

**Aminosilanlanan Karbon Nanotüplerin
Poliamid-6 Kristallenme Davranışına
Etkileri**

Proje No: 111M460

Prof. Dr. Cevdet KAYNAK

Seçil ŞANKAL

OCAK 2013

ANKARA

ÖNSÖZ

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Polimerler ve Nanokompozitler Laboratuvarında TÜBİTAK desteği ile yürütülen 111M460 no'lu “*Aminosilanlanan Karbon nanotüplerin Poliamid-6 Kristallenme Davranışına Etkileri*” başlıklı projenin sonuç raporu sunulmuştur.

Proje kapsamında 3 uluslararası (SCI) makale, 3 konferans bildirisi olmak üzere toplam 6 yayın oluşturulmuştur. Birinci SCI makalesi yayınlanmıştır, ikincisi hakem incelemesinde, üçüncüsünün ise hazırlıkları bitmek üzeridir. Konferans bildirilerinden iki tanesi sunulmuştur, üçüncüsü ise Temmuz 2013 de sunulacaktır. Bu yayınların ayrıntıları Proje Özet Formunda verilmiştir. Yayınların kopyaları ise ek olarak bu raporla birlikte verilmektedir. Tüm yayınların sonunda TÜBİTAK’a teşekkür edilmiştir.

Proje kapsamında projenin tüm yükünü çok başarılı bir şekilde üstlenen proje bursiyerimiz Seçil Şankal’a teşekkürlerimi sunarım. Projeyi destekleyen TÜBİTAK ve MAG personeline, ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü akademik ve idari personeline, ODTÜ Merkez Laboratuvarlarına, ODTÜ RÜZGEM Laboratuvarına ve ODTÜ BAP koordinatörlüğü personeline proje süresince verdikleri hizmetler için şükranlarımı sunarım.

Prof. Dr. Cevdet KAYNAK

Proje Yöneticisi

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ	v
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖZ	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1 Poliamid-6.....	6
2.2 Poliamid-6'nın Kristallenme Davranışı	9
2.3 Karbon Nanotüpler.....	11
2.4 Karbon Nanotüplerin Oksidatif Fonksiyonelleştirilmesi ve Silanlanması.....	14
2.5 Poliamid-6/Karbon Nanotüp Nanokompozitleri	16
3. LİTERATÜR ÖZETİ	18
3.1 “Fonksiyonelleştirilen ve Silanlanan Karbon Nanotüplerin Polimer Nanokompozitlerin Mekanik ve Isıl Özelliklerine Etkileri” Üzerine Literatür	18
3.2 “Nanoparçacıkların Polyamide-6 Matrisinin Kristallenme Davranışına Etkileri” Üzerine Literatür	20
4. GEREÇ VE YÖNTEM	23
4.1 Kullanılan Malzemeler.....	23
4.2 Karbon Nanotüplerin Oksidatif Fonksiyonelleştirme ve Aminasilanlama İşlemleri .	24
4.3 Oksidatif Fonksiyonelleştirilen ve Aminasilanlanan Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler	26

4.4 Poliamid-6/Karbon Nanotüp Nanokompozitlerinin Üretimi ve Şekillendirilmesi	27
4.5 Karbon Nanotüplerin Dağılımlarının Elektron Mikroskopisi (SEM ve TEM) ile İncelenmesi	29
4.6 Nanokompozitler İçin Uygulanan Mekanik Testler ve Isıl Analizler.....	29
4.7 Nanokompozitlerin Kristallenme Davranışlarının İncelenmesi İçin Kullanılan Yöntemler	30
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
5.1 Oksidatif Fonksiyonelleştirilen ve Aminosilanlanan Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu	32
5.2 Oksidatif Fonksiyonelleştirme ve Aminosilanlama İşlemlerinin Karbon Nanotüplerin Dağılımı Üzerine Etkileri.....	42
5.3 Oksidatif Fonksiyonelleştirilen ve Aminosilanlanan Karbon Nanotüplerin Poliamid-6 Nanokompozitlerinin Mekanik ve Isıl Özelliklerine Etkileri	45
5.4. Oksidatif Fonksiyonelleştirilen ve Aminosilanlanan Karbon Nanotüplerin Poliamid-6 Nanokompozitlerinin Kristallenme Davranışına Etkileri	56
6. SONUÇLAR	72
KAYNAKLAR.....	77
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU	84
EKLER (Yayınlanan makaleler ve konferans bildirileri)	

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Poliamid-6'nın Kimyasal Genel Yapısı	7
Şekil 2. ϵ -Kapolaktamın Halka-Açılma Polimerizasyonu ile Poliamid-6 Sentezi	7
Şekil 3. Poliamid İçin Kristal Yapıda Bulunan Kıvrılmış Zincirler (solda) ve Birim Kristal Hücrenin (sağda) Şematik Olarak Gösterimi	9
Şekil 4. Poliamid-6'nın α ve γ Kristal Yapıları.....	10
Şekil 5. Üç Adet Grafen Tabakasından Oluşan Çok-Duvarlı Karbon Nanotüpün Yapısı.....	11
Şekil 6. Altıgen Yapılı Bir Grafen Tabakasının Farklı Kralitelere Sahip Karbon Nanotüpleri Oluşturmasının Şematik Olarak Gösterimi	13
Şekil 7. Karbon Nanotüplerin Silanlama Sürecinin Şematik Gösterimi.....	15
Şekil 8. γ -aminopropiltrietoksisilanı (APTES)'nin Kimyasal Yapısı	23
Şekil 9. Geri Akışlı Soğutucu (Reflux) Yöntemiyle İşlem Görmemiş Karbon Nanotüplerin Oksidatif Fonksiyonelleştirilmesi	25
Şekil 10. Oksidatif Fonksiyonelleştirme Sonrasında Karbon Nanotüplerin Yıkanması.....	25
Şekil 11. Oksidatif Fonksiyonelleştirilen Karbon Nanotüplerin Aminosilanlama Öncesinde Ultrasonik Karıştırıcıda İşlem Görmesi	25
Şekil 12. Geri Akışlı Soğutucu (Reflux) Yöntemiyle Oksidatif Fonksiyonelleştirilen Karbon Nanotüplerin Aminosilanlama Reaksiyonu	26
Şekil 13. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminosilanlanan (s-CNT) Karbon Nanotüplerin X-Işını Fotoelektron Spektrumları	33
Şekil 14. XPS ile Elde Edilen Si2p Pikinin Dekonvolusyonu	34
Şekil 15. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminosilanlanan (s-CNT) Karbon Nanotüplerin FT-IR Spektrumları	36

Şekil 16. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminolan (s-CNT) Karbon Nanotüplerin SEM Görüntüleri ile s-CNT'lerin EDS Spektrumu	38
Şekil 17. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminolan (s-CNT) Karbon Nanotüplerin XRD Difraktogramları	40
Şekil 18. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminolan (s-CNT) Karbon Nanotüplerin TGA Eğrileri	41
Şekil 19. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminolan (s-CNT) %1 ağırlık oranındaki Karbon Nanotüplerin Poliamid-6 Matrisi İçerisinde Dağılımlarını Gösteren SEM Görüntüleri	43
Şekil 20. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminolan (s-CNT) %1 ağırlık oranındaki Karbon Nanotüplerin Poliamid-6 Matrisi İçerisinde Dağılımlarını Gösteren TEM Görüntüleri	44
Şekil 21. Poliamid ve %1 ağırlık oranında Karbon Nanotüpler İçeren PA Nanokompozitlerinin Tipik Eğme Gerilimi - Eğme Gerinimi Eğrileri	45
Şekil 22. Poliamid Matrisine Karbon Nanotüplerin Eklenmesinin Nanokompozitlerin Eğme Dayanımı ve Eğme Modülü Üzerine Etkileri	47
Şekil 23. Poliamid ve %1 ağırlık oranında Karbon Nanotüpler İçeren PA Nanokompozitlerinin Tipik Çekme Gerilimi - Çekme Gerinimi Eğrileri	48
Şekil 24. Poliamid Matrisine Karbon Nanotüplerin Eklenmesinin Nanokompozitlerin Akma Dayanımı ve Young Modülü Üzerine Etkileri	50
Şekil 25. PA ve %1.0 ağırlık oranında Karbon Nanotüp İçeren PA Nanokompozitlerinin Depolama Modülü ve Tan δ Eğrileri	52
Şekil 26. PA ve %1.0 ağırlık oranında Karbon Nanotüp İçeren PA Nanokompozitlerinin Termogravimetrik (TG) ve Diferansiyel Termogravimetrik (DTG) Eğrileri	55
Şekil 27. Poliamid-6 ve %1.0 ağırlık oranında CNT, f-CNT ve s-CNT İçeren Nanokompozitlerin Kristallenme Zamanına (t) Karşı Göreceli Kristallenme (X(t)) Eğrileri	58
Şekil 28. Poliamid-6 ve %1.0 ağırlık oranında CNT, f-CNT ve s-CNT İçeren Nanokompozitlerin ln t değerlerine karşı ln{-ln[1-X(t)]} Değerlerinin Eş-ısıtıl Kristallenme Avrami Eğrileri	60
Şekil 29. Poliamid-6 ve %1.0 ağırlık oranında CNT, f-CNT ve s-CNT İçeren Nanokompozitlerin Eş-ısıtıl-Olmayan Şartlar Altında DSC Eğrileri	64

Şekil 30. Poliamid-6 ve %1.0 ağ. Oranında CNT, f-CNT ve s-CNT İçeren Nanokompozitlerin Kristallenme Sıcaklığına Karşı Amorf Kesir Değerleri	65
Şekil 31. Poliamid-6 ve %1.0 ağ. Oranında CNT, f-CNT ve s-CNT İçeren Nanokompozitlerin $\ln\{-\ln[1-X(t)]\}$ Değerlerinin Eş-ısl Olmayan Kristallenme Avrami Eğrileri.....	66
Şekil 32. Poliamid-6 ve %1.0 ağ.Oranında CNT, f-CNT ve s-CNT İçeren Nanokompozitlerinin XRD eğrileri.....	68
Şekil 33. Poliamid-6'nın XRD Dekonvolusyon Eğrileri	69
Şekil 34. %1.0 ağ. Oranında CNT, f-CNT ve s-CNT İçeren Nanokompozitlerin XRD Dekonvolusyon Eğrileri	70

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1. Karbon Nanotüplerin Karakteristik Özellikleri	12
Çizelge 2. Kullanılan Karbon Nanotüplerin Fiziksel Özellikleri.....	23
Çizelge 3. Üretilen Numunelerin İçerikleri (%ağ.) ve Kullanılan Kısaltmaları	28
Çizelge 4. Karbon Nanotüp Yüzeylerinin XPS ile Element Analizi	34
Çizelge 5. Karbon Nanotüp Yüzeylerinin SEM-EDS Element Analizi.....	39
Çizelge 6. Karbon Nanotüplerin TGA ile Elde Edilen Isıl Bozunma Sıcaklıkları	41
Çizelge 7. PA ve PA/CNT Nanokompozitlerinin Eğme Özellikleri.....	46
Çizelge 8. PA ve PA/CNT Nanokompozitlerinin Çekme Özellikleri.....	49
Çizelge 9. PA ve PA/CNT Nanokompozitlerinin Dinamik Mekanik Termal Özellikleri	51
Çizelge 10. PA ve PA/CNT Nanokompozitlerinin Isıl Bozunum Değerleri	54
Çizelge 11. Eşsıl Kristallenme Kinetiği Analizinden Elde Edilen Parametreler	57
Çizelge 12. Eşsıl-olmayan Kristallenme Kinetiği Analizinden Elde Edilen Parametreler	63
Çizelge 13. Eşsıl-olmayan Kristallenme Kinetiği Analizinden Elde Edilen Ek Parametreler	67
Çizelge 14. XRD Dekonvolusyon Yöntemi ile Elde edilen Poliamid-6 ve Nanokompozitlerinin Kristal Yapı Miktarları	71

ÖZ

Bu projenin temel hedefi yüzey fonksiyonelleştirilmesi yapılan karbon nanotüplerin öncelikle poliamid-6'nın kristallenme davranışına olan etkilerini incelemek, ayrıca mekanik ve ısı özelliklerindeki değişimleri de ortaya çıkarmaktır. Bu temel hedefi yerine getirebilmek için proje dört bölümden oluşmuştur.

Birinci bölümde, karbon nanotüplerin yüzeylerine öncelikle sülfürik asit/nitrik asit karışımı ile oksidatif fonksiyonelleştirilme işlemi uygulanmış, sonrasında γ -aminopropiltrioksilan (APTES) kullanılarak yüzeyler aminosilanlanmıştır. Bu işlemlere bağlı olarak karbon nanotüp yüzeylerinde oluşan kimyasal gruplar X-Işınlı Foto-Elektron Spektroskopisi (XPS), Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR), Enerji Dağılımlı X-Işınlı Spektroskopisi (SEM-EDS) ile incelenmiştir. Yüzeylerin morfolojisi ve kristal yapılarının incelenmesi Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve X-Işını Kırınımı (XRD) ile yapılmıştır. Karbon nanotüplerin yüzeyleri üzerinde oluşturulan kimyasal grupların ısı bozunumu ise Termogravimetrik Analiz (TGA) ile incelenmiştir.

İkinci bölümde, işlem görmeyen (CNT), oksidatif fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve aminosilanlanan (s-CNT) karbon nanotüpler üç farklı ağırlık yüzdelerinde (%0.1, %0.5 ve %1.0) poliamid-6 matris ile çift vidalı ekstrüderde eriyik halde karıştırma yöntemi ile birleştirilerek nanokompozitlerin üretimi yapılmış ve ardından enjeksiyon kalıplama yöntemi ile numuneler şekillendirilmiştir. Daha sonra, Taramalı ve Geçirimli Elektron Mikroskopu (SEM ve TEM) ile poliamid-6 matrisi içerisinde tüm karbon nanotüplerin morfolojisi ve dağılımı incelenmiştir.

Üçüncü bölümde ise oksidatif fonksiyonelleştirilen ve aminosilanlanan karbon nanotüplerin poliamid-6 nanokompozitlerinin mekanik ve ısı özelliklerine etkileri Eğme ve Çekme Testleri, Dinamik Mekanik Termal Analiz (DMA) ve Termogravimetrik Analizleri (TGA) ile incelenmiştir.

Son olarak dördüncü bölümde ise oksidatif fonksiyonelleştirilen ve aminosilanlanan karbon nanotüplerin poliamid-6 kristallenme davranışına olan etkileri Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve X-Işını Kırınımı (XRD) analizleri ile yapılmıştır.

Tüm bu incelemeler sonucunda genel olarak oksidatif fonksiyonelleştirilen ve aminosilanlanan karbon nanotüplerin poliamid-6 matrisinde daha iyi dağıldığı, kristallenme kinetiğini hızlandırdığı, kristallenme derecesini önemli ölçüde artırdığı ve buna bağlı olarak nanokompozitlerin mekanik ve ısı özelliklerini diğer ilgili mekanizmalar ile birlikte iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: poliamid-6, karbon nanotüpler, oksidatif fonksiyonelleştirme, aminosilanlama, γ -aminopropiltrioksilan, kristallenme

ABSTRACT

The main purpose of this project was to investigate effects of surface functionalized carbon nanotubes on the crystallization behavior of polyamide-6 and reveal alterations in mechanical and thermal properties. Project consists of four parts in order to fulfill this purpose.

In the first part, carbon nanotube surfaces were first oxidative functionalized by sulphuric acid/nitric acid mixture, then aminosilanized by γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). Chemical groups formed on carbon nanotubes due to these surface treatments were characterized by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and also Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS). Morphological changes and crystal structure of surface-treated carbon nanotubes were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD), respectively. In order to observe thermal degradation of the chemical groups formed on the nanotube surfaces Thermogravimetric Analysis (TGA) were conducted.

In the second part, three different loading levels (0.1, 0.5 and 1.0 wt%) of unmodified (CNT), oxidative functionalized (f-CNT) and aminosilanized (s-CNT) carbon nanotubes were melt mixed with polyamide-6 matrix via laboratory size twin-screw extruder and then shaped via injection molding. Then, morphology and dispersion states of carbon nanotubes in polyamide-6 matrix was investigated by Scanning and Transmission Electron Microscopy (SEM and TEM).

In the third part, effects of oxidative functionalized and aminosilanized carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of polyamide-6 nanocomposites were investigated by Flexural and Tensile Tests, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Thermogravimetric Analysis (TGA).

Finally in the fourth part, effects of oxidative functionalized and aminosilanized carbon nanotubes on crystallization behavior of polyamide-6 was investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and X-Ray Diffraction (XRD) analyses.

It was generally concluded that oxidative functionalized and aminosilanized carbon nanotubes result in more homogeneous distribution, accelerated crystallization kinetics and higher degree of crystallinity in the polyamide-6 matrix; and consequently improved mechanical and thermal properties together with other related mechanisms.

Keywords: polyamide-6, carbon nanotubes, oxidative functionalization, aminosilanization, γ -aminopropyltriethoxysilane, crystallization

1. GİRİŞ

Polimer nanokompozitler, on yılı aşkın süredir, teorik ve uygulamalı malzeme bilimi alanlarında çalışan araştırma gruplarının ilgisini çeken en önemli konulardan biridir. Bu nanokompozitler, en az bir boyutunun 1 ile 100 nm arasında olduğu bir takviye malzemesinin polimer matris içinde dağıldığı iki fazlı malzemelerdir. Nanokompozit üretiminde karbon nanotüpler, inorganik nanoparçacıklar ve tabakalı silikat killeri gibi bir çok değişik takviye malzemesi kullanılmaktadır. Bu nanokompozitlerin özelliklerinde saf polimer ile kıyaslandığında önemli derecede iyileşme görülmektedir.

Karbon nanotüpler, keşiflerinden itibaren; kimya, fizik, malzeme bilimi ve elektrik-elektronik mühendisliği gibi çeşitli alanlarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Karbon nanotüpler, yüksek elastikiyet modülü, süneklik ve mukavemet gibi önemli mekanik özellikleri olan benzersiz nano-yapılı malzemelerdir (Iijima, 1991; Ajayan, 2000; Saito, 1999; Files, 1999). Bu özelliklerin yanı sıra ısı ve elektriksel iletkenlikleri, onları kompozit malzemeler alanında cazip bir aday yapar. Dolayısıyla, birçok araştırmacı karbon nanotüp takviyeli polimer matris nanokompozitlerin üretimine odaklanmıştır (Kearns, 2002; Safadi, 2002; Wang, 2005; Xin, 2004). Bu noktada ulaşılması gereken temel hedef, matris malzemesi ve nano-takviyenin uyumu ve nanokompozit üretiminde kullanılacak en uygun yöntemin belirlenmesi ile karbon nanotüp özelliklerinin nanokompozit malzemeye taşınabilmesidir (Lordi, 2000).

Yürütülen birçok çalışma (Dalton, 2003; Gong, 2000; Jin, 2002; Xu, 2002; Cadek, 2002), Polimer/Karbon Nanotüp kompozitlerin özelliklerini önemli derecede etkileyen iki temel sebebin olduğunu göstermektedir. Bunlar, (1) Polimer matris içerisinde karbon nanotüplerin homojen dağılımı (Dalton, 2003; Gong, 2000; Jin, 2002; Wagner, 2002) ile (2) Karbon nanotüp ve polimer arasında güçlü arayüzey bağlanmadır (Jin, 2002; Xu, 2002). Polimer matris ve karbon nanotüpler arasındaki zayıf etkileşim ve karbon nanotüplerin kendi aralarındaki güçlü van der Waals etkileşimlerinden dolayı, karbon nanotüpler polimer matris içerisinde topaklanmaya eğilimlidirler.

Bu yüzden karbon nanotüplerin üstün özellikleri polimer matrise etkin bir şekilde iletilemeyebilir. Karbon nanotüplerin polimer matris içerisinde homojen dağılımı, kompozit

üzerinde nano boyutlu takviye malzemesinin etkisini görebilmek için en önemli etkenlerden biridir. Polimer matris içinde karbon nanotüp dağılımını iyileştirmek amacıyla karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, karbon nanotüplerin yüzey modifikasyonu oksidatif fonksiyonelleştirme ve aminosilanlama ile yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda önce karbon nanotüplerin yüzeyleri üzerinde karboksil ve hidroksil fonksiyonel grupları konsantre asit karışımı ile işlem görerek oluşturulmuş ve oksidatif fonksiyonelleştirilen karbon nanotüpler (f-CNT) olarak isimlendirilmişlerdir. Ardından da karbon nanotüplerin silanlama işlemi poliamid-6 matrisi ile uyumlu γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES) kullanılarak yapılmış ve oksidatif fonksiyonelleştirilen ve aminosilanlanan karbon nanotüpler (s-CNT) olarak isimlendirilmişlerdir. Bu işlemlerin özeti aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Karbon Nanotüplerin Fonksiyonelleştirilmesi	
	Yöntem
İşlem Görmemiş Karbon Nanotüpler (CNT)	–
Oksidatif Fonksiyonelleştirilen Karbon Nanotüpler (f-CNT)	H ₂ SO ₄ /HNO ₃ konsantre asit çözeltisi kullanılarak, ultrasonik karıştırıcıda, geri-akışlı soğutucu (reflux) yardımıyla.
Aminosilanlanan Karbon Nanotüpler (s-CNT)	γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES) kullanılarak, geri-akışlı soğutucu (reflux) yardımıyla.

Aşağıdaki çizelgede özetlendiği üzere, karbon nanotüp yüzeyleri üzerinde oksidatif fonksiyonelleştirme ve aminosilanlama işlemlerinden kaynaklanan fonksiyonel grupların varlığı Fourier dönüşümlü kızıl-ötesi spektroskopisi (FT-IR), yüzey kimyası analizi X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile belirlenmiştir. Karbon nanotüplerin yüzey morfolojisini incelemek ve element analizini yapmak için enerji dağınlı X-ışınları spektroskopisi (SEM-EDS) kullanılmıştır. Fonksiyonelleştirme sonucu karbon nanotüplerin kristal yapısında değişiklik olup olmadığı X-ışını Kırınımı (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Yüzeyler

üzerinde oluşturulan fonksiyonel grupların ısıl degradasyonu ise Termogravimetrik Analiz (TGA) kullanılarak yapılmıştır.

Oksidatif Fonksiyonelleştirilen ve Aminosilanlanan Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu	
Yöntem	Amaç
X-Işınları Foto-Elektron Spektroskopisi (XPS)	Yüzey kimyasının incelenmesi
Fourier Dönüştümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR)	Yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi
Taramalı Elektron Mikroskopisi - Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (SEM-EDS)	Yüzey morfolojisini gözlemlemek ve element analizi
X-Işını Kırınımı (XRD)	Kristal yapıda meydana gelen değişikliklerin belirlenmesi
Termogravimetrik Analiz (TGA)	Yüzeyler üzerindeki fonksiyonel grupların ısıl degradasyonunu incelemek

Daha sonra, çeşitli kompozisyonlarda PA/CNT , PA/f-CNT ve PA/s-CNT nanokompozitleri laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder ile eriyik karıştırma yöntemi kullanılarak üretilmiş, ardından enjeksiyon kalıplama ile testler ve analizler için numuneler şekillendirilmiştir.

Oksidatif fonksiyonelleştirilen ve aminosilanlanan karbon nanotüplerin poliamid-6 içerisinde dağılımını ve morfolojisini incelemek amacıyla taramalı ve geçirimli elektron mikroskopisi (SEM, TEM) yapılmıştır.

Karbon Nanotüplerin Poliamid-6 İçerisinde Dağılımının İncelenmesi	
Yöntem	Amaç
Elektron Mikroskopisi (SEM ve TEM)	Karbon nanotüplerin, poliamid-6 içerisinde homojen dağılıp dağılmadığını incelemek.

Oksidatif fonksiyonelleştirilen ve aminosilanlanan karbon nanotüplerin poliamid-6 içerisinde hem farklı düzeyde dağılımının yol açtığı sonuçları, hem de olası farklı kristallenme davranışlarının yol açtığı sonuçları ortaya çıkarmak ve aralarında ilişkilendirmeler yapabilmek için, saf poliamid-6 ve tüm nanokompozit gruplarına aşağıdaki çizelgede gösterilen mekanik testler (Eğme ve Çekme) ve ısıl analizler (DMA, TGA) yapılmıştır.

Nanokompozitler İçin Uygulanan Mekanik Testler ve Isıl Analizler	
Yöntem	Amaç
Eğme Testleri	Mekanik performansı incelemek
Çekme Testleri	Mekanik performansı incelemek
Dinamik Mekanik Termal Analiz (DMA)	Termo-mekanik davranışları belirlemek
Termogravimetrik Analiz (TGA)	Isıl degradasyonun derecesini değerlendirmek

Polimer kompozitlerinin özelliklerini etkileyen etkenleri anlayabilmek için, kristallenme davranışlarını incelemek önemlidir. Yarı kristal yapıya sahip olan poliamidin fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri büyük oranda kristallenme kinetiğine, kristallenme derecesine ve kristal yapısının morfolojisine bağlıdır. Takviye malzemesinin çeşidi ve yüzey karakteristikleri de poliamidin kristallenme davranışı üzerinde önemli etkiye sahiptir.

Polimerlerde kristallenme makromoleküler zincir yapılarının düzenliliği ile ilgilidir. Bu yüzden ancak bazı termoplastikler kristallenme yeteneğine sahiptir. Kristallenme polimerlerin mekanik, ısıl ve diğer birçok özelliklerini oldukça etkilediği için çok önemlidir.

Polimerlerin kristallenme süreci “çekirdeklenme” (nucleation) ve “büyüme” (growth) olmak üzere başlıca iki basamaktan oluşur. Eğer çekirdeklenme yalnızca “aşırı soğumaya” (undercooling) bağlı olarak oluşursa buna “homojen çekirdeklenme” (homogenous nucleation) denir. Eğer çekirdeklenme, yabancı bir parçacık gibi ikinci bir fazın yüzeyinde

oluşursa “heterojen çekirdeklenme” (heterogenous nucleation) olarak adlandırılır. Her iki durum da büyüme kinetiğini etkiler.

Polimerlerin kristallenme kinetiği; moleküler ağırlık, zincir esnekliği, zincir hataları, stereo düzenlilik gibi birçok yapısal etkene bağlı olmakla birlikte, ayrıca sıcaklık, basınç, çekirdeklendirici yüzey varlığı ve gerilim uygulanması gibi çeşitli koşullara da bağlıdır.

Polimerlerin kristallenme davranışları genellikle iki farklı koşul altında incelenir, birincisi “eşsıl kristallenme” (isothermal crystallization) diğeri ise “eşsıl olmayan kristallenme” (non-isothermal crystallization) dir. Bu çalışmada aşağıdaki çizelgede gösterildiği gibi, kristallenme davranışları her iki koşul altında diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) ile incelenmiştir. Numunelerin kristal yapı analizi ise X-ışını kırınımı (XRD) ve dekonvolusyon yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

Nanokompozitlerin Kristallenme Davranışlarının İncelenmesi İçin Kullanılan Yöntemler	
Yöntem	Amaç
Eşsıl Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)	Eşsıl Kristallenme Kinetiği Analizleri
Eşsıl-Olmayan Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)	Eşsıl-Olmayan Kristallenme Kinetiği Analizleri
X-Işını Kırınımı (XRD) ve Dekonvolusyon	Kristal Yapı Analizleri

2. GENEL BİLGİLER

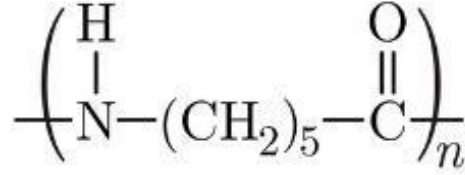
2.1 Poliamid-6

Poliamidler yarı-kristal yapıya sahip termoplastik mühendislik polimerleridir. 1935 yılında Du Pont şirketinde çalışan Wallace Carothers tarafından keşfedilmişler ve dünyanın ilk sentetik fiberi olmuşlardır. İlk olarak diş fırçalarında fırça kılı olarak kullanılmaya başlanan poliamidler, 1940'lı yıllarda bayan çorabı olarak kullanılmışlardır. Günümüzde ise günlük hayatta kullanılan birçok malzeme poliamid kullanılarak üretilmektedir.

Poliamidler ilk mühendislik plastikleri olmalarının yanı sıra bugün hala belirgin bir farkla polimer malzemelerin en büyük ve en önemli sınıfını oluşturmaktadırlar. Poliamidler, kullanılan monomere bağlı olarak çeşitlilik gösteren malzemelerdir. Ticari olarak kullanımda olan birçok poliamid reçine bulunmakla birlikte Poliamid-6 ve Poliamid-6/6 tüm poliamid çeşitlerinin %90'unu oluşturarak en çok kullanılan poliamid malzemeler olmaya devam etmektedirler (Palmer, 2005). En fazla kullanım alanını ise otomotiv, elektrikli ev eşyaları ve tekstil endüstrilerinde bulurlar.

Yüksek çekme ve eğilme mukavemeti, darbe ve kırılma tokluğu, kimyasallara karşı direnç, yüksek erime sıcaklığına bağlı olarak ısı kararlılık, yüksek sıcaklıklarda bile iyi mekanik özelliklere sahip olmak, düşük sıcaklıklarda elektriksel yalıtkanlık gibi özellikler poliamidlerin karakteristik özellikleridir. Poliamidlerin bir diğer karakteristik özelliği ise mekanik performansın önemli derecede düşmesine yol açan nem absorbe etme özelliğidir (Palmer, 2005).

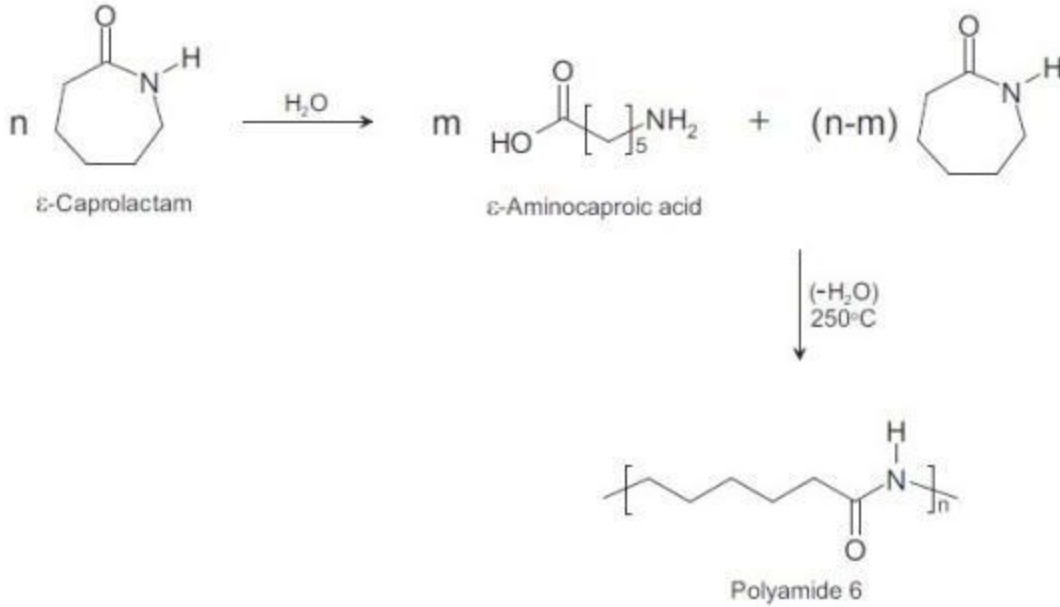
Tüm poliamidlerin moleküler yapılarında tekrarlanan amid grupları $-(CONH)-$ vardır. Bu amid grupları poliamid zincirler arasında hidrojen bağlarının oluşmasını sağlar. Poliamidler alifatik ve aromatik poliamidler olmak üzere ikiye ayrılırlar (Vinken, 2008). Lineer alifatik poliamid olan poliamid-6'nın genel yapısı Şekil 1'de gösterilmektedir.



