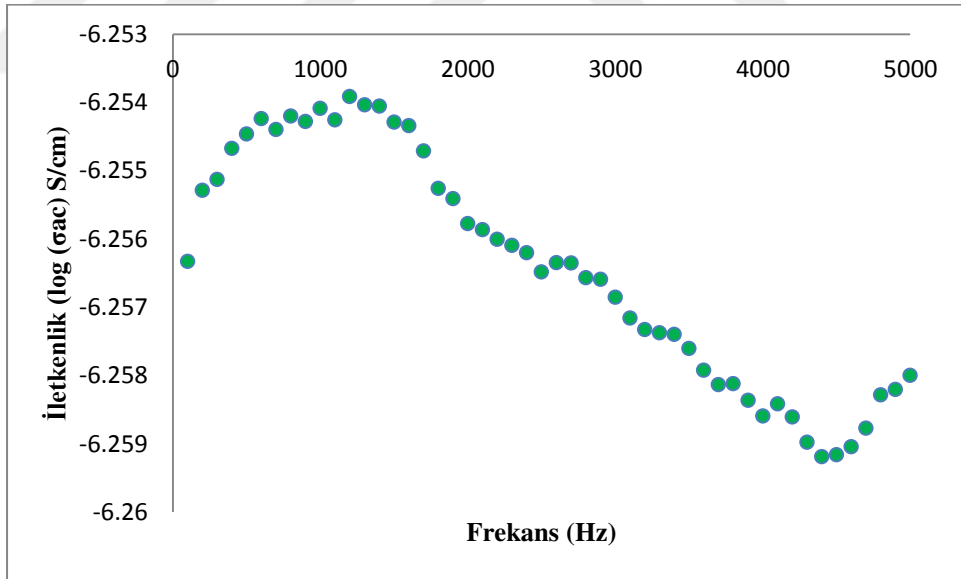
Şekil 5. 22. MWNT- poli(HEMA-ko-EMA) (%5HEMA-%95EMA) nanokompozitinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği

MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%5HEMA-%95EMA) nanokompozitinin iletkenliklerinin frekansla değişim grafiği Şekil 5.23’de verildi.



Şekil 5. 23. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%5HEMA-%95EMA) nanokompozitinin iletkenliklerinin frekansla değişim grafiği

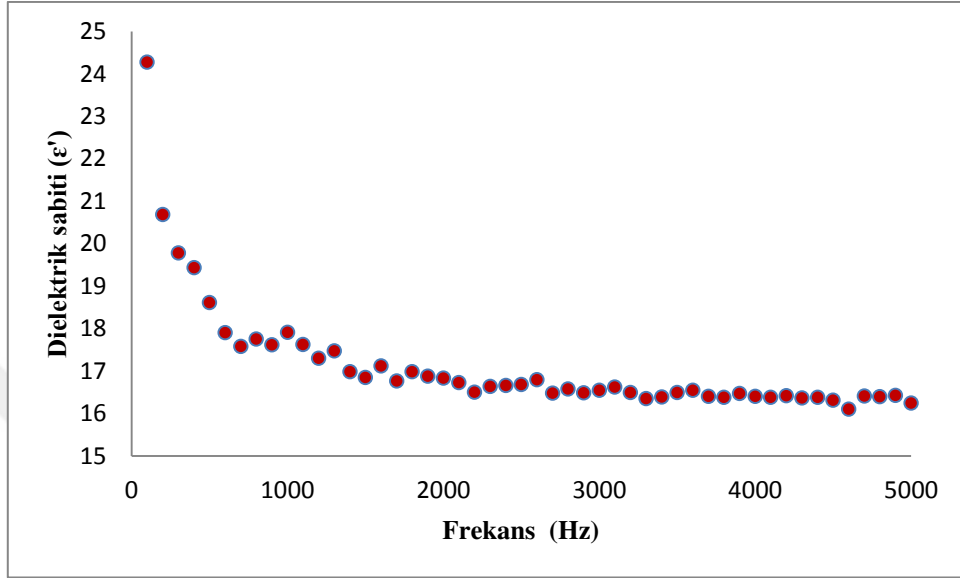
MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%5HEMA-%95EMA) nanokompozitinin iletkenliklerinin logaritmasının frekansla değişim grafiği Şekil 5.24’de verildi.



