



**T.C.**  
**MUŞ ALPARSLAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TiO<sub>2</sub> NANOPARTİKÜL TAKVİYELİ  
POLİMERİK NANOKOMPOZİTLERİNİN  
ÜRETİLMESİ**

**MEHMET SALİH KAVŞUT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**MAYIS-2022**  
**MUŞ**  
**Her Hakkı Saklıdır**



**T.C.**  
**MUŞ ALPARSLAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TiO<sub>2</sub> NANOPARTİKÜL TAKVİYELİ  
POLİMERİK NANOKOMPOZİTLERİNİN  
ÜRETİLMESİ**

**MEHMET SALİH KAVŞUT**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Esin KAYA**

**MAYIS-2022**  
**MUŞ**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL ve ONAYI

Mehmet Salih KAVŞUT tarafından hazırlanan “**TiO<sub>2</sub> Nano Partikül Takviyeli Polimerik Nanokompozitlerinin Üretilmesi**” adlı tez çalışması 25/05/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Muş Alparslan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ Olarak Kabul Edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ  
T.C. Fırat Üniversitesi,  
Fen Fakültesi,  
Kimya Bölümü

#### Danışman

Prof. Dr. Esin KAYA  
Muş Alparslan Üniversitesi,  
Fen Bilgisi Eğitim ABD,  
Fen Bilgisi Eğitimi

#### Üye

Prof. Dr. Ercan BURSAL  
Muş Alparslan Üniversitesi,  
Sağlık Bilimleri Fakültesi,  
Hemşirelik Bölümü

Yukarıdaki sonuç;

Fen Bilimleri Enstitü Yönetim Kurulu ...../...../..... Tarih ve ...../.....  
nolu kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Sedat BOZARI

FBE Müdürü

Bu tez çalışması Muş Alparslan Üniversitesi-Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü tarafından BAP-20-EMF-4902-01 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Mehmet Salih KAVŞUT

Tarih:

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

## TiO<sub>2</sub> NANO PARTİKÜL TAKVİYELİ POLİMERİK NANO KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİLMESİ

**Mehmet Salih KAVŞUT**

**Muş Alparslan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Esin KAYA**

Günümüzde, son teknolojik gelişmelerle birlikte nanoboyutta takviye taneciklerine sahip polimerik nanokompozitlerin üretimi ve geliştirilmesi ile malzeme özelliklerinin belirlenmesi oldukça önemli bir çalışma alanına dönüşmüştür. Bu çalışmada, polimer/TiO<sub>2</sub> nanokompozitleri eriyik karıştırma ve grafting yöntemleriyle hazırlanarak karakterize edilmiştir. Eriyik karıştırma yönteminde Poli Hidroksipropilmetakrilat ve % kütlece 1,3, 5, 7 ve 10 oranlarında TiO<sub>2</sub>'nin eriyik karıştırma yöntemiyle polimerik nanokompozitleri hazırlanmıştır. Graftlama yöntemi ise iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin yüzeyine 3-(metakrililoksi) propil trimetoksisilan aşılantısı kullanılmıştır. İkinci adımda ise Benzoilperoksit başlatıcısı ile monomer bu malzeme üzerinden polimerleştirilmiştir. Elde edilen bileşimler <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, GPC, Termal Analiz, HRTEM ve FESEM yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

**2022, 93 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Polimer, Nanokompozit, Üretim, Endüstriyel Uygulamalar, TiO<sub>2</sub>

## **ABSTRACT**

### **MASTER'S THESIS**

## **PRODUCTION OF TiO<sub>2</sub> NANO PARTICLE REINFORCED POLYMERIC NANO COMPOSITES**

**Mehmet Salih KAVŞUT**

**Mus Alparslan University  
Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Advisor: Prof. Dr. Esin KAYA**

Nowadays, with the latest technological developments, the production, development and determination of the material properties of polymeric nanocomposites with nanoscale reinforcing particles have become an important field of study. In this study, polymer/TiO<sub>2</sub> nanocomposites were prepared and characterized by melt mixing and grafting methods. Polymeric nanocomposites in melt mixing method were prepared by mixing PolyHydroxy propyl methacrylate and TiO<sub>2</sub> at the ratios of 1,3, 5, 7 and 10 mass%. The grafting method was carried out in two steps. First, 3-(methacryloyloxy) propyl trimethoxysilane was grafted onto the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. In the second step, the monomer was polymerized with the benzoyl peroxide initiator and over this material. The resulting compounds were characterized using <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, GPC, Thermal Analysis, HRTEM and FESEM methods.

