

**POLİ(ETER ESTER) / ÇİNKO OKSİT
KOMPOZİTLERİ: SENTEZİ, PROSESİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Hande ÇELEBİ
Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Mart-2010

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 050207**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hande Çelebi'nin "Poli(eter ester) / Çinko Oksit Kompozitleri: Sentezi, Prosesi ve Karakterizasyonu" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 05.03.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. AYDIN DOĞAN	
Üye (2. Danışman)	: Doç. Dr. GÖKNUR BAYRAM	
Üye	: Prof. Dr. AYŞE EREN PÜTÜN	
Üye	: Prof. Dr. HAYRETTİN TÜRK	
Üye	: Yard. Doç. Dr. A. TUĞRUL SEYHAN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

POLİ(ETER ESTER) / ÇİNKO OKSİT KOMPOZİTLERİ: SENTEZİ, PROSESİ VE KARAKTERİZASYONU

Hande ÇELEBİ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aydın DOĞAN

Doç. Dr. Göknur BAYRAM

2010, 181sayfa

Bu çalışmanın amacı çok bloklu poliester elastomerler ve kompozitlerinin hazırlanması ve karakterizasyonudur. Çalışma üç kısımdan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk kısmında, değişen sert/yumuşak segment oranlarına sahip poli(bütilen tereftalat)- poli(tetrametilen eter) glikol (PBT-PTMEG) kopolimerleri sentezlenmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında, homojen çöktürme yöntemi kullanılarak çinko oksit (ZnO) partikülleri sentezlenmiştir. Yaklaşık 300 nm boyutundaki partiküller polivinilpirolidon (PVP) ile modifiye edilerek polimer matris ve dolgu maddeleri arasındaki uyumluluk arttırılmaya çalışılmıştır. ZnO'e alüminyum (Al) katılması ile elektriksel direnci 10^2 kat düşmüştür.

Çalışmanın son aşamasında, dolgu maddeleri kopolimer içerisine katılarak harmanlayıcıda kompozitler hazırlanmıştır. Çinko oksidin türü ve derişiminin kompozitlerin özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Mikroskopik seviyede araştırmalar dolgu maddelerinin matris içerisinde homojen bir biçimde dağıldığını göstermektedir. Saf polimer ve kompozitlerin çekme gerilimi ve elastik modülü değerlerinde önemli bir farklılık olmamasına rağmen, çekmede uzama değerlerinde dolgu maddesi derişiminin artması ile birlikte keskin bir düşüş vardır. ZnO eklenmesi ile kompozitlerin ısı iletkenlikleri artarken, diğer taraftan düşük sıcaklıklarda ısı ılgenleşme katsayıları azalmıştır. Kompozitlerin dirençleri %15'lik ZnO derişimine kadar sabit kalmış ve bu noktada 10^3 - 10^4 kat düşmüştür. Dielektrik sabitleri artan dolgu maddesi derişimi ile artmış olsa da, yüksek frekans değerlerinde derişim değışiminden etkilenmemiştir. Sonuçlar ZnO eklenmiş elastomerlerin ısı ıl arayüzey maddesi ve antistatik malzeme olarak kullanılabilineceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: PBT – PTMEG kopolimeri, Çinko Oksit, Polimer Kompozitler.

ABSTRACT

PhD Dissertation

POLY(ETHER ESTER) / ZINC OXIDE COMPOSITES: SYNTHESIS, PROCESS and CHARACTERIZATION

Hande ÇELEBİ

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Chemical Engineering Program

Supervisors: Prof. Dr. Aydın Doğan

Assoc. Prof. Dr. Gökür Bayram

2010, 181 pages

The objective of this study is to prepare and characterize multiblock polyester elastomers and their composites. This study consists of three parts. In the first part of the study, the copolymers of poly(butylene terephthalate) – poly(tetramethylene ether) glycol (PBT-PTMEG) were synthesized with varying hard/soft segment ratio.

In the second part of the study, zinc oxide (ZnO) particles were synthesized by homogeneous precipitation method. The particles, which were approximately 300 nm in dimension, were modified with polyvinylpyrrolidone (PVP) to improve the compatibility between the polymer matrix and the filler. The doping of ZnO with aluminum (Al) decreased its electrical resistivity by 2 orders of magnitude.

In the last part of the study, composites were prepared by introducing the fillers into the copolymers by using a melt compounder. The influence of ZnO type and concentration on the properties of the nanocomposites was studied. Microscopic scale investigations showed homogeneous dispersion of the fillers in the matrix. Although there was not a great difference in tensile strength and elastic modulus values of the composites and the neat matrix, there was a sharp decrease in elongation at break values with increasing filler content. It was found that addition of ZnO increased thermal stability, while it decreased coefficient of thermal expansion of the composites at low temperatures. The resistivity of composites remained constant until 15 wt % ZnO concentration and then started to decrease by 3-4 orders of magnitude. Whereas the dielectric constants increased with increasing filler concentration, they were not affected by the concentration at higher frequencies. The results showed that ZnO filled elastomers could be used as thermal interface materials and as antistatic materials.

Keywords: PBT – PTMEG copolymer, Zinc Oxide, Polymer Composites.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda bilgi ve tecrübeleri ile yol gösteren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Aydın Doğan'a,

Ayrıca, yine çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan görüş ve önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren zamanını ve ilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Göknur Bayram'a,

Tez İzleme Komitemde yer alan ve tez sürecindeki değerli yardımları ve önerileri için Sayın Prof. Dr. Ayşe E. Pütün'e ve Sayın Prof. Dr. Hayrettin Türk'e,

Tezimin deneysel kısımlarında; erime akış indisi ölçümlerinde yardımcı olan Sertan Yeşil'e, nükleer manyetik rezonans spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Rüstem Keçili'ye, SEM çekimlerinde yardımcı olan Dr. Göktug Günkaya'ya, TEM görüntülerini çeken Arzu İşcan'a, XRD Spektrometresi çalışmalarımda emeği geçen Aslan Genç'er'e, elektriksel ölçümler sırasında bana laboratuvarlarını kullanma iznini veren ve yardımcı olan Doç. Dr. Uğur Serincan ve Yrd. Doç. Dr. Bülent Aslan'a,

Bu süreçte benden yardım ve desteklerini esirgemeyen bölüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Yaşamım boyunca sevgi ve yardımlarını esirgemeyen, maddi-manevi her konuda destek sağlayan annem, babam ve kardeşime,

Her zaman desteğini ve anlayışını hissettiğim, çalışmalarım süresince elinden gelen her yardımı yapan sevgili eşim Alper Çelebi'ye teşekkür ederim.

Aileme ve canım kızım Zeynep'e

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER DİZİNİ	xvii
KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	6
2.1.Homopolimer ve Kopolimerler.....	6
2.2. Polimerlerin Sentezi	8
2.2.1. Basamaklı polimerizasyon.....	8
2.2.2. Katılma polimerizasyonu	9
2.3. Termoplastik Elastomerler.....	11
2.3.1.Termoplastik elastomerlerin sınıflandırılması ve yapısı.....	12
2.3.1.1. Stirenik termoplastik elastomerler.....	13
2.3.1.2. Sert polimer/elastomer kombinasyonları.....	14
2.3.1.3. Kristal sert segmentler içeren multiblok polimerler.....	15
2.3.2. Poli(eter ester)ler.....	17
2.4. Nanoteknoloji.....	22
2.5. Polimerlerde Isıl Özellikler.....	24
2.5.1. Isıl iletkenlik	24
2.5.2. Özgül ısı.....	26
2.5.3. Isıl genleşme	26
2.6. Polimerlerde Elektriksel İletkenlik.....	27

2.7. Dielektrik Sabiti ve Polarizasyon.....	33
2.8. Çinko Oksit.....	35
2.8.1. Çinko oksit sentezi.....	37
2.8.2. Çinko oksidin kullanım alanları.....	38
2.9. Yüzey Modifikasyonu.....	39
2.10. Polimer Kompozitleri Hazırlama Yöntemleri.....	41
2.10.1. Ekstrüzyon.....	41
2.10.2. Enjeksiyon.....	43
2.11. Malzemelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler.....	44
2.11.1. Erime akış indisi.....	44
2.11.2. Viskozite ölçümü.....	44
2.11.3. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR).....	46
2.11.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR).....	47
2.11.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	48
2.11.6. Termogravimetrik analiz (TGA).....	49
2.11.7. Dinamik mekanik analiz (DMA)	50
2.11.8. Zeta potansiyeli.....	52
2.11.9. X-Işını difraksiyon (kırılma analizi)	53
2.11.10. Çekme testleri	54
2.11.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	55
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	56
3.1 Poli(eter ester)lerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu	56
3.1.1. Kullanılan malzemeler	56
3.1.2. Sentez yöntemi	57
3.1.3 Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu	62
3.1.3.1. Erime akış indisi	62
3.1.3.2. Viskozite ölçümü	62
3.1.3.3. ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR analizleri	62
3.1.3.4. Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spektroskopisi	63
3.1.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri	63

3.2.1. Kullanılan malzemeler	64
3.2.2. Çinko oksit partiküllerinin sentezlenmesi	64
3.2.3. Çinko oksit partiküllerinin modifikasyonu	65
3.2.4. Al katkılı ZnO partiküllerinin hazırlanması	65
3.2.5. ZnO partiküllerinin karakterizasyonu	66
3.2.5.1. Zeta potansiyeli ve tane boyutu ölçümleri	66
3.2.5.2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)	66
3.2.5.3. TGA analizleri	66
3.2.5.4. SEM analizleri	67
3.2.5.5. XRD analizi	67
3.2.5.6. Elektriksel direnç ölçümü	67
3.3. Polimer/ZnO Kompozitlerinin Hazırlanması ve	
Karakterizasyonu	70
3.3.1. FT-IR analizleri	72
3.3.2. DSC analizleri	73
3.3.3. TGA analizleri	73
3.3.4. DMA analizleri	73
3.3.5. SEM analizleri	73
3.3.6. TEM analizleri	74
3.3.7. Mekanik özelliklerin incelenmesi	74
3.3.8. XRD analizi	74
3.3.9. Isıl iletkenlik ölçümü	75
3.3.10. Isıl genleşme katsayısı	75
3.3.11. Elektriksel direnç ölçümü	76
3.3.12. Empedans ölçümü	76
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	78
4.1. Termoplastik Poli(eter ester)lerin Sentezlenmesi	
ve Özelliklerinin Belirlenmesi	78
4.1.1. Termoplastik poli(eter ester)lerin sentezlenmesi	78
4.1.2. Termoplastik poli(eter ester)lerin özelliklerinin	
belirlenmesi	81

4.1.2.1. Erime akış indisi	81
4.1.2.2. İntrinsik viskozite ve ortalama molekül ağırlığı	82
4.1.2.3. ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR analizleri	82
4.1.2.4. ATR-FTIR analizleri	85
4.1.2.5. DSC analizleri	87
4.2. Çinko Oksit Dolgu Maddelerinin Sentezlenmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi	91
4.2.1. Çinko oksit dolgu maddelerinin sentezlenmesi	91
4.2.2. Çinko oksit dolgu maddelerinin modifikasyonu	91
4.2.3. Al katkılı çinko oksit hazırlanması	93
4.2.4. Çinko oksit dolgu maddelerinin özelliklerinin belirlenmesi	93
4.2.4.1. Partikül boyutu ve zeta potansiyeli ölçümleri	93
4.2.4.2. FT-IR analizleri	94
4.2.4.3. TGA analizleri	96
4.2.4.4. SEM analizleri	97
4.2.4.5. XRD analizleri	99
4.2.4.6. Elektriksel ölçümler	101
4.3. Kompozitlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi	102
4.3.1. Kompozitlerin hazırlanması	102
4.3.2. Kompozitlerin özelliklerinin belirlenmesi	102
4.3.2.1. FT-IR analizleri	102
4.3.2.2. DSC analizleri	104
4.3.2.3. TGA analizleri	106
4.3.2.4. DMA analizleri	110
4.3.2.5. SEM analizleri	114
4.3.2.6. TEM analizleri	123
4.3.2.7. Mekanik özelliklerin incelenmesi	124
4.3.2.8. XRD analizi	128
4.3.2.9. Isıl iletkenlik ölçümleri	131
4.3.2.10. Isıl genleşme katsayısı ölçümleri	134
4.3.2.11. Elektriksel direnç ölçümü	136

4.3.2.12. Empedans ölçümü	139
5. GENEL SONUÇLAR	143
KAYNAKLAR	148
EK-1 PEE 56 kopolimerinin intrinsik viskozitesi	159
EK-2 Kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumları.....	160
EK-3 DSC Analiz Sonuçları	162
EK-4 ZnO partikülleri , PVP polimeri ve modifiye edilmiş ZnO partiküllerinin TGA analizleri	169
EK-5 Kompozitlerin TGA analizleri	171
EK-6 Mekanik Özellikler	178
EK-7 Kompozit içerisindeki ZnO miktarlarının kütlece ve hacimce derişimleri	181

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Rastgele kopolimer	7
Şekil 2.2. Ardışık kopolimer	7
Şekil 2.3. İki bloklu kopolimer	7
Şekil 2.4. Üç bloklu kopolimer	7
Şekil 2.5. Aşı kopolimerlere örnek yapılar	8
Şekil 2.6. Kondenzasyon polimerizasyonu	9
Şekil 2.7. Katılma polimerizasyonu	10
Şekil 2.8. Stirenik blok kopolimerlerin morfolojisi	13
Şekil 2.9. Sert polimer/ elastomer kombinasyonları morfolojisi	14
Şekil 2.10. Dinamik vulkanize olmuş polimerlerin morfolojisi	15
Şekil 2.11. Kristal, sert segmentler içeren multiblok polimerlerin morfolojisi ..	16
Şekil 2.12. Poli(eter ester)lerin yapısı	18
Şekil 2.13. DTM'ın PTMEG ve BD ile transesterifikasyon reaksiyonları	20
Şekil 2.14. Polikondenzasyon reaksiyonu	21
Şekil 2.15 Nano boyuttaki cisimler	23
Şekil 2.16. Malzeme ısıtıldıktan sonra uzunluğunda meydana gelen değişim	27
Şekil 2.17. Bir malzemenin enerji düzeylerinin şematik gösterimi	28
Şekil 2.18. Maddelerin oda sıcaklığındaki elektriksel direnç değerleri	29
Şekil 2.19. Perkolasyon eğrisi	31
Şekil 2.20. Bir kompozitin elektriksel direnç değerinin dolgu maddesinin derişimine bağlı olarak değişimi	33
Şekil 2.21. ZnO'in kristal yapısı (wurtzite)	35
Şekil 2.22. HMT ve çinko nitrat hekzahidrat kullanımı ile yaş kimyasal yöntemde çinko oksit üretimi	38
Şekil 2.23. Ekstrüzyon cihazı	42

Şekil 2.24. Enjeksiyon cihazı	43
Şekil 2.25. Erime akış indisi cihazı	44
Şekil 2.26. Kapiler viskozimetreler	45
Şekil 2.27. DSC termogramı örneği	49
Şekil 2.28. DMA analizi örneği ..	50
Şekil 2.29. X-ışınlarının kristaldeki paralel düzlemlerden yansıması	54
Şekil 2.30. Bir termoplastik için gerilim-gerinim grafiği.....	55
Şekil 3.1. Cıba ısı stabilizörleri	57
Şekil 3.2. Polimer sentezinde kullanılan paslanmaz çelik reaktör	58
Şekil 3.3. Sert ve yumuşak segmentin kimyasal yapısı ve molekül ağırlıkları	59
Şekil 3.4. Deney düzeneği	61
Şekil 3.5. Elektriksel ölçüm için kullanılan numunelerin kaplanan ön ve yan yüzeyleri	67
Şekil 3.6. Elektriksel ölçümler için kullanılan düzenek	69
Şekil 3.7. PEE 56 kopolimerinin I-V grafiği.....	69
Şekil 3.8. Mikro harmanlayıcı.....	71
Şekil 3.9. Mikro enjeksiyon cihazı	71
Şekil 3.10. Çekme testi numunesi ve boyutları	72
Şekil 4.1. PBT-PTMEG (PEE 56) kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu (polikondenzasyon süresi 90 dakika)	83
Şekil 4.2. PBT-PTMEG (PEE 56) kopolimerinin ¹³ C-NMR spektrumu (polikondenzasyon süresi 90 dakika)	84
Şekil 4.3. PEE 56 kopolimerinin ATR-FTIR spektrumu	85
Şekil 4.4. Farklı PBT/PTMEG oranlarına sahip polimerlerin ATR-FTIR spektrumları	87
Şekil 4.5. PBT-PTMEG kopolimerinin (PEE 56) DSC diyagramı	88
Şekil 4.6. PVP ve ZnO molekülleri arasında hidrojen bağlarının oluşumu....	92
Şekil 4.7. Çinko oksit örneklerinin FT-IR spektrumları	95
Şekil 4.8. Sentezlenen çinko oksit partiküllerinin SEM mikrografı	97

Şekil 4.9. PVP ile modifiye edilmiş çinko oksit partiküllerinin SEM mikrografi	98
Şekil 4.10. Sentezlenen çinko oksit partiküllerinin SEM mikrografi	98
Şekil 4.11. Sentezlenen ZnO partiküllerine ait XRD spektrumu	99
Şekil 4.12. PVP ile modifiye edilmiş ZnO partiküllerinin XRD spektrumu.....	100
Şekil 4.13. Al katkılı ZnO partiküllerinin XRD spektrumu	100
Şekil 4.14. Farklı derişimlerde n-ZnO içeren polimer kompozitlerin ATR- FTIR spektrumları	103
Şekil 4.15. Farklı derişimlerde m-ZnO içeren polimer kompozitlerin ATR- FTIR spektrumları	103
Şekil 4.16. % 15 oranında PVP-ZnO içeren polimer kompozitin ATR-FTIR spektrumu	104
Şekil 4.17. Saf polimer ve n-ZnO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişen kütle kaybı değerleri	107
Şekil 4.18. Saf polimer ve m-ZnO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişen kütle kaybı değerleri	108
Şekil 4.19. Saf polimer ve s-ZnO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişen kütle kaybı değerleri	108
Şekil 4.20. Saf polimer ve pvp-ZnO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı değişen kütle kaybı değerleri	109
Şekil 4.21. Kompozitlerin sıcaklığa bağlı olarak değişen yığılma modülü değerleri	111
Şekil 4.22. Kompozitlerin sıcaklığa bağlı olarak değişen yitirilme modülü değerleri	112
Şekil 4.23. Kompozitlerin sıcaklığa bağlı olarak değişen $\tan \delta$ değerleri	113
Şekil 4.24. Sentezlenen polimerin SEM mikrografi (x 1000 büyütme)	115
Şekil 4.25. Sentezlenen polimerin SEM mikrografi (x 30 000 büyütme) ...	115
Şekil 4.26. Sentezlenen polimerin SEM mikrografi (x 2500 büyütme).....	116
Şekil 4.27. Sentezlenen polimerin SEM mikrografi (x 10 000 büyütme) ...	116

Şekil 4.28. %15 oranında n-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografi (x 10 000 büyütme).....	117
Şekil 4.29. %15 oranında n-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografi (x 30 000 büyütme)	117
Şekil 4.30. %15 oranında m-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografi (x 10 000 büyütme).....	118
Şekil 4.31. %15 oranında m-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografi (x 20 000 büyütme).....	119
Şekil 4.32. %15 oranında s-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografi (x 10 000 büyütme)	120
Şekil 4.33. %15 oranında s-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografi (x 30 000 büyütme).....	120
Şekil 4.34. %15 oranında pvp-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografi (x 10000 büyütme).....	121
Şekil 4.35. %15 oranında pvp-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografi (x 30 000 büyütme).....	121
Şekil 4.36. %15 oranında Al-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografi (x 10 000 büyütme).....	122
Şekil 4.37. %15 oranında Al-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografi (x 30 000 büyütme).....	122
Şekil 4.38. %15 oranında n-ZnO içeren kompozitin TEM mikrografi	123
Şekil 4.39. %15 oranında m-ZnO içeren kompozitin TEM mikrografi.....	124
Şekil 4.40. Kompozitlerin çinko oksit derişimi ile değişen çekme gerilimi değerleri.....	125
Şekil 4.41. Kompozitlerin çinko oksit derişimi ile değişen Young modülü değerleri	126
Şekil 4.42. Kompozitlerin çinko oksit derişimi ile değişen çekmede uzama değerleri.....	127
Şekil 4.43. PEE/n-ZnO kompozitlerinin XRD spektrumları	129
Şekil 4.44. PEE/m-ZnO kompozitlerinin XRD spektrumları	130
Şekil 4.45. Saf polimer ve kompozitlerin ZnO derişimi ile ısıl iletkenlik değerlerinin değişimi	132

Şekil 4.46. Saf polimer ve n-ZnO içeren kompozitlerin ZnO derişimi ile ısı genleşme sabitlerinin değışimi	134
Şekil 4.47. Saf polimer ve m-ZnO içeren kompozitlerin ZnO derişimi ile ısı genleşme sabitlerinin değışimi	135
Şekil 4.48. Saf polimer ve s-ZnO içeren kompozitlerin ZnO derişimi ile ısı genleşme sabitlerinin değışimi	135
Şekil 4.49. Saf polimer ve pvp-ZnO içeren kompozitlerin ZnO derişimi ile ısı genleşme sabitlerinin değışimi	136
Şekil 4.50. Kompozitlerin ZnO derişimi ile değışen öz direnç (ρ_v) değeri	137
Şekil 4.51. PEE/n-ZnO kompozitinin değışen frekans ile dielektrik sabiti değeri	140
Şekil 4.52. PEE/m-ZnO kompozitinin değışen frekans ile dielektrik sabiti değeri	140
Şekil 4.53. PEE/s-ZnO kompozitinin değışen frekans ile dielektrik sabiti değeri	141
Şekil 4.54. PEE/pvp-ZnO kompozitinin değışen frekans ile dielektrik sabiti değeri	141
Şekil 4.55. PEE/Al-ZnO kompozitinin değışen frekans ile dielektrik sabiti değeri	142

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Termoplastik elastomerlerin geleneksel plastik ve kauçuklar ile karşılaştırılması	12
Çizelge 2.2. Nanopartiküllerin polimer matrise etkileri	24
Çizelge 2.3. Bazı maddelerin ve polimerlerin ısı iletkenlikleri.....	25
Çizelge 2.4. Çinko oksitin fiziksel özellikleri	36
Çizelge 2.5. İnfrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları.....	48
Çizelge 3.1. Poli(eter ester) sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri	56
Çizelge 3.2. Sert / yumuşak segmentin yapıdaki (x/y) mol oranları ve segmentlerin yapı içerisindeki ağırlıkça yüzdeleri	60
Çizelge 3.3. Çinko oksit sentezinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri	64
Çizelge 3.4. Al ₂ O ₃ partiküllerinin fiziksel özellikleri	65
Çizelge 3.5. Çinko oksit partiküllerinin özellikleri	70
Çizelge 4.1. Sentezlenen polimerlerin erime akış indisleri	82
Çizelge 4.2. PBT-PTMEG kopolimerinin ¹ H-NMR spektrum kaymaları	83
Çizelge 4.3. PBT-PTMEG kopolimerine (PEE 56) ait FTIR spektrumu	86
Çizelge 4.4. Polimerlerin DSC diyagramlarından elde edilen kristallenme sıcaklığı, erime sıcaklığı erime entalpisi ve % kristallenme derecesi değerleri	89
Çizelge 4.5. Çinko oksit örneklerinin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerleri	94
Çizelge 4.6. Kompozitlerin DSC diyagramlarından elde edilen, kristallenme sıcaklığı, erime entalpisi, erime sıcaklığı ve % kristallenme derecesi değerleri	105

Çizelge 4.7. Polimer ve kompozitlerde ilk kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık (T_i), bu noktadaki kütle miktarı (M_i), kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık (T_{maks}) ve bu noktadaki kütle miktarı (M_{maks}) değerleri	110
Çizelge 4.8. Kompozitlerin camsı geçiş sıcaklık değerleri	113
Çizelge 4.9. Saf polimer ve kompozitlerin yoğunluk, özgül ısı kapasitesi, ısıl efüsivite ve ısıl iletkenlik değerleri.....	131

SİMGELER DİZİNİ

A	:	Alan
C_p	:	Özgöl ısı kapasitesi
E	:	Young modülü
e	:	Isıl efüsivite
E'	:	Yığılma modülü
E''	:	Yitirilme modülü
E^*	:	Kompleks modülü
F	:	Kuvvet
I	:	Akım
K	:	Dielektrik sabiti
k	:	Isıl iletkenlik katsayısı
MHz	:	Megahertz
MPa	:	Megapaskal
mV	:	Milivolt
rpm	:	Dakikadaki devir sayısı
R	:	Direnç değeri
S	:	Siemens
$\tan \delta$	:	Kayıp faktör
T_c	:	Kristallenme sıcaklığı
T_g	:	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	:	Erime sıcaklığı
V	:	Voltaj
ϵ	:	Kompleks (sinüzoidal) gerinim
ϵ_0	:	Gerinim büyüklüğü
η	:	Çözelti viskozitesi
η_0	:	Çözücü viskozitesi
η_r	:	Bağıl viskozite
η_{sp}	:	Spesifik viskozite
θ	:	X ışınlarının kristal yüzeyine çarptığı açı

λ	:	X-ışınları dalga boyu
ρ	:	Yoğunluk
ρ_v	:	Özdirenç
σ	:	Gerilim
σ_0	:	Kompleks gerilimin büyüklüğü
ν	:	Frekans
ω	:	Sinüs dalgasının açısal frekansı
Ω	:	ohm
$\Omega.cm$	:	ohm.cm

KISALTMALAR DİZİNİ

AC	:	Alternatif akım
Al-ZnO	:	Al katkılı ZnO
ATR-FTIR	:	Azaltılmış toplam yansıma Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
BD	:	Bütandiol
BHBT	:	Bishidroksi tereftalat
DC	:	Doğru akım
DMA	:	Dinamik mekanik analiz
DMT	:	Dimetiltereftalat
DSC	:	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	:	Diferansiyel ısı analiz
EIA	:	Elektronik endüstrisi birliği
EMI	:	Elektromanyetik parazit kalkanı
EPDM	:	Etilen propilen dien monomer
EPR	:	Etilen propilen kopolimer
ESD	:	Elektro statik deşarj
FT-IR	:	Fourier transform infrared spektroskopisi
HMT	:	Hekzametilentetramin
IEP	:	İzoelektrik nokta
MHBT	:	Monohidroksibütil tereftalat
MHS	:	Mark-Houwink-Sakurada
NMR	:	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
PEE	:	Poli(eter ester)
PEG	:	Polietilen glikol
PMMA	:	Poli(metil metakrilat)
PPG	:	Polipropilen glikol
PS	:	Polistiren
PTMEG	:	Politetrametilen eter glikol
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu

s-ZnO	:	Dolgu maddesi olarak sentezlenen çinko oksit partikülleri
TEM	:	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	:	Termogravimetrik analiz
TMS	:	Tetrametilsilan
XRD	:	X-Işını difraksiyon

1. GİRİŞ

Kimya sektöründe gelişmelerin önemli olduğu faaliyet alanlarından biri de malzeme teknolojisidir. Yeni geliştirilen sentetik malzemeler kimya endüstrisinin gelişimindeki hıza paralel olarak gelişmekte ve toplum yaşamını birebir etkilemektedir. Metal, ahşap, cam, doğal elyaf gibi geleneksel malzemelerin yerini polimerlerin ve kompozitlerin alması ile hafif, yüksek performanslı, dayanıklı, enerji verimliliği yüksek, tasarım ve üretim esnekliğine sahip ürünler üretilmektedir. Bu malzemeler uzay, otomotiv, inşaat, enerji, elektronik, metal ve sağlık sektörleri için büyük önem taşımaktadırlar.

Önümüzdeki senelerde polimerlerin öneminin gittikçe artan bir hızla devam edeceği bir gerçektir. Polimerler sektör olarak; otomotiv, ambalaj, yapı, elektronik, tıp, ilaç, savunma sanayi vb. alanlarda kendini göstermeye devam edecektir. Özellikle farklı polimerlerin biraraya getirilmesi ile elde edilen polimer karışımları bu belirtilen alanlarda tercih edilecektir. Aynı zamanda polimerlere nanoboyutta anorganik ve organik dolgu malzemeleri eklenerek nanokompozitler hazırlanması ve farklı özelliklerde malzemeler elde edilmesi giderek daha çok ilgi çekmektedir. Bu şekilde veya sentez yoluyla elde edilen polimer esaslı nanomalzemelerin önümüzdeki senelerde de önemini koruyacak olan nanoteknoloji alanında yer bulacağı kesindir.

Polimerler birçok endüstri kolunda sağladıkları avantajlarla metallerin yerini almaya başlamışlardır. Genel olarak polimer malzemelerin istenilen özellikleri; biyoyumluluk, geliştirilmiş mekanik, ısı, iletkenlik v.b. özellikler, üretim kolaylığı ve farklı şartlar altında kararlı olmalarıdır. Elastik ve hafif parçaların tasarım kolaylığı, düşük maliyetli oluşları bu malzemelerin kullanımlarını önemli ölçüde arttırmaktadır. Son yıllarda araştırmacılar, çok daha zor ve masraflı olan yeni polimerler sentezlemek yerine, farklı malzemeleri ve dolayısıyla bunların özelliklerini tek bir kompozit malzemede birleştirmeyi tercih etmektedirler.

Polimerlerin fiziksel özellikleri anorganik dolgu maddelerinin eklenmesi ile iyileştirilebilir. Dolgu maddelerinin eklenmesi ile kompozitlerin özelliklerinde meydana gelen değişimleri inceleyen ve yorumlayan çok sayıda çalışma

bulunmaktadır (Dahman ve ark. 2000, Kalyon ve ark. 2002, Köysüren ve ark. 2006, Moulart ve ark. 2004, King ve ark. 2001). Yapılan çalışmalar sonucunda, kompozitlerin özelliklerinin parçacıkların dağılımı, geometrik şekli, büyüklüğü ve yüzey özellikleri ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Özellikle nano boyuttaki dolgu maddelerinin kullanımı ile yapılan çalışmalar yeni bir boyut kazanmıştır. Nanopartiküller daha büyük yüzey alanına sahip olduklarından, eklendikleri kompozitlerin özellikleri mikron boyutta partiküllerle hazırlanan kompozitlere göre farklı olabilmektedir.

Isıl iletkenliğe sahip malzemeler soğutma veya ısıtma amaçlı olarak ısıyı iletme için kullanılırlar. Bu alanda en çok ihtiyaç duyulan alanlardan birisi de elektronik endüstrisidir. Üretilen cihazların hızla küçülmesi ve mikro elektroniklerin güçlerinin artması nedeni ile ortaya çıkan aşırı ısının dağıtılması gereklidir. Aksi takdirde cihazların performansı düşmekte, kullanım süreleri kısaltmakta ve cihazları daha da küçültmek güçleşmektedir (Chung 2001a, Finan 1999). Ancak bu cihazlarda oluşan ısının dışarıya dağıtımı büyük bir problemdir. Bu nedenle yüksek kalite mikro elektroniklerde çok pahalı olan ısı iletkenlikleri yüksek elmas ve metal veya karbon matrisli kompozitler kullanılmaktadır. Sonuç olarak maliyet önemli miktarda artmaktadır (Chung 2001a).

Isıl iletkenliği yüksek malzemelerin aynı zamanda ısıl genleşme katsayılarının da düşük olması istenmektedir. Örneğin bakır iyi bir iletken olmasına rağmen genleşme katsayısı yüksektir. Bu nedenle genleşme katsayısı düşük olan karbon fiber veya molibden partiküller kullanılarak bakır kompozitler hazırlanmakta ve kullanımda bunlar tercih edilmektedir. Hafif elektronik cihazlar, örnek olarak dizüstü bilgisayarlar ve uçakların elektronik sistemlerinde kullanılan iletken malzemenin yoğunluğunun düşük olması istenmektedir (Chung 2001a). Bu noktada polimer kompozitlerin önemi ortaya çıkmaktadır.

Isıl arayüzey malzemeleri, arasında ısı aktarımı olan iki bileşen arasına konularak aradaki teması dolayısı ile ısı iletkenliği arttırmak için kullanılırlar. Bu malzemelerde en önemli pazar elektronik endüstrisidir. Örneğin ısı alıcılar ile baskılı devre kartları veya işlemciler arasında kullanılmaktadırlar (Chung 2001a). Bu bileşenler arasındaki temas yüzeyi düzgün olmadığı durumda, yüzeydeki

pürüzler ve hava boşlukları ısı direnç yaratarak ısı iletimini engellemektedir (Sim ve ark. 2007).

Genellikle plastik malzemeler ısı yalıtkan olarak nitelendirilirler. Ancak ısı iletken termoplastiklere olan ihtiyaç giderek artmaktadır (Finan 1999). Bu nedenle polimer matris içerisinde ısı iletken bir dolgu maddesi katılarak elektriksel olarak yalıtkan, fakat ısı iletkenliğe sahip kompozitler üretilmektedir. İdeal bir arayüzey maddesinin yüksek ısı iletkenliğe sahip olduğu kadar ısı genleşme katsayısı da düşük olmalıdır (Sim ve ark. 2007).

Elektriksel olarak iletken termoplastikler ise özel kullanım için üretilmiş termoplastik malzemeler içerisinde en hızlı gelişme sağlanan gruptur. Bu malzemeler genellikle karbon siyahı, karbon/paslanmaz çelik fiber gibi dolgu maddelerinin polimer matris içerisine katılması ile hazırlanır. Hazırlanan kompozitlerin elektriksel ve mekanik özellikleri dışında diğer özellikleri de bileşenlerin türü, dolgu maddesinin şekli ve oranı, sistemin morfolojisi ve bileşenler arasındaki arayüzey gibi değişkenlere bağlıdır (Köysüren ve ark. 2006).

Bu çalışmada polimer matris olarak kullanılmak üzere bir termoplastik elastomer olan poli(bütlen tereftalat)- poli(tetrametilen eter) glikol (PBT-PTMEG) kopolimeri sentezlenmiştir. Bu malzemeler iki segmentli yapıdadırlar. Yumuşak segment malzemeye esneklik, sert segment ise mekanik, kimyasal ve ısı direnç sağlar. Yumuşak ve sert segmentin birbirine oranı kopolimerin özelliklerini belirler.

Termoplastik poliestere elastomerler kauçuğun esnekliğini, termoplastığın mukavemetini ve kolay işlenebilirliğini tek bir malzemede birleştirmiştir. Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama ile kolaylıkla işlenebilirler. Geniş kullanım sıcaklığı gerektiren uygulamalar için de uygundur. Yırtılmalara, sünmeye, aşınmaya ve kimyasal açıdan hidrokarbonlara, yağa ve daha birçok akışkana karşı dayanıklıdırlar.

Bu malzemelerin kullanım alanları başta otomotiv endüstrisidir. Günümüzde otomotiv endüstrisinde termoset malzemeleri terk etmeye yönelik bir eğilim vardır. Çünkü termoset, karışık parçaların işlenmesi zordur. Termoplastik poliestere elastomerler özellikle sabit hız mafsalları ve hava yastığı kapaklarında

kullanılmaktadırlar. Diğer kullanım alanlarından bazıları hortum ve boru sistemleri, şok emici kemerler, suya dayanıklı, nefes alabilen filmler ve kumaşlar olarak sayılabilir (Quirk ve Zhuo 2001).

Literatürde poli(eter ester) sentezi ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda iki basamaktan oluşan bir yöntem ile kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde ilk basamak transesterifikasyon, ikincisi ise polikondenzasyon basamağıdır. Sentez ile yapısında farklı oranlarda sert/yumuşak segment bulunan kopolimerler sentezlenmiş, bu farklılıkların elde edilen kompozisyonların fiziksel özelliklerine etkisi araştırılmıştır (Fakirov ve Gogeva 1990a,b).

Diğer bir çalışmada kopolimerlerin sentezi sırasında reaktöre karbon nanotüp eklenmiş ve karbon nanotüplerin oluşan nanokompozitlerin özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada dolgu maddesinin polimer matris içerisinde iyi bir dağılım gösterdiği ve genel olarak mekanik özellikleri arttırdığı gözlemlenmiştir. Eklenen nanotüplerin reaksiyonun seyrini değiştirmedeği, kopolimerin kimyasal yapısını etkilemediği görülmüştür (Roslaniec ve ark. 2003).

Bu polimerler içerisine karbon nanotüplerin katıldığı başka bir çalışmada, nanotüplerin kompozit içerisindeki ağırlıkça yüzdesi (% 0,01–0,2) değiştirilerek morfolojileri, ısı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Az miktarda nanotüpün eklenmesi bile nanokompozitlerin ısı ve mekanik özelliklerinin iyileşmesi için yeterli olmuştur. Ancak matris içerisindeki karbon miktarı %0,1'den % 0,2'ye çıktığında dayanım ve gerinim değerlerinde azalma görülmüştür (Broza ve ark. 2005).

Yukarıda bahsedilen çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada dolgu maddesi olarak çinko oksit (ZnO) kullanılmıştır. Çinko oksit (ZnO) çevre ile uyumlu olmasının yanında teknolojik olarak da önemli bir yarıiletkenidir. Sahip olduğu elektriksel ve optik özelliklerin tek bir yapıda buluşması ZnO'ı diğer malzemeler arasında benzersiz kılmaktadır (Anzlovar ve ark. 2008). Ayrıca üretiminin ucuz olması da bu malzemeyi öne çıkaran özelliklerden biridir. ZnO'nin termal iletkenliği yüksek (60 W/mK), genleşme katsayısı da düşük (2×10^{-6} 1/K)'tür (Sim ve ark. 2007).

ZnO'nin elektriksel iletkenliği, polimerlerden çok daha fazla olduğu için polimer/ZnO kompozitlerinin elektriksel özelliklerinin ZnO eklenmesi ile

değişebileceği düşünülmüştür (Hong ve ark. 2007). Bu amaçla bu çalışma kapsamında üretici firmalardan sağlanan farklı boyutlardaki ZnO dışında homojen çöktürme yöntemi ile ZnO partikülleri sentezlenmiş ve kompozitlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Ayrıca, polimer ve ZnO uyumluluğunu arttırmak amacı ile ZnO yüzeyleri modifiye edilmiştir. Diğer bir yöntem olarak da ZnO'nin iletkenliğini arttırmak için içerisine nano boyutta alüminyum katılmıştır. Yukarıda adı geçen tüm bu ZnO çeşitlerinin tane boyutları, zeta potansiyelleri, FT-IR spektroskopileri, kristal yapıları ve morfolojileri incelenmiştir. Bu ZnO çeşitleri hazırlanan kompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanılmış ve kompozit özelliklerine etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında polimer matris ve ZnO dolgu maddeleri ekstrüzyon yöntemi ile karıştırılmış, daha sonra enjeksiyon ile şekillendirilmişlerdir. Çinko oksidin polimerlerin kimyasal yapısına olan etkileri FT-IR spektroskopisi ile incelenmiş, XRD, DSC, TGA, DMA analizleri, mekanik testler ve ısı analizler uygulanarak kompozitlerin fiziksel özelliklerindeki değişim incelenmiştir. Ayrıca TEM ve SEM ile partiküllerin matris içerisindeki dağılımı, partikül boyutları araştırılmış, bu verilerin kompozitlerin özelliklerine etkileri tartışılmıştır. Farklı tür ve boyutta çinko oksit eklenmesi ile kompozitlerin elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişim DC ve AC iletkenlik ölçümleri ile değerlendirilmiştir.

2. KURAMSAL BİLGİLER

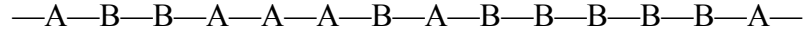
2.1. Homopolimer ve Kopolimerler

Homopolimer, tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere verilen genel isimdir. Örneğin polietilen, polistiren, politetrafloroetilen birer homopolimerdir. Yine aynı şekilde iki farklı madde kullanılarak sentezlenen ve yinelenen birimlerinde iki farklı grup bulunan poli(etilen tereftalat), poli(bütilen teretalat) ve poli(hekzametilen adipamit) gibi polimerler de homopolimer sınıfına girmektedir.

Kopolimer zincirlerinde, kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunur. Basamaklı polimerizasyon veya katılma polimerizasyonu yöntemleri ile kopolimerler sentezlenebilse de, katılma polimerizasyonu kopolimer sentezi için daha uygundur ve ticari kopolimerlerin çoğu bu yöntem ile üretilir. Katılma polimerizasyonunda monomerler aktif merkeze birer birer bağlanarak zincir oluştururken, basamaklı polimerizasyonda ise fonksiyonel gruplar üzerinden ilerleyen tepkimelerle polimer zincirleri adım adım büyürler (Saçak 2005, Stevens 1999).

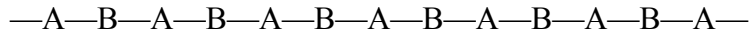
Kopolimer sentezi için kullanılan yöntem ve polimerizasyon mekanizması, monomerlerin kopolimer zincirlerindeki diziliş biçimini etkileyebilmektedir. Kopolimerin hazırlanmasında A ve B gibi iki farklı birim kopolimer ana zinciri üzerinde rastgele, ardışık veya bloklar halinde olmak üzere üç farklı şekilde dizilebilir. Aşı kopolimerlerde ise, bir polimerin ana zincirine zincir sonları dışında bir noktadan kimyasal yapısı farklı, başka bir zincir bağlıdır (Saçak 2005).

- i) Rastgele kopolimer: Rastgele kopolipolimerlerde A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca diziliminde belirli bir düzen yoktur (Şekil 2.1). Özellikleri genellikle kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.



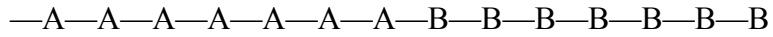
Şekil 2.1. Rastgele kopolimer

ii) Ardışık kopolimer: Bu tip kopolimerlerde A ve B monomer birimleri zincir boyunca sırası ile bir A bir B monomeri ardı ardına gelecek şekilde dizilmişlerdir (Şekil 2.2). Ardışık kopolimerlerin özellikleri kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.

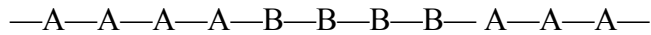


Şekil 2.2. Ardışık kopolimer

iii) Blok kopolimer: Kimyasal yapısı birbirinden farklı iki homopolimerin zincir uçlarından birbirine bağlanması ile oluşur. Zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer parçasında ise B monomer bloğu bulunur (Şekil 2.3). Blok kopolimerlerin fiziksel özellikleri genellikle kendisini oluşturan homopolimer özellikleri arasındadır. Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse üç bloklu kopolimer elde edilir (Şekil 2.4).



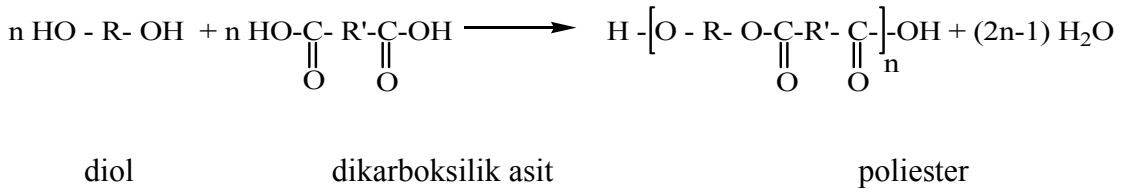
Şekil 2.3. İki bloklu kopolimer



Şekil 2.4. Üç bloklu kopolimer

iv) Aşı kopolimer: Kimyasal yapıları birbirinden farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışındaki noktalardan birbirlerine bağlanırlar. Bağlanma noktalarının sayısı birden çok olabilir. Özellikleri genellikle homopolimerlerin özellikleri arasındadır. Aşı kopolimer türlerine örnek yapılar Şekil 2.5’de gösterilmiştir.

(Beşergil 2003). Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondenzasyon polimerizasyonu kullanılır. Basamak polimerizasyonunda, fonksiyonel grupları bulunan iki molekül aralarından küçük bir molekülün ayrılması ile birleşirler (Şekil 2.6). Kondenzasyon tepkimesine katılan moleküllerde genelde -OH, -COOH, -NH₂ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküller ayrılır.



Şekil 2.6. Basamak polimerizasyonu

2.2.2. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomerler aktif merkeze birer birer katılarak polimer zincirlerini büyütürler (Şekil 2.7). Yüksek molekül ağırlıklı moleküller reaksiyon başladıktan hemen sonra oluşurlar. Zincir büyüklüğü polimerizasyon süresince fazla değişmez. Katılma reaksiyonlarında bir başlatıcıya gereksinim vardır. Bu nedenle çoğunlukla serbest radikaller kullanılır. Serbest radikaller kimyasallar kullanılarak veya ısı, ışın gibi fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında oluşturulabilir.

Basamaklı polimerizasyonda, polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleri ile tepkimeye girerek zinciri büyütürken, katılma polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif merkeze sahip zincirler ve monomerler arasındadır.

Katılma polimerizasyonunda büyüme hızlıdır, yüksek molekül ağırlıklı polimer çok kısa zamanda elde edilir. Basamaklı polimerizasyonda ise büyüme oldukça yavaştır, uzun zincirlerin oluşması zaman alır. Sadece tek tip reaksiyon vardır (Beşergil 2003, Saçak 2005).

2.3. Termoplastik Elastomerler

Poli(etilen teretalat) ve poli(bütilen tereftalat), sanayide sıklıkla kullanılan mühendislik polimerleridir. Bu polimerler, yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerini korurlar ve kimyasal dirençleri oldukça iyidir. Ancak bu iki homopolimerin de bazı zayıf noktaları vardır. Örneğin, boyanmaları ve metale yapıştırılmaları zordur. Ayrıca bunları kalıplamak için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Kopolimerizasyon yöntemi ile poliesterlerin bu zayıf özellikleri iyileştirilebilir. Ancak homopolimerlerin sahip olduğu bazı güçlü özelliklerin de kaybedileceği göz ardı edilmemelidir (Mozheiko 2002, Yu ve ark. 2003).

Termoplastik elastomerler polimer endüstrisinde yeni gelişen malzemelerdir. 1960 yılında termoplastik poliüretanların keşfi ile birlikte termoplastik elastomerlerin hızlı yükselişi başlamıştır. Bu malzemelerin tüm dünyadaki kullanımları 2004 yılında 2,3 milyon tondur. 2009 yılında 3,1, 2014 yılında ise 4,2 milyon ton olması beklenmektedir. Bu artış yıllık % 6,2'ye denk gelmektedir (Drobny 2007).

Termoplastik elastomerlerin diğer polimerlere göre avantajları tek bir cümlede özetlenecek olursa, elastik yapıdaki bu malzemelerin termoplastikler gibi kolay ve hızlı süreçler ile işlenebilir olmalarıdır. Çizelge 2.1'de diğer polimer grupları ile termoplastik elastomerlerin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu tablo polimerleri işleme yöntemlerine ve fiziksel özelliklerine göre tanımlamaktadır (Holden 2000).

Termoplastik elastomerler, termoplastik ve termoset polimerlerin özelliklerini bir arada taşırlar. Fiziksel özellikleri elastomerlere benzer, ancak sert segmentin eridiği ve aktığı yüksek sıcaklıklarda termoplastikler gibi işlenebilirler. Soğutulduklarında sert segment katılaşıp ve fiziksel çapraz bağlanmalar oluşturur. Bu bağlar vulkanize olmuş kauçuktaki kükürt bağlarını andırırlar, ancak diğer geleneksel elastomerlerin aksine çapraz bağlar oluşuktan sonra tekrar işlenebilirler (enjeksiyon, ekstrüzyon, şişirerek kalıplama vb.). Doğrusal polimerlerdir ve kimyasal çapraz bağlar içermezler. Üretimleri sırasında termoset elastomerlerde olduğu gibi vulkanizasyon basamağından geçmezler. Bu nedenle

atık elastomer farklı bir süreçte ham madde olarak kullanılarak, tekrar kazanılabilir (Roslaniec ve Pietkiewicz 2002).

Çizelge 2.1. Termoplastik elastomerlerin geleneksel plastik ve kauçuklar ile karşılaştırılması (Holden 2000)

	Termoset	Termoplastik
Sert	• Epoksi • Fenol-formaldehit • Üre- formaldehit	• Polistiren • Polipropilen • Poli(vinil klorür) • Yüksek yoğunluklu polietilen
Esnek	• Yüksek oranda dolgu maddesi eklenmiş ve/veya yüksek derecede vulkanize edilmiş kauçuk	• Alçak yoğunluklu polietilen • Poli (etilen – vinil asetat) • Plastize poli(vinil klorür)
Elastik	• Vulkanize olmuş kauçuk (doğal kauçuk, stiren bütadien kauçuğu, vb.)	• Termoplastik elastomerler

Termoplastik elastomerler ısıtıldıklarında yumuşayıp, eriyik hale geldikleri için vulkanize olmuş kauçuklar gibi yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılamazlar (örneğin otomobil lastikleri). Bunun yerine çok yüksek sıcaklıklara maruz kalınmayan alanlarda; örnek olarak ayakkabı ve bazı otomobil parçalarında, kablo kaplamada, yapıştırıcılarda ve polimer karışımlarında kullanılabilirler (Holden 2000).

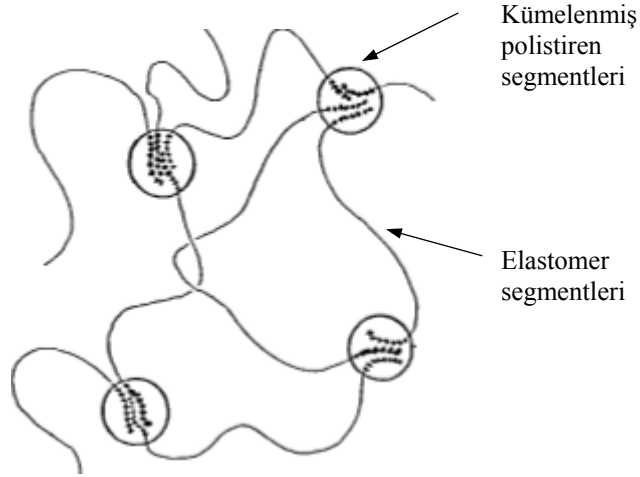
2.3.1. Termoplastik Elastomerlerin sınıflandırılması ve yapısı

Yapı olarak termoplastik elastomerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı, ancak termodinamik olarak birbiri ile uyumlu olmayan iki veya daha fazla segmentten oluşan kopolimerlerdir. Bu segmentlerden biri olan yumuşak segment malzemeye esneklik verirken, sert segment ise mekanik, kimyasal ve ısı direnci

sağlar. Bu malzemeler makro düzeyde sert ve yumuşak bileşenlerin karıştırılmasıyla veya moleküler düzeyde bileşenlerin reaksiyona sokularak bir polimer zinciri meydana getirmesi ile oluşur (Dahman ve ark. 2000). Termoplastik elastomerler genel olarak üç ana gruba ayrılırlar.

2.3.1.1. Stirenik termoplastik elastomerler

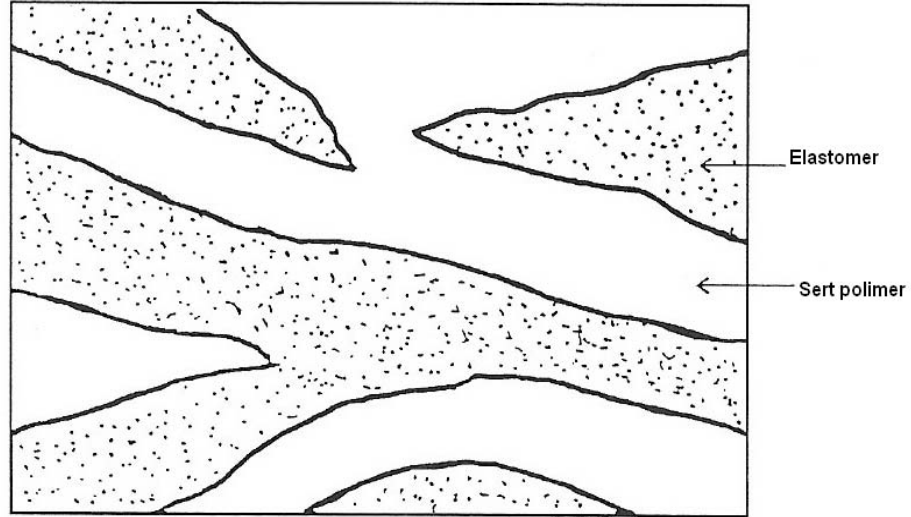
A-B-A yapısında, A'nın polistiren B'nin ise elastomer olduğu blok kopolimerlerdir. Zincir ortasında yumuşak, elastik segment (polibütadien, poliisopren, poli(etilen-bütillen)), zincirin her iki tarafında ise sert polistiren segmentleri bulunur. Polistiren segmentleri kümeleşerek sürekli olan elastomerik segment içerisinde küresel alanlar oluştururlar ve yapı içerisinde dağılmış görünümü verirler (Şekil 2.8). Oda sıcaklığında polistiren segmentleri serttir ve elastomerik segmentleri bir polimer örgüsü içerisinde bir arada tutan fiziksel çapraz bağlar gibi davranırlar. Bu termoplastik elastomerler ısıtıldıklarında zincir hareketliliği artar ve polistiren kümeleri dağılır, soğutulduklarında ise yeniden oluşur. Bu nedenle eritilerek, yeniden işlenebilirler (Saçak 2005, Holden 1994).



Şekil 2.8. Stirenik blok kopolimerlerin morfolojisi (Holden 2000)

2.3.1.2. Sert polimer/elastomer kombinasyonları

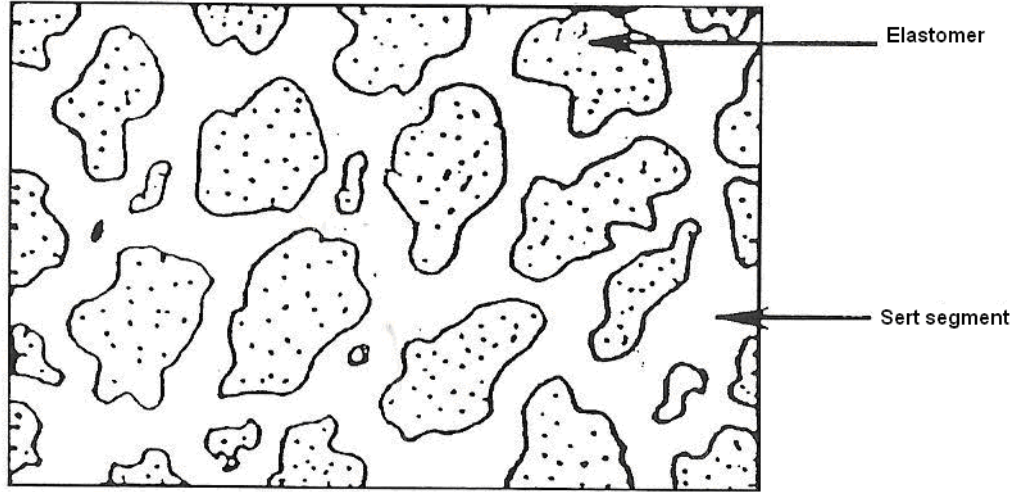
Bu polimerler sert bir polimer ve yumuşak bir elastomerin mekanik olarak karıştırılması ile elde edilir (Şekil 2.9). Sert termoplastik olarak maliyet bakımından uygun olması ve yüksek kristallenme sıcaklığı (165 °C) nedeni ile genellikle polipropilen kullanılır. Poliolefinlerin içerisine etilen propilen dien monomer (EPDM) veya etilen propilen kopolimer (EPR) katılarak hazırlanan polimerler bu grupta ticari bakımdan üretilen en önemli polimerlerdir. EPR ve EPDM kauçukları ısı kararlılıkları, maliyet bakımından uygun olmaları, düşük sıcaklıklarda bile esnek olmaları ve yapı olarak polipropilene benzemeleri nedeni ile tercih edilmektedirler. Kullanılan diğer elastomerler nitril, bütül veya doğal kauçuk olabilir. Sert segment olarak polipropilenin kopolimerleri kullanıldığında daha yumuşak ve aynı zamanda darbe dayanımı yüksek malzemeler elde edilebilir. Buna örnek olarak polivinil klorür (PVC)- nitril kauçuk karışımı verilebilir.



Şekil 2.9. Sert polimer /elastomer kombinasyonları morfolojisi (Holden 2000)

Bazı durumlarda, mekanik karıştırma sırasında elastomer zincir bağlanma oluşturur (dinamik vulkanizasyon). Elastomer polimer yapısında ince ince dağılmıştır (Şekil 2.10). Bu süreç diğerine göre daha karmaşık olduğu halde iki

önemli avantajı vardır. Zincir bağlanmış elastomer çözünmez, bu nedenle yağ ve çözücülere karşı daha dirençlidir. Ayrıca, zincir bağlanmalar elastomerin yüksek sıcaklıklarda ve/veya kuvvet altında akmasını önler.



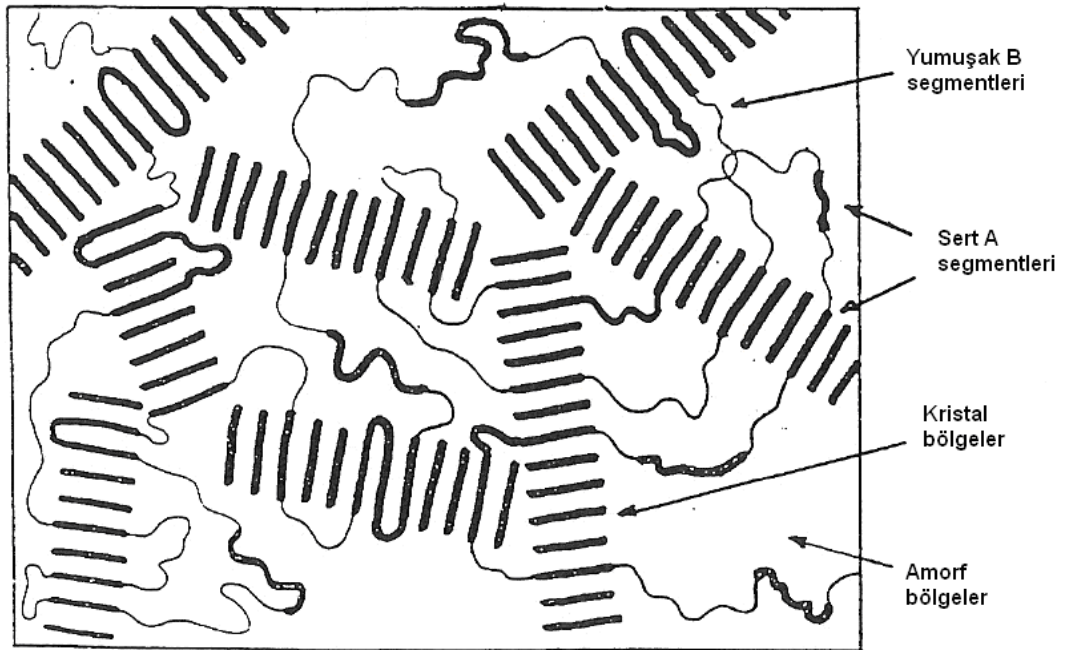
Şekil 2.10. Dinamik vulkanize olmuş polimerlerin morfolojisi (Holden 2000)

Sert termoplastiğin erimesi ve vulkanizasyonun gerçekleşmesi için karıştırma işleminin belli bir sıcaklıkta yapılması gereklidir. Vulkanizasyon başladığında elastomerin viskozitesi hızla artar, elastomer yapı içerisinde dağılmaya başlar ve vulkanizasyon devam eder. Bu esnada karıştırma devam etmelidir, aksi takdirde topaklaşma meydana gelir (Holden 1994, Holden 2000).