Şekil 5. 24. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%5HEMA-%95EMA) nanokompozitinin iletkenliklerinin logaritmasının frekansla değişim grafiği

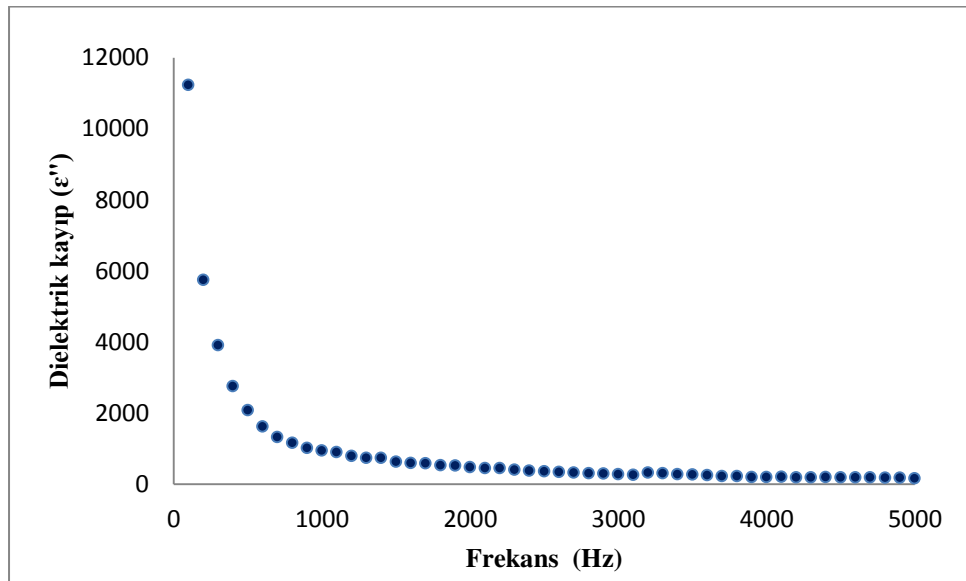
5.4.2. MWNT- Poli(HEMA-ko-EMA90) Nanokompozitinin Dielektrik Ölçümleri

MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği Şekil 5.25’de verildi.



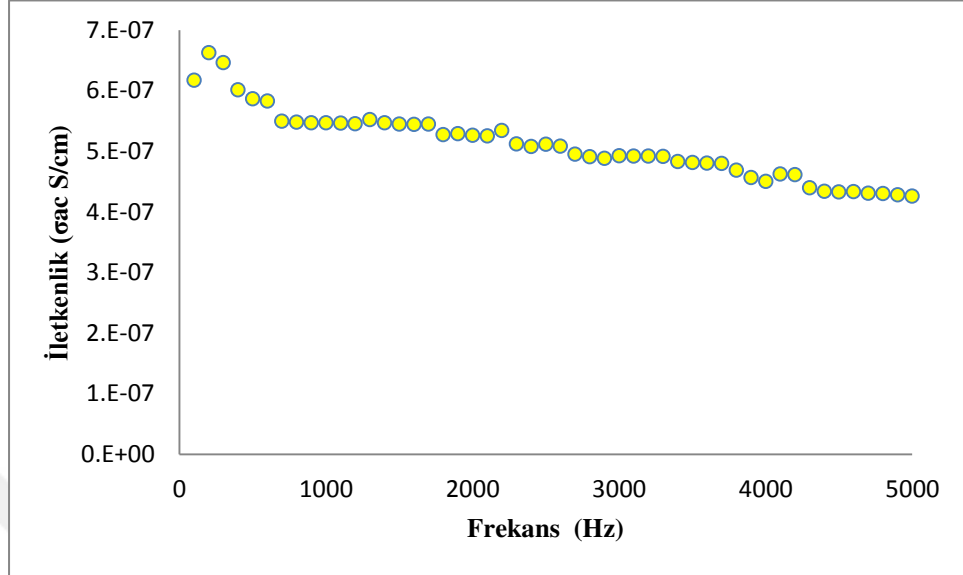
Şekil 5. 25. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişim grafiği

MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği Şekil 5.26’da verildi.