**2022, 93 page**

**Keywords:** Polymer, Nanocomposite, Production, Industrialapplications, TiO<sub>2</sub>

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimin boyunca ve tez çalışmam sürecinde bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve bana yol gösteren değerli danışman hocam Prof.Dr. Esin KAYA'ya,

Yüksek lisans yaptığım dönemde gerek derslerde gerekse laboratuvar çalışmalarında bilgi birikimi ve tecrübelerinden faydalandığım saygıdeğer hocalarım Prof.Dr. Ercan BURSAL'a, Doç.Dr. Kenan BULDURUN'a ve Dr. Öğretim Üyesi Adem KORKMAZ'a

Eğitim hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan değerli abim Ramazan KAVŞUT'a ve canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



Mehmet Salih KAVŞUT  
MUŞ-2022

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Polimerler.....	1
1.1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması .....	2
1.2 Kompozitler.....	6
1.3 Polimerik Nanokompozitler.....	9
1.3.1 Polimerik Nanokompozitlerin Genel Özellikleri .....	12
1.3.1.1 Polimerik Nanokompozitlerin Fiziksel Özellikleri.....	13
1.3.1.2 Polimerik Nanokompozitlerin Reolojik Özellikleri.....	13
1.3.1.3 Polimerik Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri .....	14
1.3.1.4 Polimerik Nanokompozitlerin Termal Özellikleri.....	14
1.3.1.5 Polimerik Nanokompozitlerin Alev Geciktirici Özellikleri.....	14
1.3.1.6 Polimerik Nanokompozitlerin Optik Özellikleri .....	15
1.3.1.7 Polimerik Nanokompozitlerin Elektriksel Özellikleri .....	15
1.3.1.8 Polimerik Nanokompozitlerin Biyolojik Özellikleri .....	15
1.3.1.9 Polimerik Nanokompozitlerin Akıllı Tepki Özelliği .....	16
1.3.2 Polimerik Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri.....	16
1.3.2.1 Çözelti Tekniği .....	17
1.3.2.2 Eriyik Karıştırma Tekniği.....	18
1.3.2.3 Eş Zamanlı Polimerizasyon Tekniği.....	19
1.3.2.4 Sol-Jel Yöntemi .....	19
1.3.2.5 Hidrotermal Yöntem .....	20
1.3.2.6 Şablon Yöntemi .....	21
1.3.2.7 Elektro Eğirme Tekniği .....	22
1.3.2.8 Polimerizasyon Yöntemi.....	22
1.3.3 Polimerik Nanokompozitlerin Kullanım Alanları .....	23
1.3.3.1 Otomobil .....	24

1.3.3.2 Paketleme.....	24
1.3.3.3 Biyomedikal.....	25
1.3.3.4 Elektronik ve Optik.....	25
1.3.3.5 Kaplama ve Boya.....	25
1.3.3.6 Tekstil .....	26
1.3.3.7 Enerji.....	26
1.4 Karakterizasyon.....	26
1.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	26
1.4.2 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	27
1.4.3 FTIR Spektroskopisi .....	27
1.4.4 Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (GPC).....	27
1.4.5 Dielektrik Ölçümleri.....	28
1.4.6 Yüksek Çözünürlüklü İletim Elektron Mikroskobu (HRTEM).....	28
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>29</b>
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>41</b>
3.1 Kullanılan cihaz, araç ve gereçler.....	41
3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	41
3.3 PHPMA'ın Elde Edilmesi.....	41
3.4 TiO <sub>2</sub> -MPS (3 Metakriloilpropiltrimetoksisilan) Eldesi.....	42
3.5 Eriyik Karıştırma Yöntemi İle Polimerik Nanokompozit'in Elde Edilmesi.....	42
3.6 Graftlama İle Polimerik Nanokompozit'in Elde Edilmesi.....	42
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>44</b>
4.1 PHPMA'nın Karakterizasyonu.....	44
4.2 MPS İle TiO <sub>2</sub> 'nin Modifikasyonu ve PHPMA'nın MPS- TiO <sub>2</sub> 'ye Serbest Radikalik Polimerizasyonun Karakterizasyonu.....	47
4.3 Termal Özellikler.....	54
4.4 Morfolojik Özellikler.....	66
4.5 Polimerik Nanokompozitlerin FTIR Değerlendirilmesi.....	72
4.6 Polimerik Nanokompozitlerin Elementel Analiz Sonuçları.....	78
<b>5. SONUÇLAR.....</b>	<b>80</b>
<b>KAYNAKÇA.....</b>	<b>85</b>