2.3.1.3. Kristal sert segmentler içeren multiblok polimerler

Bu polimerler çok bloklu $(S-E)_n$ yapıdadır. Burada (S) kristal, sert termoplastik segment, (E) ise amorf, yumuşak elastomerik segmenttir. Sert segment (S) yapı içerisinde düzenli olarak kendini yineleyen birimlerden oluşur. Erime sıcaklığı oda sıcaklığının üzerindedir. Ürünün yüksek sıcaklıklarda da kullanılabilmesi için kristal erime sıcaklığının olabildiğince yüksek olması tercih edilmektedir. Ancak bu sıcaklık çok yüksek olursa polimer işlenmesi sırasında bozunabilir. Yumuşak segment (E) ise düzensiz olarak rastgele dağılmış birimlerden oluşur. Bu polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) oda sıcaklığının altında olması gerekir. Aksi halde yumuşak ve elastik olmazlar.

(S-E)_n çok bloklı polimerlerin morfolojisi Şekil 2.11’de görölmektedir. Burada sert segmentler elastomer içerisinde dağılmış, birbirine bağılı bir yapı oluşturur. Oda sıcaklığında kristal, sert segment fiziksel çapraz bağlar gibi davranarak elastomer segmentleri üç boyutlu bir ağı yapı içerisinde bir arada tutar. Bu durum stirenik blok kopolimerlerdeki ağı yapıya benzer. Her iki durumda da, malzeme ısıtıldığında sert segment yumuşar ve polimer akar. Malzeme soğutulduğunda, bu segmentler tekrar sertleşir ve ağı yapı eski bütünlüğüne geri döner.



Şekil 2.11. Kristal, sert segmentler içeren multiblok polimerlerin morfolojisi (Holden 2000)

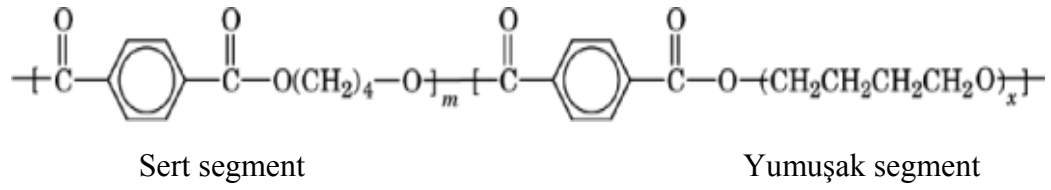
(S-E)_n yapıdaki çok bloklı polimerlerde polimer zincirindeki segment sayısı ve molekül ağırlığı dağılımı tam olarak kontrol edilemez. Bu nedenle bir polimer molekülü her biri farklı molekül ağırlığında, farklı sayıda segmentten oluşabilir.

Ticari olarak üretilen bu malzemeler iki ana gruba ayrılır:

- 1) Poliolefin bazlı termoplastik elastomerler: Bu termoplastik elastomerlerde hem sert hem de yumuşak segment poliolefindir. Özelliklerindeki farklılık segmentleri oluşturan polimerlerin yapısal farklılıklarına dayanır. Bu polimerler α -olefin (süstitüe etilenler, $\text{CH}_2=\text{CHR}$ (R bir alkil grubudur)) veya etilen bazlıdır.
- 2) Poliüretan, poliester ve poliamit bazlı termoplastik elastomerler: Bu polimerlerde sert segment olarak genellikle poliüretan, poliester ve poliamit kullanılır. Yumuşak segment olarak ise genellikle poliester veya polieterler kullanılır. Bunların dışında polikaprolakton, polikarbonatlar ve kopolimerler de kullanılabilir (Holden 1994).

2.3.2. Poli(eter ester)ler

Termoplastik elastomerlerin bir sınıfı olan sert segmenti poliester olan polimerlerdir. Genellikle poli(eter ester) (PEE) veya poliester elastomer olarak adlandırılırlar. Bu malzemeler iki segmentli yapıdadırlar (Şekil 2.12). Yumuşak segmentin sert segmente oranı kopolimerin elastomer özelliğini belirler. Yumuşak segmentin yüzdesi arttıkça kopolimerin elastikiyeti de artar. Sert segment malzemeye kristallik, kimyasal ve ısı kararlılık sağlarken, yumuşak segment ise malzemenin esneklik ve tokluğunu artırır. Yapıdaki kristal bölgeler sert segmentler arasındaki moleküller arası bağları kuvvetlendirir. Ayrıca amorf elastomer segmentler arasındaki fiziksel çapraz bağları sağlar. Bu polimerler kristallerin erime sıcaklığına kadar bütünlüklerini korurlar. Daha yüksek sıcaklıklarda ise termoplastik işlemle ortaya çıkan kayma geriliminin etkisi ile akarlar.



Şekil 2.12. Poli(eter ester)lerin yapısı

Poli(eter ester)ler genellikle kısa zincirli alifatik dioller, aromatik diasitler ve polialkilen eter-diollerden oluşan kopolimerlerdir. Genellikle sentez dimetil tereftalatın (DMT) poli(tetrametilen eter) glikol (PTMEG) ve bütandiol (BD) ile tepkimesi ile gerçekleşir (Quirk ve Zhuo 2001). Poli(eter ester)lerin üretiminde bir diğer kullanılan yöntem de dimetil tereftalat yerine tereftalik asit kullanımıdır. Ancak bu yöntemde fazla miktarda tetrahidrofuran oluşumu gözlemlenmektedir.

Kopoliester elastomerler yüksek performanslı elastomerlerdir. Camısı geçiş sıcaklıkları T_g ve kristallerin erime sıcaklığı T_m uygulamalardaki sıcaklık aralığını belirler. Bükme, itme, vurma, sıkıştırma gibi tekrarlayan mekanik hareketleri kapsayan uygulamalarda bu malzemeler rahatlıkla kullanılabilirler. Bunun nedenleri şöyle sıralanabilir:

- 1) Tokluk, dayanıklılık ve esneklik gibi özellikleri bir arada barındırmaları,
- 2) Mükemmel bir kimyasal dayanıma sahip olmaları,
- 3) Yüksek sıcaklıklarda rahatlıkla kullanılabilmeleridir.

Bu polimerler erime sıcaklıklarının altındaki sıcaklıklarda birçok çözücüde çözünmezler. Yapıdaki kristallenme arttıkça çözünürlükleri azalır. Aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, fosfat esterleri ve alkoller, ketonlar, esterler, aminler ve nitrometan gibi polar çözücülerde çözünürlükleri düşüktür. Yüksek sıcaklıklarda yağlar ve hidrolik sıvılar gibi apolar çözücülerde çözünmezken, 70 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda polar çözücülerde çözünmektedirler. Ayrıca oksitlenmeye karşı da dayanıklıdırlar. Poli(eter ester)lerde çözücü olarak genellikle kloroform,

1,1,2,2-tetrakloroetan gibi klorlu hidrokarbonlar kullanılır. m-kresol de viskozite ölçümleri için sıklıkla kullanılan diğer bir çözücüdür.

Poli(eter-ester) (PEE) kopolimerler ilk olarak 1954 yılında Coleman tarafından tanımlandı (Coleman 1954). 1972 yılında ise DuPont firması tarafından geliştirilerek Hytrel adı ile piyasaya sunuldu. Bugün de birkaç şirket tarafından değişik isimler altında üretilip, piyasaya sunulmaktadır (Quirk ve Zhuo 2001, Roslaniec ve Pietkiewicz 2002, Roslaniec 2005). Bunlar; DSM-Hollanda (Arnitel), General Electric - A.B.D. (Lamed), Hoechst Celanase-A.B.D (Retiflex), Tayobo-Japonya (Pelprene), Elana- Polonya (Elitel)'dir.

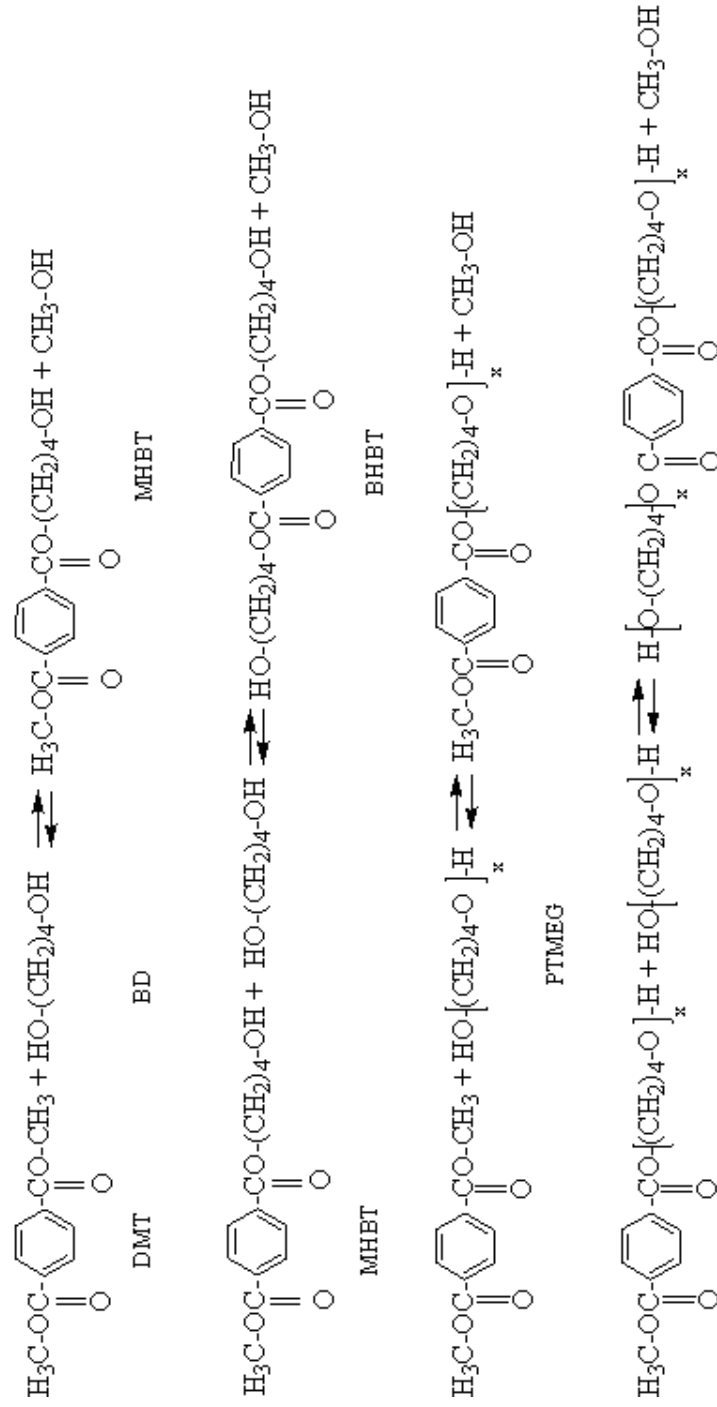
PEE'lerin özellikleri kimyasal yapılarına, zincir uzunluklarına ve PTMEG- (poli(tetrametilen eter) glikol), PEG- (polietilen glikol), PPG- (polipropilen glikol) esaslı polieter ünitelerinin derişimine bağlıdır. Malzemelerin düşük-sıcaklık özellikleri, yırtılma özelliği yapıdaki polieter grubu ile ilişkilidir. Erime sıcaklığı, sertlik ve %100 uzamada gerilim gibi özelliklerin yapıdaki polieter ile ilişkisi yoktur.

PEE kopolimerler basamaklı reaksiyon polimerleşmesi yöntemi ile iki basamakta gerçekleşir: i) DMT'in, poliester glikol ve düşük molekül ağırlığına sahip diolün yapısındaki hidroksil grupları ile transesterifikasyonu, ii) düşük basınç ve yüksek sıcaklıkta polikondenzasyon reaksiyonu. DMT'in PTMEG ve BD ile transesterifikasyon ve polikondenzasyon reaksiyonları sırası ile Şekil 2.13 ve 2.14'de verilmiştir (Roslaniec ve Pietkiewicz 2002, Roslaniec 2005).

PEE kopolimerlerin sentezi sırasında zayıf bazik metalik tuzlar katalizör olarak kullanılır. Bunlara örnek olarak, kalsiyum, çinko ve manganez asetatları, kalay bileşikleri ve titanyum alkoksitler verilebilir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda polieter segmentinin bozunmasını engellemek için az miktarda antioksidant eklenir.

Reaksiyonlar sonucunda monohidroksibütil tereftalat (MHBT), bishidroksibütil tereftalat (BHBT) ve bunların karışımları oluşmaktadır. C', PTMEG ile yarı esterlenmiş DMT ve D' tam esterlenmiş DMT'ı göstermektedir.

Bu reaksiyonlara ek olarak oligomerizasyon reaksiyonları da gerçekleşebilir. Ancak reaksiyon sırasında fazla diol- kullanımı ile oligomerizasyon ciddi anlamda engellenebilmektedir (Roslaniec 2005).



Şekil 2.13. DMT'ın PTMEG ve BD ile transesterifikasyon reaksiyonları

Transesterifikasyon reaksiyonları tersinirdir. Ancak oluşan metanolün reaksiyon sırasında etkin bir biçimde ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyonların ilerlemesi sağlanabilir. Ayrıca etkin karıştırma hızı ve yüksek transesterifikasyon sıcaklığı da metanolün uzaklaştırılmasını sağlar.

Transesterifikasyon sırasında oluşan metanol ortamdan uzaklaştırılır. Bu aşamada ortamda önpolimerler vardır ve bunların kondenzasyonla yüksek molekül ağırlıklı ürünlere dönüştürülmesi gerekir. Bu nedenle sıcaklık 240- 250 °C'ye çıkartılır. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında polimer bozunmaya başlar. Bu durum polimerin molekül ağırlığını yükseltmek yerine düşürür.

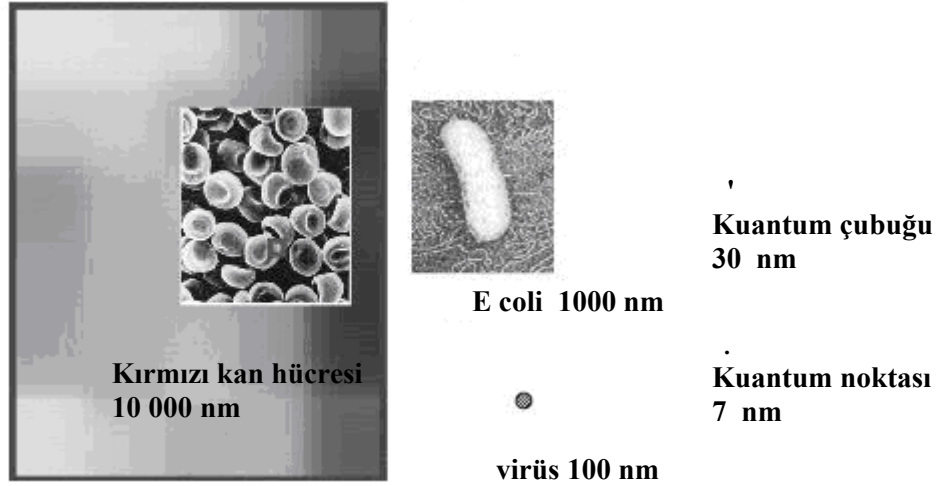
Basınç yaklaşık olarak 1 torr'un (~1.33 mbar) altına indirilir, böylece bütandiolün fazlası ortamdan uzaklaştırılır. Polimerizasyonun sona erdiği karıştırıcının torku dolayısı ile karışımın viskozitesi takip edilerek belirlenebilir. Reaktör içerisindeki karışımın viskozitesinin artıp sonra tekrar azalmaya başladığı noktada polimerizasyon sona ermiş demektir (Quirk ve Zhuo 2001).

2.4. Nanoteknoloji

Bir nanometre bir metrenin milyarda biri (10^{-9}) uzunluğundadır. Bu uzunluk bir atom çapının yaklaşık olarak dört katıdır. Şekil 2.15 bazı materyallerin büyüklüklerini karşılaştırmalı olarak vermektedir. Bir insan kırmızı kan hücresi 10 000 nm, bir E-coli bakterisi hücresi 1000 nm, bir virüs hücresi 100 nm, bir kuantum çubuğu 30 nm (10:1 oranında) ve bir kuantum noktası 7 nm büyüklüğündedir (Koo 2006).

Nanometre ölçüsü 1 nm'den 100–200 nm'ye olan aralığı kapsar. Nanobilimi ve nanoteknoloji bilimin ve mühendisliğin her alanında yeni bir daldır. Bu teknoloji ile üretilen malzemeler elektronik, optik, katalizör, seramik ve polimer kompozit alanlarında uygulamalar bulmaktadırlar. Nanomalzemelerin özelliklerini belirleyen etmenler; büyüklük, yüzey özellikleri ve partiküller arası etkileşimlerdir. Partiküllerin boyutu da aynı partiküllerin kimyasal yapısı gibi malzemelerin özelliklerini etkileyen bir parametredir. Nanopartiküllerin polimer içerisindeki homojen dağılımı, nanopartikül ve polimer arasındaki birim hacimdeki ara yüzey alanını büyük oranda arttırmaktadır. İki yüzey arasındaki

geniş alan ve partiküllerin arasındaki nano ölçüdeki uzaklık nanokompozitleri diğer geleneksel kompozitlerden ayırmaktadır.



Şekil 2.15. Nano boyuttaki cisimler (Koo 2006)

Polimerik nanokompozitler bir polimerik malzeme ve nano boyuttaki bir dolgu maddesinden oluşurlar. Partiküllerin en az bir boyutu nano ölçüde olmalıdır. Kompozitlerin özelliklerini etkileyen etmenler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Kompozitleri hazırlama yöntemi,
- Nanokompozitlerin morfolojisi,
- Dolgu maddesi olarak kullanılan nanopartiküller ve bunların yüzey özellikleri,
- Polimer matrisin özellikleri.

Endüstride nanokompozit hazırlamak için kullanılabilecek farklı özelliklerde çok sayıda nanopartikül bulmak mümkündür. Kullanım alanına uygun olarak istenilen özelliklerde partiküller seçilebilir. Çizelge 2.2 partiküllerin polimer matris içerisine eklenmesi ile malzemelerin özelliklerinde görülebilecek etkilerden bazılarını özetlemektedir (Koo 2006).

Çizelge 2.2. Nanopartiküllerin polimer matrise etkileri (Koo 2006)

İyileşme gösteren özellikler	Dezavantajlar
• Mekanik özelliklerin iyileşmesi • Gaz bariyeri özelliklerinin artması • Alevlenmeyi geciktirme • Aşınma direncinin artması • Termal genişlemenin artması • Termal iletkenliğin artması • Boyutsal kararlılık sağlanması • Kimyasal direncin artması	• Viskozite artışı (malzemeyi işlemeyi güçleştirmektedir) • Sedimentasyon gözlenmesi • Optik özelliklerde kötüleşme • Partikülleri yapıda homojen bir biçimde dağıtma güçlüğü • Renk değişimi (özellikle karbon siyahında)

2.5. Polimerlerde Isıl Özellikler

2.5.1. Isıl iletkenlik

Malzeme tarafından emilen ısıнын bir kısmı atomsal titreşimlerle kinetik enerjiye, bir kısmı ise genişleme yolu ile potansiyel enerjiye dönüşür. Emilen enerjinin büyüklüğü (özellik ısı), iletme hızı (ısı iletkenlik) ve boyutlardaki değişimler (ısı genişleme) malzemenin türüne ve çevre koşullarına bağlı olarak değişir.

Katı malzemelerde aralarındaki kuvvetli bağlar nedeni ile atomların hareketleri kısıtlıdır. Ancak titreşim hareketi yapabilirler. Atomlar arası bağ kuvvetleri elastik yaylar gibi davranarak titreşimleri atomdan atoma iletir. Bu titreşimlerin frekansları ve hızları malzemenin atomsal yapısına, atomlar arası bağ kuvvetine, malzemenin rijitliğine ve yoğunluğuna bağlıdır. Yapıdaki bu titreşimler, elektronlarda olduğu gibi, fonon parçacıkların hareketlerine benzetilir. Her fononun bir enerjisi vardır ve bu enerji fononun titreşim frekansı ile

orantılıdır. Bir kütlenin ısı enerjisi yaklaşık olarak yapıdaki fononların enerjilerinin toplamı kadardır (Onaran 2006).

Isıl iletkenlik, ısı enerjisinin bir malzeme içerisinde iletim hızının bir ölçüsüdür. Maddelerin ısı iletkenlik katsayısı (k) Fourier yasası ile tanımlanmıştır.

$$k = -\frac{q}{(dT/dx)} \quad (2.1)$$

Eşitlikte,

q : ısı akısı (W/m^2)

dT/dx : sıcaklık gradyanı (K^{-1}m)'dir.

Polimerler zincirlerindeki atom hareketleri nedeni ile fazla miktarda ısı absorpsiyonu yapabildikleri için ısıyı iyi iletmezler (Saçak 2005). Çizelge 2.3'de bazı maddelerin ve polimerlerin ısı iletkenlik değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı maddelerin ve polimerlerin ısı iletkenlikleri (Saçak 2005)

Madde	Isıl iletkenlik (W/mK) (25 °C'de)	Polimer	Isıl iletkenlik (W/mK) (25 °C'de)
hava	0,024	naylon 6	0,25
alüminyum	250	polietilen	0,5
cam	1,05	poli(vinil klorür)	0,19
cam elyaf	0,04	politetrafloretilen	0,25
demir	80	polistiren	0,3
		polistiren köpük	0,03

Metallerde ısı iletimi fononlarla ve serbest elektronlar ile sağlanır. En etkili iletkenlik elektronlarla sağlanandır. Serbest haldeki elektronlar ısı etkisi ile aktive olarak, sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru hareket eder ve enerjiyi iletirler. Yarıiletkenlerde enerji aralığı küçük olduğu için elektronlar aktive olarak bir üst enerji düzeyine çıkarlar ve ısı iletimini fononlar ile birlikte sağlarlar.

Diğer taraftan kovalent ve iyonik bağlı malzemelerde serbest elektron bulunmadığı için ısı sadece fononlar ile iletilir. Bu nedenle ısı iletkenlikleri düşüktür (Onaran 2006).

2.5.2. Özgül ısı

Özgül ısı (C_p) 1 gram veya 1 mol maddenin sıcaklığını 1 °C yükselmek için gerekli olan ısı miktarıdır. Polimerler fazla miktarda ısı absorplarlar, bu nedenle özgül ısıları diğer malzemelerden yüksektir.

2.5.3. Isıl genleşme

Çoğu malzeme ısıtıldığında genişir. Polimerler ısıtıldıklarında zincirler üzerinde bulunan atomların titreşimleri artar, birbirlerinden belirli oranda uzaklaşırlar. Sonuç olarak, polimerlerde genleşme gözlenir. Aralarında zayıf bağ bulunan zincir dizilimine sahip polimerlerde ısı iletkenliği oldukça yüksektir. Moleküller arasındaki çapraz bağlar ve kristallenme ısı iletkenliğini azaltır (Onaran 2006).

Isıl genleşme katsayısı, birim sıcaklık artışı ile malzemenin boyutlarında görülen değişimi gösterir. Uzunluktaki değişim göz önüne alındığında (2.2) elde edilir (Saçak 2005).

$$\alpha = \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) \frac{1}{\Delta T} \quad (2.2)$$

Eşitlikte,

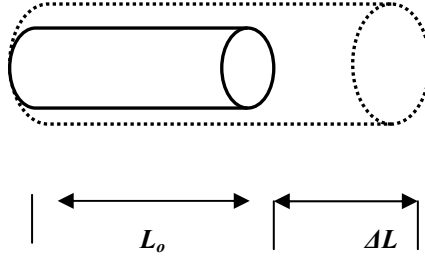
α : genleşme katsayısı (m/m.Kelvin),

L_0 : malzemenin ilk uzunluğu (m)

ΔL : malzeme uzunluğundaki değişim (m),

ΔT : ölçüm yapılan sıcaklık aralığı (Kelvin)'dir.

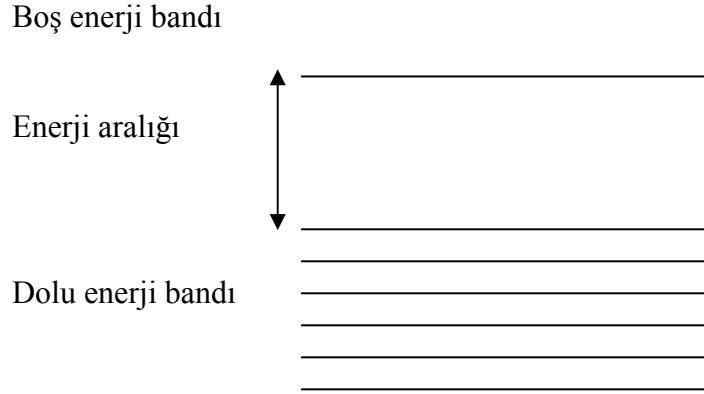
Şekil 2.16'da bir malzemenin ısıtılması ile ilk boyunda (L_0) meydana gelen değişim (ΔL) gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Malzeme ısıtıldıktan sonra uzunluğunda meydana gelen değişim

2.6. Polimerlerde Elektriksel İletkenlik

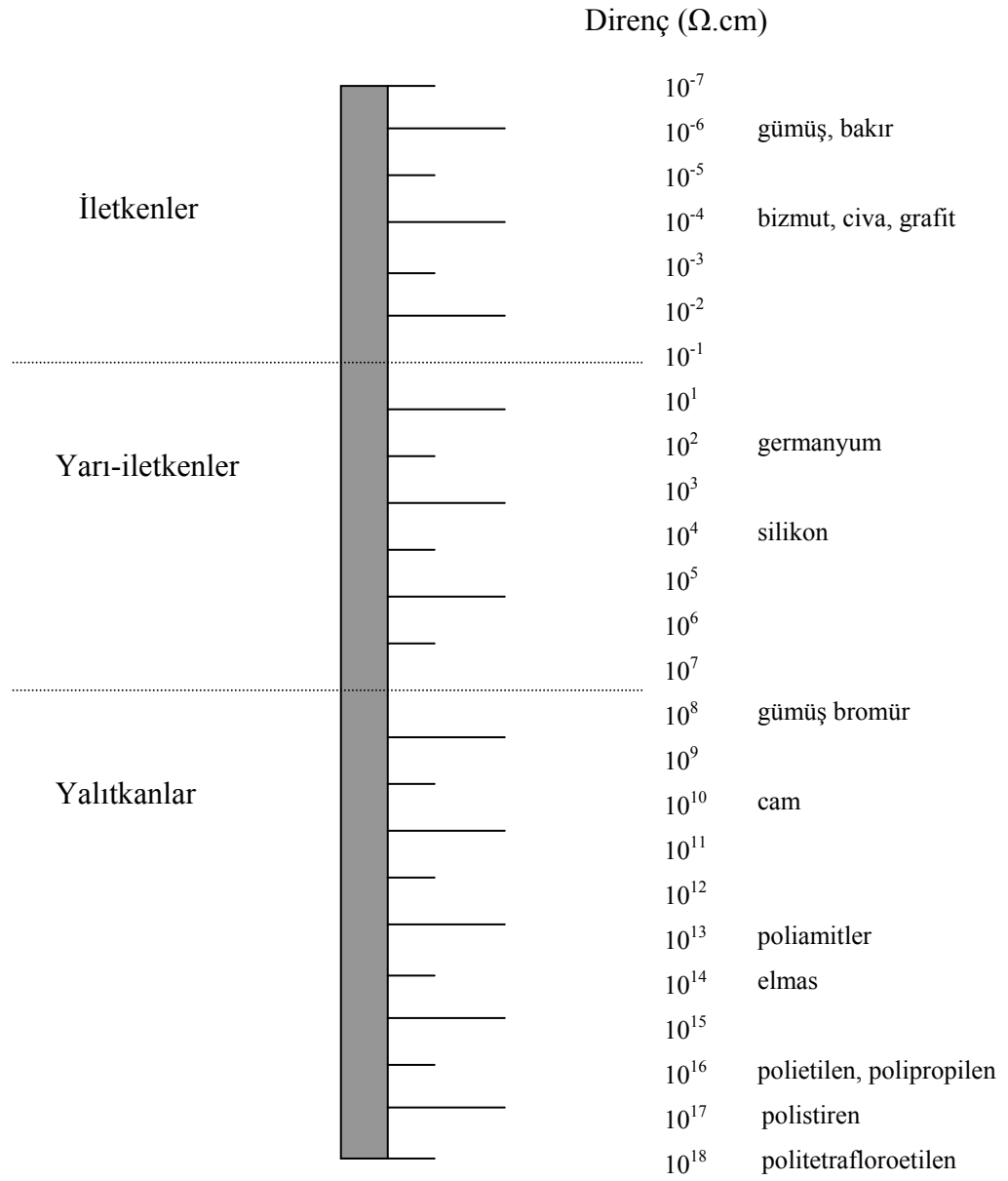
Malzemelerin elektriksel özellikleri elektronların hareketleri ile ilgilidir. Elektronların elektriksel alan, manyetik alan, elektromanyetik radyasyon ve sıcaklık etkisinde davranışları elektriksel özelliklerini oluşturur. Burada en önemli etken değerlik (valans) elektronlarıdır. Bir atomda değerlik elektronları bulundukları enerji düzeyinde çekirdek çevresinde hareket halindedirler. Elektron içeren en yüksek enerji düzeyine değerlik (valans) düzeyi ve bunun üstündeki boş enerji düzeyine ise iletkenlik düzeyi denir (Şekil 2.17). Bu iki enerji düzeyi arasında elektronların geçişini sağlamak için gerekli enerjiye band eşik enerjisi denilmektedir. Enerji bandları kısmen boş olan elemanlarda en üst düzeydeki elektronlar çok az bir enerji ile üstte boş düzeye yükseltilebilirler. Bu durumda serbest hale gelen elektronlar elektriksel alan etkisinde artı elektroda doğru hareket ederek iletkenlik sağlarlar. Bu malzemeler elektriksel iletken olarak adlandırılır (Onaran 2006).



Şekil 2.17. Bir malzemenin enerji düzeylerinin şematik gösterimi

Yalıtkanlarda enerji bandlarından biri elektronlarla tamamen doludur. Kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyüktür. Elektronlar iletkenlik bandına geçebilmek için yeterli enerjiye sahip olmadıkları için iletkenlik sağlayamazlar. Yarıiletkenlerde ise band eşik enerjisi yalıtkanlara göre daha küçüktür. Bu nedenle ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik düzeyine geçebilirler ve iletkenliği sağlarlar (Esencan 2006).

Polimerlerin genel olarak yalıtkan oldukları söylenebilir. Yapılarında bulunan elektronların veya iyonların hareketleri kısıtlıdır. Polimerlerin çoğunda öz direnç değeri $10^{12} - 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ aralığında değişmektedir. Şekil 2.18’de polimerlerle birlikte diğer malzemelerin elektriksel direnç değerleri karşılaştırmalı olarak görülmektedir (Richerson 1992). Polimerlerin iletkenliklerini etkileyen pek çok faktör vardır; polimerin kimyasal yapısı, üretiminden kaynaklanan yapıda kalmış olabilecek safsızlıklar, katkı maddeleri bunlardan bazılarıdır. Öz direnç değeri, sıcaklıkla değişir ve metallerin aksine polimerlerinki sıcaklıkla azalır. İletkenliği etkileyen diğer faktörler voltaj, frekans, basınç değerleri ve ortam koşullarıdır. Örneğin, polimerik bir malzemenin önemli miktarda nem adsorbe etmesi öz direnç değerini büyük oranda düşürebilir (Goosey 1985).



Şekil 2.18. Maddelerin oda sıcaklığındaki elektriksel direnç değerleri (Goosey 1985)

Yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür ki, yalıtkan bir polimer matris içerisine iletken parçacıklar (karbon siyahı, grafit tozu, metal ve seramik partiküller) yerleştirildiğinde iletken kompozitler elde edilebilmektedir. Al, Au, Ag, Cu, paslanmaz çelik, karbon ve grafit dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Fakat metalik tozlar dolgu maddesi olarak kullanıldığında kompozitler genellikle oksitlenmeye maruz kalırlar ve zamanla iletkenliklerini yitirirler. İletken partiküllerin polimer matris içine katılması karmaşık bir işlemdir ve çoğunlukla partikül-partikül ve partikül-polimer etkileşimine bağlıdır. İletken kompozitlerin elektriksel özelliklerini belirleyen diğer etmenler ise dolgu maddesinin şekli, boyutu, derişimidir. Bunların dışında üretim işlemi sırasındaki değişkenlerin de özellikleri önemli ölçüde etkilediği görülmüştür (Kalyon ve ark. 2002).

Farklı matris ve dolgu maddeleri kullanılarak hazırlanan iletken kompozitlerin üretimi değişik kullanım alanları sağlar. Polimer matrisli iletken kompozitler ısıtıcılarda, rezistörlerde, sensörlerde, antistatik uygulamalarda ve elektromanyetik dalgalarından koruma amaçlı kullanılırlar. İletken polimerler metallerle karşılaştırıldığında korozyona uğramamaları, hafif olmaları ve iletkenliklerinin istenilen değerde ayarlanabilmesi ile büyük kullanım avantajları sağlarlar (Kalyon ve ark. 2002, King ve ark. 2001).

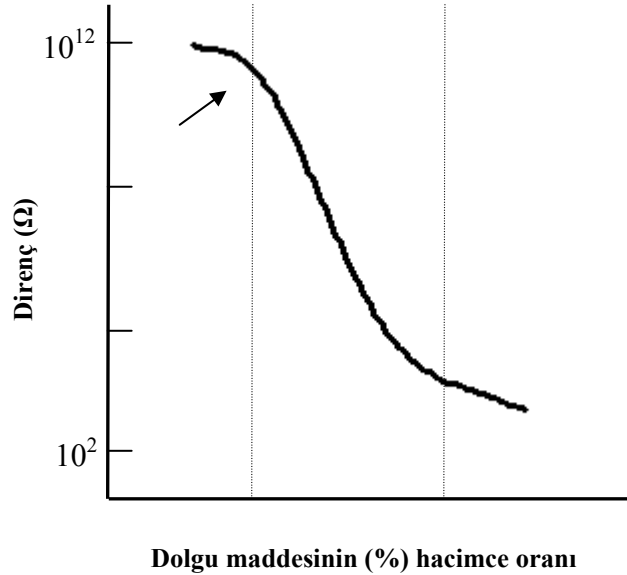
ESD (elektro statik deşarj), elektrostatik şarjın aniden değişimi elektronik sistemleri oluşturan devre elemanları, ileri teknoloji ürünleri üzerinde onarılamayacak arızalara ve ürün kalitesinde düşüslere sebep olmaktadır. Bu cihazları taşıma, depolama ve kullanım sırasında doğabilecek zararlardan korumak amacı ile birçok çalışma yapılmış, yeni malzemeler geliştirilmiştir (Strümpfer ve Glatz-Reichenbach 1999). ESD için hacimsel direnç değeri 10^4 – 10^{11} Ω .cm olarak belirlenmiştir (Anonim 2001).

İletken kompozitler ayrıca EMI (elektromanyetik parazit) kalkanı olarak kullanılmaktadır. Elektromanyetik dalgaları soğuran bu malzemeler elektromanyetik enerjiyi belli bir alanda belli değerlerle sınırlar veya yayılmasını önlerler (Strümpfer ve Glatz-Reichenbach 1999). EMI için gerekli olan hacimsel direnç değeri yaklaşık olarak 10^1 Ω .cm'dir (Chung 2001b).

İletken polimerler yapıştırıcılarda da kullanılırlar. Bu malzemeler epoksi, silikon, poliüretan ve poliamit gibi polimerlerin içerisinde kullanılır, yüksek

elektriksel iletkenlik ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) ve ısı iletkenlik ($\sim 1 \text{ W/mK}$) değerlerine sahip olması beklenir (Str mpler ve Glatz-Reichenbach 1999).

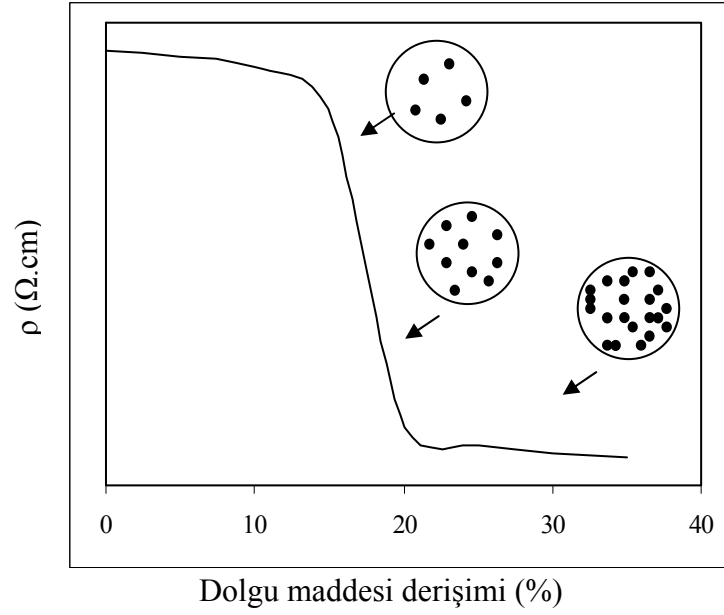
Kompozitlerin elektriksel davranışları perkolasyon modeli ile açıklanır. Bu modelde direnç değerinin kompozit içerisindeki dolgu maddesinin (%) hacimsel oranı ile değişimi incelenir. Perkolasyon eşiği, yalıtkan fazın direncinin düşmeye başladığı noktada dolgu maddesinin kompozit içerisindeki (%) hacimsel oranıdır (şekil 2.19). Bu nokta dolgu maddelerinin birbirleri arasında kurdukları iletken köprüler ile ilgilidir (Moffatt ve ark. 1986). Dolgu maddesinin miktarı arttıkça kompozit içerisinde daha fazla iletken köprü oluşacak ve daha düşük direnç değerlerine ulaşılacaktır. Düşük derişimlerde iletken dolgu maddeleri arasında bir etkileşim söz konusu değildir, bu durumda kompozit yalıtkanır. Dolgu maddeleri derişimin artması ile birbirlerine daha çok yaklaşırlar. Elektronlar iletken partiküller arasında hareket ederek, elektriksel akımın oluşmasını sağlarlar (atlama veya t nellesme). Derişim daha da arttıkça partiküller fiziksel olarak birbirlerine daha çok yaklaşırlar ve bir ağ yapı oluştururlar (perkolasyon durumu) (Kalyon ve ark. 2002, Moulart ve ark. 2004).



şekil 2.19. Perkolasyon eğrisi (Moffatt ve ark. 1986)

İletken partiküller birbirlerine yakınlarsa elektronlar partiküller arasında atlayarak elektriksel iletimi sağlarlar. 10 nm'ye kadar olan aralıklar atlanabilir. Bu olaya atlama veya tünelleşme denilir. Ancak tünelleşmenin atlamadan farklı, özel bir durumu vardır. Tünelleşmede elektronlar bir iyon veya molekülün değerlik (valans) düzeyinden diğer iyon veya molekülün boş enerji düzeyine atlarken bir enerji değişimi gözlenmez. Fakat atlama modelinde elektronların başka bir enerji düzeyine atlamaları için belli bir aktivasyon enerjisine sahip olmaları gerekir (Bigg 1986).

Polimer kompozitler en az iki bileşenden oluşur. Polimer matris içerisinde dolgu maddesi olarak metal veya seramik anorganik bir toz, karbon gibi organik bir malzeme veya iletken bir polimer olabilir. İletkenlik, dolgu maddelerinin matris içerisindeki derişimine bağlıdır. Düşük derişimlerde partiküller arasındaki mesafe fazladır, iletkenlik yalıtkan matris tarafından engellenir (Şekil 2.20). Yeterli miktarda partikül eklendiğinde, partiküller birbirine yaklaşır. Böylece malzeme içerisinde iletken yollar oluşur. Bu noktadaki dolgu maddesi derişimi, perkolasyon eşiği olarak adlandırılır. Bu aralıkta küçük derişim değişikliklerinde bile iletkenlik değeri farklılık gösterebilir. Yüksek derişimlerde, iletken yolların sayısı artarak üç boyutlu bir ağ örgü oluştururlar. Bu noktadan sonra daha fazla dolgu maddesinin eklenmesi iletkenliği çok etkilemez (Strümpfer ve Glatz-Reichenbach 1999).



Şekil 2.20. Bir kompozitin elektriksel direnç değeri dolgu maddesinin derişimine bağı olarak değışimi (Strümpfer ve Glatz-Reichenbach 1999).

2.7. Dielektrik Sabiti ve Polarizasyon

Dielektrik malzemeler dışarıdan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahiptirler. Elektriksel alan etkisinde elektriksel yüklü elektronlar, iyonlar yer değıştirirler. Elektriksel yük merkezleri kayar ve sonuç olarak elektriksel kutuplaşma ve malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi oluşur (Onaran 2006).

Malzemelerde polarizasyon sıcaklık, frekans ve uygulanan elektriksel alana bağı olarak değışir (İyibakanlar 2003, Deligöz 2002). Elektriksel alan altında malzemede üç tür polarizasyon (kutuplaşma) oluşur:

- 1) İndüklenmiş Polarizasyon: Atomik ve elektronik polarizasyonun toplamıdır. Elektronik polarizasyon, elektriksel alan altında elektronların atom çekirdeklerine göre yer değıştirmesidir. Atomik polarizasyon ise materyallerdeki atom çekirdeklerinin uygulanan elektriksel alan ile birbirine göre yer değıştirmesidir. Pozitif yükler elektriksel alanla aynı yönde negatif yükler ise ters yönde hareket ederler, böylece dipol moment artar. Elektronik polarizasyon 10^{-14}

sn' de meydana gelirken, atomik polarizasyon ise 10^{-13} - 10^{-12} sn' de meydana gelir. Elektronik polarizasyon atomik polarizasyona göre çok daha büyüktür.

2) Yönlendirme Polarizasyonu: Polar malzemeler dıştan bir elektriksel alan uygulanmamış olsa bile kalıcı dipollere sahiptirler. Elektriksel alan uygulandığında dipoller dönmeye başlar ve alan ortadan kaldırıldığında aynı hızda kalarak sürekli kutuplaşma sağlarlar.

3) Yüzey (serbest yük) Polarizasyonu: Dielektrik malzemelerin molekül ve atomlarına bağlı yükler dielektriğin içinde kendi kendilerine yer değiştirebilir, fakat nötralize olmazlar. Elektriksel alanda yükler serbest olarak hareket ettiği için kapasitans artar.

Dielektrik sabiti bir alan etkisi altında malzemede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinden ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Dielektrik sabiti bir kapasitörün dielektrikle doldurulmuş kapasitansının aynı kapasitörün plakalar arası boş iken sahip olduğu kapasitans değerinin oranına eşittir.

$$K = C_m / C_v \quad (2.3)$$

Eşitlikte,

K: Dielektrik sabiti,

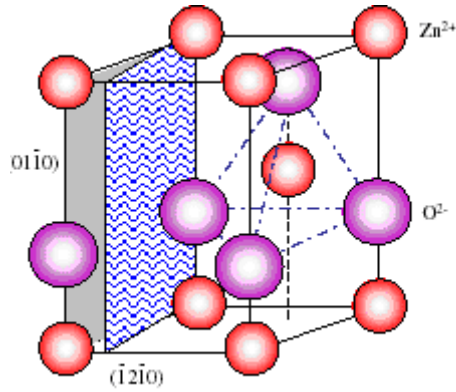
C_m : Dielektrik materyalin kapasitansı (Farad),

C_v : Boşluğun kapasitans (Farad) değeridir.

Malzemelerin dielektrik sabiti değerleri 1–1000 arasında değişir. Yapısında polar gruplar bulunan bileşiklerin dielektrik sabitleri daha büyüktür. Çünkü dipolleri bir elektriksel alan altında hareket edebilir, yönlenebilir ve büyük dipol momentleri oluşur. Polimerlerin ise dielektrik sabitleri oldukça küçüktür.

2.8. Çinko Oksit

Çinko oksit, wurtzite (simetrik hekzagonal) yapıda (Şekil 2.21) yarıiletken bir malzemedir (Zhou ve ark. 2004). Yapısı basitçe Zn^{+2} ve O^{-2} iyonlarının kendi aralarındaki dizilimleri ile oluşturdukları tetrahedral plakalardan meydana gelmiştir (Coleman ve Jagadish 2006). Yapıda Zn^{+2} ve O^{-2} iyonlarının dizilimleriyle ortaya çıkan tetrahedral plakalar görülebilmektedir. Bu simetrik tetrahedral yapı ZnO'nin piezoelektrik ve piroelektrik özelliklerini sağlar. ZnO'nin diğer bir özelliği de polar yüzeyleridir. Zıt yüklü iyonlar, (+) yüklü Zn (0001) ve (-) yüklü O (0001) düzlemlerini oluştururlar (Wang 2004). Bu düzlemler polar özellikleri ile en yüksek yüzey enerjisine sahiptirler (Özer 2006).



Şekil 2.21. ZnO'nin kristal yapısı (wurtzite)

Çizelge 2.4'de hacimsel ZnO'nin bazı fiziksel özellikleri görülmektedir. Ancak unutulmamalıdır ki, yarıiletken malzemelerin boyutları küçüldükçe bazı fiziksel özelliklerinde değişimler gözlenmektedir. Bu özellikler “kuantum boyut etkisi” olarak adlandırılmaktadır (Fan ve Lu 2005).

Çizelge 2.4. Çinko oksitin fiziksel özellikleri (Cadaru ve ark. 2007, Fan ve Lu 2005)

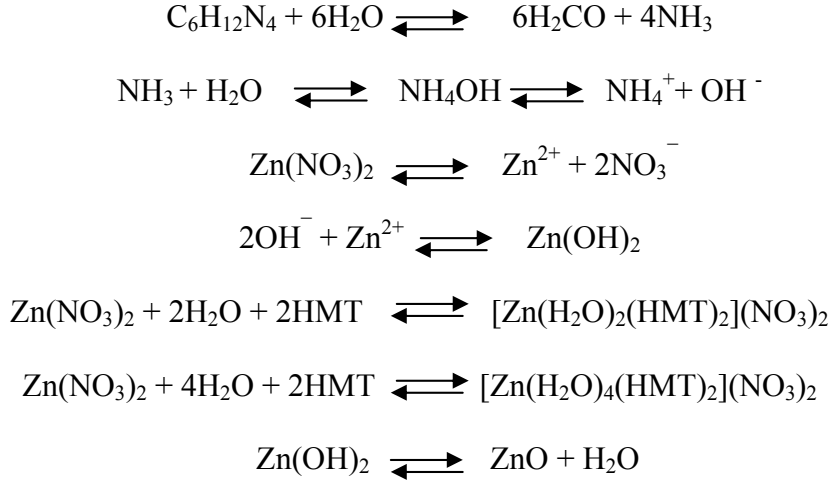
Özellikler	Değer
Latis sabitleri (T = 300 K)	
a_o	0,32469 nm
c_o	0,52069 nm
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Görünüm	Beyaz toz
Mohs sertliği	5
Çözünürlüğü	Suda (-), alkali veya asit (+)
Ergime noktası	1975 °C
Dielektrik sabiti	8,66
Enerji boşluğu	3,4 eV
Taşıyıcı konsantrasyonu	<10 ⁶ cm ⁻³
Uyarım (aktivasyon) enerjisi	60 meV
Etkin elektron kütlesi	0,24
Elektron hareketliği (T = 300K)	200 cm ² /Vs
Etkin boşluk kütlesi	0,59
Boşluk hareketliği (T = 300K)	5–50 cm ² /Vs

2.8.1. Çinko oksit sentezi

Kolay üretilebilmesi, ucuz olması ve sahip olduğu çeşitli özellikler nedeni ile malzeme bilimine yönelik araştırmalarda çinko oksit giderek artan bir önem kazanmaktadır. Nano yapıdaki çinko oksit farklı yöntemler ile sentezlenebilmektedir. Kimyasal ve fiziksel buhar birikimi (Maruyama ve Shionoya 1992, Kim ve Sigmund 2004), sol-jel (Mondelaers ve ark. 2002), mikro-emülsiyon (Han ve ark. 2007), hidrotermal sentez (Baruah ve Dutta 2009) bu yöntemlerden bazılarıdır.

Ancak yaş kimyasal yöntem geleneksel üretim yöntemlerine göre daha iyi bir alternatiftir (Rul ve ark. 2006). Yaş kimyasal yöntem az enerji, basit cihazlar ve ucuz hammadde gereksinimi duyulan çevre ile dost bir sentez biçimidir. Ayrıca sentez sırasında parametreler değiştirilerek, elde edilen tozun şekli ve boyutu kontrol edilebilmektedir.

Bu yöntemde heksametilentetramin (HMT) suda formaldehit ve amonyağa ayrışır (Şekil 2.22). Amonyak ise amonyum ve hidroksil iyonlarına ayrışır. Hidroksil iyonları ortamdaki Zn^{+2} katyonları ile birleşerek çinko hidroksit ($Zn(OH)_2$) oluşturur. Daha sonra da kondenzasyon ile ZnO partikülleri oluşur. Nitrik asit (HNO_3) çözelti içerisinde nitrat (NO_3^-) ve hidrojen (H^+) iyonlarına ayrılmaktadır. Katılan nitrik asit miktarı çözelti içerisindeki OH^- ve NO_3^- iyonlarının derişimini değiştirdiğinden $Zn(OH)_2$ ve ZnO oluşumlarını da etkilemektedir (Lee ve ark. 2009).



Şekil 2.22. HMT ve çinko nitrat heksahidrat kullanımı ile yaş kimyasal yöntemde çinko oksit üretimi

2.8.2. Çinko oksidin kullanım alanları

Çinko oksit ticari olarak büyük önem taşıyan bir malzemedir. Lastik, boya ve hayvan yemi üretiminde, seramik ve kimya sanayisinde, elektronik ve farmasötik uygulamalarda kullanılır (Triboulet ve ark. 2005).

Çinko oksit hem yarıiletken hem de piezoelektrik özellikleri gösteren tek malzemedir. Farklı koşullarda çalışılarak çok çeşitli nano yapılar sentezlenebilir. Yüksek kalitede kristallerin ve epitaksiyal tabakaların üretilebilmesi ile ZnO'e olan ilgi artmaktadır. Bu yapıların ve özelliklerinin çeşitliliği, çinko oksidin katalizör, yarıiletken, varistör, optoelektronik, sensör, transdüser uygulamalarında ve biyomedikal alanda giderek artan oranda kullanımını sağlamaktadır (Wang 2004).

Çinko oksidin oda sıcaklığında band aralığı 3,4 eV'dur. Ayrıca çinko oksit güçlü bir uyarım enerjisine (60 meV) sahiptir. Isıl enerjisi oda sıcaklığında 26 meV'dur. Düşük enerji verildiğinde bile çinko oksit etkin bir uyarım emisyonu değerine sahiptir. Bu nedenle mavi-UV ışık aralığında kullanılan bir malzemedir (Wang 2004).

Çinko oksit esaslı varistörler lineer olmayan akım-voltaj karakterleri ile ani voltaj yükselmelerinde direnci ani bir şekilde düşürerek, akımı kendi üzerinden geçirirler. Böylece elektronik devreyi korumuş olurlar (Ellmer 2008).

ZnO'in aktif kanal olarak kullanıldığı ince film transistorler yüksek alan etkili hareketlilikleri ile amorf silikon transistörlerle göre daha çok tercih edilmektedirler. ZnO filmler kullanılarak hazırlanan yüzey akustik dalga filtreleri radyo ve video frekans kablolarında kullanılmaktadır. Piezoelektrik özelliği nedeni ile ZnO filmler 100 MHz'de çalışan ultrasonik transdüser dizilerinde tercih edilmektedir.

ZnO ayrıca zehirli gazların belirlenmesinde de etkilidir (Fan ve Lu 2005). Metal oksit bazlı gaz sensörleri yüzeydeki O^- , O_2^- , H^+ ve OH^- gibi reaktif kimyasal yapılar ile gaz moleküllerinin etkileşiminin sonucu olarak elektriksel dirençlerinde meydana gelen değişim ile bu gazlara karşı hassasiyet göstermektedirler (Wang 2004). Atmosfer ortamında O_2 gazı çinko oksit tane yüzeylerine adsorbe olur ve tanelerden elektron çeker. Yüzeyde oluşan enerji bariyeri nedeni ile çinko oksitin havadaki direnci yüksektir. Yüzey bir gaza maruz kaldığında yüzeyde adsorbe olmuş iyonik oksijen molekülleri harcanacağı için direnç düşer. Direnç değerindeki değişim ortamdaki gazı ve derişimini belirler (Özer 2006).

2.9. Yüzey Modifikasyonu

Polimerik nanokompozitler hazırlanırken en büyük problem organik matris içerisinde anorganik dolgu maddelerini dağıtmaktır. Anorganik partiküller yüksek yüzey enerjisine sahip oldukları için genel olarak kararlı değildirler. Bu nedenle partiküller arasında topaklaşmalar oluşur. Polimer içerisinde yüzeyleri kaplanmış partiküllerin daha az topaklaşma eğiliminde olduğu görülmüştür. Organik ve anorganik maddeler arasında oluşturulacak kimyasal bir bağ dolgu maddelerinin matris içinde homojen bir biçimde dağılımını sağlar (Sangermano ve ark. 2007).

Eşleşen ve eşleşmeyen olmak üzere iki tür yüzey modifikasyonu vardır. Eşleşmeyen yüzey modifikasyonunda dolgu maddesi ve polimer arasında güçlü bir bağ yoktur. Amaç, partikülleri matris içerisinde dağıtmak, kompozitlerin

işlenmesini kolaylaştırmaktır. Zayıf yüzey bağları nedeni ile kompozitlerin dayanım değerleri genelde düşerken kırılma dayanımları yükselir. Bu amaçla (C₁₆₋₂₀) yağ asitleri ile bunların tuzları kullanılır. Bunlar bazik ve amfoterik dolgu maddelerine özellikle kalsiyum karbonata bağlanırlar. Eşleşen bağlayıcılar ise partiküller ve matris arasında güçlü ve dayanıklı etkileşimi sağlarlar. Böylece kompozitlerin dayanımları artar. En sık kullanılan bağlayıcılar orgono-silanlardır. Silanlar dışında orgonotitanlar, alümina, zirkonatlar da bağlayıcı olarak kullanılırlar. Ancak silanlar kadar etkili değildirler.

Polimer-dolgu maddesi etkileşimini artırmak için kullanılacak diğer bir yöntem de polimere fonksiyonel bir grup eklemektir. Asidik gruplar (karboksilik ve süksinik anhidrit) ve yine alkoksi silanlar bu amaçla kullanılır. Asit ve anhidrit fonksiyonel gruplu bu polimerler özellikle bazik ve amfoterik dolgu maddeleri (kalsiyum karbonat, alüminyum hidroksit gibi) ile kullanıldığında etkilidir (DeArmitt ve Rothon 2002).

En etkili yöntem ise yüzeyi aktif polimerler kullanmaktır. Bu polimerler partikül yüzeyine adsorbe edilirler. Partikül yüzeyi ve polimer zincirindeki sayısız monomer birimi arasında van der Waals etkileşimi gerçekleşir.

Çinko oksit sahip olduğu belirgin fiziksel ve kimyasal özellikler ile son yıllarda giderek daha da artan bir biçimde ilgi çekmektedir. Kimyasal dayanımı, düşük dielektrik sabiti, katalizör etkisi, antibakteriyel olması, UV ve IR absorpsiyonunda intensive olması gibi sebeplerle pek çok alanda kullanılmaktadır. Polimer matris içerisine ZnO partikülleri eklenmesi, polimerin mekanik, optik ve elektriksel özelliklerinde iyileşme sağlamaktadır. Ancak, diğer nano partiküllerde de olduğu gibi ZnO yüksek yüzey enerjisine sahip olduğu için partiküller topaklanabilmektedirler (Tang ve ark. 2006).

Yapılan bir çalışmada PMMA/ZnO nanokompozitler aşırı polimerizasyonu yöntemi ile hazırlanmıştır. Metakrilik asit karboksil grupları ZnO'nin hidroksil grupları ile reaksiyona girerek kompleksler oluşturmuştur. Reaksiyon sonucu ZnO'nin kristal yapısı değişmemiştir. Dolgu maddeleri polimer içerisinde topaklaşmadan dağılmış, polimer matris ile uyumlu hale gelmiştir (Tang ve ark. 2006).

2.10. Polimer Kompozitleri Hazırlama Yöntemleri

Polimer kompozitler, organik ve anorganik maddeleri ve bu maddelerin özelliklerini bir arada barındıran hibrit malzemelerdir. Kompoziti oluşturan maddelerin arasında birincil kimyasal etkileşimler bulunmaz. Polimer kompozitlerde matris bileşeni polimer, dolgu maddelerini bir arada tutar. Kompozitin şeklini ve kullanım sıcaklığını belirler. Matris malzeme kompozit boyunca sürekli faz halindedir, dolgu maddeleri genellikle kompozitin kesikli fazıdır. Dolgu maddesi olarak lifler veya farklı şekillerde partiküller kullanılır. Dolgu maddesi seramik, metal veya yine bir polimer olabilir (Saçak 2005, Zhang ve ark. 2005).

Kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan bazı yöntemler şunlardır (Zhang ve ark. 2005):

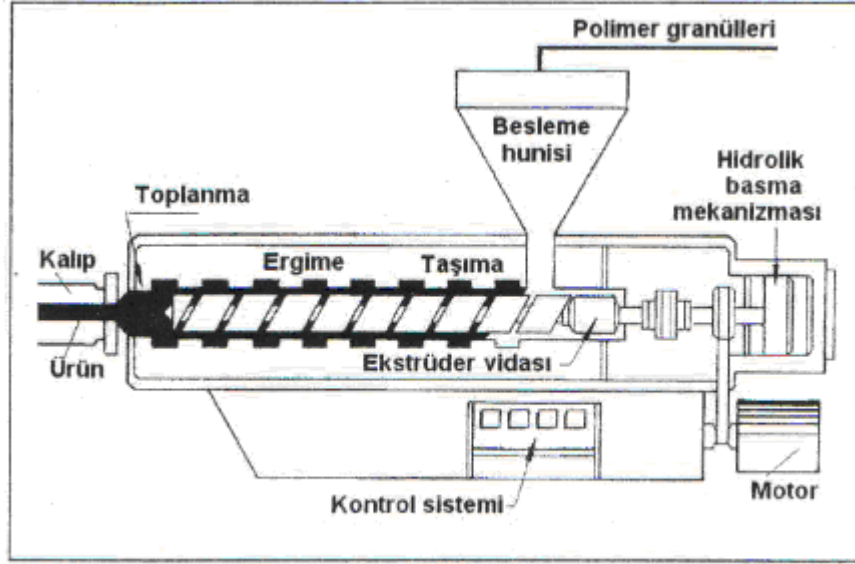
- i) Sol-jel karıştırma yöntemi,
- ii) Dolgu maddelerinin erimiş veya çözelti içerisindeki polimer matrise doğrudan eklenmesi,
- iii) In-situ polimerizasyon.