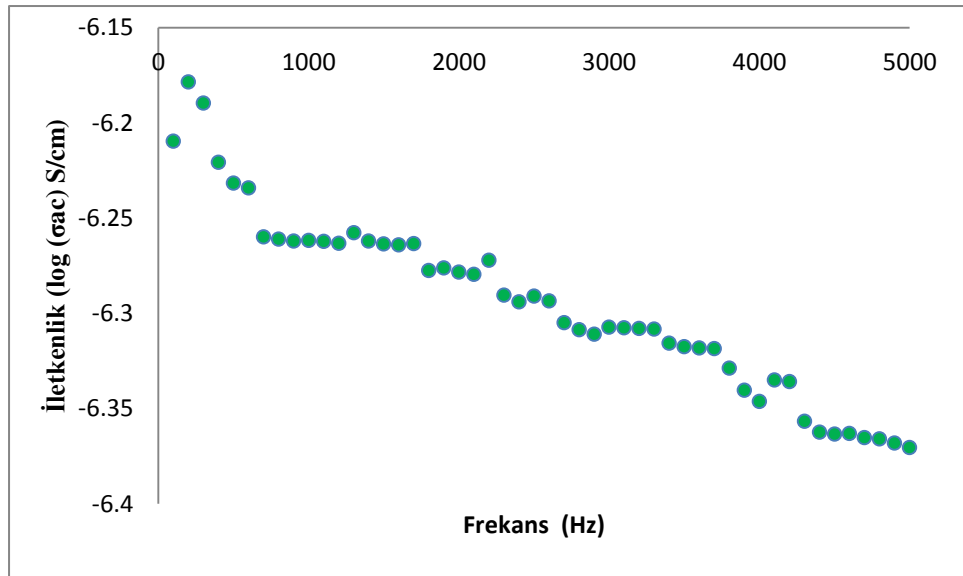
Şekil 5. 26. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin dielektrik kayıplarının frekansla değişim grafiği

MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin iletkenliklerinin frekansla değişim grafiği Şekil 5.27’de verildi.



Şekil 5. 27. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin iletkenliklerinin frekansla değişim grafiği

MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin iletkenliklerinin logaritmasının frekansla değişim grafiği Şekil 5.28’de verildi.



Şekil 5. 28. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%10HEMA-%90EMA) nanokompozitinin iletkenliklerinin logaritmasının frekansla değişim grafiği

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüpe (MWNT) ‘grafting to’ yöntemiyle, polimerler aşılama yapıldı. Polimer olarak hidroksi etilmetakrilat (HEMA) monomeri ile stiren (St), etilmetakrilat (EMA) ve metilmetakrilatın (MMA) farklı bileşimlerdeki kopolimerleri kullanıldı. Polimerleşme reaksiyonları serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle AIBN başlatıcısı kullanılarak 60 °C’de yapıldı.

Sentezlenen kopolimerler satın alınan MWNT’e aşılabilmesi için öncelikle MWNT’nin fonksiyonelleştirilme işlemi yapıldı. Bunun için MWNT, literatürde belirtildiği gibi HNO₃:H₂SO₄ asit karışımıyla reaksiyona sokuldu ve böylece MWNT-COOH oluşturuldu. Daha sonra MWNT-COOH, tiyonil klorür (SOCl₂) ile açıl klorür türevine dönüştürüldü. MWNT-COCl’nin FT-IR spektrumunda (Şekil 5.2), 610 cm⁻¹’de gözlemlenen C-Cl gerilme bandı ve 1740 cm⁻¹’de C=O gerilme bandı, MWNT-COCl yapısını karakterize etmektedir.