Polyamide 6

Şekil 1. Poliamid-6'nın Kimyasal Genel Yapısı

Poliamid-6, Şekil 2'de gösterildiği gibi ϵ -kaprolactamın halka-açılma polimerizasyonunu içeren aşamalı-büyüme mekanizması ile sentezlenmektedir. Polimerdeki her bir bağ bir diğerinden bağımsız olarak oluştuğu için poliamidlerin bu polimerizasyon prosesi aşamalı-büyüme polimerizasyonu olarak adlandırılmaktadır. Aşamalı-büyüme polimerizasyonu genellikle her bir basamakta su veya alkol gibi küçük bir molekülün elendiği yoğunlaşma reaksiyonu ile ilerler.



Şekil 2. ϵ -Kaprolaktamın Halka-Açılma Polimerizasyonu ile Poliamid-6 Sentezi
(Vinken, 2008)

Poliamid-6'nın sentezinde, ϵ -kaprolactam su ile reaksiyone girer ve ϵ -kaprolactamın küçük bir yüzdesi ϵ -aminokaproik aside hidrolize olur. ϵ -kaprolactamın halka-açılma polimerizasyonu; ϵ -aminokaproik asidin NH_2 grupları ile başlatılır ve halka-açılma reaksiyonunun düşük moleküler ağırlıklı ürününün NH_2 ve COOH gruplarının çoklu yoğunlaşma reaksiyonu meydana gelir, böylece yüksek moleküler ağırlıklı ürün oluşur. Son basamakta su elenir (Vinken, 2008).

Otomotiv sektörü poliamid malzemelerin en önemli uygulama alanıdır. Bununla birlikte poliamidlerin yeni uygulamalarının geliştirilmesi amacıyla araştırma ve geliştirme çalışmalarına ağırlık verilmektedir. Bu çalışmalar neticesinde otomotivlerin çeşitli bileşenlerinde metallerin yerine poliamidlerin kullanımı gündeme gelmiştir. Poliamidlerin ağırlığı metallere göre daha düşük olduğu için bu malzemelerin kullanımı yakıt tüketiminde verimliliğin artmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte metallerin yerine poliamid malzemelerin kullanımı ile üretim maliyetleri de düşürülmektedir. Poliamidlerin en çok kullanıldığı otomotiv bileşenleri radyatör tankları, filtre kutuları, emniyet kemeri bileşenleri, hava yastığının muhafaza edildiği bölmeler, pedallar, pedal kutuları, jant kapaklarıdır (Palmer, 2005).

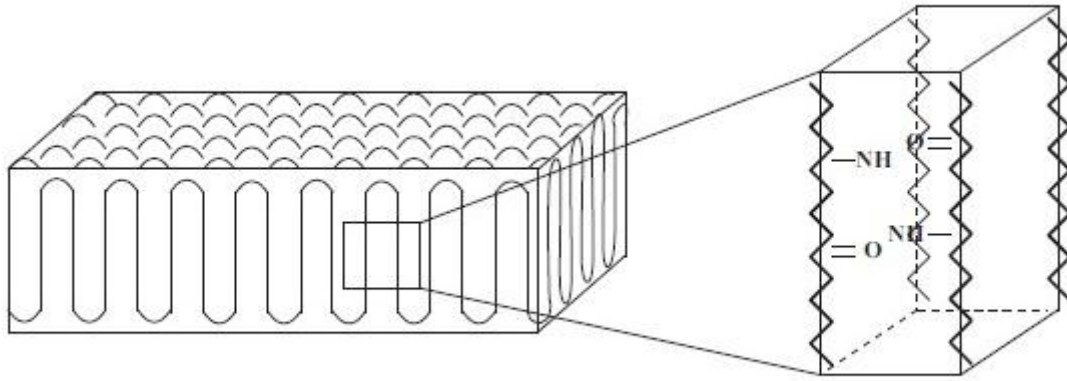
Poliamidler; elektriksel yalıtıcılık, yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, tokluk, yüksek alevlenme dayanımı gibi özellikleri sayesinde elektrik ve elektronik uygulamalarında da sıklıkla kullanılan malzemelerdir. Kablo, priz, sigorta ve şalterler poliamid malzemeler kullanılarak üretilmektedir (Palmer, 2005).

Poliamidler çok çeşitli tüketim malzemelerinde de geniş uygulama alanı bulmaktadır. Spor ekipmanları poliamid kullanımının hızla geliştiği alanlardan birisidir. Kayak botları, buz pateni ve tekerlekli paten ayakkabıları, spor ayakkabıların tabanları, tenis raketleri (karbon fiberler takviye malzemesi olarak kullanılır) gibi çeşitli malzemelerde kullanılmaktadırlar. Bunların yanı sıra; çakmaklar, mutfak eşyaları, diş fırçalarının fırça kılları, gözlük çerçeveleri, dikiş ipliği, müzik aletlerinin telleri, halılar, giysiler ve çoraplar gibi günlük hayatta kullanılan bir çok eşya poliamid kullanılarak üretilmektedir (Palmer, 2005).

2.2 Poliamid-6'nın Kristallenme Davranışı

İdeal bir polimer kristali; düzenli, birbirinin aynısı olan yapı birimlerinin sonsuz tekrarlanışından oluşurlar ve kristal faz olarak adlandırılırlar. Eğer polimerde düzenli bir yapıya hiç rastlanmıyorsa bu polimer amorf fazdadır. Genel olarak polimerler, molekül uzunluklarının çok fazla olması ve bu polimer moleküllerinin düzensizliğinden dolayı ideal bir kristal yapıya sahip değildirler. Bazı polimerler, hiçbir şekilde kristal özellik göstermezler ve her zaman amorf fazdadırlar. Poliamidleri gibi birçok termoplastik polimer ise hem kristal hem de amorf fazların var olduğu yarı-kristal yapıya sahiptir (Vinken, 2008).

Polimer kristalleri doğada ince ve lamellar yapıda bulunurlar. Polimerin moleküler zincirleri, her bir lamel yapının başlıca iki yüzü arasında aşağı ve yukarı olmak üzere kıvrılmış haldedir. Bir kristaldeki bu zincir kıvrılması ile poliamid için bir birim hücre şematik olarak Şekil 3'te gösterilmektedir.

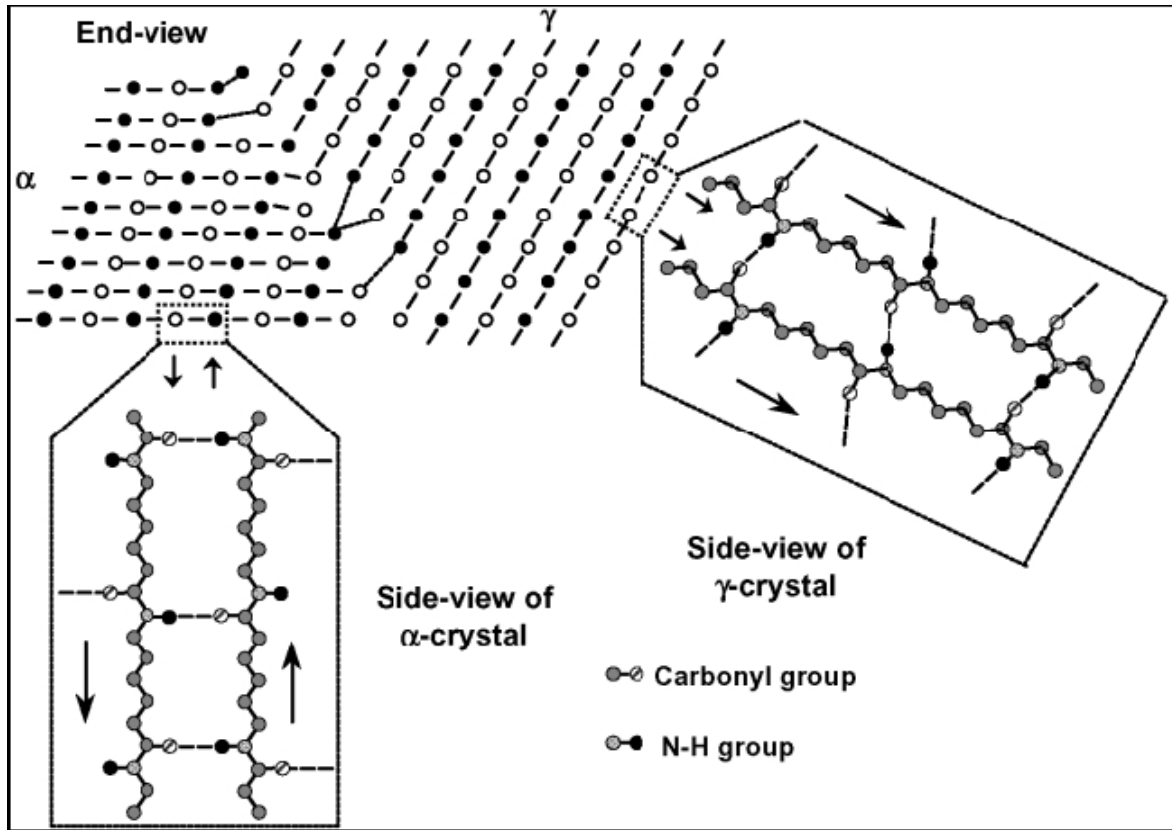


Şekil 3. Poliamid İçin Kristal Yapıda Bulunan Kıvrılmış Zincirler (solda) ve Birim Kristal Hücrenin (sağda) Şematik Olarak Gösterimi (Vinken, 2008).

Poliamid zincirlerin birbirine komşu bölgelerinde polar amid gruplarının bulunması karbonil ve NH grupları arasında hidrojen bağlarının oluşumunu sağlar. Poliamid-6 gibi bazı poliamidlerde tüm zincirler belirli bir düzende dizildiklerinde; amid gruplarının düzenli bir şekilde hizalanmaları, hidrojen bağlanmanın yoğun ölçüde oluşmasına neden olarak bu bölgede bir kristal yapının oluşmasını sağlar.

Bu poliamidler, düzenli yapıda bulunan kristal bölgeler ile daha az yoğunlukta hidrojen bağları içeren rastgele yapılı amorf bölgelerin birleşiminden oluşan yarı-kristal malzemelerdir. Bu yarı-kristal yapı malzeme özelliklerinde dengeli bir çeşitlilik sağlar. Kristal bölgeler; elastik modül, mukavemet, kimyasallara karşı direnç, sürünme direnci, ısıl kararlılık ve elektriksel özelliklere katkıda bulunurken amorf bölgeler; darbe tokluğu ve yüksek miktarda uzama (sünelilik) özelliklerini desteklemektedir (Palmer, 2005).

Poliamid-6, α ve γ olmak üzere iki ana kristal yapısı gösterir. Şekil 4'te görüldüğü gibi α -kristal yapısı polimer zincirlerinin paralel olmayan yönelimi ile oluşan monoklinik bir kristal yapıdır (Fornes, 2003). Bunun aksine, γ -kristal yapısı poliamid zincirlerinin paralel yönelimi ile oluşur, bu yapı monoklinik veya hegzagonal olarak değerlendirilmektedir (Fornes, 2003). Genel olarak, α -kristal yapısının γ -kristal yapısından daha kararlı olduğu belirtilmektedir (Miyasakak, 1968; Murthy, 1991; Li, 2002).

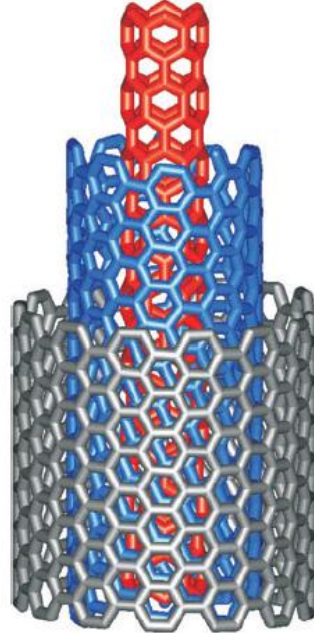


Şekil 4. Poliamid-6'nın α ve γ Kristal Yapıları (Fornes, 2003).

2.3 Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüplerin (CNTs) 1991 yılındaki çığır açan keşifleri (Iijima, 1991) bilim dünyasında önemli derecede ilgi uyandırmıştır. Grafit, elmas, fulleren gibi diğer karbon bazlı malzemelerden farklı olarak karbon nanotüpler boy/en (aspect) oranı 1000'den fazla olabilen tek boyutlu karbon malzemelerdir. Çapları nanometre boyutlarında olan grafen tabakaları dürülüp silindir şeklini alarak karbon nanotüpleri oluşturur (Bethune, 1993; Dresselhaus, 1995). Silindirik yapıları nanotüplerin uçlarında genellikle yarım küre şeklinde olan ve kapak olarak nitelendirilen en az bir tane fulleren bulunur.

Üretim prosesine bağlı olarak, tek-duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ve çok-duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) olmak üzere iki çeşittirler (Bethune, 1993; Dresselhaus, 1995; Thostenson, 2001). SWCNT tek bir grafen tabakasının silindirik şeklinde dürülmesi ile oluşur. MWCNT ise her bir komşu tabaka arasında van der Waals kuvvetlerinin bulunduğu, iki veya daha fazla sayıda, eşmerkezli silindirik grafen tabakalarından meydana gelmiştir. Şekil 5 üç adet grafen tabakasından oluşan çok-duvarlı karbon nanotüpün yapısını göstermektedir.



Şekil 5. Üç Adet Grafen Tabakasından Oluşan Çok-Duvarlı Karbon Nanotüpün Yapısı

Karbon nanotüplerin kimyasal bağları tümüyle sp² karbon-karbon bağlarından oluşmaktadır. Bu bağlanma yapısı, elmasta bulunan sp³ bağlarından daha güçlüdür ve karbon nanotüplerin son derece yüksek mekanik özelliklere sahip olmalarını sağlar. Karbon nanotüplerin mekanik özelliklerinin dünya üzerinde var olan herhangi bir malzemeninkinden daha üstün olduğu bilinmektedir (Yakobson, 2001; Qian, 2002; Reich, 2004).

Karbon nanotüpler benzersiz mekanik özelliklerinin yanı sıra, sıradışı fiziksel özelliklere de sahiptirler. Karbon nanotüpler diğer karbon bazlı malzemeler ile kıyaslandığında üstün elektriksel ve termal özelliklere sahiptirler (Sahoo, 2010). Çizelge 1’de karbon nanotüplerin karakteristik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1. Karbon Nanotüplerin Karakteristik Özellikleri (Sahoo, 2010)

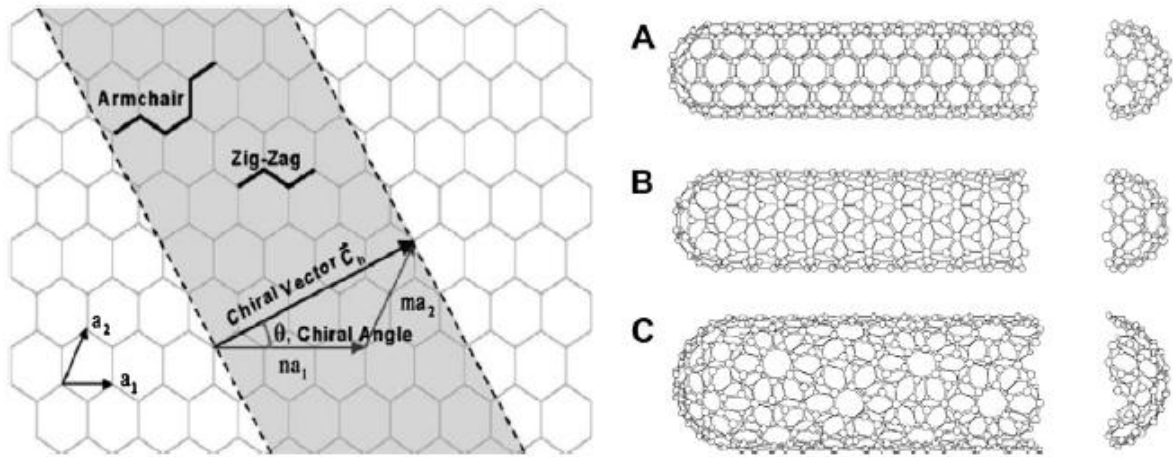
Özellikler	SWCNT	MWCNT
Çekme Dayanımı (GPa)	50 - 500	10 - 60
Elastikiyet Modülü (TPa)	~1	0.3 - 1
Kırılmadaki % Uzama	5.8	-
Yoğunluk (g/cm ³)	1.3 - 1.5	1.8 - 2.0
Elektriksel İletkenlik (S/m)	~10 ⁶	~10 ⁶
Isıl Kararlılık (Havada)	>700°C	>700°C
Karakteristik Çap (nm)	1	20
Yüzey Alanı (m ² /g)	10 - 20	10 - 20

Bu benzersiz özellikler karbon nanotüplere; iletken plastikler, ısıl iletkenler, enerji depolama, iletken yapıştırıcılar, ısıl arayüzey malzemeleri, yapı malzemeleri, fiberler, katalizör desteği, biyolojik uygulamalar, hava ve su filtreleri, seramikler ve daha birçok uygulama alanında kullanma potansiyeli verir (Ajayan, 2003; Coleman, 2006).

Şekil 6’da gösterildiği gibi grafen tabakasının katlanma açısına bağlı olarak karbon nanotüpler; armcahir, zigzag ve chiral olmak üzere üç farklı kiraliteye sahiptir. Nanotüp kiralitesi, kiral vektör ile tanımlanır.

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

Denklem (1) ile gösterilen formülde n ve m katsayıları altıgen şeklindeki kafes yapının basamak sayılarını, a_1 ve a_2 ise birim vektörleri göstermektedir. n ve m katsayıları kullanılarak nanotüp yüzeylerindeki karbon atomlarının yöneliminin üç çeşit olduğu belirlenmiştir. Eğer $n=m$ ise, nanotüpler *armchair* olarak; eğer $m=0$ ise, *zigzag* olarak adlandırılır. Her iki durumun dışında kalan durumlarda ise *chiral* olarak adlandırılır (Dresselhaus, 1995; Thostenson, 2001).



Şekil 6. Altıgen Yapılı Bir Grafen Tabakasının Farklı Kiralitelere Sahip Karbon Nanotüpleri Oluşturmasının Şematik Olarak Gösterimi (A: armchair, B: zigzag, C: chiral) (Ma, 2010).

Nanotüplerin kiralitesi, özellikle elektronik özelliklerde olmak üzere taşınım özellikleri üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir. Her bir MWCNT farklı kiralitelere sahip çok tabakalı grafenlerden oluştuğu için SWCNT’ye göre fiziksel özelliklerini belirlemek daha zordur.

Karbon nanotüpler; ‘*Ark Boşaltma*’, ‘*Laserle Aşındırma*’ ve ‘*Kimyasal Buhar Çökeltme (CVD)*’ olmak üzere temel olarak üç farklı yöntem ile üretilirler. Bu üretim teknikleri üzerine çok sayıda akademik çalışma mevcuttur (Awasthi, 2005; Thostenson, 2001).

'Ark Boşaltma' ve 'Laserle Aşındırma' yöntemleri, katı karbonun buharlaştırılmasından elde edilen sıcak gaz halindeki karbon atomlarının yoğunlaştırılmasını içermektedir. 'Kimyasal Buhar Çökeltme' prosesinde ise, gaz fazda bulunan bir karbon kaynağı (hidrokarbon, CO) katalitik olarak ayrıştırılarak nanotüpler bir substrat üzerine biriktirilirler veya bir substrat üzerinden büyütülürler. Diğer yöntemler ile kıyaslandığında CVD yöntemi ile karbon nanotüpler endüstriyel ölçeklerde sentezlenebilirler ve üretilen nanotüplerin yapısı ve uzunluğu üzerinde daha fazla kontrol imkanı vardır.

2.4 Karbon Nanotüplerin Oksidatif Fonksiyonelleştirilmesi ve Silanlanması

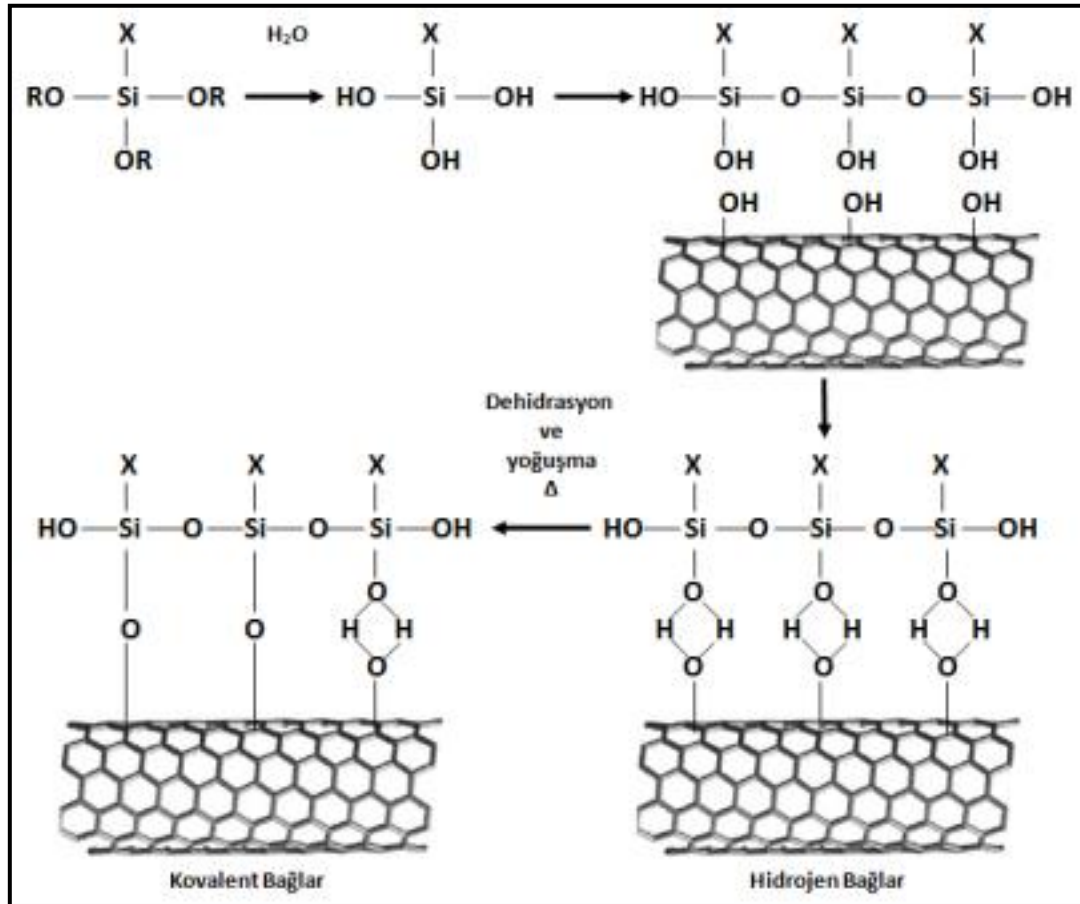
Polimer/Karbon Nanotüp nanokompozitlerinin performansı, karbon nanotüplerin matris içerisindeki homojen dağılımına ve karbon nanotüpler ile polimer arasındaki arayüzey etkileşimlere bağlıdır. Bununla birlikte nanotüp duvarları üzerindeki karbon atomları, bağların aromatik yapısından dolayı kimyasal olarak karardır ve matris ile yalnızca van der Waals etkileşimleri ile etkileşebilir. Bu etkileşimler matris-nanotüp arayüzeyinde etkin yük transferinin sağlanması için yeterli değildir. Bu sebepten, karbon nanotüplerin yüzey özelliklerinin değiştirilerek yüzey üzerinde fonksiyonel gruplar oluşturmak gerekmektedir.

Fonksiyonelleştirilen karbon nanotüplerin kimyası ve nanotüpler ile fonksiyonel gruplar arasındaki reaksiyon mekanizmalarını tartışan çok sayıda bilimsel araştırma bulunmaktadır (Thostenson, 2001; Hirsch, 2002; Balasubramanian, 2005; Hirsch, 2005; Tasis, 2006). Bu yöntemler, nanotüpler üzerindeki karbon atomları ile matris arasındaki etkileşimlere göre fiziksel yöntemler ve kovalent fonksiyonelleştirme olarak ikiye ayrılabilir.

Karbon nanotüplerin asitlerle veya başka yöntemlerle oksidatif olarak fonksiyonelleştirilmesi, daha iyi dağılıma yardımcı olan ve bir polimer matris içinde karbon nanotüpleri karardılaştırarak nanotüp topaklanmasını engelleyen en etkili yöntemlerden biridir.

Fonksiyonelleştirilen karbon nanotüplerin silanlanması ise, polimer matris ile nanotüpler arasındaki arayüzey etkileşimlerini güçlendirmek için tercih edilen en önemli yöntemlerden biridir. En çok kullanılan silanlı birleştirici kimyasal organosilanlardır. Organosilanlar kullanılan polimer matrise uyumlu bir organik bileşen (R) ve hidrolize olabilen üç alkoksi (OR') grubu içerirler (Bledzki, 1999; Jones, 2000).

Şekil 7 silanlama sürecinin dört aşamasını göstermektedir (Kathi, 2008). İlk olarak, üç kararsız grubun hidrolizi gerçekleşir, ardından silanol oligomerlerine yoğunlaşma takip eder. Oligomerler daha sonra nanotüp yüzeyindeki hidroksil grupları ile hidrojen bağı oluştururlar. Son olarak kuruma sırasında su kaybıyla birlikte nanotüp yüzeyi ile kovalent bağlanma oluşur (Kathi, 2008).



Şekil 7. Karbon Nanotüplerin Silanlama Sürecinin Şematik Gösterimi (Kathi, 2008)

2.5 Poliamid-6/Karbon Nanotüp Nanokompozitleri

Nano-ölçekli takviye malzemelerinin benzersiz özelliklerini polimer malzemeler ile birlikte kullanarak yüksek performanslı ve çok-fonksiyonlu polimer nanokompozit malzemelerin üretimi hem akademik hem de endüstriyel alanda yoğun ilgi uyandırmaktadır. Karbon nanotüpler üstün fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmaları nedeniyle, polimer kompozitler için ideal takviye malzemesi olarak düşünülmektedirler.

Polimer/Karbon Nanotüp nanokompozitleri; *çözelti halinde karıştırma* (Shaffer, 1999; Bin, 2003; Ruan, 2003), *eriyik halde karıştırma* (Sennett, 2003; Zou, 2004; Pötschke, 2004) ve *yerinde polimerizasyon* (Kumar, 2002; Velasco-Santos, 2003) yöntemleri ile üretilebilir.

Kullanılan üretim yöntemleri içerisinde eriyik halde karıştırma yöntemi, plastik endüstrisinde hali hazırda var olan ekipman ve teknolojilerin kullanılması ile uygulanabilirliğinin daha fazla olması dolayısıyla en çok tercih edilen yöntemdir. Çözelti halinde karıştırma ve yerinde polimerizasyon yöntemlerinde meydana gelen çözücü ve safsızlıkları bulundurmaması eriyik halde karıştırma yönteminin faydalarından biridir.

Polimer/karbon-nanotüp nanokompozitleri üzerine yapılan araştırmalar genellikle şu üç ana amaç üzerinde odaklanmıştır: (i) mekanik özelliklerin geliştirilmesi (ii) ısıl kararlılık ve alevlenme dayanımının iyileştirilmesi (Celzard, 1997; Sarno, 2004; Watts, 2003) ile (iii) elektrik iletkenliğinin artırılması (Dufresne, 2002; Sandler, 1999).

Karbon nanotüpler sahip oldukları olağanüstü mekanik özellikleri sayesinde polimer malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmede sıklıkla kullanılır. Karbon nanotüpler; anti-statik paneller, elektronik bileşenlerin koruma ve kaplamaları, otomobillerin iç ve dış parçaları gibi statik elektriğin deşarjını gerektiren uygulamalarda polimerik malzemelerin elektriksel direncini azaltmak amacıyla iletken takviye malzemesi olarak kullanım alanı bulmaktadır (Safadi, 2002; Sandler, 1999; Pötschke, 2002; Andrews, 2002; Benoit, 2002; He, 2005; Cashell, 1981).

Yine ticari açıdan bakıldığında çok-duvarlı karbon nanotüpler, ileri teknolojiye sahip yüksek alevlenme dayanımlı halojen içermeyen elektrik iletim kablolarının koruyucu dış katmanlarında da geleneksel alev geciktirici katkıların yerini almaktadır (Beyer, 2005).

Nanokompozit yaklaşımıyla polimer özelliklerinin en etkili şekilde iyileştirilmesi, nano-takviye malzemesinin matris içerisinde homojen dağılımını gerektirmektedir. Ancak karbon nanotüpler, geniş yüzey alanlarına bağlı olarak van der Waals kuvvetlerinden etkilenir ve dolayısıyla karbon nanotüplerin polimer matris içerisinde dağılımını zorlaştıran topaklanmaların oluşumu görülür. Karbon nanotüplerin topaklanmasını önleyerek matris fazı içerisinde homojen biçimde dağılması ve matris ile yüzey etkileşiminin artırılması hedeflenmelidir (Lau, 2002; Wood, 2001).

Polimer kompozitler; spor malzemeleri, havacılık malzemesi bileşenleri, otomotivler gibi birçok farklı uygulamalarda ticari olarak üretilmektedirler. Son 20 yıldır, en az bir boyutu nano ölçeklerde olan nanomalzemelerin takviye malzemesi olarak kullanımı ile üretilen polimer nanokompozitler çok büyük ilgi uyandırmaktadır.

Yarı-kristal yapıya sahip poliamid-6 yüksek mekanik performans, kolay işlenebilirlik ve kimyasallara karşı dayanım özelliklerinden dolayı plastik endüstrisinde çok fazla kullanılan bir malzemedir. Kullanıldığı bir çok üründe gösterdiği üstün özellikleri ve performansı poliamid-6'yı çok sayıda tüketim eşyasında ve endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir plastik malzeme yapar.

Bununla birlikte poliamid-6'nın sahip olduğu bu özellikleri daha da yükseltebilmek için; özellikle iletkenlik özelliği kazandırılması aynı zamanda mekanik ve ısıl özelliklerde iyileştirmeler yapılabilmesi için bu malzemelere takviye malzemesi olarak karbon nanotüplerin eklenmesi geniş bir şekilde araştırılmaktadır ve bu konuyla ilgili çok sayıda akademik araştırma mevcuttur (Chen, 2006; Liu, 2004; Gao, 2006; Li, 2006; Phang, 2006; Li, 2006; Xia, 2003; Zhang, 2004; Jose, 2007; Logakis, 2009).

3. LİTERATÜR ÖZETİ

3.1 “Fonksiyonelleştirilen ve Silanlanan Karbon Nanotüplerin Polimer Nanokompozitlerin Mekanik ve Isıl Özelliklerine Etkileri” Üzerine Literatür

Kovalent fonksiyonelleştirme durumunda, sp^2 karbon atomlarının sp^3 karbon atomlarına dönüşmesiyle, karbon nanotüplerin translasyon simetrisi bozulur ve karbon nanotüplerin elektriksel iletkenlik gibi özellikleri etkilenir (Park, 2006). Bununla birlikte karbon nanotüplerin bu şekilde fonksiyonelleştirilmesi, çözücülerde ve polimerlerde çözünürlüğü ve dağılımı iyileştirir.

Karboksil ve/veya hidroksil grupları gibi fonksiyonel gruplar, genellikle oksijen, hava, konsantre sülfürik asit, nitrik asit, sulu hidrojen peroksit ve asit karışımı kullanılarak karbon nanotüpler yüzeyi üzerinde oluşturulurlar (Liu, 1998; Zhang, 2004). Asit ile işlem görmüş karbon nanotüplerin yüzeyi, yüzey üzerinde oluşan karboksil gruplarına bağlı olarak karbon-karbon bağında bazı bozunmaların varlığını gösterirken, işlem görmemiş karbon nanotüpler, karbon-karbon bağlarının mükemmel örgü yapısından dolayı homojen yüzeyler oluştururlar (Georgakilas, 2002).