2.10.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, akışkan hale getirilen bir maddenin, amaca uygun olarak şekillendirilmiş bir kalıptan basınç altında sürekli geçirilerek şekillendirilmesidir. Ekstrüderlerde film, levha, boru, çubuk, profil ürünler hazırlanır. Bir ekstrüder dört ana kısımdan oluşur: besleme hunisi, vida, kovan (silindir) ve kalıp. Vida kovan içerisinde bulunur.

Şekil 2.23’de gösterildiği gibi ekstrüzyon cihazında toz veya granül haldeki malzeme besleme hunisinden kovana gönderilir. Burada bulunan bir veya daha fazla vidanın yardımı ile ileri itilir, kovan içerisinde ilerledikçe gerek kovan duvarlarından aldığı ısı ile gerekse kaymanın meydana getirdiği iç sürtünmeden dolayı ısınır, yumuşar ve erir. Kovan ucuna ulaştığında kalıptan basılarak geçmeye zorlanır. Kalıptan çıktıktan sonra kalıp boşluğunun şeklini alan ürün yumuşaktır. Bu nedenle bir çekme sistemi ile sürekli çekilerek su dolu kanal

içerisinden geçirilerek veya su püskürtülerek soğutulur ve istenilen uzunlukta kesilir (Akkurt 2007, Saçak 2005).



Şekil 2.23. Ekstrüzyon cihazı (Akkurt 2007)

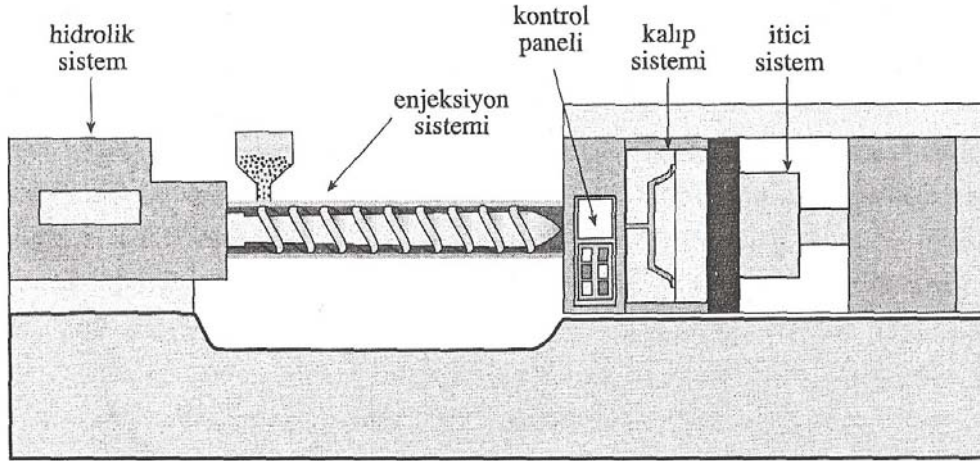
Ekstrüder kovanları yüksek basınca dayanacak şekilde yapılır. İç ve dış kısımları genelde silindiriktir. Kovan içerisinde bulunan vida polimeri kovan girişinden kalıba kadar taşır. Vidalarda genellikle besleme, sıkıştırma ve ölçme bölgesi olmak üzere üç bölüm bulunur. Besleme bölgesi maddelerin ön ısıtmadan geçtiği ve taşındığı kısımdır. Bu bölgede vidanın dış yüksekliği en büyüktür. Polimerin erimesi sıkıştırma bölgesinde başlar. Bu bölgede vidanın dış yüksekliği dereceli olarak artar ve daha sonra dış yüksekliğinin en küçük, basıncın da en yüksek olduğu ölçme bölgesine geçilir. Besleme yapıldıktan sonra silindir içerisinde sürekli artan basınç, kalıp bölgesinde hızla azalarak ürünün ekstrüderden çıktığı noktada sıfırlanır.

Vida çapı (D) ve uzunluğun (L) etkisi genellikle L/D oranı ile ifade edilir. L/D oranı üretim kapasitesine ve işlenecek plastik malzemenin türüne göre seçilir. Kalıplama basıncını yükseltmek ve daha iyi bir karışım sağlamak için iki veya daha fazla vida kullanılır (Saçak 2005).

2.10.2. Enjeksiyon

Bu yöntemde akışkan haldeki polimer basınç altında kapalı bir kalıp içerisine doldurulur. Soğutma işleminden sonra kalıp açılır ve ürün alınır. Enjeksiyon yöntemi, ekstrüzyonla birlikte termoplastiklerin şekillendirilmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir. Bazı değişikliklerle termoset ve kauçukların şekillendirilmesinde de kullanılır (Saçak 2005).

Enjeksiyon yönteminde (Şekil 2.24) ilk olarak toz veya granül biçimde olan malzeme besleme hunisinden silindire aktarılır. Burada malzeme eriyene kadar ısıtılır. Silindir içinde bulunan vida ileri doğru hareket ederek malzemeyi ön kısma taşır. Burada toplanan malzeme basınç uygulanarak, meme denilen bir geçiştan kalıp içerisine girmesi için zorlanır. Kalıp içindeki malzeme katılaşıncaya kadar basınç altında tutulur. Kalıp açılmadan önce vida geriye çekilir. Kalıp açılır ve parça çıkarılır (Akkurt 2007).

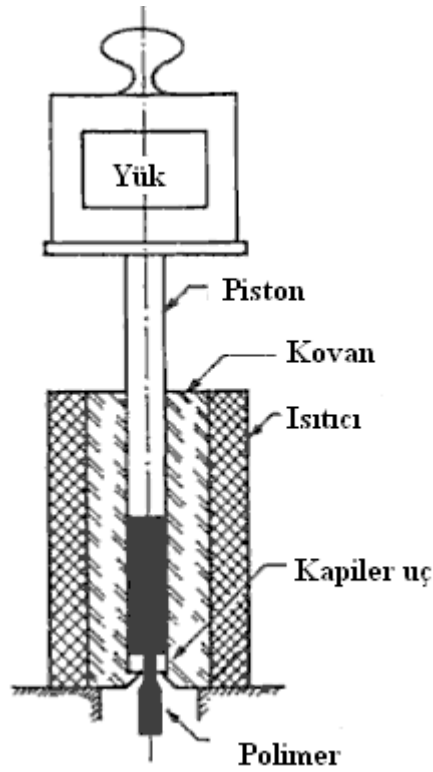


Şekil 2.24. Enjeksiyon cihazı (Saçak 2005)

2.11. Malzemelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

2.11.1 Erime akış indisi

Bir polimerin erime akış indisi, çapı ve uzunluğu bilinen bir kapiler içerisinde kontrollü basınç ve sıcaklık altında 10 dakika içerisinde ekstrüde edilen toplam malzemenin ağırlığını verir (Beşergil 2003, Cheremisinoff 1990). Şekil 2.25’de erime akış indisi cihazının kesiti görülmektedir.

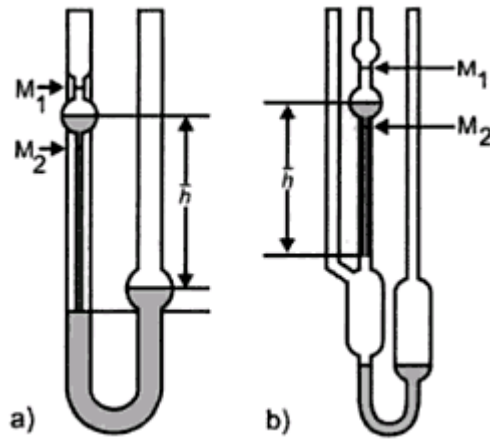


Şekil 2.25. Erime akış indisi cihazı

2.11.2. Viskozite ölçümü

Molekül ağırlığı polimerlerin fiziksel özelliklerini doğrudan etkileyen önemli bir değişkendir. Genelde molekül ağırlığı yüksek polimerler daha tokurlar, ancak çok yüksek molekül ağırlığı polimerlerin işlenmesini zorlaştırır. (Stevens 1999).

Polimerlerin moleköl ağırlığının bulunması için kullanılan yaygın yöntemlerden biri de seyreltik çözeltilerin vizkositesinin bulunmasıdır. Sıvı ya da çözeltilerin kapiler bir borudan akıtılarak vizkositesinin bulunması için bir bölümü kılcal borudan oluşmuş Ostwald ve Ubbelohde viskozimetreleri kullanılır (Saçak 2002). Şekil 2.26’da iki farklı viskozimetre; Ostwald ve Ubbelohde viskozimetrelerinin şekilleri verilmiştir. M_1 ve M_2 ölçüm noktalarıdır.



Şekil 2.26. Kapiler viskozimetreler a) Ostwald b) Ubbelohde viskozimetreleri (Kulicke ve Clasen 2004)

Polimerlerin viskozite yöntemi ile mol kütleleri bulunurken farklı derişimlerdeki çözeltilerin viskozimetrenin kılcal kolundaki akış hızları belirlenir. Çözelti viskozitesinin çözücü viskozitesine oranı diğer bir deyişle çözelti ve çözücünün akış sürelerinin oranı bağıl viskoziteyi tanımlar.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (2.4)$$

Eşitlikte,

η_r : bağıl viskozite,

η : çözelti viskozitesi (dl/g),

η_0 : çözücü viskozitesi (dl/g),

t : çözeltinin viskozimetredeki akış süresi,

t_0 : çözücünün viskozimetredeki akış süresidir.

Bağıl viskozite değerinden 1 sayısı çıkarılarak spesifik viskozite, η_{sp} elde edilir.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (2.5)$$

Çözeltinin derişimi arttıkça viskozitesi de artar. Bu nedenle derişimin etkisini ortadan kaldırmak için intrinsik viskozite tanımlanmıştır (Rosen 1993).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / c) \quad (2.6)$$

Intrinsik viskozite ile polimerlerin molekül ağırlığı Mark-Houwink-Sakurada eşitliği ile bulunur.

$$\eta = KM_w^a \quad (2.7)$$

Eşitlik sabitken, K ve a polimer-çözücü sistemine göre değişir. Bu sabitlerin büyüklüğü polimer türü, çözücü türü, sıcaklık ve polimerin mol kütlesi dağılım sınırlarından etkilenir (Saçak 2002).

2.11.3. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, polimerlerdeki zincir konfigürasyonu, dizilme dağılımı ve mikroyapıyı belirlemek için kullanılan önemli bir yöntemdir. Diğer spektroskopi yöntemlerinden farkı; i) ışın enerjisinin öteki yöntemlerde olduğu gibi elektronlar tarafından değil, çekirdekler tarafından

absorplanması, ii) aralarındaki enerji farkı ölçülecek seviyelerin maddede normal olarak hazır olmaması, ancak madde üzerine uygulanan şiddetli bir manyetik alan tarafından ortaya çıkarılmasıdır (Gündüz 2005).

NMR tekniğinde, atom numarası ve kütle numarası çift sayılı olmayan çekirdeklerin oluşturdukları spinin özelliklerinden yararlanılır. Hidrojen, ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O ve ^{19}F bu tip çekirdeklerdir. Bu çekirdekleri içeren malzemelere kuvvetli bir manyetik alan uygulandığında enerji seviyesi ikiye ayrılır; alana paralel ve anti paralel spinlerle gösterilen iki hal oluşur. Haller arasındaki geçişler bir enerjinin absorplanmasına veya emitlenmesine yol açar.

Frekans, ν 'nin değişmesi ile oluşan enerji değişikliği bir rezonans piki olarak gözlenir. Rezonanslardaki yer değiştirmeye kimyasal kayma denilir ve δ işaretli skalada frekans (veya eşdeğer alan kuvveti) olarak ölçülür. δ skalasının sıfırı, bir maddedeki eşdeğer protonların tek rezonansının belirlediği ve minimum kimyasal kaymayı gösteren bir referans noktasıdır.

^{13}C NMR'ın proton NMR'a göre en büyük avantajı, daha geniş bir kimyasal ayrılma olanağı sağlamasıdır. Ayrıca karbon çekirdeklerinin rezonansları atomların yerleri ve komşuluk durumları dışında molekülün konfigürasyonuna karşı da daha hassastır (Beşergil 2003).

2.11.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

Polimerlerin yapısını ve fonksiyonel grupları analiz etmek için en çok kullanılan yöntemlerden biri de IR spektroskopisidir. IR spektrometresi ile kullandığınız cihazın aksesuarlarına bağlı olarak gaz, sıvı ve katı haldeki numuneler analiz edilebilmektedir. Bu yöntemle bilinmeyen malzemelerin yapısı nitel olarak tanımlanabildiği gibi, kompleks bir karışımdaki bileşenlerin nicel ölçümleri de yapılabilir (Beşergil 2003).

İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm'ye kadar değişir. Bu aralık çok geniş olduğundan dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir. Bu bölgeler, kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları Çizelge 2.5'de verilmiştir (Gündüz 2005).

Çizelge 2.5. İnfrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları

Bölge	Dalga boyu (nm)	Dalga sayısı (cm ⁻¹)
Yakın	780-2500	12800-4000
Orta	2500-50000	4000-200
Uzak	50000-1000000	200-10
Çok kullanılan	2500-15000	4000-670

Moleküller, iki farklı iç enerji kuantum hali arasında geçişe uğrarsa emisyon veya absorpsiyon spektrumları oluşur. Haller arasındaki enerji farkı ΔE , geçirilen veya absorblanan ışının frekansı ile bağlantılıdır.

$$\Delta E = h\nu \quad (2.8)$$

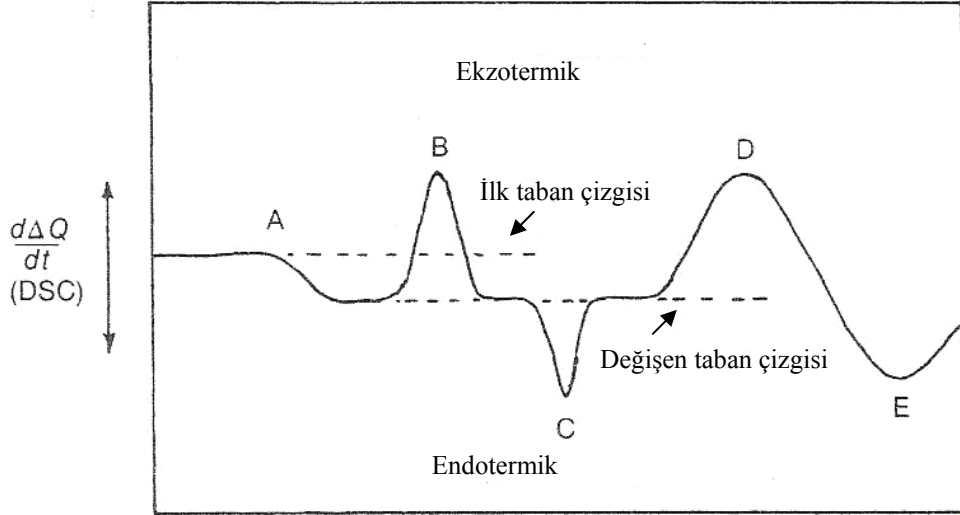
$\nu = 1\text{--}50$ mikron dalga boyundaki infrared frekanslar, moleküllerde titreşim ve titreşim dönme spektrumları verirler (Beşergil 2003).

Asimetrik bir molekülde moleküllerin ağırlık merkezi çevresinde dönmesi ile dipol momentte bir değişiklik olur. Titreşim hareketleri ise gerilme ve eğilme olarak ikiye ayrılır. Gerilme titreşimi bağların simetrik veya asimetrik gerilmesi sonucu meydana gelir. Eğilme titreşimleri ise bağların sallanma ve bükülmeleri sonucu ortaya çıkar.

2.11.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC, örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Şekil 2.27’de DSC termogramı örneği verilmiştir. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. DSC, DTA ile aynı ölçüm prensiplerini kullanır. Her ikisinde de örnek ve referans örneği bulunur. Farklı olarak DSC’de, örnek sıcaklığı ile referans örnek sıcaklığı aynı tutulur. Erime gibi bir ısı geçiş noktasına gelindiğinde polimer örneği ısı absorplamaya başlar. Tüm örnek eriyinceye kadar ısı absorpsiyonu sürer. Bu sırada örnek polimerin sıcaklığı

sabit kalır, ancak referansın sıcaklığı yükselmeye devam eder. Örnek ile referans arasındaki sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla örnekteki faz değişimi sırasında ortaya çıkan ısı transferi miktarı saptanabilir (Saçak 2002).



Şekil 2.27. DSC termogramı örneği

2.11.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

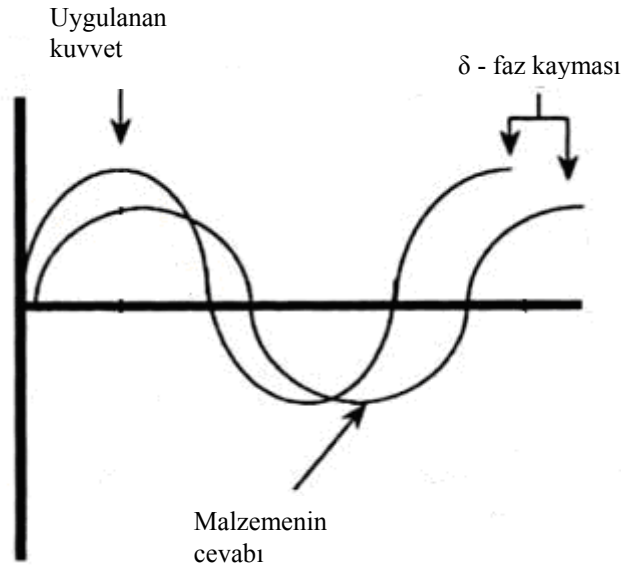
Termogravimetrik analiz metodunda programlı olarak arttırılan bir sıcaklık işlemi ile maddenin kütlesinde meydana gelen kayıp sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak değişimi incelenir (Gündüz 2005). TGA analizinde kontrol edilen bir atmosfer altında belirli bir ısıtma hızında sıcaklığın arttırılması ile numunenin sürekli olarak kütlesi ölçülür (Prime ve ark. 2009).

Polimerler yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında ilk olarak polimer yapısındaki en zayıf kovalent bağlar kırılır ve polimer bozunmaya başlar. Bu sıcaklık ısıl bozunma sıcaklığı olarak adlandırılır (Saçak 2005). Termoplastiklerde bozunma genellikle erimeden sonra, termosetlerde ise katı halde başlar. Bazı termoplastiklerde ise bozunma erime sıcaklığı civarında da görülebilmektedir. TGA analizinde kütle kaybının görülmesinin sebebi sıvıların buharlaşması ve katı maddenin bozunması ile gazların ortaya çıkmasıdır.

Polimerler genellikle kütle kaybı gösterirler. Ancak düşük ısıtma aralıklarında ve oksijenli ortamda yapılan analizlerde bozunmadan önce kütle kazanımı da görülebilir. Madde içerisinde absorbe olmuş nem, geride kalan çözücüler, düşük molekül ağırlıklı oligomerler genellikle oda sıcaklığı ve 300 °C arasında; polimerlerdeki bozunmanın etkisi ile ortaya çıkan ürünler genellikle 300 ve 800 °C arasında kütle kaybına neden olurlar. TGA analizi ile elde edilen bu kütle kaybı sonuçları malzemenin kompozisyonu, termal dayanımı, ısıl kararlılığı hakkında bilgi verir (Prime ve ark. 2009, Cheremisinoff 1996).

2.11.7. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz (DMA), belirli bir sıcaklık aralığında ve frekans değerinde malzemeye salınımlı bir kuvvet uygulanması sonucu malzemenin bu kuvvete karşı gösterdiği cevabı analiz eder (Şekil 2.28). Polimerler hem elastik hem de yapışkanlık davranışı gösterirler, bu nedenle viskoelastik olarak nitelendirilirler. Malzemeye sinüzoidal olarak değişen bir kuvvet uygulandığında, bu kuvvet gerilim (σ) olarak adlandırılır. Gerilim altında malzeme deformasyona veya gerinime (ϵ) maruz kalır.



Şekil 2.28. DMA analizi örneği (Menard 2008)

Tamamen elastik malzemede sinüzoidal dalgalı gerilme ve oluşan şekil değişimi (malzemenin cevabı) arasında faz farkı yoktur. Ancak viskoelastik katılarda uygulandığında gerilme ile şekil değişimi arasında δ açısı kadar bir faz kayması, yani faz farkı oluşur. Gerilim ile şekil değişimi arasındaki faz farkı malzemenin vizkoelastikliğinin ölçüsüdür. Gerilim-gerinim grafiğinin eğimi modulusu verir. Modulusun büyüklüğü sıcaklığa ve uygulanan kuvvete bağlıdır. DMA analizlerinde ölçülen modulus mekanik ölçümlerde kullanılan elastik modülünden farklıdır (Menard 2008). Bu analiz türünde salınımlı kuvvete karşı malzemenin gösterdiği cevap ile kompleks modül, yığılma ve yitirilme modülü hesaplanır. Gerinim zamanın (t) sinüzoidal bir fonksiyonudur.

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (2.9)$$

Eşitlikte,

ε : kompleks (sinüzoidal) gerinim,

ε_0 : gerinim büyüklüğü,

ω : sinüs dalgasının açısal frekansı (rad/s)'dir.

Kompleks (dinamik) modülü (E^*) kompleks gerilimin kompleks gerinime oranı olarak tanımlanır.

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} \quad (2.10)$$

Eşitlikte,

σ : kompleks gerilim,

σ_0 : kompleks gerilimin büyüklüğü,

δ : gerilim ve gerinim arasındaki faz açısıdır.

Kompleks modülü (E^*) iki bileşene ayrılır; yığılma modülü (E') ve yitirilme modülü (E''). E' salınımın her çevriminde depolanan mekanik enerji, E'' ise salınan ısı enerjisini belirler.

$$E^* = E' + iE'' \quad (2.11)$$

$$E^* = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta + i \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta \quad (2.12)$$

Kayıp faktör ($\tan \delta$), E'' ve E' 'nün birbirine oranıdır. Salınan enerjinin depolanan enerjiye oranını verir (Chartoff ve ark. 1994).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.13)$$

2.11.8. Zeta potansiyeli

Koloidal teoriye göre partiküllerin yüzeyinde yük potansiyeli üreten elektriksel bir çift tabaka vardır. Yüzey yükü, polar ortamdaki yüzeye yakın olan iyonların dağılımını etkiler. Zıt yüke sahip iyonlar yüzeye doğru çekilirken, yüzeye aynı yükteki iyonlar yüzeyden itilir. Bu durum elektriksel çift tabakanın oluşmasına sebep olur. Partikül yüzeyine yakın ve güçlü tutunmuş olan iyonlar Stern tabakasını oluşturur. Stern tabakası ve dağınık tabaka arasındaki ara yüzey, kayma yüzeyi ve kayma yüzeyindeki potansiyel, zeta (ξ) potansiyeli olarak adlandırılır. Zeta potansiyeli, yüzey yük yoğunluğu ve çift tabaka kalınlığı ile ilgilidir. Bir elektrik alan içindeki yüklü partiküller zeta potansiyeline bağlı olarak hızla hareket ederler. Tanelerin seyreltik bir çözelti içinde elektroforetik hareketliliğinin bu şekilde ölçülmesiyle zeta potansiyeli bulunur. Ancak bu yöntem zaman alıcı ve yorucudur ve ölçüm esnasında çökme olması halinde hatalı sonuç verir. Diğer bir yöntem ise, tanelerin bir süspansiyon içindeki ortalama hareketleri ölçülerek hesaplanır (Shaw 1992).

Gerçekte yüzey yük yoğunluğu potansiyel belirleyici iyonların derişimine bağıdır. Birçok sistemde H^+ iyonu potansiyel belirleyici iyon olduğı için zeta potansiyeli pH'a bağıdır. Zeta potansiyeli düşük pH değerleri için pozitif ve yüksek pH değerleri için negatiftir. Zeta potansiyelinin sıfır olduğı noktadaki pH, izoelektrik nokta (pH_{iep}) olarak tanımlanır (Demirbaş 2006). Hidratasyona uğramış ve OH^- ya da H^+ ile reaksiyon sonucu şarj olan yüzeyler için pH'ın IEP noktasından artması ya da azalması, başlangıçta zeta potansiyelinin değerini arttırır. Ancak OH^- ya da H^+ 'ın daha fazla ilavesi çift tabakayı sıkıştıracağından dolayı, zeta potansiyelinin azalmasına sebep olur (Shaw 1992).

2.11.9. X-Işını difraksiyon (kırılma) analizi

X-Işını difraksiyon (XRD) yöntemi elektromagnetik ışınla etkileşim yoluyla atomlar moleküllerin dizilişlerini gösterir. X-ışınları, bir metal hedefin yüksek voltajlı elektronlar ile bombardıman edilmesi ile üretilir (Beşergil 2003).

X-ışını kristal yüzeyine θ açısı ile gönderildiğinde, ışımının bir kısmı yüzey atomları ile etkileşerek saçılır, saçılmayan kısım ikinci kristal tabakadaki atomlar ile etkileşip bir kısmı saçılır (Şekil 2.29). Saçılmayan kısım alt tabakaya geçer. Bragg's eşitliği (2.14) kullanılarak kristal yapıdaki atomik tabakalar arası uzaklık belirlenir.

$$\sin\theta = n\lambda/2d \quad (2.14)$$

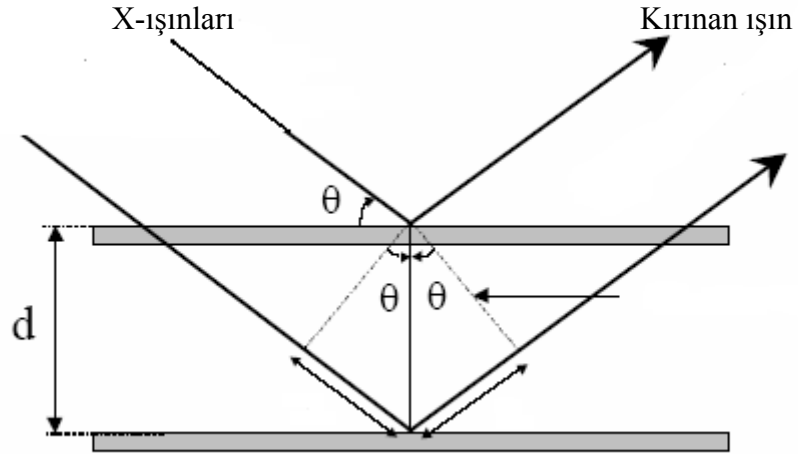
Eşitlikte,

θ : x ışınlarının kristal yüzeyine çarptığı açı,

n: bir tam sayı,

d: atomik tabakalar arası uzaklık,

λ : x-ışınları dalga boyudur.



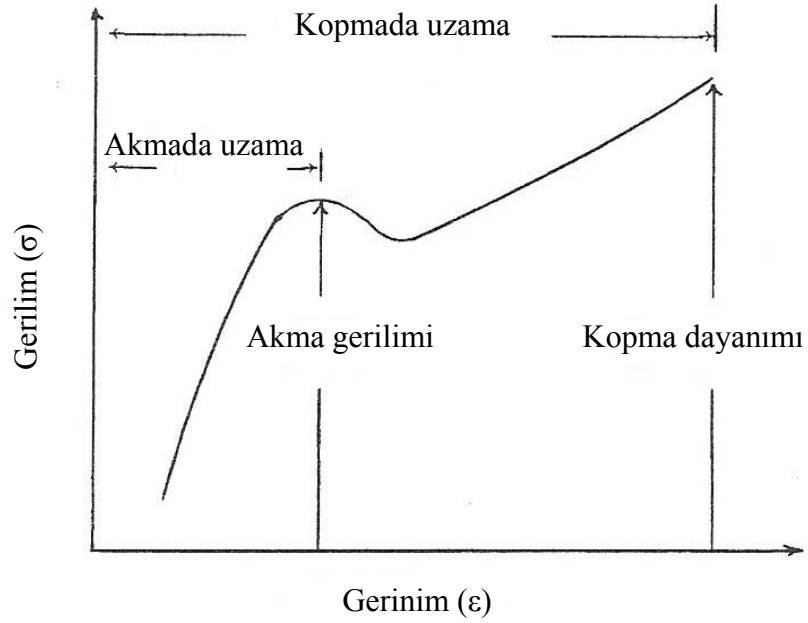
Şekil. 2.29. X-ışınlarının kristaldeki paralel düzlemlerden yansıması

2.11.10. Çekme testleri

Malzemelerin farklı yüklemeler karşısındaki davranışları uygun mekaniksel testlerle izlenir. Örneğin, çekme testinde belirli boyutlardaki numune bir parça çekme aletinin iki çenesi arasına yerleştirilerek gittikçe artan kuvvetlerle çekilir. Numunenin boyundaki uzama ölçülür ve kuvvet büyüklüğü uzama verileri kaydedilir. Gerilim (σ), birim alan başına uygulanan kuvvet (F/A)'dır. Gerinim (ϵ) ise numune boyutlarındaki değişimin, numunenin ilk boyutuna oranıdır ($\Delta L/L_0$). Şekil 2.30'da gerilim-gerinim grafiği görülmektedir.

İdeal elastik deformasyon gösterebilen malzemelerin gerilim-gerinim ilişkileri genelde doğrusaldır. Çekme gerilimi ve çekme gerinimi birbirlerine esneklik modülü veya elastik modülü (E) denilen orantı sabiti ile bağlıdır (Saçak 2005).

$$\sigma = E \epsilon \quad (2.15)$$



Şekil 2.30. Bir termoplastik için gerilim-gerinim grafiği

2.11.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Mikro veya nano boyuttaki yapıların morfolojileri taramalı veya geçirimli elektron mikroskobunda incelenebilir. Taramalı elektron mikroskobunda elektron tabancasının tungsten filamanından elektronlar salınır ve bu elektronlar elektromanyetik mercekler tarafından numune üzerine odaklanırlar. Numuneden geri yansıyan elektronlar detektörler tarafından toplanır ve sinyal güçlendiricilerden geçtikten sonra katot ışınları tüpü üzerinde görüntü oluştururlar (Bower 2002). Geçirimli elektron mikroskobunda ise numune içerisindeki geçirilen elektronların numune ile etkileşimi algılanarak görüntü oluşturulur.

SEM için numune hazırlarken numunenin elektriksel olarak yüklenmesini önlemek amacı ile numune yüzeyi ince bir tabaka ile kaplanır. Bunun için karbon veya altın gibi elementler vakum altında buharlaştırılarak numune üzerine püskürtülür, böylece yüzeyde iletkenlik sağlanmış olur.

SEM'den farklı olarak TEM daha küçük yapılar (< 1 mikron) için ayrıntılı inceleme gerekiyor ise kullanılır. TEM görüntüsü alabilmek için mikrotom ile çok ince kesitler (~100 nm) almak gerekir (Cheremisinoff 1996).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmanın deneysel aşaması üç kısımdan oluşmaktadır. Birinci aşamada, polimer sentezi için gerekli olan materyaller, kullanılan yöntem ve polimerin karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar konusunda bilgi verilmiştir. İkinci aşamada ise, çinko oksit üretimi için kullanılan materyaller, sentez ve karakterizasyon yöntemlerinden bahsedilmiştir. Ayrıca, çinko oksidin modifikasyonu ve Al katkılı çinko oksit hazırlanması için yapılan çalışmalar anlatılmıştır. Son aşamada ise sentezlenen polimer ve çinko oksit kullanılarak, kompozitlerin hazırlanması ve kompozitlerin özelliklerinin belirlenmesi için yapılan karakterizasyon çalışmalarından bahsedilmiştir.

3.1 Poli(eter ester)lerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

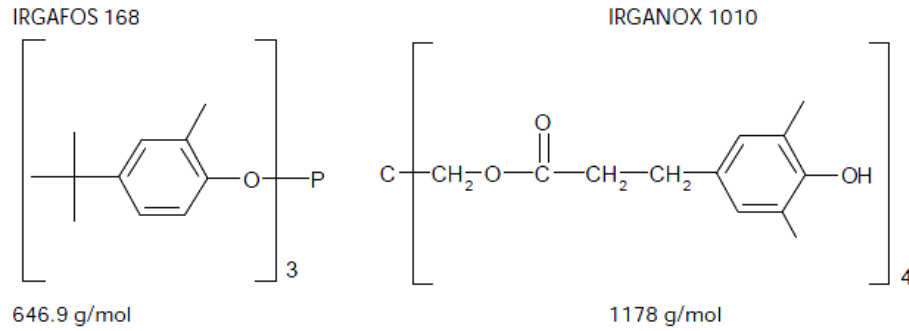
3.1.1 Kullanılan malzemeler

Polimer sentezi sırasında kullanılan kimyasallar ve bunların bazı özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Poli(eter) ester sentezinde kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri

Malzeme Özellikleri	1,4 Bütandiol	PTMEG	DMT	tetra-n-butyl orthotitanate
Molekül ağırlığı, (g/mol)	90,12	1000	194,2	340,36
Saflığı, (%)	99	≥ 99	≥ 99	≥ 98
Yoğunluğu, (g/ml)	1,017 (25 °C)	0,974 (25 °C)	1,350 (20 °C)	0,990 (20 °C)
Erime noktası, (°C)	16	25-33	139-141	- 40
Üretici firma ve ürün kodu	Sigma-Aldrich (493732)	Sigma-Aldrich (Terathane 1000- 345296)	Sigma-Aldrich (185124)	Merck (821084)

Isı stabilizörü olarak kullanılan Irganox B 225 (Ciba) polimerlerin işlem sırasında uzun süreli ısıya maruz kalmalarından dolayı bozunmalarını önlemek için geliştirilmiş bir katkı maddesidir. Ciba IRGAFOS 168 ve Ciba IRGANOX 1010 ısı stabilizörlerinin karışımından oluşmuştur. Şekil 3.1’de bu stabilizörlerin kimyasal yapısı, molekül ağırlıkları ve karışımdaki mol oranları verilmiştir. Yoğunluğu 0,53 – 0,63 g/cm³ değerindedir.



Şekil 3.1. Ciba ısı stabilizörleri

3.1.2. Sentez yöntemi

Bu çalışmada polimer sentezi için 1,4-bütandiol (BD), poli(tetrametilen eter) glikol (PTMEG) ve dimetiltereftalat (DMT) kullanılmıştır. Katalizör olarak tetra-n-butil-ortotitanat ((n-C₄H₉O)₄Ti)), ısı stabilizatörü olarak da Irganox B 225 kullanılmıştır.

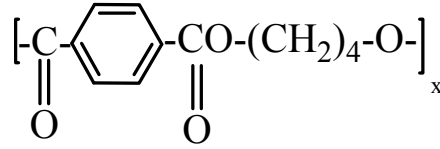
PEE kopolimerlerin sentezlenmesi, tipik poliesterler PBT ve PET gibi kademeli reaksiyon polimerleşmesi yöntemi ile iki basamakta gerçekleşmektedir: i) DMT’nin, poliester glikol ve düşük molekül ağırlığına sahip diolün yapısındaki hidroksil grupları ile transesterifikasyonu, ii) düşük basınç ve yüksek sıcaklıkta polikondenzasyon reaksiyonu.

Sentez için paslanmaz çelik, ceket ısıtılmalı bir litre hacminde reaktör (Parr Instruments, A.B.D) kullanılmıştır. Reaktörün mekanik karıştırıcısı ve yoğuşan gazların toplanması için bir yoğuşturucusu bulunmaktadır (Şekil 3.2).

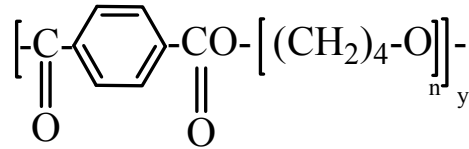


Şekil 3.2. Polimer sentezinde kullanılan paslanmaz çelik reaktör

Kopolimerlerin sert / yumuşak segment (x/y) mol oranları değiştirilerek farklı özelliklerde polimerler elde edilmiştir. Sert ve yumuşak segmentin kimyasal yapıları ve molekül ağırlıkları Şekil 3.3’de görülmektedir.



Sert segment (molekül ağırlığı=220 g/mol)



Yumuşak segment (molekül ağırlığı=1130 g/mol)

Şekil 3.3. Sert ve yumuşak segmentin kimyasal yapısı ve molekül ağırlıkları

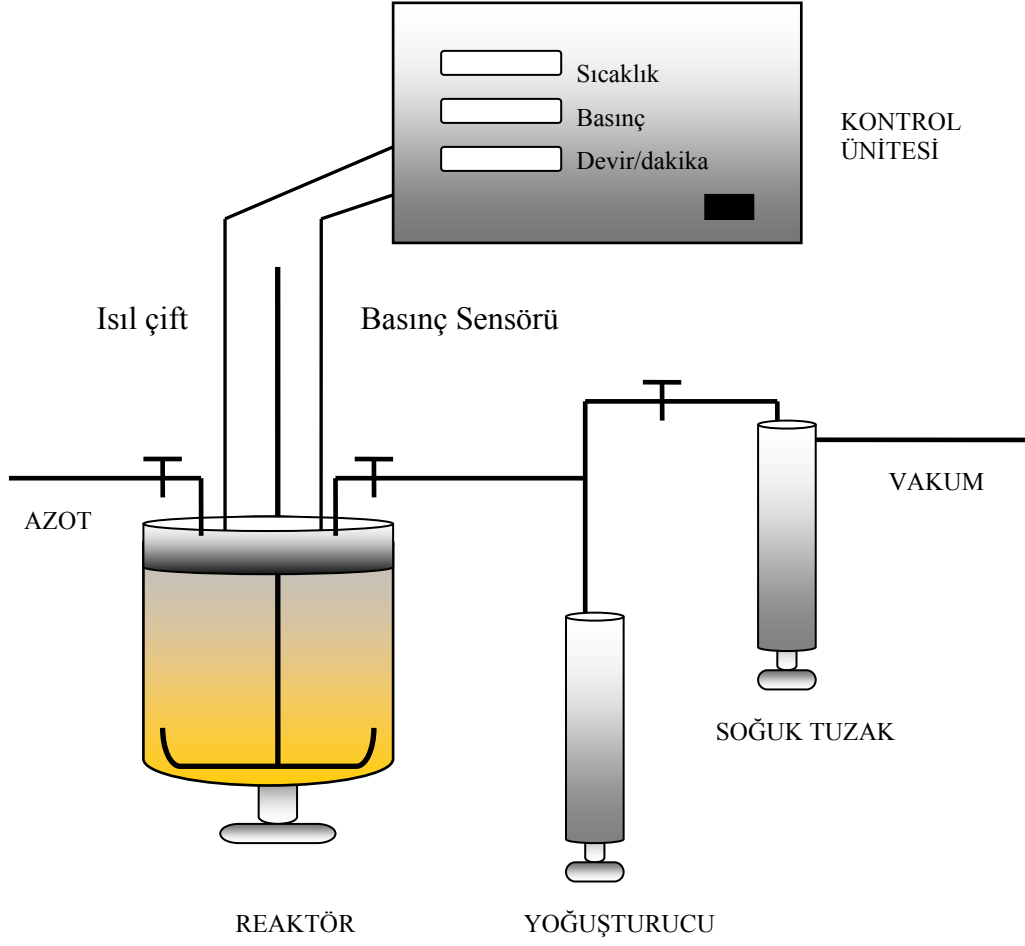
(1,4 BD + PTMEG) : DMT oranı molce 1,5 olarak sabit tutulmuştur. Kullanılan DMT 0,33 mol’dür. Sentezlenen kopolimerlerin sert / yumuşak segment (x/y) mol oranları ve segmentlerin yapı içerisindeki ağırlıkça yüzdeleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Kopolimerler yapıdaki sert segmentin ağırlıkça oranı esas alınarak kodlandırılmışlardır. Kullanılan katalizör miktarı DMT’in ağırlıkça % 0,1’i kadar, ısı stabilizatörü ise 1 gramdır.

Çizelge 3.2. Sert / yumuşak segmentin yapıdaki (x/y) mol oranları ve segmentlerin yapı içerisindeki ağırlıkça yüzdeleri

Polimer	x/y (mol/mol)	PBT/PTMEG (ağırlıkça oranı, %)
PEE 52	5,6	52 / 48
PEE 56	6,4	56 / 44
PEE 60	7,6	60 / 40
PEE 69	11,6	69 / 31

Sentez sırasında kullanılan kimyasallar 1,4 BD, DMT ve PTMEG reaktöre eklenerek azot gazı altında 130–140 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta reaktörün kapağı açılarak katalizör ve ısı stabilizörü eklenmiştir. Karışımın sıcaklığı 180 °C'ye çıkarılarak, 200 devir/dakika hız ile yaklaşık olarak 2 saat karıştırılmıştır. İlk evre olan, transesterifikasyon sırasında ortaya çıkan metanol yoğunlaştırucuda toplanmıştır. Yoğunlaştırucuda biriken metanol kontrol edilerek, artık metanol oluşumu olmadığından emin olunduktan sonra, ikinci evre olan polikondenzasyona geçilmiştir. Bu evrede sıcaklık 240 °C'ye çıkartılmış ve vakum uygulanmıştır. Yine ortamda bulunan bütandiol ve metanol yoğunlaştırularak ortamdan uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Böylece polimerin uzun zincirlerinin oluşması sağlanmıştır. Polikondenzasyon evresi yaklaşık olarak 90 dakika sürdürülmüştür. Bu süre sonunda reaktör kapağı açılarak, içerisindeki polimer teflon levhalar üzerine dökülmüş, oda sıcaklığına gelinceye kadar soğumaya bırakılmıştır. Kopolimer sentezinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.4'de gösterilmiştir.

Sentezlenen polimerler küçük parçalara bölünerek, kullanımdan önce vakumlu etüvde 100 °C'de en az 8 saat kurutulmuştur.



Şekil 3.4. Kopolimer sentezinde kullanılan deney düzeneği

3.1.3. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu

3.1.3.1. Erime akış indisi

Kopolimerlerin erime akış indisleri ASTM D1238 standartlarına göre Omega Erime Akışkanlık Test Cihazı ile belirlenmiştir. Ölçümler 210 °C’de 2,16 kg yük altında yapılmıştır.

3.1.3.2. Viskozite ölçümü

PEE 56 kopolimerinin viskozitesi Ubbelohde viskozimetresi ile ölçülmüştür. Ölçüm süresince viskozimetre su banyosunda, sabit sıcaklıkta (25 °C) tutulmuştur. Polimer, m-kresol içerisinde çözdürülerek kılcal boru içerisinde akış hızı belirlenmiştir. Polimer çözeltileri yeterince seyreltik olduğundan çözelti ve çözücü yoğunlukları birbirine eşit kabul edilmiştir. Dört farklı derişimde hazırlanan çözeltilerin her biri için en az 3 kez ölçüm yapılarak, değerlerin ortalaması alınmıştır. Akış süresi kullanılarak çözeltilerin bağıl viskozite (η_r) ve spesifik viskozite (η_{sp}) değerleri bulunmuştur. η_{sp}/c and $\ln(\eta_r)/c$ değerleri çözeltideki polimer derişimine (c) karşı grafiğe geçirilerek eğrilerin c=0 noktasındaki kesim noktası intrinsik viskozite değeri olarak kabul edilmiştir. Viskozite ortalama molekül ağırlığı Mark-Houwink-Sakurada (MHS) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Bu eşitlikte kullanılan sabitler K ve a, sırası ile $0,77 \times 10^{-5}$ dl/g ve 0,95’dir. Bu sabitler poli(etilen tereftalat) homopolimerinin 25 °C sıcaklıktaki değerleridir (Brandrup ve Immergut 1989).

3.1.3.3. ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizleri

Polimerlerin kimyasal bileşimini incelemek üzere ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizleri yapılmıştır. Polimerler % 0,03 tetrametilsilan (TMS) içeren d-kloroform içerisinde çözdürülerek analizler Bruker Ultrashields 500 Plus model NMR cihazı ile yapılmıştır.

3.1.3.4. Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spektroskopisi

Sentezlenen kopolimerlerin kimyasal yapısının belirlenmesi amacı ile ATR-FTIR spektrumları Bruker Tensor 27 FT-IR Spektrometre cihazı ile 4000-600 cm^{-1} aralığında çekilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen ölçümlerde 4 cm^{-1} çözünürlükle 16 tarama yapılmıştır.

3.1.3.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri

Polimerlerin DSC diyagramları Perkin Elmer Diamond DSC cihazı ile azot atmosferinde ölçülmüştür. Numuneler ilk olarak 300 ° C'ye ısıtılmış, burada iki dakika bekletilip (-70) °C'ye soğutulmuş ve daha sonra tekrar 300 °C'ye ısıtılmıştır. Isıtma ve soğutma hızı 20 °C/dakika'dır. Kristallenme sıcaklığı soğutma eğrisinden, erime sıcaklığı ve erime entalpisi değerleri ısıtma eğrilerinden elde edilmiştir. % kristallenme derecesi (X_c) (3.1) ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte w , kompozit içerisindeki polimerin yüzde değeri; ΔH_m , polimerin erime entalpisi (J/g), ΔH_f ise % 100 kristallenmiş PBT (polibütilen tereftalat) homopolimerinin teorik erime entalpisi değeridir. Bu değer literatürde 140 J/g olarak verilmektedir (Broza ve ark. 2005).

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_f) \cdot w^{-1} \times 100 \quad (3.1)$$

X_c değeri polimer içerisindeki toplam kristallerin yüzdesini vermektedir. X_c değerinin polimer içerisindeki PBT segmentlerinin oranına bölünmesi ile kristalleşen sert segmentlerin oranı bulunabilir (3.2).

$$X_c^{\text{PBT}} = X_c / w^{\text{PBT}} \quad (3.2)$$

Eşitlikte,

X_c^{PBT} : % kristalleşen sert segmentlerin oranı,

X_c : % kristallenme derecesi,

w^{PBT} : PBT segmentlerinin polimer içerisindeki ağırlıkça % oranıdır.

3.2. Çinko Oksit Partiküllerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

3.2.1 Kullanılan malzemeler

Çinko oksit sentezinde kullanılan kimyasallar ve bu kimyasalların bazı özellikleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Çinko oksit sentezinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri

	Çinko nitrat hekzahidrat	Hekzametilentetramin	Nitrik asit
Molekül ağırlığı, g/mol	297,46	140,19	63,01
Saflılığı, %	≥ 99	≥ 99	65
Yoğunluğu, g/ml	2,06 (25 °C)	1,33 (20 °C)	1,41 (20 °C)
Üretici firma ve ürün kodu	Merck (108836)	Merck (818712)	Carlo Erba (408025)

3.2.2. Çinko oksit partiküllerinin sentezlenmesi

Bu çalışmada çinko oksit partiküllerinin sentezi için homojen çöktürme yöntemi kullanılmıştır. 0,05 M derişimde çinko nitrat hekzahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) distile suda çözdürülmüş, % 5’lik HNO_3 çözeltisi ile çözeltinin pH’ı 2’ye ayarlanmıştır. Manyetik karıştırıcıda 600 rpm’de karıştırılarak sıcaklığın 70 °C’ye çıkması beklendikten sonra, bu sıcaklıkta 0,5 M derişimde hekzametilentetramin, HMT ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) eklenmiştir. Daha sonra çözelti 90 °C sıcaklıkta 90 dakika, sonrasında da oda sıcaklığına gelinceye kadar aynı hızda karıştırılmaya devam edilmiştir. Elde edilen ZnO tozları 5 kez saf su ile yıkanıp, santrifüj edilerek içerisindeki safsızlıklar giderilmeye çalışılmıştır. Daha sonra liyofilizatör ile kurutma yapılmıştır. Ticari olarak satın alınan ZnO partiküllerinin özellikleri sonraki bölümde Çizelge 3.5’de verilmiştir.

3.2.3. Çinko oksit partiküllerinin modifikasyonu

Sentezlenen çinko oksit partikülleri hidrofobik bir polimer olan polivinilpirolidon (PVP) ile modifiye edilmiştir. Bu amaçla 0,025 g/cm³ çinko oksit derişiminde hazırlanan süspansiyonlara birkaç damla HNO₃ veya NH₄OH eklenerek, pH değeri istenilen değere ayarlanmıştır. Modifiye edilecek olan çinko oksidin %1'i kadar PVP kullanılarak saf suda PVP solüsyonları hazırlanmış ve karışıma eklenmiştir. Kullanılan polivinilpirolidonun (Sigma Aldrich 81400) molekül ağırlığı 24 000 g/mol'dür.

24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra partiküller santrifüj kullanılarak 3 kez saf su ile yıkanmıştır. Böylece partikül yüzeyine adsorbe olmayan polimer molekülleri uzaklaştırılmıştır. Partiküller son olarak 48 saat 80 °C'de kurutulmuştur.

3.2.4. Al katkılı ZnO partiküllerinin hazırlanması

ZnO içerisine katılan alüminyum oksit (Al₂O₃) Taimei Kimyasalları (Japonya) firmasından satın alınmıştır. TM-DAR ticari adı ile satılan bu partiküllerin özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 3.4. Al₂O₃ partiküllerinin fiziksel özellikleri

TM-DAR	Safsızlığı (%)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Partikül boyutu (μm)	Yığın yoğunluğu (m ³ /g)
	99,99	14,5	0,1	0,9

Çalışmanın bu kısmında, ticari olarak satın alınan nano boyuttaki ZnO partiküllerinin içerisine yine yüksek saflıkta molce % 2 oranında alüminyum oksit, Al₂O₃ nanopartikülleri ilave edilerek zirkon bilyeler içeren atritör tipi değirmende etil alkol içerisinde yaklaşık 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra 60 °C'de en az 24 saat süre ile vakumlu etüvde kurutulan tozlar 20 °C/dakika hızla ısıtılarak, 1100 °C'de 10 saat sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yine aynı hızla oda sıcaklığına ulaşınca kadar soğumaya bırakılmışlardır.

3.2.5. ZnO partiküllerinin karakterizasyonu

Çinko oksit partiküllerinin karakterizasyonu, hazırlanan kompozitlerin özelliklerinde yarattıkları etkiyi değerlendirebilmek açısından çok önemlidir. Bu amaçla, çinko oksitlerin partikül boyutları ve zeta potansiyelleri ölçülmüş, XRD ve FT-IR spektrumları incelenmiştir. Ayrıca SEM ile morfolojileri belirlenmiştir. Yüze tutunan PVP miktarını belirlemek amacı ile TGA analizleri yapılmıştır.

3.2.5.1. Zeta potansiyeli ve tane boyutu ölçümleri

Zeta potansiyeli ve tane boyutu ölçümleri, Malvern Zetasizer Nano cihazı ile yapılmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri için, 100 ml saf suda 50 mg ZnO partikülleri içeren süspansiyonlar hazırlanmıştır. Bu süspansiyonlar ultrasonik homojenizatörde 5 dakika karıştırılmıştır. Tane boyutu ölçümleri için ise hazırlanan süspansiyonlar 1/5 oranında saf su ile seyreltilmiştir.

3.2.5.2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

Kurutulan partiküllerden toplam ağırlığın % 1 oranında olacak şekilde alınarak, KBr içerisine katılıp tabletler hazırlanmıştır. ZnO örneklerinin FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 2000 FT-IR Spektrometre cihazı ile 4000-400 cm^{-1} dalga boyları arasında çekilmiştir.

3.2.5.3. TGA analizleri

Sentezlenen ZnO partikülleri, PVP polimeri ve modifiye edilmiş ZnO partiküllerinin TGA analizleri azot atmosferi altında 20 °C/dakika ısıtma hızı ile yapılmıştır. Netzsch STA 409 PC/PG cihazı ile 800 °C sıcaklığa kadar çıkılarak yapılan analizlerde ZnO yüzeyine tutunan polimer miktarı belirlenmeye çalışılmıştır.

3.2.5.4. SEM analizleri

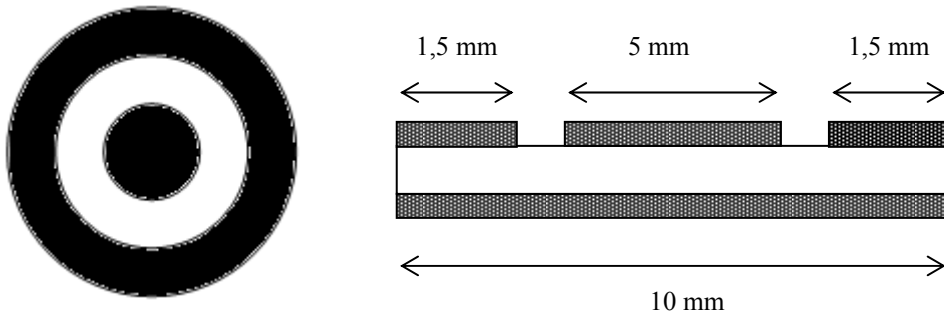
ZnO örneklerinin yüksek büyültmelerde morfolojileri ZEISS SUPRATM 50 VP değişken basınçlı analitik FESEM ve Zeiss Evo 50 EP markalı taramalı elektron mikroskopları ile incelenmiştir. Morfolojileri mikroskopta incelenmeden önce, örnekler Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır.

3.2.5.5. XRD analizi

ZnO tozların X-ışını kırınım spektrumları Rigaku Rint 2200 serisi X-Ray Difraktometre cihazında incelenmiştir. Analizler CuK_α radyasyonu kullanarak, 40kV voltaj ve 40mA akım ile $2\theta = 5 - 65^\circ$ arasında $2^\circ / \text{dakika}$ tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

3.2.5.6. Elektriksel direnç ölçümü

Sentezlenen ZnO ve Al katkılı ZnO partiküllerinin elektriksel direnç ölçümleri için 10 mm çapında ve 2mm kalınlığında tabletler basılmıştır. Hazırlanan tabletler kaplama cihazında 60 saniye altın-paladyum ile kaplanmıştır. Kapanmış tabletlerin ön ve yan yüzeylerinin görünümleri şekil 3.5’de verilmiştir.



şekil 3.5. Elektriksel ölçüm için kullanılan numunelerin kaplanan ön ve yan yüzeyleri

Kaplanan numuneler vakumlu etüvde 100 °C’de 8 saat kurutulularak, hazırlanan düzenekte (Şekil 3.6) ölçümler alınmıştır. Numuneler yaylı, altın kaplama pinler arasına tutturulmuştur. Keithley 238 yüksek akım ölçüm cihazı ile numunelerin (-)100 – 100 voltaj aralığında akım-voltaj (I-V) eğrileri çizdirilmiştir. I-V eğrisinin eğiminden hacimsel elektriksel direnç değerleri (R_v) bulunmuştur (Şekil 3.7). Kompozitlerin hacimsel elektriksel öz direnç değerleri (3.3) ile hesaplanmıştır.

$$\rho_v = \frac{A}{t} \cdot R_v \quad (3.3)$$

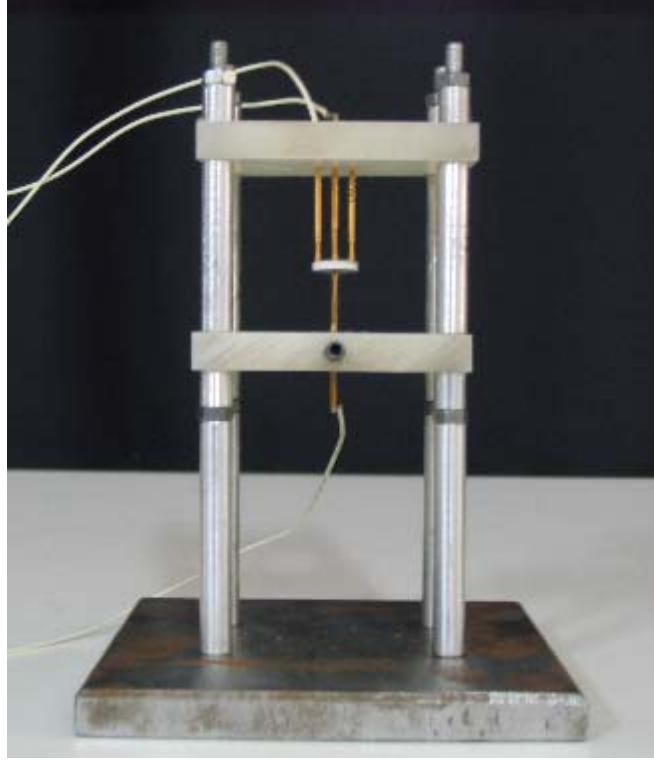
Eşitlikte,

ρ_v , örneğin hacimsel direnç değeri ($\Omega \cdot \text{cm}$)

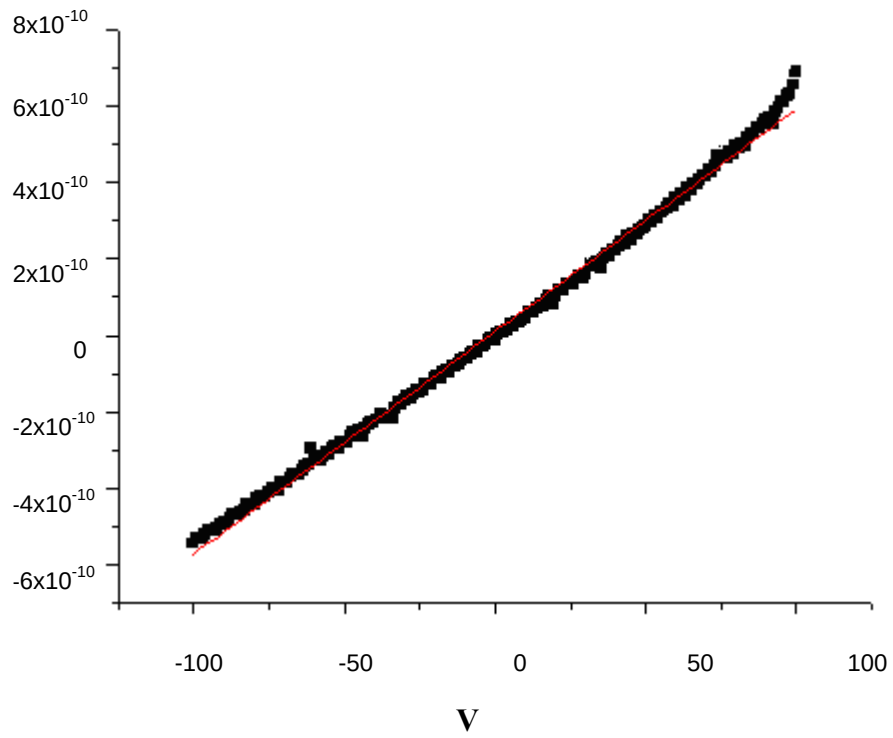
R_v , ölçülen direnç değeri (Ω)

A , numunenin yüzey alanı (cm^2)

t , numunenin kalınlığı (cm)’dir.