Sentezlenen poli(HEMA-ko-St) kopolimerinin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5.3) 7.09-6.63 ppm’de stirende aromatik C-H protonları, 3.3 ppm’de HEMA’daki OCH₂CH₂O-H protonları, 2.51 ppm’de alifatik C-H protonları, ve 2.0-0.5 ppm’de CH₃ ve CH₂ deki protonları karakterize etmektedir.

Poli(HEMA-ko-EMA) kopolimerinin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5.4), 4.01 ppm’de -OCH₂CH₂O-H protonları, 3.29 ppm’de -OCH₂ protonları, 2.5-0.8 ppm’de CH₃ ve CH₂ protonları yapıyı karakterize etmektedir.

Poli(HEMA-ko-MMA) kopolimerinin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 5.5), 3.58 ppm’de -OCH₂CH₂O-H protonları, 3.28 ppm’de -OCH₃ protonları, 2.51-0.77 ppm’de CH₃ ve CH₂ protonları yapıyı karakterize etmektedir.

Kütlece farklı oranlarda hazırlanan MWNT-Poli(HEMA-ko-St) nanokompozitlerinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5.6), 3025 cm⁻¹’de St’deki aromatik CH gerilmesini, 2920 cm⁻¹’de alifatik CH gerilmesini, 1727 cm⁻¹’de C=O gerilmesini karakterize etmektedir. 3440 cm⁻¹ civarlarındaki yayvan sinyal, HEMA’daki reaksiyona girmemiş -OH gruplarına aittir.

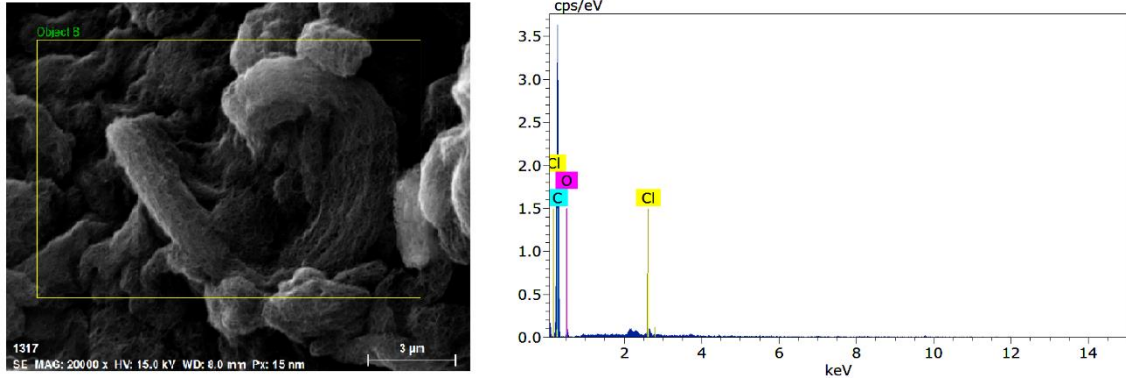
Kütlece farklı oranlarda hazırlanan MWNT-Poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitlerinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5.7), 2985 cm⁻¹’de alifatik CH gerilmesini, 1730 cm⁻¹’de C=O gerilmesini karakterize etmektedir. 3440 cm⁻¹

civarlarındaki yayvan pik, HEMA'daki reaksiyona girmemiş OH gruplarını göstermektedir.

Kütlece farklı oranlarda hazırlanan MWNT-Poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitlerinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5.8), 2950 cm^{-1} 'de alifatik CH gerilmesi, 1730 cm^{-1} 'de C=O gerilmesi karakteristik piklerdir.