Karbon nanotüplerin yüzeyi üzerindeki karboksil gruplarının sayısı, asit ile işlem sıcaklığına ve zamanına bağlıdır (Georgakilas, 2002). Karboksil ve hidroksil gruplarının fonksiyonelliği ise oksidasyon yöntemine ve araçlarına bağlıdır (Datsyuk, 2008). Karbon nanotüp uçlarının, oksidasyon işlemi sırasında açılabilceği bilinmektedir.

Karbon nanotüplerin yüzeyi üzerindeki karboksilik asit gruplarının varlığı diğer gruplara göre daha uygundur, çünkü bu grup ile çok çeşitli kimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilebilir. Karbon nanotüp yüzeyi üzerindeki karboksil ve hidroksil gruplarının varlığı, organik ve inorganik malzemelerin bağlanmasını sağlar.

Mukherjee ve araştırma grubu (Mukherjee, 2009) vinyltriacetoxysilan ile işlem görmüş karbon nanotüplerin polikarbonat (PC)/Sıvı kristal polimer (LCP) yapısının özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Silan birleştirici araçlarının eklenmesinin PC/LCP yapısının ışık kararlılığı ve depolama modülünü sırasıyla %14 ve %50 arttırdığını göstermişlerdir. Bu sonuçların daha iyi dağılım ve karbon nanotüplerin matris yapı ile etkileşimlerinin iyileşmiş olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Yuen ve araştırma grubu (Yuen, 2008) poliimid nanokompozitleri, γ -aminopropiltrioksiasilan (APTES) ile işlem görmüş CNT'ler ile hazırlamışlardır. Poliimidin camsı geçiş sıcaklığının (Tg), %4.8 APTES ile işlem gören CNT'ler kullanıldığında 281°C'den 304°C'ye arttığını, bununla birlikte %1 APTES ile işlem gören CNT'ler kullanıldığında ise poliimidin çekme dayanımının %26 arttığını göstermişlerdir.

Wu ve araştırma grubu (Wu, 2010) diglisidil eter bisfenol-A (DGEBA) bazlı epoksi nanokompozitleri 3-isocyanatopropiltrioksiasilan ile işlem gören CNT'ler ile üretmişlerdir. SEM analizleri silan ile işlem görmüş CNT'lerin daha iyi dağıldığını ve matris içerisine gömülü halde bulunduğunu bununla birlikte epoksinin çekme dayanımının %1 CNT kullanıldığında %41 arttığını göstermektedir.

Kim ve araştırma grubu (Kim, 2012) asit ile işlem gören ve γ -aminopropiltrioksiasilan ile modifiye edilmiş karbon nanotüplerin epoksi/basalt/CNT kompozitlerinin eğme özellikleri üzerine etkilerini karşılaştırmışlardır. %1 silan ile işlem görmüş CNT'lerin, asit ile işlem görenlere oranla %10 daha fazla eğme modülü değerine, %14 eğme dayanımı ve %40 daha yüksek kırılma tokluğu değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Lee ve araştırma grubu (Lee, 2011) %1 işlem görmemiş, asit ile işlem görmüş ve γ -aminopropiltrioksiasilan ile modifiye edilmiş CNT'leri içeren epoksi/CNT kompozitlerini üretmişlerdir. Silan ile fonksiyonelleştirilen CNT'lerin %8 ve %16 daha fazla çekme dayanımına sahip olduğu diğerleri ile kıyaslandığında gösterilmiştir. Depolama modülü değerleri ile ilgili artışlar ise sırasıyla %14 ve %61 olarak belirtilmiştir.

Zhou ve araştırma grubu (Zhou, 2008) 3-metacryloxypropiltrimetoksiasilan (Merkaptopropil trimetoksiasilan) (3-MPTS) ile işlem gören CNT'ler ile takviye edilen polipropilen

nanokompozitlerini incelemişler ve işlem görmemiş CNT'ler ile kıyaslandığında silan ile işlem gören CNT'lerin %4 daha yüksek çekme dayanımına sahip olduğunu göstermişlerdir.

Jiang ve araştırma grubu (Jiang, 2011) CNT yüzeylerini fonksiyonelleştirmek amacıyla silan birleştirici aracı olarak bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) kullanmışlardır. Daha sonra çözelti karıştırma yöntemi ile doğal kauçuk/CNT nanokompozitlerini geliştirmişlerdir. İşlem görmemiş CNT'ler ile kıyaslandığında ağırlık %3 silan ile fonksiyonelleştirilen CNT'lerin kullanımının %33 daha yüksek depolama modülü sağladığını belirtmişlerdir.

3.2 “Nanoparçacıkların Polyamide-6 Matrisinin Kristallenme Davranışına Etkileri” Üzerine Literatür

Literatürde, nano-kil (Fornes, 2003; Lincon, 2004; Liu, 2002; Ma, 2003), katmanlı grafit (Weng, 2003), nano-Ag (Chae, 2004), nano-SiO₂ (Yang, 1998), nano-CaCO₃ (Avella, 2006), nano-ZnO (Zheng, 2003) gibi değişik nano-parçacıklar içeren poliamid-6 matrisli nanokompozit sistemlerin “eşsıl” ve “eşsıl olmayan” kristallenme davranışları incelenmiştir. Ancak, karbon nanotüplerin etkilerini inceleyen çalışmalar (Liu, 2004; Chen, 2008) çok kısıtlıdır.

Örneğin, poliamid-6/kil nanokompozitlerinin eşsıl kristallenme davranışları Lincon ve araştırma grubu (Lincon, 2004) tarafından DSC ve XRD yöntemleri ile incelenmiştir. Poliamid-6'ya nano-kilin eklenmesi ile çekirdeklenme oranında artışı gösteren kristallenme yarı zamanının kısaldığı, kristallenme kinetiğinin ise, saf polimer ile kıyaslandığında, sıcaklığa daha az bağımlı olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, nano-kil tabakalarının varlığının, “lamellar” kristal morfolojisinin gelişimini engellediği, kristallenme oranında ise değişiklik olmadığı kaydedilmiştir.

Liu ve Wu (Liu, 2002) ise poliamid-6/kil nanokompozitlerinin eşsıl olmayan kristallenme davranışlarını DSC yöntemi ile incelemişlerdir. Nano-boyutlu kil tabakalarının çekirdeklendirici olarak davrandığı ve saf polimerin aksine kristallenme oranının artan soğuma hızı ile arttığını göstermişlerdir. Ayrıca, nano-kilin eklenmesinin poliamid-6 da γ -kristal yapısının oluşumunu desteklediği belirtilmiştir.

Ma ve araştırma grubu (Ma, 2003) tarafından ise poliamid-6/kil nanokompozitlerinin kristallenme davranışı üzerine nano-kil modifiye çeşidinin etkisi incelenmiştir. Nano-kilin eklenmesinin poliamid-6 da yine γ -kristal yapısının oluşmasına yol açtığı ve ayrıca polimer ile modifiye malzemesinin arasındaki daha güçlü etkileşimlerin varlığının da polimer zincirlerinin hareketliliğini sınırladığı ve böylece nanokompozitlerde daha düşük erime noktası ile tamamlanmamış kristallerin oluştuğu gösterilmiştir.

Fornes ve Paul (Fornes, 2003) ise, poliamid-6/kil nanokompozitlerinin kristallenme kinetiği üzerinde kil miktarının etkisini incelemişlerdir. Ağırlıkça %3'ün altında nano-kil eklenmesinin kristallenme hızında önemli derecede artışa neden olduğu, ağırlıkça %3'ün üstünde ise kristallenme hızının saf polimerinkine yakın bir değerde olduğu belirtilmiştir.

Weng ve çalışma ekibi (Weng, 2003) ise benzer bir davranışı poliamid-6/katmanlı grafit nanokompozitlerinde gözlemlemişlerdir. Katmanlı grafit parçacıklarının, poliamid-6'nın kristallenmesi için heterojen çekirdeklenmeyi desteklemeleriyle birlikte, polimer zincirlerinin taşınımını da engelledikleri için kristallenme büyüme hızında azalmaya neden oldukları gösterilmiştir.

Chae ve araştırma grubu (Chae, 2004) poliamid-6'nın kristallenmesi üzerine gümüş nanoparçacıkların etkilerini incelemişlerdir. DSC sonuçları saf poliamid-6 ile kıyaslandığında, nanokompozitlerin kristallenme sıcaklığının ve ısıısının arttığını göstermiştir. POM sonuçları poliamid-6'nın iyi tanımlanmış "spherulite" morfolojisi ile kıyaslandığında, nanokompozitlerin daha küçük kristallere sahip olduğunu göstermiştir. XRD sonuçları gümüş nanoparçacıkların poliamid-6'nın α -kristal yapısı oranını azaltırken, γ -kristal yapısı oranını arttırdığını göstermiştir.

Yang ve araştırma grubu (Yang, 1998) poliamid-6/SiO₂ nanokompozitlerinin eşsıl kristallenme davranışlarını incelemişlerdir. Yüzey modifikasyonu yapılmamış nano-silika varlığının kristallenme hızını arttırdığını, yüzey modifikasyonu yapılmış olanların ise az miktarda düşürdüğünü gözlemlemişlerdir. Buna neden olarak, yüzey modifikasyonu yapılmamış nano-silikaların heterojen çekirdeklenmeyi arttırdığını ve dolayısıyla kristallenmenin hızlandığını, ancak yüzey modifikasyonlu nano-silikaların polimer matris ile iyi bağ yapmaları nedeniyle polimer zincirlerinin hareketliliğini engellediğini ve kristallenme hızını düşürdüğü belirtilmiştir.

Avella ve araştırma grubu (Avella, 2006) tarafından, kalsit ve aragonit olmak üzere iki çeşit yüzey işlemi görmüş CaCO_3 ile hazırlanan poliamid-6/ CaCO_3 nanokompozitlerinin kristal yapıları araştırılmıştır. Her iki tür nano- CaCO_3 parçacıklarının da poliamid-6'da γ -kristal yapısı oluşmasını sağlamakla birlikte, aragonit nanoparçacıkları ile hazırlanan nanokompozitlerde α -kristal yapısının daha baskın olduğu gözlenmiştir.

Zheng ve araştırma grubu (Zheng, 2003) ise poliamid-6/ ZnO nanokompozitlerinin kristal yapısını incelemiştir. Nanoboyutlu ZnO parçacıklarının poliamid-6'da γ -kristal yapısı oluşmasına neden olduğu ve ZnO miktarındaki artış ile α -kristal yapısının miktarının doğru orantılı olarak düştüğü belirtilmiştir. Ayrıca, ZnO nanoparçacık boyutunun düşmesi ile γ -kristal yapısının miktarının doğru orantılı olarak arttığı belirtilmiştir. Bu durum, heterojen çekirdeklenmenin artmasına neden olan daha büyük arayüzey alanına dayandırılmıştır. Mikron boyutlu ZnO parçacıklarında bu davranışa rastlanmamıştır.

Liu ve araştırma grubu (Liu, 2004) poliamid-6/CNT kompozitlerinin kristallenme davranışını araştırmışlardır. Karbon nanotüplerin çekirdeklenmeyi sağlamalarına rağmen, yüksek sıcaklıklarda poliamid-6'nın γ -kristal yapısı oluşumunu desteklemediği belirtilmiştir. Bu gözlemler, nano-kilin γ -kristal yapısı oluşumunu gerçekleştirdiği yukarıdaki çalışmalar ile karşıtlık göstermektedir. Bu durum sınırlandırılmış ortama ve belirli etkileşimlerin varlığına dayandırılmaktadır.

Chen (Chen, 2008) tarafından yürütülen poliamid-6/CNT nanokompozitlerinin kristallenmesi üzerine yapılan çalışmada, poliamid-6'ya ağırlıkça %1 f-CNT eklenmesinin heterojen çekirdeklenmeye neden olduğu, daha yüksek miktarlarda eklenmesinin ise kristallenme süreci sırasında polimer zincirlerinin taşınımında düşüşe neden olduğu ve böylece aktivasyon enerjisinin yükseldiği belirtilmiştir.

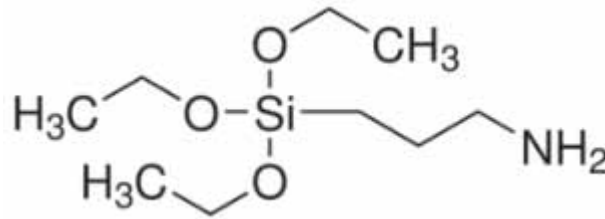
4. GEREÇ VE YÖNTEM

4.1 Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan çok-duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) (Nanocyl NC7000), kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile üretilmiştir. Bu karbon nanotüplerin sahip olduğu fiziksel özellikler Çizelge 2’de gösterilmektedir. Oksidatif fonksiyonelleştirme için kullanılan asitler, sülfürik asit (H_2SO_4) (97%, Fluka) ve nitrik asittir (HNO_3) (67%, Sigma-Aldrich). Aminosilanlama için ise, poliamid-6 matrisi ile uyumlu olan γ -aminopropiltrioksilan (APTES) (%99, Sigma–Aldrich) ile etanol (99.5%, Sigma–Aldrich) kullanılmıştır. Şekil 8’de γ -aminopropiltrioksilanın kimyasal yapısı gösterilmektedir. Matris malzemesi olarak, erime sıcaklığı 220-225°C aralığında ve yoğunluğu 1.14 g/cm³ olan Poliamid-6 (PA6) (EMS Griltex D1894A) kullanılmıştır.

Çizelge 2. Kullanılan Karbon Nanotüplerin Fiziksel Özellikleri

Özellik	Değer	Ölçüm Yöntemi
Ortalama Çap (nm)	9.5	TEM
Ortalama Uzunlukları (μ m)	1.5	TEM
Karbon Saflığı (%)	90	TGA
Metal Oksit (%)	10	TGA
Amorf Karbon	*	HRTEM
Yüzey Alanı (m ² /g)	250 -300	BET



Şekil 8. γ -aminopropiltrioksilanı (APTES)’nin Kimyasal Yapısı

4.2 Karbon Nanotüplerin Oksidatif Fonksiyonelleştirme ve Aminosilanlama İşlemleri

Karbon nanotüplerin oksidatif fonksiyonelleştirilmesi, Şekil 9'da gösterildiği gibi, 1.0 gram işlem görmemiş karbon nanotüpün (CNT), 100 ml'lik konsantre asit çözeltisine (60:40 H₂SO₄/HNO₃) alınarak ultrasonik karıştırıcıda (Bandelin Sonopuls, 220W), 50°C sıcaklıkta, geri akışlı soğutucu (reflux) ile 4 saat boyunca işlem görmesi ile gerçekleştirilmiştir.

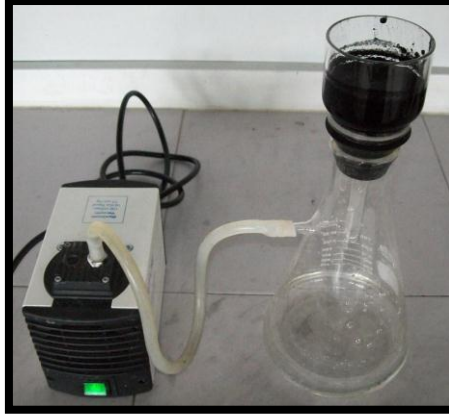
Daha sonra Şekil 10'da gösterildiği gibi, asit çözeltisi içerisindeki karbon nanotüpler, vakum pompası bağlanmış porozite numarası 4 olan filtreli nuçe hunisi üzerine alınarak nötrleşene (~pH=7) kadar saf su ile yıkanmıştır. Ardından elde edilen malzeme vakumlu fırında (Nüve, EV-018) 80°C sıcaklıkta 12 saat süre ile kurutulmuştur. Bu malzeme oksidatif fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp olarak isimlendirilmiş ve **f-CNT** kısaltması ile gösterilmiştir.

Karbon nanotüplerin aminosilanlama işlemi için 1.8 gram oksidatif fonksiyonelleştirilen karbon nanotüpler (f-CNT), 100 ml'lik saf su: γ -aminopropiltrietoksisilan (APTES) (98:2)(v:v) çözeltisine alındıktan sonra karışım 300 ml'lik etanol: saf su (95:5)(v:v) çözeltisine eklenerek Şekil 11'de gösterildiği gibi ultrasonik karıştırıcıda 30 dakika süre ile işlem görmüştür.

Daha sonra Şekil 12'de gösterildiği gibi manyetik karıştırıcıda (Heidolph, MR Hei-Tec), 70°C sıcaklıkta, 4 saat süre ile geri akışlı soğutucu (reflux) kullanılarak aminosilanlama reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen malzeme, filtreli nuçe hunisi üzerine alındıktan sonra yaklaşık 500 ml saf su ile yıkanarak vakumlu fırında 80°C sıcaklıkta 12 saat süre ile kurutulmuştur. Bu malzeme oksidatif fonksiyonelleştirilen ve aminosilanlanan karbon nanotüp olarak isimlendirilmiş ve **s-CNT** kısaltması ile gösterilmiştir.



Şekil 9. Geri Akışlı Soğutucu (Reflux) Yöntemiyle İşlem Görmemiş Karbon Nanotüplerin Oksidatif Fonksiyonelleştirilmesi



Şekil 10. Oksidatif Fonksiyonelleştirme İşlemi Sonrasında Karbon Nanotüplerin Yıkınması



Şekil 11. Oksidatif Fonksiyonelleştirilen Karbon Nanotüplerin Aminosilanlama Öncesinde Ultrasonik Karıştırıcıda İşlem Görmesi



Şekil 12. Geri Akışlı Soğutucu (Reflux) Yöntemiyle Oksidatif Fonksiyonelleştirilen Karbon Nanotüplerin Aminosilanlama Reaksiyonu

4.3 Oksidatif Fonksiyonelleştirilen ve Aminosilanlanan Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu İçin Kullanılan Yöntemler

(i) X-Işınları Foto-Elektron Spektroskopisi (XPS)

Karbon nanotüplerin yüzey kimyası X-Işınları Foto-Elektron Spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Analizler, monokromatik Al anod tarayıcı ile PHI 5000 Versa Probe spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Si2p pikinin dekonvolusyon analizleri XPSPEAK 4.1 yazılımı ile yapılmıştır.

(ii) Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Karbon nanotüplerin yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için Fourier Dönüşümlü Kızıl-Ötesi Spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır. Analizler KBr pelletleri ile Bruker IFS 66/S FTIR spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. Taramalar; en az 32 taramanın sinyal-ortalamalı olduğu, 4 cm^{-1} çözünürlük ve $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında yürütülmüştür.

(iii) Taramalı Elektron Mikroskopu - Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (SEM-EDS)

Karbon nanotüplerin yüzey morfolojisinin incelenmesi ve element analizi FEI Nova Nano 430 Taramalı Elektron Mikroskopu üzerindeki Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi (SEM-EDS) ile yapılmıştır.

(iv) X-Işını Kırınımı (XRD)

Karbon nanotüplerin kristal yapısında bir değişikliğin oluşup oluşmadığını gözlemlemek amacıyla X-Işını Kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır. Analizler monokromatik CuK_{α} radyasyonu ile Rigaku D-Max 2200 X-Işını Kırınımı cihazı ile yürütülmüştür. Anod voltaj ve akımı sırasıyla 40 kV ve 30 mA olarak belirlenmiştir. Kırınım açısı olan 2θ , 10° - 60° aralığında, tarama hızı ise 1° /dakika olarak kullanılmıştır.

(v) Termogravimetrik Analiz (TGA)

Karbon nanotüp yüzeyleri üzerindeki fonksiyonel grupların ısıl bozunum davranışlarını incelemek amacıyla Termogravimetrik Analiz (TGA) yapılmıştır. Analizler azot gazı akışı altında Perkin Elmer TGA 4000 cihazı ile yapılmıştır. Sıcaklık aralığı $30-700^{\circ}C$, ısıtma hızı ise $10^{\circ}C$ /dakika olarak belirlenmiştir.

4.4 Poliamid-6/Karbon Nanotüp Nanokompozitlerinin Üretimi ve Şekillendirilmesi

(i) Çift Vidalı Ekstrüderde Eriyik Halde Karıştırma Yöntemi ile Nanokompozitlerin Üretimi

Tüm numune grupları öncelikle, karbon nanotüpler ile poliamidin mekanik olarak ön-karıştırılması amacıyla yüksek enerjili bilyalı değirmende (RETSCH Pulverisette 6) 300 rpm'de 5 dakika süre ile işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra eriyik halde karıştırma yöntemi ile çift vidalı ekstrüder (Rondol Microlab 400 Twin Screw Extruder) kullanılarak nanokompozitler üretilmiştir. Laboratuvar ölçekli olan çift vidalı ekstrüderin çapı 10 mm, L/D

oranı ise 20'dir. Numune grupları için kullanılan sıcaklık profili 185 – 220 – 230 – 225 - 205°C, vida hızı ise 68 rpm'dir.

Çizelge 3'de üretilen tüm numunelerin %ağırlık olarak içerikleri ve ayrıca bu çalışmada kullanılan kısaltmaları gösterilmektedir.

(ii) Enjeksiyon Kalıplama Yöntemi ile Nanokompozitlerin Şekillendirilmesi

Tüm malzemeler önce 80°C'de 24 saat süre ile vakumlu fırında kurutulmuşlardır. Daha sonra laboratuvar ölçekli enjeksiyon kalıplama cihazı (DSM Xplore Micro Injection Molding Machine) ile çeşitli mekanik testler için standartlara uygun numuneler kalıplanarak şekillendirilmişlerdir. Enjeksiyon kalıplama işleminde kovan sıcaklığı 240°C, bekleme süresi 4 dakika, kalıp sıcaklığı ise 70°C olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3. Üretilen Numunelerin İçerikleri (%ağ.) ve Kullanılan Kısaltmaları

Numuneler	PA	CNT	f-CNT	s-CNT
PA	100	-	-	-
PA/CNT 0.1	99.9	0.1	-	-
PA/CNT 0.5	99.5	0.5	-	-
PA/CNT 1.0	99.0	1.0	-	-
PA/f-CNT 0.1	99.9	-	0.1	-
PA/f-CNT 0.5	99.5	-	0.5	-
PA/f-CNT 1.0	99.0	-	1.0	-
PA/s-CNT 0.1	99.9	-	-	0.1
PA/s-CNT 0.5	99.5	-	-	0.5
PA/s-CNT 1.0	99.0	-	-	1.0

PA Poliamid-6, CNT işlem görmemiş, f-CNT oksidatif fonksiyonelleştirme, s-CNT aminosilanlama işlemi görmüş karbon nanotüpler

4.5 Karbon Nanotüplerin Dağılımlarının Elektron Mikroskopisi (SEM ve TEM) ile İncelenmesi

Nanokompozitlerin kırılma yüzeyleri üzerinde karbon nanotüplerin morfolojisi ve dağılımını incelemek amacıyla Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Analiz öncesinde numune yüzeyleri üzerinde elektrostatik yüklenmenin önlenmesi ve iletken yüzeyler elde edebilmek için yüzeyler ince bir altın tabakası ile kaplanmıştır. Analizler FEI Nova Nano 430 kullanılarak yürütülmüştür.

Poliamid matris içerisinde karbon nanotüp dağılımını incelemek amacıyla ayrıca Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) da kullanılmıştır. Analizden önce numunelerden oda sıcaklığında elmas kesicisi olan Lecia EM UC 6 ultramikrotom ile ortalama 75 nm kalınlığında örnekler elde edilmiştir. Analizler FEI Tecnai G2 Spirit BioTWIN ile 80 kV ivmede gerçekleştirilmiştir.

4.6 Nanokompozitler İçin Uygulanan Mekanik Testler ve Isıl Analizler

(i) Eğme Testleri

Karbon nanotüplere uygulanan oksidatif fonksiyonelleştirme ve aminosilanlama işlemlerinin poliamid-6 nanokompozitlerinin mekanik performansları üzerine olan etkilerini incelemek amacıyla Üniversal Mekanik Test Cihazı (Instron 5500, 5 kN) ile önce ISO 178 standardına göre eğme testleri yapılmıştır. Eğme hızı 1 mm/dakika olarak belirlenmiştir.

(ii) Çekme Testleri

Aynı amaç için ayrıca ISO 527-2 standardına göre aynı cihazda 1 mm/dakika çekme hızında çekme testleri de yapılmıştır.

(iii) Dinamik Mekanik Termal Analiz (DMA)

Numunelerin termo-mekanik özelliklerini incelemek amacıyla Dinamik Mekanik Termal Analiz (DMA) yapılmıştır. Analizler, 1 Hz frekansta üç-nokta eğme yöntemi kullanılarak Perkin Elmer DMA 8000 cihazı ile yapılmıştır. Numune boyutları 40x10x4 mm³ olarak belirlenmiştir. Analizler -50 - 150°C sıcaklık aralığında 2°C/dakika ısıtma hızında yürütülmüştür.

(iv) Termogravimetrik Analiz (TGA)

Numunelerdeki ısıl bozunum derecelerini belirlemek amacıyla Termogravimetrik Analiz (TGA) yapılmıştır. Analizler azot gazı akışı altında Perkin Elmer TGA 4000 cihazı ile yapılmıştır. Sıcaklık aralığı 30-700°C, ısıtma hızı ise 10°C/dakika olarak belirlenmiştir.

4.7 Nanokompozitlerin Kristallenme Davranışlarının İncelenmesi İçin Kullanılan Yöntemler

Poliamid-6 ve nanokompozitlerin eşsıl ve eşsıl-olmayan kristallenme kinetiklerini incelemek amacıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) kullanılmıştır. Analizler azot gazı akışı altında sabit akış hızında (20 ml/dak) Perkin Elmer DSC 4000 cihazı ile yürütülmüştür. Ortalama numune ağırlığı ise 8 mg olarak belirlenmiştir.

(i) DSC ile Eşsıl Kristallenme Kinetiği Analizleri

Eşsıl kristallenme kinetiği analizi için numuneler 25°C sıcaklıktan erime sıcaklıklarının üzerinde bir değer olan 250°C'ye 20°C/dakika ısıtma hızı ile ısıtılmışlar ve malzemelerin önceki ısıl geçişini ortadan kaldırmak amacıyla bu sıcaklıkta 1 dakika bekletilmişlerdir. Ardından, önceden kristallenme sıcaklığı (T_c) olarak belirlenen 195°C sıcaklığa 50°C/dakika soğutma hızı ile soğutulmuşlar ve kristallenmenin tamamlanması için bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmişlerdir. Zamanın bir fonksiyonu olan ısı akışının ekzotermik eğrileri eşsıl kristallenme kinetiğini incelemek amacıyla kullanılmıştır.

(ii) DSC ile Eşısıl-Olmayan Kristallenme Kinetiği Analizleri

Eşısıl-olmayan kristallenme kinetiği analizi için numuneler -10°C sıcaklıkta 2 dakika tutulduktan sonra 250°C 'ye $20^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızında ısıtılmışlar ve malzemelerin önceki ısıl geçmişini ortadan kaldırmak amacıyla bu sıcaklıkta 1 dakika bekletilmişlerdir. Daha sonra 250°C sıcaklıktan -10°C 'a kadar $20^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ soğutma hızında soğutulmuşlardır. Zamanın bir fonksiyonu olan ısı akışının ekzotermik eğrileri eşısıl-olmayan kristallenme kinetiğini incelemek amacıyla kullanılmıştır.

(iii) XRD ile Kristal Yapı Analizleri

Poliamid-6 ve nanokompozitlerin kristal yapısını incelemek amacıyla X-Işını Kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır. Analizler monokromatik CuK_{α} radyasyonu ile Rigaku D-Max 2200 X-Işını Kırınımı cihazı ile yürütülmüştür. Anod voltaj ve akımı sırasıyla 40 kV ve 30 mA olarak belirlenmiştir. Kırınım açısı olan 2θ , 5° - 45° aralığında, tarama hızı ise $1^{\circ}/\text{dakika}$ olarak kullanılmıştır. Ardından, elde edilen XRD eğrilerine dekonvolusyon işlemi uygulanmıştır. Dekonvolusyon işlemi PeakFitv4.11 programı ile Gaussian ve Lorentz pik modellemeleri kullanılarak yapılmıştır.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 Oksidatif Fonksiyonelleştirilen ve Aminosilanlanan Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

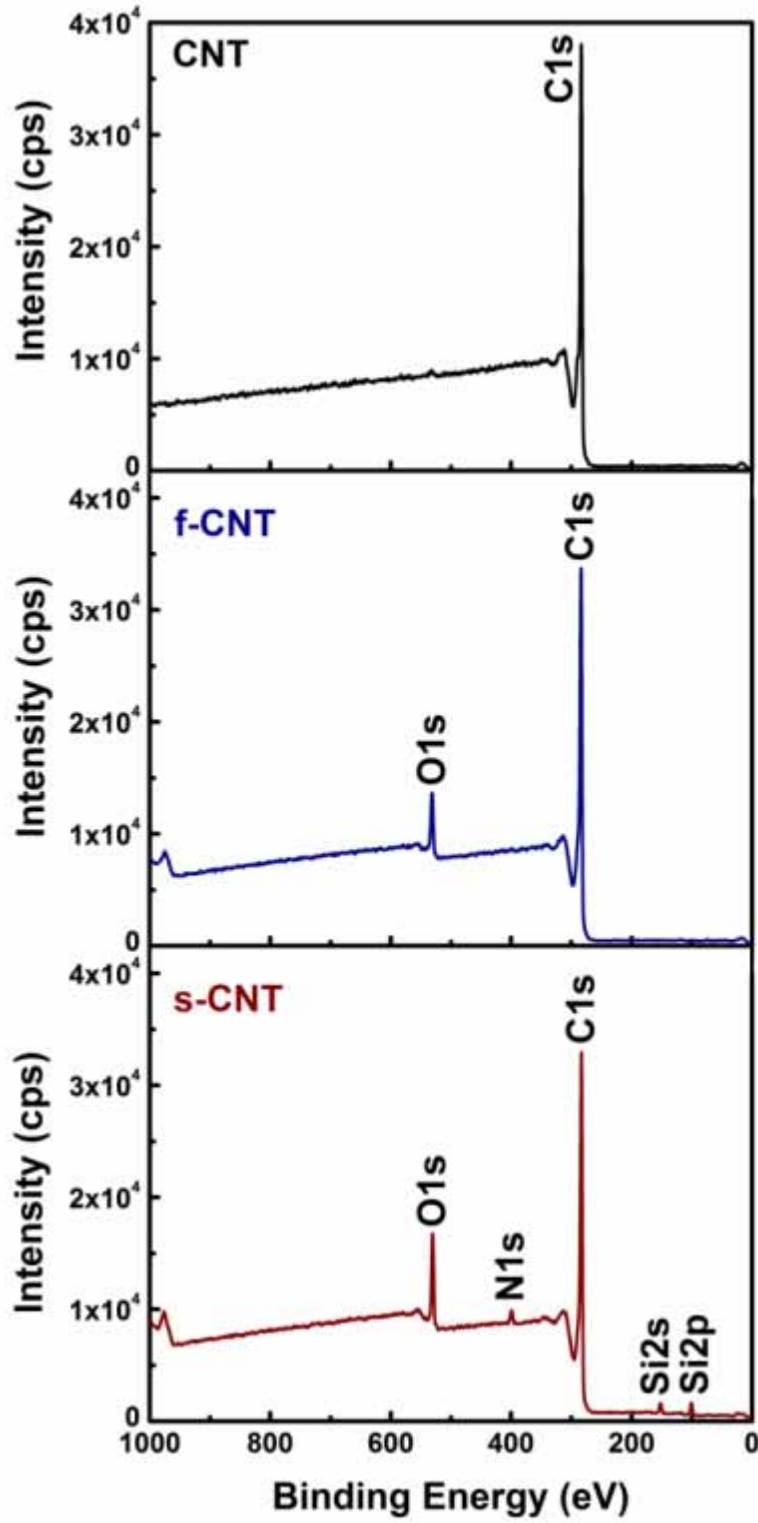
(i) XPS ile Elde Edilen Bulgular

İşlem görmemiş CNT, f-CNT ve s-CNT yüzeyleri üzerinde oluşmuş olabilecek fonksiyonel grupların element bileşimleri üzerine bilgi elde edebilmek amacıyla uygulanan ilk karakterizasyon yöntemi X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) dir. Şekil 13 işlem görmemiş CNT'lerin temel olarak 283 eV bağlanma enerjisindeki C1s karbon pikinden oluştuğunu göstermektedir. Oksidatif fonksiyonelleştirme sonrasında f-CNT yüzeyleri üzerinde 533 eV bağlanma enerjisindeki O1s piki gibi yeni keskin oksijen pikleri oluşmuştur. Aminosilanlama sonrasında s-CNT yüzeyleri üzerinde diğer piklere ek olarak; 101, 152 ve 400 eV bağlanma enerjilerinde sırasıyla Si2p, Si2s ve N1s olmak üzere yeni pikler de oluşmuştur.