## SİMGELER ve KISALTMALAR

### Kısaltmalar

AFM	:	Atomik Kuvvet Mikroskopisi
CNC	:	Selülöz Nano Kristal
CNF	:	Karbon nanofibril
CNT	:	Karbon Nano Tüp
DSC	:	Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
EC	:	Elektrokalorik
FTIR	:	Fourier Dönüşümlü İnfarared Spektrofotometre
GNP	:	Grafen Nanoplatet
MMA	:	Metil Metakrilat
MPS	:	3-(Trimetoksisil) Propilmetakrilat
MSAi	:	Tertbütdimetilsilil
PA	:	Poliamit
HPMA	:	Hidroksi Propilmetakrilat
PC	:	Polikarbonat
PE	:	Polietilen
PLA	:	Polilaktik Asit
PMASi	:	Politertbütil dimetilsilil
PMMA	:	Polimetil metakrilat
PP	:	Polipropilen
PV	:	Fotovoltaik
PVA	:	Polivinil Alkol
PVC	:	Polivinil Klorür
RGO	:	İndirgenmiş Grafen Oksit
SEM	:	Tarama Elektron Mikroskopisi
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
HRTEM	:	Yüksek Çözünürlüklü İletim Elektron Mikroskobu
Tg	:	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
TiO <sub>2</sub>	:	Titanyumoksit
Tm	:	Erime Sıcaklığı
UV	:	Ultraviyole
XRD	:	X-Işını Kırınım Analizi
GPC	:	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Polimer Moleküllerinin Genel Yapısı .....	2
Şekil 1.2 Polimer Malzemelerin Sınıflandırılması .....	3
Şekil 1.3 Kopolimer Örneği.....	4
Şekil 1.4 Polietilen Zinciri.....	4
Şekil 1.5 Silikon Polimerin Yapısı .....	5
Şekil 1.6 Zincir Türlerine Göre Polimerler .....	6
Şekil 1.7 Kompozit Malzemeler .....	7
Şekil 1.8 Kompozit Malzemelerin Matris Ve Takviye Elemanları .....	7
Şekil 1.9 Kauçuktan Yapılmış Bir Tabakanın İki Yün Dokuma Arasına Yerleştirilip Isı Altında Sıkıştırılmasıyla Hazırlanmış Üç Katmanlı Bir Polimer Kompoziti.....	8
Şekil 1.10 Matriks Bileşenlerine Ve Dolgu Maddesine Göre Nanokompozit Türleri ....	9
Şekil 1.11 Nano Boyuta Sahip Dolgu Maddelerinin Şematik Gösterimi.....	10
Şekil 1.12 Polimer/Dolgu Malzemesi Kompozitlerin Çeşitleri.....	11
Şekil 1.13 Titanyum Dioksit'in Saf Olarak Görünümü.....	12
Şekil 1.14 Polimerik Nanokompozitlerin Özellikleri .....	13
Şekil 1.15 Polimerik Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri.....	17
Şekil 1.16 Çözelti Tekniği İle Polimerik Nanokompozit Üretimi.....	18
Şekil 1.17 Eriyik Karıştırma Tekniği İle Polimerik Nanokompozit Üretimi .....	18
Şekil 1.18 PMMA-OMMT Nanokompozit'in Eş Zamanlı Polimerizasyonu.....	19
Şekil 1.19 Sol-Jel Tekniği İle Polimerik Nanokompozit Üretimi .....	20
Şekil 1.20 Hidrotermal Yol Tekniği İle Polimerik Nanokompozit Üretimi .....	21
Şekil 1.21 Şablon Tekniği İle Polimerik Nanokompozit Üretimi .....	21
Şekil 1.22 Elektro Eğirme Tekniği İle Polimerik Nanokompozit Üretimi.....	22
Şekil 1.23 Polimerizasyon Yöntemi İle Polimerik Nanokompozit Oluşumu.....	23
Şekil 1.24 Polimerik Nanokompozitlerin Kullanım Alanları .....	24
Şekil 2.25 Farklı Hidroliz Sürelerinde Cnc Ekstraksiyonunun Genel Adımları Ve Elde Edilen Ürünlerin Dijital Görüntüleri .....	30
Şekil 2.26 Tek Ve Çok Katmanlı Pla / Gnp Kompozit Filmlerin Kesitlerinin Sem Görüntüleri. Filmlerdeki Toplam Gnp İçeriği Ağırlıkça% 5, 2.5, 1 Ve% 0.5'tir ...	32
Şekil 2.27 TiO <sub>2</sub> Nanoparçacıklarının Birleştirme Molekülü 3- (Trimetoksisilil) Propil Metakrilat (Mps) İle Yüzey Modifikasyonu .....	33