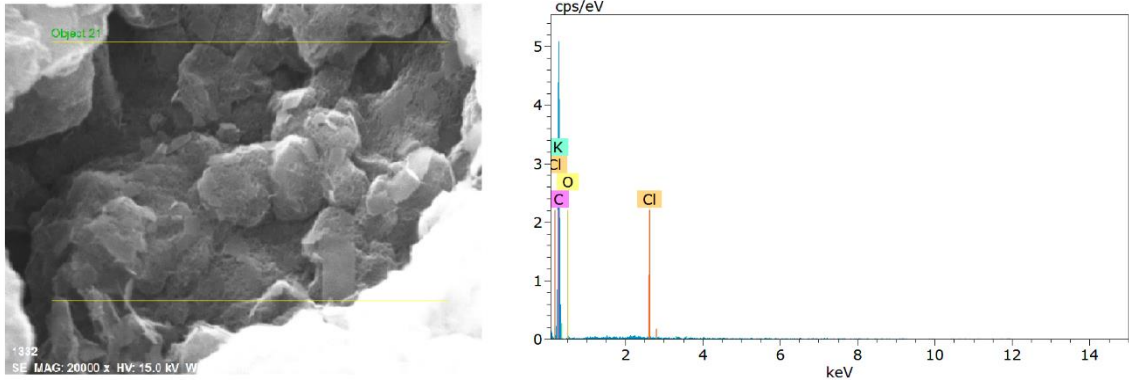
Nanokompozitler, herhangi bir çözücünde çözünmediği için ^1H -NMR spektrumları incelenememiştir.

MWNT-COCl' nin ve 'grafting to' yöntemiyle aşılama yapılan nanokompozitlerin morfolojilerini incelemek amacıyla elektron mikroskobu kullanıldı ve SEM görüntüleri alındı. Farklı bölgelerden farklı boyutlarda alınan SEM görüntülerinde nanotüp gözlemlenebilmiştir.