Çizelge 4'de XPS analizi ile elde edilen CNT yüzeylerinin element bileşimi gösterilmektedir. Oksidatif fonksiyonelleştirme sonrasında f-CNT yüzeyindeki oksijenin atomik yüzdesinin %7.6'ya yükselmiş olması f-CNT yüzeylerinde –OH ve –COOH gibi fonksiyonel grupların oluşmasından kaynaklanmaktadır. f-CNT yüzeyleri üzerindeki karbon atomlarının işlem görmemiş CNT'lere göre az olması, f-CNT yüzeylerindeki karbon atomlarının oksijen atomlarına bağlanmış olmasından ileri gelmektedir. s-CNT yüzeyleri üzerinde silisyum ve azotun atomik yüzdelerinin %2.0 olarak bulunması ise silan ve amino gruplarının CNT yüzeylerine bağlanmış olduğunu göstermektedir.

s-CNT yüzeyleri üzerinden ek bilgiler alabilmek amacıyla Si2p pikinin dekonvolusyonu yapılmıştır. Şekil 14 Si2p pikinin 101.3 ve 102.8 eV bağlanma enerjilerinde olmak üzere farklı Si fonksiyonelliklerini belirten iki pikten oluştuğunu göstermektedir. 101.3 eV bağlanma enerjisinde beliren pik CNT yüzeyleri üzerindeki oksijen atomlarının silisyum atomları ile bağlandığını (Si-O-C) göstermekte iken, 102.8 eV bağlanma enerjisindeki pikin

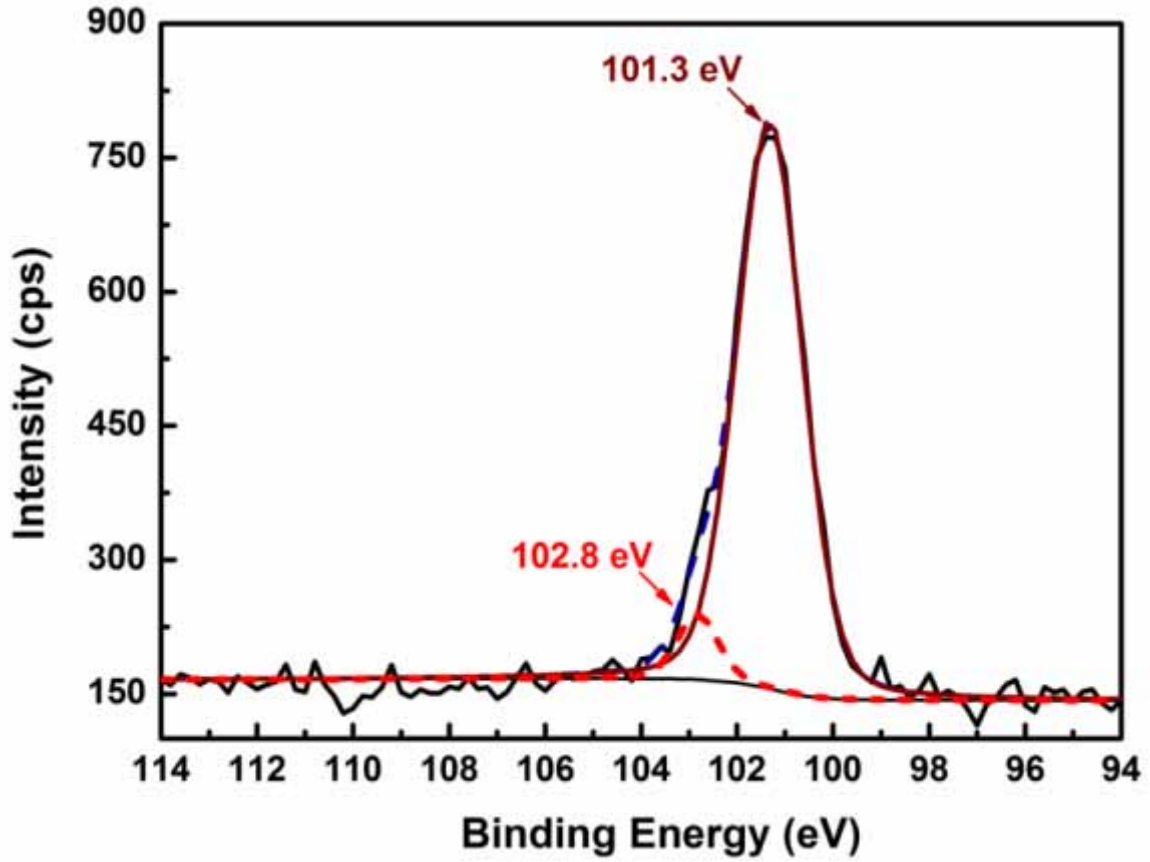
ise aminosilan moleküllerinin silanol oligomerlerine yoğunlaşması ile oluşan Si-O-Si bağlarından kaynaklandığını göstermektedir.



Şekil 13. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminosilanlanan (s-CNT) Karbon Nanotüplerin X-Işını Fotoelektron Spektrumları

Çizelge 4. Karbon Nanotüp Yüzeylerinin XPS ile Element Analizi (%at)

	CNT	f-CNT	s-CNT
C1s	99.4	92.0	86.5
O1s	-	7.6	9.5
Si2p	-	-	2.0
N1s	-	-	2.0



Şekil 14. XPS ile Elde Edilen Si2p Pikinin Dekonvolusyonu

(ii) FT-IR ile Elde Edilen Bulgular

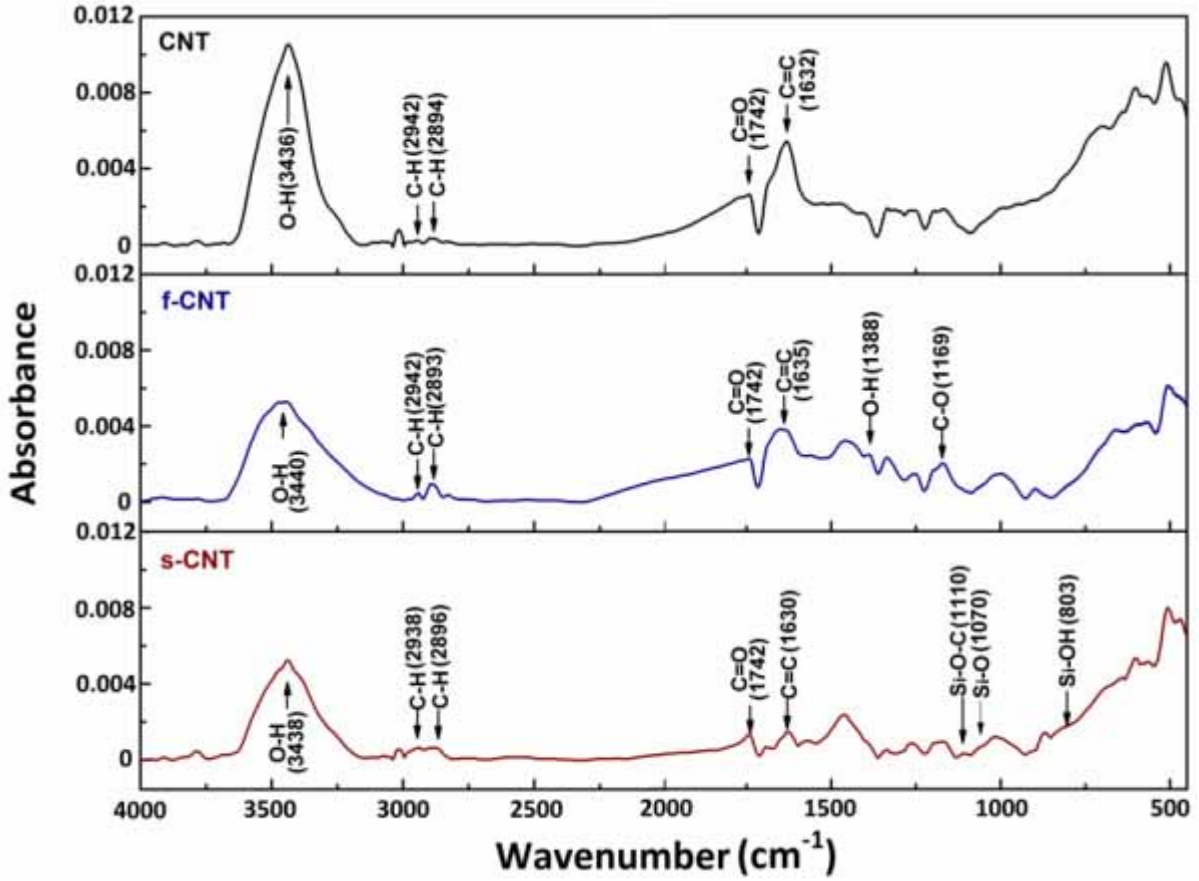
Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR) karbon nanotüplerin oksidasyon ve aminosilanlama yoluyla fonksiyonelleştirilmesi ile oluşan yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi için kullanılmıştır. Şekil 15 işlem görmemiş CNT, f-CNT ve s-CNT'lerin FT-IR spektrumlarını karşılaştırmaktadır.

3436 cm^{-1} dalga sayısında beliren absorpsiyon bandı, işlem görmemiş CNT'lerin yüzeyleri üzerindeki hidroksil grupların (-OH) varlığından kaynaklanmaktadır. Bu hidroksil grupları, Ramanathan ve araştırma grubu (Ramanathan, 2005) tarafından da benzer şekilde tartışıldığı gibi, ortam atmosferindeki nemden veya CNT'lerin saflaştırma işlemi sırasında oksidasyonundan oluşmaktadır.

Pelletlerin oluşturulduğu KBr tozları içerisindeki nemin tam olarak giderilemediği düşünüldüğü için O-H titreşimlerinin çoğunluğunun; saflaştırma işlemi sırasında CNT'lerin yüzeylerine bağlanan fonksiyonel gruplardan değil de, KBr tozları içerisindeki nemden kaynaklandığını söylemek mümkündür. 1632 cm^{-1} dalga sayısında beliren bir diğer absorpsiyon bandını CNT yapısından kaynaklanan konjuge C=C gerilmeleri oluşturmaktadır.

2942 ve 2894 cm^{-1} dalga sayısında meydana gelen bantlar sırasıyla asimetric ve simetric metilen gerilme bantlarına aittir. Bu fonksiyonel grupların varlığı, işlem görmemiş CNT'lerin üretim ve/veya saflaştırma prosesleri esnasında meydana gelen birçok fonksiyonel gruba sahip olabileceğini göstermektedir.

f-CNT'ler için 3440 cm^{-1} dalga sayısında beliren absorpsiyon piki O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. 1742 cm^{-1} dalga sayısındaki bant hidroksil bileşenlerinin oksidasyonu sırasında oluşan karboksil gruplarından kaynaklanan karbonil gruplarının (C=O) gerilme titreşimlerinden oluşabilmektedir. Buna benzer gözlemler Aviles ve araştırma grubu (Aviles, 2009) tarafından da yapılmıştır.



Şekil 15. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminosilanlanan (s-CNT) Karbon Nanotüplerin FT-IR Spektrumları

f-CNT'lerin FT-IR spektrumu bazı ek özellikler de göstermektedir. Örneğin, Kuznetsova ve araştırma grubu (Kuznetsova, 2000) tarafından da benzer şekilde açıklandığı üzere, 1169 cm^{-1} dalga sayısında beliren yeni bant C-O karboksil gruplarının gerilme titreşimini göstermektedir. 1388 cm^{-1} dalga sayısında beliren pik, karboksil gruplarında bulunan O-H gruplarının eğilme titreşimlerinden kaynaklanabilmektedir. Bu durum Grossiord ve araştırma grubu (Grossiord, 2006) tarafından da benzer şekilde tartışılmıştır.

Tüm bu yorumlar göz önüne alındığında, f-CNT'lerin FT-IR spektrumu, CNT yüzeyleri üzerine karboksilik asit gruplarının kovalent bağlanışına dair kesin kanıtlar oluşturmaktadır. Bu gözlemler, konsantre $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ asit çözeltisi kullanılarak yapılan oksidatif fonksiyonelleştirme işlemi ile CNT yüzeyleri üzerine yüzey fonksiyonel gruplar eklenebildiğini ve sonrasında meydana gelecek aminosilanlama molekülleri ile kimyasal reaksiyonlar için CNT'lerin yüzey aktivitesini arttırabildiğini göstermektedir.

s-CNT'ler için, CNT yüzeyleri ile aminosilan molekülleri arasındaki kimyasal etkileşimler Satyanarayana ve araştırma grubu (Satyanarayana, 2000) tarafından da belirtildiği gibi; 1110 cm^{-1} dalga sayısındaki Si–O–C gerilmeleri, 1070 cm^{-1} deki Si–O titreşim piki ve 803 cm^{-1} deki Si–OH gerilme modu ile kanıtlanmaktadır.

s-CNT'ler, f-CNT'ler ile kıyaslandığında 1742 cm^{-1} dalga sayısında karboksil gruplarının daha zayıf absorpsiyonunu göstermektedirler. 1388 cm^{-1} dalga sayısında O-H karboksil gruplarında bulunan eğilim titreşimlerini gösteren bant ise kaybolmuştur. CNT'lerin yüzeyleri üzerinde bu grupların kayboluşu CNT'ler ile aminosilan arasındaki kimyasal etkileşimleri desteklemektedir.

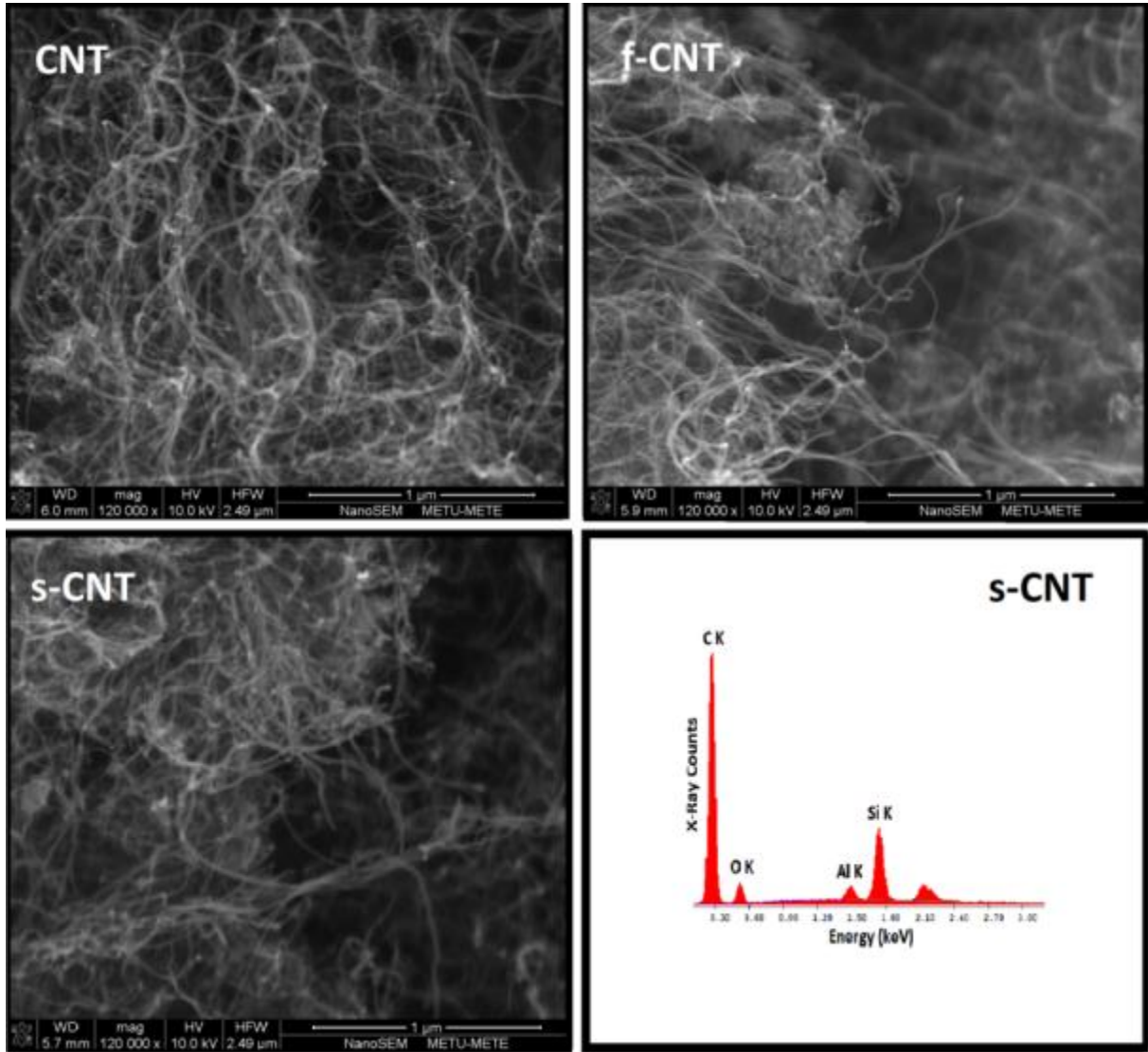
(iii) SEM-EDS ile Elde Edilen Bulgular

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) öncelikli olarak CNT'lerin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla kullanılmıştır. Şekil 16'daki SEM görüntüleri, işlem görmemiş CNT'lerin van der Waals etkileşimlerinden dolayı topaklanarak demetler haline gelmeye eğilimli olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak, CNT yüzeylerinin genellikle hidrofobik ve kimyasal olarak inert olmaları birçok polimer matris ile arayüzey bağlanmalarının zayıf olmasına neden olur.

Oksidatif fonksiyonelleştirme ve aminosilanlama CNT'lerin hidrofobikliğini azaltarak topaklarda açılmaların olmasını ve demetlerin ayrışmasını sağlar. Şekil 16 aynı zamanda fonksiyonelleştirme sonrasında CNT'lerin yapılarında ciddi bir hasarın oluşmadığını göstermektedir. Bu durum CNT'lerin konsantre asit çözeltisi ile oksidatif fonksiyonelleştirme işlemine dayanıklı olduğunu göstermektedir.

SEM aynı zamanda CNT'lerin oksidatif fonksiyonelleştirilmesi ve aminosilanlanması üzerine kanıt oluşturmak amacıyla EDS analizleri ile birlikte kullanılmıştır. SEM-EDS spektrumunun bir örneği (s-CNT) Şekil 16'da verilmekle birlikte, tüm CNT yüzeylerinin EDS analizinden elde edilen element bileşimleri (%ağ. ve %at.) Çizelge 5'te verilmiştir. Buna göre işlem görmemiş CNT'lerin temel olarak karbon ve oksijen elementlerinden oluştuğu görülmektedir.

Belirlenen bir miktar alüminyum elementinin CNT'lerin belirli metal katalizörler ile üretim ve/veya saflaştırma proseslerinden kaynaklanabileceğini göstermektedir.



Şekil 16. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminosilanlanan (s-CNT) Karbon Nanotüplerin SEM Görüntüleri ile s-CNT'lerin EDS Spektrumu

Çizelge 5'te gösterildiği gibi, işlem görmemiş CNT'lerin yüzeyleri üzerindeki oksijen atomlarının ağırlık yüzdesi %3.58 iken, f-CNT ve s-CNT için bu oran sırasıyla %9.88 ve %9.76 olmaktadır. Bu artışlar (%100'den fazla) oksidatif fonksiyonelleştirme prosesinin başarı ile tamamlandığını göstermektedir. CNT'lerin oksidatif fonksiyonelleştirilmesinden sonra alüminyum safsızlığının çoğunluğunun H_2SO_4/HNO_3 asit çözeltisi ile ortadan kaldırıldığı görülmektedir.

Çizelge 5. Karbon Nanotüp Yüzeylerinin SEM-EDS Element Analizi (%ağ. ve %at.)

	CNT		f-CNT		s-CNT	
	%ağ.	%at.	%ağ.	%at.	%ağ.	%at.
C	88.99	93.69	86.33	90.46	82.47	88.54
O	3.58	2.83	9.88	7.77	9.76	7.86
Al	7.43	3.48	3.79	1.77	1.20	0.58
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	6.57	3.02

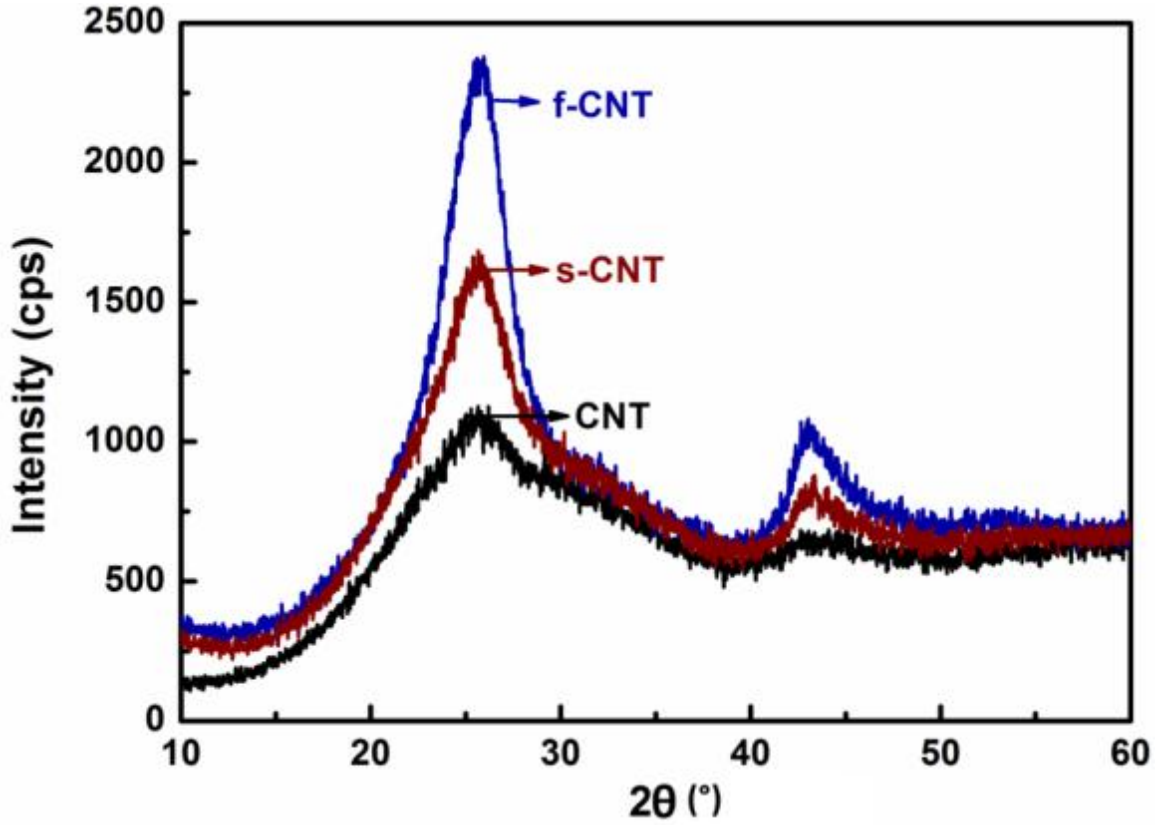
s-CNT'lerin EDS spektrumunda 1.8 keV civarındaki beliren pik ile kanıtlanan silisyum atomu f-CNT'lerin yüzeyleri üzerine aminosilan moleküllerinin kovalent bağlanmasına dair kanıt oluşturmaktadır. Aminosilanlanma aynı zamanda s-CNT yüzeylerinde O/C atomik yüzdesinin f-CNT'lere göre artışı (f-CNT için 0.085 iken s-CNT'ler için 0.089) ile de değerlendirilebilir. Bu artışın s-CNT yüzeyleri üzerindeki aminosilan moleküllerindeki oksijen atomları ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

(iv) XRD ile Elde Edilen Bulgular

X-Işını Kırınımı analizleri, oksidatif fonksiyonelleştirme ve aminosilanlama sonrasında f-CNT ve s-CNT'lerin kristal yapılarında değişiklik olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Şekil 17 işlem görmemiş CNT, f-CNT ve s-CNT'lerin XRD difraktomlarındaki *d*-mesafelerinin Bragg denklemine göre 0.34 nm'ye denk gelen birincil derece kırınım piklerinin $2\theta=25.6^\circ$ civarında olduğunu göstermektedir. Bu durum oksidatif fonksiyonelleştirme ve aminosilanlamanın CNT'lerin kristal yapısında önemli bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir.

CNT'lerin XRD difraktomları arasındaki en önemli farklılık birincil derece kırınım piklerinin yoğunluklarıdır. Bu farklılık, f-CNT'lerin fonksiyonel grupları ile s-CNT'lerin aminosilan gruplarında bulunan elementlerin farklı absorpsiyon katsayılarından kaynaklanıyor olabilir. Bu farklılığın bir diğer nedeni ise Chen ve araştırma grubunun (Chen, 2005) da belirttiği gibi,

CNT'lerin oksidatif fonksiyonelleştirilmesi ile birlikte amorf karbonun dönüşümünün grafitlenme derecesinde meydana getirdiği artış da olabilir.



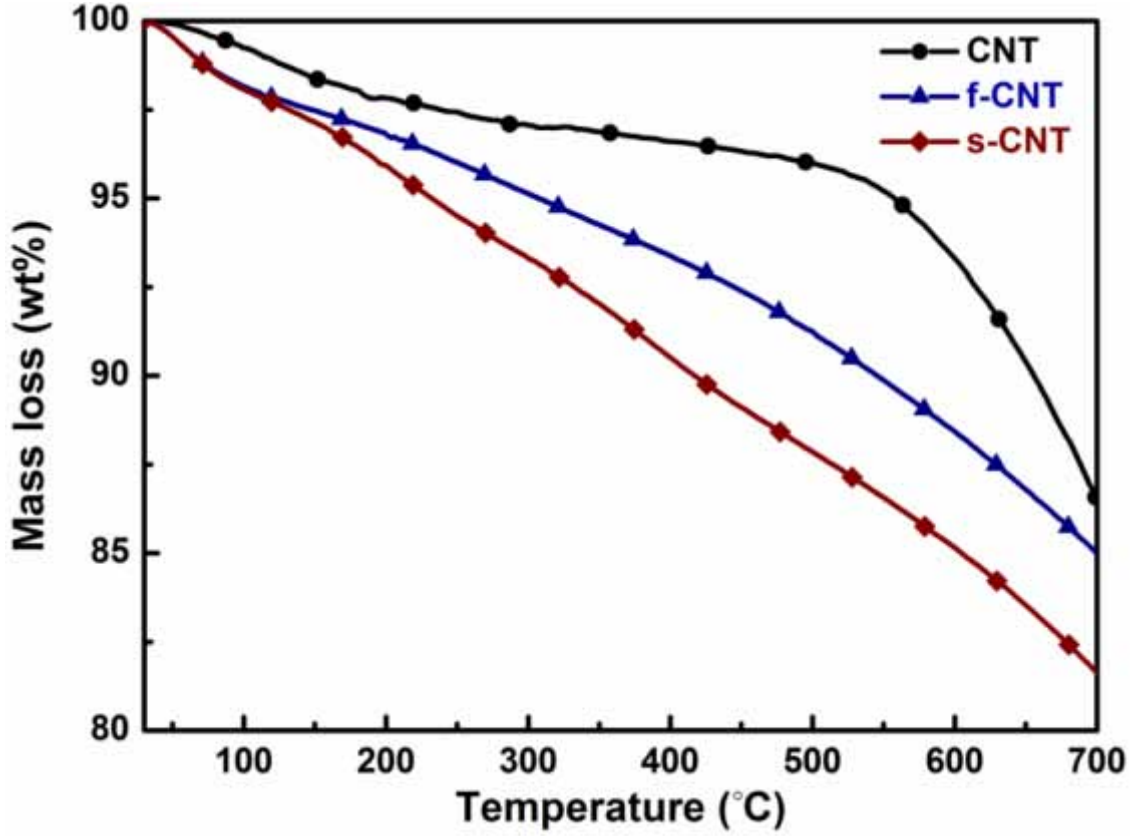
Şekil 17. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminolananan (s-CNT) Karbon Nanotüplerin XRD Difraktomları

(v) TGA ile Elde Edilen Bulgular

Şekil 18 işlem görmemiş CNT, f-CNT ve s-CNT'lerin termogravimetrik analiz eğrilerini göstermektedir. Buna ek olarak, CNT'lerin %5 ağırlık ve %10 ağırlık ısı bozunma sıcaklıkları Çizelge 6'da verilmiştir.

Şekil 18 işlem görmemiş CNT'lerin ısı bozunumunun 550°C civarında başladığını, bununla birlikte f-CNT ve s-CNT'ler için ise aşamalı bir düşüşün var olduğunu göstermektedir. Çizelge 6 işlem görmemiş CNT'lerin %5 ağırlık ve %10 ağırlık ısı bozunma sıcaklıklarının ($T_{\%5}$ ağırlık ve $T_{\%10}$ ağırlık) sırasıyla 558°C ve 656°C olduğunu göstermektedir. Bu sıcaklıklar f-CNT için

307°C ve 545°C iken s-CNT için ise 232°C ve 417°C olarak belirtilmiştir. Bu durum, s-CNT'lerin kütle kaybındaki aşamalı artışın f-CNT'lerinkinden daha yüksek olduğunu göstermektedir. Böylece s-CNT'lere bağlanan aminosilan gruplarının, f-CNT'lere bağlı olan karboksil ve hidroksil gruplarından daha düşük sıcaklık dayanımına sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 18. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminosilanlanan (s-CNT) Karbon Nanotüplerin TGA Eğrileri

Çizelge 6. Karbon Nanotüplerin TGA ile Elde Edilen Isıl Bozunma Sıcaklıkları

	T _{%5 ağ.} (°C)	T _{%10 ağ.} (°C)
CNT	558	656
f-CNT	307	545
s-CNT	232	417

5.2 Oksidatif Fonksiyonelleştirme ve Aminosilanlama İşlemlerinin Karbon Nanotüplerin Dağılımı Üzerine Etkileri

Karbon nanotüplerin polimer matris içerisinde dağılımının, nanotüplerin matris tarafından ıslatılması ve ardından matris içerisine tek tek yayılması olmak üzere iki aşamadan meydana geldiği bilinmektedir. İşlem görmemiş CNT'ler nanotüp yüzeyleri ile poliamid molekülleri arasındaki zayıf arayüzey etkileşimlerden dolayı gerektiği gibi ıslatılamazlar. Bu yüzden poliamid matris içerisinde işlem görmemiş CNT'lerin homojen dağılımı beklenemez.