Şekil 3.6. Elektriksel ölçümler için kullanılan düzene



Şekil 3.7. PEE 56 kopolimerinin I-V grafiği

3.3. Polimer/ZnO Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Polimer ve ZnO dolgu maddeleri kullanılmadan önce vakumlu etüvde kurutulmuşlardır. Dolgu maddesi olarak sentezlenen çinko oksit (s-ZnO), PVP ile modifiye edilmiş ZnO (pvp-ZnO) ve Al katkılı ZnO (Al-ZnO) dışında üretici firmalardan satın alınmış iki farklı boyutta çinko oksit kullanılmıştır. Bu partiküllerin özellikleri Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Çinko oksit partiküllerinin özellikleri

Özellikler	n-ZnO	m-ZnO
Boyutu	50 nm	< 1µm
Saflığı, %	99,9	99,9
Yoğunluğu, g/ml	5,61	5,61
Üretici firma	MTI Corporation	Sigma-Aldrich (205532)

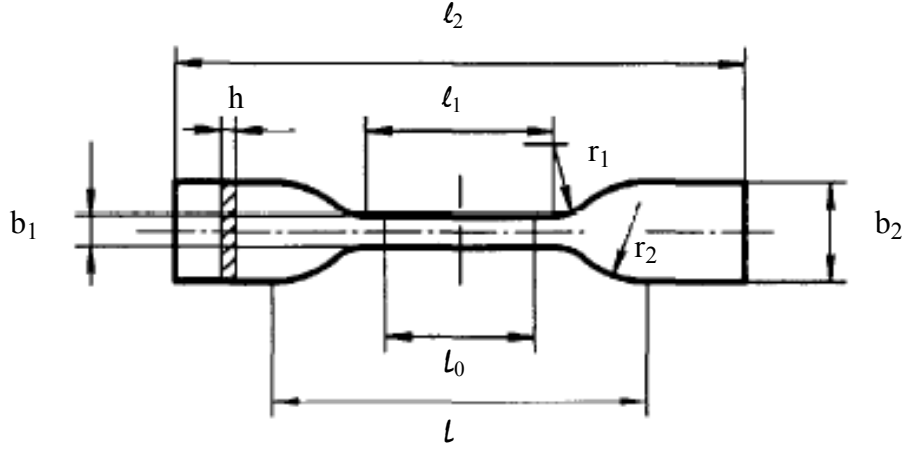
Polimer matris içerisine katılan çinko oksitlerin oranı kütlece % 3, 5, 10 ve 15’dir. Çinko oksit ve polimer mikro harmanlayıcının besleme hunisine eklendikten sonra cihazda 220 °C sıcaklık ve 150 rpm’de karıştırma yapılmıştır. Şekil 3.8’de DSM Xplore mikro harmanlayıcı (15 ml) cihazı görülmektedir. Cihazda dik olarak yerleştirilmiş aynı yönde dönen iki adet konik vida bulunmaktadır. Cihaz içerisinde sıcaklık üç farklı bölge için ayarlanabilmektedir. Karıştırma süresi ise eriyik malzemenin geri devri ile ayarlanabilmektedir. Bu çalışmada karıştırma süresi üç dakika olarak belirlenmiştir. Harmanlayıcıdan çıkan eriyik Şekil 3.9’da görülen DSM Xplore mikro enjeksiyon cihazı (12 ml) kullanılarak 8 bar enjeksiyon basıncı ile şekillendirilmiştir. Enjeksiyon cihazında kovan sıcaklığı 240 °C, kalıp sıcaklığı ise 30 °C olarak ayarlanmıştır. ISO 527–2 5A standartlarına uygun elde edilen çekme testi örnekleri (Şekil 3.10) mekanik, ısı ve elektriksel ölçümler için de kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Mikro harmanlayıcı



Şekil 3.9. Mikro enjeksiyon cihazı



- l_2 : numunenin tüm uzunluğu, 75 mm
 l_1 : dar kısmın uzunluğu, 25 mm
 l_0 : ölçüm uzunluğu, 20 mm
 l : kavrama noktaları arasındaki uzunluk, 50 mm
 b_1 : dar kısmın eni, 4 mm
 b_2 : geniş kısmın eni, 12,5 mm
 r_1 : küçük yarıçap, 8 mm
 r_2 : büyük yarıçap, 12,5 mm
 h : numunenin kalınlığı, 2 mm

Şekil 3.10. Çekme testi numunesi ve boyutları (ISO 527–2 5A standardı)

3.3.1 FT-IR analizleri

Çinko oksit partiküllerinin polimer matrisin kimyasal özelliklerine etkisini inceleyebilmek için kompozitlerin ATR-FTIR spektrumları alınmıştır. Kurutulan kompozitlerin $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükle çekilen spektrumlarında 16 tarama yapılmıştır.

3.3.2. DSC analizleri

Kompozitlerin ısı analizleri için Perkin Elmer Diamond DSC cihazı kullanılmıştır. Kompozitler 20 °C/dakika ısıtma hızı ile 300° C'ye ısıtılmış, burada iki dakika bekletilip aynı hızla (-70) °C'ye soğutulmuş, daha sonra tekrar 300 °C'ye ısıtılmıştır. Analizler azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin kristallenme sıcaklığı soğutma eğrisinden, erime sıcaklığı ve erime entalpisi değerleri ise ısıtma eğrilerinden elde edilmiştir. % kristallinme derecesi (X_c) (3.1) ile hesaplanmıştır.

3.3.3. TGA analizleri

TGA analizleri ile saf polimer ve kompozitlerin bozunma sıcaklıkları ve kütle kaybı eğrileri elde edilmiştir. Analizler Shimadzu DTG-60H cihazı ile azot atmosferi altında 20 °C/dakika ısıtma hızında 800 °C sıcaklığa kadar çıkılarak yapılmıştır.

3.3.4. DMA analizleri

Dinamik mekanik ısı analiz (DMA) ölçümleri Gabo Qualimeter Eplexor 500 N cihazında çekme modunda gerçekleştirilmiştir. Analizde kullanılan örnekler çekme testi örneklerinden kesilmiştir. Örnekler 40 mm uzunluğunda ve 2 mm kalınlığındadırlar. Ölçümler 10 Hz frekansta ve (-)120 – 180 °C aralığında, 3 °C/dakika tarama hızı ile yapılmıştır.

3.3.5. SEM analizleri

Saf polimer (PEE 56) ve ZnO dolgu maddesi içeren kompozitlerin morfolojik özellikleri, partiküllerin matris içerisindeki dağılımları ZEISS SUPRATM 50 VP değişken basınçlı analitik FESEM ve Zeiss Evo 50 EP markalı taramalı elektron mikroskopları ile incelenmiştir. Mikroskopta incelenmeden

önce, örnekler Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanarak yüzeyde iletkenlik sağlanmıştır.

3.3.6. TEM analizleri

Partiküllerin kompozit içerisindeki dağılımını ve partikül boyutunu belirlemek için ağırlıkça % 15 oranında m-ZnO ve n-ZnO içeren kompozitlerin TEM analizleri yapılmıştır. Çekme numunelerinden düşük sıcaklıkta cryo-kesit ünitesi (Leica EM UC6) yardımı ile 70 nm incelikte kesitler alınmıştır. Analizler FEI Company-Tecnaï™ G2 Spirit/Biotwin cihazı ile 100 kV'da gerçekleştirilmiştir.

3.3.7. Mekanik özelliklerin incelenmesi

Çinko oksit dolgu maddesinin türünün ve derişiminin kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisini inceleyebilmek için enjeksiyon cihazında şekillendirilen çekme numuneleri kullanılmıştır. Instron 5581 model mekanik test cihazı ile yapılan testlerde çekme hızı 50 mm/dakika olarak belirlenmiştir. ASTM D638 standardına göre yapılan ölçümlerde en az 5 adet numunenin ortalaması alınmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

3.3.8. XRD analizi

Farklı derişimlerde hazırlanan PEE/m-ZnO ve PEE/n-ZnO kompozitlerinin XRD analizleri CuK_α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Çekme testi numunelerinden 1 cm x 1 cm kesilerek analizler için örnekler hazırlanmıştır. Analizler Rigaku Rint 2200 serisi X-Ray Difraktometre cihazında 40kV voltaj ve 40mA akım ile $2\theta = 5 - 40^\circ$ arasında $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

3.3.9. Isıl iletkenlik ölçümü

% 3, 5 ve 10 oranında çinko oksit içeren kompozitlerin ve saf polimer örneklerinin çekme numunelerinden kesilerek sıcak preste 180 °C’de 2 dakika süre ile ön ısıtma yapılmış, 30 saniye süre ile 20 bar basınç uygulanmıştır. Yaklaşık 1 mm kalınlığında film haline getirilen numunelerden 50 x 20 mm boyutlarında kesilerek ısıf efüsivite değeri oda sıcaklığında Perkin Elmer Pyris TC Probe cihazı ile ölçülmüştür.

Aynı şekilde saf polimer ve kompozitlerin çekme testi numunelerinden 10 x 10 mm boyutunda parçalar kesilerek Netzsch STA 409 PC/PG cihazı kullanılarak DSC analizi ile örneklerin özgül ısı (C_p) değeri belirlenmiştir.

Polimer ve kompozitlerin yoğunluklarını belirlemek amacı ile çekme testi numunelerinden 10 x 4 x 2 mm boyutunda kesilerek elektronik terazide kütleleri ölçülmüştür. Kütle/hacim oranı ile yoğunluk değeri hesaplanmıştır. Her numuneden 3 adet hazırlanmış ve bunların yoğunluklarının ortalaması alınmıştır. Numunelerin ısıf iletkenlik değeri (3.4) ile hesaplanmıştır.

$$e = \sqrt{k\rho C_p} \quad (3.4)$$

Eşitlikte,

e : ısıf efüsivite ($\text{W}\sqrt{\text{s}}/\text{m}^2\text{K}$)

k : ısıf iletkenlik katsayısı (W/mK)

ρ : yoğunluk (g/m^3)

C_p : özgül ısı kapasitesi (Ws/gK)

3.3.10. Isıl genleşme katsayısı

Polimer ve % 3, 5 ve 10 oranında çinko oksit içeren kompozitlerin enjeksiyon kalıplamadan sonra elde edilen örneklerinden 30 x 10 mm boyutunda kesilerek Netzsch 402 EP dilatometre cihazı ile 25 – 115 °C sıcaklık aralığında 5 °C/dakika hız ile boylarındaki uzama ölçülmüştür. Genleşme katsayıları ısıf

genleşme-sıcaklık eğrisinin eğiminden bulunmuştur. İlk uzunluk (L_0) olarak örneklerin 25 °C'deki uzunlukları esas alınmıştır.

3.3.11. Elektriksel direnç ölçümü

% 5, 10 ve 15 oranında çinko oksit içeren kompozitlerin ve saf polimerin çekme numunelerinden çekiç kalıbı ile kesilerek 10 mm çapında ve 2 mm kalınlığında tabletler çıkartılmıştır. Hazırlanan tabletler iletkenliği arttırabilmek için kaplama cihazında 60 saniye altın-paladyum ile kaplanmıştır.

Kaplanan ve kurutulan numunelerin hazırlanan düzenek (Şekil 3.6) ile Keithley 238 yüksek akım ölçüm cihazında (-)100 – 100 voltaj aralığında akım-voltaj (I-V) grafikleri çizdirilmiştir. I-V grafiklerinin eğimi elektriksel direnç değerini vermektedir. Kompozitlerin hacimsel elektriksel öz direnç değerleri (3.3) ile hesaplanmıştır.

3.3.12. Empedans ölçümü

DC iletkenlik ölçümlerinde kullanılan numune tabletleri yine empedans ölçümleri için de kullanılmıştır. Numuneler HP 4194 Empadans Analizör (Impedance/gain-phase analyzer) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler sırasında numuneler yalıtılmış metal bir kutu içerisinde konulmuş, dış etkilerin ölçüm sonuçlarını etkilemesi önlenmiştir. Oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde frekans değeri 100 Hz- 400MHz aralığındadır. Frekansa bağlı olarak kapasite değerleri okunmuştur. Dielektrik sabiti değerleri (3.5) ile bulunmuştur.

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot (A/d) \quad (3.5)$$

Eşitlikte,

C: Okunan kapasite değeri (Farad),

ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.85×10^{-12} Farad/m)

ϵ : Bağıl Dielektrik sabiti,
A: Numunenin alanı (m^2)
d: Numunenin kalınlığı (m)'dir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı polimer/ZnO kompozitleri hazırlayarak, dolgu maddesi olarak eklenen ZnO'nun kompozitlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine olan etkisinin incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmalar üç ayrı ana başlık altında incelenmiştir. İlk bölümde polimer matris olarak kullanılan termoplastik poli(eter ester)lerin sentezleme çalışmaları ve elde edilen polimerin karakterizasyonu için yapılan analizler anlatılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde dolgu maddesi olarak kullanılan çinko oksitlerin sentezinden söz edilmiştir. Ayrıca bu kısımda alüminyum katkılı çinko oksitlerin hazırlanması ve polivinil-pirolidon (PVP) kullanılarak çinko oksitlerin modifiye edilme işlemlerinden bahsedilmiştir. Bu işlemlerin çinko oksidin özelliklerine olan etkisi tartışılmıştır. Çalışmanın son bölümünde sentezlenen polimer ve dolgu maddeleri kullanılarak kompozitler oluşturulmuştur. Bu bölüm kullanılan dolgu maddesinin türü ve boyutuna göre kompozitlerin ısı, mekanik ve elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişimleri belirlemek amacı ile yapılan analizleri içermektedir. Ayrıca dolgu maddelerinin polimer yapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

4.1. Termoplastik Poli(eter ester)lerin Sentezlenmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

4.1.1. Termoplastik poli(eter ester)lerin sentezlenmesi

Çalışmada kompozitlerde matris olarak kullanılan polimer matrisi sentezleyebilmek için ön deneyler yapılmıştır. Literatürde termoplastik poli(eter ester) sentezi ile ilgili çalışmalar incelenmiş ve ön denemelerde 1,4-bütandiol (BD), poli(tetrametilen eter) glikol (PTMEG) ve dimetiltereftalat (DMT) kullanılarak çalışmalara başlanmıştır.

Polialkilen eter-diol olarak polietilen glikol (PEG) yerine PTMEG kullanılmıştır. Çünkü PTMEG kullanılarak sentezlenen polimerlerin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu bilinmektedir (Aleksandrovic ve ark. 2002). Yapılan bir çalışmada farklı molekül ağırlıklarında PTMEG'ün DMT ile

tepkimesinde, PTMEG'ün moleköl ağırlığının (650, 1000 ve 2000 g/mol) dönüşüme etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, düşük moleköl ağırlığında PTMEG kullanımının verimi arttırdığı görülmüştür. Bunun nedeni moleköl ağırlığı düşük olan PTMEG'ün daha fazla hidroksil grubuna sahip olmasıdır (Hsu ve Choi 1986). Ayrıca kullanılan PTMEG'ün moleköl ağırlığı arttıkça sentezlenen kopolimerlerin mekanik özellikleri kötüleşmektedir (Mozheiko 2002). Literatürden elde edilen bu bilgiler doğrultusunda PTMEG'ün moleköl ağırlığı 1000 g/mol olarak seçilmiştir.

Katalizör olarak kullanılan tetra-n-butil-ortotitanat, PET (poli(etilen teraftalat)) ve PBT (poli(bütlen teraftalat)) gibi homopolimerlerin de sentezlerinde hem transesterifikasyon hem de polikondenzasyon evrelerinde en çok kullanılan katalizördür. Çünkü katalizör olarak kullanılan diğer metal tuzlarına (Zn, Mn, Co, Sb, Ca gibi) göre katalitik aktivitesi ve seçiciliği daha yüksektir (Mozheiko 2002, Yoon ve Park 1994).

DMT'ın PTMEG ile transesterifikasyonunda beş önemli parametre bulunmaktadır. Bunlar; reaksiyon sıcaklığı, katalizör derişimi, [PTMEG]/[DMT] oranı, [BD]/[DMT] oranı ve PTMEG'nin moleköl ağırlığıdır. [PTMEG]/[DMT] oranının reaksiyon dönüşümü üzerinde etkisi azdır. DMT'ın BD ile transesterifikasyonu incelendiğinde, [BD]/[DMT] oranı arttıkça dönüşümün önemli oranda değişmediği halde reaksiyon hızının yavaşladığı görülmüştür (Hsu ve Choi 1986).

DMT'ın süblimleşmesini engellemek için 1,4-bütandiol stokiometrik olarak hesaplanandan daha fazla kullanılmıştır. Ayrıca katalizörün reaksiyonda etkinliğini sürdürmesi önemlidir (Mccarthy ve ark. 1997). Bu amaçla katalizör yaklaşık olarak 130–140 °C'de reaktöre eklenmiştir. Böylece ortamdaki su uzaklaştırılarak katalizörün etkinliğini kaybetmesi önlenmiştir.

Katalizör miktarı arttıkça dönüşümün arttığı ancak çok miktarda katalizör eklenmesi durumunda DMT'ın da metanol ile birlikte yoğunlaştırucuya geçtiği ve burada toplandığı bilinmektedir. Literatürde bilinen maksimum katalizör miktarı $3,1 \times 10^{-4}$ mol/l'dir. Daha fazla katalizör kullanılması DMT'ın yoğunlaştırucuya geçmesine sebep olmaktadır (Roslaniec ve Pietkiewicz 2002). Bu çalışmada kullanılan katalizör miktarı bu bilgiler değerlendirilerek belirlenmiştir.

Literatürde, süre sabit tutularak transesterifikasyon sıcaklığı 180, 200 ve 220 °C olarak değiştirilmiş, artan sıcaklığın dönüşümü ve reaksiyon hızını arttırdığı görülmüştür (Hsu ve Choi 1986). Ancak, transesterifikasyonda önemli olan ortamdaki metanolü uzaklaştırmaktır. Bu çalışmada, sıcaklık düşük tutularak PTMEG'ün yüksek sıcaklıktan bozunması engellenmeye çalışılmıştır. Transesterifikasyon evresi 180 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Yoğuşturucuda toplanan metanol belirli aralıklarla gözlemlenerek, metanol çıkışı sona erene kadar beklenmiştir. Bu evre yaklaşık olarak 90 dakika sürmektedir. PTMEG'ün sıcaklıktan etkilenmemesi için süre olabildiğince uzun tutulmamaya çalışılmıştır.

Transesterifikasyon reaksiyonları tersinirdir. Ancak ortamdaki metanol uzaklaştırılırsa reaksiyon ilerleyebilir (Hsu ve Choi 1986). Yetersiz karıştırma hızı veya katalizörün aniden reaksiyon ortamına eklenmesi ile hızlı bir metanol çıkışı görülür. Bu da sıcaklığın aniden artmasına ve DMT, bütandiol buharlarının yoğuşturucuda toplanmasına sebep olur. Çalışmada karıştırma hızı 200 rpm'de sabit tutulmuştur.

Transesterifikasyon sona erdikten sonra sıcaklık yavaş yavaş artırılarak yükseltilmiştir. Yapılan ön deneylerde polikondenzasyon sırasında sıcaklık değeri 240 – 260 °C arasında değiştirilerek, denemeler yapılmıştır. Ancak 240 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonucunda elde edilen polimerlerin renklerinde bozulmalar görülmüştür. Bu nedenle polikondenzasyon sıcaklığı 240 °C, transesterifikasyon sıcaklığı ise 180 °C olarak belirlenmiştir.

Polikondenzasyon evresinde polimerin molekül ağırlığı arttıkça, viskozitesi de artmakta dolayısı ile mekanik karıştırıcı zorlanmaya başlamaktadır. Deney setinde karıştırıcının torku ölçülememiştir. Ancak karıştırıcının hız göstergesinden karıştırıcının dönme hızının (yaklaşık 160 rpm) önemli miktarda azaldığı gözlemlenebilmiştir. Bu noktadan sonra reaksiyon süresi ile ilgili yapılan deneylerde 90 dakikadan sonra elde edilen polimerlerde bozunma görülmüş ve polikondenzasyon süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. Polimer reaktör içerisinde uzun süre yüksek sıcaklığa maruz kaldığında ısıl bozunmaya uğramaktadır. Polimerler çok yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında, öncelikle polimer yapısındaki en zayıf kovalent bağlar kırılır ve polimer bozunmaya başlar. Bozunmaya uğrayan polimerin mekanik dayanım, uzama gibi özellikleri zayıflar,

bağ kırılmaları sonucu sistemden gaz çıkışı gözlemlenebilir, dış görünüşü ve rengi değişir (Roslaniec ve ark. 2003). Yapılan ön deneylerde polikondenzasyon süresi uzun tutulduğunda belli bir süre sonra karıştırıcının karıştırma hızı tekrar artmaktadır. Bu durum polimerin bozunduğunu ve molekül ağırlığının düştüğünü göstermektedir.

Sentez için polikondenzasyon evresinde yüksek vakum uygulanmasının polimerin molekül ağırlığını arttırmak için en önemli etken olduğu görülmüştür. Yeterli vakum uygulanamadığında elde edilen polimer kırılıktır. Bu nedenle polimer yapısındaki sert segment oranını arttırmak için daha fazla 1,4 BD eklendiğinde polikondenzasyon sırasında vakum yeterli gelmediği için BD'ün fazlası ortamdan uzaklaştırılamamıştır.

4.1.2. Termoplastik poli(eter ester)lerin özelliklerinin belirlenmesi

Sentezlenen poli(eter ester)lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacı ile intrinsik viskozite, erime akış indisi, NMR ve FT-IR spektrumları ve DSC termogramları incelenmiştir.

4.1.2.1. Erime akış indisi

210 °C'de 2,16 kg yük altında yapılan erime akış indisi ölçümlerinin sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bilindiği gibi erime akış indisi molekül ağırlığı ile ters orantılıdır. Değerler incelendiğinde en düşük erime akış indisine dolayısı ile en yüksek molekül ağırlığına sahip polimerin PEE 56 olduğu görülmüştür. Bu nedenle çalışmanın sonraki aşamalarında kompozitler hazırlanırken en yüksek molekül ağırlığına sahip olan PEE 56 (PBT/PTMEG ağırlıkça oranı % 56/44) polimeri kullanılmıştır.

Yapıdaki sert segmentin artması ile erime akış indisinin azalması beklenmektedir. Ancak değerlerden de görüldüğü gibi yapısında yüksek oranda sert segment bulunan polimerlerin erime akış indisi oldukça büyük değerlerdedir. Bunun sebebi sistemdeki vakum değerinin yeteri kadar düşürülemediği için 1,4 bütandiolün ortamdan tamamen uzaklaştırılamaması olabilir. Ortamda bulunan

1,4 bütandiol polimer zincirlerinin birbirine bağlanarak, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşmasını engellemiş olabilir. Bu polimerlerde gözlenen kırılgeanlık da zincirlerin birbirlerine tam olarak bağlanamadığının bir kanıtıdır.

Çizelge 4.1. Sentezlenen polimerlerin erime akış indisleri

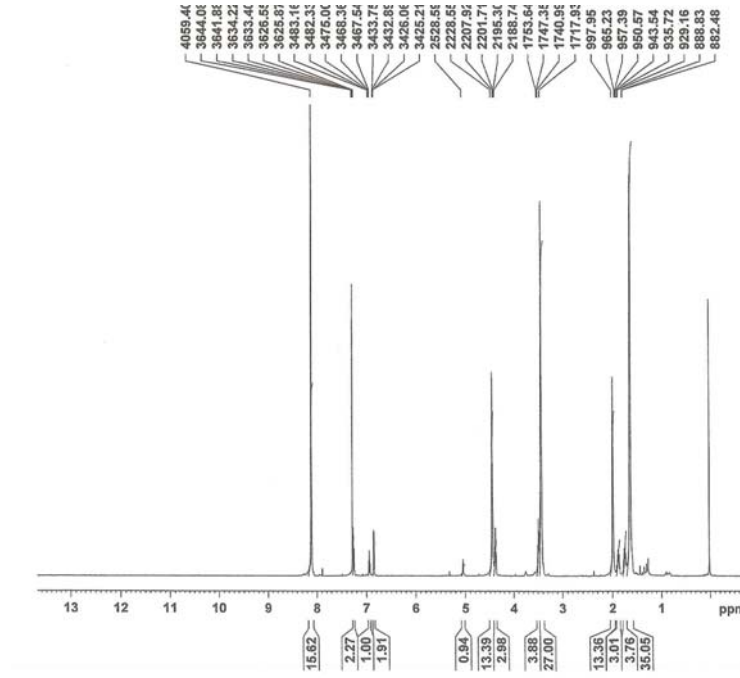
Polimer	PEE 52	PEE 56	PEE 60	PEE 69
Erime Akış İndisi (g/10 dakika)	28,50	22,68	40,92	31,62

4.1.2.2. İntersik viskozite ve ortalama molekül ağırlığı

Ubbelohde viskozimetresi ile yapılan viskozite ölçümlerinde PEE 56 için intrinsik viskozite değeri 0,75 dl/g olarak belirlenmiştir. Ek-1’de intrinsik viskozite değerinin bulunması için çizilen çözelti viskozitesinin polimer derişimine karşı grafiğı verilmiştir. Mark-Houwink Sakurada eşitliğı kullanılarak belirlenen ortalama molekül ağırlığı değeri 178000 g/mol’dür.

4.1.2.3. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizleri

Kopolimerin kimyasal bileşenlerini belirlemek amacı ile NMR spektrumları alınmıştır. PEE 56 polimerinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1’de verilmiştir. Polieter grubuna ait oksijen ile birleşmiş alifatik karbon atomları, (-CH₂-O-CH₂-) 3,4 ppm’de görölmektedir. Ester grubuna bağlı metil grubundaki protonlar, (-OOC-CH₂-), 4,4 ppm’de pik vermektedir. Aromatik protonların rezonansları 8,2 ppm’de görölmektedir (Aleksandrovic ve ark. 2002). ¹H-NMR spektrumunda PBT-PTMEG kopolimerine ait spektrum kaymaları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Farklı sert / yumuşak segment oranlarındaki polimerlere ait ¹H-NMR spektrumları Ek-2’de görölmektedir. Tüm polimerlerin spektrum kaymaları Çizelge 4.2’deki veriler ile uyumludur.



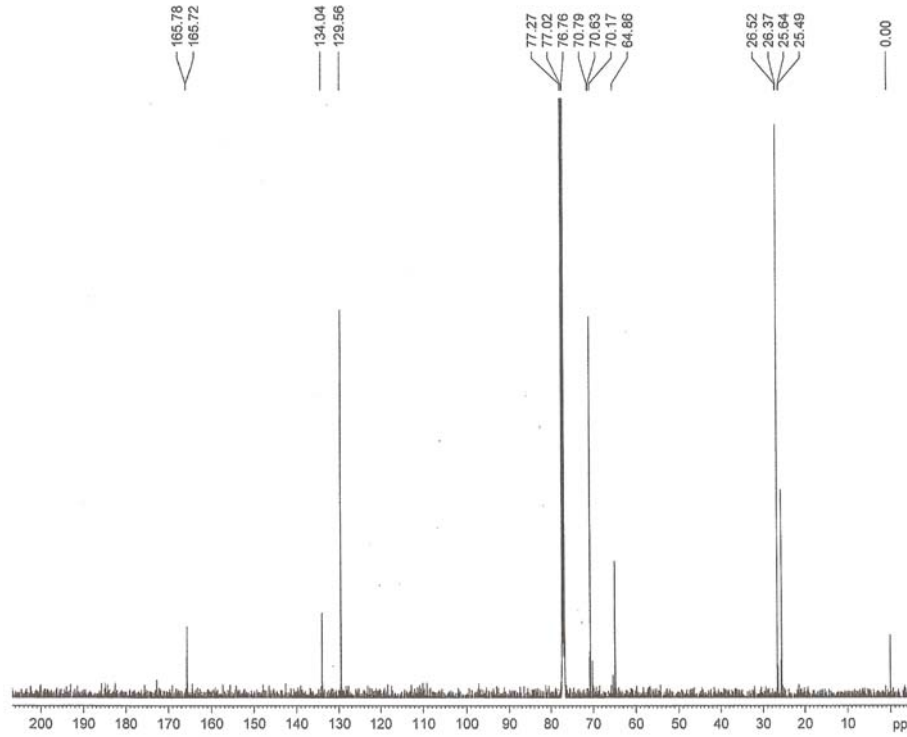
Şekil 4.1. PBT-PTMEG (PEE 56) kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu (polikondenzasyon süresi 90 dakika)

Çizelge 4.2. PBT-PTMEG kopolimerinin ¹H-NMR spektrum kaymaları (Higashiyama ve ark. 1992)

SEGMENT	PROTON	KAYMA (δ/ppm)
PBT	Aromatik proton	8,2
	(- OOC - CH ₂ -)	4,4
	-CH ₂ -CH ₂ -	1,6
PTMEG	-CH ₂ -O-CH ₂ -	3,4
	-CH ₂ -CH ₂ -	1,6
	(-OOC - CH ₂ -)	4,4

Şekil 4.2’de görülen PEE 56 kopolimerine ait ¹³C-NMR spektrumunda 165 ppm’de görülen kimyasal kayma tereftalik asitteki karbonil atomlarından kaynaklanmaktadır. Süstitüe aromatik karbonlar 134 ppm ve süstitüe olmayan

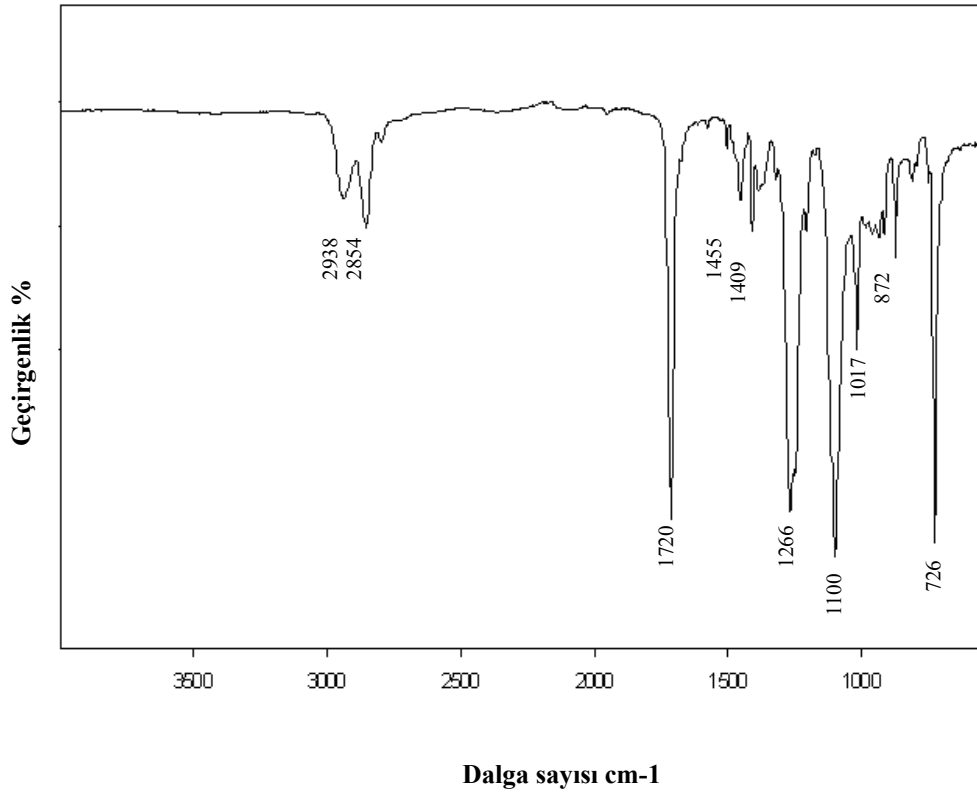
aromatik karbonlar 130 ppm’de pik göstermektedir. PTMEG, yumuşak ve sert segmente ait OCH₂ rezonansları sırası ile 71 ve 65 ppm’de varlığını göstermektedir. PBT’nin CH₂ rezonansları 27 ppm’de, PTMEG’ninkiler ise 25 ppm’de görülmektedir. 77 ppm’de görülen kayma ise çözücü olarak kullanılan d-kloroforma aittir (Aleksandrovic ve ark. 2002, Gabrielse ve ark. 2001).



Şekil 4.2. PBT-PTMEG (PEE 56) kopolimerinin ¹³C-NMR spektrumu (polikondenzasyon süresi 90 dakika)

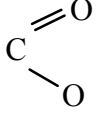
4.1.2.4. ATR-FTIR analizleri

PEE 56 kopolimerine ait FTIR spektrumu Şekil 4.3’de görülmektedir. Kopolimerin kimyasal yapısı incelendiğinde sert segmentin karbonil ve aromatik grupları, diğer taraftan yumuşak segmentin CH₂ ve eter fonksiyonel grupları içerdiği görülür. 1720 ve 726 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikler sert segmente aittir. 2938 ve 2854 cm⁻¹ dalga sayısındaki pikler C-H gerilim titreşimlerini gösterir ve çoğunlukla yumuşak segmente aittir. Bu piklerin şiddetleri sert segmentte yumuşak segmente göre daha düşüktür. Çizelge 4.3’de PBT-PTMEG kopolimerinin FTIR spektrumunda görülen fonksiyonel gruplar özetlenmiştir.

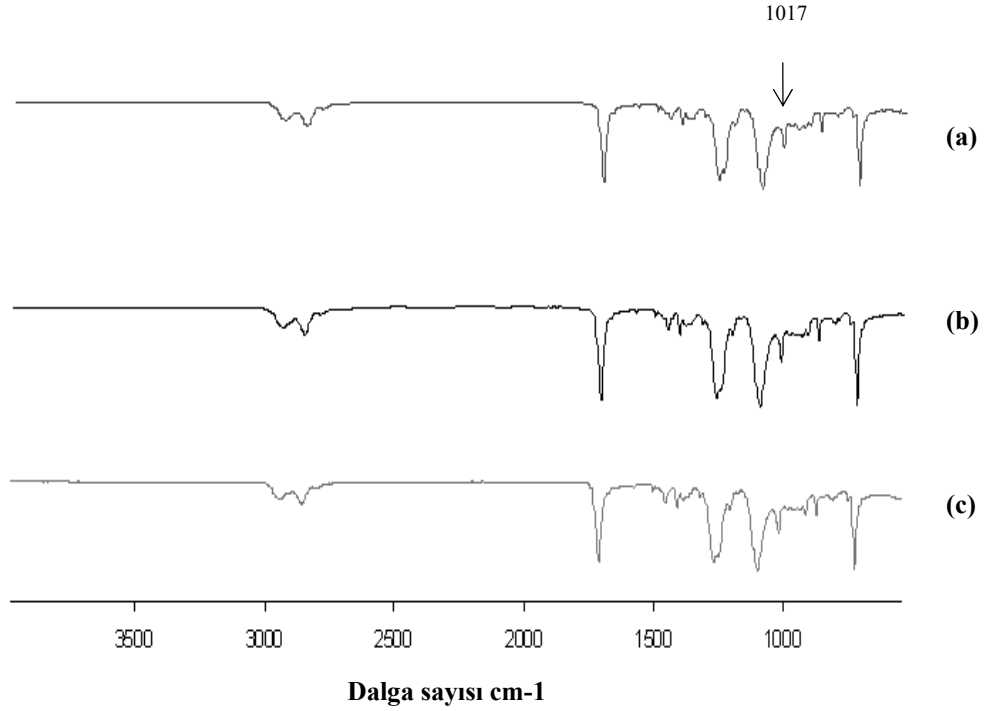


Şekil 4.3. PEE 56 kopolimerinin ATR-FTIR spektrumu

Çizelge 4.3. PBT-PTMEG kopolimerine (PEE 56) ait FTIR spektrumu (Fakirov ve Gogeva 1990a,b)

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonsiyonel Grup
2938 ve 2854	-C-H (Bu pikin şiddeti, yapı içerisindeki yumuşak fazın % ağırlığı arttıkça artmaktadır. Dolayısıyla malzemenin elastikiyetini belirler).
1720	Ester grubundaki (C=O) titreşimleri
1300 – 1100	-(C-CO-O-C)- ve -(C-O-C)- grupları
1600	tereftalik benzen halkasındaki -C-C- (Yapıdaki PBT miktarı ile ilgilidir. Sert segmentin % ağırlığı arttıkça pik şiddeti artmaktadır).
1017	aromatik -C-H- (Yapıdaki PBT miktarı ile ilgilidir. Sert segmentin % ağırlığı arttıkça pik şiddeti artmaktadır).
726	sert segmentteki  grubu

1017 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik (aromatik -C-H- grubu) kopolimerin yapısında bulunan toplam sert segment miktarını belirler. Bu pikteki şiddetin büyüklüğü sert segmentin yapı içerisindeki derişimi arttıkça artmaktadır. Şekil 4.4 farklı PBT/PTMEG oranlarına sahip polimerlerin ATR-FTIR spektrumlarını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi kopolimerlerin sert segment oranlarındaki değişim az olduğu için pik şiddetinde değişim gözlemlenememiştir.



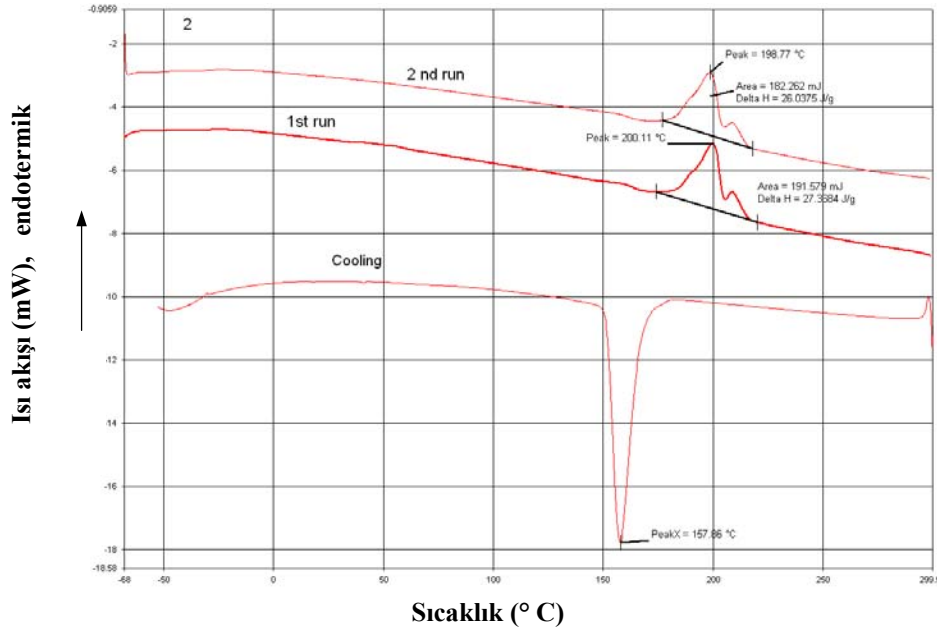
Şekil 4.4. Farklı PBT/PTMEG oranlarına sahip polimerlerin ATR-FTIR spektrumları (a) PEE 52, (b) PEE 56, (c) PEE 60

4.1.2.5. DSC analizleri

Şekil 4.5 PEE 56 kopolimerine ait DSC termogramını göstermektedir. Farklı oranlarda hazırlanan kopolimerlere ait DSC termogramları Ek-3’de verilmiştir.

Sentezlenen polimerlerin ısıtma ve soğutma sırasında alınan DSC termogramları erimenin 180–220 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiğini göstermektedir. Erime piklerinde daha yüksek sıcaklık değerlerinde görülen ikinci küçük pik polimer yapısında sentez sırasında oluşan farklı uzunluklardaki PBT segmentlerinden kaynaklanan farklı büyüklüklerdeki kristallerin varlığını gösteriyor olabilir. Diğer taraftan bu küçük pikin varlığının nedeninin ısıtmanın devam etmesi durumunda kristallerin yeniden yapılanmasından da kaynaklanabiliyor olabileceği düşünülmektedir. Literatürde yapılan bir çalışmada da sentezlenen kopolimerin erime piklerinde iki farklı pike rastlanılmış, bu

durumun PBT segmentlerinin farklı uzunluklarda olmasından kaynaklanabileceği şeklinde açıklama yapılmıştır (Aleksandrovic ve ark. 2002).



Şekil 4.5. PBT-PTMEG kopolimerinin (PEE 56) DSC diyagramı

Çizelge 4.4’de kopolimerlerin DSC diyagramlarından elde edilen kristallenme sıcaklığı, erime sıcaklığı, erime entalpisi, % kristallenme derecesi ve % kristalleşen sert segmentlerin oranı verilmiştir. Yapıdaki sert segment oranı arttıkça kristallenme sıcaklığı, erime sıcaklığı ve % kristallenme derecesi değerlerinde genel bir artış görülmüştür. Bunun sebebi, sert segmentin malzemeye kristallik sağlamasıdır. Sert segmentin oranı arttıkça erime noktaları yükselmektedir. Sert segmentin oranının artması demek yapıda daha uzun sert segmentlerin olması ve bunun da daha büyük kristaller oluşturması demektir (Kricheldorf ve ark. 2001).

Çizelge 4.4. Polimerlerin DSC diyagramlarından elde edilen kristallenme sıcaklığı, erime sıcaklığı, erime entalpisi ve % kristallenme derecesi

Değerleri

PBT/PTMEG (ağırlıkça oranı), Polikondenzasyon süresi	T _c (°C)	T _{m1} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m2} (J/g)	% Kristallenme derecesi, (X _c)	% Kristalleşen sert segmentlerin oranı (X _c) ^{PBT}
PBT/PTMEG = 52 / 48 t=90 dakika	149	193	16,71	193	18,58	13,3	25,6
PBT/PTMEG = 52 / 48 t=120 dakika	152	195	29,29	195	25,78	18,4	35,38
PBT/PTMEG = 56 / 44 t=90 dakika	158	200	27,37	199	26,03	18,6	33,21
PBT/PTMEG = 60 / 40 t=90 dakika	166	203	28,30	202	30,31	21,6	36,00
PBT/PTMEG = 69 / 31 t=90 dakika	169	208	38,45	210	29,32	20,9	30,28

Bir homopolimer olan PTMEG'ün camsı geçiş sıcaklığı (-)90 °C'dir. Diyagramların hiç birinde PBT'nin camsı geçiş sıcaklığı (30–60 °C) civarında bir değişim gözlenmemiştir.

Yapılan çalışmalarda ağırlıkça % 40'dan fazla yumuşak segmente sahip kopolimerlerin yapısal ve fiziksel özelliklerini yumuşak segmentin belirlediği ve sert segmentin yüzdesi arttırıldığında malzemelerin kristallenme derecesi, erime sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı gibi özelliklerinin PBT'nin değerlerine yaklaştığı görülmüştür (Mozheiko 2002).

Aslında PTMEG da kristallenme gösteren bir polimerdir. Ancak kristallenme için kopolimer içerisindeki yumuşak segmentin molekül ağırlığının yüksek olması dolayısı ile segmentlerin uzun olması gereklidir. Oysa sentezlenen kopolimerdeki PTMEG'ün molekül ağırlığı sadece 1000g/mol'dür.

Polimerlerin erime entalpileri hem birinci hem de ikinci ısıtma eğrisinden ölçülmüştür. İkinci eğriden elde edilen değerler (ΔH_{m2}) birinci ısıtma eğrisinden elde edilen değerlere göre düşüş göstermiştir.

Çizelge 4.4'deki sonuçlardan görülmektedir ki PBT'nin bir kısmı kristallenmiş, bir kısmı da amorf yapıya katılmıştır. % kristallinite değerleri düşüktür. Sert segment, PBT'nin T_g değeri (30–60°C) yumuşak segment, PTMEG'nin erime noktasına (25–33 °C) yakındır (Iroh 1999). Polimer reaktörden çıkarıldıktan sonra yavaş soğutma yapıldığı için kristallenme de yavaş olacaktır. Yumuşak segmentin kristallenme sıcaklığında zaten kristallenmiş olan sert segment yumuşak segment çevresinde çapraz bağlar kurduğu için yumuşak segmentin kristallenmesini engelleyecektir. Aynı zamanda sert segment ne kadar çabuk ve çok kristallenme gösterirse yumuşak segmentten daha az etkilenecek ve kristallenme artacaktır (Wang ve ark. 1999).

Kristallenme derecesi (X_c) % 13–22 arasında değişirken, % kristalleşen sert segmentlerin oranı (X_c^{PBT}) değerleri % 25–36 arasında değişmektedir. Bu sonuç, toplam PBT segmentlerinin % 36'sından daha azını kristallerin oluşturduğunu göstermektedir, segmentlerden bir kısmı amorf yapıya katılmıştır. X_c^{PBT} değerleri polimerlerin oluşum kompozisyonundan bağımsızdır. Bu sonuçlar daha önce bu konuda yapılan çalışmalarla benzerlik göstermektedir (Dojcinovic ve ark. 2005, Apostolov ve Fakirov 1992, Gabrielse ve ark. 2001).

4.2. Çinko Oksit Dolgu Maddelerinin Sentezlenmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi

4.2.1. Çinko oksit dolgu maddelerinin sentezlenmesi

Bu çalışmada çinko oksit sentezi yaş kimyasal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Geleneksel çöktürme yönteminde amonyak, metal katyonları içeren çözeltiye doğrudan ilave edilir. Ancak çözelti derişimi hızla değiştii için partiküllerin şeklini ve boyutunu kontrol etmek zordur. Daha iyi kontrol yaş kimyasal yöntemde olduğu gibi amonyağı çözeltiye moleküler düzeyde ilave etmekle sağlanabilir. Yaş kimyasal yöntemin en önemli özelliği amonyum hidroksitin çözelti içerisinde sıcaklıkla ayrışması ve böylece çözeltinin pH'ının düzenli bir biçimde artarak çöktürmenin gerçekleşmesidir. Metal tuzu içeren asidik bir çözelti içerisinde çözünen amonyum hidroksit sıcaklık yaklaşık 85°C'ye ulaştığında iyonlarına ayrışır. Çözeltide pH'ın kademeli olarak artması çekirdekleşmenin başlaması ve sonrasında tane boyutunun düzenli olarak büyümesi için gerekli koşuldur (Song ve Kang 2000).

4.2.2. Çinko oksit dolgu maddelerinin modifikasyonu

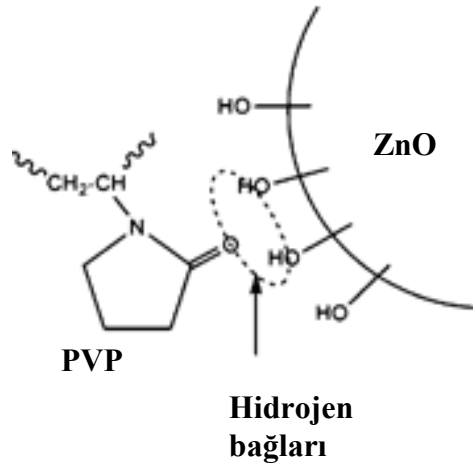
Partikül ve matris arasındaki yüzeysel yapışmanın düşük olması kompozitlerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle anorganik partiküllerin yüzeylerini modifiye etmek için çeşitli bağlayıcı ajanlar kullanılmaktadır. Çoğu bağlayıcılar genellikle iki fonksiyonel gruba sahip olmaktadır. Bu gruplar hem anorganik dolgu maddeleri hem de organik matris ile reaksiyona girebilmektedir (Zhou ve ark 2005).

Yüzey modifikasyonu ile nanopartiküllerin yüzeyinde oluşacak olan reaktif grupların veya kısa polimer zincirlerin polimer matrise fiziksel veya kimyasal olarak bağlanması kompozitlerin özelliklerini iyileştirmek için kullanılan bir yöntemdir.

Bu çalışmada, PVP amorf, yüksek adsorbe olma özelliğine sahip, alkol ve suda iyi çözünebilen bir polimer olması nedeni ile çinko oksitlerin yüzey modifikasyonu için tercih edilmiştir (Gnatowski ve Koszku 2005).

PVP yapısındaki fonksiyonel gruplar nedeni ile proton tutma özelliğine sahiptir. Aynı zamanda PTMEG de zincir uçlarında bulunan iki hidroksil grubu ile proton vermek ister. PVP'nin zincir uçlarındaki karbonil grubunda bulunan oksijen atomu ile PTMEG'in hidroksil grubundaki hidrojen atomları hidrojen bağları oluşturmaktadır. Literatürde PTMEG ile benzer kimyasal yapıda bulunan PEG ve PVP ile ilgili yapılan çalışmalarda iki polimerin birbiri ile uyumlu olduğu ve bu iki polimerle hazırlanan karışımlar ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır (Vartapetian ve ark. 2001, Feldstein 2003).

Ayrıca PVP'nin amit grubunda bulunan oksijen ile ZnO yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarının hidrojen bağı oluşturmaları beklenmektedir (Şekil 4.6) Böylece ZnO partiküllerinin kompozit içerisinde kümeleşmesi önlenmiş olur.



Şekil 4.6. PVP ve ZnO molekülleri arasında hidrojen bağlarının oluşumu

4.2.3. Al katkılı çinko oksit hazırlanması

Yarıiletken malzemeler içerisine yapılan katkılama sonra, elektriksel özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelir. Bu durumda istenilen özellikte yarıiletken elde etmek için, yarıiletken içerisine belirli oranda safsızlık atomları katkılanır. Bu çalışmada ZnO'nin elektriksel iletkenliğini arttırabilmek için katkı maddesi olarak Al kullanılmıştır.

4.2.4. Çinko oksit dolgu maddelerinin özelliklerinin belirlenmesi

4.2.4.1. Partikül boyutu ve zeta potansiyeli ölçümleri

Zeta potansiyeli sistemin kararlılığı hakkında bilgi verir. Zeta potansiyeli değeri sıfıra yakın olursa sistem kararsız olur. Sıfırdan uzaklaşıp (+) ve (-) değerlere yaklaşırsa sistem kararlı hale gelir.

ZnO'nin isoelektrik noktası pH 9–10 arasındadır. Partiküller bu noktanın altında (-) yüklü, üstünde (+) yüklüdür (Lakhwani ve Rahaman 1999).

Hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO partikülleri üzerinde farklı pH değerlerinde PVP adsorpsiyonu incelenmiştir. ZnO'nin suda az da olsa çözündüğü bilinmektedir. ZnO yüzeyi su içerisinde hidroliz olur ve yüzeyde hidroksit oluşur. Bu nedenle solüsyonun pH değeri ayarlanarak, ZnO'nin su içerisindeki çözünürlüğü değiştirilmiştir.

Partiküllerin zeta potansiyel değerleri Çizelge 4.5'de görülmektedir. Sentezlenen ZnO partiküllerinin ortalama zeta potansiyeli +25,4 mV, çinko oksit sentezi sırasında PVP solüsyon içerisine eklendiğinde elde edilen partikülün zeta potansiyel değeri +25,6 mV olarak bulunmuştur. n-ZnO partikülünün sulu çözeltisinin pH değeri arttıkça zeta potansiyeli azalmıştır. Dolayısı ile çözeltinin kararlılığı azalmıştır. pH 7,3'de zeta potansiyeli en yüksek değerine (35 mV) ulaşmıştır. Yüzey yükündeki bu değişim PVP'nin ZnO üzerine başarılı bir biçimde tutunduğunu göstermektedir. Bu nedenle sonraki işlemler için gerekli olan PVP ile modifiye edilmiş ZnO partikülleri pH değeri 7,3 olarak sabit tutularak hazırlanmıştır.

Al katkılı çinko oksit örneklerinde zeta potansiyeli değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Bu partiküllerin sinterlemeden dolayı boyutları önemli derecede artmıştır.

Çizelge 4.5. Çinko oksit örneklerinin tane boyutu ve zeta potansiyeli değerleri

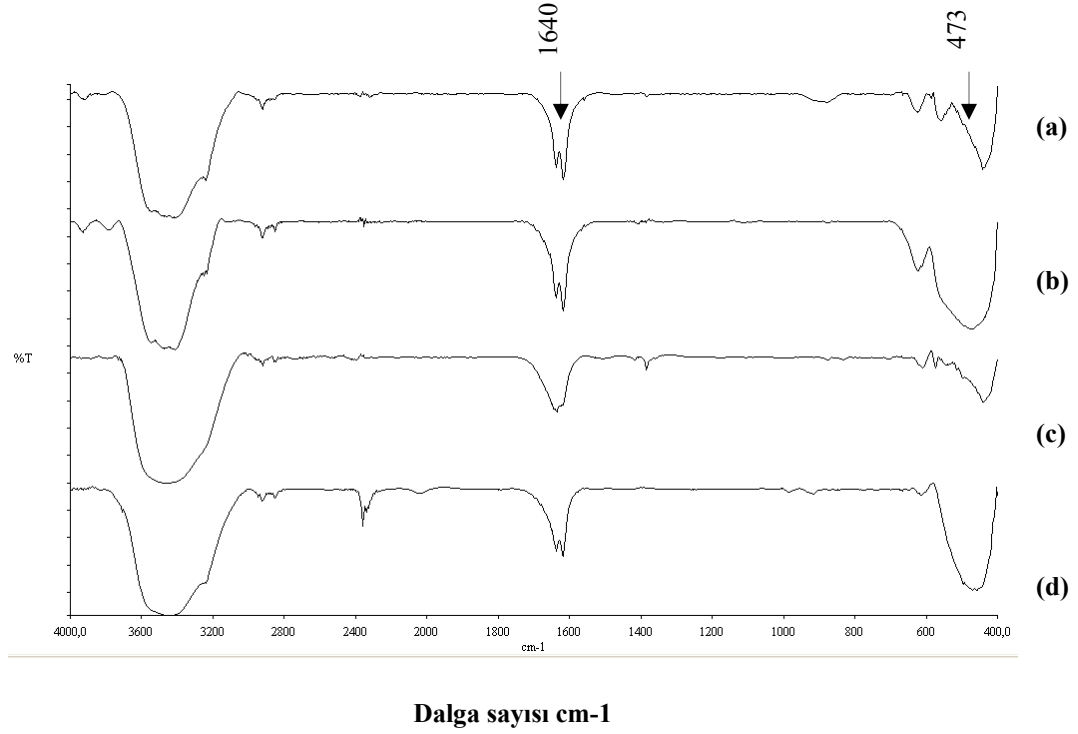
ZnO Örneği	Partikül Boyutu (nm)	Zeta Potansiyeli (mV)
Sentez ZnO	315	25,4
Al katkılı ZnO	1319	23,0
Sentez sırasında PVP eklenmiş ZnO	350	25,6
Ticari olarak satın alınan n-ZnO	54	24,9
PVP ile modifiye edilmiş n-ZnO (pH 7,3)	144	35,0
PVP ile modifiye edilmiş n-ZnO (pH 9,0)	165	33,3
PVP ile modifiye edilmiş n-ZnO (pH 11,6)	152	24,4

4.2.4.2. FT-IR analizleri

Çinko oksit örneklerinin FT-IR spektrumları (Şekil 4.7) sentezlenen çinko oksit oluşumunu gözlemlemek, Al katkılama ve PVP ile modifikasyonundan sonra çinko oksit yüzeyinde adsorplanması muhtemel bir bileşiği tanımlamak için alınmıştır.

FT-IR spektrumundaki $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pik ZnO üzerindeki -OH grubunu işaret etmektedir (Liufu ve ark. 2004). 473 ve 532 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler Zn-O titreşimlerine işaret etmektedir. Sentezlenen çinko oksit örneğinin spektrumunda (Şekil 4.7d) sentezden kaynaklanan organik kalıntılara rastlanmamıştır. Bu da çinko oksidin saf olarak sentezlendiğinin kanıtıdır. $1630\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik yüzeydeki -OH grubunu göstermektedir. Sentezlenen

çinko oksit örneğinde 2350 cm^{-1} dalga sayısında yüzeydeki metal katyonlarının havadaki ortamdan adsorbe ettiği CO_2 piki görülmektedir.



Şekil 4.7. Çinko oksit örneklerinin FT-IR spektrumları a) Al katkılı ZnO b) nano boyuttaki ZnO c) PVP ile modifiye edilmiş ZnO d) sentezlenen ZnO

Saf PVP molekülüne ait FT-IR spektrumunda -OH titreşimleri (3440 cm^{-1}), CH_2 gerilme titreşimleri (2956 cm^{-1}), C=O titreşimleri (1652 cm^{-1}), CH_2 bükülme titreşimleri (1423 cm^{-1}) ve C-N titreşimleri (1292 cm^{-1}) dalga sayılarında görülebilir (Wei ve ark. 2009). PVP ile modifiye edilmiş ZnO ve sentezlenen ZnO örneklerinin spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.7 c ve d) iki spektrumun da hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. PVP molekülüne ait herhangi bir pike rastlanılmamıştır. Zeta potansiyeli değerlerindeki değişim de (Çizelge 4.5) PVP'nin yüzeye modifiye olduğunun kanıtıdır. Al katılımı ile çinko oksit FT-IR spektrumunda bir farklılık gözlemlenmemiştir (Şekil 4.7 a).

4.2.4.3. TGA analizleri

Çinko oksit yüzeyine adsorbe olan PVP miktarını belirlemek için PVP polimerinin, sentezlenen ZnO ve PVP ile modifiye edilmiş ZnO partiküllerinin TGA analizleri yapılmıştır. Numunelerin TGA termogramları Ek-4’de verilmiştir.

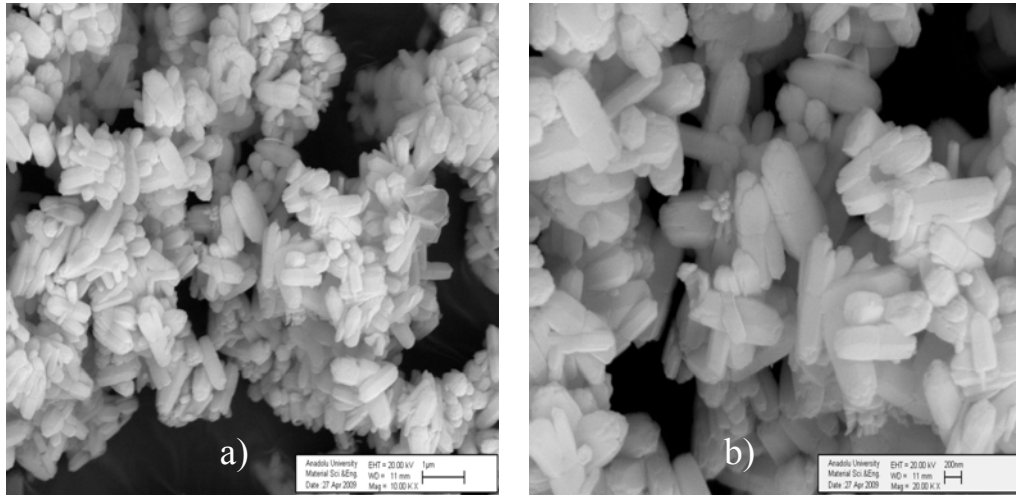
Termogramlar incelendiğinde PVP polimerinin 350 °C’ye kadar bozunmadığı görülmektedir. Bu sıcaklığa kadar toplam kütle kaybı % 13,8’dir. Bu kayıp polimer içerisindeki su moleküllerinden ve düşük molekül ağırlığına sahip polimerlerden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık olarak 350 °C’de başlayan hızlı kütle kaybı 435 °C’de maksimum hıza ulaşmaktadır. 500 °C sıcaklığa kadar polimer kütlelerinin yaklaşık olarak % 94’ü kaybedilmektedir.

ZnO partiküllerinin termogramında 160 °C’de kütle kaybı % 0,95’tir. Bu kaybın fiziksel olarak ZnO üzerine bağlanmış su moleküllerden kaynaklandığı düşünülmektedir. 160–350 °C arasındaki kayıp (% 0,91) sentez sırasında partiküller üzerinde kalmış olan organik bileşiklerden kaynaklanıyor olabilir. Bu miktar çok küçüktür. Aynı örneğin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.7d) herhangi bir organik kalıntıya rastlanılmamıştır. Artan sıcaklık ile birlikte 350–800 °C arasında kütle kaybı % 0,72’dir. Bu kayıp büyük olasılıkla kimyasal olarak partikül yüzeyine bağlı bulunan su moleküllerinden kaynaklanmaktadır.