<b>Şekil 2.28</b> (A)Ticari P25 TiO <sub>2</sub> Tozu (B) Başlatıcı Modifiye TiO <sub>2</sub> Tozu Ve(C). B TiO <sub>2</sub> / Polistiren Hibrid Aşılınmış Kompozit (TiO <sub>2</sub> / Ps-18)'in Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu (HRTEM) Görüntüleri.....	34
<b>Şekil 2.29</b> Her Bir Kompozit İçin(A) Ortalama Elastik Modül Değerleri ve (B) Ortalama Sertlik Değerleri .....	34
<b>Şekil 2.30</b> TiO <sub>2</sub> Nanoparçacıklarının Yüzey Modifikasyonunun Şematik Gösterimi ....	35
<b>ŞEKİL 2.31</b> A) POSS-PCL (B) POSS-PCL / G% 0,08 (C) POSS-PCL / G% 0,4 (D) POSS-PCL / G% 0,8 (E) POSS-PCL / G% 1.6 VE (F) POSS-PCL / G% 4.0'IN AFM GÖRÜNTÜLERİ (NEZAKATİ VD.,2019) .....	36
<b>Şekil 2.32</b> A) St@Ao Nf'lerin Sem Görüntüleri; (B) St Nf'lerin Ve St@Ao Nf'lerin Xrd Paternleri; (C ) St@Ao Nf'lerin Tem Görüntüleri; (D) (C) İle A Noktasının Nbed Paternleri; (E) Hacimce% 5 St @ Ao Nf / PvdF Kompozit Filmlerin Yüzey Ve (F) Enine Kesitsel Sem Görünümü .....	37
<b>Şekil 2.33</b> Kompozitlerin Su Alma Eğrileri .....	39
<b>Şekil 2.34</b> Kompozitlerin Yoğunluk Değerleri.....	39
<b>Şekil 2.35</b> Kompozitlerin Çekme Direnci Değerleri .....	40
<b>Şekil 36</b> Kompozitlerin Eğilme Dirençleri .....	40
<b>ŞEKİL 2.37</b> Kompozitlerin Morfolojik Yapıları .....	40
<b>Şekil 3.38</b> PHPMA'nın Eldesi.....	42
<b>Şekil 3.39</b> TiO <sub>2</sub> -PHMMA'nın Hazırlanması.....	43
<b>Şekil 4.40</b> PHPMA'nın FTIR Spektrumu.....	44
<b>Şekil 4.41</b> PHPMA'nın <sup>1</sup> H –NMR Spektrumu (Çözücü: DmsO) .....	45
<b>Şekil 4.42</b> PHPMA'nın <sup>13</sup> C –NMR Spektrumu (Çözücü: DmsO).....	46
<b>Şekil 4.43</b> TiO <sub>2</sub> 'nin FTIR Spektrumu .....	47
<b>Şekil 4.44</b> TiO <sub>2</sub> -MPS'nin FTIR Spektrumu .....	48
<b>Şekil 4.45</b> TiO <sub>2</sub> -PHPMA'nın FTIR spektrumu .....	49
<b>Şekil 4.46</b> TiO <sub>2</sub> , MPS, TiO <sub>2</sub> -MPS VE TiO <sub>2</sub> -PHPMA'nın Karşılaştırmalı FTIR Spektrumu.....	50
<b>Şekil 4.47</b> TiO <sub>2</sub> -MPS'nin <sup>13</sup> C CPMAS Spektrumu.....	50
<b>Şekil 4.48</b> TiO <sub>2</sub> -PHPMA'nin <sup>13</sup> C CPMAS Spektrumu .....	51
<b>Şekil 4.49</b> TiO <sub>2</sub> 'nin Farklı Büyütmelerdeki Hrtem Görüntüleri .....	52
<b>Şekil 4.50</b> TiO <sub>2</sub> -MPS'nin Farklı Büyütmelerdeki Hrtem Görüntüleri .....	53
<b>Şekil 4.51</b> TiO <sub>2</sub> -PHPMA'nin Farklı Büyütmelerdeki Hrtem Görüntüleri .....	54