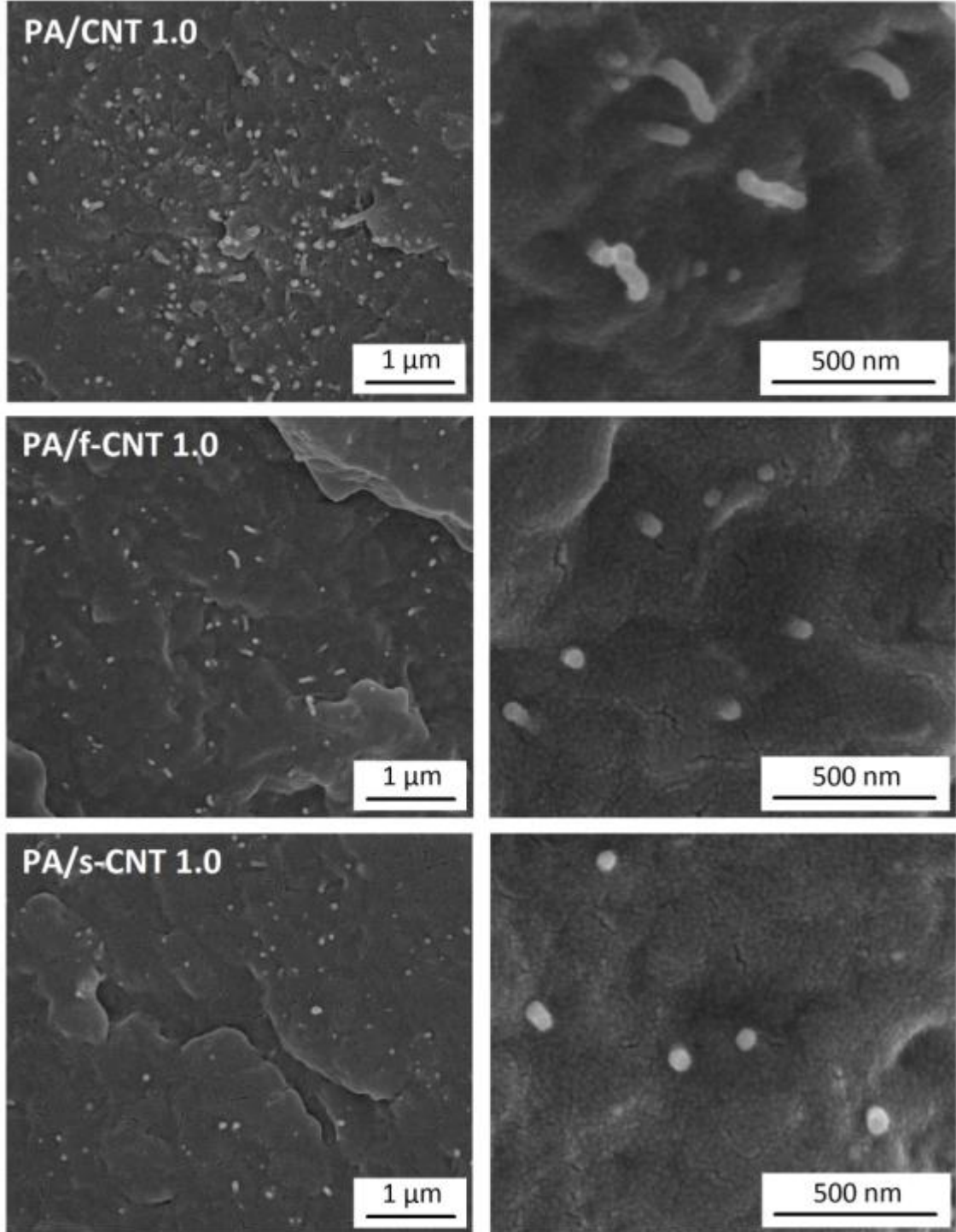
Oksidatif fonksiyonelleştirme karbon nanotüplerin hidrofilikliğini arttırarak nanotüpler ile poliamid arasında daha güçlü arayüzey etkileşimlerin oluşmasına yol açar. Böylece bu işlem, karbon nanotüplerin poliamid matris tarafından ıslatılma derecesini arttırarak nanotüplerin matris içerisinde daha iyi dağılımını sağlar. f-CNT'lerin daha düzenli dağılımını sağlayan bir başka neden ise nanotüplerin asit ile işlem görmesi sonucu kısalan boylarından kaynaklanabilir. Karbon nanotüplerin boyları azaldıkça, matris içerisinde topaklanmalarının da azalması beklenmektedir.

Karbon nanotüplerin aminosilanlanması, f-CNT'lerin yüzey fonksiyonel grupları ile aminosilan molekülleri arasında oluşan kovalent bağlanma nedeniyle en güçlü arayüzey etkileşimleri sağlar. Bu yüzden s-CNT'ler etkin olarak ıslatılarak poliamid matris içerisinde homojen dağılım gösterirler.

Şekil 19 %1 ağırlık oranında CNT, f-CNT ve s-CNT içeren nanokompozitlerin SEM görüntülerini göstermektedir. Bu görüntüler doğrultusunda karbon nanotüplerin matris içerisinde enjeksiyon kalıplama eksenine doğrultusunda yönlendiği ve bu yüzden kırılma yüzeyi görüntülerinde sadece yüzeyden çıkmış karbon nanotüp uçlarının görüldüğü söylenebilir. Şekil 19 poliamid-6 matris içerisinde işlem görmemiş CNT'lerin düzensiz dağılımını, f-CNT'lerin ise daha düzenli dağılımını göstermektedir. Matris içerisinde en homojen dağılımın ise s-CNT'ler ile elde edildiği açıkça görülebilmektedir.

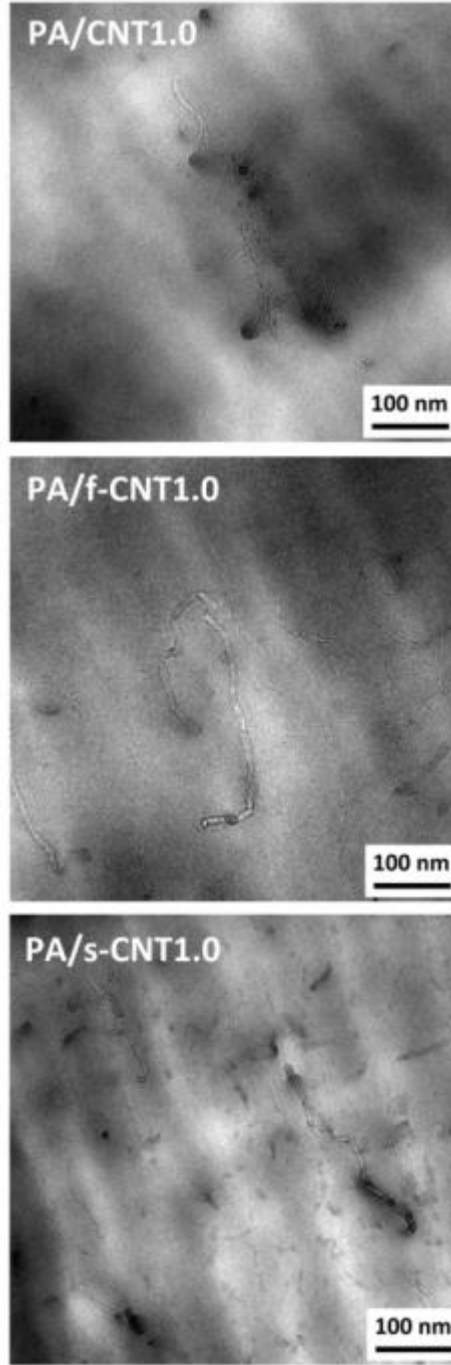
Bununla birlikte Şekil 19, işlem görmemiş CNT'lerin matris yüzeyinden çıkmış uçlarının f-CNT ve s-CNT'lere göre daha uzun olduğunu göstermektedir. Bu durum matris ile yetersiz kimyasal bağlanma sonucu oluşmaktadır. s-CNT'lerin yüzeyden çıkmış uçlarının uzunlukları

ise nanotüp yüzeyleri ile matris arasında güçlü kovalent etkileşimlerden dolayı çok kısa gözükmektedir.



Şekil 19. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminosilanlanan (s-CNT) %1 ağırlık Oranındaki Karbon Nanotüplerin Poliamid-6 Matrisi İçerisinde Dağılımlarını Gösteren SEM Görüntüleri

Şekil 20 ise yine %1 ağırlık oranında işlem görmemiş CNT, f-CNT ve s-CNT'lerin poliamid-6 matrisi içerisindeki TEM görüntülerini göstermektedir. Bu görüntüler de aynen SEM görüntülerinde olduğu gibi, işlem görmemiş CNT'lerin topaklanarak demetler haline gelmeye eğilimli olduğunu göstermekte iken oksidatif fonksiyonelleştirme ve aminosilanlamanın CNT'lerin poliamid matriste daha homojen dağılımı sağladığını göstermektedir.

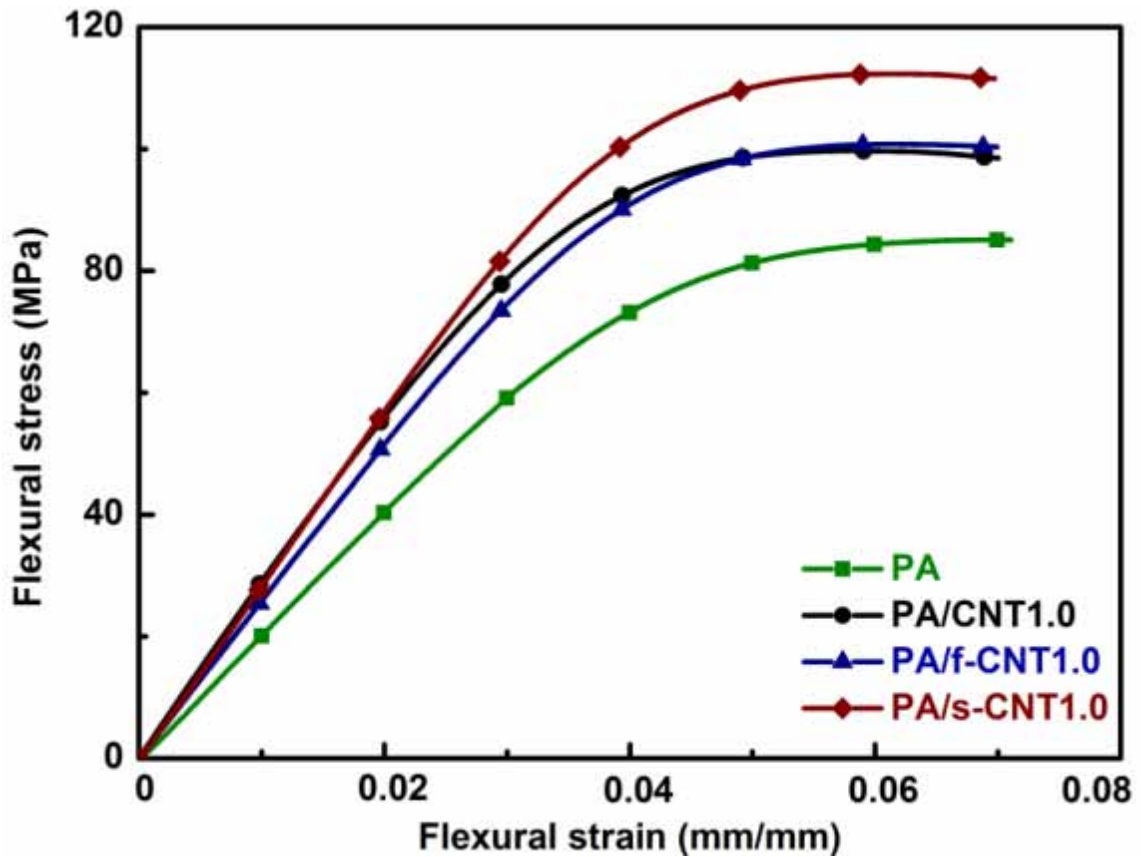


Şekil 20. İşlem Görmeyen (CNT), Oksidatif Fonksiyonelleştirilen (f-CNT) ve Aminosilanlanan (s-CNT) %1 ağırlık Oranındaki Karbon Nanotüplerin Poliamid-6 Matrisi İçerisinde Dağılımlarını Gösteren TEM Görüntüleri

5.3 Oksidatif Fonksiyonelleştirilen ve Aminosilanlanan Karbon Nanotüplerin Poliamid-6 Nanokompozitlerinin Mekanik ve Isıl Özelliklerine Etkileri

(i) Eğme Testleri Sonuçları

Poliamid-6 ve %0.1, %0.5 ve %1.0 ağırlık oranlarında karbon nanotüp içeren Poliamid-6 nanokompozitlerinin mekanik performansını incelemek amacıyla önce eğme testleri yapılmıştır. Poliamid ve %1.0 ağırlık oranında işlem görmemiş CNT, f-CNT ve s-CNT içeren nanokompozitlerin tipik eğme gerilimi – eğme gerinimi eğrileri Şekil 21’de gösterilmektedir. Tüm numuneler için eğme dayanımı ve eğme modülü değerleri toplu olarak Şekil 22’de, standart sapma değerleri ise Çizelge 7’de verilmektedir.



Şekil 21. Poliamid ve %1 ağırlık oranında Karbon Nanotüpler İçeren PA Nanokompozitlerinin Tipik Eğme Gerilimi - Eğme Gerinimi Eğrileri

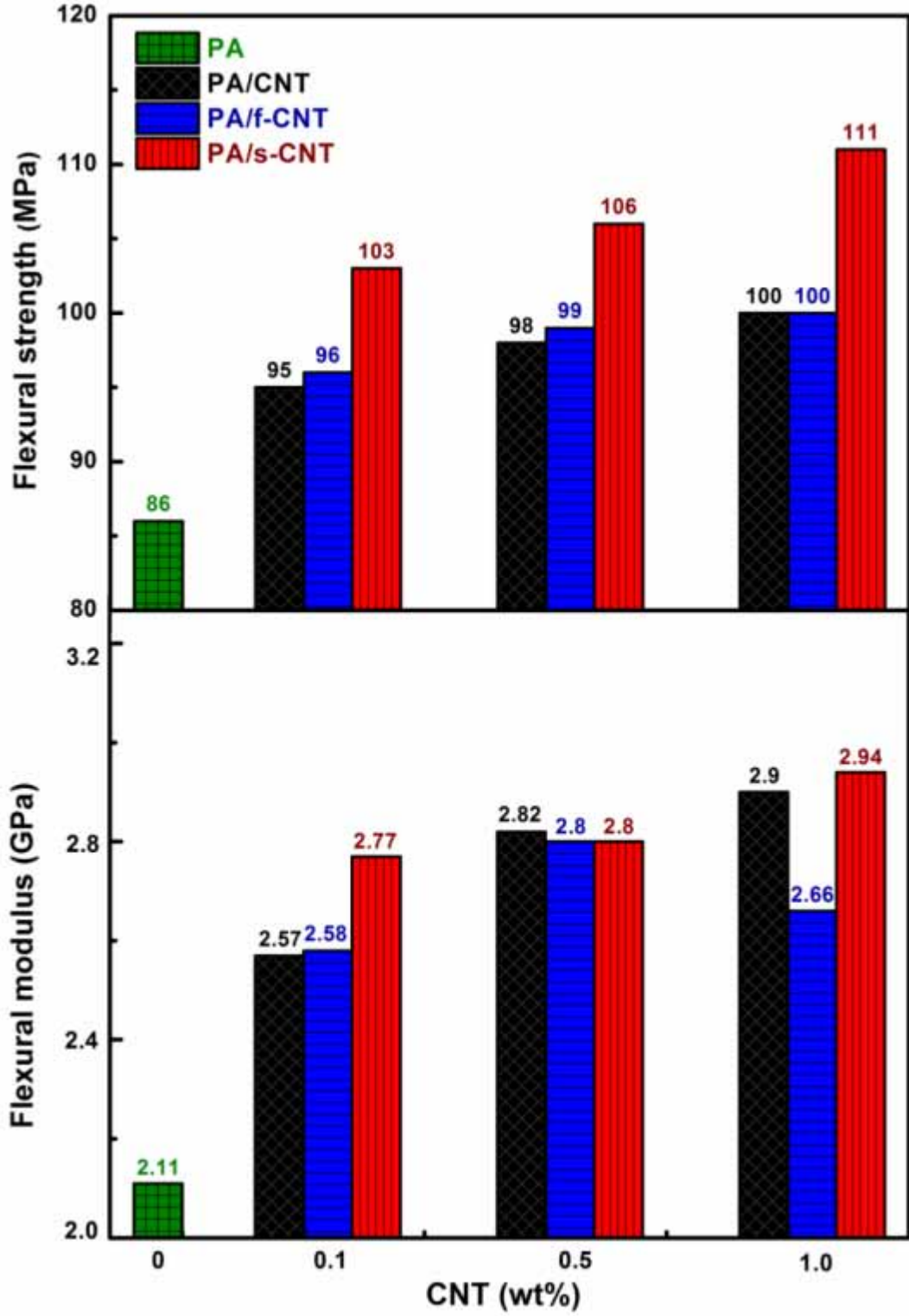
Şekil 22 ve Çizelge 7 işlem görmemiş CNT'lerin kullanımının bile eğme dayanımı ve eğme modülü değerlerini belirli bir miktar arttırdığını göstermektedir. Bu durum, poliamide karbon nanotüplerin eklenmesi ile birlikte poliamid moleküler zincir hareketlerinin azaltılması ile açıklanabilir.

Karbon nanotüpler oksidasyon (f-CNT) ve aminosilanlama (s-CNT) ile fonksiyonelleştirildiklerinde ise eğme dayanımı ve modülü değerleri daha da artmıştır. Çünkü bu işlemler arayüzeyde hidrojen veya kovalent etkileşimler oluşturarak, nanotüp yüzeyleri ile poliamid molekülleri arasında arayüzey bağlanmayı güçlendirmektedir. Böylece, matristen takviye malzemesine yük transferi etkin olarak sağlanabilmektedir.

Çizelge 7. PA ve PA/CNT Nanokompozitlerinin Eğme Özellikleri

Numuneler	Eğme Dayanımı (MPa)	Eğme Modülü (GPa)
PA	86 ± 3.4	2.11 ± 0.08
PA/CNT 0.1	95 ± 1.5	2.57 ± 0.09
PA/CNT 0.5	98 ± 0.3	2.82 ± 0.09
PA/CNT 1.0	100 ± 0.9	2.90 ± 0.02
PA/f-CNT 0.1	96 ± 1.3	2.58 ± 0.13
PA/f-CNT 0.5	99 ± 1.8	2.80 ± 0.14
PA/f-CNT 1.0	100 ± 0.6	2.66 ± 0.10
PA/s-CNT 0.1	103 ± 0.4	2.77 ± 0.07
PA/s-CNT 0.5	106 ± 1.4	2.80 ± 0.03
PA/s-CNT 1.0	111 ± 1.2	2.94 ± 0.05

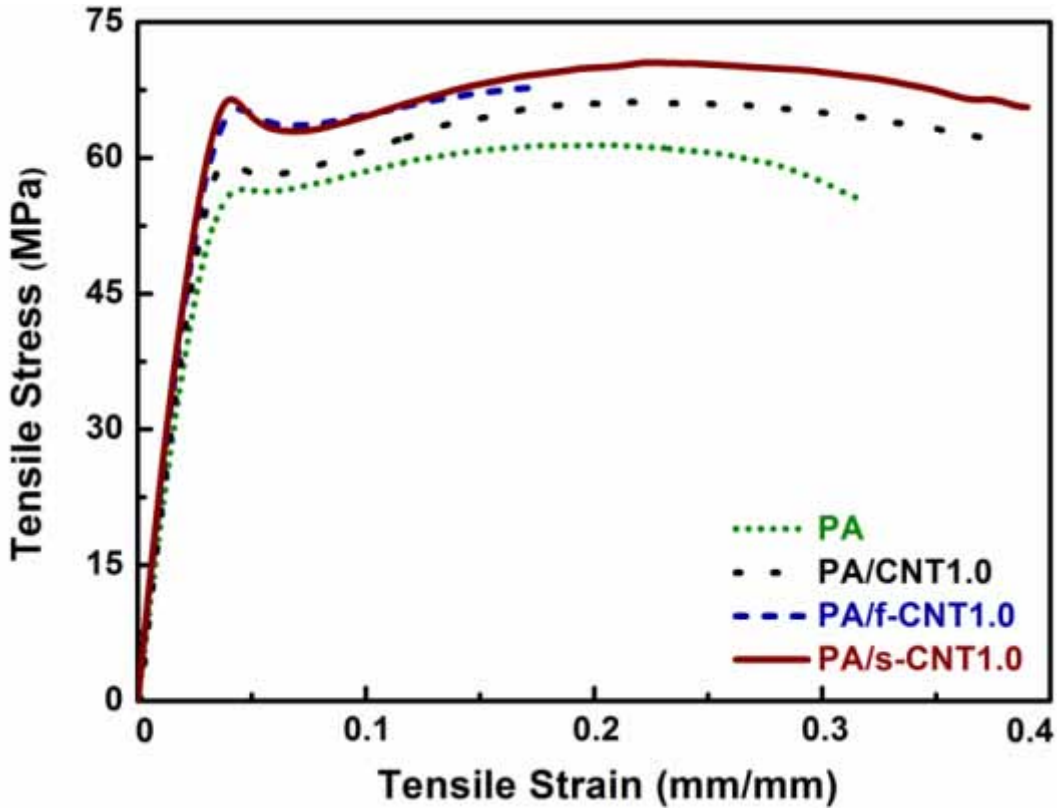
Bu bağlamda, eğme dayanımı ve eğme modülü değerlerinde en fazla yükselme PA/s-CNT 1.0 nanokompozitinde görülmektedir. Poliamid ile kıyaslandığında, eğme dayanımı ve eğme modülü değerlerindeki artışın sırasıyla %30 ve %40 olduğu görülmektedir.



Şekil 22. Poliamid Matrise Karbon Nanotüplerin Eklenmesinin Nanokompozitlerin Eğme Dayanımı ve Eğme Modülü Üzerine Etkileri

(ii) Çekme Testleri Sonuçları

İşlem görmemiş CNT, f-CNT ve s-CNT'lerin poliamidin mekanik performansı üzerine etkilerini incelemek amacıyla, her bir nanotüpün üç farklı grubu için (%0.1, %0.5, %1.0 ağı.) eğme testlerinden sonra ayrıca çekme testleri de uygulanmıştır. Poliamid ve %1.0 ağı. karbon nanotüp içeren nanokompozitler için tipik çekme gerilimi – çekme gerinimi eğrileri Şekil 23'te verilmiştir. Poliamid matrise karbon nanotüplerin eklenmesinin nanokompozitlerin akma dayanımı ve Young modülü üzerine etkileri ise Şekil 24'te verilmiştir. Akma dayanımı, Young modülü, çekme dayanımı ve kırılmadaki % uzama değerleri standart sapma verileri ile birlikte ayrıntılı olarak Çizelge 8'de gösterilmektedir.



Şekil 23. Poliamid ve %1 ağı. Oranında Karbon Nanotüpler İçeren PA Nanokompozitlerinin Tipik Çekme Gerilimi - Çekme Gerinimi Eğrileri

Şekil 23 ve Çizelge 8, işlem görmemiş CNT'lerin kullanımının bile akma ve çekme dayanımı ve Young modülü değerlerini belirli bir değere kadar arttırdığını göstermektedir. Bu durum yine poliamid moleküler zincir hareketlerinin azalması ile açıklanabilir.

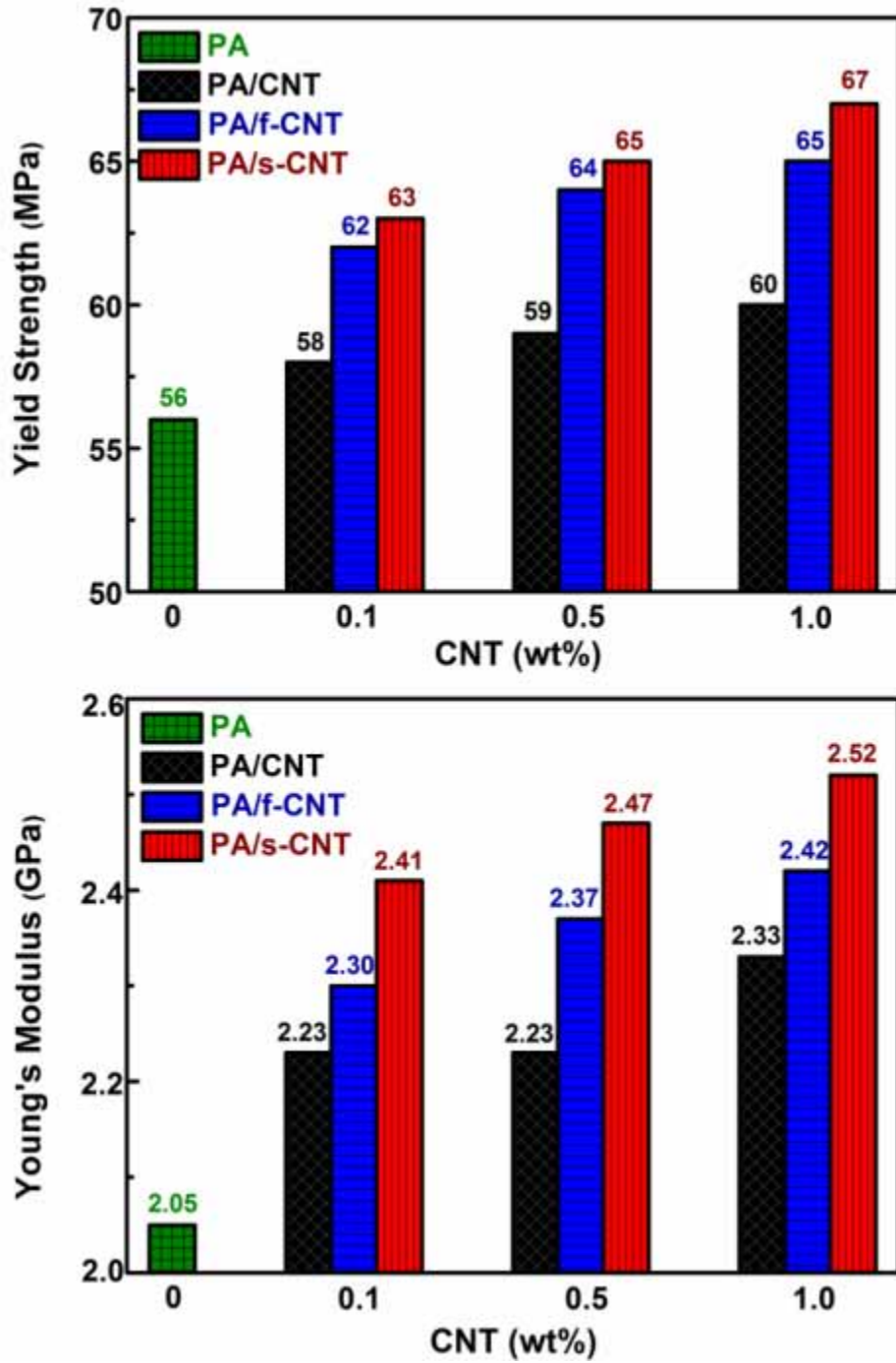
Karbon nanotüpler, oksidasyon (f-CNTs) ve aminosilanlama (s-CNTs) ile fonksiyonelleştirildiklerinde ise akma ve çekme dayanımı ve Young modülü değerleri daha da artmıştır. Çünkü bu işlemler arayüzeyde hidrojen veya kovalent etkileşim oluşturarak, nanotüp yüzeyleri ile poliamid molekülleri arasında arayüzey bağlanmayı güçlendirmektedir. Böylece, matristen takviye malzemesine yük transferi etkin olarak sağlanabilmektedir.

Çizelge 8. PA ve PA/CNT Nanokompozitlerinin Çekme Özellikleri

Numuneler	Akma Dayanımı (MPa)	Young Modülü (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kırılmadaki % Uzama
PA	56 ± 1.0	2.05 ± 0.05	61 ± 0.9	32 ± 1.2
PA/CNT 0.1	58 ± 1.2	2.23 ± 0.05	66 ± 1.4	36 ± 1.3
PA/f-CNT 0.1	62 ± 0.8	2.30 ± 0.02	62 ± 1.2	8 ± 1.0
PA/s-CNT 0.1	63 ± 1.5	2.41 ± 0.07	68 ± 1.7	40 ± 1.1
PA/CNT 0.5	59 ± 1.4	2.23 ± 0.06	66 ± 1.3	34 ± 1.4
PA/f-CNT 0.5	64 ± 0.7	2.37 ± 0.03	64 ± 1.1	10 ± 0.9
PA/s-CNT 0.5	65 ± 1.0	2.47 ± 0.04	69 ± 1.5	40 ± 1.7
PA/CNT 1.0	60 ± 1.5	2.33 ± 0.08	66 ± 1.4	38 ± 1.2
PA/f-CNT 1.0	65 ± 0.9	2.42 ± 0.03	68 ± 1.1	18 ± 1.0
PA/s-CNT 1.0	67 ± 1.4	2.52 ± 0.09	71 ± 1.6	40 ± 1.5

Bu bağlamda, akma dayanımı ve Young modülü değerlerinde en fazla yükselme PA/s-CNT1.0 nanokompozitinde görülmektedir. Poliamid ile kıyaslandığında, akma dayanımı ve Young modülü değerlerindeki artışın sırasıyla %20 ve %23 olduğu görülmektedir.

Çizelge 8 işlem görmemiş CNT'ler ve s-CNT'lerin kullanımının poliamidin çekme dayanımı ve kırılmadaki % uzama değerlerini arttırdığını göstermektedir. Örneğin, PA/s-CNT 1.0 nanokompoziti için çekme dayanımı ve kırılmadaki % uzama değerlerindeki artışların sırasıyla %16 ve %25 olduğu görülmektedir.



Şekil 24. Poliamid Matrise Karbon Nanotüplerin Eklenmesinin Nanokompozitlerin Akma Dayanımı ve Young Modülü Üzerine Etkileri

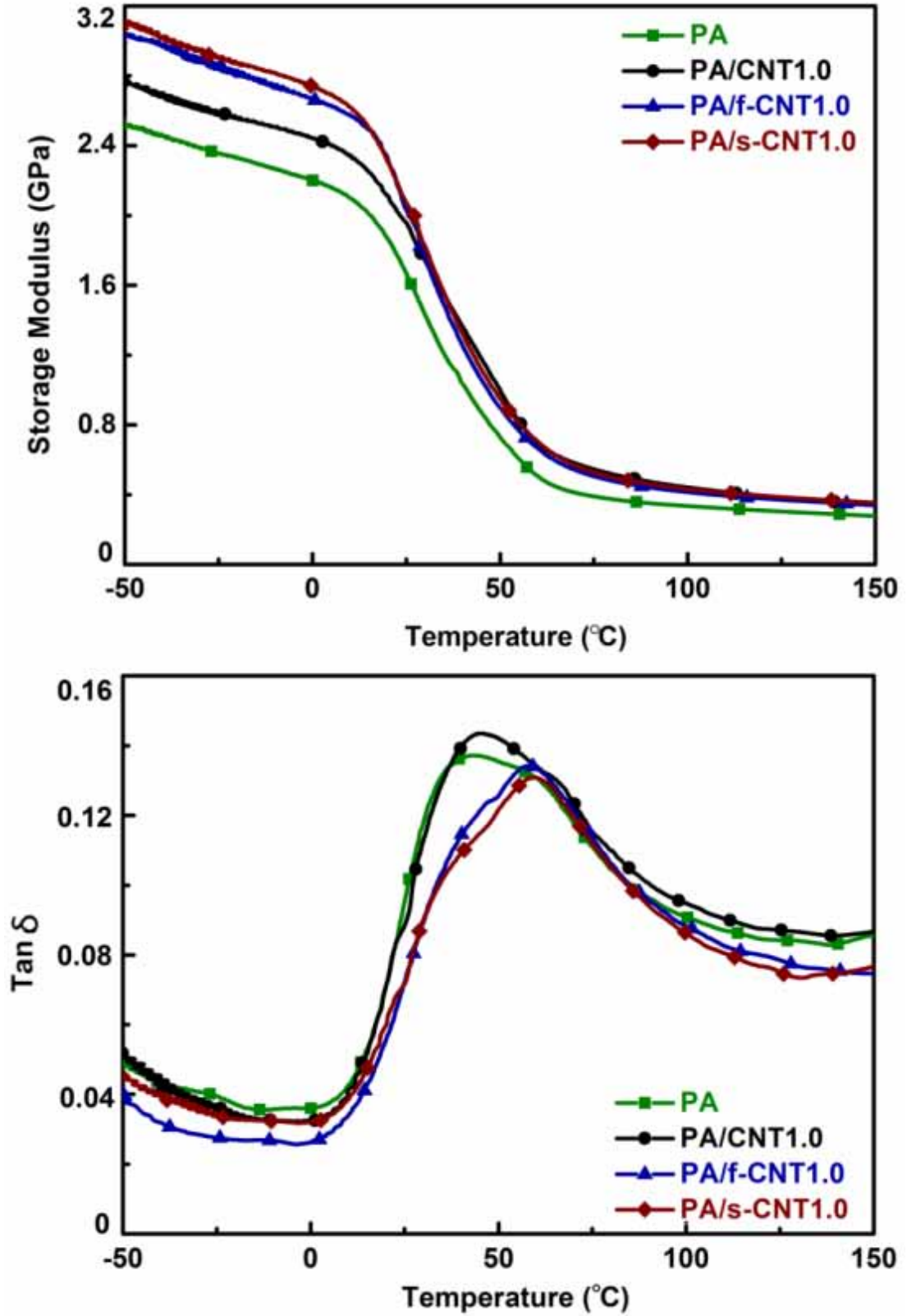
Bununla birlikte bu iki değer f-CNT içeren nanokompozitlerde azalma göstermiştir. Bu durum, çok güçlü asit işlemleri nedeniyle f-CNT'lerin uzunluklarının kısılmasından kaynaklanmaktadır. Nanotüp uzunluklarının kısılması matristen takviye malzemesine etkin yük transferini engellemiştir.