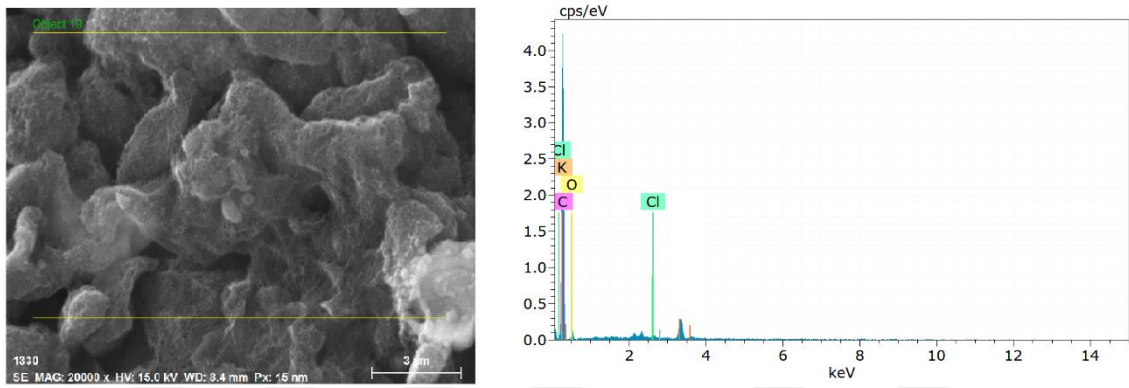


Şekil 6. 1. MWNT-COCl'nin SEM-EDX görüntüsü ve elementel analiz sonucu

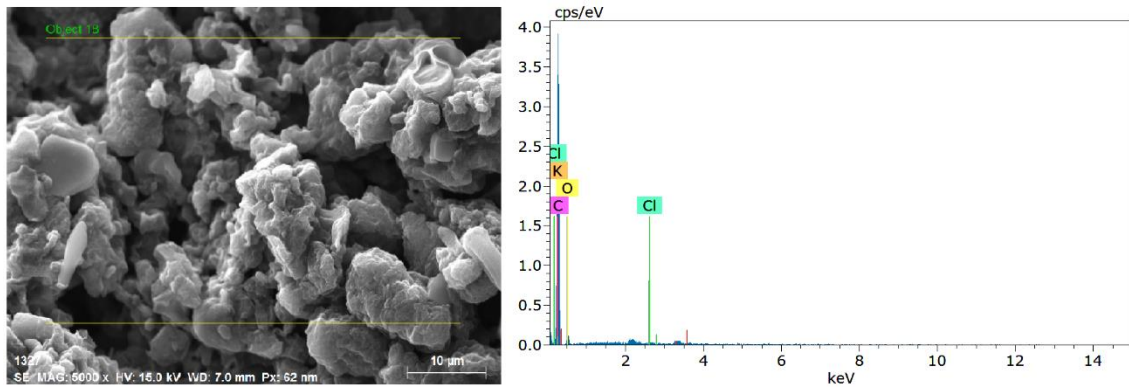
MWNT-COCl' nin farklı boyut ve bölgelerden alınan SEM görüntüleri Şekil 5.9' de 5.000 ve 20.000 yaklaştırmayla gözlemlenmiştir. Farklı bölgelerin görüntülerinden yola çıkılarak yapılan SEM-EDX analizi sonucunda Cl yüzdeleri tespit edilmiş verilen sonuçlara göre MWNT'nin bu bölgede Cl yüzdesinin %1,41 olduğu görülmüştür. Bu sonuç MWNT-COOH'ın tıyonil klorür ile reaksiyona girerek MWNT-COCl oluştuğunu göstermektedir. MWNT-poli(HEMA-ko-St) nanokompozitinin SEM görüntüleri Şekil 5.10 ve Şekil 5.11'de, MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) (%1HEMA-%99EMA) nanokompozitinin SEM görüntüleri Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'de, MWNT-poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitinin SEM görüntüsü Şekil 5.14'de verilmiştir.



Şekil 6. 2. MWNT-poli(HEMA-ko-St99)'nin SEM-EDX görüntüsü ve elementel analiz sonucu



Şekil 6. 3. MWNT-poli(HEMA-ko-MMA99)'nin SEM-EDX görüntüsü ve elementel analiz sonucu



Şekil 6. 4. MWNT-poli(HEMA-ko-EMA90)'nin SEM-EDX görüntüsü ve elementel analiz sonucu

Nanokompozitlerin SEM-EDX görüntüleri ve elementel analiz sonuçları Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'de verilmiştir. Sonuçlara göre MWNT-poli(HEMA-ko-St99) kompozitinde Cl yüzdesinin % 0.36, MWNT-poli(HEMA-ko-MMA99) kompozitinde Cl yüzdesinin % 0.55 ve MWNT-poli(HEMA-ko-EMA90) kompozitinde Cl yüzdesinin %

0.24 olduğu görülmüştür. Bu sonuç bize MWNT-COCl'ye polimerlerin büyük çoğunluğunun bağlandığını göstermektedir.

Tablo 6. 1. SEM-EDX elementel analiz sonuçları

Madde	%Cl
MWNT-Cl	1,41
MWNT-poli(HEMA-ko-St99)	0,36
MWNT-poli(HEMA-ko-MMA99)	0,55
MWNT-poli(HEMA-ko-EMA90)	0,24

Nanokompozitlerin termal özelliklerini incelemek amacıyla yapıların TGA ve DSC termogramları alındı. Kütlece farklı oranlardaki MWNT-poli(HEMA-ko-St) nanokompozitinin TGA ve DSC verileri (Tablo 5.9, Şekil 5.15, Şekil 5.16) incelendiğinde T_g değerlerinin yapıda HEMA oranı arttıkça arttığı görülmüştür. Yapılar 500 °C' ye kadar ısıtılmış olup bu sıcaklıkta artık olarak % 7.5-3.5 oranında madde kaldığı tespit edilmiştir. Kütlece farklı oranlardaki MWNT-poli(HEMA-ko-EMA) nanokompozitinin TGA ve DSC verileri (Tablo 5.10, Şekil 5.17, Şekil 5.18) incelendiğinde T_g değerlerinin yapıda HEMA oranı arttıkça arttığı görülmüştür. Yapılar 500°C' ye kadar ısıtılmış olup bu sıcaklıkta artık olarak % 3.2-1.8 oranında madde kaldığı tespit edilmiştir. Kütlece farklı oranlardaki MWNT-poli(HEMA-ko-MMA) nanokompozitinin TGA ve DSC verileri (Tablo 5.11, Şekil 5.19, Şekil 5.20) incelendiğinde T_g değerlerinin yapıda HEMA oranı arttıkça arttığı görülmüştür. Yapılar 500°C' ye kadar ısıtılmış olup bu sıcaklıkta artık olarak yaklaşık % 7 civarında madde kaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında HEMA birimlerinin kopolimer bileşimindeki oranları arttığında T_g değerlerinin de arttığı görülmüştür. Bu sonuç, beklendiği gibidir.