<b>Şekil 4.52</b> A) $\text{TiO}_2$ ,B) $\text{TiO}_2$ -MPS vE C) $\text{TiO}_2$ -PHPMA`ın Karşılaştırmalı Hrtem Görüntüleri .....	54
<b>Şekil 4.53</b> PHPMA`nın TGA-DTG Termogramı .....	55
<b>Şekil 4.54</b> $\text{TiO}_2$ `in TG-DTG Termogramı.....	56
<b>Şekil 4.55</b> $\text{TiO}_2$ -MPS`nin TGA-DTG Termogramı .....	57
<b>Şekil 4.56</b> $\text{TiO}_2$ -PHPMA`NIN TGA-DTG Termogramı.....	58
<b>Şekil 4.57</b> $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ -MPS vE $\text{TiO}_2$ - PHPMA`nin Karşılaştırmalı TGA-DTG Termogramı .....	59
<b>Şekil 4.58</b> PHPMA\%1 $\text{TiO}_2$ `nin TGA-DTG Termogramı.....	60
<b>Şekil 4.59</b> PHPMA\%3 $\text{TiO}_2$ `nin TGA-DTG Termogramı.....	61
<b>Şekil 4.60</b> PHPMA\%5 $\text{TiO}_2$ `nin TGA-DTG Termogramı.....	62
<b>Şekil 4.61</b> PHPMA\%7 $\text{TiO}_2$ `nin TGA-DTG Termogramı.....	63
<b>Şekil 4.62</b> PHPMA\%10 $\text{TiO}_2$ `nin TGA-DTG Termogramı.....	64
<b>Şekil 4.63</b> $\text{TiO}_2$ , polimer ve nanokompozitlerin TGA eğrileri.....	65
<b>Şekil 4.64</b> PHPMA\%1 $\text{TiO}_2$ `in Farklı Büyütmelerdeki Fesem Görüntüleri.....	66
<b>Şekil 4.65</b> PHPMA\%3 $\text{TiO}_2$ `in Farklı Büyütmelerdeki Fesem Görüntüleri.....	67
<b>Şekil 4.66</b> PHPMA\%5 $\text{TiO}_2$ `in Farklı Büyütmelerdeki Fesem Görüntüleri.....	68
<b>Şekil 4.67</b> PHPMA\%7 $\text{TiO}_2$ `in Farklı Büyütmelerdeki Fesem Görüntüleri.....	69
<b>Şekil 4.68</b> PHPMA\%10 $\text{TiO}_2$ `in Farklı Büyütmelerdeki Fesem Görüntüleri.....	70
<b>Şekil 4.69</b> $\text{TiO}_2$ `nin Farklı Büyütmelerdeki Fesem Görüntüleri .....	71
<b>Şekil 4.70</b> PHPMA`Nin Farklı Büyütmelerdeki Fesem Görüntüleri .....	72
<b>Şekil 4.71</b> PHPMA\%1 $\text{TiO}_2$ `nin FTIR Spektrumu .....	73
<b>Şekil 4.72</b> PHPMA\%3 $\text{TiO}_2$ `nin FTIR Spektrumu .....	74
<b>Şekil 4.73</b> PHPMA\%5 $\text{TiO}_2$ `nin FTIR Spektrumu .....	75
<b>Şekil 4.74</b> PHPMA\%7 $\text{TiO}_2$ `nin FTIR spektrumu.....	76
<b>Şekil 4.75</b> PHPMA\%10 $\text{TiO}_2$ `nin FTIR Spektrumu .....	77
<b>Şekil 4.76</b> PHPMA ve Nanokompozitlerinin Karşılaştırmalı FTIR Spektrumu .....	78
<b>Şekil 5.77</b> A) $\text{TiO}_2$ , (B) $\text{TiO}_2$ - MPS VE (C) $\text{TiO}_2$ - PHPMA`nın Su (Üst Faz) ve Diklorometan (Alt Faz) Karışımı İçinde Dağılmış Kompozit Partiküllerinin Kararlılığı .....	82