PVP ile modifiye edilmiş ZnO partikülünün termogramı incelendiğinde saf ZnO molekülünde olduğu gibi 160 °C’ye kadar yüzeye fiziksel olarak bağlanmış su moleküllerinden kaynaklanan bir kütle kaybı (% 0,95) gözlemlenmektedir. 160–350 °C arasındaki kayıp % 1,59’dur. Görüldüğü gibi saf ZnO’e göre kütle kaybı artmıştır. PVP polimerinin bozunduğu sıcaklık aralığında 350–500 °C kayıp % 1,2’dir. Diğer yandan aynı aralıkta saf ZnO partikülünün termogramında gözlenen kayıp % 0,4’dür. Aradaki farkın (% 0,8) ZnO üzerine adsorbe olan PVP’den kaynaklandığı düşünülmektedir. Deneysel işlemler sırasında ZnO partiküllerinin % 1’i kadar PVP kullanıldığı göz önünde tutulduğunda yaklaşık olarak konulan PVP miktarının % 80’inin partiküller üzerinde adsorbe olduğu söylenebilir.

4.2.4.4. SEM analizleri

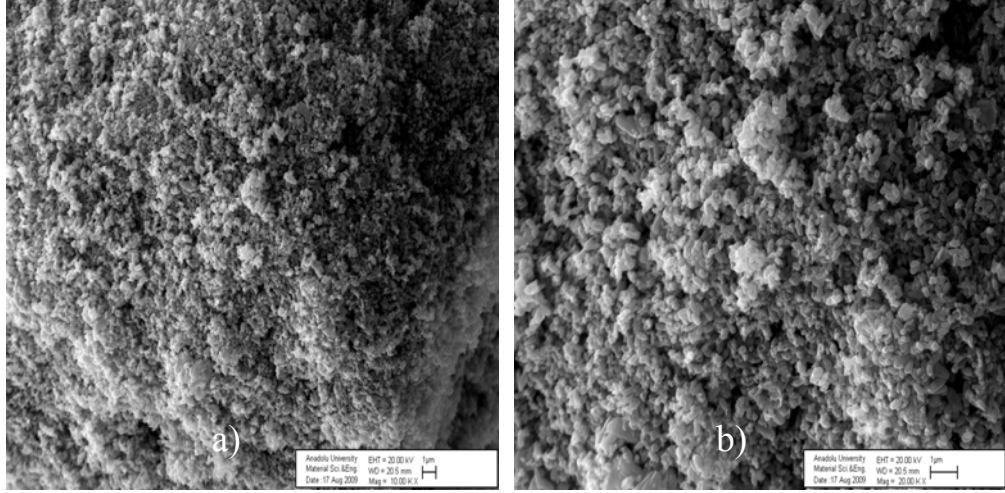
Çalışmada sentezlenen ZnO tozun şekil ve büyüklük özellikleri çekilen SEM görüntülerinden elde edilmiştir. ZnO tozun SEM mikrografi Şekil 4.8’de verilmiştir. Küçük ve büyük tanelerin bir arada bulunduğu komplike bir morfolojiden söz edilebilir. Tanelerin yaklaşık olarak uzunlukları 500 nm ve genişlikleri 200 nm’dir.



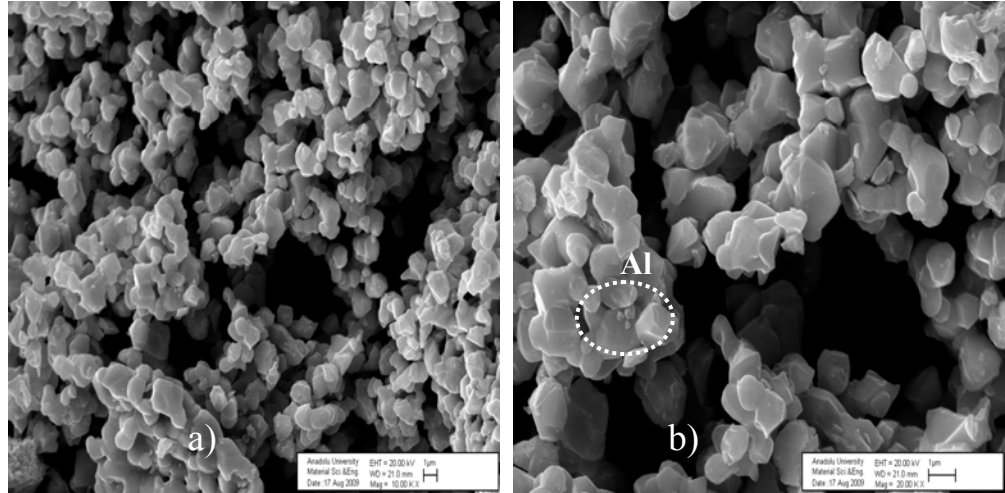
Şekil 4.8. Sentezlenen çinko oksit partiküllerinin SEM mikrografi a) x 10 000 büyütme
b) x 20 000 büyütme

Partiküller PVP ile modifiye edildiğinde boyutlarında önemli bir değişiklik olmamıştır (Şekil 4.9).

Al katkılı ZnO örneklerinin SEM mikrograflarından sinterlenmiş partiküllerin boyutununun arttığı görülmektedir. Sinterleme işleminden sonra tane sınırları yeni bir yapılanma içine girmiştir. Tane boyutu yaklaşık olarak 1 µm’dir. Aynı sonuçlar tane boyutu ölçümünden de gözlemlenmiştir. Partiküllerin boyutu ve şekli genel olarak tekdüzedir. Şekil 4.10b’de nano boyuttaki Al partikülleri görülebilmektedir.



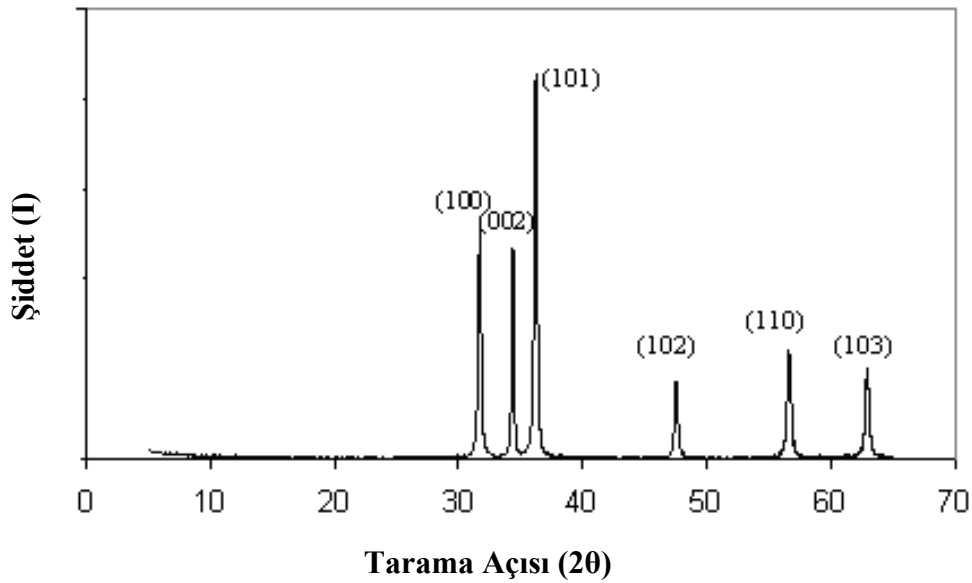
Şekil 4.9. PVP ile modifiye edilmiş çinko oksit partiküllerinin SEM mikrografi a) x 10 000 büyütme, b) x 20 000 büyütme



Şekil 4.10. Sentezlenen çinko oksit partiküllerinin SEM mikrografi a) x 10 000 büyütme b) x 20 000 büyütme

4.2.4.5. XRD analizleri

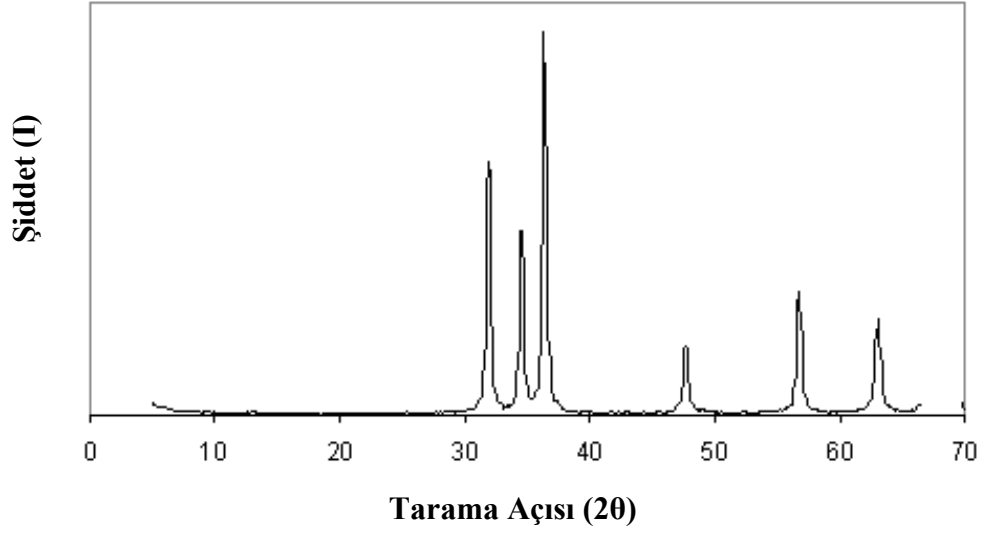
Şekil 4.11’de sentezlenen ZnO örneğinin X-ışını kırınım spektrumu verilmiştir. Piklerin hekzagonal yapıdaki ZnO partiküllerine ait olduğu ve polikristal yapıda oldukları görülmektedir. $2\theta = 32, 35, 36, 48; 57, 63$ tarama açısında görülen pikler ZnO’ye ait karakteristik piklerdir (Anzlovar ve ark. 2008). $2\theta = 36^\circ$ ’da beklendiği gibi en şiddetli pik gözlemlenmiştir ve (101) doğrultusunda tercihli bir yönelim vardır. İkincil mevcut pikler (100), (002), (102) ve (110)’dir. Spektrumda çinko hidroksite ($\text{Zn}(\text{OH})_2$)’e ait bir pike rastlanmamıştır. Literatürde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ’nin bazı karakteristik pikleri $2\theta = 20, 28, 33, 40, 41$ tarama açısında verilmiştir (Vazquez ve ark. 2004, Xie ve ark. 2009). Ancak aynı örneğin FT-IR spektrumunda yüzeye bağlı $-\text{OH}$ pikleri gözlenmiştir (Şekil 4.7d). Buradan $-\text{OH}$ grubunun yüzeyde çok az da olsa var olduğu söylenebilir.



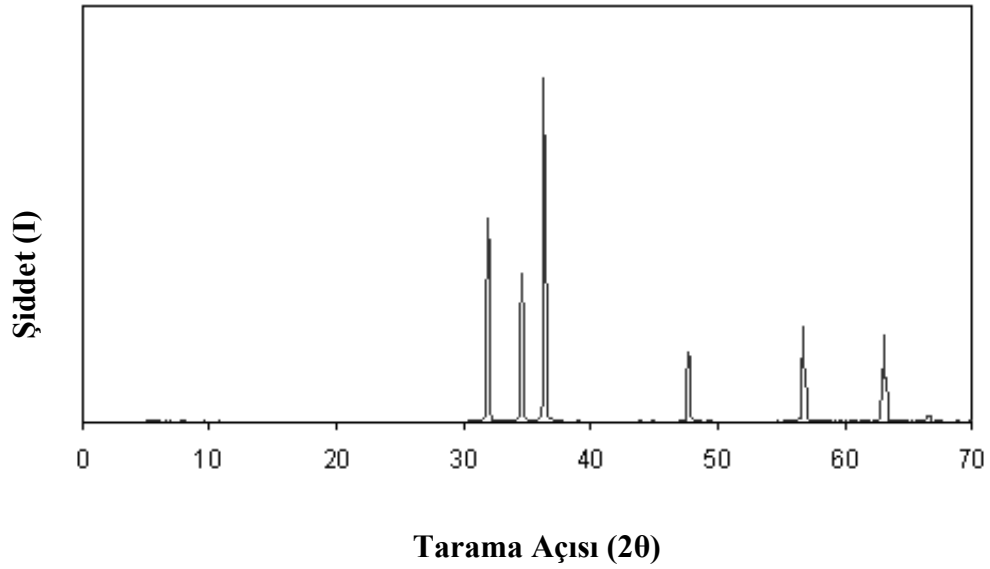
Şekil 4.11. Sentezlenen ZnO partiküllerine ait XRD spektrumu

XRD spektrumları (Şekil 4.12 ve 4.13) incelendiğinde PVP ile modifiye edilmiş ve Al katkılı ZnO’ın saf partiküller ile aynı olduğu kristal yapısının değişmediği görülmüştür. Ancak Şekil 4.13’de spektrumdaki piklerin daraldığı

görülmektedir. Bunun nedeni Al katkılı çinko oksidin sinterleme sonrası partikül boyutunun artması, böylece örnekten yansıyan X-ışını miktarının azalmasıdır.



Şekil 4.12. PVP ile modifiye edilmiş ZnO partiküllerinin XRD spektrumu



Şekil 4.13. Al katkılı ZnO partiküllerinin XRD spektrumu

4.2.4.6. Elektriksel ölçümler

Çalışmanın bu kısmında, nano boyuttaki ZnO partiküllerinin içerisine yine yüksek saflıkta molce % 2 oranında alüminyum oksit (Al_2O_3) nanopartikülleri ilave edilmiştir. Hazırlanan tabletler ile yapılan elektriksel ölçümlerin sonucunda Al katkılı ZnO tozun öz direnç değeri $1,9 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ iken ZnO partiküllerinin $7,7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ olarak ölçülmüştür. Literatürdeki örneklerle aynı doğrultuda yaklaşık 10^2 oranında bir düşüş vardır.

ZnO n-tipi bir yarıiletkenidir. Katılan elementlerle p-tipi bir ZnO elde edilirse, bu yeni malzeme optoelektronik cihazlarda kullanılabilir. Bu nedenle bu yönde yapılan çalışmalar araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Yapılan çalışmalarda, bakırın (Cu) ZnO'ye katılması ile elektriksel iletkenliği arttıracakı düşünülmüş, ancak tam tersine Cu iletkenliği azaltmıştır. Bu nedenle Cu katkılı ZnO içerisine H^+ iyonu iyon implantasyonu tekniği ile katılmıştır. H^+ iyonunun Cu dop edilmiş ZnO'ye implantasyonu ile elektriksel direnç değeri $2,2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ iken $6,6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ olarak değişmiştir (Zhou ve ark. 2004).

Bu alanda yapılan diğer bir çalışmada bazı elementlerin (Al, Li, Co, Mn, Cu) ZnO içerisine katılarak ZnO'nin elektriksel iletkenliği üzerindeki etkilerini AC empedans spektroskopisi ile incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda Al katkılı ZnO partiküllerinin elektriksel dirençlerinin 10^2 katı kadar düştüğü, Li katkılı partiküllerin ise dirençlerinin arttığı görülmüştür. 3d geçiş elementleri olan Mn, Co ve Cu metallerinin katılması ile ZnO'nin elektriksel direnci artmıştır. Aynı çalışmada H^+ iyonu da iyon implantasyonu tekniği ile ZnO içerisine katılmıştır. Elektriksel direnç değeri $20 \Omega \cdot \text{cm}$ 'den $2,9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ değerine ulaşmıştır (Zhou ve ark. 2003).

4.3. Kompozitlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin Belirlenmesi

4.3.1. Kompozitlerin hazırlanması

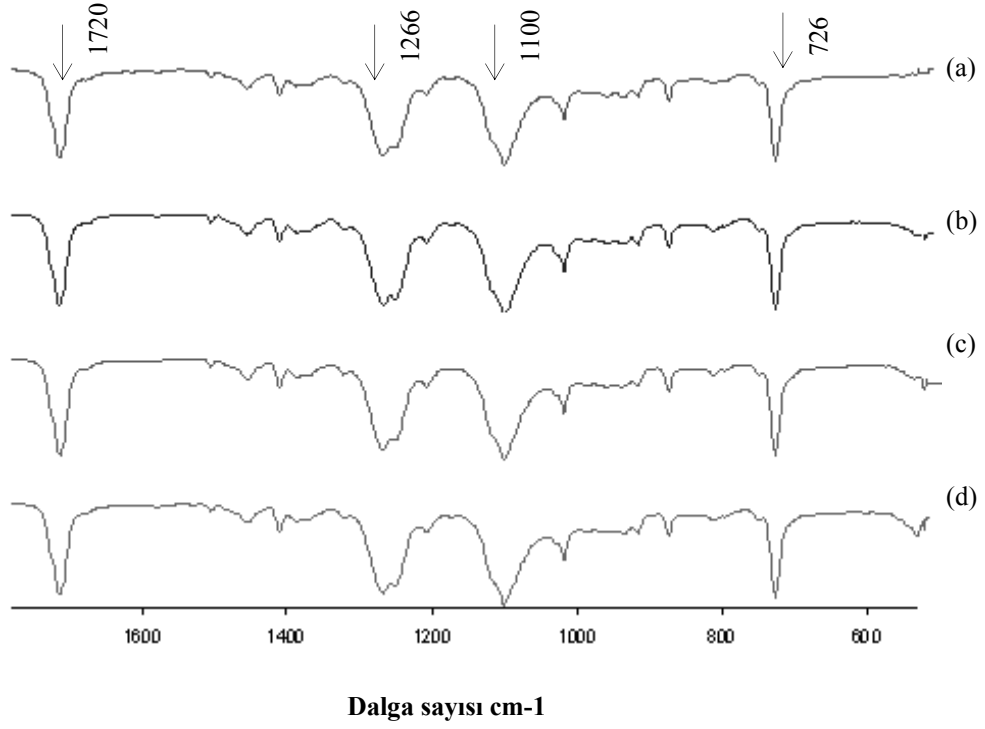
Mikro harmanlayıcıda hazırlanan kompozitlerde polimer matris olarak PEE 56, dolgu maddesi olarak ise değişik tür ve boyutlarda çinko oksit örnekleri kullanılmıştır.

4.3.2. Kompozitlerin özelliklerinin belirlenmesi

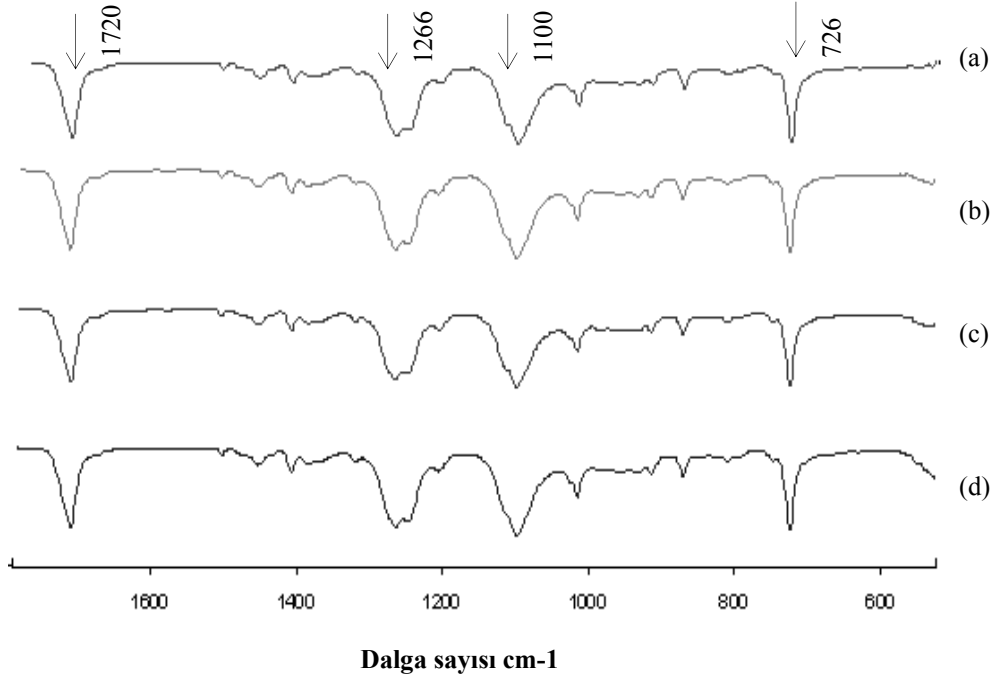
Polimer içerisine farklı oranlarda çinko oksit eklenmesi ile polimerin kimyasal yapısında meydana gelebilecek değişimler FT-IR analizi ile araştırılmıştır. Kompozitlerin morfolojileri SEM ve TEM ile incelenmiş mekanik, elektriksel ve ısı özelliklerindeki değişimler analiz edilerek tartışılmıştır. Isı özellikler DSC, TGA ve DMA ölçümleri, mekanik özellikler mekanik test ölçümü ve elektriksel özellikler DC (doğru akım) ve AC (alternatif akım) ölçümleri ile incelenmiştir.

4.3.2.1. FT-IR analizleri

Şekil 4.14 ve 4.15’de sırası ile n-ZnO ve m-ZnO eklenmiş kompozitlerin ATR-FTIR spektrumları görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde çinko oksit eklenmesi ile polimerin yapısında bir değişme olmadığı görülmektedir.

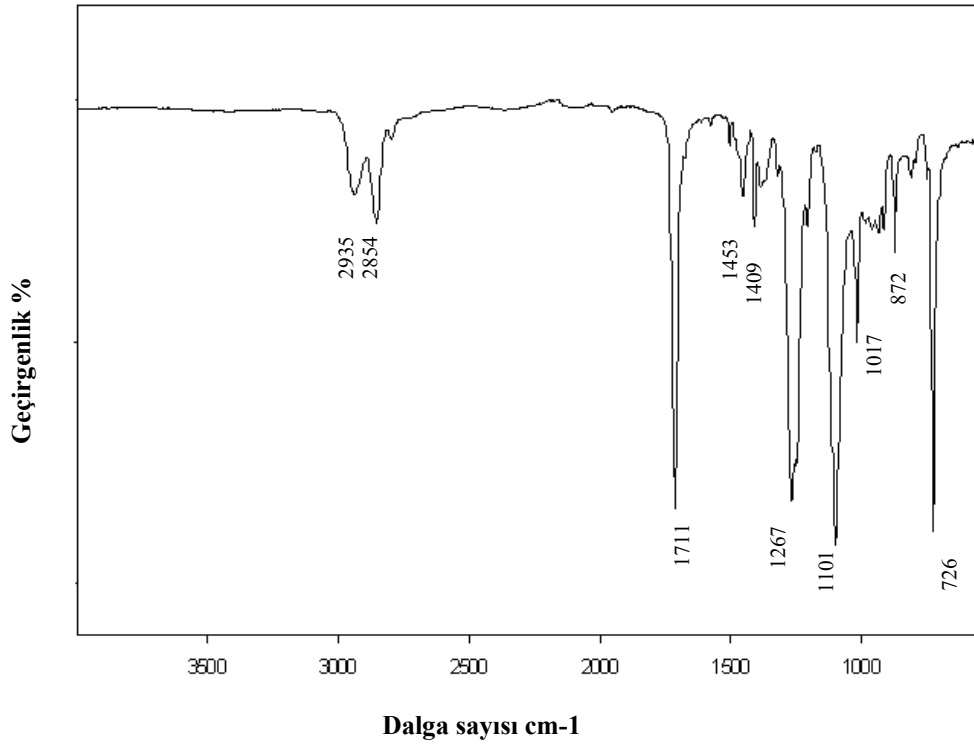


Şekil 4.14. Farklı derişimlerde n-ZnO içeren polimer kompozitlerin ATR-FTIR spektrumları (ZnO derişimleri, % (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15)



Şekil 4.15. Farklı derişimlerde m-ZnO içeren polimer kompozitlerin ATR-FTIR spektrumları (ZnO derişimleri, % (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15)

PVP ile modifiye edilmiş ZnO eklenmiş kompozit (Şekil 4.16) ile PEE 56 (Şekil 4.3) spektrumları incelendiğinde PVP ile ilgili herhangi bir pike rastlanmamıştır. Bunun nedeni PVP'nin kompozit içerisinde çok küçük bir derişimde olması olabilir. Ancak polimerde bulunan 1720 cm^{-1} dalga sayısındaki karbonil (C=O) piki 1711 cm^{-1} dalga sayısına doğru kaymıştır. Bu kaymanın nedeni PVP'nin amit grupları ve kopolimerin karbonil grupları arasındaki etkileşim olabilir (Taghizadeh ve ark. 2009, Meinhold ve ark. 2004).



Şekil 4.16. % 15 oranında PVP-ZnO içeren polimer kompozitin ATR-FTIR spektrumu

4.3.2.2. DSC analizleri

Kompozitlerin DSC analizleri $(-70 - 250\text{ }^{\circ}\text{C})$ aralığında yapılmıştır. Çizelge 4.6'da m-ZnO ve n-ZnO içeren kompozitlerin DSC analizleri sonucu elde edilen kristallenme sıcaklığı, erime entalpisi, erime sıcaklığı ve % kristallenme derecesi değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.6. Kompozitlerin DSC diyagramlarından elde edilen, kristallenme sıcaklığı, erime entalpisi, erime sıcaklığı ve % kristallenme derecesi değerleri

Kompozit	T _c (°C)	T _{m1} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m2} (J/g)	% Kristallenme derecesi (X _c)
PEE	167	195	25.8	196	20.4	14,6
PEE/ n-ZnO % 3	169	196	24.3	196	19.6	13,6
PEE/ n-ZnO % 5	163	198	22.1	197	19.0	12,9
PEE/ n-ZnO % 10	169	195	20.4	197	20.4	9,5
PEE/ n-ZnO % 15	169	195	17.7	196	15.1	9,2
PEE/ m-ZnO % 3	166	196	20.1	196	17.3	11,9
PEE/ m-ZnO % 5	166	195	21.9	196	17.4	11,8
PEE/ m-ZnO % 10	167	196	20.0	196	17.6	11,3
PEE/ m-ZnO % 15	168	195	18.1	195	13.8	8,4

Nanopartiküllerin eklenmesi ile kompozitlerin kristallenme (T_c) ve erime sıcaklıklarında (T_m) bir değişiklik olmamıştır. Yapılan farklı bir çalışmada polimer matrise karbon nanotüp eklenerek hazırlanan kompozitlerde de T_m ve T_c sıcaklıklarında değişiklik görülememiştir (Kwiatkowska ve ark. 2006).

Polimerlerin erime entalpileri hem birinci hem de ikinci ısıtma eğrisinden ölçülmüştür. İkinci eğriden elde edilen değerler (ΔH_{m2}) birinci ısıtma eğrisinden elde edilen değerlere (ΔH_{m1}) göre düşüş göstermiştir.

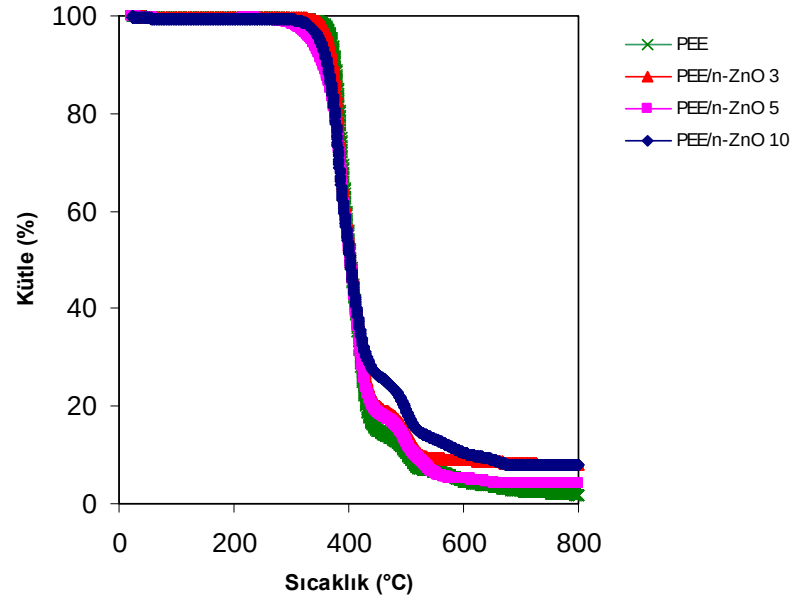
Kompozitlerin % kristallenme derecesi, X_c değerleri incelendiğinde içerisindeki dolgu maddesi miktarı arttıkça kristallenmenin az da olsa azaldığı görülmektedir. ZnO partikülleri çekirdeklendirici ajan gibi davranmamış kristallenmeyi azaltmıştır (Chen ve ark. 2007). Partiküllerin eklenmesi ile engellenen polimer zincirlerinin hareketliliği küçük ve kusurlu kristallerin oluşmasına neden olur. Kristallerin büyümesi yavaşlar. Yapıda ergime ısısı düşük kristal fazın oluşumuna yol açar (Weon ve Su 2006, Zuiderduin ve ark. 2003).

4.3.2.3. TGA analizleri

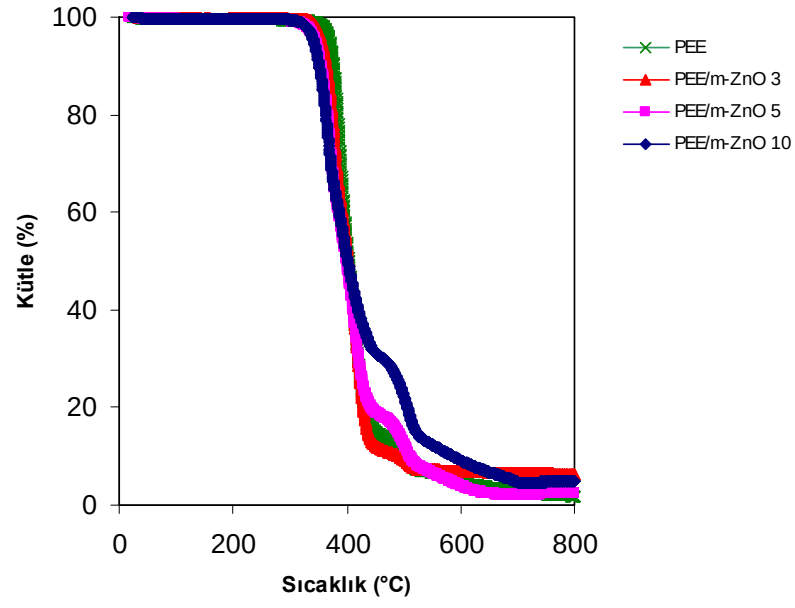
Saf polimer ve farklı türde ZnO partiküllerinin katıldığı kompozitlerin TGA analizleri Ek 5’de verilmiştir. Analizler azot atmosferinde 800 °C sıcaklığa kadar çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17- 4.20’de kompozitlerin sıcaklık ile değişen kütle kayıpları görülmektedir. Tüm kompozitler ve saf polimerin 300 °C’ye kadar bozunmadan kaldığı görülmektedir. 800 °C’de bozunmadan kalan kütle miktarının kompozit içerisine eklenen ZnO derişimi ile doğru orantılı olarak arttığı söylenebilir.

Örneklerde kütle kaybı iki veya üç aşamada gerçekleşmektedir. Bunun nedeni farklı molekül ağırlığına sahip sert segmentlerin bulunması olabilir. Düşük molekül ağırlığına sahip sert segmentler daha düşük sıcaklıkta bozunurken, yüksek molekül ağırlığına sahip sert segmentler daha yüksek sıcaklıkta bozunuyor olabilirler. Saf polimerin termogravimetrik eğrisinde de kütle kaybının birden fazla aşamada gözlenmesi nedeni ile bu durumun ZnO’in bir etkisi olmadığı açıktır. Etilen oksit - etilen tereftalat segmentli kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonuna yönelik bir çalışmada da kütle kaybının farklı aşamalarda

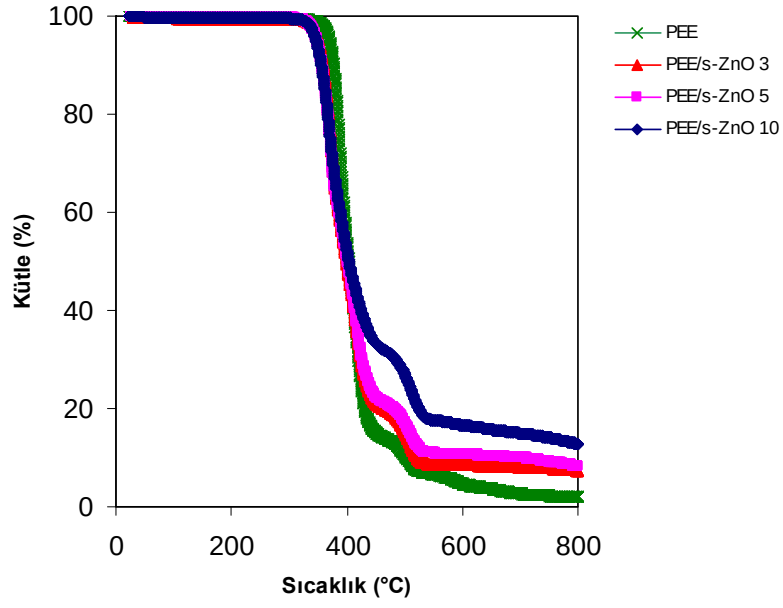
gerçekleşmesinin nedeninin polimerin yapısındaki heterojen yapıdan kaynaklandığı belirtilmiştir (Ma ve ark. 1998).



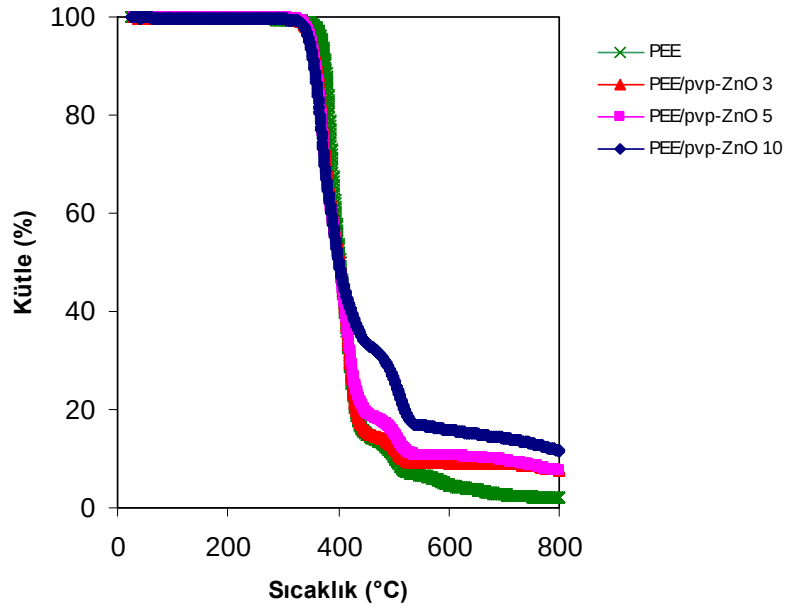
Şekil 4.17. Saf polimer ve n-ZnO kompozitlerinin sıcaklığa bağı olarak değışen kütle kaybı değeri



Şekil 4.18. Saf polimer ve m-ZnO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişen kütle kaybı değerleri



Şekil 4.19. Saf polimer ve s-ZnO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişen kütle kaybı değerleri



Şekil 4.20. Saf polimer ve pvp-ZnO kompozitlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişen kütle kaybı değerleri

Çizelge 4.7’de polimer ve kompozitlerde ilk kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık (T_i), bu noktadaki kütle miktarı (M_i), kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık (T_{maks}) ve bu noktadaki kütle miktarı (M_{maks}) verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde T_i ve T_{maks} sıcaklıklarının artan ZnO derişimi ile azaldığı görülmüştür.

PMMA/ZnO kompozitlerinin ısı kararlılığını belirlemek amacı ile yapılan bir çalışmada yerinde polimerizasyon tekniği ile hazırlanan kompozitlerde ZnO’in polimerin ısı kararlılığını 30–40 °C arttırdığı görülmüştür. Diğer taraftan eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanan kompozitlerde aynı etkiye rastlanılmamıştır (Anzlovar ve ark. 2008). Isı kararlılığın artmasının nedeni ZnO partikülleri ve polimer arasındaki kimyasal veya fiziksel etkileşim sonucu zincirlerin hareketlerinin engellenmesidir. Nanopartikül içeren kompozitler polimer ile etkileşen yüzey alanının artması sonucu daha yüksek ısı dayanıma sahiptir.

Bozunma sıcaklığının düşmesinin nedeni ZnO eklenmesi ile polimer zincirleri arasındaki bağların zayıflaması olabilir. Benzer sonuçlar PS/PMMA-ZnO kompozitleri ile ilgili olarak literatürde yapılan bir çalışmada da belirtilmiştir (Hong ve ark 2006).

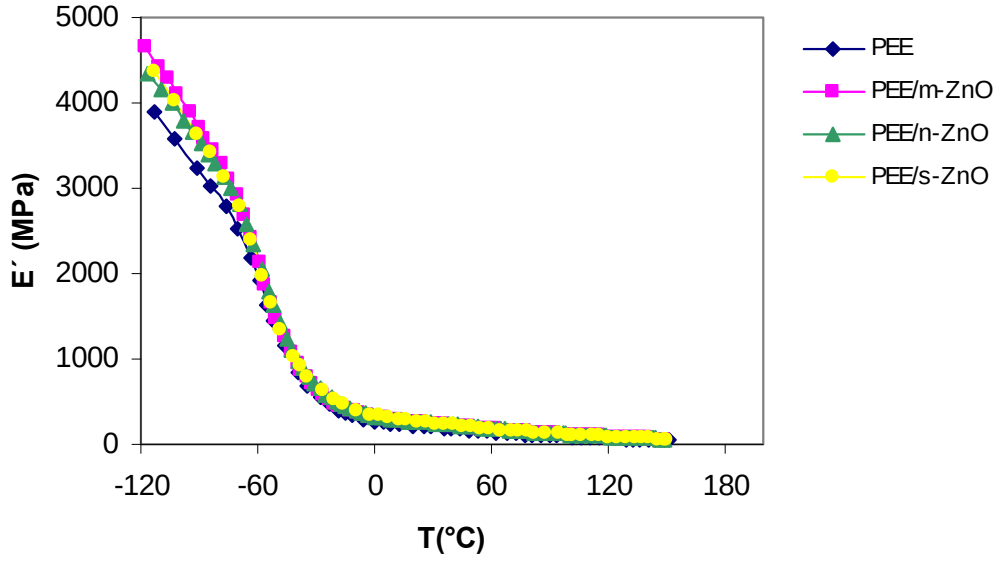
Çizelge 4.7. Polimer ve kompozitlerde ilk kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık (T_i), bu noktadaki kütle miktarı (M_i), kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık (T_{maks}) ve bu noktadaki kütle miktarı (M_{maks}) değerleri

Polimer/Kompozit	T_i (°C)	M_i (%)	T_{maks} (°C)	M_{maks} (%)
PEE	364	97,0	389	70,9
PEE/n-ZnO 3	357	97,3	384	74,3
PEE/n-ZnO 5	327	96,4	390	64,8
PEE/n-ZnO 10	350	95,1	382	71,2
PEE/m-ZnO 3	349	97,2	378	74,5
PEE/m-ZnO 5	339	96,7	372	73,7
PEE/m-ZnO 10	331	97,7	367	75,7
PEE/s-ZnO 3	345	97,0	373	73,0
PEE/s-ZnO 5	337	98,1	372	74,8
PEE/s-ZnO 10	336	98,1	370	74,4
PEE/pvp-ZnO 3	348	96,7	375	74,0
PEE/pvp-ZnO 5	343	97,8	373	76,2
PEE/pvp-ZnO 10	339	97,9	369	77,7

4.3.2.4. DMA analizleri

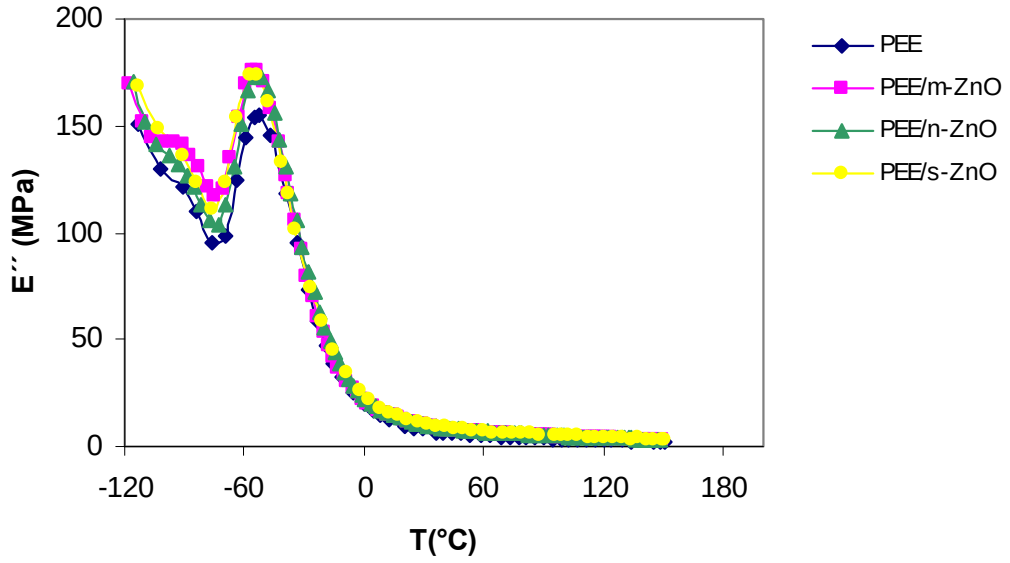
Polimer ve kompozitlerin viskoelastik davranışları yığılma modülü (E') yitirilme modülü (E'') ve kayıp faktör ($\tan \delta$) değerleri ölçülerek DMA analizi ile belirlenmiştir. Şekil 4.21’de saf polimerin ve ağırlıkça % 15 oranında m-ZnO, n-ZnO ve s-ZnO içeren kompozitlerin yığılma modülü (E') değerleri görülmektedir. ZnO eklenmesi ile kompozitlerin yığılma modülleri saf polimerinki ile karşılaştırıldığında değişmemiştir. Bu da ZnO’in katılmasının malzemenin rijitliğini arttırmadığını gösterir (Broza ve ark. 2005). Yığılma modülü (E') düşük sıcaklıklarda hızlı bir düşüş, T_g noktasından sonra ise geniş bir düzlük

göstermiştir. Bu düzlüğün genişliği polimerin elastik davranışını, elastik kullanım aralığını belirler (Ukielski 2000).



Şekil 4.21. Kompozitlerin sıcaklığa bağlı olarak değişen yığılma modülü değerleri

Yitirilme modülü değerlerinin sıcaklığa karşı grafiğinde (Şekil 4.22) maksimum olduğu nokta relaksasyonu gösterir. Çinko oksit eklenmesi ile polimerin yitirilme modülü değerleri de değişmemiştir.



Şekil 4.22. Kompozitlerin sıcaklığa bağlı olarak değişen yitirilme modülü değerleri

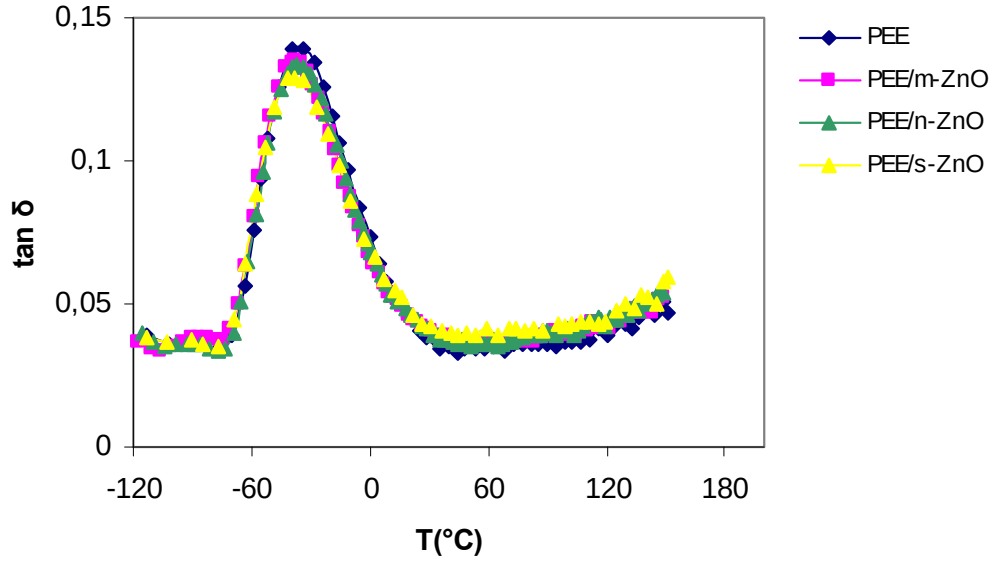
Polimerler viskoelastik malzemelerdir. Hem akışkan sıvıların hem de elastik katıların özelliklerini taşırlar. Isıl çevrime uğrayan polimerlerin enerjilerinin bir kısmı potansiyel enerji olarak depolanırken bir kısmı da viskozite tarafından ısıya dönüştürülür. Isıya dönüşen enerji sıcaklıkla malzemenin dinamik mekanik davranışını değiştirerek, $\tan \delta$ 'nın değişimine yol açar (Wang ve ark. 1997).

Camsı geçiş sıcaklığı yitirilme modülü, E' eğrisininin gösterdiği pikin tepe noktasındaki veya $\tan \delta$ eğrisinin maksimum noktası veya yığılma modülü, E' eğrisinin bükülme noktasındaki sıcaklık değeri olarak alınabilir (Aleksandrovic ve ark. 2002).

$\tan \delta$ eğrisinden (Şekil 4.23) elde edilen verilere göre % 15 oranında dolgu maddesi içeren kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde camsı geçiş sıcaklıklarının değişmediği söylenebilir. Aynı şekilde kompozitlerin % kristallenme derecelerinde de önemli bir değişiklik görülmemiştir (Çizelge 4.6). Bu sonuçlar birbirini doğrulamaktadır. Aynı hacimde küçük kristaller daha büyük yüzey alanına sahip olur. Alan arttıkça hareketi baskılanan zincir sayısı da artar. Bu nedenle oluşan küçük kristaller polimer zincirlerinin hareketini büyük olanlara göre daha fazla engellerler. Bu nedenle yüksek derişimlerde dolgu maddesi eklendiği zaman polimerlerin T_g

değerlerinin düşmesi beklenir. Diğer taraftan büyük kristaller oluştuğu zaman, yüzey alanı küçüleceği için hareketi engellenen polimer zinciri sayısı da azalacaktır. Böylece T_g değeri artar (Shelley ve ark. 2001). Bu çalışmada T_g değerlerinin değişmemesinin sebebi ZnO'nun polimerin zincir hareketliliğini azaltmaması ve serbest hacmin değişmemesi olarak açıklanabilir.



Şekil 4.23. Kompozitlerin sıcaklığa bağlı olarak değişen $\tan \delta$ değerleri

Çizelge 4.8. Kompozitlerin camı geçiş sıcaklık değerleri

Örnek	PEE	PEE/m-ZnO	PEE/n -ZnO	PEE/s -ZnO
T_g (°C)	-37	-38	-37	-40

Saf polimerin DSC (Şekil 4.5) ve DMA analizlerinden anlaşılmaktadır ki yapıda sadece kopolimer bulunmaktadır. Homopolimer bulunmamaktadır. Çünkü analizi yapılan numunelerden hiç biri PTMEG veya PBT'nin ısı özelliklerini göstermemektedir. Kopolimerler iki T_g ve iki T_m yerine tek bir T_g ve T_m değeri göstermişlerdir. Bu da kopolimerlerin yapısındaki segmentlerin rastgele dağılım gösterdiğini göstermektedir (Yu ve ark. 2003). Kopolimer sadece yumuşak segment ve kristallenmemiş sert segmentlerin oluşturduğu amorf yapıda tek T_g değeri göstermiştir.

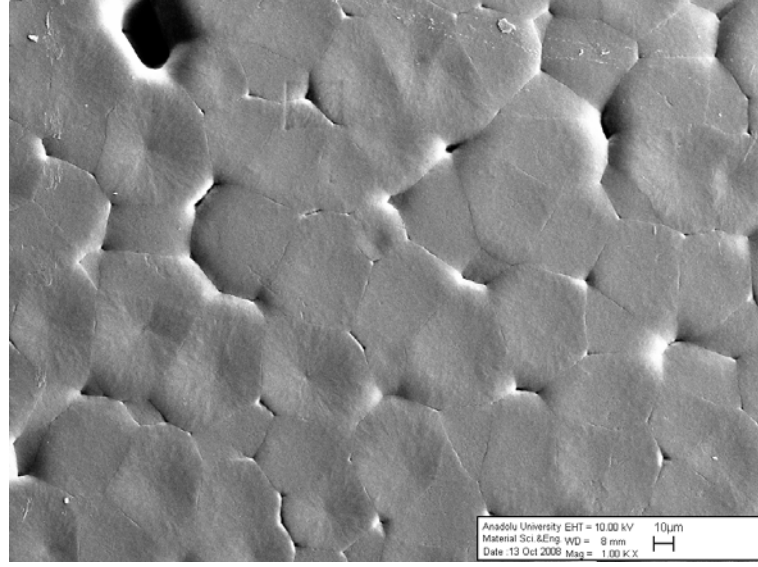
4.3.2.5. SEM analizleri

Taramalı elektron mikroskobu analizleri polimer matris içerisinde farklı dolgu maddelerinin dağıtılması ile hazırlanan kompozitlerin morfolojilerindeki değişimi incelemek amacı ile yapılmıştır.

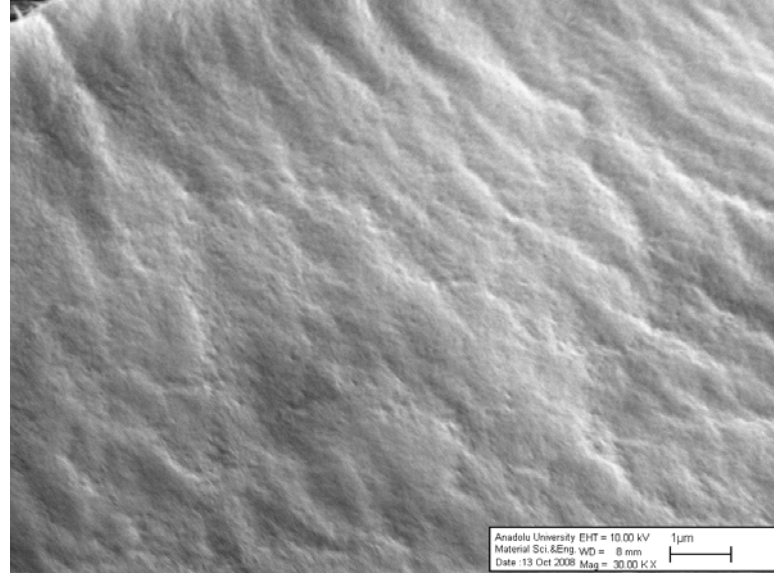
Sentezlenen polimerin düz yüzeyinden alınan örneğin SEM mikrografı Şekil 4.24’de görülmektedir. Küçük büyültmelerde polimer yüzeyinde 30–40 µm boyutundaki dairesel yapılar görülmektedir. PBT-PTMO kopolimerinin morfolojisi tipik lamel yapıdadır. Ancak soğutma şartlarına göre kristal yapılar oluşmuştur. Polimer yüzeyindeki kristallenmeler sentez sonrası polimerin yavaş soğutulmasından kaynaklanmaktadır. Aynı mikrograf daha yüksek büyültmelerde alındığında polimer yüzeyinin pürüzsüz olduğu görülmektedir (Şekil 4.25).

Yüksek sıcaklıklarda, eriyik halde polieter ve poliester segmentleri homojen karışmış bir faz oluştururlar. Soğumaya başladığında ilk olarak poliester segmentleri kristallenmeye başlar. Soğuma devam ettiğinde bir faz ayrımı gözlenir. PBT kristalleri amorf matris içerisinde gömülüdür. Kristaller ise tipik lamel yapıdadır. Soğutma koşullarına bağlı olarak küresel yapıların oluşumu gözlenir. Polimerlerde yavaş soğutma veya tavlama küresel yapılar oluştururken, çok hızlı soğutma ince tabakalı yapıların (lameller) oluşumuna yol açmaktadır (Aleksandrovic ve ark. 2002).

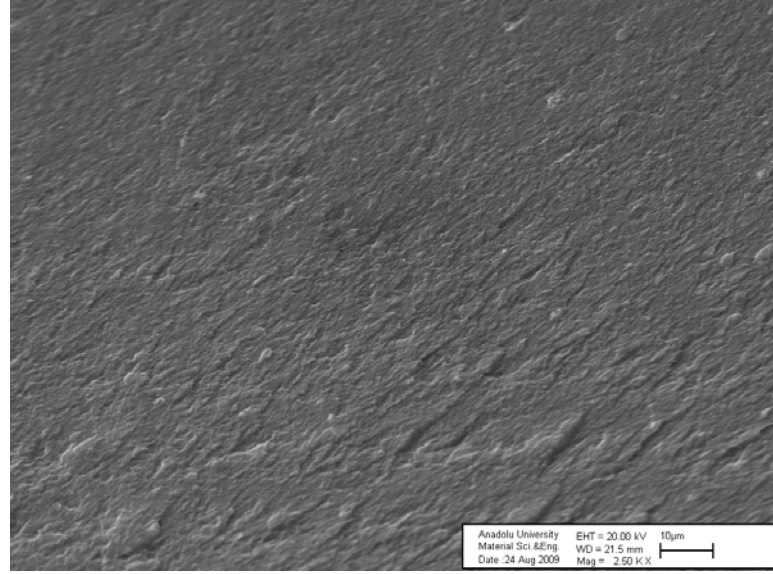
Şekil 4.26 ve 4.27 polimer matrisin kırılmış yüzeyinden alınan örneklerin SEM mikrograflarıdır. Kırılmış yüzey, örnekler sıvı azota daldırıldıktan sonra kırılarak elde edilmiştir. Polimer yüzeyi üzerinde küçük pürüzler dışında bir farklılık görülmemektedir.



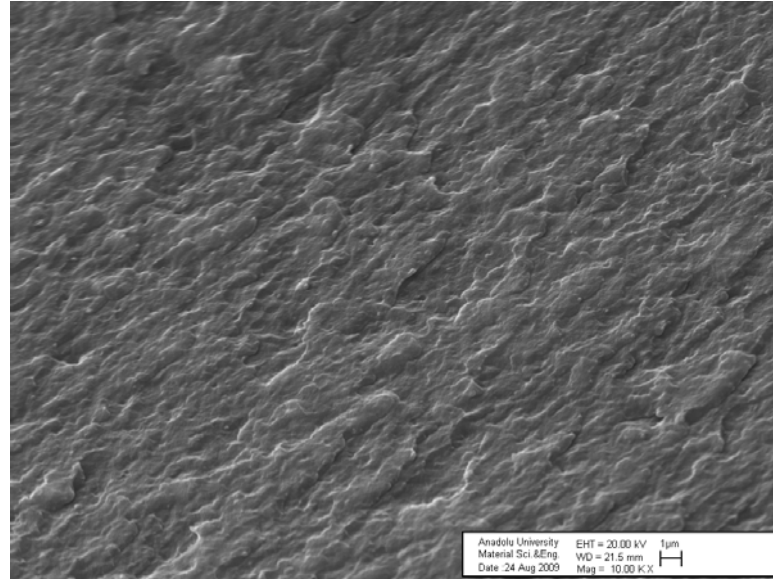
Şekil 4.24. Sentezlenen polimerin SEM mikrografı (x 1000 büyütme)



Şekil 4.25 Sentezlenen polimerin SEM mikrografı (x 30 000 büyütme)



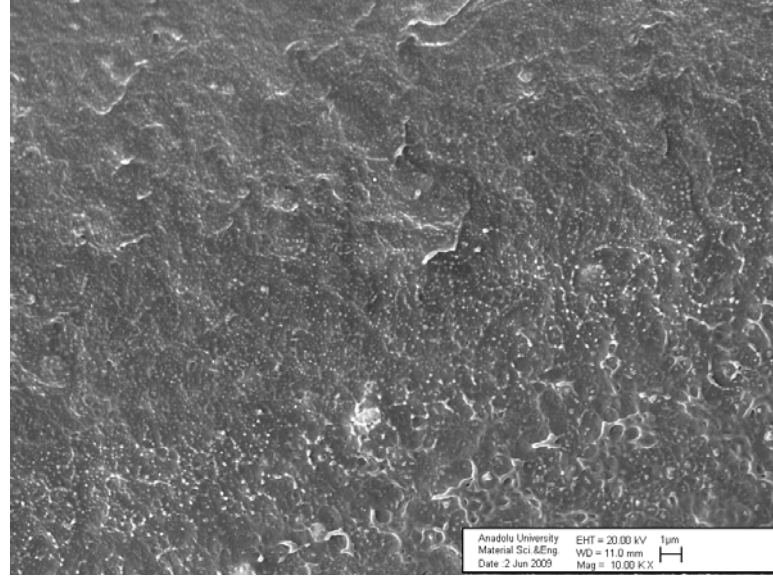
Şekil 4.26. Sentezlenen polimerin SEM mikrografı (x 2500 büyütme)



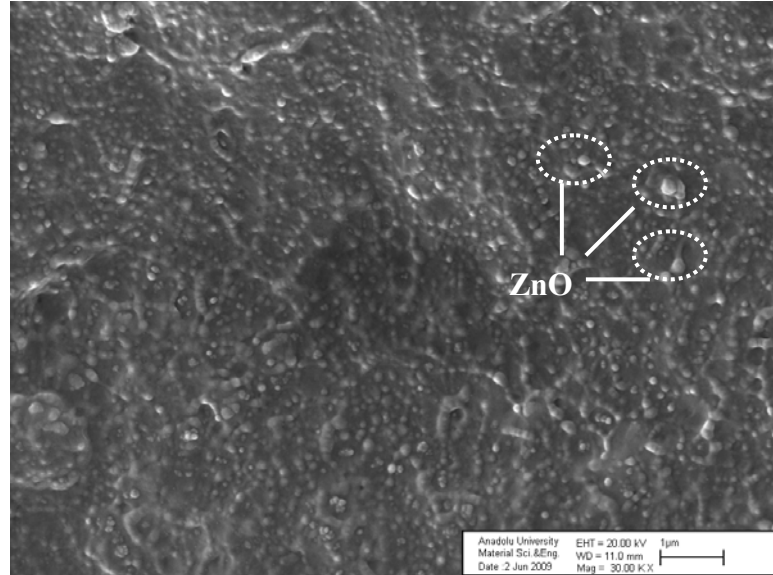
Şekil 4.27. Sentezlenen polimerin SEM mikrografı (x 10 000 büyütme)

Şekil 4.28 ve 4.29 nano boyutta çinko oksit eklenmiş kompozitlerin SEM mikrograflarıdır. Dolgu maddelerinin polimer matris içerisinde homojen bir biçimde dağıldıkları görülmektedir. Görüntüler üzerindeki noktasal, küçük küresel parçacıklar çinko oksit değil SEM analizleri yapılmadan önce iletkenliği sağlamak

için yapılan altın-paladyum kaplamadan kaynaklanan partiküllerdir. Dolgu maddesi eklenince polimer yüzeyi pürüzsüzlüğünü kaybetmiştir. Yüzey üzerinde oyuklar ve polimer lifleri g r lmektedir. Görüntülerden 50 nm boyutundaki çinko oksit dolgu maddelerinin topaklaşma eğiliminde olduğu söylenebilir (şekil 4.29).