Sentezlenen MWNT-poli(HEMA-ko-EMA95) ve MWNT-poli(HEMA-ko-EMA90) nanokompozitlerinin dielektrik davranışlarının incelenmesi amacıyla kompozitler 5 ton basınç altında tablet haline getirilerek altın kondaktörler yardımıyla kapasitans değerleri (Cp), dielektrik kayıp faktörü (DF) gibi parametreler ölçüldü. Dielektrik sabitleri aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

$$\epsilon = C \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

Burada, C=kapasitans değeri, d=kalınlık, A=etki alanı, ϵ_0 =boşluğun geçirgenliği, ϵ = dielektrik sabitidir. Polimerlerin dielektrik kayıpları; $\epsilon''=Df \cdot \epsilon'$ formülüyle hesaplandı.

Oda sıcaklığında 1000 Hz'de kompozitlerin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörleri, iletkenlik değerleri ve iletkenlik değeri logaritmaları Tablo 6.2'de özetlendi.

Tablo 6. 2. 1000 Hz'de kompozitlerin dielektrik ölçüm sonuçları

Polimer	ϵ'	ϵ''	σ_{ac}	log (σ_{ac})
MWNT-poli(HEMA-ko-EMA95)	89.34	100214.6	5.57×10^{-7}	-6.25
MWNT-poli(HEMA-ko-EMA90)	17.91	948.6	5.47×10^{-7}	-6.26

Polimerlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü değerlerinin, artan frekans değerleri ile azaldığı gözlemlenmiştir. Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü düşük frekans aralığında gözle görülür bir azalma eğilimindedir. Yüksek frekans değerlerine yaklaştıkça dielektrik sabitindeki düşme eğilimi azalmakta fakat düşüş azda olsa devam etmektedir. Düşük frekans bölgelerindeki ani azalmaların sebebi bu frekans bölgesinde uygulanan elektriksel alan yönünde, polimerde yer alan yüklü dipollerin kendi alan yönünde hareket etme eğilimlerinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [25]. Polimerlerin iletkenlik değerlerinin ve iletkenlik değeri logaritmalarının artan frekans ile birlikte önce bir miktar arttığı daha sonra azaldığı gözlenmiştir. İletkenlik değerleri 10^{-6} 'dan küçük olduğundan dolayı bu polimerlerin yalıtkan özellik gösterdiğini söyleyebiliriz.

Bu iki nanokompozitin haricindeki yapılar pellet haline gelmeden dağıldıkları için dielektrik parametreleri ölçülemedi.