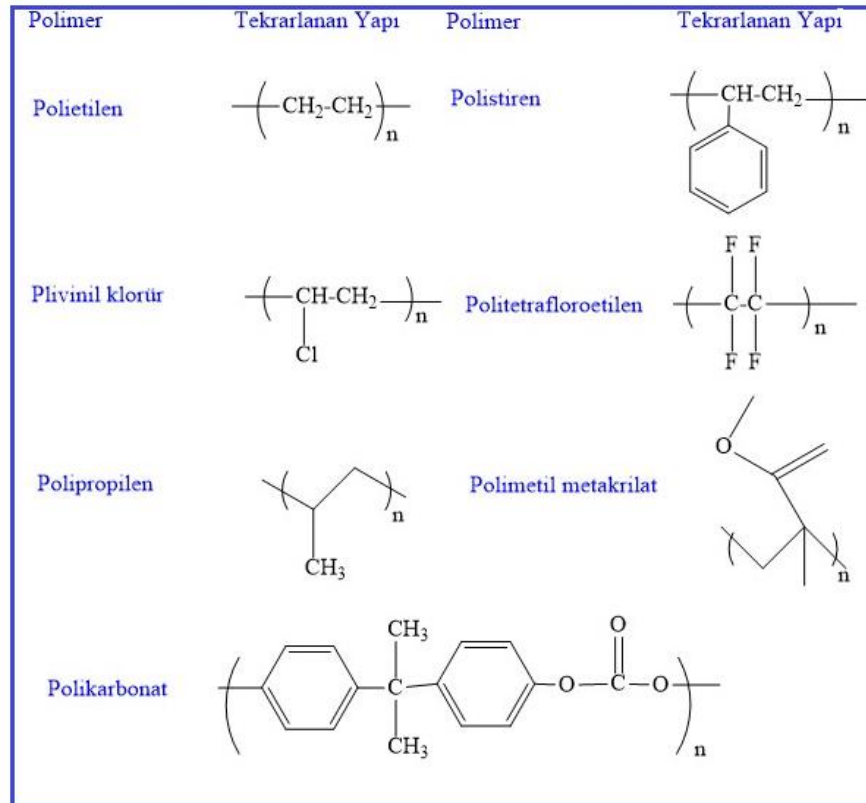
## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo 1.1</b> Polimer Katkıların Kimyasal Olarak Sınıflandırılması .....	5
<b>Tablo 4.2</b> PHPMA`nın FTIR Spektrum Değerlendirmesi .....	44
<b>Tablo 4.3</b> PHPMA`nın <sup>1</sup> H –NMR Değerlendirilmesi (En Karakteristik Olanları) .....	45
<b>Tablo 4.4</b> PHPMA`nın <sup>13</sup> C –NMR Değerlendirilmesi (En Karakteristik Olanları) .....	46
<b>Tablo 4.5</b> PHPMA`nın GPC Verileri .....	46
<b>Tablo 4.6</b> TiO <sub>2</sub> `nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi .....	47
<b>Tablo 4.7</b> TiO <sub>2</sub> -MPS`nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi .....	48
<b>Tablo 4.8</b> TiO <sub>2</sub> -PHPMA`nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi .....	49
<b>Tablo 4.9</b> TiO <sub>2</sub> -MPS`nin <sup>13</sup> C CPMAS Spektrumu (Katı NMR) Değerlendirmesi .....	51
<b>Tablo 4.10</b> TiO <sub>2</sub> -PHPMA`nin <sup>13</sup> C CPMAS Spektrumu (Katı NMR) Değerlendirmesi .....	52
<b>Tablo 4.11</b> PHPMA`nın TGA-DTG Değerlendirmesi .....	55
<b>Tablo 4.12</b> TiO <sub>2</sub> `nin TG-DTG Değerlendirmesi .....	56
<b>Tablo 4.13</b> TiO <sub>2</sub> -MPS`nin TGA-DTG Değerlendirmesi .....	57
<b>Tablo 4.14</b> TiO <sub>2</sub> -PHPMA`nın TGA-DTG Değerlendirmesi .....	58
<b>Tablo 4.15</b> PHPMA\%1 TiO <sub>2</sub> `nin TGA-DTG Değerlendirmesi .....	60
<b>Tablo 4.16</b> PHPMA\%3 TiO <sub>2</sub> `nin TGA-DTG Değerlendirmesi .....	61
<b>Tablo 4.17</b> PHPMA\%5 TiO <sub>2</sub> `nin TGA-DTG Değerlendirmesi .....	62
<b>Tablo 4.18</b> PHPMA\%7 TiO <sub>2</sub> `nin TGA-DTG Değerlendirmesi .....	63
<b>Tablo 4.19</b> PHPMA\%10 TiO <sub>2</sub> `nin TGA-DTG Değerlendirmesi .....	64
<b>Tablo 4.20</b> TiO <sub>2</sub> , Polimer ve Nanokompozitlerin TGA Verileri .....	65
<b>Tablo 4.21</b> PHPMA\%1 TiO <sub>2</sub> `nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi .....	73
<b>Tablo 4.22</b> PHPMA\%3 TiO <sub>2</sub> `nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi .....	74
<b>Tablo 4.23</b> PHPMA\%5 TiO <sub>2</sub> `nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi .....	75
<b>Tablo 4.24</b> PHPMA\%7 TiO <sub>2</sub> `nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi .....	76
<b>Tablo 4.25</b> PHPMA\%10 TiO <sub>2</sub> `nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi .....	77
<b>Tablo 4.26</b> PHPMA ve Yüzdece TiO <sub>2</sub> `lerin Elementel Analiz Sonuçları .....	79