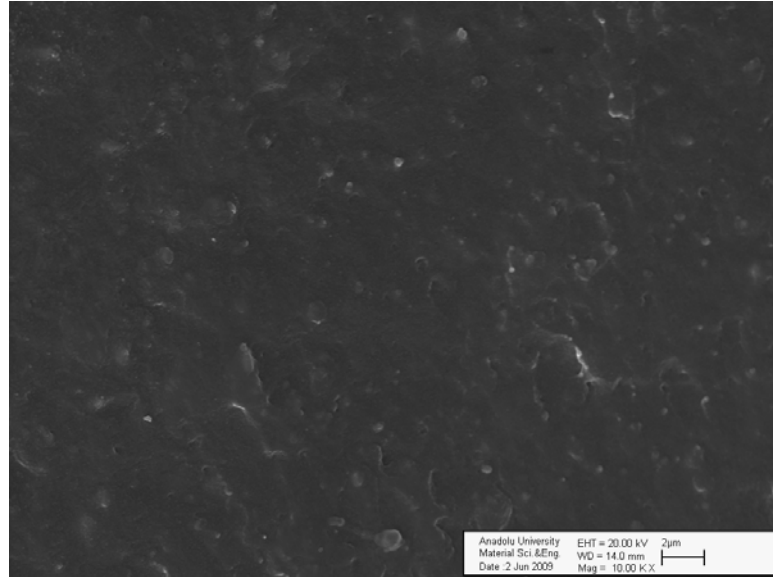


şekil 4.28. %15 oranında n-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografı (x 10 000 büyütme)

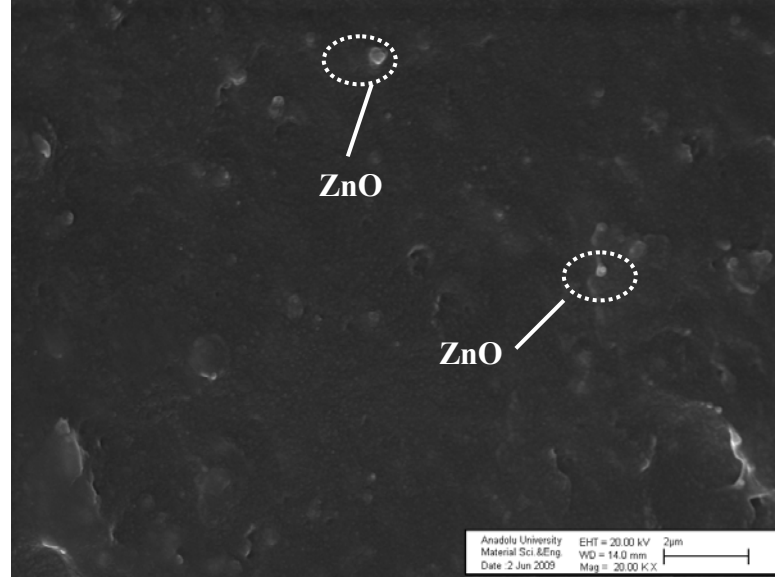


şekil 4.29. %15 oranında n-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografı (x 30 000 büyütme)

Mikron altı boyuttaki çinko oksit partiküllerinin polimer içerisindeki dağılımını gösteren SEM mikrografları Şekil 4.30 ve 4.31’de gösterilmiştir. Mikrograflardan da görüldüğü gibi tüm partiküllerin boyutu 1 µm’nin altındadır. Görüntülerde topaklaşmaya rastlanmamaktadır. Partikül boyutu küçüldükçe kompozitlerde topaklaşmaya karşı eğilim artmaktadır. Yine kompozit yüzeyinde oyuklar görülebilmektedir. Kırılmış yüzeyde kırma ile beliren pürüzlülük ve oyuk bölgelerin artması matris ve dolgu maddesi arasındaki etkileşimin artmasının bir işaretidir. Mekanik özelliklerin iyileştiğinin bir kanıtıdır.



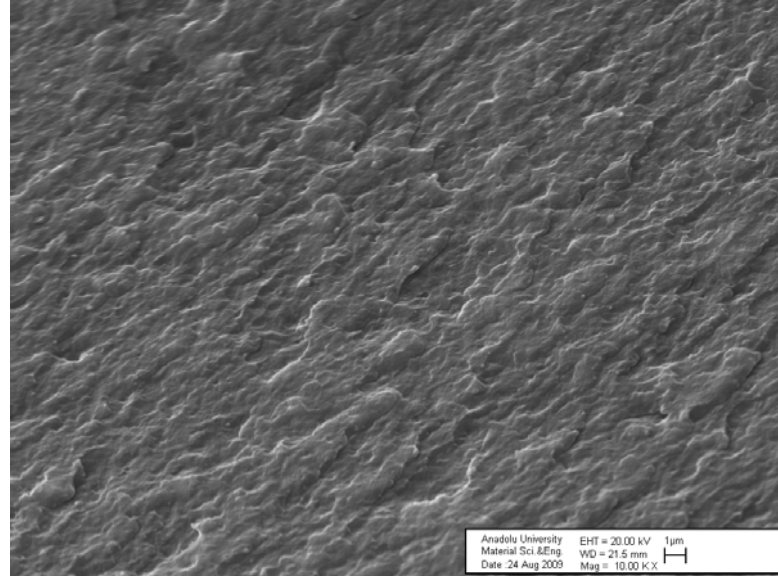
Şekil 4.30. %15 oranında m-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografı (x 10 000 büyütme)



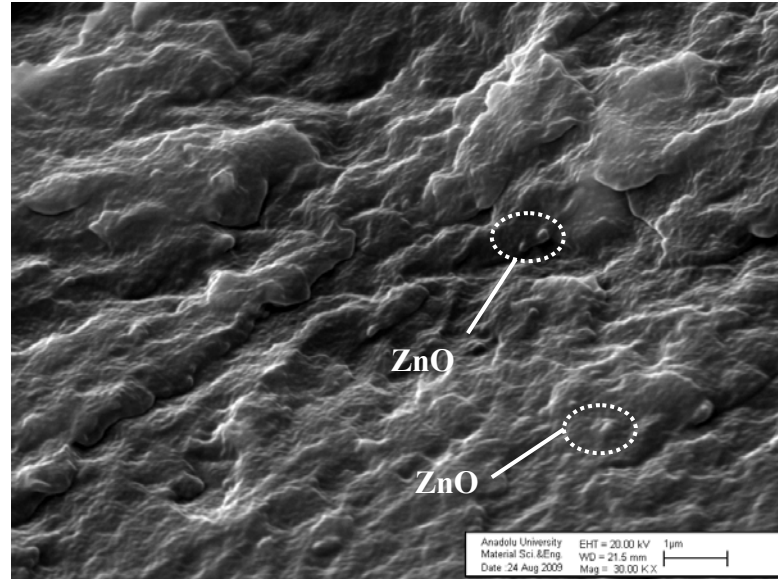
Şekil 4.31. %15 oranında m-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografı (x 20 000 büyütme)

Sentezlenen çinko oksit partiküllerinin büyüklüğü tane boyutu ölçümlerinde 315 nm olarak bulunmuştu (Çizelge 4.5). Şekil 4.32 ve 4.33 incelendiğinde kompozitlerin içerisinde homojen bir şekilde dağılan partiküllerin boyutu yaklaşık olarak 300 nm'dir. Bu sonuçlar partiküllerin polimer matris içerisinde topaklaşmadığının kanıtıdır. Polimer matris ve çinko oksit arasındaki uyumluluğu arttırmak için sentezlenen partiküllerin yüzeyi PVP ile modifiye edilmiştir. PVP hem çinko oksit hem de poli(eter ester)in yumuşak segmenti PTMEG ile hidrojen bağları kurabilmektedir. pvp-ZnO partikülleri içeren kompozitlerin SEM mikrografları (Şekil 4.34 ve 4.35) modifiye olmamış partiküller içeren kompozitlerin mikrografları (Şekil 4.32 ve 4.33) ile karşılaştırıldığında yüzeyde life benzer yapıların arttığı görülmektedir. Bu yapılar PVP ile yüzey modifikasyonunun çinko oksidin polimer matris ile etkileşimini arttırdığını göstermektedir.

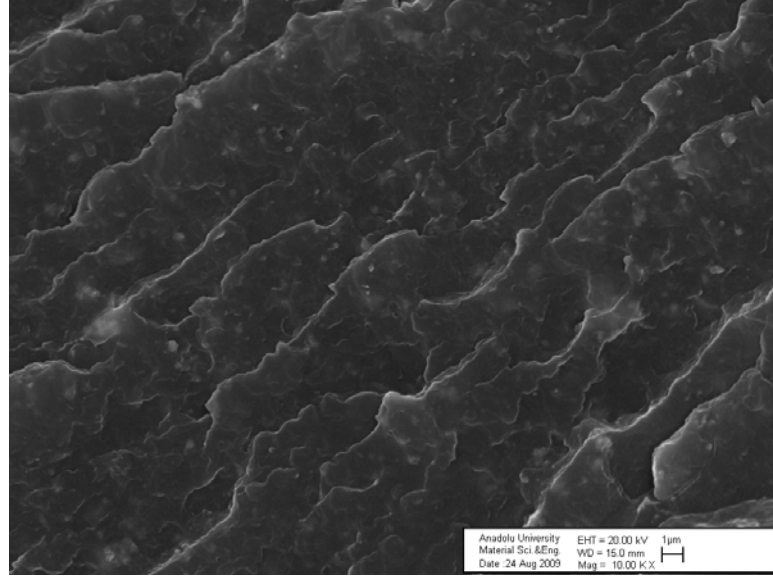
Al katkılı çinko oksitin SEM mikrografları Şekil 4.36 ve 4.37'de görülmektedir. Bu partiküllerin boyutu yaklaşık olarak 1 μ m boyutundadır. Partiküller matris içerisinde homojen dağılmış, topaklaşma olmamıştır.



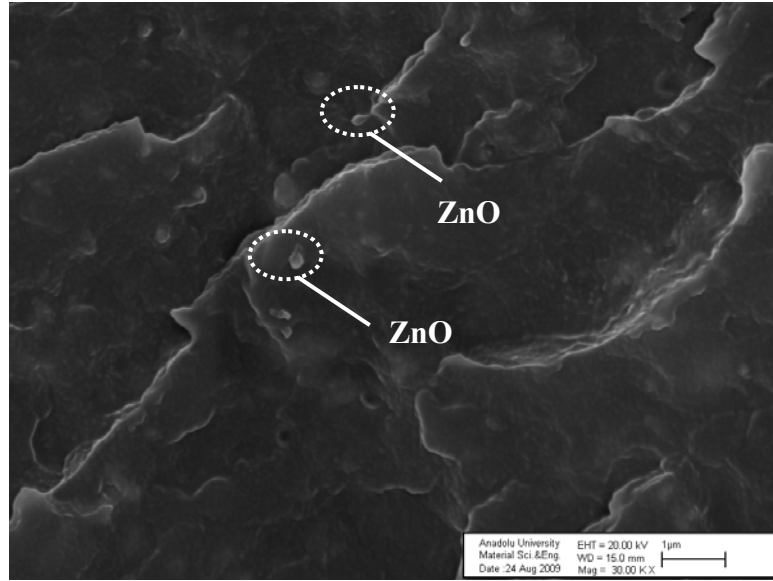
Şekil 4.32. %15 oranında s-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografı (x 10 000 büyütme)



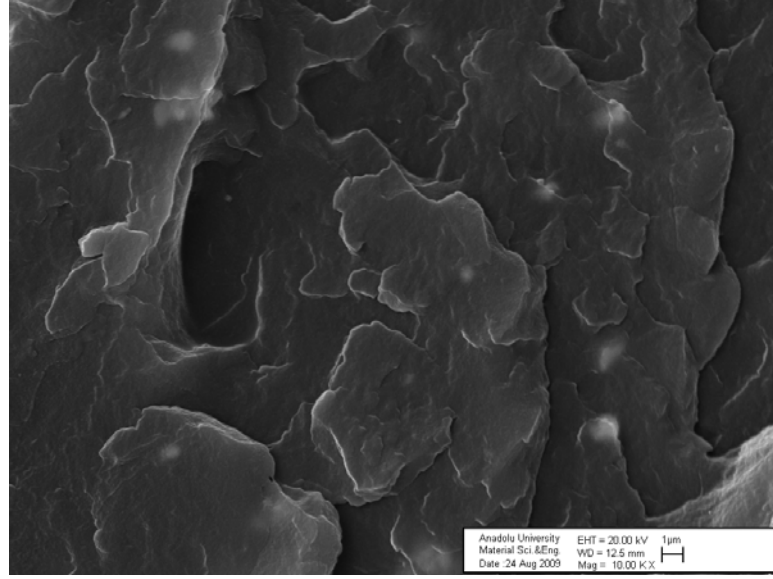
Şekil 4.33. %15 oranında s-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografı (x 30 000 büyütme)



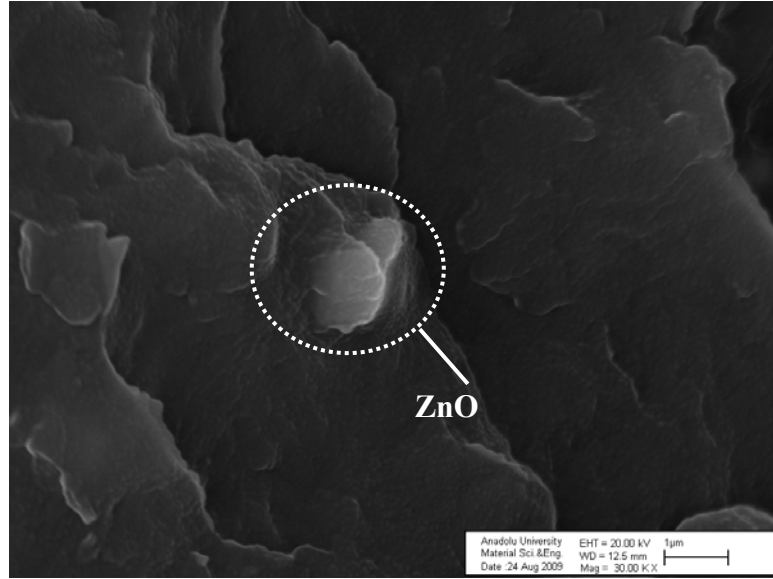
Şekil 4.34. %15 oranında pvp-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografı (x 10 000 büyütme)



Şekil 4.35. %15 oranında pvp-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografı (x 30 000 büyütme)



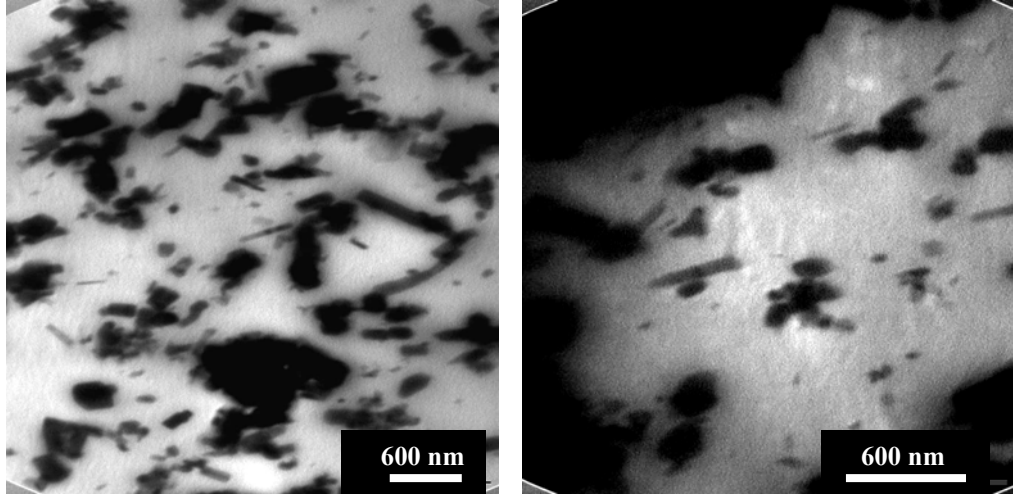
Şekil 4.36. %15 oranında Al-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografı (x 10 000 büyütme)



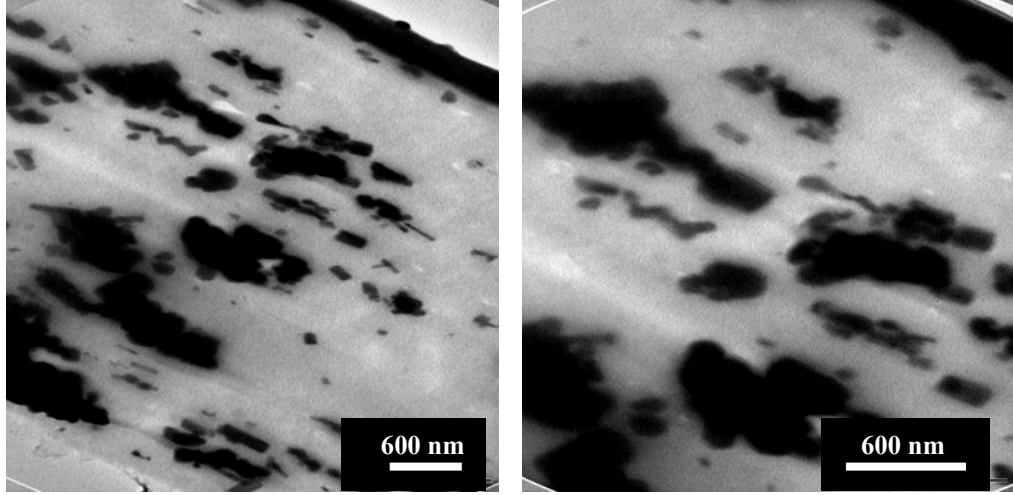
Şekil 4.37. %15 oranında Al-ZnO içeren kompozitin SEM mikrografı (x 30 000 büyütme)

4.3.2.6. TEM analizleri

Nano ve mikron altı boyuttaki çinko oksit partiküllerinin kompozit içerisindeki dağılımını ve boyutlarını görebilmek için ayrıca TEM mikrografları çekilmiştir. Şekil 4.38 ve 4.39’da sırası ile n-ZnO ve m-ZnO dolgu maddeleri içeren kompozitlerin mikrografları görülmektedir. Nanopartikül içeren kompozitlerde boyutu yaklaşık 1 μm olan topaklaşmalar görülmektedir. Topaklaşan partiküllerin sayısı ve yoğunluğu submikron partikül içeren PEE/m-ZnO kompozitlerde daha azdır. Nanopartiküllerin topaklaşma eğiliminde oldukları SEM mikrograflarından da görülmüştür (Şekil 4.28 ve 4.29).



Şekil 4.38. %15 oranında n-ZnO içeren kompozitin TEM mikrografı a) x 26 500 büyütme
b) x 43 000 büyütme

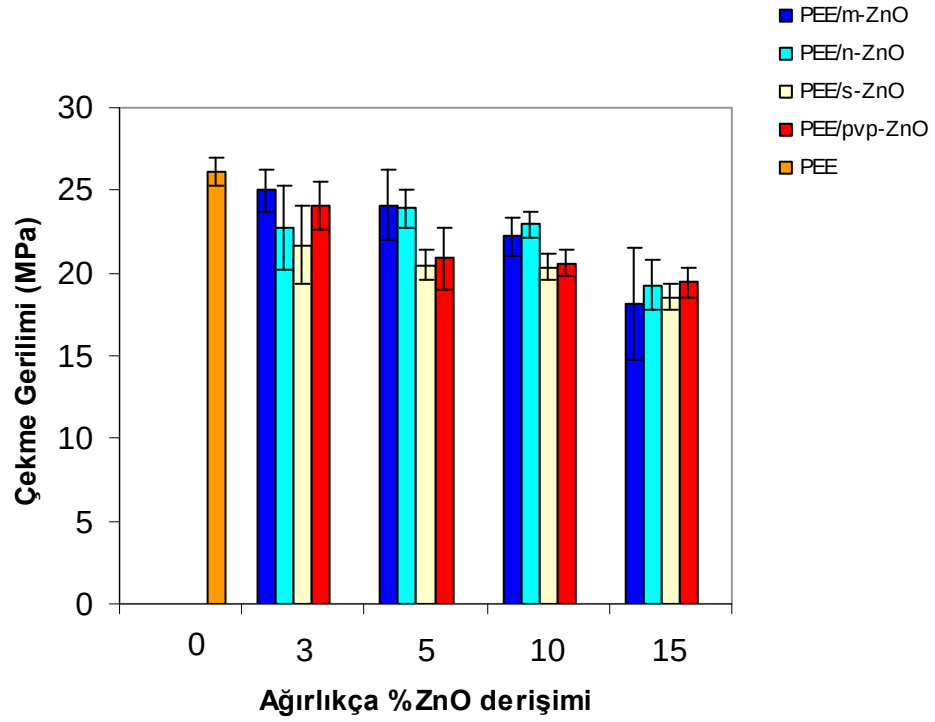


Şekil 4.39. %15 oranında m-ZnO içeren kompozitin TEM mikrografı a) x 26 500 büyütme
b) x 43 000 büyütme

4.3.2.7. Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

Dolgu maddelerinin boyutu, kompozit içerisindeki dağılımı, birbirleri ve matris ile olan etkileşimi kompozitlerin mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerdir. Farklı boyutta, türde ve derişimde çinko oksit kullanılarak hazırlanan kompozitlerin çekme testleri sonucunda elde edilen mekanik özelliklere ait grafikler Şekil 4.40-4.42’de verilmiştir. Ayrıca Ek-6’da numunelerin çekme gerilimi, elastik modülü ve kopmada uzama değerlerinin ortalamaları ve standart sapmaları çizelge halinde sunulmuştur.

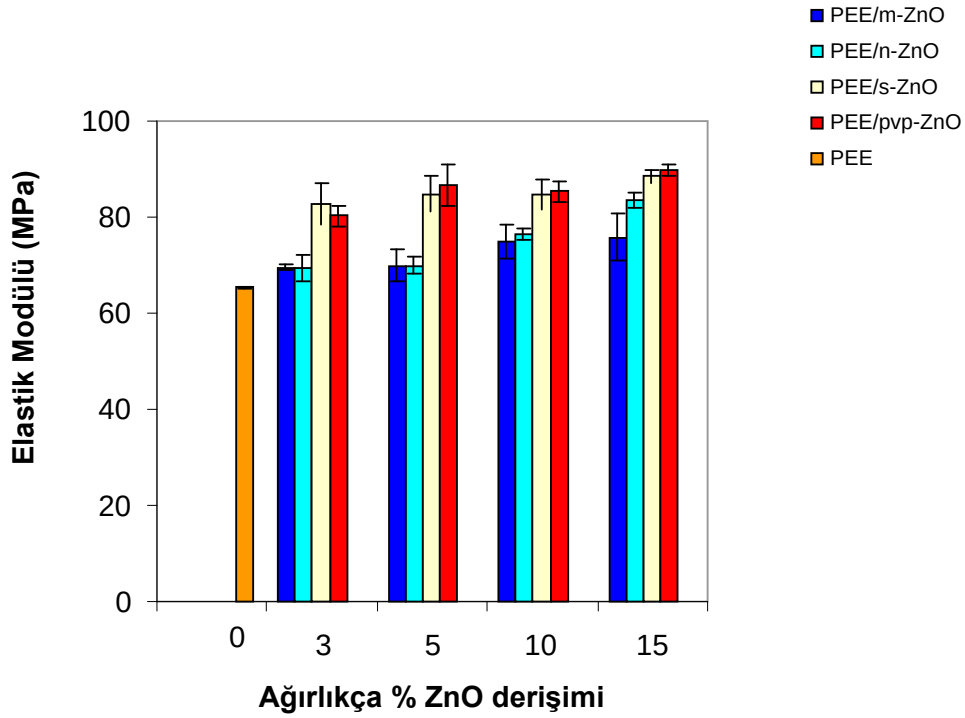
Çinko oksit derişimi ile değişen çekme gerilimi değerleri Şekil 4.40’da görülmektedir. Çekme gerilimi değerleri polimer ve ZnO arasındaki yüzey alanının artması nedeni ile artan ZnO derişimi ile azalmıştır. Düşük derişimlerde m-ZnO kompozitlerinin çekme gerilimi değerleri daha yüksek iken, yüksek derişimlerde tüm kompozitlerin çekme gerilimi değerleri hemen hemen aynıdır. Burada dolgu maddesi ve matris arasındaki yüzeysel etkileşim en önemli etmendir. Dolgu maddesinin derişiminin artması ile matris ve dolgu maddesi arasındaki yüzey alanı büyümekte ve dolayısı ile yüzeysel etkileşim azalmaktadır. Böylece numuneleri çekmek için gereken birim alan başına düşen kuvvet, çekme gerilimi değerleri düşmektedir.



Şekil 4.40. Kompozitlerin çinko oksit derişimi ile değişen çekme gerilimi değerleri

Ticari olarak satılan nanopartiküller genellikle topaklaşmış haldedir. Karıştırma sırasında uygulanan gerilme kuvveti de bu partikülleri birbirinden ayırmaya yetmeyebilir. Bir bağlayıcı madde kullanılsa bile partiküller yığın olarak kalabilir. Çünkü bu madde sadece partikül yığının yüzeyi ile etkileşecektir. Nanopartikül ve polimer matris arasındaki yüzeyel bağlanmanın zayıf olması mekanik özelliklerde bir iyileşme olmamasının nedeni olabilir. Diğer taraftan her bir partikülün yüzeyine düşük molekül ağırlıklı polimerlerin bağlanması sağlınırsa, topaklar arasındaki boşluklar dolacağı için partiküllerin dağıtılması kolaylaşır. Çünkü düşük molekül ağırlıkları nedeni ile polimerler topakların içine kolayca girerler. Kompozit oluşumu sırasında da polimer matris ile etkileşerek, dolgu maddesi ve matris arasındaki yüzey etkileşimini artırırlar (Zhang ve ark. 2005, Kwiatkowska ve ark. 2006). Bu çalışmada PVP çinko oksit yüzeyinin modifiye edilmesi için kullanılmıştır. Beklenen etki mekanik özelliklerde az da olsa görülmüştür.

Kompozitlerin elastik modülü değerleri Şekil 4.41’de görülmektedir. Dolgu maddelerinin elastik modülü değerleri polimerlere oranla çok daha yüksektir. Bu nedenle kompozitlerin elastik modüllerinin polimerlere oranla daha yüksek olması beklenen bir durumdur. Ayrıca yüzey alanının büyük olması ve anizotropi (eşyönsüzlük) de elastik modülünün yükselmesine yol açar (DeArmitt ve Rothon 2002). Bu nedenle n-ZnO içeren kompozitlerin elastik modülü değerleri m-ZnO içeren kompozitlerden daha fazladır. Sentezlenen çinko oksitin kullanılması ile artan elastik modülü değerleri anizotropi ile ilgili olabilir. Partiküllerin yüzeyinin modifiye edilmesi kompozitlerin elastik modülü değerlerini az da olsa arttırmıştır.

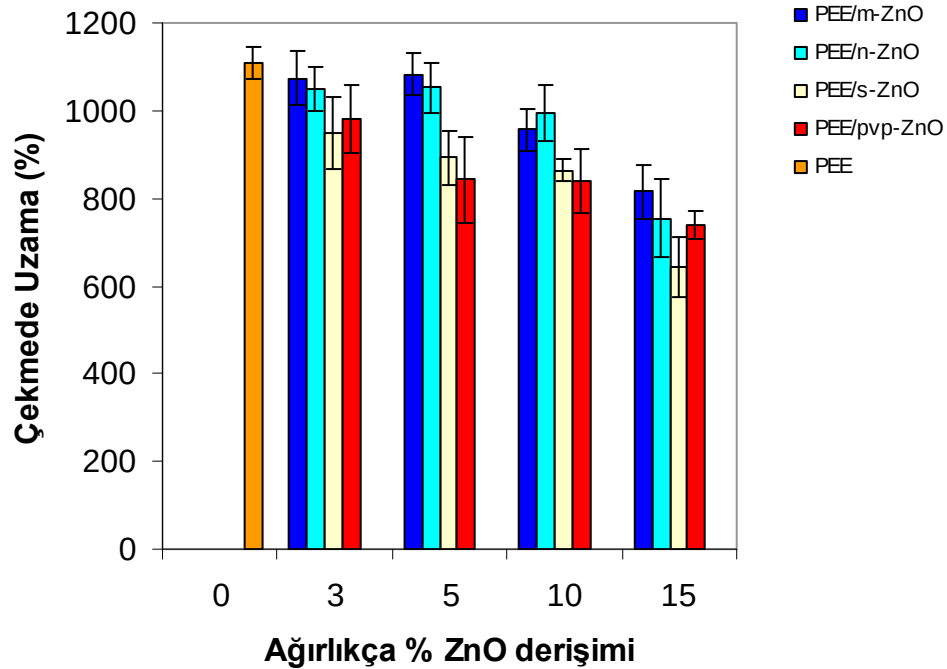


Şekil 4.41. Kompozitlerin çinko oksit derişimi ile değişen elastik modülü değerleri

Çok büyük partiküller ya da topaklaşmalar gerilim yığılmasına yol açarak kompozitlerin dayanım, tokluk değerlerini düşürürler. Diğer yandan, çok küçük partikülleri matris içerisinde dağıtmak zordur. Bu partiküller topaklaşarak büyük partiküller gibi davranırlar. Homojen bir biçimde dağılım sağlanmış olsa bile çok

yüksek derişimlerde polimer yapısına etki ederek, yüksek rijitlik fakat düşük tokluk değerlerine neden olabilirler (DeArmitt ve Rotheron 2002). Partiküllerin yüzey enerjilerinin yüksek olması topaklaşmalara yol açmakta ve malzeme içerisinde stres yaratmaktadır. Bu nedenle kompozitlerin dayanım değerleri azalırken, elastik modülü değerleri artmaktadır (Chen ve ark. 2007). Yüksek derişimlerde daha küçük boyuttaki n-ZnO partikülleri m-ZnO partiküllerine göre daha yüksek elastik modülü değerlerine sahiptir (Şekil 4.41).

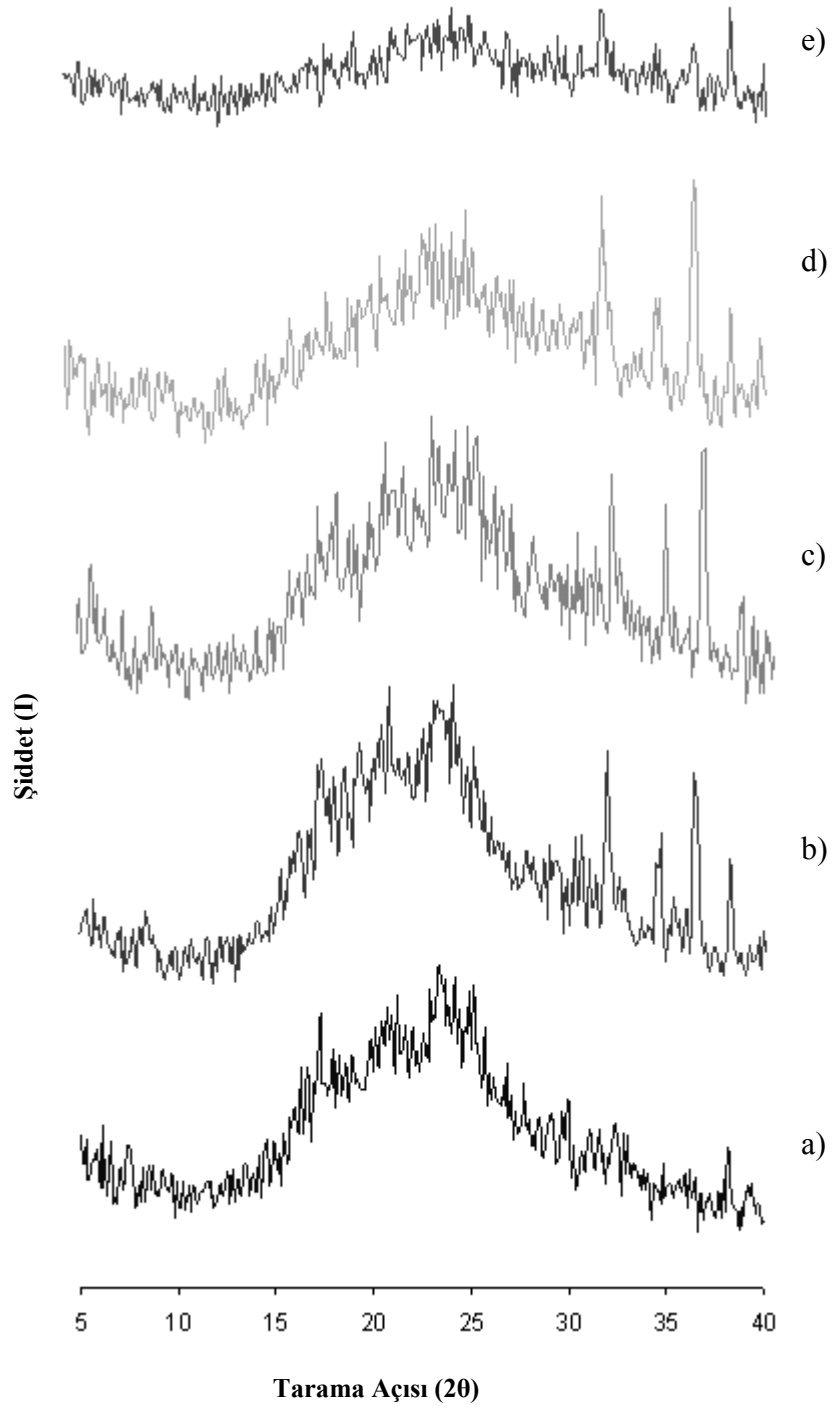
Polimer matris içerisine eklenen ZnO miktarı ile çekmede uzama değerlerinin düşmesi, partiküllerin matrise mekanik bir kısıtlama uyguladığının işaretidir (Şekil 4.42). Ancak PVP ile modifiye edilmiş partiküller kullanılan kompozitlerin çekmede uzama değerlerinde modifiye edilmemiş partiküller içeren kompozitlere göre küçük bir artış kaydedilmiştir. Çünkü hem arayüzeydeki viskoelastik deformasyon hem de matristeki akma bu değeri artırmıştır (Zhang ve ark. 2005).



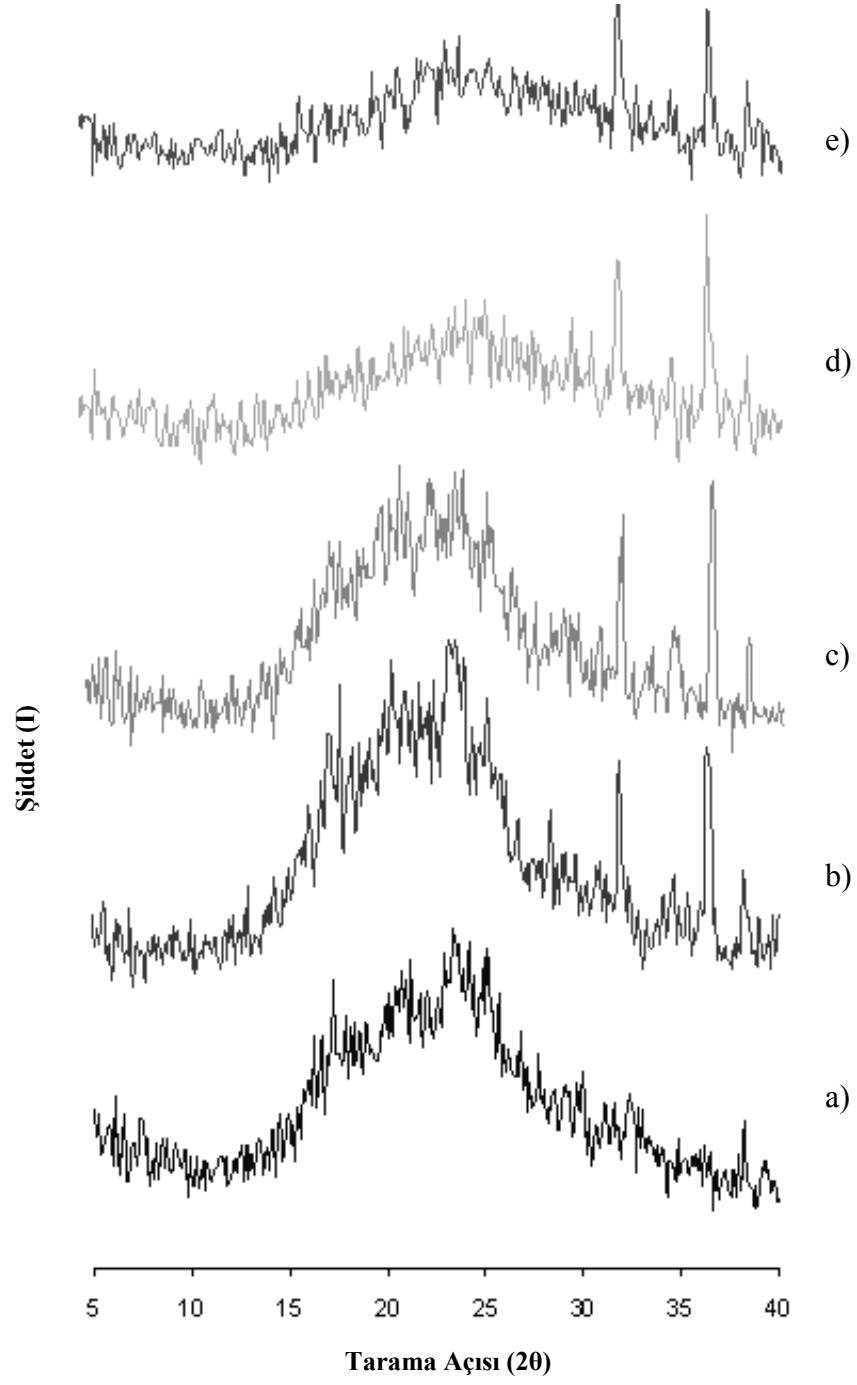
Şekil 4.42. Kompozitlerin çinko oksit derişimi ile değışen çekmede uzama değerleri

4.3.2.8. XRD analizi

PEE/n-ZnO ve PEE/m-ZnO kompozitlerinin XRD spektrumları Şekil 4.43 ve 4.44'de sırası ile görülmektedir. Saf kopolimerin XRD spektrumu (Şekil 4.43a ve 4.44a) amorf polimer yapısını göstermektedir. Polimerin içerisine çinko oksit eklenerek hazırlanan kompozitlerin spektrumlarında $2\theta = 32^\circ$ ve 36° tarama açılarında çinko oksit kristallerinin pikleri görülmektedir. Ancak kompozitlerin içerisindeki dolgu maddesi miktarı arttıkça bu piklerin şiddetleri azalmıştır. Kompozitlerin DSC ölçümleri sonucunda da çinko oksit derişimi arttıkça kristallenmenin azaldığı görülmüştü (Çizelge 4.6). Kristallenmenin azalmasının sebebi partiküllerin eklenmesi ile polimer zincirlerinin hareketliliğinin engellenmesi ve yapıda büyük kristaller yerine küçük ve kusurlu kristallerin oluşması olabilir.



Şekil 4.43. PEE/n-ZnO kompozitlerinin XRD spektrumları (çinko oksit derişimleri, ağırlıkça % a) 0, b) 3, c) 5, d) 10, e) 15)



Şekil 4.44. PEE/m-ZnO kompozitlerinin XRD spektrumları (çinko oksit derişimleri, ağırlıkça % a) 0, b) 3, c) 5, d) 10, e) 15)

4.3.2.9. Isıl iletkenlik ölçümleri

Polimer ve ZnO içeren kompozitlerin ısı iletkenlik değerlerini bulmak için yapılan analizler sonucunda elde edilen yoğunluk, özgül ısı kapasitesi ve ısı efüsivite değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Saf polimer ve kompozitlerin yoğunluk, özgül ısı kapasitesi, ısı efüsivite ve ısı iletkenlik değerleri

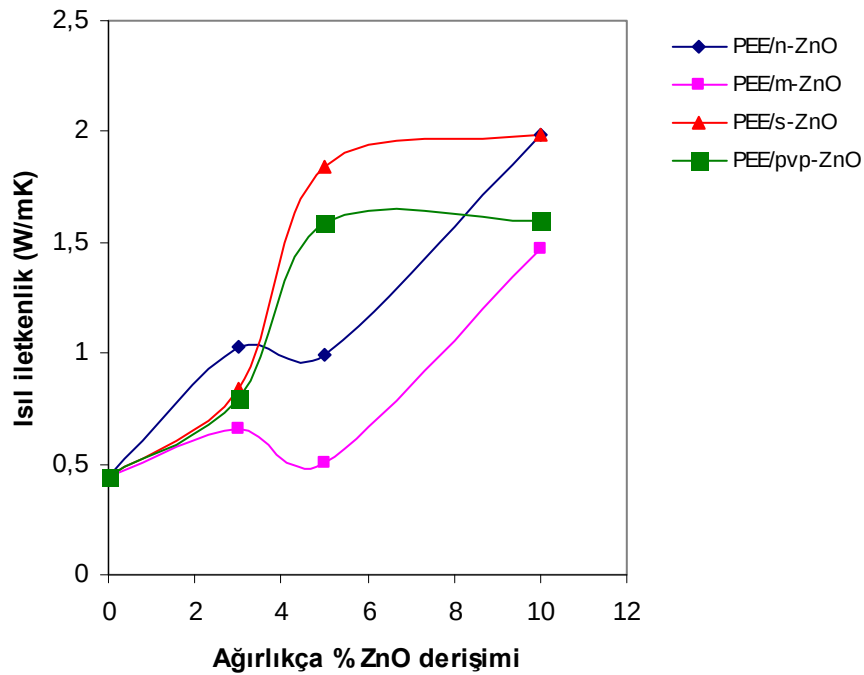
Örnek Özellik	Yoğunluk, ρ (g/m ³) $\times (1 \times 10^6)$	Özgül ısı kapasitesi, C_p (J/g.K)	Isı efüsivite, e (W√s/m ² .K)	Isı iletkenlik, k (W/m.K)
PEE	1,250	1,921	1318	0,442
PEE/n-ZnO 3	1,258	1,891	2102	1,028
PEE/n-ZnO 5	1,279	2,012	1597	0,991
PEE/n-ZnO 10	1,341	1,631	2084	1,985
PEE/m-ZnO 3	1,254	1,606	1151	0,658
PEE/m-ZnO 5	1,297	1,902	1114	0,503
PEE/m-ZnO 10	1,317	1,768	1850	1,470
PEE/s-ZnO 3	1,258	1,858	1402	0,841
PEE/s-ZnO 5	1,306	1,775	2065	1,839
PEE/s-ZnO 10	1,329	1,517	2001	1,986
PEE/pvp-ZnO 3	1,261	1,673	1297	0,798
PEE/pvp-ZnO 5	1,288	2,197	2117	1,584
PEE/pvp-ZnO 10	1,307	1,718	1896	1,600

Polimer içerisine yoğunluğu polimerden daha yüksek ZnO (5,6 g/cm³) partiküllerinin eklenmesi ile kompozitlerin yoğunlukları da partikül derişimi ile birlikte beklendiği gibi artmıştır. Özellikle % 10 derişimde dolgu maddesi içeren kompozitlerin özgül ısı kapasitesi değerlerinde saf kopolimerlere göre azalma açıkça görölmektedir. ZnO’in C_p değeri 0,495 J/gK’dir (Coleman ve Jagadish

2006). Polimerler diğer malzemelere göre daha fazla ısı absorpladıkları için C_p değerleri diğer malzemelere kıyasla daha yüksektir. ZnO eklenmesi ile ısı kapasitesi değerlerindeki düşme beklenen bir durumdur.

Kompozitlerin ısıl iletkenlik değerleri Şekil 4.45’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde dolgu maddesi derişimi arttıkça kompozitlerin iletkenliğinin arttığı görülmektedir. ZnO’in ısıl iletkenliği (60 W/mK) polimere göre çok daha yüksek olduğu için kompozitlerin iletkenliğini önemli oranda arttırmıştır. % 10 oranında ZnO içeren kompozitlerde saf polimere göre yaklaşık 4 kat oranında artış olmuştur.

Yapılan çalışmalarda silikon içerisine ZnO ve Al_2O_3 katılarak kompozitler hazırlanmış, aynı oranda ZnO içeren kompozitlerin iletkenliklerinin Al_2O_3 içeren kompozitlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Burada önemli olan etmen ZnO’in ısıl iletkenliğinin Al_2O_3 ’in ısıl iletkenliğinden (30 W/mK) yüksek olmasıdır (Sim ve ark. 2007).



Şekil 4.45. Saf polimer ve kompozitlerin ZnO derişimi ile ısıl iletkenlik değerlerinin değışimi

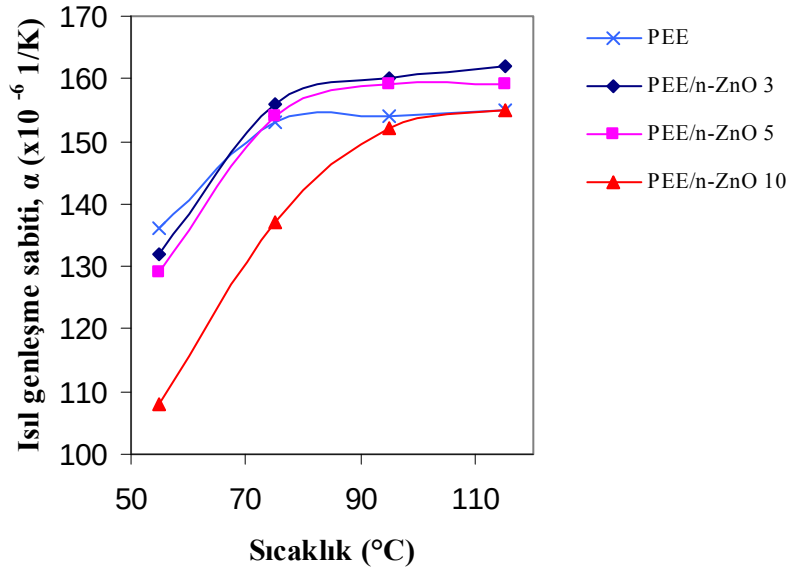
Nanopartikül içeren kompozitlerde iletkenlik değeri aynı oranda mikron altı boyutta partikül içeren kompozitlere göre daha fazladır. Partikül boyutu küçüldükçe, yüzey alanı da artacağı için malzeme içerisinde oluşan iletken ağların sayısı artacaktır. Böylece fononların sapmadan alabileceği serbest yol miktarı artacaktır. Isıl iletkenlik katsayısı k , fononların saptırılmadan alabileceği ortalama serbest yol ile doğru orantılıdır (Onaran 2006). Literatürde de kompozitler içerisinde dağılan küçük partiküllerin aynı orandaki büyük partiküllere göre ısı iletkenliği daha fazla arttırdığı görülmüştür (Kemaloğlu ve ark. 2009). Diğer taraftan bazı çalışmalarda kompozit içerisindeki büyük partiküllerin yapı içerisinde daha kalın iletken bağlar oluşturarak fononların sapmasını engellediği ve kompozitlerin ısı iletkenliğini daha fazla arttırdığı gözlenmiştir (Lee ve ark. 2006, Ng ve ark. 2005)

Sentezlenen ZnO partiküllerinin (s-ZnO) en/boy oranı nano ve mikron altı partiküllere göre daha büyüktür. Bu nedenle bu partiküllerin yapı içerisinde fononların daha kolay ilerleyebildikleri iletken bir ağ yapısı kurmuş olabilecekleri düşünülmektedir. Kompozitlerde matris ve dolgu maddesi arasındaki etkileşimin kuvvetli olması çok önemlidir aksi takdirde ısı iletimi engelleyen direnç oluşur. Bu nedenle dolgu maddesinin yüzeyinin modifikasyonu önemlidir. Ancak sonuçlardan ZnO modifikasyonunun ısı iletkenliği arttıracak kadar önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmektedir. Aksine PVP ile modifiye edilmiş ZnO kullanılan kompozitlerde modifiye edilmemiş ZnO kullanılan kompozitlere göre ısı iletkenlik değerlerinde düşüş görülmüştür. Bunun nedeni ZnO yüzeyinde bulunan polimerin ısının bir kısmını soğurarak ZnO'nun ısı iletkenlik değerini düşürmesi olabilir. Yapılan bazı çalışmalarda da dolgu maddelerinin modifiye edilmesinin kompozitlerin ısı iletkenliğini arttırmadığı görülmüştür (Ng ve ark. 2005).

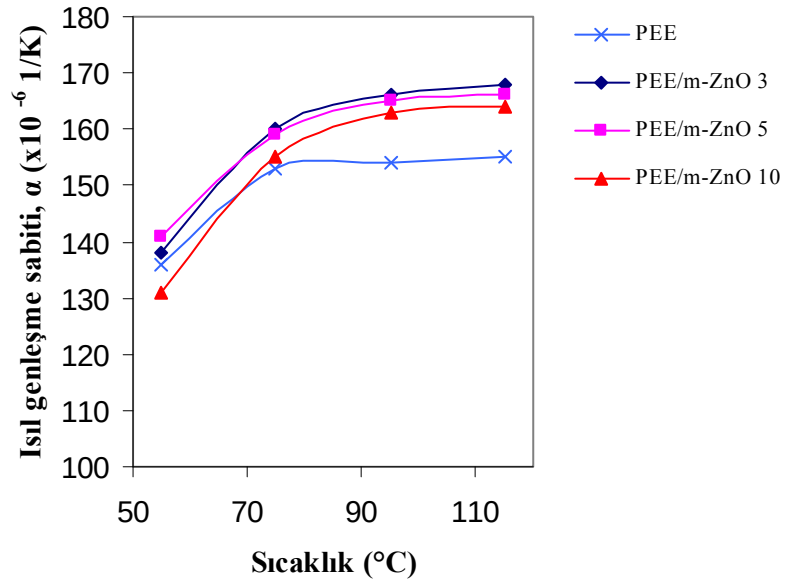
4.3.2.10. Isıl genleşme katsayısı ölçümleri

Farklı türde ZnO partiküllerinin dolgu maddesi olarak kullanılması ile hazırlanan kompozitlerin ısı genleşme sabiti değerleri Şekil 4.46’da verilmiştir. Tüm kompozitlerde özellikle düşük sıcaklıklarda (55 – 70 °C) ZnO eklenmesi ile genleşme sabiti değerlerinin düştüğü görülmektedir.

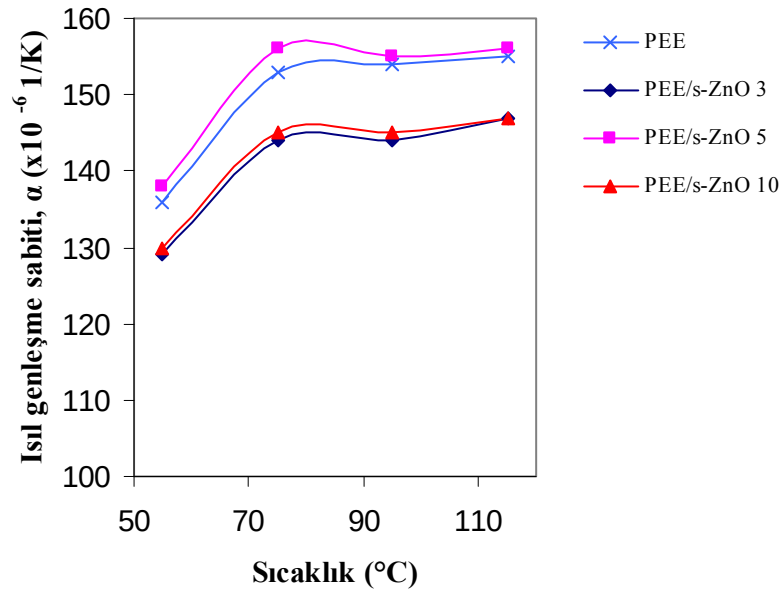
ZnO’nin ısı iletkenliği yüksek olduğu için kompozit malzeme ısıtıldığında ısının önemli bir kısmı ZnO tarafından absorbe edilir. ZnO derişimi arttıkça polimer tarafından absorbe olan ısı miktarı azalmaktadır. Absorbe edilen ısı miktarı azaldığı için polimer matrisin gösterdiği ısı genleşme saf polimerinki kadar yüksek olmayacaktır. Bu nedenle kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) değişmediği halde ısı genleşme katsayıları azalmaktadır. ZnO eklenmesi ile T_g değerlerinin azalmamasının sebebi ZnO’nin polimer matrisin zincir hareketliliğini engellememesi ve serbest hacmini etkilememesi olabilir. Ancak sıcaklık yükseldikçe matrisin zincir hareketliliğinin artması nedeni ile ZnO eklenmesinin genleşme sabitlerine etkisi gözlenemiyor olabilir.



Şekil 4.46. Saf polimer ve n-ZnO içeren kompozitlerin ZnO derişimi ile ısı genleşme sabitlerinin değişimi

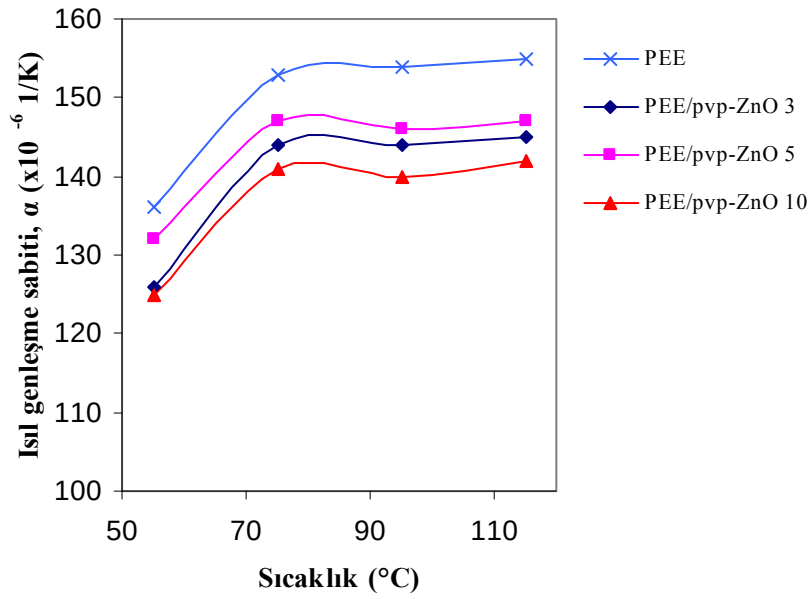


Şekil 4.47. Saf polimer ve m-ZnO içeren kompozitlerin ZnO derişimi ile ısı genleşme sabitlerinin değışimi



Şekil 4.48. Saf polimer ve s-ZnO içeren kompozitlerin ZnO derişimi ile ısı genleşme sabitlerinin değışimi

ZnO yüzeyine PVP ile modifiye edilmesinin genleşme sabitleri üzerindeki etkisi Şekil 4.49'da açıkça görülmektedir. Tüm sıcaklık aralıklarında kompozitlerin genleşme sabiti değerleri saf polimere göre düşüktür. Yüzey modifikasyonun etkisi ısı iletkenlikten çok ısı genleşme katsayısının değişiminde daha çok gözlemlenir. Bunun nedeni ısı genleşme katsayısının polimer ve dolgu maddesi arasındaki etkileşime karşı daha hassas olmasıdır (Lee ve ark. 2006).

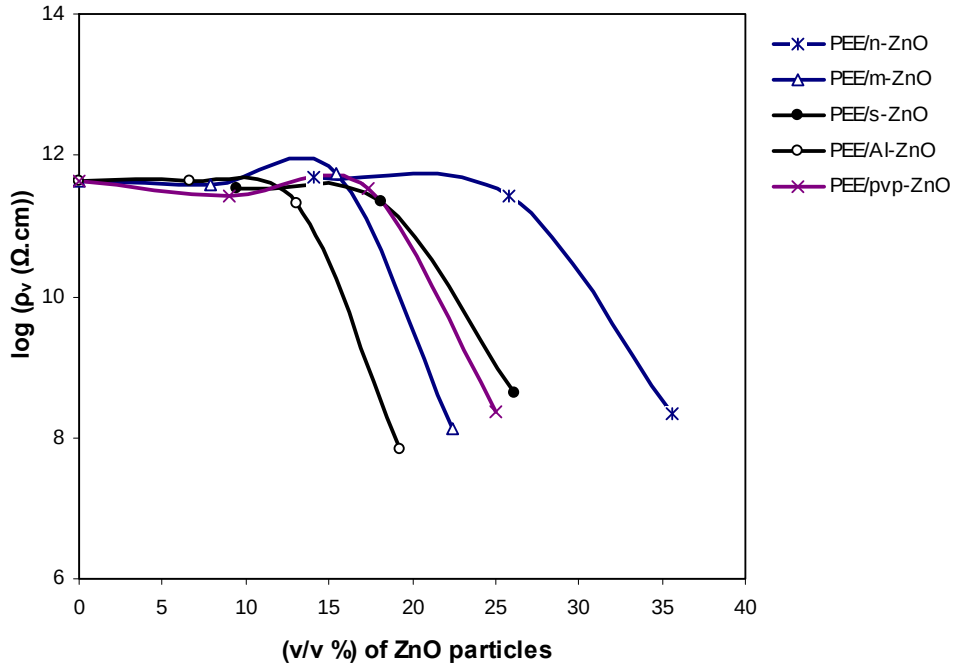


Şekil 4.49. Saf polimer ve pvp-ZnO içeren kompozitlerin ZnO derişimi ile ısı genleşme sabitlerinin değişimi

4.3.2.11. Elektriksel direnç ölçümü

Örneklerin perkolasyon eğrilerini belirlemek için dolgu maddesi miktarları kütle yerine hacimce kullanılmıştır. Ek-7'de farklı türdeki ZnO partiküllerinin yığın yoğunlukları kullanılarak hesaplanan kompozit içerisindeki hacimce miktarları verilmiştir.

PEE/ZnO kompozitlerinin elektriksel özdirenç değerleri Şekil 4.50’de görülmektedir. Kompozitlerin elektriksel dirençleri saf polimer ile karşılaştırıldığında 10^3 - 10^4 oranında düşmüştür. Özdirenç değerindeki düşme tüm kompozitler için farklı derişimlerde elde edilmiştir. Tüm kompozitler içerisinde nanokompozitlerin (PEE/n-ZnO) en yüksek perkölasyon limitine sahip olmasının nedeni hem partiköl boyutunun diğerlerine oranla küçük olması hem de partikölün kompozit içerisinde topaklanmış olması ile açıklanabilir. Topaklaşan partiköl direnci artırarak perkölasyon limitini daha yüksek hacimsel derişim değerlerine taşımışlardır.



Şekil 4.50. Kompozitlerin ZnO derişimi ile değişen özdirenç (ρ_v) değerleri

PEE/m-ZnO kompozitlerinin direnç değeri ZnO derişimi % 16 (v/v) oranına ulaştığında düşmeye başlamıştır. PEE/n-ZnO kompozitlerin dirençleri ise derişimleri % 25 (v/v) olana kadar düşmemiştir. Bu noktadan sonra perkölasyon teorisinde olduğu gibi bir düşüş görölmüştür. Bu düşüş PEE/m-ZnO kompozitlerinden daha yavaştır. İki kompozit için farklı perkölasyon eğrilerinin görölmesinin nedeni partiköl arasındaki uzaklık farkından kaynaklanıyor

olabilir. Belli bir derişimde matris içerisinde ne kadar partikül olduğu, bu partiküllerin birbirine ne kadar mesafede olduğu, yüzeylerarası etkileşimin miktarı kullanılan dolgu maddelerinin boyutu ile ilgilidir.