(iii) DMA Sonuçları

Dinamik Mekanik Termal Analiz (DMA) numunelerin ısıl-mekanik özelliklerini incelemek amacıyla yapılmıştır. Şekil 25'te %1.0 ağırlık oranında CNT, f-CNT ve s-CNT içeren numunelerin depolama modülü ve $\tan \delta$ eğrileri verilmiştir. Çizelge 9'da ise -25 ve 25°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta depolama modülü değerleri ile $\tan \delta$ eğrilerinin maksimum noktalarından alınan birincil geçiş sıcaklığı (T_g) değerlerini içeren tüm numunelerin verileri bulunmaktadır.

Çizelge 9. PA ve PA/CNT Nanokompozitlerinin Dinamik Mekanik Termal Özellikleri

Numuneler	-25°C'deki	25°C'deki	T_g (°C) ($\tan \delta$ pik değeri)
	Depolama Modülü (GPa)	Depolama Modülü (GPa)	
PA	2.36	1.66	42
PA/CNT 0.1	2.45	1.80	44
PA/f-CNT0.1	2.62	1.81	47
PA/s-CNT0.1	2.77	1.92	58
PA/CNT0.5	2.48	1.68	45
PA/f-CNT0.5	2.78	2.01	52
PA/s-CNT0.5	2.81	2.03	60
PA/CNT1.0	2.59	1.96	46
PA/f-CNT1.0	2.84	2.02	57
PA/s-CNT1.0	2.90	2.07	61



Şekil 25. PA ve %1.0 ağ. Oranında Karbon Nanotüp İçeren PA Nanokompozitlerinin Depolama Modülü ve Tan δ Eğrileri

Camsı bölgelerde örneğin Şekil 25'te görüldüğü üzere -25°C sıcaklık dolaylarında işlem görmemiş CNT takviyesi ile bile Poliamid-6'nın depolama modülü değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum Poliamid-6 omurgasındaki yan grupların hareketliliğinin azalması ile ilgilidir. Bununla birlikte işlem görmemiş CNT miktarı arttığında depolama modülü değerlerinde yükselme olmaktadır.

Çizelge 9 oksidatif fonksiyonelleştirme (f-CNT) ve aminosilanlamanın (s-CNT) -25°C sıcaklıkta Poliamid-6'nın depolama modülü değerlerini daha da fazla arttırdığını göstermektedir. %1.0 ağ. oranında f-CNT ve s-CNT ile takviye edilen numunelerin depolama modüllerindeki artış sırasıyla %20 ve %23 olmuştur. Bu artışlar oksidatif fonksiyonelleştirme ve aminosilanlama işlemlerinin nanotüpler ile polimer matris arasında daha güçlü kimyasal bağların oluşmasını sağlayarak yan grupların hareketliliğini daha da zorlaştırmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 25'teki $\tan \delta$ eğrilerinden 0°C sıcaklığın üzerinde tüm numunelerin depolama modülü değerlerinin önemli derecede düştüğü görülmektedir. Bunun sebebi sıcaklık ile birlikte polimer zincirlerinin ana omurgalarının birbiri üzerinde hareket etmeye başlamasıdır. Bununla birlikte Çizelge 9, 25°C sıcaklıkta işlem görmemiş CNT, f-CNT ve s-CNT kullanıldığında poliamid-6'nın depolama modülü değerinin yükseldiğini göstermektedir. Bu sıcaklıkta depolama modülündeki artışlar %1.0 ağ. oranında işlem görmemiş CNT, f-CNT ve s-CNT için sırasıyla %18, %22 ve %25 olmuştur. Bu durum fonksiyonelleştirilen nanotüp yüzeylerinin poliamid matris içerisindeki homojen dağılımı ve poliamid zincirleri ile daha güçlü arayüzey etkileşimler içerisinde olması sonucu poliamid hareketliliğinin azalmış olmasından kaynaklanmaktadır.

Sıcaklık belirli bir kritik geçiş noktasına ulaştığında polimer zincirleri bloklar halinde birbiri üzerinde hareket etmeye başlar. $\tan \delta$ eğrileri bu sıcaklıkta maksimum noktaya ulaşır. Numunelerin bu maksimum noktadaki birincil geçiş sıcaklığı T_g değeri olarak adlandırılır. Çizelge 9 işlem görmemiş CNT, f-CNT ve s-CNT kullanımının poliamid-6'nın T_g değerini arttırdığını göstermektedir. Yukarıda tartışıldığı gibi, bu durum fonksiyonelleştirilmiş nanotüplerin takviye malzemesi olarak kullanılması sonucu poliamid zincirlerinin hareketliliğinin kısıtlanması ile ilgilidir. %1.0 ağ. oranında işlem görmemiş CNT, f-CNT ve s-CNT kullanımının poliamid-6'nın T_g değerini sırasıyla 4°C , 15°C ve 19°C arttırdığı görülmektedir.

(iv) TGA Sonuçları

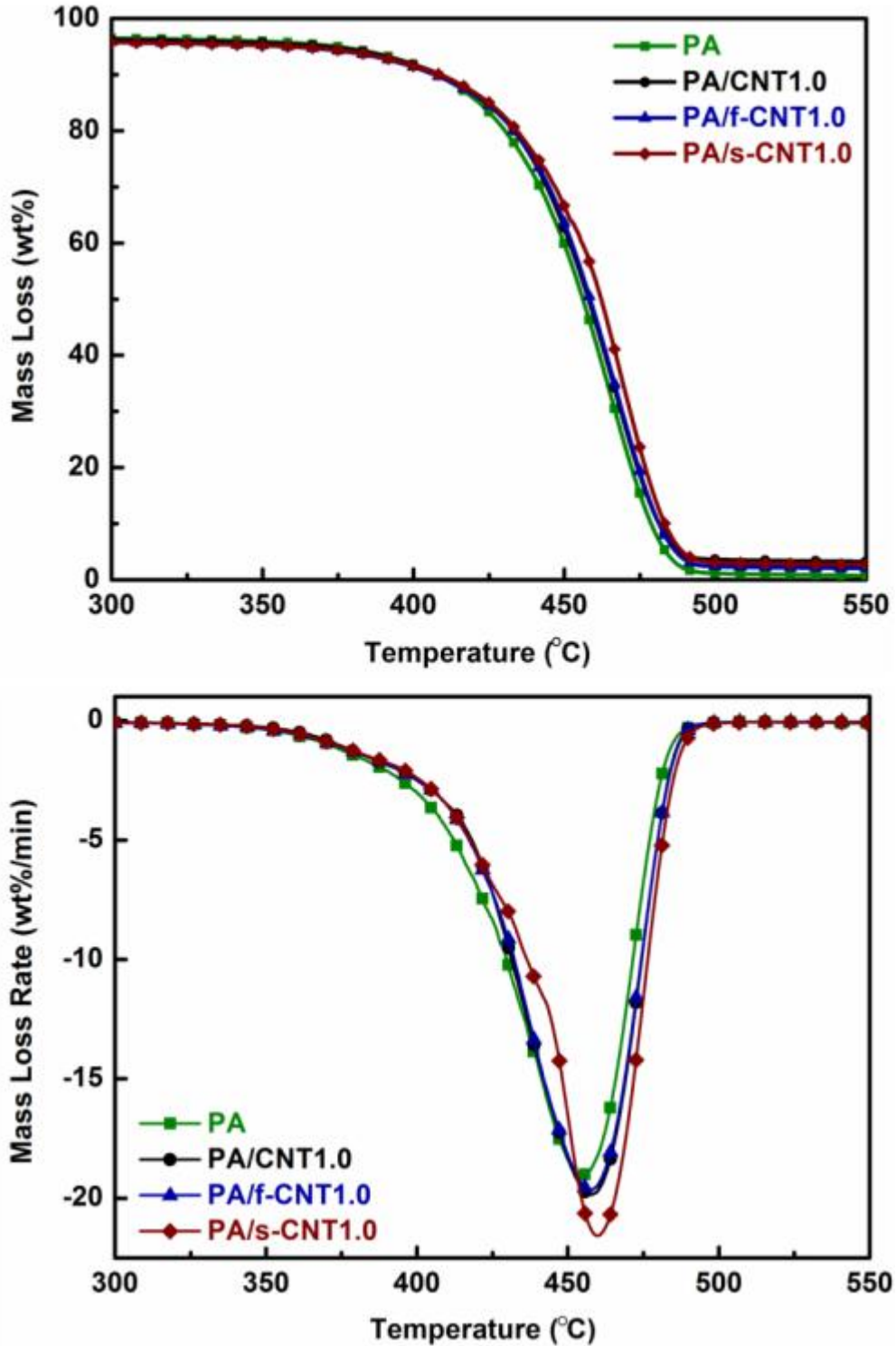
Karbon nanotüplerin oksidatif fonksiyonelleştirilmesi ve aminosilanlanması poliamid-6'nın ısıl bozunumu üzerine etkilerini incelemek amacıyla termogravimetrik analizler yapılmıştır. Şekil 26 %1.0 ağırlık oranında işlem görmemiş CNT, f-CNT ve s-CNT'lerin poliamid matrisine eklenmesinin ısıl bozunum üzerine etkilerini termogravimetrik (TG) ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğrileri ile göstermektedir. Çizelge 10 ise tüm numuneler için %25 ağırlık kaybındaki ısıl bozunum sıcaklıkları ($T_{\%25 \text{ ağırlık}}$) ile maksimum kütle kaybı hızı piklerini ($T_{\text{MLR-max}}$) göstermektedir.

Çizelge 10. PA ve PA/CNT Nanokompozitlerinin Isıl Bozunum Değerleri

Numuneler	$T_{\%25 \text{ ağırlık}}$ (°C)	$T_{\text{MLR-max}}$ (°C)
PA	437	455
PA/CNT0.1	438	457
PA/f-CNT0.1	438	456
PA/s-CNT0.1	440	458
PA/CNT0.5	439	457
PA/f-CNT0.5	440	458
PA/s-CNT0.5	441	459
PA/CNT1.0	439	458
PA/f-CNT1.0	440	457
PA/s-CNT1.0	442	460

Şekil 26 ve Çizelge 10 poliamid-6'nın ısıl bozunum sıcaklıklarında CNT'ler ile takviye edildiğinde bir miktar yükselme olduğunu göstermektedir. Bu yükselmelerin karbon nanotüplerin bozunma sırasında polimer matris dışındaki bozunan ürünlerin ve uçucu maddelerin dağılmasını engelleyen fiziksel bariyer özelliği ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte fonksiyonelleştirilen CNT'lerin poliamid matrisinde daha iyi dağılımı sayesinde matris ile arayüzey bağlanmalarının artırılmış olması daha yüksek ısıl bozunum

sıcaklıklarının oluşmasını sağlamıştır. En belirgin artışlar PA/s-CNT1.0 numunesinde olmakla birlikte, $T_{%25\text{ ađ.}}$ ve $T_{MLR-max}$ değerlerindeki iyileşmeler 5°C kadardır.



Şekil 26. PA ve %1.0 ađ. Oranında Karbon Nanotüp İçeren PA Nanokompozitlerinin Termogravimetrik (TG) ve Diferansiyel Termogravimetrik (DTG) Eğrileri

5.4 Oksidatif Fonksiyonelleştirilen ve Aminolan Karbon Nanotüplerin Poliamid-6 Nanokompozitlerinin Kristallenme Davranışına Etkileri

(i) Eşsıl Kristallenme Kinetiği Analizi Sonuçları

Karbon nanotüplerin benzersiz yapıları ve yüksek boy/en gibi üstün özellikleri düşünüldüğünde, bu malzemelerin matris malzemeye eklenmelerinin matrisin diğer özelliklerine olduğu gibi kristallenme davranışına da etki edeceği rahatlıkla söylenebilir.

Takviye malzemesi olarak kullanılan CNT, f-CNT ve s-CNT'lerin poliamid-6 matrisinin eşsıl kristallenme kinetiği üzerine etkileri Gereç ve Yöntem bölümünde ayrıntılı olarak belirtildiği gibi DSC analizleri ile incelenmiştir. Bu çalışmada numunelerin eşsıl şartlar altında kristallenme sıcaklığı 195°C olarak kullanılmıştır. Numunelerin DSC eğrilerinden elde edilen erime entalpisi (ΔH_f) ve bunun üzerinden belirlenen diğer kristallenme kinetiği parametreleri Çizelge 11'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Bu çizelgede verilen poliamid-6 ve nanokompozitlerinin kristallenme dereceleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{w_m \Delta H_f^0} 100$$

Bu denklemde; ΔH_f numunelerin erime entalpisini, ΔH_f^0 saf kristal Poliamid-6'nın erime entalpisini, w_m matris polimerin kütle kesrini, X_c (%) ise poliamid ve nanokompozitlerin kristallenme derecesini göstermektedir. Literatürde Poliamid-6'nın α ve γ kristal yapıları için erime entalpisi değerleri sırasıyla 241 ve 239 J/g olarak verilmiştir. Bu çalışmada bu değerlerin ortalaması olan 240 J/g kabul edilmiştir (Fornes, 2003).

Poliamid-6 ve CNT, f-CNT ve s-CNT ile takviye edilen nanokompozitlerin hesaplanan kristallenme dereceleri Çizelge 11'de verilmiştir. Buna göre tüm nanokompozitlerin

kristallenme derecelerinin Poliamid-6'dan daha yüksek olduğu ve en yüksek kristallenme derecesinin % 1.0 ağ. oranında s-CNT içeren nanokompozit olduğu görülmektedir.

Çizelge 11. Eşışıl Kristallenme Kinetiği Analizinden Elde Edilen Parametreler

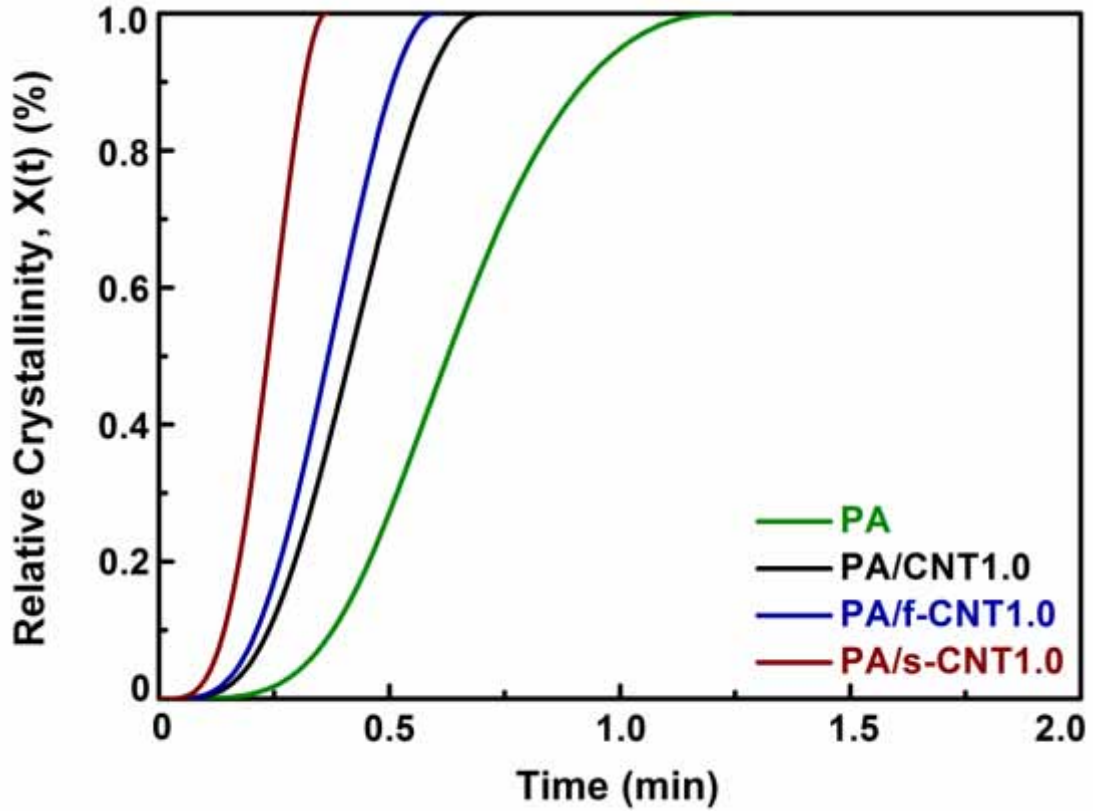
Numuneler	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	t_{max} (min)	$t_{1/2}$ (min)	n	K
PA	53.10	22.13	0.64	0.63	3.80	4.01
PA/CNT 0.1	60.75	25.34	0.40	0.57	1.64	1.74
PA/f-CNT 0.1	61.06	25.47	0.25	0.37	1.61	3.44
PA/s-CNT 0.1	64.98	27.10	0.23	0.34	1.57	3.77
PA/CNT 0.5	61.94	25.94	0.34	0.48	1.63	2.29
PA/f-CNT 0.5	61.62	25.80	0.25	0.36	1.61	3.59
PA/s-CNT 0.5	69.41	29.07	0.21	0.32	1.56	4.10
PA/CNT 1.0	62.62	26.36	0.29	0.42	1.62	2.83
PA/f-CNT 1.0	63.94	26.91	0.24	0.36	1.57	3.45
PA/s-CNT 1.0	73.47	30.92	0.15	0.23	1.53	6.57

Şekil 27'de Poliamid-6 ve CNT, f-CNT, s-CNT içeren nanokompozitlerin göreceli kristallenme derecesinin ($X(t)$), kristallenme zamanına (t) karşı gelişiminin eğrileri verilmiştir. $X(t)$ aşağıdaki denklem kullanılarak ifade edilmektedir:

$$X(t) = \frac{\int_0^t \frac{dH(t)}{dt} dt}{\int_0^{t_\infty} \frac{dH(t)}{dt} dt}$$

Bu denklemde pay'daki integral ' t ' zamanından sonra üretilen kristallenme entalpisini, payda'daki integral ise ' $t = \infty$ ' zamanındaki toplam kristallenme entalpisini ifade etmektedir.

Şekil 27 incelendiğinde Poliamid-6 ve CNT, f-CNT ve s-CNT içeren nanokompozitlerin eş-sıcaklık eğrilerinin karakteristik s-biçimli olduğu görülmektedir. Bununla birlikte kristallenme sürecinin nanokompozitler ile kıyaslandığında Poliamid-6 için daha yavaş gerçekleştiği gözlemlenmektedir. CNT eklenmesi ile birlikte kristallenme sürecinin daha hızlı tamamlandığı görülmektedir.



Şekil 27. Poliamid-6 ve %1.0 ağırlık oranında CNT, f-CNT ve s-CNT içeren Nanokompozitlerin Kristallenme Zamanına (t) Karşı Göreceli Kristallenme (X(t)) Eğrileri

CNT, f-CNT ve s-CNT'lerin poliamid-6'nın kristallenme hızına olan etkilerini incelemek amacıyla kristallenme yarılanma zamanı ($t_{1/2}$) değerleri aşağıdaki denklem ile hesaplanarak Çizelge 11'de verilmiştir.

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K} \right)^{1/n}$$

$t_{1/2}$ değerleri aynı zamanda Şekil 27'deki kristallenme zamanına (t) karşı göreceli kristallenme ($X(t)$) eğrilerinden de bulunabilir.

Çizelge 11 incelendiğinde poliamid-6'nın $t_{1/2}$ değerinin nanokompozitlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. En küçük $t_{1/2}$ değeri ise %1.0 ağ. s-CNT içeren nanokompozitlerde görülmektedir. Buna göre poliamid-6 matrisine CNT'lerin eklenmesinin eşışıl kristallenme hızı üzerinde önemli bir etkisi olduğu görülmektedir.

Polimerlerin eş-ışıl kristallenme kinetiği aşağıdaki Avrami denklemi kullanılarak incelenebilmektedir:

$$X(t) = 1 - \exp[-Kt^n]$$

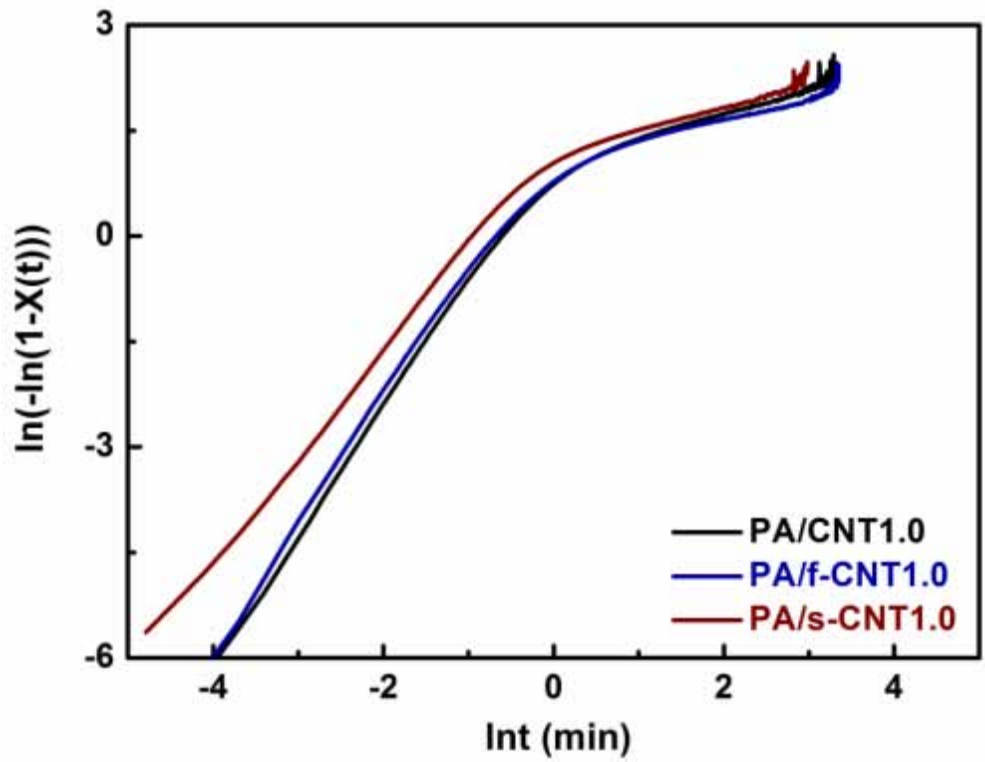
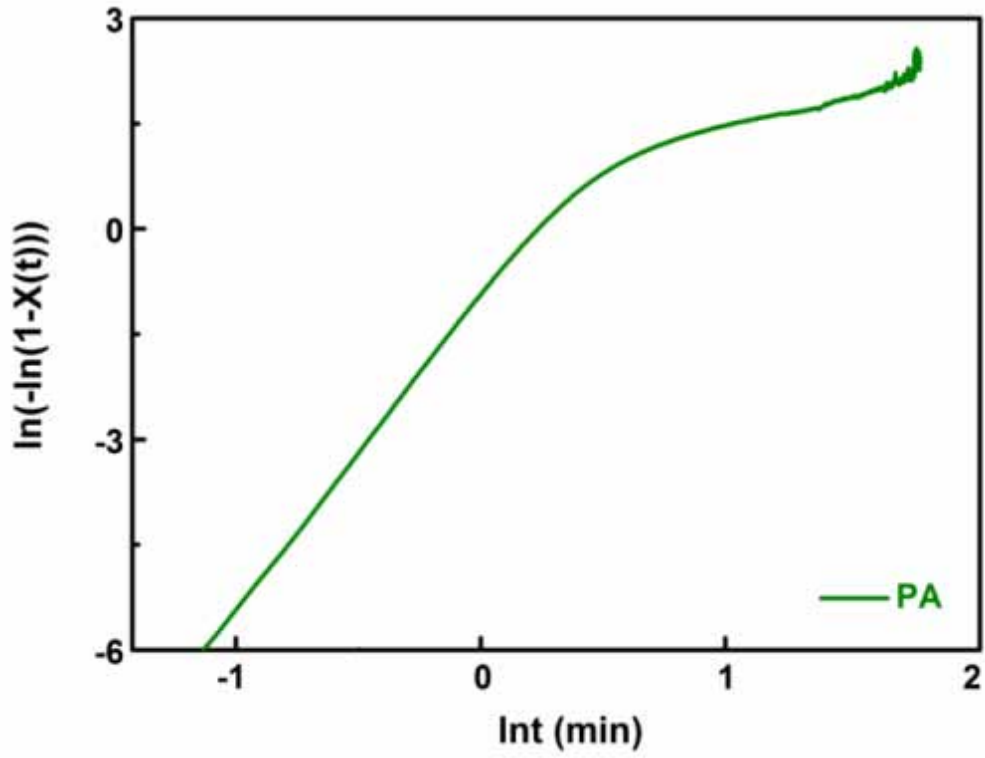
Bu denklemde t kristallenme zamanını, $X(t)$ farklı t kristallenme zamanlarındaki göreceli kristallenmeyi, K çekirdeklenme ve büyüme hız parametrelerini içeren kristallenme hız sabitini, n ise çekirdeklenme mekanizmasına ve kristal büyüme şekline bağlı olan Avrami üssü sabitini göstermektedir.

Bu eşitlik, denklemden n ve K parametrelerinin hesaplanabilmesi için denklemin her iki tarafının logaritması alınarak aşağıdaki gibi tekrar düzenlenebilir:

$$\ln\{-\ln[1 - X(t)]\} = n \ln t + \ln K$$

Şekil 28, poliamid ve ağ. %1.0 ağ. oranında CNT, f-CNT ve s-CNT içeren nanokompozitlerin $\ln t$ değerlerine karşı $\ln\{-\ln[1 - X(t)]\}$ değerlerinin eğrilerini göstermektedir.

Avrami eğrilerinin eğimleri ve kesişim noktalarından (intercept) sırasıyla n ve $\ln K$ değerleri elde edilir. Bunun için $\ln t$ değerlerine karşı $\ln\{-\ln[1 - X(t)]\}$ değerleri eğrilerinin lineer olması gerekmektedir. Lineer bölge birincil kristallenmeyi gösterirken, lineerlikten sapan bölün ise birincil ve ikincil kristallenmeyi göstermektedir. Kristallenme sürecinin son basamağında spherulite morfolojisinin oluşması lineer bölgeden sapmaya neden olmaktadır.



Şekil 28. Poliamid-6 ve %1.0 ağ. Oranında CNT, f-CNT ve s-CNT İçeren Nanokompozitlerin lnt Değerlerine Karşı $\ln\{-\ln[1 - X(t)]\}$ Değerlerinin Eş-ısl Kristallenme Avrami Eğrileri

Literatürde Avrami teorisinin birincil ve ikincil kristallenmenin ikisi için de geçerli olduğu belirtilmektedir. Ancak bu çalışmada birincil kristallenme üzerine odaklanılmış ve n ile K parametrelerini hesaplarken birincil kristallenmeyi içine alan %0 ile %80 göreceli kristallenme derecesi bölgesi kullanılmıştır. Poliamid-6 ve farklı bileşimlerdeki nanokompozitlerinin hesaplanan eşsıl kristallenme n ve K parametreleri Çizelge 11’de verilmiştir.

Poliamid-6 için Avrami üssü sabiti, n , ısıl çekirdeklemeyi takip eden üç-boyutlu kristallenme büyüme mekanizmasını içerdiği için 4’e yakın bir değerdedir. Nanokompozitler için ise poliamid-6 kristalinin çekirdeklenme ve büyüme mekanizması n değerlerinin düşmesine bağlı olarak son derece etkilendiği görülmektedir.

CNT’lerin aminosilanlanması, aminosilan molekülleri ile f-CNT’lerin yüzey fonksiyonel grupları arasında kovalent bağlanmanın neden olduğu en güçlü arayüzey etkileşimleri sağlar bu yüzden s-CNT içeren nanokompozitlerin n değerleri % 0.1, %0.5 ve %1.0 ağırlık oranlarında sırasıyla 1.57, 1.56 ve 1.53 olarak belirlenmiştir.

n değerlerindeki bu düşüşün sebebi kristallenme sürecinin eş-zamanlı iki-boyutlu spherulite veya iki veya üç boyutlu spherulite büyümenin karışımını içerdiği içindir. Bu sonuçlar s-CNT’lerin poliamid matrise eklenmesinin en etkin heterojen çekirdeklenme aracı olarak etki ettiğini göstermektedir.

Bununla birlikte, K değerleri aynı miktarda CNT, f-CNT ve s-CNT içeren nanokompozitlerde artmaya eğilimlidir. Aynı zamanda, K değerleri CNT’lerin artan bileşimlerinde de önemli derecede artmaya eğilimlidir. Bu durum CNT’lerin nanokompozitlerde heterojen çekirdeklenme etkisi oluşturduğunu göstermektedir.

(ii) Eşışıl-Olmayan Kristallenme Kinetiği Analizi Sonuçları

Takviye malzemesi olarak kullanılan CNT'lerin poliamid-6 matrisinin eşışıl-olmayan kristallenme şartları altında kristallenme derecesine olan etkilerini incelemek amacıyla aşağıdaki denklem kullanılmıştır:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_c}{w_m \Delta H_f^0} 100$$

Bu denklemde; ΔH_c numunelerin kristallenme entalpisini, ΔH_f^0 saf kristal poliamid-6'nın erime entalpisini, w_m matris polimerin kütle kesrini, $X_c(\%)$ ise poliamid-6 ve nanokompozitlerinin kristallenme derecesini göstermektedir. Literatürde poliamid-6'nın α ve γ kristal yapıları için erime entalpsi değerleri sırasıyla 241 ve 239 J/g verilmiştir. Eşışıl kristallenme analizinde olduğu gibi eşışıl-olmayan şartlarda da bu değerlerin ortalaması olan 240 J/g kullanılmıştır.

Poliamid-6 ve CNT, f-CNT ve s-CNT ile takviye edilen nanokompozitlerin hesaplanan kristallenme dereceleri diğer parametreler ile birlikte Çizelge 12'de verilmiştir. Buna göre, eşışıl kristallenme şartlarında olduğu gibi, eşışıl-olmayan şartlarda da tüm nanokompozitlerin kristallenme derecelerinin poliamid-6'dan yüksek olduğu ve en yüksek kristallenme derecesinin %1.0 ağ. oranında s-CNT içeren numune olduğu Çizelge 12'de görülmektedir.

Polimerlerin eşışıl-olmayan kristallenme kinetiği analizi için literatürde çeşitli yöntemler önerilmesine rağmen en çok kabul göreni yine eşışıl kristallenme kinetiği için de kullanılan aşağıdaki temel Avrami denklemidir:

$$\ln\{-\ln[1 - X(t)]\} = n \ln t + \ln Z_t$$

Bu denklemde yine; t kristallenme zamanı, $X(t)$ göreceli kristallenme derecesi, n çekirdeklenme ve büyüme süreci parametrelerinin çeşidine bağlı olan Avrami üssü katsayısı, Z_t ise hız sabitidir. Temel Avrami denklemi eşışıl kristallenme kinetiği için düzenlenmiş olması nedeniyle, eşışıl-olmayan sürecin özellikleri göz önünde bulundurularak, Jeziorny

(Jeziorny, 1978) tarafından kristallenme hız sabitini düzenlemek amacıyla soğutma hızı olan ϕ parametresini kullanarak denklemi yeniden düzenlemiştir.