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Polimerler

Polimer, birden çok küçük molekülün bir araya gelerek oluşturdukları büyük moleküllerdir. Küçük moleküller (monomer) kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak makromolekül olan polimerleri oluştururlar (Saçak, 1998). Çok anlamına gelen poly ile tanecik anlamına gelen meros kelimelerinin birleşmesiyle polimer kelimesi türetilmiştir (Saçak, 2010). Monomer polimerlerin içinde tekrar eden küçük moleküllerdir. Monomerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri oluşturdukları polimerlerin karakteristik özelliklerini belirler. İki monomerin kimsayal bağ ile bağlanması sonucu dimer, üç monomerin bağlanmasıyla trimer, dört monomerin bağlanmasıyla tetramer denilen moleküller oluşur (Koç, 2011). Polimerlerin gelişimi ve kullanımı ile ilgili çalışmaların ilki Staundinger tarafından yapılmıştır. Staundinger, 1920 yılında araştırma yaptığı sırada bazı madde moleküllerinin, diğer madde moleküllerine göre çok daha büyük olduğu görüşünü ortaya atmıştır. Staundinger'in görüşünden yaklaşık 10 yıl sonra bilim dünyası tarafından polimer kavramı kabul edilmiş olup polimerler popüler hale gelmiş ve sıkça kullanılmıştır. 1930'dan sonra birçok farklı özelliğe sahip polimerler sentezlenmiş ve sentezlenen bu polimerler, seramik ile metal gibi malzemelerin yerini almıştır. 1980'li yıllara doğru gelindiğinde ise dünyadaki toplam polimer üretimi çelik üretiminin önüne geçmeye başlamıştır (Atagür, 2016).

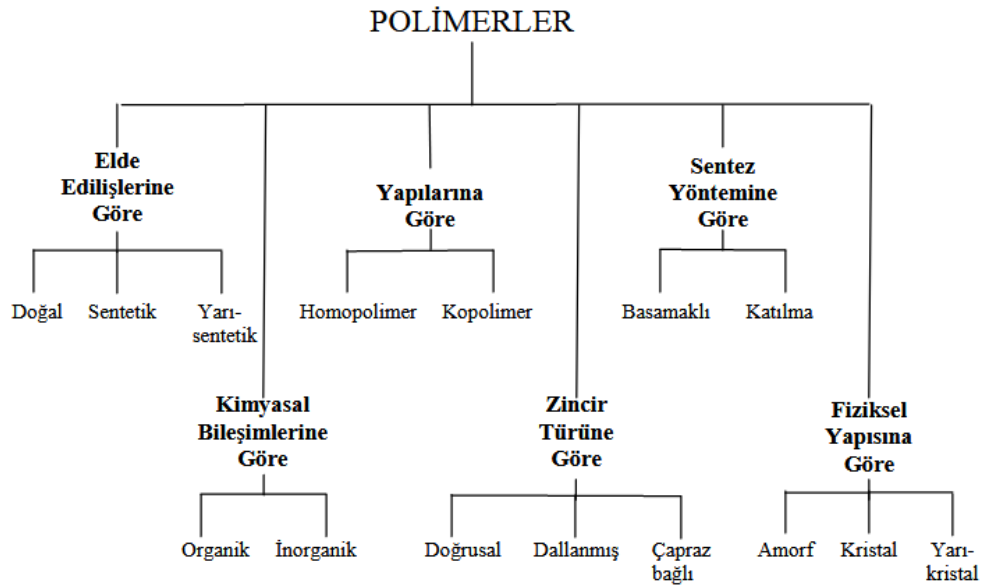


Şekil 1.1 Polimer moleküllerinin genel yapısı (Çetin, 2020)