PEE/m-ZnO kompozitlerinin perkülasyon limiti nanokompozitlerinkine göre daha düşüktür. Bunun nedeni, elektrik iletimi partiküller arası bağlantılarla sağlandığı için, partikül boyutu küçüldükçe elektronların geçeceği arayüzey sayısının artması nedeni ile hareket yeteneklerinin azalması ve dolayısı ile direncin artması olabilir.

İletken partiküllerin şekilleri perkülasyon eğrisinin biçimini etkilemektedir. Yapılan bir çalışmada küresel partiküllerde % 15–20 hacimsel derişimle perkülasyon noktasına ulaşılırken, en/boy oranı büyük olan partiküllerde bu değerin % 1-5'e inebildiği görülmüştür (Zhou ve ark. 2003).

PEE/s-ZnO kompozitlerinin perkülasyon limitinin nanokompozitlerden daha düşük olmasının sebebi s-ZnO partiküllerinin en/boy oranının daha büyük olması olabilir. Ayrıca s-ZnO partikülünün boyutu da n-ZnO'dan daha fazla olduğundan iletken bir ağ yapısı kurmak için daha etkili olduğu düşünülmektedir. ZnO yüzeyinin modifiye edilmesi ile perkülasyon limitinde az da olsa düşüş görülmüştür. Kompozitlerde modifiye çinko oksit kullanılması ile polimer matris-ZnO etkileşiminin arttırıldığı söylenebilir. Bunun etkisi az da olsa elektriksel özelliklerdeki iyileşmeye yansımıştır.

Al katılması ile çinko oksit partiküllerinin iletkenlikleri arttırılmıştır. İletkenliği daha yüksek partiküller kullanılması kompozitlerin elektriksel özelliklerinde de iyileşme sağlamıştır. En düşük perkülasyon limiti Al katkılı çinko oksit kullanılan kompozitlerde elde edilmiştir.

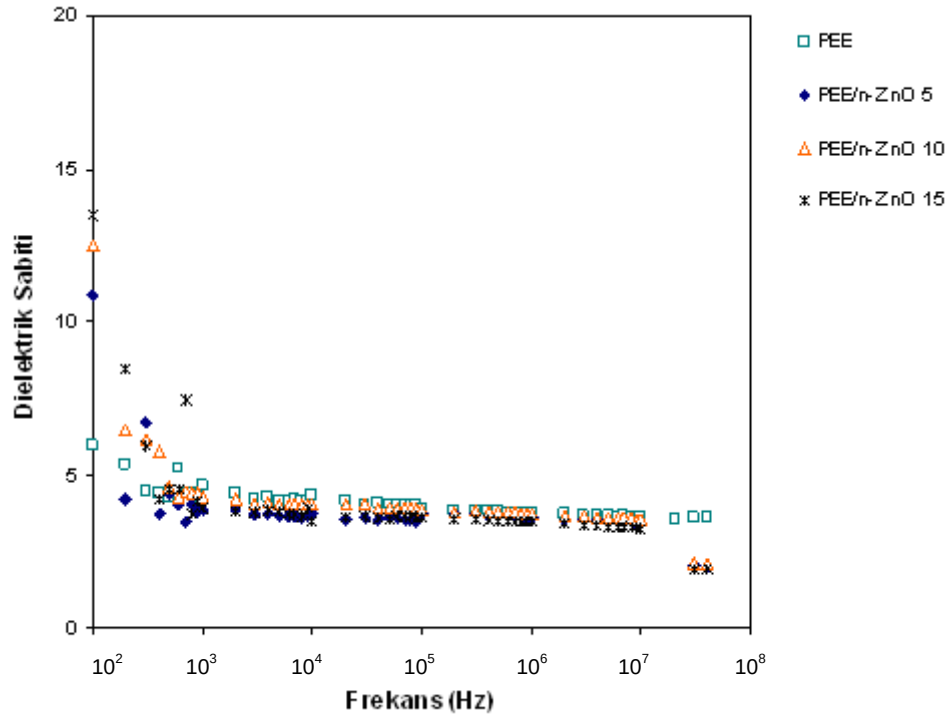
Sonuçlar incelendiğinde kompozitlerde elektriksel iletkenliğin ZnO partikülleri arasındaki tünelleşmeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Burada partiküller arası uzaklık önemlidir (Hong ve ark. 2003). Komşu partiküller arası ortalama uzaklık çok fazla olduğu zaman partikülden partiküle tünelleşme gerçekleşmez. Ancak aralarındaki uzaklık belli bir değerin altına düştüğünde elektriksel alanın etkisi ile tünelleşme gerçekleşir. Tünel etkisi materyal içerisindeki akım kaçaklarından bahsetmektedir. Az miktarda dolgu maddesi

eklenişı ile tünel etkisi görülmez. Ancak çok miktarda eklendiği zaman tünel etkisinden söz edilebilir.

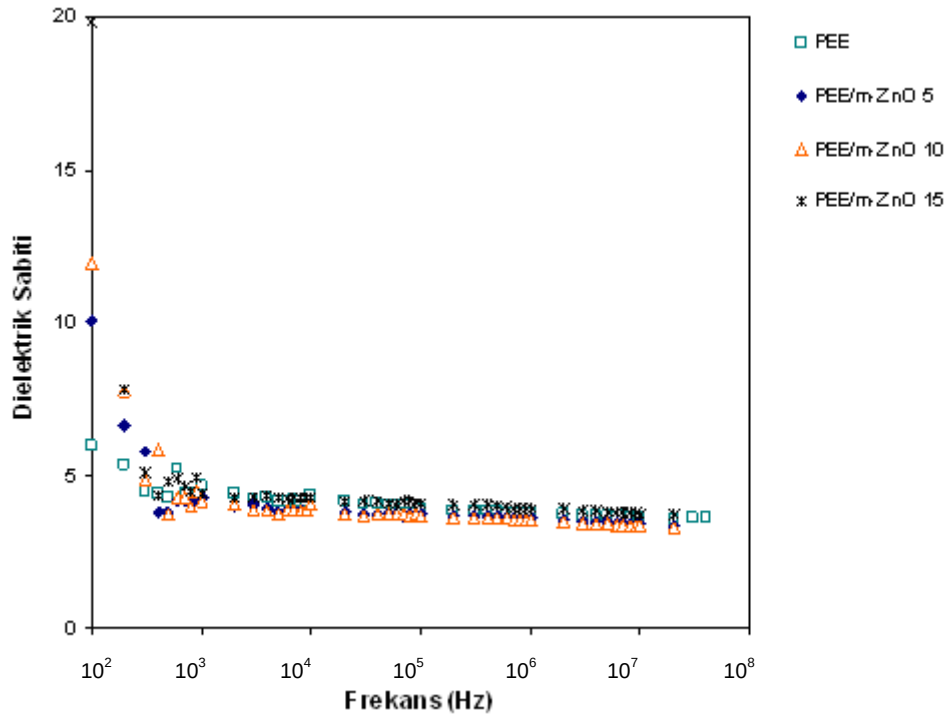
4.3.2.12. Empedans ölçümü

Bir elektrik alanının altında bulunan her polimer belli bir derecede polarize olur. Polarizasyonun derecesini dielektrik sabiti belirler. Dielektrik sabitinin dolayısı ile polarizasyonun büyüklüğü malzemedeki elektriksel alan altında yönelen dipollerin yoğunluğu ve büyüklüğüne bağlıdır. Uygulanan elektriksel alanın değişmesi ile polariteye bağlı olarak malzemenin atom ve moleküllerine bağlı yükler yer değiştirirler ve kapasitans artar.

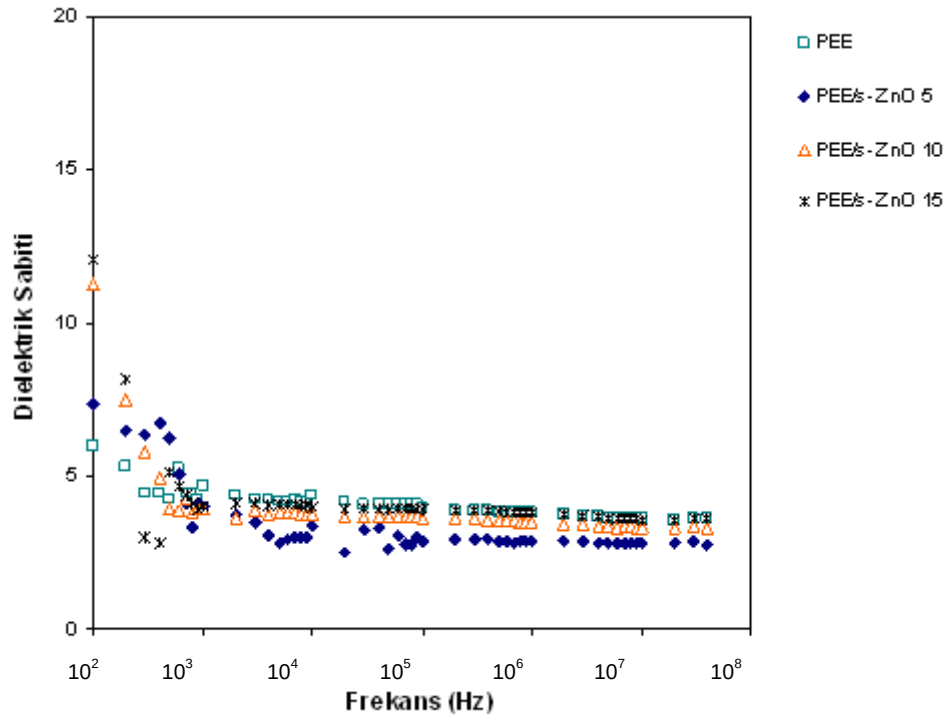
100 Hz–400 MHz frekans aralığında saf polimer ve kompozitlerin dielektrik sabitleri belirlenmiştir. Dielektrik sabitinin frekansla değişimini gösteren grafikler Şekil 4.51-4.55’de verilmiştir. 700 Hz–400 MHz frekans aralığında kompozitlerin dielektrik sabitleri tamamen frekanstan bağımsız olarak sabit değerde kalmışlardır. Bu aralıkta kompozitlerin dielektrik sabiti değerleri yaklaşık 3,5–4,5 arasındadır. Eklenen dolgu maddesinin türünün veya miktarının değerlere etkisi görülmemiştir. Ancak frekans 700 Hz’in altına düştüğünde azalan frekans ile birlikte kompozitlerin dielektrik sabitleri de artmaya başlamıştır. Elektriksel alan altında düşük frekans değerlerinde yüzeydeki yüklerin hareketlerini tamamlamaları için daha çok zaman vardır. Bu nedenle yüzey yük polarizasyonu düşük frekanslarda etkilidir (Göktürk ve ark. 1993). Bu çalışmada hazırlanan kompozitlerin yüzey yük polarizasyonunun etkisinde oldukları söylenebilir. Saf polimerde ise frekans azalması ile dielektrik sabitinde çok küçük bir değişme olmuş, dielektrik sabiti 100 Hz’de 5,98 değerine ulaşmıştır. Bu durumda saf polimerin polar olmadığı söylenebilir.



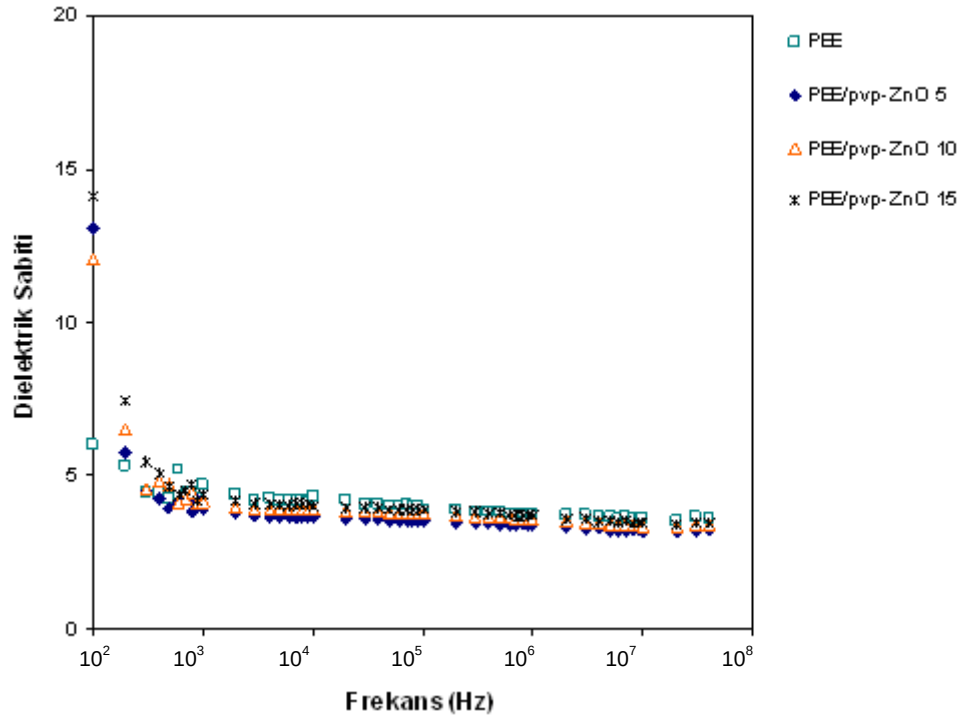
Şekil 4.51. PEE/n-ZnO kompozitinin değişen frekans ile dielektrik sabiti değerlerinin değişimi



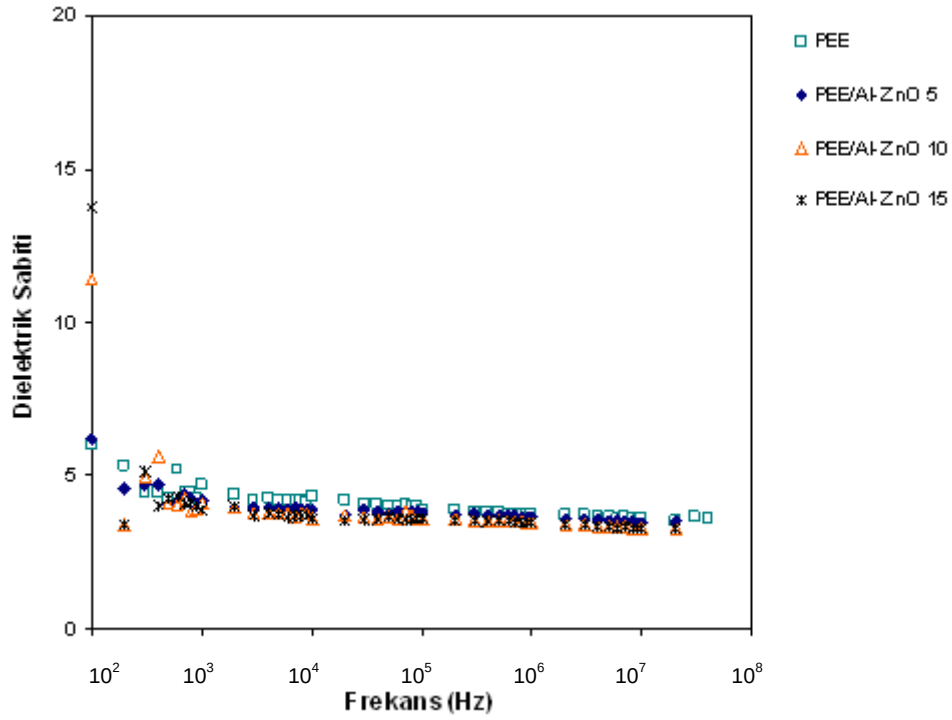
Şekil 4.52. PEE/m-ZnO kompozitinin değişen frekans ile dielektrik sabiti değerlerinin değişimi



Şekil 4.53. PEE/s-ZnO kompozitinin değişen frekans ile dielektrik sabiti değerlerinin değişimi



Şekil 4.54. PEE/pvp-ZnO kompozitinin değişen frekans ile dielektrik sabiti değerleri değişimi



Şekil 4.55. PEE/Al-ZnO kompozitinin değişen frekans ile dielektrik sabiti değerlerinin değişimi

Düşük frekanslarda artan ZnO derişimi ile birlikte kompozitlerin dielektrik sabitlerinin de arttığı söylenebilir. Özellikle % 15 m-ZnO içeren kompozit örneğinde 100 Hz’de dielektrik sabiti 19,8’lere kadar çıkmıştır (Şekil 4.52). Kompozitlerin dielektrik sabitlerinin dolgu maddesi olarak eklenen ZnO türü ile değişmediği söylenebilir. Yapılan bazı çalışmalarda partikül boyutunun artmasının ve partiküllerin modifiye edilmesinin dielektrik sabitini de arttırdığı belirtilmiştir (Tjong ve ark. 2006, Fleming ve ark. 2008). Ancak bu çalışmada bu etkiler gözlemlenememiştir.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar üç kısımda özetlenmiştir. Son bölümde çalışmaya yönelik öneriler sunulmuştur.

1. Termoplastik Poli(eter ester)lerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

Polimer matrisin sentezi için yapılan ön deneylerin sonuçları dikkate alınarak sentez koşulları belirlenmiştir. Buna göre, transesterifikasyon evresi 180 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu evre tüm metanol ortamdan uzaklaşınca kadar yaklaşık olarak 90 dakika sürmektedir. Polikondenzasyon evresinde ise sıcaklık 240 °C’de sabitlenmiş bu süre boyunca vakum uygulanmıştır. Polikondenzasyon süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir.

Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu sonucunda en düşük erime akış indisi değeri PEE 56 polimeri için 22,68 g/10 dakika (2,16 kg, 210 °C) olarak bulunmuştur. Erime akış indisi değerinin küçük olması, polimerin molekül ağırlığının büyük olduğunu gösteren bir değerdir. Bu nedenle kompozitler hazırlanırken polimer matris olarak PEE 56 kopolimeri kullanılmıştır. Bu kopolimerin intrinsik viskozite değeri 0,75 dl/g ve ortalama molekül ağırlığı değeri 178000 g/mol’dür.

Kopolimerlerin FT-IR ve NMR spektrumları literatür ile uyumludur. DSC analizleri sonucunda kopolimerlerin erime noktalarının 193–210 °C, kristallenme sıcaklıklarının 149–169 °C, % kristallenme derecelerinin ise 13 – 22 arasında değiştiği görülmüştür. Yapıdaki sert segment oranı arttıkça kristallenme sıcaklığı, erime sıcaklığı ve % kristallenme derecesi değerlerinde genel bir artış görülmüştür. Kopolimerlerin DSC termogramlarında tek bir T_m ve DMA analizlerinde tek bir T_g değeri gözlemlenmiştir. Bu da kopolimerlerin yapısındaki segmentlerin rastgele dağılım gösterdiğini göstermektedir.

2. Çinko Oksit Dolgu Maddelerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

Çalışmada çinko oksit sentezi için yaş kimyasal yöntem kullanılmıştır. Tane boyutu ölçümlerinde partiküllerin 315 nm, SEM mikrograflarında ise yaklaşık olarak uzunluklarının 500 nm ve genişliklerinin 200 nm olduğu görülmüştür. FT-IR spektrumunda organik kalıntılara rastlanmamış, çinko oksit saf olarak sentezlenmiştir.

Sentezlenen ZnO'lerin yüzeyi PVP ile modifiye edilmiştir. Sentezlenen ZnO partiküllerinin ortalama zeta potansiyelleri + 25,4 mV'dur. Çinko oksit sentezi sırasında PVP solüsyon içerisine eklendiğinde elde edilen partikülün zeta potansiyel değeri + 25,6 olarak bulunmuştur. n-ZnO partikülünün sulu çözeltisinin pH değeri arttıkça zeta potansiyeli azalmıştır. Dolayısı ile çözeltinin kararlılığı azalmıştır. Farklı pH değerlerinde hazırlanan çözeltilerin zeta potansiyelleri ölçüldüğünde zeta potansiyeli değerlerindeki en büyük değişim pH 7,3'de 35 mV'dur. Zeta potansiyelindeki bu farklılık PVP'nin yüzeye tutunduğunun kanıtıdır. Bu nedenle pH değeri 7,3 olarak sabit tutularak sonraki işlemler için gerekli olan PVP ile modifiye edilmiş ZnO partikülleri hazırlanmıştır. Al katkılı çinko oksit örneklerinde zeta potansiyeli değerlerinde önemli bir değişiklik olmamış, partikül boyutları artmış, yaklaşık 1 µm olmuştur.

PVP'nin zincir uçlarındaki oksijen atomunun, PTMEG'in hidroksil grubundaki ve ZnO yüzeyinde bulunan –OH gruplarındaki hidrojen atomları ile hidrojen bağları oluşturması beklenmiştir. Ancak FT-IR spektrumlarında bu konuda bir bulguya rastlanamamıştır. TGA analizleri sonucunda kullanılan PVP miktarının % 80'inin partiküller üzerinde adsorbe olduğu söylenebilir.

XRD spektrumları incelendiğinde piklerin hekzagonal yapıdaki ZnO partiküllerine ait ve (101) doğrultusunda tercihli bir yönelim olduğunu göstermektedir. Spektrumda çinko hidroksite (Zn(OH)₂)'e ait bir pike rastlanmaması saf ZnO'nin sentezlendiğinin diğer bir kanıtıdır. PVP ile modifiye edilmiş ve Al katkılı ZnO'nin aynı kristal yapıya sahip olduğu görülmektedir.

% 2 oranında Al katkılı ZnO tozun öz direnç değeri saf ZnO'ye göre 10² oranında bir düşüş göstermiş, iletkenliği artmıştır.

3. Poli(eter ester) / ZnO Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Hazırlanan kompozitlerin spektrumları incelendiğinde çinko oksit dolgu maddelerinin eklenmesinin kopolimerin kimyasal yapısında bir değişime yol açmadığı görülmüştür.

DSC analizlerinde kompozitlerin kristallenme ve erime sıcaklıklarında saf polimere göre bir değişiklik olmamıştır. Ancak % kristallenme derecelerinin dolgu maddesi miktarı arttıkça az da olsa azaldığı görülmektedir.

Polimer ve kompozitlerin TGA analizlerinde 300 °C'ye kadar bozunmadan kaldıkları ve daha yüksek sıcaklıklarda kütle kaybının birden fazla aşamada gerçekleştiği görülmüştür. Bu nedenle polimer yapısında farklı molekül ağırlığına sahip sert segmentlerin bulunduğu düşünülmektedir.

Kompozitlerin SEM mikrograflarında dolgu maddesi eklenince polimerin yüzeyinin pürüzsüzlüğünü yitirdiği söylenebilir. Yüzey üzerinde oyuklar ve polimer uzantıları oluşmuştur. Nanopartiküller kompozit içerisinde yığılma eğiliminde iken daha büyük partiküllerin kullanıldığı kompozitlerde topaklaşmaya rastlanmamaktadır. SEM mikrografları incelendiğinde PVP ile yüzey modifikasyonunun çinko oksidin kompozit içerisindeki dağılımı ve kompozitlerin morfolojik özelliklerine önemli bir etkisi olduğu görülmemiştir.

Kompozitlerin mekanik ölçümleri yapıldığında, kompozitlerin çekme gerilimi değerlerinin polimer ve ZnO arasındaki yüzeysel etkileşimin artması nedeni ile artan ZnO derişimi ile azaldığı görülmüştür. Düşük ZnO derişimlerinde m-ZnO kompozitlerinin çekme gerilimi değerleri daha yüksek iken, yüksek derişimlerde ise tüm kompozitlerin aynı değerlere sahip olduğu söylenebilir. PVP modifikasyonu ile kompozitlerin mekanik özelliklerinde beklenen etki görülememiştir. Kompozitlerin elastik modülü saf polimerlere göre daha yüksektir. n-ZnO içeren kompozitlerin elastik modülü değerleri m-ZnO içeren kompozitlere göre daha büyüktür. Yüzey alanının artması ve küçük partiküllerin yapı içerisinde topaklaşma eğiliminde olması elastik modülü değerlerinin de artmasına sebep olmuştur. Sentezlenen çinko oksidin kullanılması ile artan elastik modülü değerleri bu partiküllerde anizotropinin büyük olmasından kaynaklanmış

olabilir. Kompozit içerisinde artan ZnO derişimi ile birlikte çekmede uzama değerlerinde keskin bir düşme görölmektedir. Bu beklenen bir durumdur, çünkü ZnO partikülleri polimer matrisin hareketini kısıtlamaktadır.

XRD spektrumları incelendiğinde kompozitlerin içerisindeki dolgu maddesi miktarı arttıkça kristallenmenin azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar DSC ölçümleri sonucunda elde edilen değerleri desteklemektedir.

Isıl iletkenlik ölçümleri sonucunda dolgu maddesi derişimi arttıkça kompozitlerin iletkenliğinin arttığı görölmüştür. Özellikle %10 oranında ZnO içeren kompozitlerde ısı iletkenlikleri 2 W/mK değerlere ulaşmıştır. Tüm kompozitlerde özellikle düşük sıcaklıklarda ZnO eklenmesi ile genleşme sabiti değerlerinin düştüğü gözlenmiştir.

Kompozitlerin dirençleri saf polimer ile karşılaştırıldığında 10^3 - 10^4 oranında düşmüştür. Tüm kompozitler içerisinde nanokompozitler (PEE/n-ZnO) en yüksek perkülasyon limitine sahiptir. Bunun nedeni partikül boyutu küçüldükçe elektronların geçeceği arayüzey sayısının artması ve bu partiküllerin matris içerisinde topaklaşma göstermiş olmasıdır. ZnO yüzeyinin PVP ile modifiye edilmesi ile perkülasyon limitinde az da olsa bir düşüş görölmüştür. En düşük perkülasyon limiti Al katkılı çinko oksit kullanılan kompozitlerde elde edilmiştir. Hazırlanan kompozitlerde elektriksel iletkenliğin tünelleşme ile sağlandığı düşünülmektedir.

Dielektrik katsayısı ölçümlerinde 700 Hz'in altındaki frekanslarda, frekans değeri azaldıkça dielektrik sabitleri artmaya başlamıştır. Daha yüksek frekanslarda dielektrik sabitleri frekans değişiminden etkilenmemişlerdir. Bu aralıkta kompozitlerin dielektrik sabiti değerleri yaklaşık 3,5-4,5 arasındadır. Kompozitlerde düşük frekanslarda yüzey yük polarizasyonu etkilidir.

4. Öneriler

Çalışmada bir termoplastik elastomer olan poli(eter ester) sentezlenmiş ve sentezlenen polimer matris içerisine ZnO eklenerek kompozitler hazırlanmıştır. Çalışmada amaç kompozitlerin üretimi ile polimerin sahip olduğu hafiflik,

dayanım, elastikiyet gibi birçok özelliğe yenilerini ekleyerek farklı uygulama alanlarını ön plana çıkarmaktır.

Çalışmalar sonucunda hazırlanan kompozitlerin ısı arayüzey malzemesi olarak kullanılabilineceği görülmüştür. Bu malzemelerin kullanım sıcaklığı genellikle 125 °C'yi geçmemektedir (Sim ve ark. 2007). Hazırlanan kompozitler ise 300 °C'ye kadar bozunmadan kalabilmektedirler.

Günümüzde ısı arayüzey malzemesi olarak ısı pedler ve macunlar kullanılmaktadır. Ticari olarak kullanılan bu malzemelerin ısı iletkenlikleri 1,5–3 W/mK arasında değişmektedir (Kemaloğlu 2009). % 10 derişimde ZnO ile hazırlanan kompozitlerde bu değerlere erişilmiştir. Ayrıca kompozitlerin hafif ve esnek olması da uygulamada önemlidir.

Kompozitlerde yüksek oranda ZnO eklenmesi ile elektriksel iletkenlik artmıştır. % 15 ZnO eklendiğinde kompozitlerin öz direnç değerleri $10^8 - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 'lere düşmüştür. Bu değerler antistatik uygulamalar için uygundur, kompozitler bu alanda kullanılabilir. ZnO'nin polimerin rengini bozmaması da en önemli avantajlardan birisidir. Karbon içerikli polimer kompozitlerin de antistatik uygulamalarda kullanımı sınırlıdır. Bu malzemeler gerek polimerin rengini siyahlaştırması gerek ise matris içerisinde dağılımlarının tam olarak sağlanamamasından dolayı bölgesel iletkenlik gösterirler. Kompozitler mekanik yüke maruz kaldıklarında bu durum karbon partiküllerin topaklaşmasına neden olur. Bu nedenle yapı içerisinde değişken iletkenlik değerleri görülür (Watts ve ark. 2001).

Ancak ZnO miktarını çok arttırdığımızda mekanik özellikler de kötüleşmektedir. Bu nedenle yarıiletken ZnO yerine iletkenliği daha yüksek bir dolgu maddesi kullanılırsa daha düşük derişimlerde daha yüksek iletkenlik sağlanabilineceği düşünülmektedir.

Sentezlenen polimerin sahip olduğu üstün özellikler düşünüldüğünde içerisinde farklı dolgu maddeleri kullanılarak değişik özelliklerde kompozitler veya başka bir polimer ile karıştırılarak yine farklı özelliklerde polimer karışımları elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- Akkurt S. (2007), *Plastik Malzeme Bilimi Teknolojisi ve Kalıp Tasarımı*, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- Aleksandrovic V., Poleti D., Djonlagic J. (2002), "Poly(ether-ester)s modified with different amounts of fumaric moieties", *Polymer*, **43**, 3199-3208.
- Anonim (2001), *Fundamentals of ESD*, ESD Association, New York, A.B.D..
- Anzlovar A., Orel Z.C., Zigon M. (2008), "Nanocomposites with nano-to-sub-micrometer size zinc oxide as an effective UV absorber", *Polimeri*, **29**, 84-87.
- Apostolov A.A., Fakirov S. (1992), "Effect of the block length on the deformation behavior of polyetheresters as revealed by small-angle X-ray scattering", *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, **31**, 329-355.
- Baruah S., Dutta J. (2009), "Hydrothermal growth of ZnO nanostructures", *Science and Technology of Advanced Materials*, **10**, 1-8.
- Beşergil B. (2003), *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Bigg D.M. (1986), "Electrical properties of metal-filled polymer composites", *Metal-Filled Polymer Composites* (Ed: Bhattacharya S.K.), Marcel-Dekker, New-York, A.B.D., 165-226.
- Bower D.I. (2002), *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, New York, A.B.D..
- Brandrup J., Immergut E. H. (1989)., *Polymer Handbook, 3rd Edition*, John Wiley & Sons, VII-35, New York, A.B.D..
- Broza G., Kwiatkowska M., Rosłaniec Z., Schulte K. (2005), "Processing and assessment of poly(butylene terephthalate) nanocomposites reinforced with oxidized single wall carbon nanotubes", *Polymer*, **46**, 5860-5867.
- Cadar A.O., Roman C., Gagea L., Matei B.A., Cernica I. (2007), "Coprecipitation synthesis of Ag-doped ZnO nanopowders", *Semiconductor Conference*, **2**, 315–318.
- Chartoff R.P., Weismann P.T., Sircar A. (1994), *Assignment of the Glass Transition* (Ed: Seyler R.J.), ASTM Publication, Philadelphiya, A.B.D., 88-108.

- Chen X., Li C., Shao W., Du H.L., Burnell-Gray J.S. (2007), "The anti-static poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fiber by in situ polymerization: the thermo-mechanical and electrical properties", *Journal of Applied Polymer Science*, **105**, 1490 – 1495.
- Cheremisinoff N.P. (1990), *Product Design and Testing of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York, A.B.D.
- Cheremisinoff N.P. (1996), *Polymer Characterization Laboratory Techniques and Analysis*, Noyes Publications, New Jersey, A.B.D., 25-42.
- Chung D.D.L. (2001a), "Materials for thermal conduction", *Applied Thermal Engineering*, **21**, 1593-1605.
- Chung D.D.L. (2001b), "Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials", *Carbon*, **39**, 279-285.
- Coleman D. (1954), "Block copolymers: Copolymerization of ethylene terephthalate and polyoxyethylene glycols", *Journal of Polymer Science*, **14**, 15-28.
- Coleman V.A., Jagadish C. (2006), "Basic properties and applications of ZnO", *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures* (Ed: Jagadish C., Pearton S.J.), Elsevier, Amsterdam, Hollanda, 1-21.
- Dahman S.J., Holzbauer T., Nelson B. (2000), "Conductive thermoplastic elastomers", *Antec Conference Proceedings*, CRC Press, Orlando, A.B.D., **2**, 1458-1462.
- DeArmitt C., Rotheron R. (2002), "Fillers and surface treatment", *Plastics, Additives and Compounding*, **4**, 12-14.
- Deligöz H. (2002), *Modifiye poliimidler ve uygulamaları*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Demirbaş Ö. (2006), *Kil mineralleri yüzeyine bazı biyomoleküllerin immobilizasyonu ve elektrokinetik özellikleri*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Dojcinovic B.P., Antic V.V., Vuckovi M.V., Djonlagic J. (2005), "Synthesis of thermoplastic poly(ester-siloxane)s in the melt and in solution", *Journal of the Serbian Chemical Society*, **70**, 1469–1485.

- Drobny J.G. (2007), *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, William Andrew Publishing ,Norwich, A.B.D., 6-7.
- Ellmer K. (2008), "Electrical properties", *Transparent Conductive Zinc Oxide* (Ed. Ellmer K., Klein A., Rech B.), Springer, Berlin, Almanya, 35-78.
- Esencan Türkaslan B. (2006), *İletken polimer-kil kompozitlerinin sentezi ve bu kompozitlerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Fakirov S., Gogeva T. (1990a), "Poly(ether/ester)s based on poly(butylene terephthalate) and poly(ethylene glycol) 1", *Makromolecular Chemistry*, **191**, 603-614.
- Fakirov S., Gogeva T. (1990b), "Poly(ether/ester)s based on poly(butylene terephthalate) and poly(ethylene glycol) 2", *Makromolecular Chemistry*, **191**, 615-624.
- Fan, Z., Lu, J.G. (2005), "Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**, 1561-1573.
- Feldstein M.M., Roos A., Chevallier C., Creton C., Dormidontova E.E. (2003), "Relation of glass transition temperature to the hydrogen bonding degree and energy in poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxyl-containing plasticizers: 3. Analysis of two glass transition temperatures featured for PVP solutions in liquid poly(ethylene glycol)", *Polymer*, **44**, 1819-1834.
- Finan J.M. (1999), "Thermally conductive thermoplastic materials", *Antec Conference Proceedings*, CRC Press, New York, A.B.D., **2**, 1547-1550.
- Fleming R.J., Ammala A., Lang S.B., Casey P.S. (2008), "Conductivity and space charge in LDPE containing nano- and micro-sized ZnO particles", *Dielectrics and Electrical Insulation*, **15**, 118 – 126.
- Gabrielse W., Soliman M., Dijkstra K. (2001), "Microstructure and phase behavior of block copoly(ether ester) thermoplastic elastomers", *Macromolecules*, **34**, 1685–1693.
- Gnatowski A., Koszkuł J. (2005), "Investigations of the influence of compatibilizer and filler type on the properties of chosen polymer blends", *Journal of Materials Processing Technology*, **162-163**, 52-58.

- Goosey M.T. (1985), *Plastics for Electronics*, Elsevier Applied Science Publishers, New York, A.B.D..
- Göktürk H.S., Fiske T.J., Kalyon D.M. (1993), "Electric and magnetic properties of a thermoplastic elastomer incorporated with ferromagnetic powders", *IEEE Transactions on Magnetism*, **29**, 4170-4176.
- Gündüz T. (2005), *Instrumental Analiz*, 9. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Han D.Y. , Shen C.B. , Shi W.W., Li D.D., Chao Z. B., Zhao D.Z. (2007), "Size controlled ZnO nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion", *Materials Science Forum*, **561**, 1255-258.
- Higashiyama A., Yamamoto Y., Chojo R., Wu M. (1992), "NMR Characterization of segment sequence in polyester-polyether copolymers", *Polymer Journal*, **24**, 1345-1349.
- Holden G. (1994), "Thermoplastic elastomers (overview)", *Polymeric Materials Encyclopedia* (Ed: Salmone J. C.), CRC Press, New York, A.B.D., 1567-1570.
- Holden G. (2000), *Understanding thermoplastic elastomers*, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, A.B.D., 2000.
- Hong J.I., Schadler L.S., Siegel R.W., Martensson E. (2003), "Rescaled electrical properties of ZnO/low density polyethylene nanocomposites", *Applied Physics Letters*, **82**, 1956-1958.
- Hong R.Y., Qian J.Z., Cao J.X. (2006), "Synthesis and characterization of PMMA grafted ZnO nanoparticles", *Powder Technology*, **163**, 160-168.
- Hong R.Y., Chen L.Y., Li J.H. (2007), "Preparation and application of polystyrene-grafted ZnO nanoparticles", *Polymers for Advanced Technologies*, **18**, 901-909.
- Hsu J., Choi K.Y. (1986)., "Kinetics of transesterification of dimethyl terephthalate with poly(tetramethylene ether) glycol and 1,4-butanediol catalyzed by tetrabutyl titanate", *Journal of Applied Polymer Science*, **33**, 329 – 351.
- Iroh O.J. (1999), "Poly(butylene terephthalate)", *Polymer Data Handbook* (Ed: Mark J.E.), Oxford University Press, New York, A.B.D., 350-351.

- İyibakanlar G. (2003), *Polimerlerin dielektrik özelliklerinin sıcaklık ve frekansla değişimlerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kalyon M.D., Birinci E., Yazıcı R., Karuv B., Walsh S. (2002), "Electrical properties of composites as affected by the degree of mixedness of the conductive filler in the polymer matrix", *Polymer Engineering and Science*, **42**, 1609-1617.
- Kemaloğlu Ş., Özkoç G., Aytaç A. (2009), "Thermally conductive boron nitride/SEBS/EVA ternary composites: processing and characterization", *Polymer Composites*, basımda.
- Kim H., Sigmund W. (2004), "ZnO nanocrystals synthesized by physical vapor deposition ", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **4**, 275-278.
- King J.A., Tucker K. W., Meyers J. D., Weber E. H., Clingerman M. L., Ambrosius K.P. (2001), "Factorial Design Approach Applied to Electrically and Thermally Conductive Nylon 6,6", *Polymer Composites*, **22**, 142-154.
- Koo J.H. (2006), *Polymer Nanocomposites*, McGraw Hill Companies, New York, A.B.D..
- Köysüren Ö., Yeşil S., Bayram G. (2006), "Effect of composite preparation techniques on electrical and mechanical properties and morphology of nylon 6 based conductive polymer composites", *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 2520-2526.
- Kricheldorf H.R., Wollheim T., Koning C.E., Werumeus-Buning H.G., Altstädt V. (2001), "Thermoplastic elastomers 1. Poly(ether-ester-imide)s based on 1,4-diaminobutane, trimellitic anhydride, 1,4-dihydroxybutane and poly(tetramethylene oxide) diols", *Polymer*, **42**, 6699–6708.
- Kulicke W.M., Clasen C. (2004), *Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes*, Springer, Berlin, Almanya.
- Kwiatkowska M., Broza G., Schulte K., Roslaniec Z. (2006), "The in-situ synthesis of polybutylene terephthalate / carbon nanotubes composites", *Reviews on Advanced Materials Science*, **12**, 154-159.

- Lakhwani S., Rahaman M.N. (1999), "Adsorption of polyvinylpyrrolidone (PVP) and its effect on the consolidation of suspensions of nanocrystalline CeO₂ particles", *Journal of Materials Science*, **34**, 3909-3912.
- Lee G.W., Park M., Kim J., Lee J.I., Yoon H.G. (2006), "Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler", *Composites: Part A*, **37**, 727-734.
- Lee M.K., Shih T.H. , Chen P.C. (2009), "Zinc oxide and zinc hydroxide growth controlled by nitric acid in zinc nitrate and hexamethylenetetramine", *Journal of the Electrochemical Society*, **156**, 268-271.
- Liufu S., Xiao H., Li Y. (2004), "Investigation of PEG adsorption on the surface of zinc oxide nanoparticles", *Powder Technology*, **145**, 20-24.
- Ma D., Wang M., Wang M., Zhang X., Luo X. (1998), "Compositional heterogeneity, thermostable, and shape memory properties of ethylene oxide-ethylene terephthalate segmented copolymer with long soft segment", *Journal of Applied Polymer Science*, **69**, 947-955.
- Maruyama T., Shionoya J. (1992), "Zinc oxide thin films prepared by chemical vapour deposition from zinc acetate", *Journal of Materials Science Letters*, **11**, 170-172.
- Mccarthy S.J., Meijs G.F., Gunatillake P. (1997), "Synthesis, characterization, and stability of poly[(alkylene oxide) ester] thermoplastic elastomers", *Journal of Applied Polymer Science*, **65**, 1319-1332.
- Meinhold D., Schweiss R., Zschoche S., Janke A., Baier A., Simon F., Dorschner H., Werner C. (2004), "Hydrogel characteristics of electron-beam-immobilized poly(vinylpyrrolidone) films on poly(ethyleneterephthalate) supports", *Langmuir*, **20**, 396-401.
- Menard K.P. (2008), *Dynamic Mechanical Analysis*, CRC Press, Boca Raton, A.B.D.
- Moffatt D., Runt J., Safari A., Newnham R.E. (1986), "V₂O₃ composite thermistors", *Sixth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 673-676.

- Mondelaers D., Vanhoyland G., Van den Rul H., D'Haen J., Van Bael M.K., Mullens J., Van Poucke L. C. (2002), "Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate–citrate gelation method", *Materials Research Bulletin*, **37**, 901-914.
- Moulart A., Marrett C., Coltan J. (2004), "Polymeric composites for use in electronic and microwave devices", *Polymer Engineering and Science*, **44**, 588-597.
- Mozheiko Y.M. (2002), "Properties of block copolymers of poly(butylene terephthalate) and polyoxytetramethylene glycol", *Fibre Chemistry*, **34**, 254-259.
- Ng H.Y., Lu X., Lau S.K. (2005), "Thermal conductivity of boron nitride-filled thermoplastics: Effect of filler characteristics and composite processing conditions", *Polymer Compositions*, **26**, 778-790.
- Onaran K. (2006), *Malzeme Bilimi*, 10. Baskı, Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul.
- Özer M.O. (2006), *Şekil ve boyut kontrollü çinko oksit tozunun solvotermal yöntemle sentezlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Quirk R.P., Zhuo Q. (2001), "Polyester thermoplastic elastomers: Part I", (Ed: Bhowmick A.K., Stephens H.L.), *Handbook of Elastomers*, 2. Baskı, Marcel Dekker Inc., New York, A.B.D., 353–365.
- Prime R.B., Bair H.E., Vyazovkin S., Gallagher P.K. (2009), "Thermogravimetric analysis (TGA) ", *Thermal Analysis of Polymers* (Ed: Menczel J.D., Prime R.B.), John Wiley and Sons, New Jersey, A.B.D., 241-314.
- Richerson D. W. (1992), *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design*, 2. Baskı, Marcel Dekker, New York, A.B.D..
- Rosen L.S. (1993), *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, 2. Baskı, Wiley-Interscience, New York, A.B.D..
- Roslaniec Z., Pietkiewicz D., (2002), "Synthesis and characteristics of polyester based thermoplastic elastomers: Chemical aspects," *Handbook of Thermoplastic Polyesters* (Ed: Fakirov S.), **1**, Wiley –VCH, Weinheim, Almanya, 581-657.

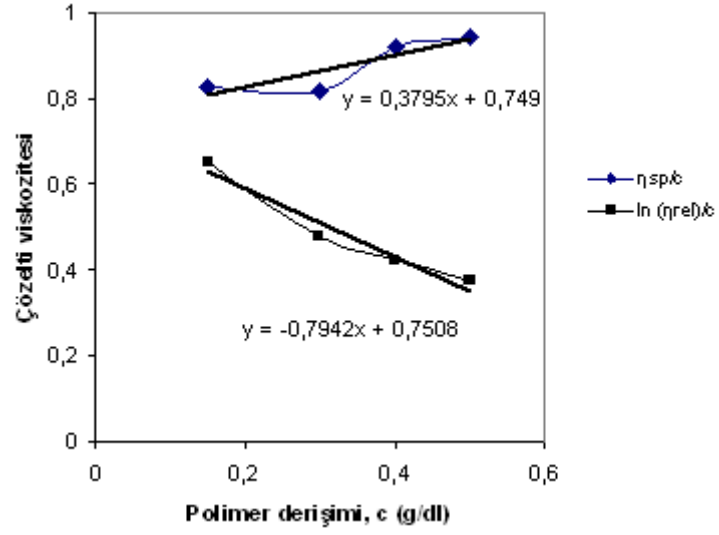
- Roslaniec Z., Broza G., Schulte K. (2003), "Nanocomposites based on multiblock polyester elastomers (PEE) and carbon nanotubes (CNT)", *Composite Interfaces*, **10**, 95-102.
- Roslaniec Z. (2005), "Polyester thermoplastic elastomers: Synthesis, properties, and some applications", *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers* (Ed: Fakirov S.), Wiley –VCH , Weinheim, Almanya, 77-106.
- Rul H.V., Mondelaers D., Van Bael M.K., Mullens J. (2006)., "Water-based wet chemical synthesis of (doped) ZnO nanostructures", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **39**, 41-47.
- Saçak M., *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara, Türkiye, 2002.
- Saçak M., *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitapevi, Ankara, Türkiye, 2005.
- Sangermano M., Priola A., Kartaberria G., Jimeno A., Garcia I., Mondragon I., Rizza Giancarlo R. (2007), "Photopolymerization of epoxy coatings containing iron-oxide nanoparticles", *Macromolecular Materials and Engineering*, **292**, 956-961.
- Shaw D.C. (1992), *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth Heinemann, Oxford, İngiltere.
- Shelleya J.S., Matherb P.T., DeVries K.L. (2001), "Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites", *Polymer*, **42**, 5849-5858.
- Sim L.C., Ramanan S.L. Ismail H., Seetaramu K.N., Goh T.J. (2007), "Thermal Characterization of Al₂O₃ and ZnO Reinforced Silicone Rubber As Thermal Pads for Heat Dissipation Purposes", *Thermochimica Acta*, **430**, 155-165.
- Song K.C., Kang Y. (2000), "Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method", *Materials Letters*, **42**, 283-289.
- Stevens M.P. (1999), *Polymer Chemistry an Introduction*, Oxford Press, NewYork, A.B.D..
- Strümpfer R., Glatz-Reichenbach J. (1999), "Conducting polymer composites", *Journal of Electroceramics*, **3**, 329-346.

- Taghizadeh S.M., Mirzadeh H., Barikani M., Yousef M. (2009), "Miscibility and tack of blends of poly(vinylpyrrolidone)/acrylic pressure-sensitive adhesive", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **29**, 302-308.
- Tang E., Cheng G., Ma X. (2006), "Preparation of nano-ZnO/PMMA composite particles via grafting of the copolymer onto the surface of zinc oxide particles", *Powder Technology*, **161**, 209-214.
- Tjong S.C., Liang G.D., Bao G.D. (2006), "Electrical properties of low density polyethylene/ZnO nanocomposites: The effect of thermal treatments", *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 1436 – 1444.
- Triboulet R., Munoz-SanJose V., Tena-Zaera R., Martinez-Tomas M., Hassani S. (2005), "The scope of zinc oxide bulk growth", *Zinc Oxide- A Material for Micro- and Optoelectronic Applications* (Ed: Nickel N. H., Terikov E.), Nato Science Series, Springer, Hollanda, 3-14.
- Ukielski R. (2000), "New multiblock terpoly(ester–ether–amide) thermoplastic elastomers with various chemical composition of ester block", *Polymer*, **41**, 1893–1904.
- Vartapetian R.S. , Khozina E.V., Kärger J., Geschke D., Rittig F., Feldstein M.M., Chalykh A.E. (2001), "Molecular dynamics in poly(n-vinylpyrrolidone)-poly(ethylene glycol) blends investigated by the pulsed-field gradient NMR method: Effects of aging, hydration and PEG chain length", *Macromolecular Chemistry Physics*, **202**, 2648-2656.
- Vázquez C., Alonzo F.R., Ibarra S.E., Flores M.B., Bernal M., Inoue M. (2004), "A new chemical bath deposition method for fabricating ZnS, Zn(OH)₂, and ZnO thin films, and the optical and structural characterization of these materials", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **79**, 1941-1945.
- Wang M.Z., Luo X.L., Ma D.Z. (1997), "Dynamic mechanical behavior in the ethylene terephthalate-ethylene oxide copolymer with long soft segment as a shape memory material", *European Polymer Journal*, **34**, 1-5.

- Wang M.Z., Li D.S., Luo X.L., Ma D.Z. (1999), "Crystallization and melting behavior of the soft and hard segments in poly(ester-ether)s. II. Ethylene oxide-butylene terephthalate segmented copolymers", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **37**, 2928 – 2940.
- Wang Z.L. (2004), "Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**, 829-858.
- Watts P., Hsu W.K., Chen G.Z., Fray D.J., Kroto H.W., Walton D. (2001) , "A low resistance boron-doped carbon nanotube-polystyrene composite", *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 2482-2488.
- Wei S.F., Lian J.S., Jiang Q. (2009), "Controlling growth of ZnO rods by polyvinylpyrrolidone (PVP) and their optical properties", *Applied Surface Science*, **255**, 6978-6984.
- Weon J.I., Sue H.J. (2006), "Mechanical properties of talc and CaCO₃-reinforced high-crystallinity polypropylene composites", *Journal of Materials Science*, **41**, 2291-2300.
- Xie J., Li P., Li Y., Wang Y., Wei Y. (2009), "Morphology control of ZnO particles via aqueous solution route at low temperature", *Materials Chemistry and Physics*, **114**, 943-947.
- Yoon K.H., Park O.O. (1994), "Analysis of a reactor with surface renewal for poly(ethylene terephthalate) synthesis", *Polymer Engineering and Science*, **34**, 190-200.
- Yu J., Zhou D., Chai W., Lee B., Lee S.W., Yoon J., Ree M. (2003), "Synthesis and non-isothermal crystallization behaviour of poly(ethylene-co-1,4-butylene terephthalate)s", *Macromolecular Research*, **11**, 25-35.
- Zhang Q.M., Rong M.Z., Friedrich K. (2005), "Application of non-layered nanoparticles in polymer modification", *Polymer Composites from Nano- to Macro- Scale* (Ed: Friedrich K., Fakirov S., Zhang Z.), Springer, New York, A.B.D., 25-44.
- Zhou Z., Chu L., Tang W., Gu L. (2003), "Studies on the antistatic mechanism of tetrapod-shaped zinc oxide whisker", *Journal of Electrostatics*, **57**, 347-354.

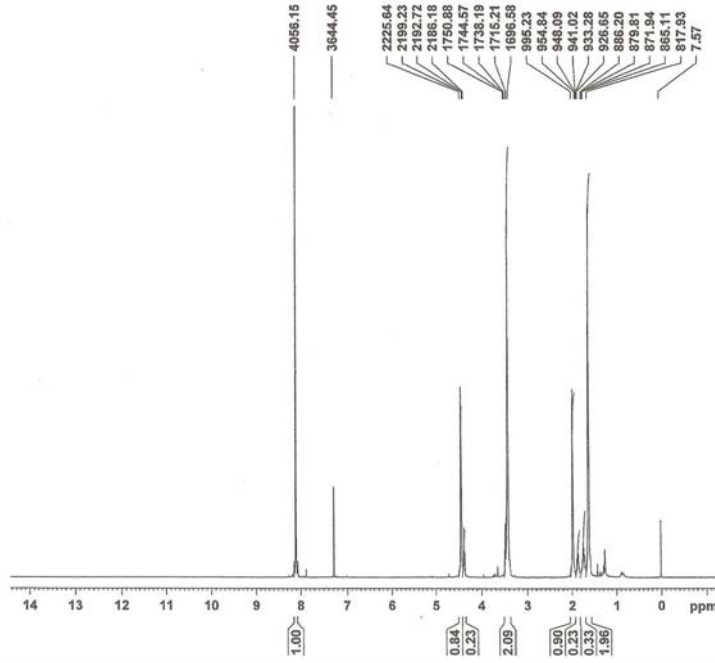
- Zhou Z., Kato K., Komaki T., Yoshino M., Yukawa H., Morinaga M., Morita K. (2004), "Effects of dopants and hydrogen on the electrical conductivity of ZnO", *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 139-146.
- Zhou J.P., Qui K.Q., Fu W.L. (2005), "The surface modification of ZnO and its effect on the mechanical properties of filled polypropylene composites", *Journal of Composite Materials*, **39**, 1931-1941.
- Zuiderduin W.C.J., Westzaan C., Huetink J., Gaymans R.J. (2003), Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles, *Polymer*, **44**, 261–275.