7. KAYNAKLAR

- [1] **Iijima, S.**, 1991, ‘‘Helical microtubules of graphitic carbon’’, *Nature*, 354, 56-8
- [2] **Yetim, A.**, 2011, Karbon Nanotüpler, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalı, Adana.
- [3] ** zg r, I.**, 2008, Nanotüp ve Nanotel Yapılarının XRD ile Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliđi Anabilim Dalı, Ankara.
- [4] ** zyurt, D.**, 2012, Sıcak Filament Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Karbon Nanotüp Yüzey Modifikasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliđi Anabilim dalı, Konya.
- [5] ** rs, A.**, 2009, Karbon nanotüplerin Polimerler ile Fonksiyonlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim dalı, İstanbul.
- [6] **Ozan Aydın, G.**, 2010, Cvd Yöntemiyle Karbon nanotüp  retimi, Karakterizasyonu, Modifikasyonu ve Kullanım Alanlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı, Kocaeli.
- [7] **Sahoo, N.G., Ranab, S., Chob, J.W., Li, L., Chana, S.H., 2010**, Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes, *Progress in Polymer Science* 35,837–867.
- [8] **Mamalis, A.G., Vogtl nder, L.O.G., Markopoulos, A.**, 2004, ‘‘Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes’’, *Precision Engineering* 28, 16–30.
- [9] **Spitalskya, Z., Tasisb, D., Papagelisb, K., Galiotisa, C.**, 2010. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, *Progress in Polymer Science* 35, 357–401
- [10] **Sa ak M.**, 2008. Polimer Kimyası,  zBaran Ofset Matbaası, Ankara.
- [11] **www.teknolojikarastirmalar.com, şen, F., Palancıoğlu H., Aldař K.**, 2010, Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları, Aksaray.
- [12] **Yılmaz, S.**, 2016, Fonksiyonelleřmiř  ok Duvarlı Karbon Nanotüp-Polimer Kompozitlerinin Termal Ve Elektriksel Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı, Elazığ.
- [13] **Du, J.H., Bai, J., Cheng, H.M.**, 2007. The Present Status and Key Problems of Carbon Nanotube Based Polymer Composites. *Express Polym Let*;1:253-73.
- [14] **Ma P.C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.K.**, 2010. Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites:A Review, *Composites:Part A* 41, 345-1367, Elsevier.
- [15] **Moniruzzaman M, Winey KI.**, 2006. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules* 39:5194–205.

- [16] **Dresselhaus, M.S., Dresselhaus G., Jorio A.**, 2004, ‘‘Unusual Properties And Structure Of Carbon Nanotubes’’, Annual Review of Materials Research, 34, 247-782.
- [17] **Sinnot, S.B. and Andrews, R.**, ‘‘Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications’’, 2001. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 26(3),145-249.
- [18] **Baskaran, D., Dunlap, J.R., Mays, J.W., Bratcher, M.S.**, 2005. Grafting Efficiency of Hydroxy-Terminated Poly(methyl methacrylate) with Multiwalled Carbon Nanotubes.
- [19] **Kakarla, R. R., Byung, C. S., Kwang, S. R., Jin-Chun, K., Hoeil, C., Youngil, L.**, 2009. Conducting polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes with noble metal nanoparticles: Synthesis, morphological characteristics and electrical properties, 595-603, Elsevier.
- [20] **Kitamura, H., Sekido, M., Takeuchi, H., Onho, M.**, 2011. The method for surface functionalization of single-walled carbon nanotubes with fuming nitric acid, Carbon, 49,2851-3856.
- [21] **Okutan, E., Aydın, G.O., Hacivelioglu, F., Kılıç, A., Beyaz, S.A., Yeşilot, S.**,2011. Synthesis and characterization of soluble multi-walled carbon nanotube/pol(organophosphazene) composites, 52, 1241-1248.
- [22] **Yang,C.,Lin, Y., Nan, C.W.**, 2009. Modified carbon nanotube composites with high dielectric constant, low dielectric loss and large energy density, Carbon, 47, 1096-1011.
- [23] **Zhao, X., Sui, K., Wu, W., Liang, H., Li, Y., Wu, Z., Xia, Y.**, 2012. Synthesis and properties of amphiphilic block polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes and nanocomposites, Composites, Part A 43, 758-764.
- [24] **Chang T.E., Kisliuk, A., Rhodes, S.M., Brittain, W.J., Sokolov, A.P.**, 2006. Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite, Polymer, 47,7740,7746.
- [25] **Çavuş, M.S.**, 2010. Dielektrik Durulmanın Kusur-Destekli Kesirli Stokastik Ising Modeli, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Adana.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Ankara’da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Kahramanmaraş’ da tamamladım. Lisans eğitimimi 2001 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliğinde tamamladım. 2002/2009 yılları arasında Çukobirlik Merkez Yağ Fabrikası’nda Kimya Mühendisi olarak çalıştım. 2009 yılında Fırat Üniversitesine Öğretim Görevlisi olarak atandım.

İlknur YIRTAR DÜŞÜKCAN