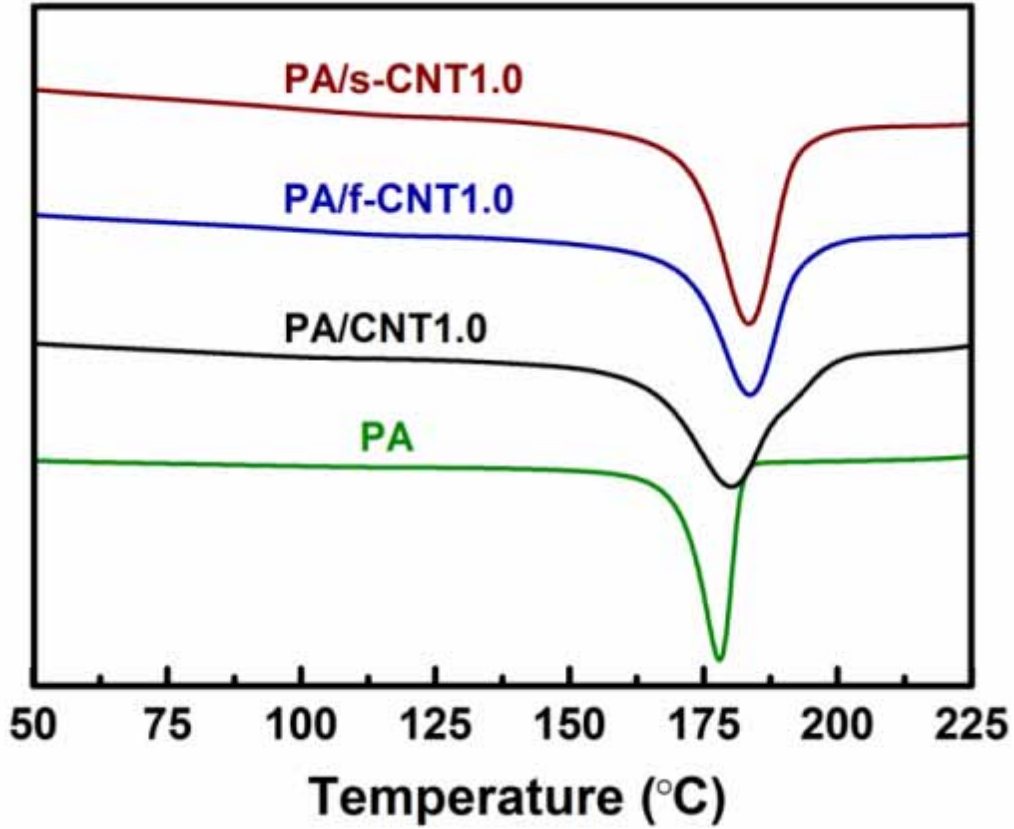
$$\ln Z_c = \frac{\ln Z_t}{\phi}$$

Böylece bu modifiye edilmiş Avrami denklemi ile eşsıl-olmayan kristallenme kinetiğ analizleri yapılabilmektedir.

Çizelge 12. Eşsıl-olmayan Kristallenme Kinetiği Analizinden Elde Edilen Parametreler

Numuneler	ΔH_c (J/g)	X_c (%)	T_p (°C)	D (°C)	T_0 (°C)	$t_{1/2}$ (min)
PA	65.64	27.35	178	18	166	0.88
PA/CNT 0.1	68.94	28.75	178	20	165	0.91
PA/f-CNT 0.1	69.17	28.85	177	22	164	0.90
PA/s-CNT 0.1	70.98	29.60	180	21	166	0.90
PA/CNT 0.5	74.47	31.19	179	24	166	0.90
PA/f-CNT 0.5	79.69	33.37	180	24	167	0.90
PA/s-CNT 0.5	83.70	35.05	183	27	167	0.90
PA/CNT 1.0	80.93	34.06	184	33	165	0.91
PA/f-CNT 1.0	82.51	34.73	185	30	169	0.91
PA/s-CNT 1.0	91.23	38.40	186	30	170	0.90

Şekil 29 poliamid-6 ile CNT, f-CNT ve s-CNT içeren nanokompozitlerin 20°C/min sabit soğutma hızında eşısıl-olmayan şartlar altında DSC eğrilerini vermektedir. Bu eğrilerden; pik sıcaklığı (T_p), kristallenme başlangıç sıcaklığı (T_0), kristallenme sıcaklığı aralığı (D) ve kristallenme entalpisi (ΔH_c) değerleri belirlenmiş ve Çizelge 12’de verilmiştir.

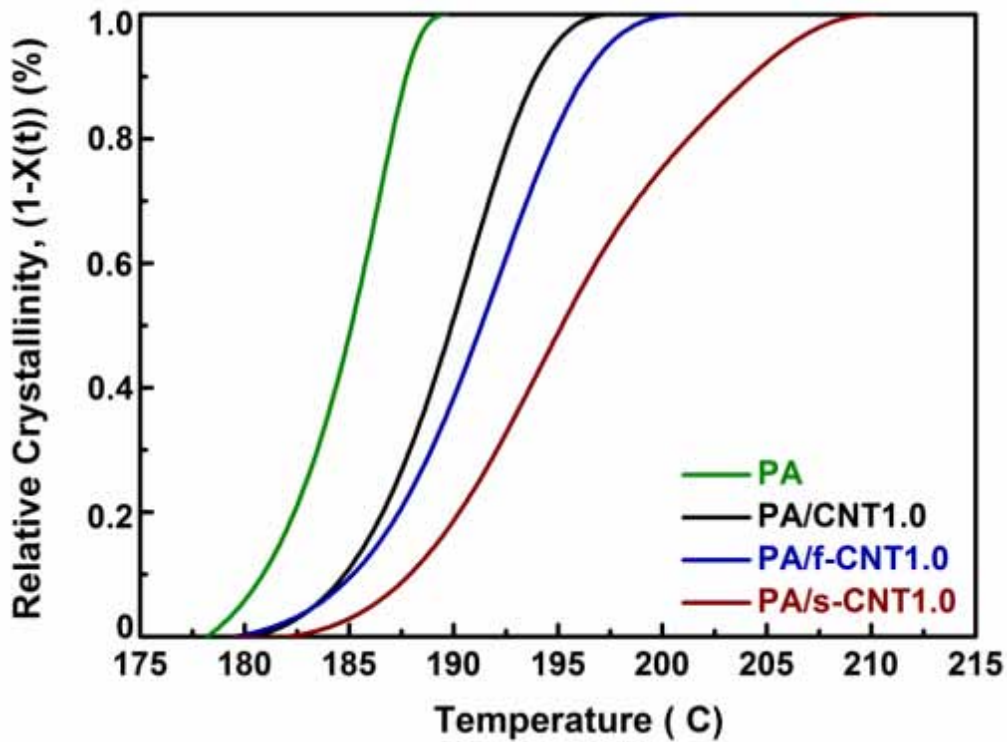


Şekil 29. Poliamid-6 ve %1.0 ağırlık oranında CNT, f-CNT ve s-CNT içeren nanokompozitlerin eşısıl-olmayan şartlar altında DSC eğrileri

Bu soğutma hızında tüm nanokompozitlerin poliamid-6 matrisinden daha yüksek T_p ve daha geniş D değerlerine sahip olduğu Çizelge 12’de görülmektedir. Bu durum CNT’lerin heterojen çekirdekendirici etkisinden kaynaklanmaktadır. Erimiş poliamid-6 makromolekül zincirleri sert nanotüp yüzeylerine tutunabilmekte ve böylece daha yüksek sıcaklıklarda dahi kristallenebilmektedirler.

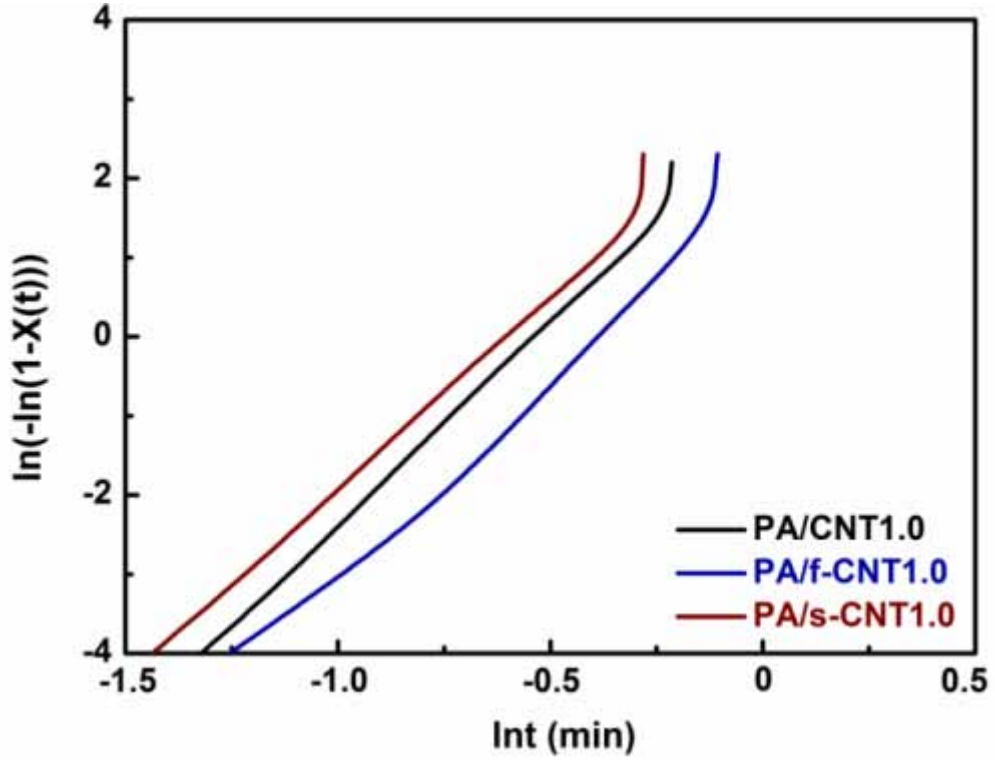
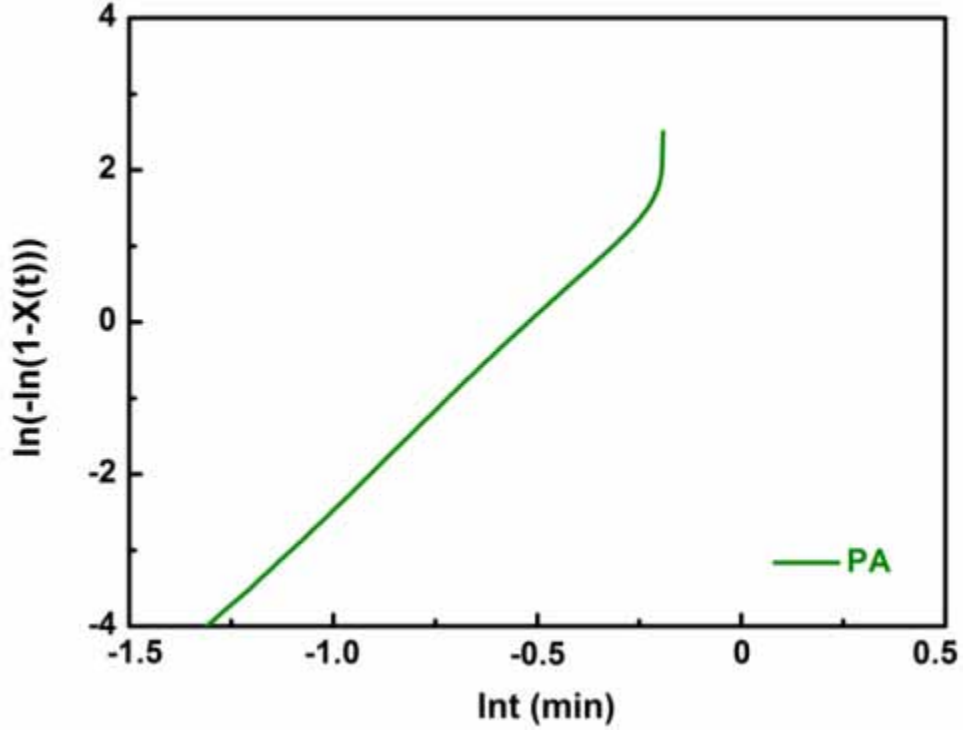
Şekil 30 poliamid-6 ve %1.0 ağ. oranında CNT, f-CNT ve s-CNT içeren nanokompozitlerin amorf kesir değerlerini sıcaklığa bağlı olarak göstermektedir. Şekilden tüm eğrilerin karakteristik s-biçimli olduğu görülmektedir. Eğrilerin son bölümlerinde spherulite morfolojisine bağlı olarak basamak oluşturmaya eğilimli oldukları gözlemlenmiştir.

Şekil 30'dan elde edilen kristallenme yarılanma zamanı olan $t_{1/2}$ değerleri de Çizelge 12'de verilmiştir. Kompozitlerin $t_{1/2}$ değerlerinin poliamid-6 matristen daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum CNT'lerin poliamid polimer zincirlerinin kristallenmesi için fiziksel engel oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 30. Poliamid-6 ve %1.0 ağ. Oranında CNT, f-CNT ve s-CNT İçeren Nanokompozitlerin Kristallenme Sıcaklığına Karşı Amorf Kesir Değerleri

Şekil 31 poliamid-6 ve %1.0 ağ. oranında CNT, f-CNT ve s-CNT içeren nanokompozitlerin $\ln t$ değerlerine karşı $\ln\{-\ln[1 - X(t)]\}$ değerlerinin eğrilerini göstermektedir. Bu eğrilerin lineer bölgelerinin fazla olması sayesinde Avrami denklemi geniş bir bölgede göreceli kristallenmeyi incelemek için kullanılabilmiştir. Eğrilerin lineer bölgesi, n Avrami üssü katsayısını ve buna karşılık gelen hız parametrelerini belirlemek amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 31. Poliamid-6 ve %1.0 ağ. Oranında CNT, f-CNT ve s-CNT İçeren Nanokompozitlerin lnt Değerlerine Karşı $\ln\{-\ln[1 - X(t)]\}$ Değerlerinin Eş-ıslı Olmayan Kristallenme Avrami Eğrileri

Çizelge 13'te poliamid-6'nın n değerinin 3.91 olduğu nanokompozitlerinkinin ise 3.76 – 3.88 arasında olduğu görülmektedir. Bu durum poliamid-6 matrise CNT'lerin eklenmesinin poliamid-6 kristallerinin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarını etkilediğini göstermektedir.

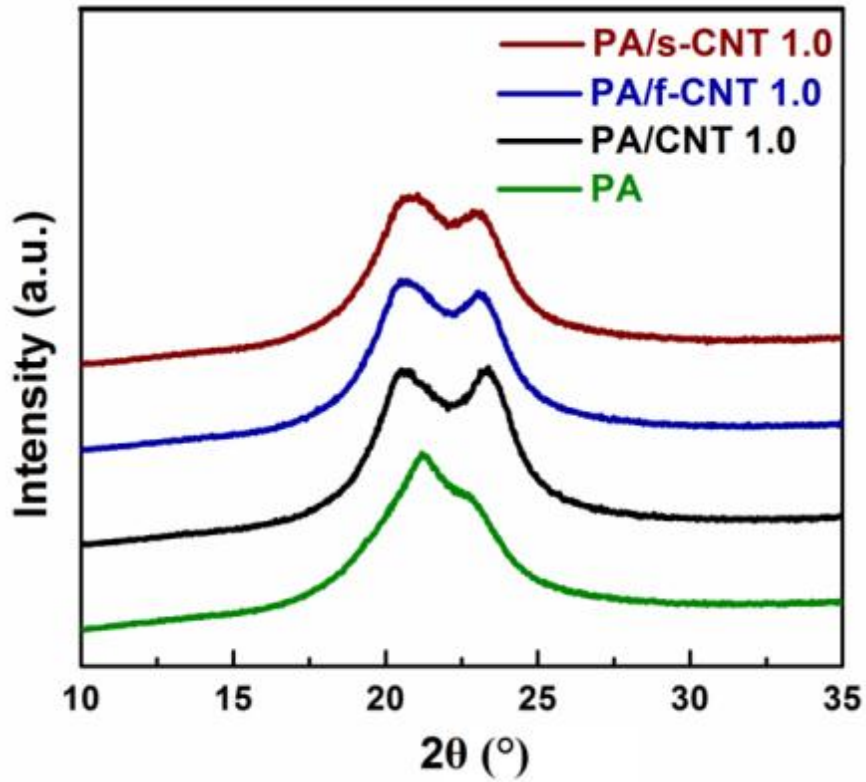
Çizelge 13. Eşisıl-olmayan Kristallenme Kinetiği Analizinden Elde Edilen Ek Parametreler

Specimens	n	Zt	Zc
PA	3.91	10.34	1.12
PA/CNT 0.1	3.82	1.22	1.01
PA/f-CNT 0.1	3.80	1.35	1.02
PA/s-CNT 0.1	3.85	1.36	1.02
PA/CNT 0.5	3.76	1.46	1.02
PA/f-CNT 0.5	3.78	1.45	1.02
PA/s-CNT 0.5	3.86	1.35	1.02
PA/CNT 1.0	3.79	1.26	1.01
PA/f-CNT 1.0	3.88	1.32	1.01
PA/s-CNT 1.0	3.82	1.42	1.02

Tüm n değerlerinin 4 civarında olması çok karmaşık kristallenme mekanizmasının varlığını göstermektedir. Hız parametresi olan Zc değerinin daha büyük değerleri daha yüksek kristallenme hızı anlamına gelmektedir. Aynı soğutma hızında poliamid-6 için nanokompozitlerden daha yüksek Zc değeri elde edilmiştir. Bu durum eşisıl-olmayan şartlar altında poliamid-6 matrise CNT'lerin eklenmesinin poliamid-6 kristallerinin büyümesini zorlaştırdığı söylenebilir. Bu sonuç $t_{1/2}$ değerleri ile de bağlantılı bulunmuştur. Bununla birlikte CNT'lerin eklenmesinin poliamid-6'nın kristallenme başlangıç ve pik sıcaklıklarını yükselttiği gözlemlenmiştir.

(iii) Kristal Yapı Analizi Sonuçları

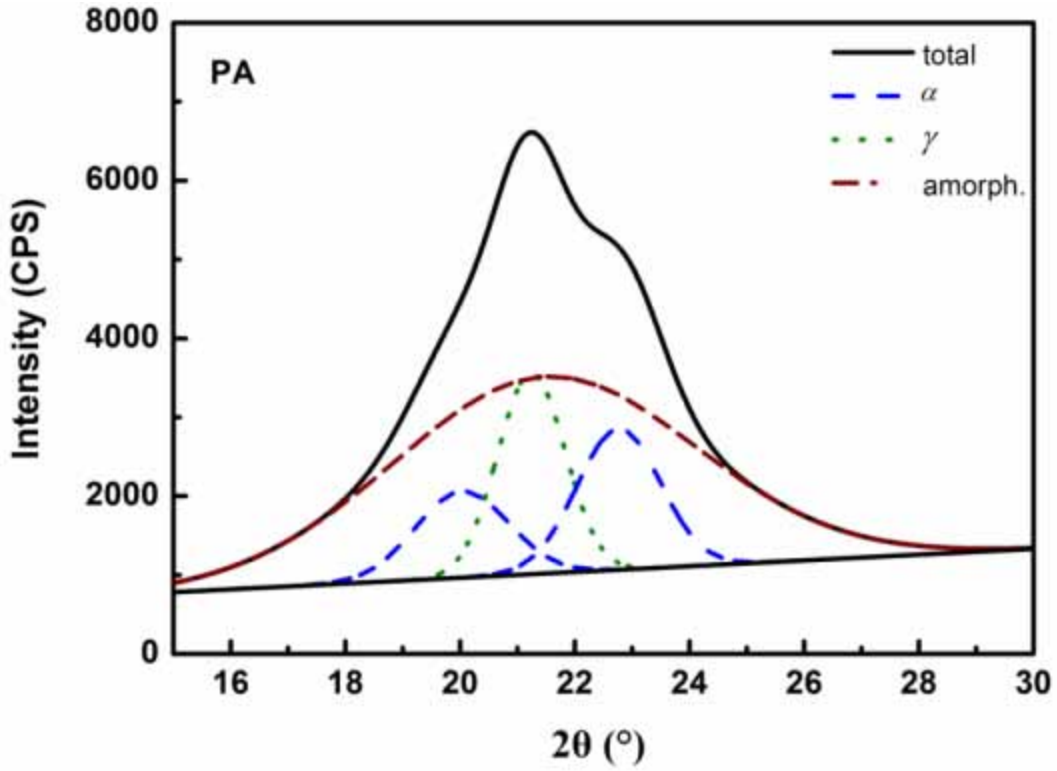
Yarı kristal yapıya sahip olan poliamid-6'nın fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri büyük oranda kristal yapısına, kristallenme derecesine ve kristal yapısının morfolojisine bağlıdır. Kristal yapılarını incelemek amacıyla kullanılan en önemli yöntemlerden biri X-ışını kırınımı (difraksiyon) (XRD) analizidir. Şekil 32 poliamid-6 ve %1.0 ağırlıkta CNT, f-CNT ve s-CNT içeren nanokompozitlerinin XRD eğrilerini göstermektedir.



Şekil 32. Poliamid-6 ve %1.0 ağırlıkta CNT, f-CNT ve s-CNT İçeren Nanokompozitlerinin XRD eğrileri

Şekil 32'de farklı pikler görülmektedir. Çünkü poliamid-6, α ve γ olmak üzere iki ana kristal yapısı gösterir. α -kristal yapısı polimer zincirlerinin paralel olmayan yönelimi ile oluşan monoklinik bir kristal yapıdır. Bunun aksine, γ -kristal yapısı poliamid zincirlerinin paralel yönelimi ile oluşur, bu yapı monoklinik veya hegzagonal olarak değerlendirilmektedir. Genel olarak, α -kristal yapısının γ -kristal yapısından daha kararlı olduğu belirtilmektedir. Bu yüzden, Şekil 32'deki XRD eğrilerinin dekonvolusyonunun yapılması gerekir.

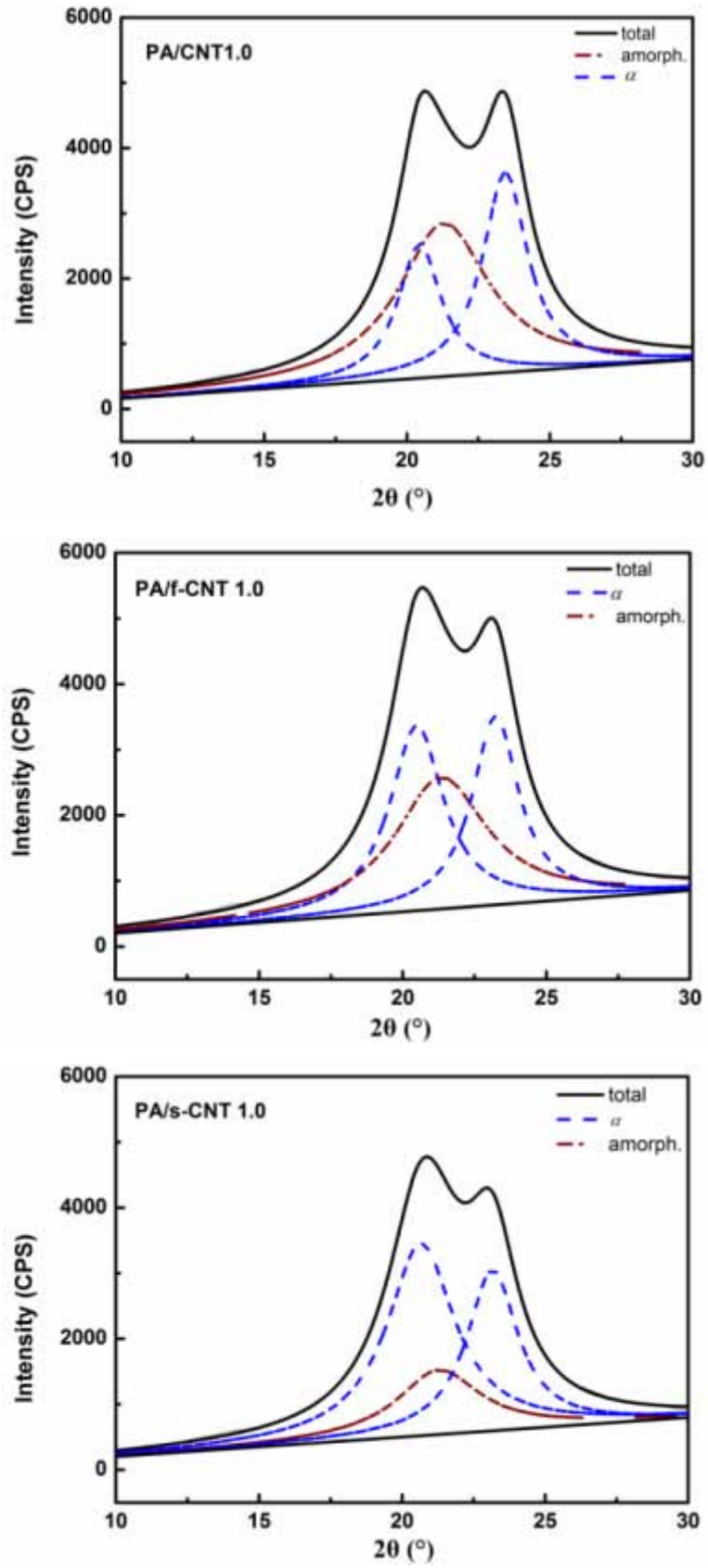
Şekil 33 poliamid-6'nın amorf ve kristal fazlarını ayırdedebilmek için yapılan dekonvolusyon eğrilerini göstermektedir. Poliamid-6 pikinin Gaussian ve Lorentz modellemeleri kullanılarak yapılan işlem sonucunda determinasyon katsayısı $R^2=0.9998$ olarak elde edilmiştir. Analiz sonucu elde edilen piklerin alanları her bir fazın kristallenme derecesini hesaplamak için kullanılmıştır ve sonuçlar Çizelge 14'te verilmiştir.



Şekil 33. Poliamid-6'nın XRD Dekonvolusyon Eğrileri

Poliamid-6 için $2\theta = 20.04^\circ$ ve 22.76° de görülen kırınım pikleri sırasıyla α fazı kristallerinin (200) ve (202) + (002) düzlemlerine aittir. γ kristal fazına ait pik $2\theta = 21.24^\circ$ de yer alırken, amorf fazın piki ise $2\theta = 21.48^\circ$ de oluşmuştur. Piklerin konumları literatürde poliamid-6'nın kristallenme çalışmalarını (Fornes, 2003; Li, 2007; Brosse, 2008) içeren veriler ile uyumludur.

Poliamid-6 matrisine karbon nanotüp eklenmesinin kristallenme derecesine olan etkisini inceleyebilmek için ise nanokompozitlerin XRD analizleri yapılmış ardından amorf ve kristal fazlarını ayırdedebilmek için dekonvolusyon işlemi uygulanmıştır. %1.0 ağırlık oranında CNT, f-CNT ve s-CNT içeren nanokompozitlerin dekonvolusyon eğrileri Şekil 34'te gösterilmektedir.



Şekil 34. % 1.0 ağ. Oranında CNT, f-CNT ve s-CNT İçeren Nanokompozitlerin XRD Dekonvolusyon Eğrileri

Şekil 34'teki nanokompozitlerin dekonvolusyon eğrilerine ve Çizelge 14'teki kristallenme derecelerine ve kristal faz yüzdelere bakıldığında, α -fazının öne çıktığı ve γ -fazını baskıladığı görülmektedir. α -fazının karbon nanotüp ilavesi ile birlikte önemli derecede arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum Li ve Brosse (Li, 2007; Brosse, 2008) tarafından da gözlemlenmiştir.

Çizelge 14'te gösterildiği gibi poliamid-6'nın kristallenme derecesi %36.05 iken CNT ilavesi ile kristallenme derecesi %51.43'e çıkmıştır. Bunun temel nedeni CNT'lerin çekirdeklendirici (nucleation agent) olarak etki etmesidir. f-CNT ilavesi ile kristallenme derecesi %60.85'e çıkarken, s-CNT'ler ile hazırlanan nanokompozitlerin kristallenme derecesi daha da artarak %79.93'e kadar çıkmıştır. Bu sonuç s-CNT'ler ile hazırlanan nanokompozitlerin poliamid-6 matris içerisinde daha iyi dağıldığını göstermektedir.

Bununla birlikte Çizelge 14 incelendiğinde, %0.1 ve %0.5 ağırlık oranlarında CNT, f-CNT ve s-CNT içeren nanokompozitlerin de benzer sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 14. XRD Dekonvolusyon Yöntemi ile Elde edilen Poliamid-6 ve Nanokompozitlerinin Kristal Yapı Miktarları

Numuneler	Kristallenme derecesi (%)	α -fazı (20~20°) (%)	α -fazı (20~23°) (%)	γ -fazı (20~21°) (%)
PA	36.05	24.14	35.31	40.55
PA/CNT 0.1	40.02	38.48	61.52	-
PA/f-CNT 0.1	50.83	54.96	45.04	-
PA/s-CNT 0.1	69.56	60.43	39.57	-
PA/CNT 0.5	47.86	37.41	62.59	-
PA/f-CNT 0.5	55.98	54.21	45.79	-
PA/s-CNT 0.5	72.39	61.91	38.09	-
PA/CNT 1.0	51.43	39.21	60.79	-
PA/f-CNT 1.0	60.85	53.28	46.72	-
PA/s-CNT 1.0	79.93	61.37	38.63	-

6. SONUÇLAR

(i) Oksidatif Fonksiyonelleştirilen ve Aminolan Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu ile İlgili Temel Sonuçlar

- XPS analizi ile elde edilen CNT yüzeylerinin element bileşimi sonucunda oksidatif fonksiyonelleştirme sonrasında f-CNT yüzeyindeki oksijenin atomik yüzdesinin %7.6'ya yükseldiği görülmüştür. Bu durum f-CNT yüzeylerinde –OH ve –COOH gibi fonksiyonel grupların oluşmasından kaynaklanmaktadır. s-CNT yüzeyleri üzerinde silisyum ve azotun atomik yüzdelilerinin %2.0 olarak bulunması ise silan ve amino gruplarının CNT yüzeylerine bağlanmış olduğunu göstermektedir.
- Si2p pikini ayırtmak amacıyla dekonvolüsyon işlemi uygulanmış ve Si2p pikinin 101.3 ve 102.8 eV bağlanma enerjilerinde olmak üzere farklı Si fonksiyonelliklerini içeren iki pikten oluştuğu görülmüştür.
- f-CNT'lerin FT-IR spektrumu 1169 cm^{-1} dalga sayısında C-O karboksil gruplarının gerilme titreşimini göstermektedir. 1388 cm^{-1} dalga sayısında beliren pik, karboksil gruplarında bulunan O-H gruplarının eğilme titreşimlerinden kaynaklanabilmektedir. Elde edilen bu veriler CNT yüzeyleri üzerine karboksilik asit gruplarının kovalent bağlanışına dair bilgi vermektedir.
- s-CNT'lerin FT-IR analizi 1110 cm^{-1} ve 1070 cm^{-1} dalgasayılarında Si–O–C gerilimi ve Si–O titreşim piklerini göstermiştir. Bu durum aminolan moleküllerinin CNT yüzeyleri ile kimyasal etkileşimde bulunduğunu göstermiştir.
- SEM analizi CNT'lerin oksidatif fonksiyonelleştirilmesi ve aminolanlanması sonrasında CNT topaklarında açılmaların olduğunu ve demetlerin ayrıştığını göstermiştir. SEM-EDS sonuçları ise 1.8 keV civarında beliren silisyum atomu piki ile aminolan moleküllerinin f-CNT'lerin yüzeyi üzerine kovalent bağlarla bağlandığını göstermiştir.