EK-1 PEE 56 kopolimerinin intrinsik viskozitesi

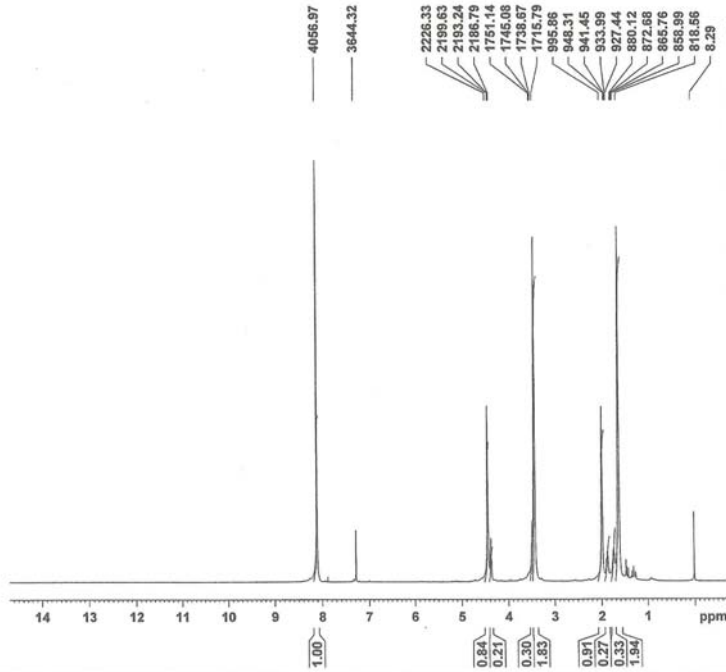


Şekil Ek-1.1. PEE 56 kopolimerinin intrinsik viskozite değerinin bulunması

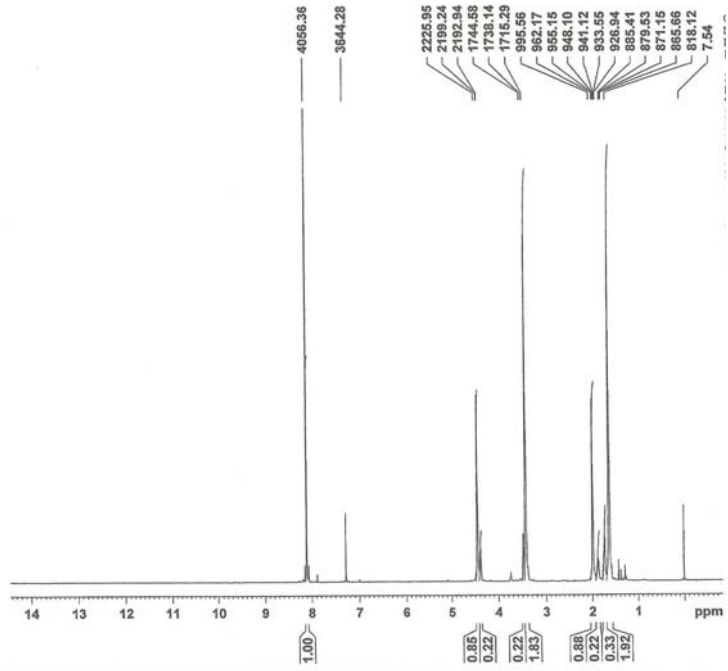
EK-2 Kopolimerlerin ^1H -NMR spektrumları



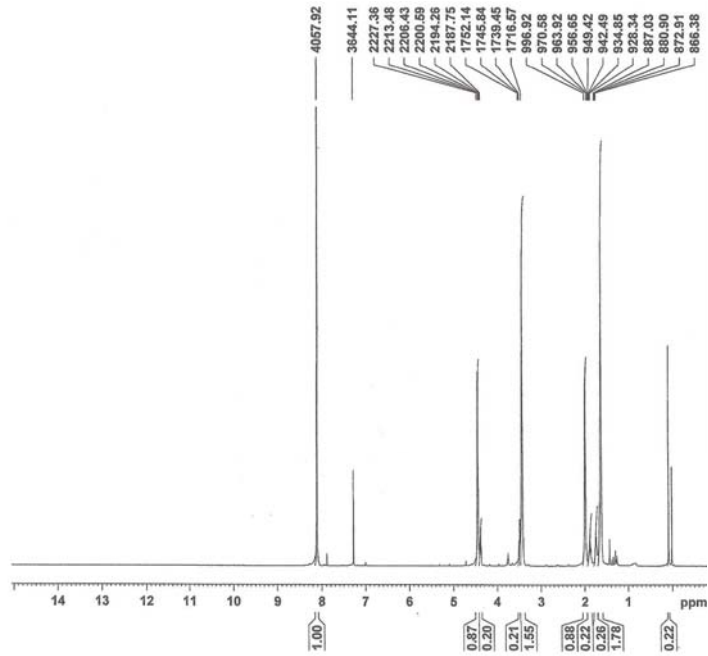
Şekil Ek-2.1. PEE 52 kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu (polikondenzasyon süresi, 90 dakika)



Şekil Ek-2.2. PEE 52 kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu (polikondenzasyon süresi, 120 dakika)

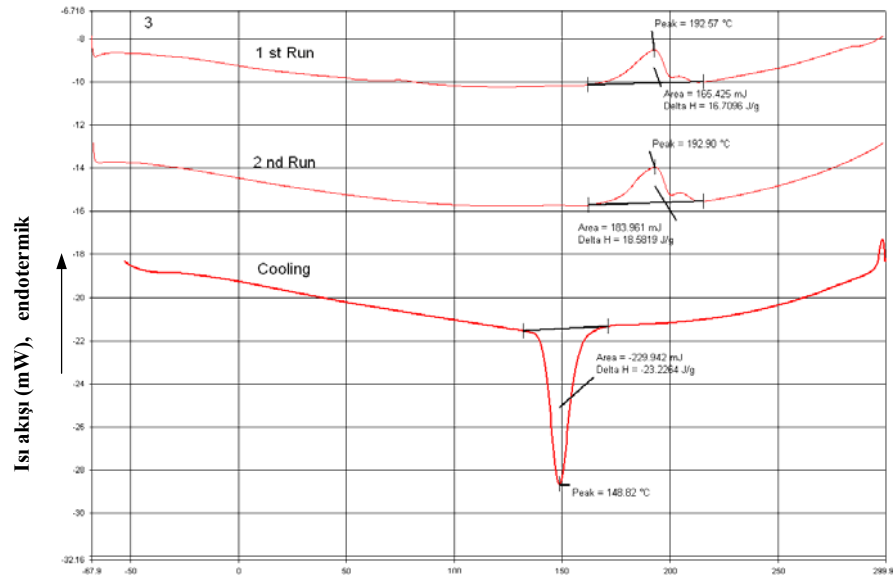


Şekil Ek-2.3. PEE 60 kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu (polikondenzasyon süresi, 90 dakika)

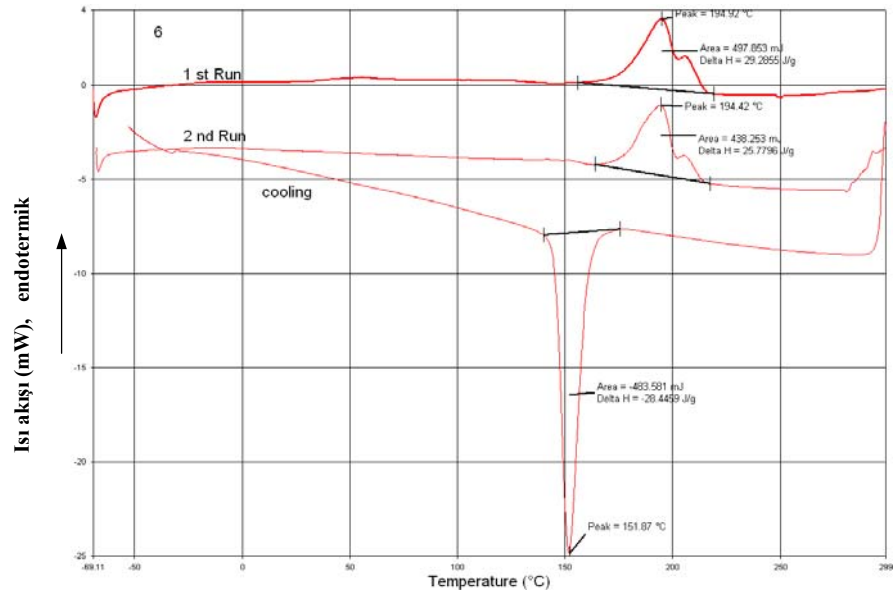


Şekil Ek-2.4. PEE 69 kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu (polikondenzasyon süresi, 90 dakika)

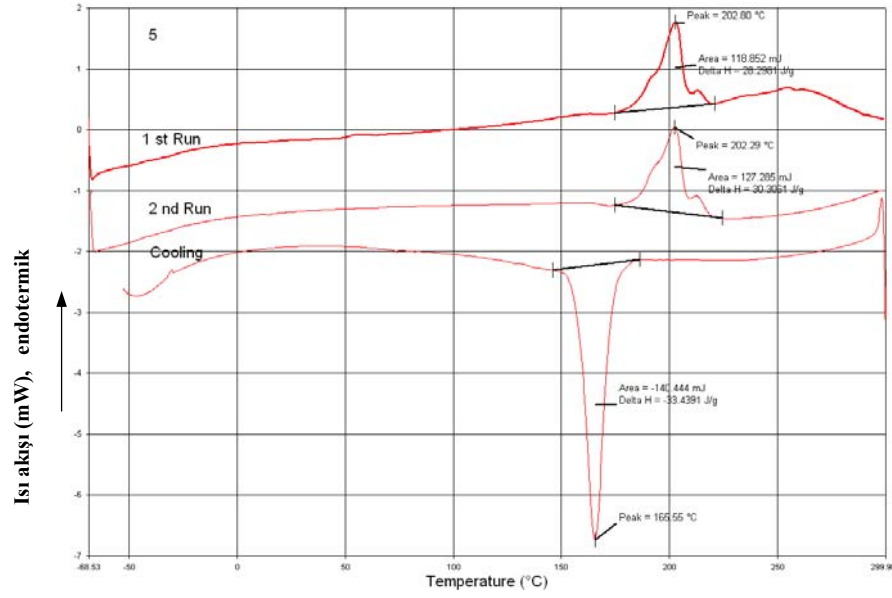
EK-3 DSC Analiz Sonuçları



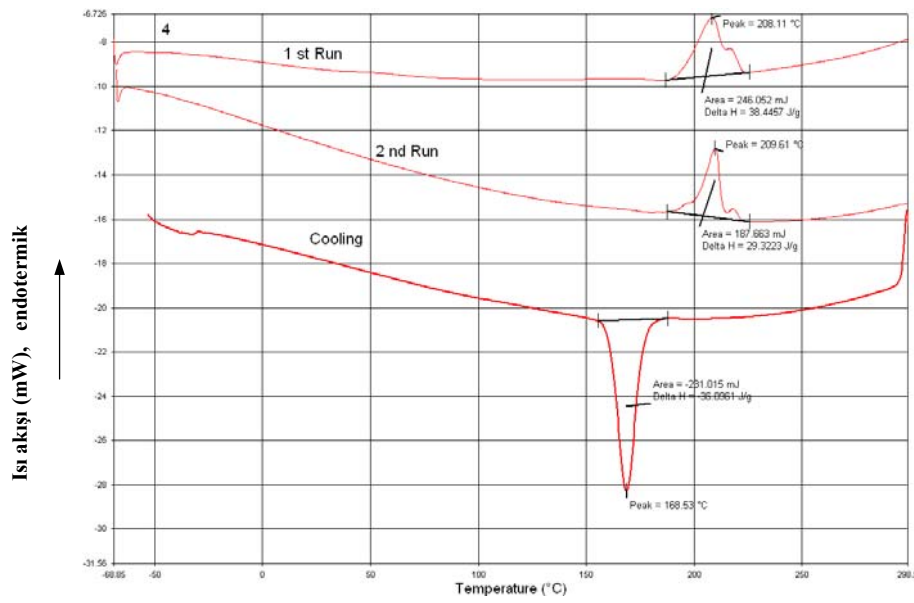
Şekil Ek-3.1. PEE 52 kopolimerinin DSC diyagramı (polikondenzasyon süresi 90 dakika)



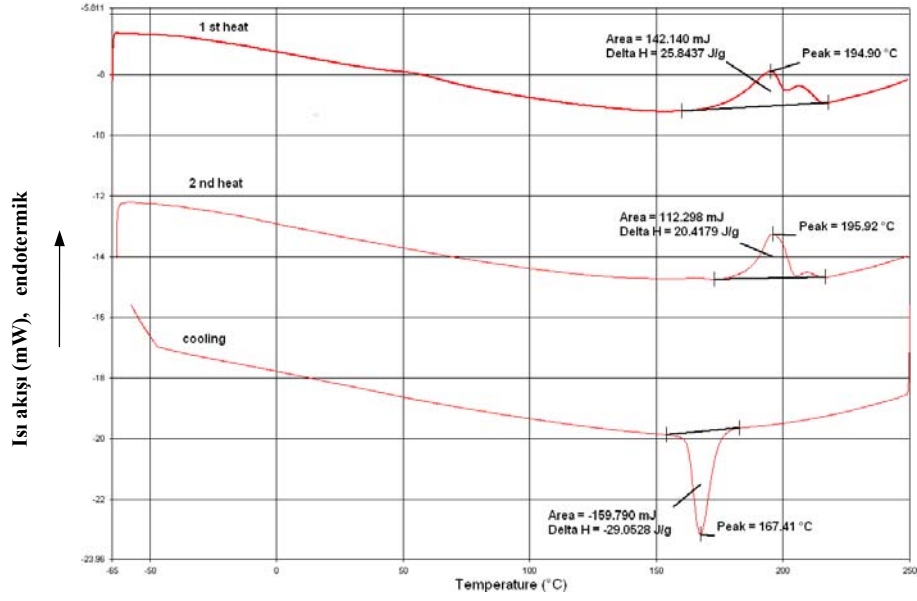
Şekil Ek-3.2. PEE 52 kopolimerinin DSC diyagramı (polikondenzasyon süresi 120 dakika)



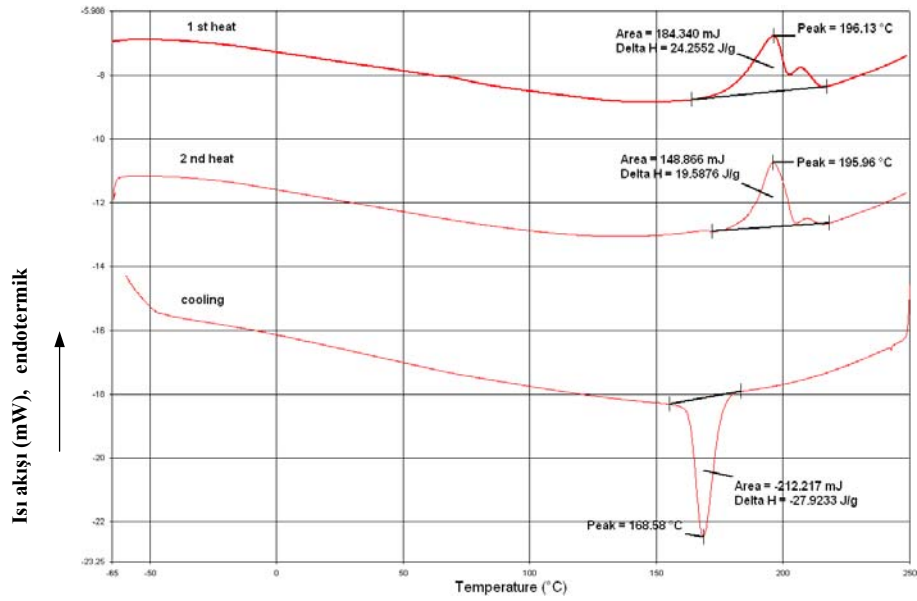
Şekil Ek-3.3. PEE 60 kopolimerinin DSC diyagramı (polikondenzasyon süresi 90 dakika)



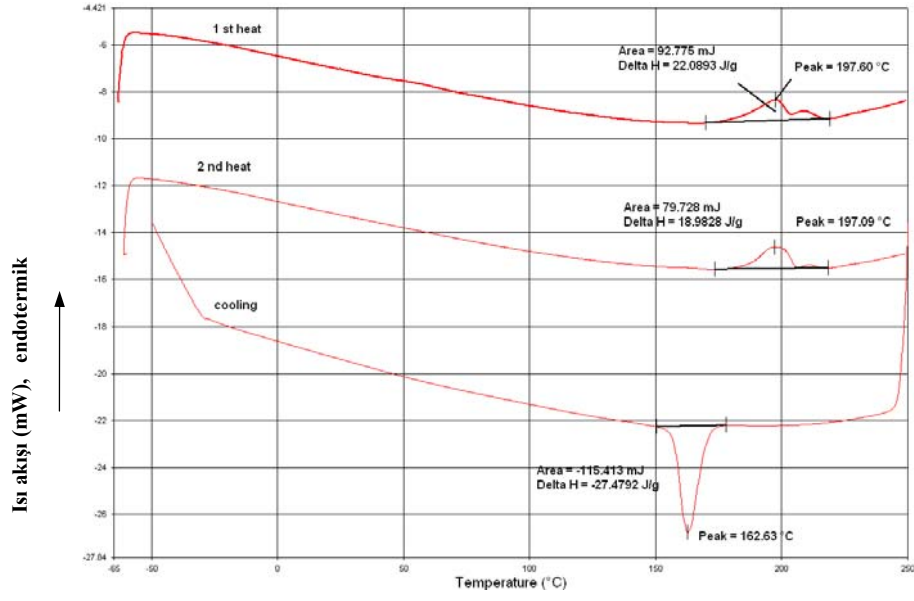
Şekil Ek-3.4. PEE 69 kopolimerinin DSC diyagramı (polikondenzasyon süresi 90 dakika)



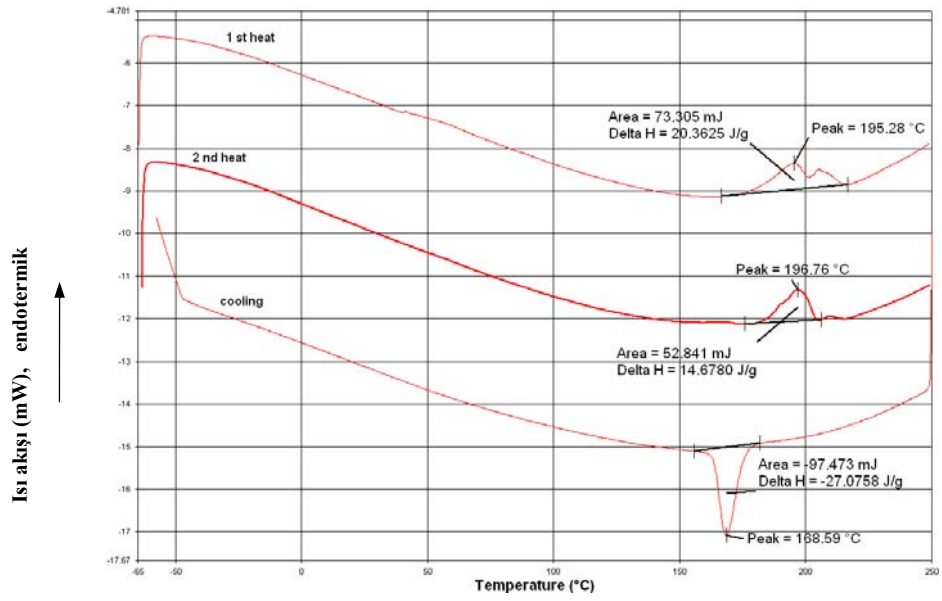
Şekil Ek-3.5. Ekstruderde işlem görmüş PEE kopolimerinin DSC thermogramı



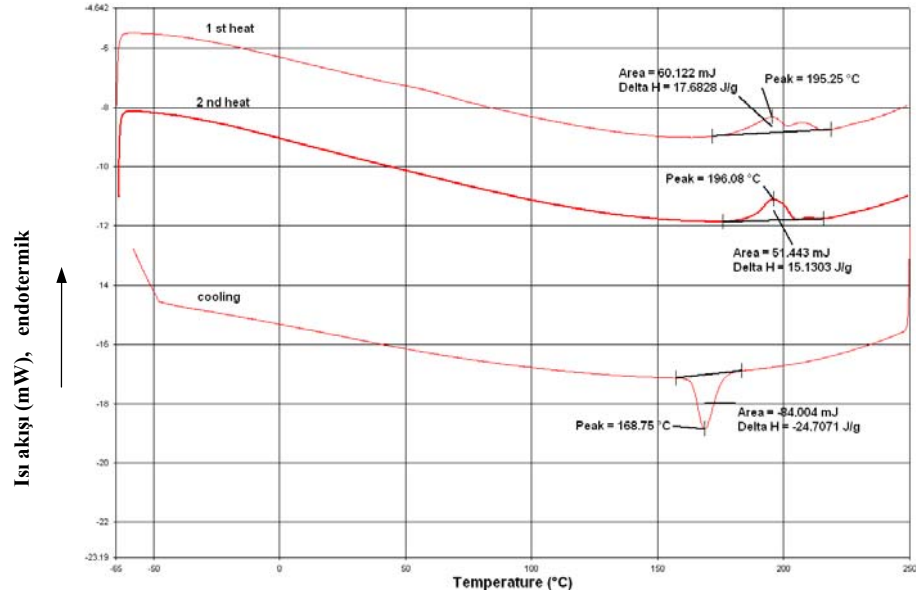
Şekil Ek-3.6. Ağırlıkça %3 oranında n-ZnO içeren polimer kompozitin DSC thermogramı



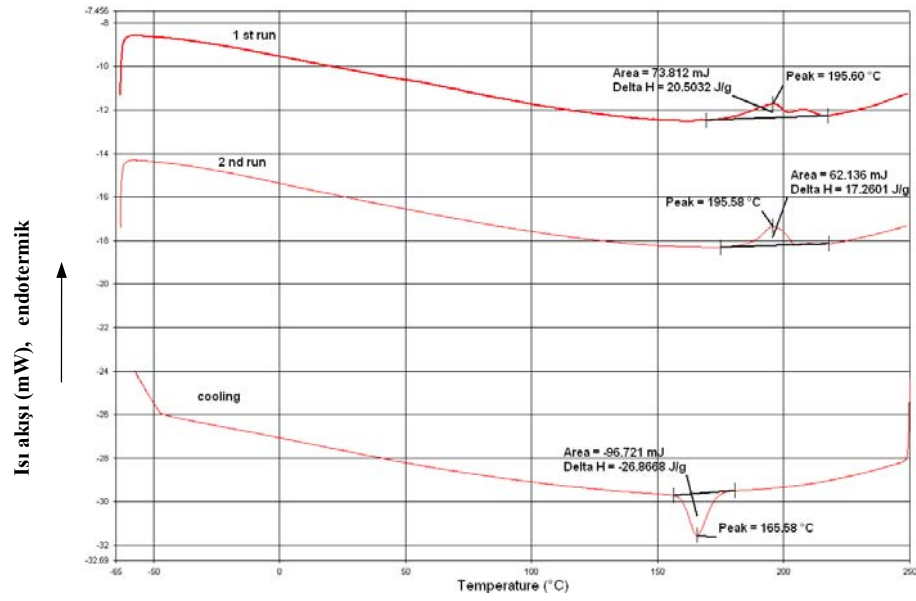
Şekil Ek-3.7. Ağırlıkça %5 oranında n-ZnO içeren polimer kompozitin DSC thermogramı



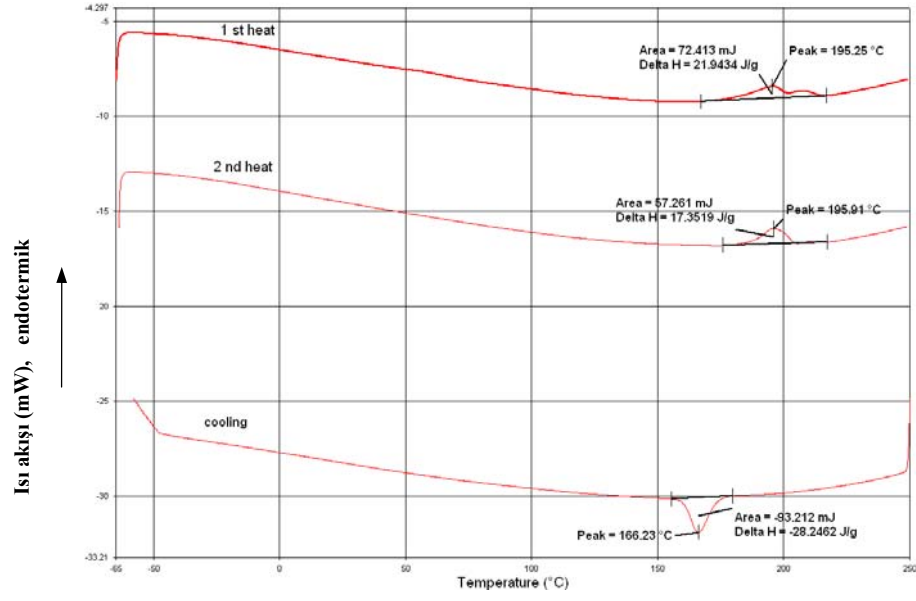
Şekil Ek-3.8. Ağırlıkça %10 oranında n-ZnO içeren polimer kompozitin DSC thermogramı



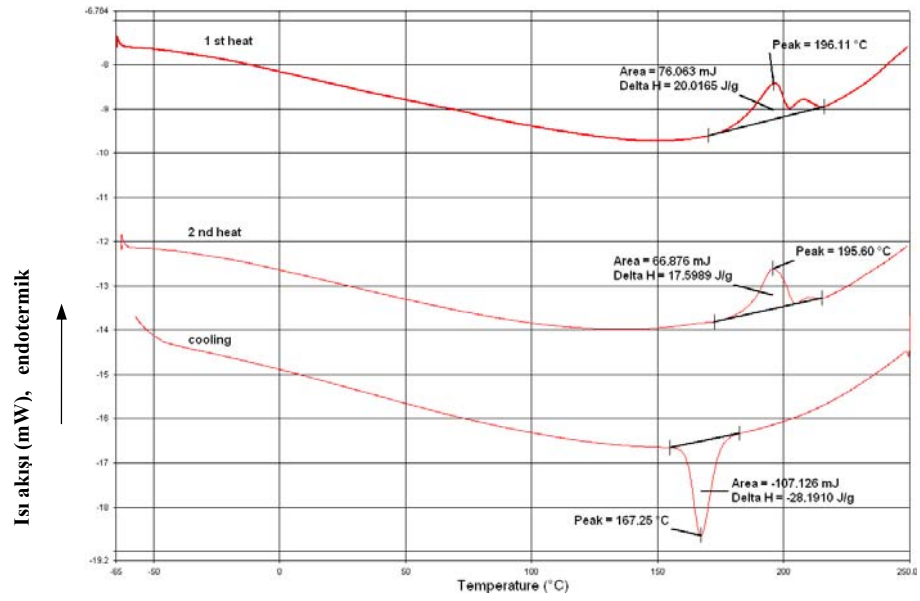
Şekil Ek-3.9. Ağırlıkça %15 oranında n-ZnO içeren polimer kompozitin DSC thermogramı



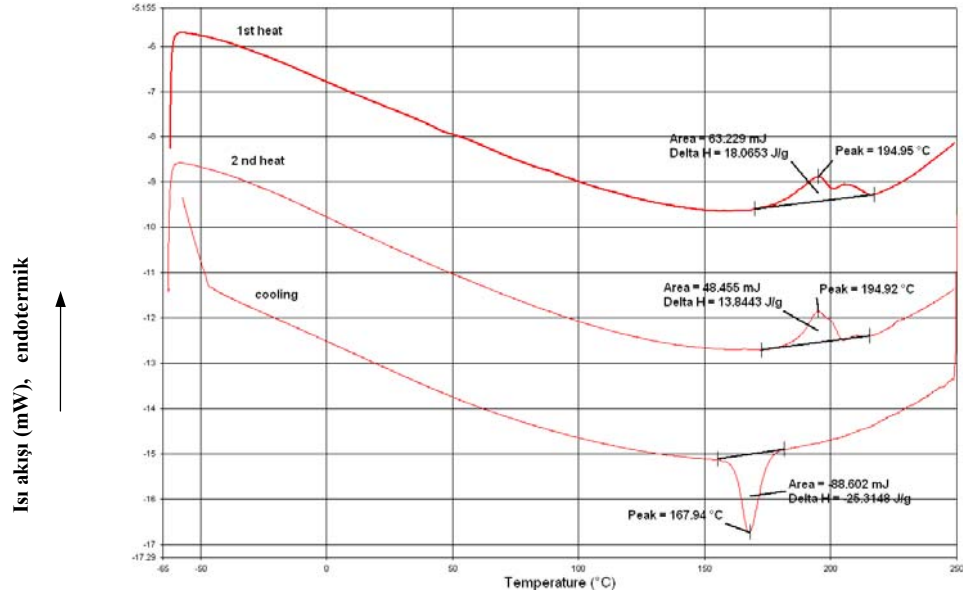
Şekil Ek-3.10. Ağırlıkça %3 oranında m-ZnO içeren polimer kompozitin DSC thermogramı



Şekil Ek-3.11. Ağırlıkça %5 oranında m-ZnO içeren polimer kompozitin DSC thermogramı

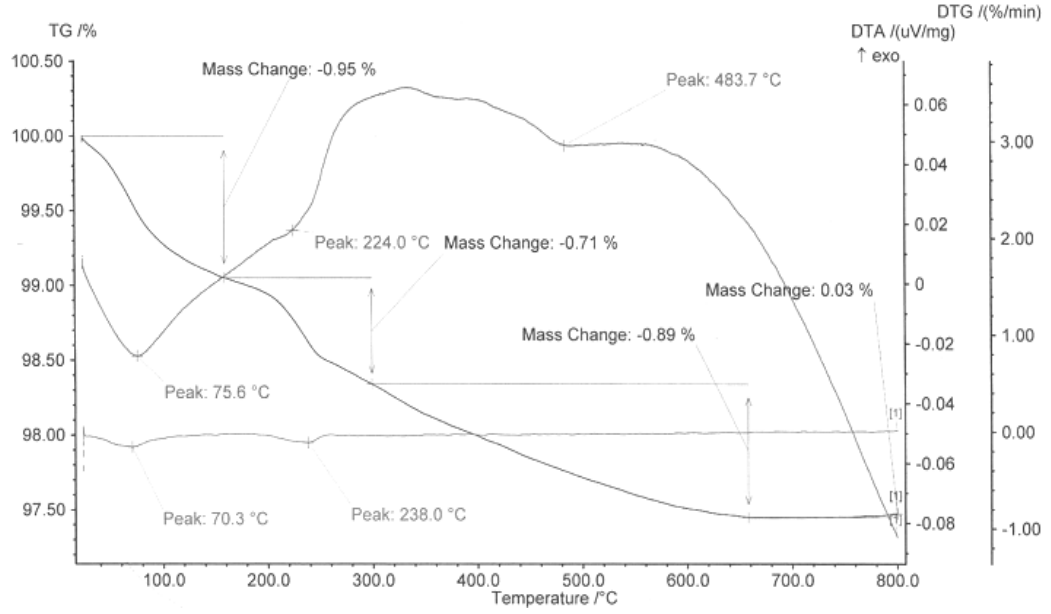


Şekil Ek-3.12. Ağırlıkça %10 oranında m-ZnO içeren polimer kompozitin DSC thermogramı

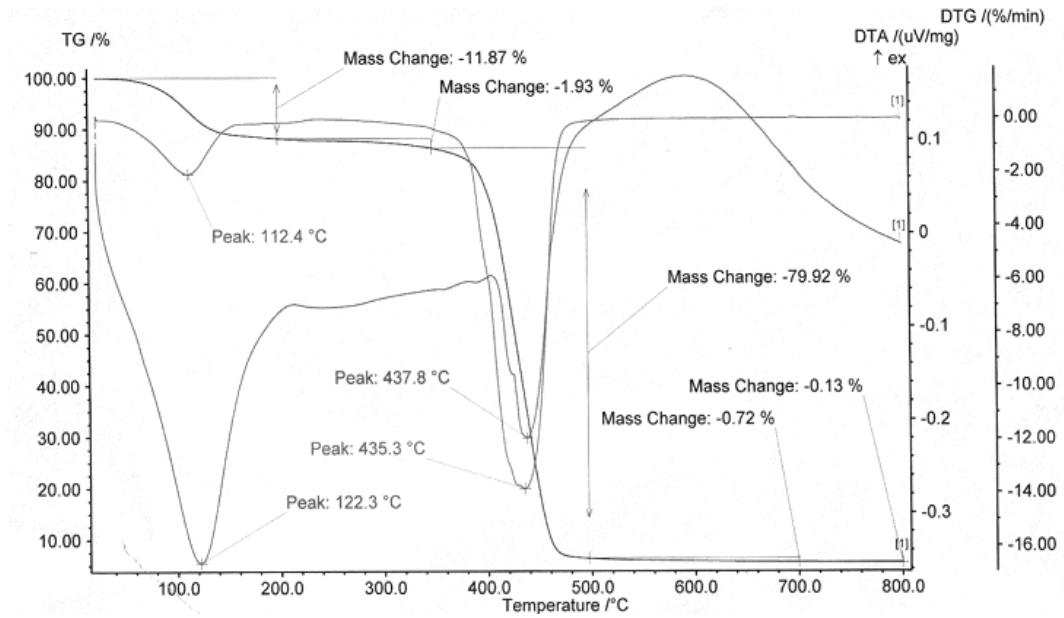


Şekil Ek-3.13. Ağırlıkça %15 oranında m-ZnO içeren polimer kompozitin DSC thermogramı

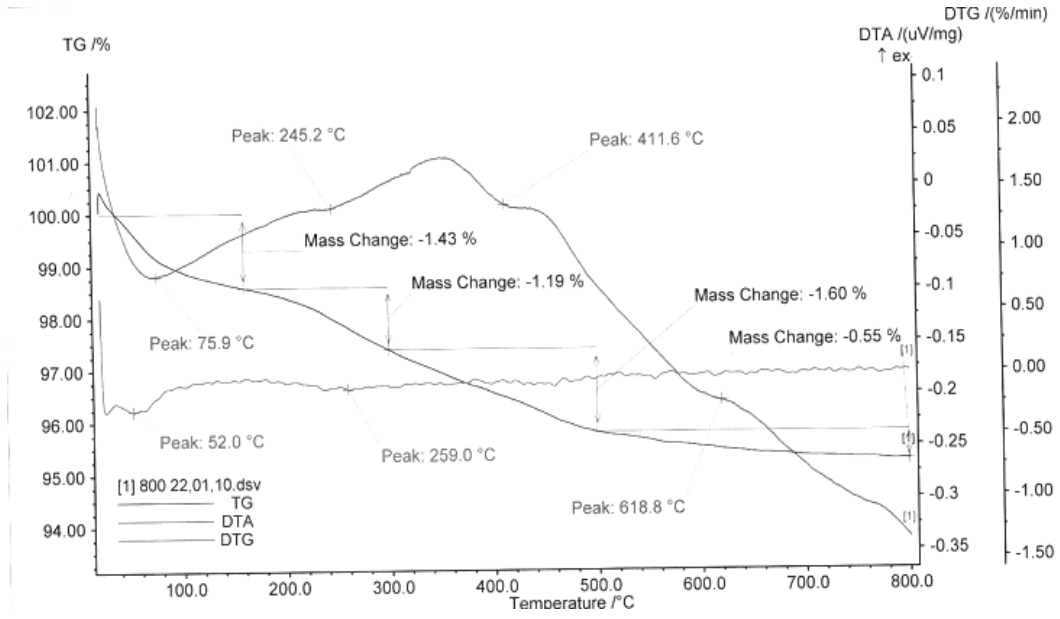
EK-4 ZnO partikülleri , PVP polimeri ve modifiye edilmiş ZnO partiküllerinin TGA analizleri



Şekil Ek-4.1. ZnO partiküllerinin TGA analizi

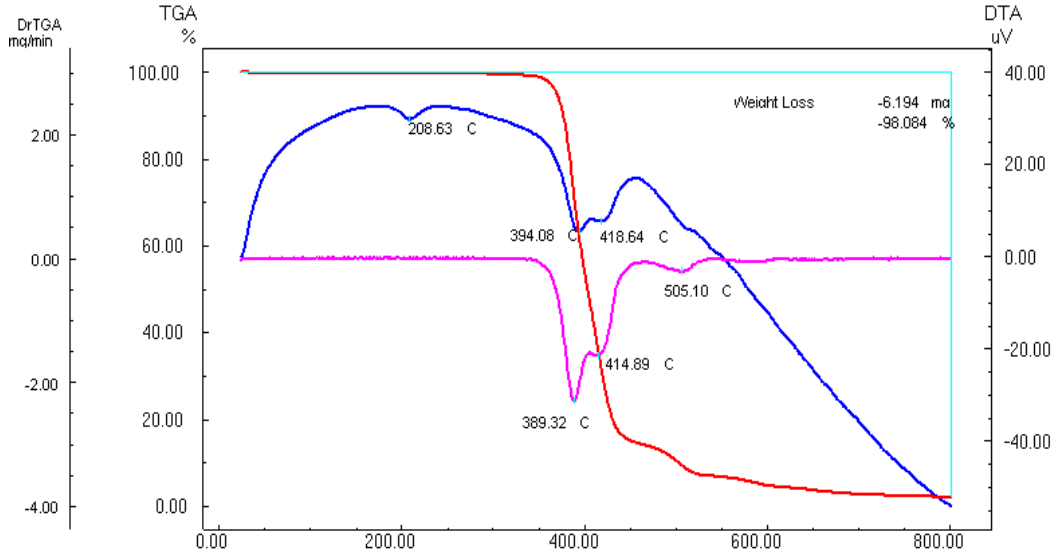


Şekil Ek-4.2. PVP polimerinin TGA analizi

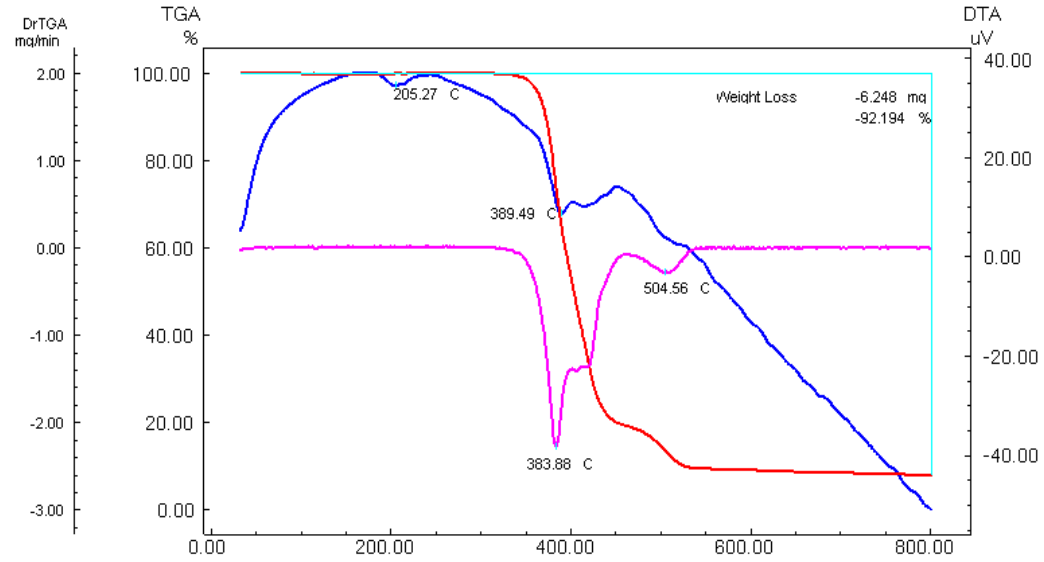


Şekil Ek-4.3. PVP ile modifiye edilmiş ZnO partikülerinin TGA analizi

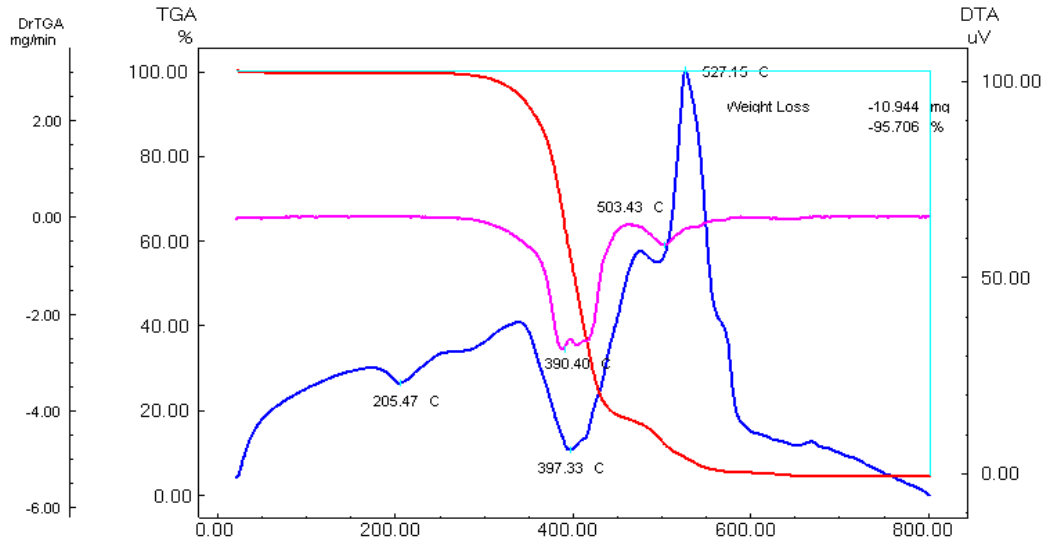
EK-5 Kompozitlerin TGA analizleri



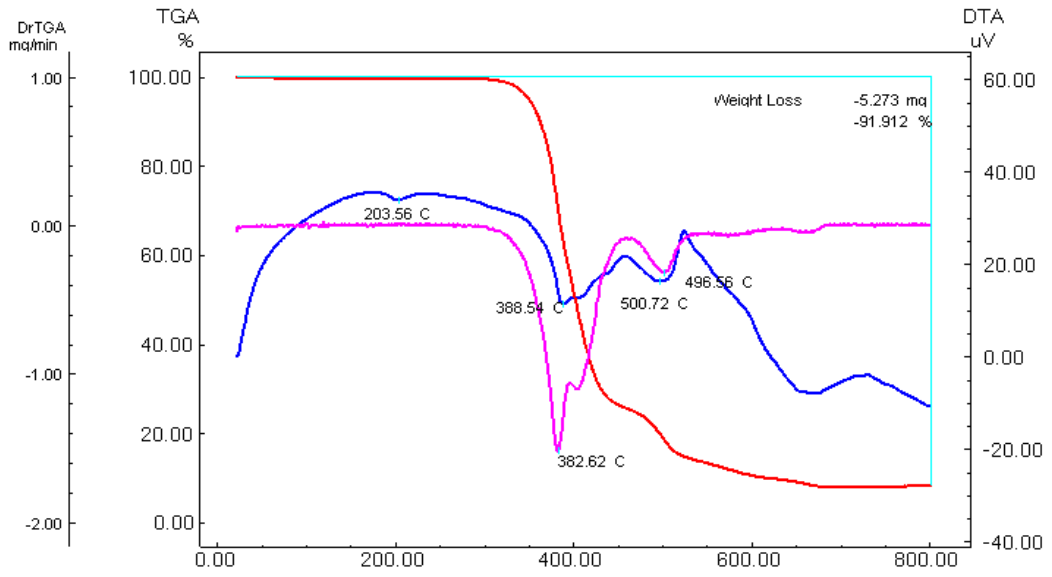
Şekil Ek-5.1. Saf polimer (PEE)'nin TGA analizi



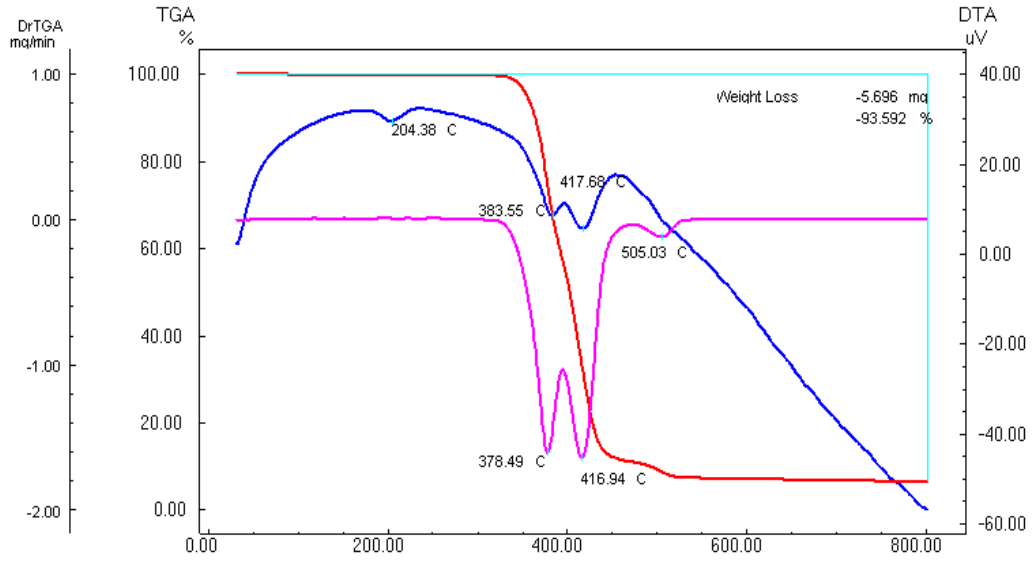
Şekil Ek-5.2. PEE/n-ZnO 3 kompozitinin TGA analizi



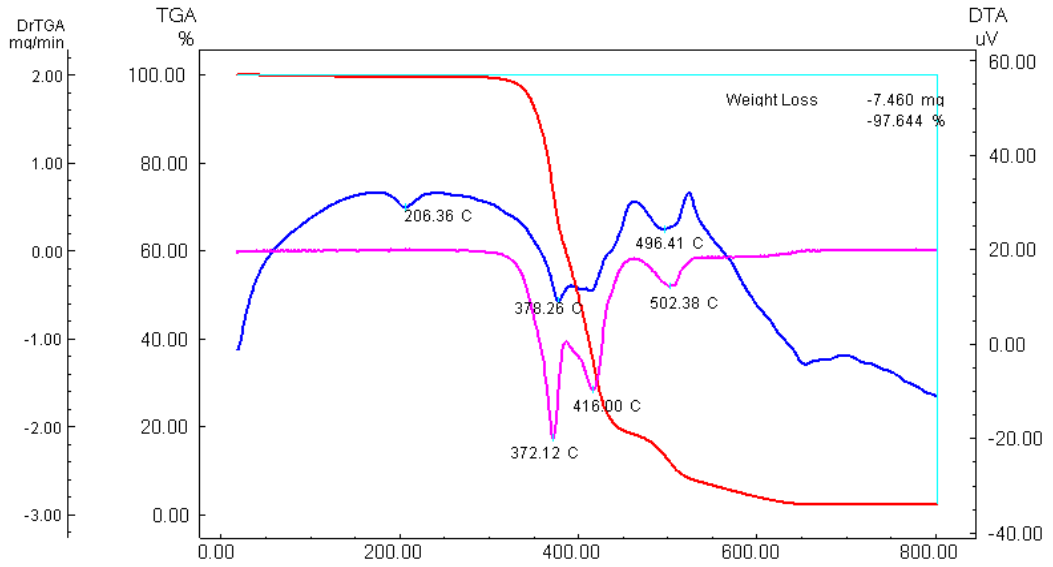
Şekil Ek-5.3. PEE/n-ZnO 5 kompozitinin TGA analizi



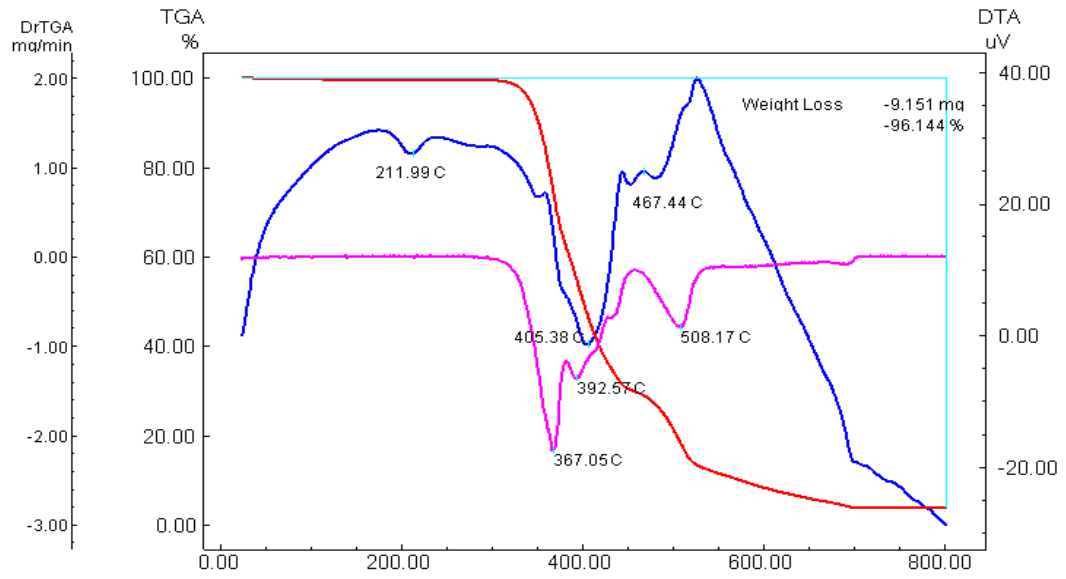
Şekil Ek-5.4. PEE/n-ZnO 10 kompozitinin TGA analizi



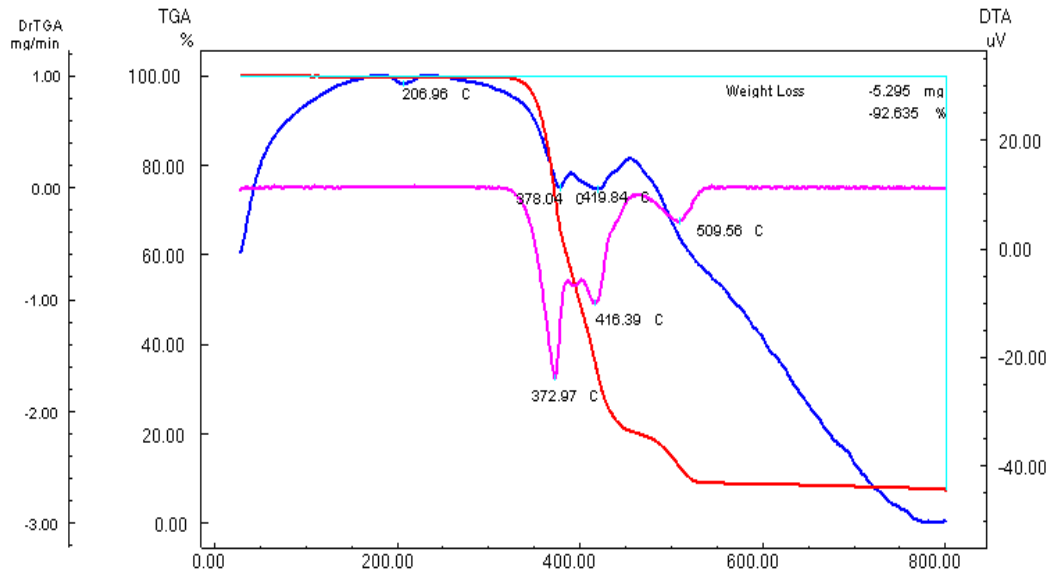
Şekil Ek-5.5. PEE/m-ZnO 3 kompozitinin TGA analizi



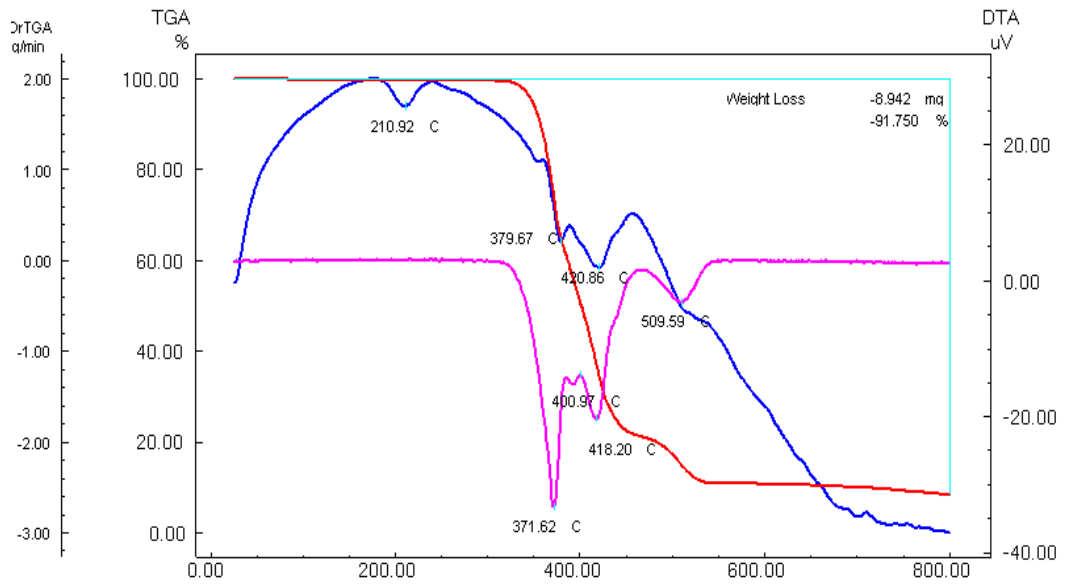
Şekil Ek-5.6. PEE/m-ZnO 5 kompozitinin TGA analizi



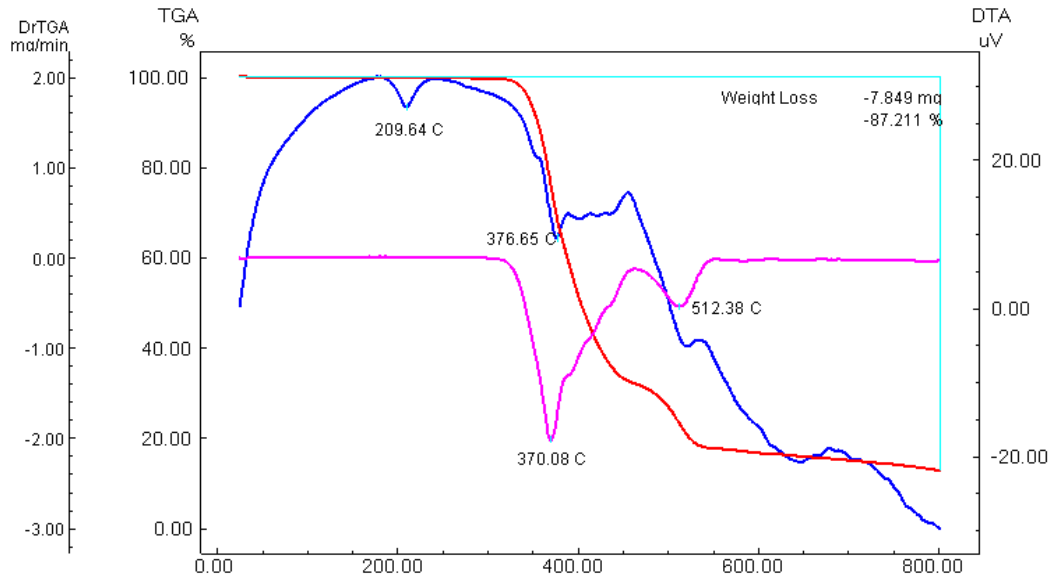
Şekil Ek-5.7. PEE/m-ZnO 10 kompozitinin TGA analizi



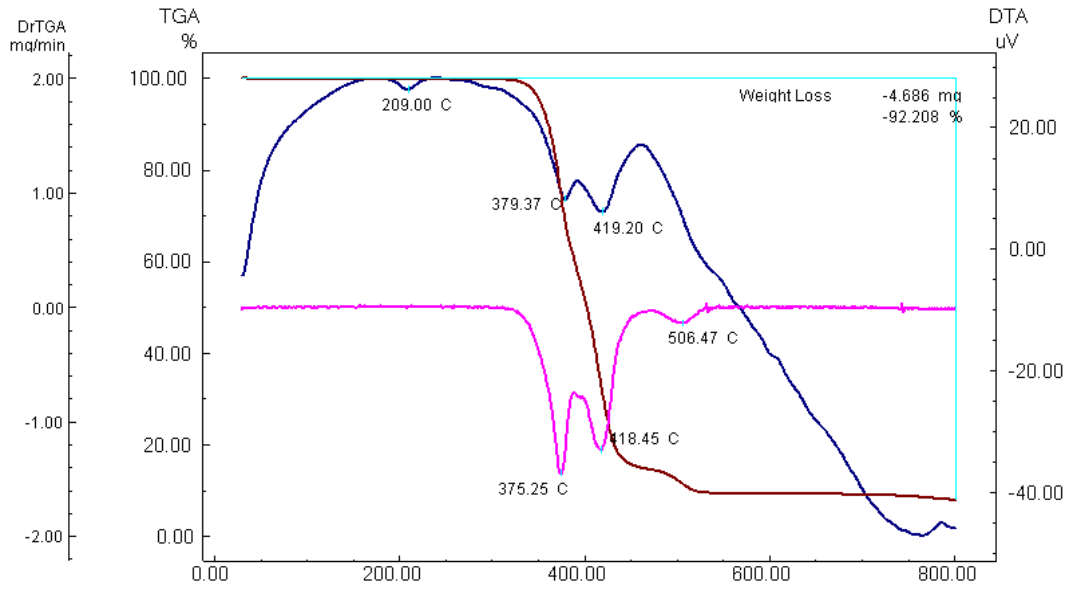
Şekil Ek-5.8. PEE/s-ZnO 3 kompozitinin TGA analizi



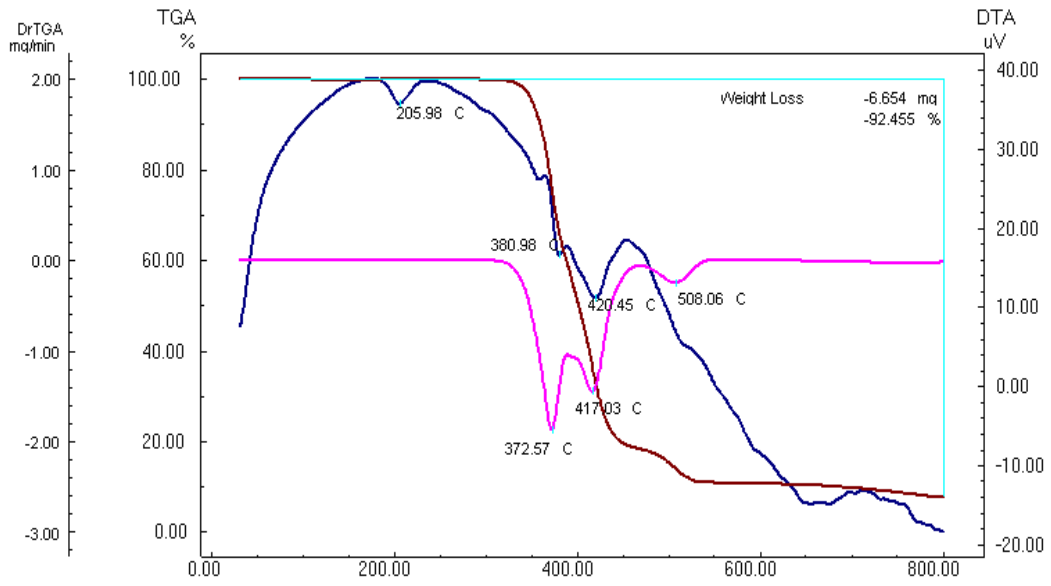
Şekil Ek-5.9. PEE/s-ZnO 5 kompozitinin TGA analizi



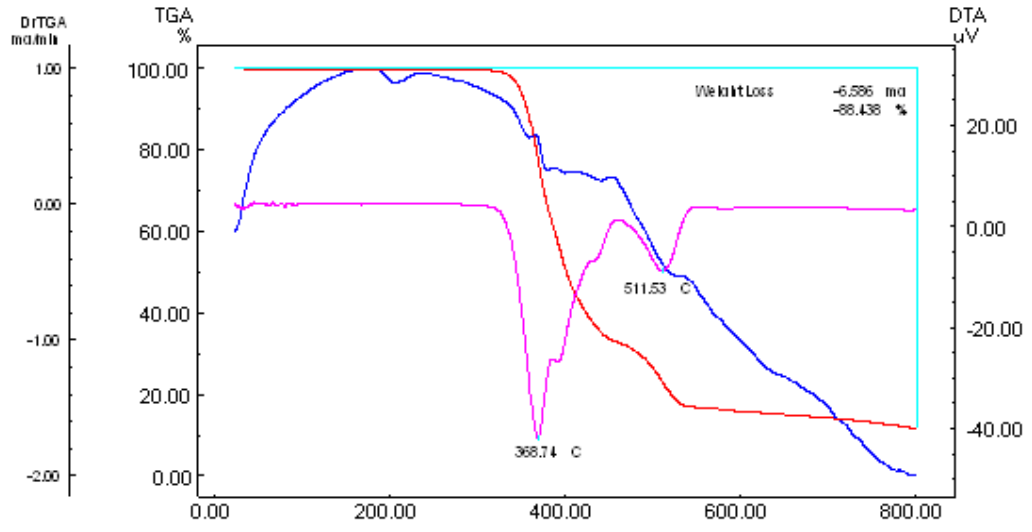
Şekil Ek-5.10. PEE/s-ZnO 10 kompozitinin TGA analizi



Şekil Ek-5.11. PEE/pvp-ZnO 3 kompozitinin TGA analizi



Şekil Ek-5.12. PEE/pvp-ZnO5 kompozitinin TGA analizi



Şekil Ek-5.13. PEE/pvp-ZnO10 kompozitinin TGA analizi

EK-6 Mekanik Özellikler

Çizelge Ek-6.1. Polimer ve kompozitlerin çekme gerilimi ve standart sapma değerleri

Polimer / Kompozit	Çekme Gerilimi (MPa)	Standart Sapma
PEE	26,16	0,82
PEE/n-ZnO 3	22,74	2,55
PEE/n-ZnO 5	23,91	1,18
PEE/n-ZnO 10	22,94	0,82
PEE/n-ZnO 15	19,29	1,49
PEE/m-ZnO 3	25,01	1,28
PEE/m-ZnO 5	24,13	2,07
PEE/m-ZnO 10	22,21	1,11
PEE/m-ZnO 15	18,11	3,41
PEE/s-ZnO 3	21,68	2,36
PEE/s-ZnO 5	20,49	0,89
PEE/s-ZnO 10	20,34	0,80
PEE/s-ZnO 15	18,55	0,76
PEE/pvp-ZnO 3	24,10	1,44
PEE/pvp-ZnO 5	20,92	1,87
PEE/pvp-ZnO 10	20,59	0,76
PEE/pvp-ZnO 15	19,42	0,91

Çizelge Ek-6.2. Polimer ve kompozitlerin elastik modülü ve standart sapma değerleri

Polimer / Kompozit	Elastik Modülü (MPa)	Standart Sapma
PEE	65,32	0,19
PEE/n-ZnO 3	69,37	2,69
PEE/n-ZnO 5	69,98	1,92
PEE/n-ZnO 10	76,45	1,32
PEE/n-ZnO 15	83,54	1,44
PEE/m-ZnO 3	69,49	0,56
PEE/m-ZnO 5	70,00	3,19
PEE/m-ZnO 10	75,07	3,51
PEE/m-ZnO 15	75,76	4,90
PEE/s-ZnO 3	82,72	4,33
PEE/s-ZnO 5	84,90	3,90
PEE/s-ZnO 10	84,73	3,18
PEE/s-ZnO 15	88,54	1,43
PEE/pvp-ZnO 3	80,31	2,22
PEE/pvp-ZnO 5	86,79	4,25
PEE/pvp-ZnO 10	85,31	2,31
PEE/pvp-ZnO 15	89,85	1,08

Çizelge Ek-6.3. Polimer ve kompozitlerin çekmede uzama ve standart sapma değerleri

Polimer / Kompozit	Çekmede Uzama (%)	Standart Sapma
PEE	1108,27	34,86
PEE/n-ZnO 3	1048,88	50,44
PEE/n-ZnO 5	1051,76	58,87
PEE/n-ZnO 10	995,90	63,65
PEE/n-ZnO 15	754,57	90,28
PEE/m-ZnO 3	1073,20	60,85
PEE/m-ZnO 5	1083,12	47,15
PEE/m-ZnO 10	957,07	48,11
PEE/m-ZnO 15	815,52	61,15
PEE/s-ZnO 3	950,31	82,00
PEE/s-ZnO 5	893,98	61,77
PEE/s-ZnO 10	864,49	24,85
PEE/s-ZnO 15	643,75	66,63
PEE/pvp-ZnO 3	981,12	78,13
PEE/pvp-ZnO 5	843,86	98,09
PEE/pvp-ZnO 10	840,89	72,45
PEE/pvp-ZnO 15	739,00	31,43

EK -7 Kompozit içerisindeki ZnO miktarlarının kütlece ve hacimce derişimleri

Çizelge Ek-7.1. Kompozit içerisindeki ZnO miktarlarının kütlece ve hacimce derişimleri

Kütlece	Hacimce				
ZnO miktarı (%)	n-ZnO miktarı (%)	m-ZnO miktarı (%)	s-ZnO miktarı (%)	pvp-ZnO miktarı (%)	Al-ZnO miktarı (%)
5	19,45	7,94	9,52	9,04	6,64
10	38,9	15,40	18,18	17,33	13,05
15	58,4	22,44	26,09	24,98	19,26

ZnO partiküllerinin kompozit içerisindeki hacimce derişimleri bulunurken yığın yoğunlukları göz önüne alınmıştır.

$$\rho_{n-ZnO} : 0,32 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{m-ZnO} : 0,61 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{s-ZnO} : 0,50 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{pvp-ZnO} : 0,53 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{Al-ZnO} : 0,74 \text{ g/cm}^3$$