- CNT'lerin XRD paternleri, yüzey fonksiyonelleştirme işlemlerinden sonra kristal yapılarının hemen hemen hiç değişmediğini göstermiştir.
- TGA, işlem görmemiş CNT'lerin ısı bozunumunun yaklaşık olarak 550°C civarında başladığını göstermektedir. f-CNT ve s-CNT'ler için ise ısı bozunum, yüzeyler üzerinde oluşturulan kimyasal grupların sıcaklık dayanımlarının daha düşük olmasına bağlı olarak yaklaşık 100°C daha düşük sıcaklıkta başlamaktadır.

(ii) Oksidatif Fonksiyonelleştirme ve Aminosilanlama İşlemlerinin Karbon Nanotüplerin Dağılımı Üzerine Etkileri ile İlgili Temel Sonuçlar

- SEM analizleri işlem görmemiş CNT'lerin karmaşık dağılımını, f-CNT'lerin ise daha düzenli dağılımını göstermiştir. Matris içerisinde en homojen dağılım ise s-CNT'ler ile elde edilmiştir. f-CNT ve s-CNT'lerin daha homojen dağılımı matris ile CNT'ler arasındaki etkileşimlerin iyileşmiş olmasından kaynaklanmaktadır.
- Bununla birlikte CNT'lerin matris yüzeyinden çıkmış uçlarının f-CNT ve s-CNT'lere göre daha uzun olduğu görülmüştür. Bu durum matris ile yetersiz kimyasal bağlanma sonucu oluşmaktadır. s-CNT'lerin yüzeyden çıkmış uçlarının uzunlukları ise nanotüp yüzeyleri ile matris arasında güçlü kovalent etkileşimlerden dolayı çok kısa olduğu görülmüştür.
- TEM analizleri de işlem görmemiş CNT'lerin topaklanarak demetler halinde bulunduğunu, oksidatif fonksiyonelleştirme ve aminosilanlama sonrasında poliamid-6 matris içerisinde CNT'lerin daha homojen dağıldığını göstermiştir.

(iii) Oksidatif Fonksiyonelleştirilen ve Aminosilanlanan Karbon Nanotüplerin Poliamid-6 Nanokompozitlerinin Mekanik ve Isıl Özelliklerine Etkileri ile İlgili Temel Sonuçlar

- Nanotüpler ve matris arasındaki arayüzey bağlanmanın artmasına bağlı olarak %1.0 ağ. oranında s-CNT içeren nanokompozitlerin eğme dayanımı ve eğme modülü değerlerinde poliamid-6'ya göre sırasıyla %30 ve %40 oranında artış olmuştur.
- Matris zincir hareketliliğinin azalması ve matristen s-CNT'lere yük transferinin daha etkin olması sebebiyle PA/s-CNT 1.0 nanokompoziti poliamid-6 ile kıyaslandığında akma dayanımı ve Young modülü değerlerinde sırasıyla %20 ve %23 oranında artış göstermiştir. Bununla birlikte PA/s-CNT 1.0 nanokompoziti için çekme dayanımı ve kırılmadaki %uzama değerlerindeki artışlar sırasıyla %16 ve %25 oranında olmuştur.
- DMA analizleri %1.0 ağ. oranında f-CNT ve s-CNT ile takviye edilen nanokompozitlerin -25°C sıcaklıkta depolama modüllerinde sırasıyla %20 ve %23 artış olduğu görülmüştür. Aynı numuneler için 25°C sıcaklıkta bu değerler %22 ve %25 artış göstermiştir. Bu sonuçlar fonksiyonelleştirilen nanotüp yüzeylerinin poliamid-6 matris içerisindeki homojen dağılımı ve poliamid-6 zincirleri ile daha güçlü arayüzey etkileşimler içerisinde olması sonucu poliamid-6 hareketliliğinin azalmış olmasından kaynaklanmaktadır.
- Bununla birlikte işlem görmemiş CNT, f-CNT ve s-CNT kullanımının poliamid-6'nın T_g değerini arttırdığı görülmüştür. %1.0 ağ. oranında f-CNT ve s-CNT kullanımının poliamid-6'nın T_g değerini sırasıyla 15°C ve 19°C arttırdığı görülmüştür.
- TGA analizleri CNT'lerin poliamid-6 matriste daha iyi dağılımı sayesinde matris ile arayüzey bağlanmalarının artırılmış olduğu ve daha yüksek ısıl bozunum sıcaklıklarının oluşmasını sağladığı görülmüştür. Ayrıca, yüzey fonksiyonelleştirme işlemi görmüş CNT'ler polimer matristen bozulan ürünlerin ve uçucu maddelerin dağılmasını engelleyen etkin fiziksel bariyer özellikleri sayesinde 5°C kadar daha yüksek ısıl bozunma sıcaklıkları göstermiştir.

(iv) Oksidatif Fonksiyonelleştirilen ve Aminosilanlanan Karbon Nanotüplerin Poliamid-6 Nanokompozitlerinin Kristallenme Davranışına Etkileri ile İlgili

Temel Sonuçlar

- DSC ile yapılan eşsıl kristallenme kinetiği analizleri tüm nanokompozitlerin kristallenme derecelerinin poliamid-6'dan daha yüksek olduğunu, en yüksek kristallenme derecesinin ise %1.0 ağırlık oranında s-CNT içeren nanokompozit olduğunu göstermiştir.
- Eşsıl kristallenme şartları altında CNT, f-CNT ve s-CNT'lerin poliamid-6'nın kristallenme hızına olan etkilerini incelemek amacıyla belirlenen kristallenme yarılanma zamanı ($t_{1/2}$) değerleri, kristallenme sürecinin nanokompozitler ile kıyaslandığında poliamid-6 için daha yavaş gerçekleştiğini göstermiştir.
- Eşsıl kristallenme kinetiği Avrami denklemi ile incelenmiş ve poliamid-6 için Avrami üssü sabitinin (n) çekirdeklemeyi takip eden üç-boyutlu büyüme mekanizmasını içerdiği için 4'e yakın bir değerde olduğu görülmüştür. s-CNT içeren nanokompozitlerin n -değerleri ise % 0.1, %0.5 ve %1.0 ağırlık oranlarında sırasıyla 1.57, 1.56, 1.53 olarak belirlenmiştir. n -değerlerindeki bu düşüşün nedeninin kristallenme sürecinin eş-zamanlı iki-boyutlu spherulite veya iki/üç-boyutlu spherulite büyümenin karışımını içermesi nedeniyle olabileceği görülmüştür. Bu sonuçlar CNT'lerin nanokompozitlerde heterojen çekirdeklenme etkisi oluşturduğunu göstermiştir.
- DSC ile yapılan eşsıl-olmayan kristallenme kinetiği analizleri de tüm nanokompozitlerin kristallenme derecelerinin poliamid-6'dan daha yüksek olduğunu ve en yüksek kristallenme derecesinin yine %1.0 ağırlık oranında s-CNT içeren nanokompozit olduğunu göstermiştir.
- Eşsıl-olmayan analizler CNT'lerin eklenmesinin poliamid-6'nın kristallenme başlangıç ve pik sıcaklıklarını yükselttiğini göstermiştir.

- Eşisıl-olmayan analizler ayrıca nanokompozitlerin $t_{1/2}$ zaman değerlerinin poliamid-6 değerinden daha uzun olduğunu göstermiştir. Bu durum CNT'lerin poliamid-6 zincirlerinin kristallenmesini fiziksel engel oluşturarak geciktirdiğini göstermektedir.
- Eşisıl-olmayan kristallenme kinetiği Jeziorny tarafından modifiye edilen Avrami denklemi ile incelenmiş ve poliamid-6'nın n-değerinin 3.91 olduğu, nanokompozitlerinkinin ise 3.76 – 3.88 arasında olduğunu göstermiştir. Bu durum CNT'lerin eklenmesinin poliamid-6 kristallerinin çekirdeklenme ve büyüme mekanizmalarını etkilediğini göstermiştir.
- Eşisıl-olmayan analizler ayrıca poliamid-6 için nanokompozitlerden daha yüksek Zc değeri olduğunu göstermiştir. Bu durum eşisıl-olmayan şartlar altında CNT'lerin eklenmesinin poliamid-6 kristallerinin büyümesini zorlaştırdığını göstermiştir.
- XRD dekonvolusyon analizleri poliamid-6'nın kristallenme derecesinin %36.05 iken CNT ilavesi ile %51.43'e çıktığını göstermiştir. Bunun temel nedeni CNT'lerin çekirdeklendirici (nucleation agent) olarak etki etmesidir. f-CNT ilavesi ile kristallenme derecesi %60.85'e çıkarken, s-CNT'ler ile daha da artarak %79.93'e kadar çıkmıştır. Bu sonuç s-CNT'ler ile hazırlanan nanokompozitlerin poliamid-6 matris içerisinde daha iyi dağıldığını göstermiştir.
- Kristal faz yüzdelerine bakıldığında, tüm nanokompozitler için α -fazının öne çıktığı ve γ -fazını baskıladığı göstermiştir. α -fazının karbon nanotüp ilavesi ile birlikte önemli derecede arttığı da gözlemlenmiştir.
- %0.1 ve %0.5 ağırlık oranlarında CNT, f-CNT ve s-CNT içeren nanokompozitlerin de benzer sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

AJAYAN, P.M., Zhou, O.Z., *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*, Springer-Verlag, Berlin, (2000).

AJAYAN, P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V., *Nanocomposite Science and Technology*, Weinheim: Wiley-VCH, (2003) Pp: 77–80.

ANDREWS R., Jacques D., Minot M., Rantell T., *Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites By Shear Mixing*, *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, 395-403, (2002).

AVELLA M., Errico M.E., Gentile G., *Nylon 6/Calcium Carbonate Nanocomposites: Characterization and Properties*, *Macromolecular Symposium*, 234, 170-175, (2006).

AVILES F., Cauich-Rodriguez J.V., Moo-Tah L., *Evaluation of Mild Acid Oxidation Treatments for MWCNT Functionalization*, *Carbon*, 47, 2970–2975, (2009).

AWASTHI K., Srivastava A., Srivastava O.N., *Synthesis of Carbon Nanotubes*, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 5, 1616-1636, (2005).

BALASUBRAMANIAN K., Burghard M., *Chemically Functionalized Carbon Nanotubes*, *Small*, 1, 180–92, (2005).

BENOIT J.M., Corraze B., Chauvet O., *Localization, Coulomb Interactions, and Electrical Heating In Single-Wall Carbon Nanotubes/Polymer Composites*, *Physical Review B*, 65, 241405, (2002).

BETHUNE D.S., Klang C.H., De Vries M.S., *Cobalt-Catalysed Growth of Carbon Nanotubes With Single-Atomic-Layer Walls*, *Nature*, 363, 605–7, (1993).

BEYER G., *Flame Retardancy of Nanocomposites From Research to Technical Products*, *Journal of Fire Sciences*, 23, 75-87, (2005).

BLEDZKI A.K., Gassan J., *Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres*, *Progress in Polymer Science*, 24, 221, (1999).

BIN Y.Z, Kitanaka M., Zhu D., Matsuo M., *Development of Highly Oriented Polyethylene Filled with Aligned Carbon Nanotubes by Gelation/Crystallization from Solutions*, *Macromolecules*, 36(16), 6213–9, (2003).

BROSSE A.C., Tence-Girault S., Patrick M., *Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Lamellae Morphology of Polyamide-6*, *Polymer*, 49, 4680-4686, (2008).

CADEK M., Coleman J.N., Barron V., Hedicke K., Blau W.J., *Morphological and Mechanical Properties of Carbonnanotube-Reinforced Semicrystalline and Amorphous*

Polymer Composites, Applied Physics Letters, 81, 5123–5, (2002).

CASHELL E.M., Cohey J.M.D., Wardell G.E., Mc Brierty V.J., Douglass D.C., *Dc Electrical-Conduction In Carbon-Black Filled Cis-Polybutadiene*, Journal of Applied Physics, 52, 1542-1547, (1981).

CELZARD A., McRae E., Furdin G., Mareche J.F., *Conduction Mechanisms in Some Graphite-Polymer Composites: The Effect of a Direct-Current Electric Field*, Journal of Physics-Condensed Matter, 9, 2225-2237, (1997).

CHAE D.W., Oh S.G., Kim B.C., *Effect of Silver Nanoparticles on the Dynamic Crystallization Behavior of Nylon-6*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 42B, 790, (2004).

CHEN X.H., Chen C.S., Chen Q., *Nondestructive Purification of Multi-Walled Carbon Nanotubes Produced by Catalyzed CVD*, Mater Lett, 57, 734, (2005).

CHEN G.X., Kim H.S., Park B.H., Yoon J.S., *Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon 6 Composite*, Polymer, 47, 4760–7, (2006).

CHEN E.C., Wu T.M., *Isothermal and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Nylon 6/Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube Composites*, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 46, 158–169, (2008).

COLEMAN J.N., Khan U., Gunko Y.K., *Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes*, Adv Mater, 18, 689–706, (2006).

DALTON A.B., Collins S., Munoz E., Razal J.M., Ebron V.H., Ferraris J.P., *Super-Tough Carbon-Nanotube Fibres—These Extraordinary Composite Fibres Can Be Woven Into Electronic Textiles*, Nature, 423, 703–13, (2003).

DATSYUK V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., *Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes*, Carbon, 46, 833–40, (2008).

DRESSELHAUS M.S., Dresselhaus G., Saito R., *Physics of carbon nanotubes*, Carbon 33, 883–91, (1995).

DUFRESNE A., Paillet M., Putaux J.L., Canet R., Carmona F., Delhaes P., Cui S., *Processing and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(Styrene-Co-Butyl Acrylate) Nanocomposites*, Journal of Materials Science, 37, 3915–3923, (2002).

FORNES T.D., Paul D.R., *Crystallization Behavior of Nylon 6 Nanocomposites*, Polymer, 44, 3945, (2003).

FILES B.S., Mayeaux B.M., *Carbon Nanotubes*, Advanced Materials and Processes, 156, 47-49, (1999).

GAO J., Zhao B., Itkis M.E., Bekyarova E., Hu H., Kranak V., *Chemical Engineering of the Single-Walled Carbon Nanotube-Nylon 6 Interface*, Journal of the American Chemical Society, 128, 7492–6, (2006).

GEORGAKILAS V., Kordatos K., Prato M., Guldi D.M., Holzinger M., Hirsch A., *Organic Functionalization of Carbon Nanotubes*, Journal of American Chemical Society, 124, 760–1, (2002).

GONG X.Y., Liu J., Baskaran S., Voise R.D., Young J.S., *Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites*, Chemistry of Materials, 12, 1049–52, (2000).

GROSSIORD N., Loos J., Regev O., *Toolbox for Dispersing Carbon Nanotubes into Polymers to Get Conductive Nanocomposites*, Chem Mater, 18, 1089–1099, (2006).

HE X.J., Du J.H., Ying Z., Cheng H.M., He X.J., *Positive Temperature Coefficient Effect In Multiwalled Carbon Nanotube/High-Density Polyethylene Composites*, Applied Physics Letters, 86, 062112, (2005).

HIRSCH A. *Functionalization of single-walled carbon nanotubes*. Angew Chem Int Ed 41, 1853–9, (2002).

HIRSCH A., Vostrowsky O., *Functionalization of Carbon Nanotubes*. Top Curr Chem 245, 93–237, (2005).

IJIMA S., *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*, Nature, 354, 56-58, (1991).

JEZIORNY A., *Parameters Characterizing Kinetics of Nonisothermal Crystallization of Poly(Ethylene-Terephthalate) Determined by DSC*, Polymer, 19(10), 1142, (1978).

JIANG H.X., Ni Q.Q., and Natsuki T., *Design and Evaluation of the Interface Between Carbon Nanotubes and Natural Rubber*, Polymer Composites, 32(2), 236-242, (2011).

JIN Z.X., Pramoda K.P., Goh S.H., Xu G.Q., *Poly(vinylidene fluoride)-Assisted Melt-Blending of Multi-Walled Carbon Nanotube/Poly(Methyl Methacrylate) Composites*, Materials Research Bulletin, 37, 271–8, (2002).

JONES R.G., Ando W., Chojnouski J., *Silicon-Containing Polymer*, Kluwer, New York, (2000).

JOSE M.V., Steinert B.W., Thomas V., Dean D.R., Abdalla M.A., Price G., *Morphology and Mechanical Properties of Nylon 6/MWNT Nanofibers*, Polymer, 48, 1096, (2007).

KASHIWAGI T., Grulke E., Hilding J., Groth K., Harris R., Butler K., Shields J., Kharchenko S., Douglas J., *Thermal and Flammability Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites*, Polymer, 45, 4227-4239, (2004).

KATHI J., Rhee K.Y., *Surface Modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes Using 3-Aminopropyltriethoxysilane*, Journal of Materials Science, 43, 33-37, (2008).

KEARNS J.C., Shambaugh R.L., *Polypropylene Fibers Reinforced With Carbon Nanotubes*, Journal of Applied Polymer Science, 86, 2079-2084, (2002).

KIM M.T., Rhee K.Y., Park S.J., *Effects of Silane-Modified Carbon Nanotubes on Flexural and Fracture Behaviors of Carbon Nanotube-Modified Epoxy/Basalt Composites*, Composites

Part B-Engineering, 43(5), 2298-2302, (2012).

KUMAR S., Dang T.D., Arnold F.E., Bhattacharyya A.R., Min B.G., Zhang X., *Synthesis, Structure, and Properties of PBO/SWNT Composites*, *Macromolecules*, 35(24), 9039–43, (2002).

KUZNETSOVA A., Mawhinney D.B., Naumenko V., *Enhancement of Adsorption Inside of Single-Walled Nanotubes: Opening the Entry Ports*, *Chem Phys Lett*, 321, 292–296, (2000).

LAU K.T., Hui D., *Effectiveness of Using Carbon Nanotubes as Nano-Reinforcements for Advanced Composite Structures*, *Carbon*, 40, 1605-1606, (2002).

LEE J.H., Rhee K.Y., Park S.J., *Silane Modification of Carbon Nanotubes and Its Effects on the Material Properties of Carbon/CNT/Epoxy Three-Phase Composites*, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 42(5), 478-483, (2011).

LI Y., Goddard W.A., *Nylon 6 Crystal Structures, Folds and Lamellae From Theory*, *Macromolecules*, 35, 8440 – 8455, (2002).

LI J., Fang Z., Tong L., Gu A., Liu F., *Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Polyamide 6*, *European Polymer Journal*, 42, 3230–5, (2006).

LI J., Fang Z., Tong L., Gu A., Liu F., *Polymorphism of Nylon-6 in Multiwalled Carbon Nanotubes/Nylon-6 Composites*, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 44, 1499–512, (2006).

LI J., Fang Z., Zhu Y., *Isothermal Crystallization Kinetics and Melting Behavior of Multiwalled Carbon Nanotubes/Polyamide-6 Composites*, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 3531-3542, (2007).

LINCON D.M., Vaia R.A., Krishnamurti R., *Isothermal Crystallization of Nylon-6/Montmorillonite Nanocomposites*, *Macromolecules*, 37, 4554, (2004).

LIU J., Rinzler A.G., Dai H., Hafner J.H., Bradley R.K., Boul P.J., *Fullerene Pipes*, *Science*, 280, 1253–6, (1998).

LIU X.H., Wu Q.J., *Non-Isothermal Crystallization Behaviors of Polyamide 6/Clay Nanocomposites*, *European Polymer Journal*, 38, 1383, (2002).

LIU T., Phang I.Y., Shen L., Chow S.Y., Zhang W.D., *Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites*, *Macromolecules*, 37, 7214-22, (2004).

LOGAKIS E., Pandis C., Peoglos V., Pissis P., Stergiou C., Pionteck J., *J Polym Sci B Polym Phys*, 47, 764, (2009).

LORDI V., Yao N., *Molecular Mechanics of Binding in Carbon-Nanotube-Polymer Composites*, *Journal of Materials Research*, 15, 2770-2779, (2000).

MA C.C., Kuo C.T., Kuan H.C., Chiang C.L., *Effects of Swelling Agents on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polyamide 6/Clay Nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, 88, 1686, (2003).

MA P.C., Siddiqui N.A., Marom G., *Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review*, Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 41, 1345-1367, (2010).

MIYASAKA K., Ishikawa K.J., *Effects of Temperature and Water on the Gamma-Alpha Crystalline Transition of Nylon 6 Caused by Stretching in Chain Direction*, Journal of Polymer Science Part A-2-Polymer Physics, 6, 1317, (1968).

MUKHERJEE M., Nayak G., Bose S., *Improvement of the Properties of PC/LCP/MWCNT with or without Silane Coupling Agents*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 48(11), 1107-1112, (2009).

MURTHY N.S., *Metastable Crystalline Phases in Nylon-6*, Polymer Communications, 32, 301-5, (1991).

PALMER, R. J., *Polyamides-Plastics*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons Inc., (2005).

PARK H., Zhao J., Lu J.P., *Effects of Sidewall Functionalization on Conducting Properties of Single Wall Carbon Nanotubes*, Nano Letters, 6, 916-9, (2006).

PHANG I.Y., Ma J., Shen L., Liu T., Zhang W.D., *Crystallization and Melting Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotube-Reinforced Nylon-6 Composites*, Polymer International, 55, 71-9, (2006).

POTSCHKE P., Bhattacharyya A.R., Janke A., Eur Polym J, 40(1), 137-48, (2004).

POTSCHKE P., Fornes T.D., Paul D.R., *Rheological Behavior of Multiwalled Carbon Nanotube/Polycarbonate Composites*, Polymer, 43, 3247-3255, (2002).

QIAN D., Wagner G.J., Liu W.K., Yu M.F., Ruoff R.S., *Mechanics of Carbon Nanotubes*, Appl Mech Rev, 55, 495-533, (2002).

RAMANATHAN T., Fisher F.T., Ruoff R.S., *Aminofunctionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems*, Chem Mater, 17, 1290-1295, (2005).

RUAN S.L., Gao P., Yang X.G., Yu T.X., *Toughening High Performance Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Using Multiwalled Carbon Nanotubes*, Polymer, 44(19), 5643-54, (2003).

REICH, S., Thomsen, C., Maultzsch, J., *Carbon nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*, Wiley-VCH, New York, (2004). Pp: 31-40.

SANDLER J., Shaffer M.S.P., Prasse T., Bauhofer W., Schulte K., Windle A.H., *Development of a Dispersion Process For Carbon Nanotubes in an Epoxy Matrix and The Resulting Electrical Properties*, Polymer, 40, 5967-5971, (1999).

SAFADI B., Andrews R., Grulke E.A., *Multiwalled Carbon Nanotube Polymer Composites: Synthesis and Characterization of Thin Films*, Journal of Applied Polymer Science, 84, 2660–2669, (2002).

SAHOO N.G., Rana S., Cho J.W., *Polymer Nanocomposites Based on Functionalized Carbon Nanotubes*, Progress in Polymer Science, 35, 837-867, (2010).

SAITO, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, (1999).

SARNO M., Gorrasi G., Sannino D., Sorrentino A., Ciambelli P., Vittoria V., *Polymorphism and Thermal Behaviour of Syndiotactic Poly (Propylene)/Carbon Nanotube Composites*, Macromolecular Rapid Communications, 25, 1963-1967, (2004).

SATYANARAYANA N., Xie X.G., Rambabu B., *Sol-Gel Synthesis and Characterization of The Ag₂O-SiO₂ System*, Mat Sci Eng B-Solid, 72, 7–12, (2000).

SENNETT M., Welsh E., Wright J.B., Li W.Z., Wen J.G., Ren Z.F., *Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polycarbonate*, Appl Phys A, 76, 111–3, (2003).

SHAFFER M.S.P., Windle A.H., *Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(Vinyl Alcohol) Composites*, Adv Mater, 11, 937–41, (1999).

TASIS D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M., *Chemistry of Carbon Nanotubes*, Chem Rev, 106, 1105–36, (2006).

THOSTENSON E.T., Ren Z.F., Chou T.W., *Advances in the Science and Technology of CNTs and Their Composites: A Review*, Compos Sci Technol, 61, 1899–912, (2001).

VELASCO-SANTOS C., Martinez-Hernandez A.L., Fisher F.T., Ruoff R., *Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Composites Through Chemical Functionalization*, Chem Mater, 15(23), 4470–5, (2003).

VINKEN, E., *Polyamides: Hydrogen Bonding, the Brill Transition, and Superheated Water*, (Doktora Tezi), Eindhoven University of Technology, (2008).

WAGNER H.D., *Nanotube–Polymer Adhesion: A Mechanics Approach*, Chemical Physics Letter, 361, 57–61, (2002).

WANG Y.P., Cheng R.L., Liang L.L., Wang Y.M., *Study on the Preparation and Characterization of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene-Carbon Nanotubes Composite Fiber*, Composites Science and Technology, 65, 793-797, (2005).

WATTS P.C.P., Fearon P.K., Hsu W.K., Billingham N.C., Kroto H.W., Walton D.R.M., *Carbon Nanotubes as Polymer Antioxidants*, Journal of Materials Chemistry, 13, 491-495, (2003).

WENG W., Chen G., Wu D., *Crystallization Kinetics and Melting Behaviors of Nylon 6/Foliated Graphite Nanocomposites*, Polymer, 44, 8119 – 8132, (2003).

WOOD J.R., Zhao Q., Wagner H.D., Orientation of Carbon Nanotubes In Polymers and Its Detection By Raman Spectroscopy, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 32, 391-399, (2001).

WU S.Y., Yuen S.M., Ma C.C.M., *Preparation, Morphology, and Properties of Silane-Modified MWCNT/Epoxy Composites*, *Journal of Applied Polymer Science*, 115(6), 3481-3488, (2010).

XIA H. S., Wang Q., Qiu G.H., *Chem Mater*, 15, 3879, (2003).

XIN T., Chang L., Cheng H.M., Zhao H.C., Feng Y., Zhang X.Q., *Surface Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes with Polyethylene via in Situ Ziegler-Natta Polymerization*, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 3697-3700, (2004).

XU X.J., Thwe M.M., Shearwood C., Liao K., Mechanical Properties and Interfacial Characteristics of Carbon-Nanotube Reinforced Epoxy Thin Films, *Applied Physics Letters*, 81, 2833-5, (2002).

YAKOBSON B.I., Avouris P., *Mechanical Properties of Carbon Nanotubes*, *Top Appl Phys* 80, 287-327, (2001).

YANG F., Ou Y., Yu Z., *Polyamide 6/Silica Nanocomposites Prepared By in Situ Polymerization*, *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 355, (1998).

YUEN S.M., Ma C.C.M., Chiang C.L., *Morphology and Properties of Aminosilane Grafted MWCNT/Polyimide Nanocomposites*, *Journal of Nanomaterials*, Article Number: 786405 DOI: 10.1155/2008/786405, (2008).

ZHANG W.D., Shen L., Phang I., Liu T., *Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared By Simple Melt-Compounding*, *Macromolecules*, 37, 256, (2004).

ZHANG X., Sreekumar T.V., Liu T., Kumar S., *Properties and Structure of Nitric Acid Oxidized Single Wall Carbon Nanotube Films*, *Journal of Physics Chemical B*, 108, 16435-40, (2004).

ZHENG J., Siegel R.W., Toney C.G., *Polymer Crystalline Structure and Morphology Changes in Nylon-6/ZnO Nanocomposites*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41B, 1033, (2003).

ZHOU Z., Wang S., Lu L., *Functionalization of Multi-Wall Carbon Nanotubes with Silane and Its Reinforcement on Polypropylene Composites*, *Composites Science and Technology*, 68(7-8), 1727-1733, (2008).

ZOU Y., Feng Y., Wang L., Liu X., *Processing and Properties of MWNT/HDPE Composites*, *Carbon*, 42(2), 271-7, (2004).

TÜBİTAK

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 111M460
Proje Başlığı: Aminosilanlanan Karbon nanotüplerin Poliamid-6 Kristallenme Davranışına Etkileri
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yütütücü: Prof. Dr. Cevdet KAYNAK Bursiyer: Seçil ŞANKAL
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl. Polimerler ve Nanokompozitler Laboratuvarı
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 15 Kasım 2011 – 15 Kasım 2012
Öz (en çok 70 kelime) <p>Bu projenin temel hedefi yüzey fonksiyonelleştirilmesi yapılan karbon nanotüplerin öncelikle poliamid-6'nın kristallenme davranışına olan etkilerini incelemek, ayrıca mekanik ve ısıl özelliklerdeki değişimleri de ortaya çıkarmaktır. Bu amaç için karbon nanotüplere sülfürik asit/nitrik asit karışımı ile oksidatif fonksiyonelleştirme, ardından da γ-aminopropiltrioksilan ile aminosilanlama işlemleri uygulanmış ve çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Daha sonra farklı kombinasyonlarda eriyik karıştırma yöntemi ile nanokompozitler üretilmiş, bu numunelere çeşitli mekanik ve ısıl testler, ve kristallenme analizleri yapılmıştır. Tüm bu incelemeler sonucunda genel olarak oksidatif fonksiyonelleştirilen ve aminosilanlanan karbon nanotüplerin poliamid-6 matrisinde daha iyi dağıldığı, kristallenme kinetiğini hızlandırdığı, kristallenme derecesini önemli ölçüde artırdığı ve buna bağlı olarak nanokompozitlerin mekanik ve ısıl özelliklerini diğer ilgili mekanizmalar ile birlikte iyileştirdiği gözlemlenmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler: Poliamid-6, Karbon Nanotüpler, Oksidatif Fonksiyonelleştirme, Aminosilanlama, γ-Aminopropiltrioksilan, Kristallenme
<u>Fikri Ürün Bildirim Formu</u> Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/>
Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

Projeden Yapılan Yayınlar:

Proje kapsamında 3 uluslararası (SCI) makale, 3 konferans bildirisi olmak üzere toplam 6 yayın oluşturulmuştur. Birinci SCI makalesi yayınlanmıştır, ikincisi hakem incelemesinde, üçüncüsünün ise hazırlıkları bitmek üzerindedir. Konferans bildirilerinden iki tanesi sunulmuştur, üçüncüsü ise Temmuz 2013 de sunulacaktır. Yayınların kopyaları ek olarak bu raporla birlikte verilmektedir. Tüm yayınların sonunda TÜBİTAK'a teşekkür edilmiştir.

(a) Dergi Makaleleri (SCI):

1. S. Sankal and C. Kaynak, “Effects of Oxidative Functionalization and Aminosilanization of Carbon Nanotubes on the Crystallization Behaviour of Polyamide-6”, **Journal of Reinforced Plastics and Composites** (under preparation, 2013)
2. C. Kaynak and S. Sankal, “Effects of Aminosilanization of Carbon Nanotubes on the Mechanical and Thermal Properties of Polyamide-6 Nanocomposites”, **Journal of Reinforced Plastics and Composites** (under review, 2013)
3. S. Sankal and C. Kaynak, “Using Various Techniques to Characterize Oxidative Functionalized and Aminosilanized Carbon Nanotubes for Polyamide Matrix”, **Journal of Reinforced Plastics and Composites** 32 (2) , 75-86 (January 2013)

(b) Konferans Bildirileri:

1. C. Kaynak and S. Sankal, “Influences of Silanized Carbon Nanotubes on the Properties of Polyamide Nanocomposites”, the **Annual World Conference on Carbon – Carbon 2013**, Rio de Janeiro, Brazil, , (14-19 July 2013)
2. S. Sankal, C. Kaynak, “Oksidatif Fonksiyonelleştirilen ve Aminosilanlanan Karbon Nanotüplerin Poliamid-6 Nanokompozitlerine Etkileri”, **4.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi**, Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, Bildiri Özetleri CD sayfa:37, (5-8 Eylül 2012)
3. S. Sankal and C. Kaynak, “Oxidative Functionalization and Aminosilanization of Carbon Nanotubes for Polymer Nanocomposites”, Abstracts of the **8th Nanoscience and Nanotechnology Congress – NanoTR-VIII**, Ankara, Turkey, 1 page on CD, (25-29 June 2012)