Polimerlerin esnek, kolay şekillendirilebilir, hafif, kolay dizayn edilebilir, kimyasal etkilere ve atmosferik koşullara karşı dayanıklı olmaları, mekanik dayanımlarının yüksek olması gibi özellikler polimerlerin yaygın olarak kullanılmasını sağlayan özellikleridir. Polimerlerin büyük bir kısmı aynı zamanda yalıtıcılar, hijyeniktirler, düşük yoğunluğa sahiptirler ve düşük maliyetlidirler (Ahmetlioğlu vd., 2007). Polimerler, kompozit malzemelerin oluşturulmasında en fazla kullanılan matris malzemelerdir.

### 1.1.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, elde edilışlerine göre; doğal, sentetik ve yarı sentetik, yapılarına göre; homopolimer ve kopolimer, sentez yöntemine göre; basamaklı ve katılma, fiziksel yapılarına göre; amorf, kristal ve yarı kristal, zincir türüne göre; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı, kimyasal bileşenlerine göre; organik ve inorganik olmak üzere 6 ana grupta sınıflandırılabilirler.



Şekil 1.2 Polimer Malzemelerin Sınıflandırılması (Eser, 2010).

Nişasta, doğal kauçuk, pamuk, ipek yün doğada var olan doğal polimerlerdir. Poli(vinilklorür) (PVC), Poliamit (PA) ve Polietilen (PE) monomerlerden çeşitli yöntemlerle elde edilen yapay polimerlerdir. Kullanım yerine göre doğal polimerlerin özelliklerinin değiştirilmesi ile oluşturulan polimerler ise yarı sentetik polimerlerdir. Selüloz asetat ve selüloz nitrat yarı sentetik polimerlere örnek verilebilir (Koç, 2011).

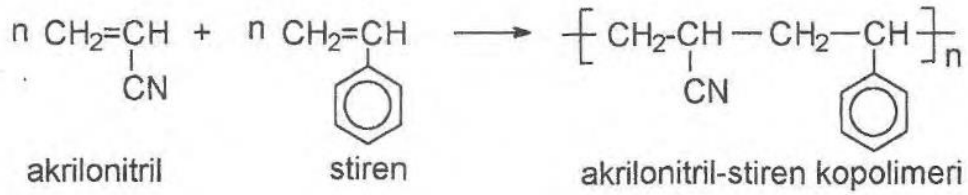
Aynı türden monomerlerin bir araya gelerek oluşturduğu polimerler homopolimer (örneğin polietilen), iki farklı monomerin bir araya gelerek oluşturdukları polimerler ise kopolimer olarak isimlendirilir (Saçak, 1998).

Homopolimerlerin sembolik gösterimi: X-X-X-X-X-X-X-X-X-X-X-X

X: Monomer

Kopolimerlerin sembolik gösterimi : X-Y-X-Y-X-Y-X-Y-X-Y-X-Y

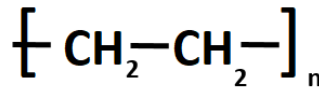
X ve Y: Farklı monomerler



Şekil 1.3 Kopolimer örneği (Saçak, 1998)

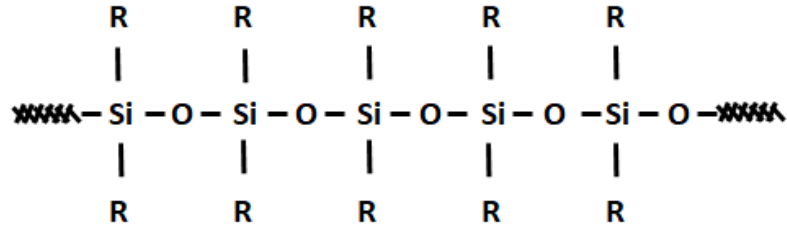
Basamaklı polimerizasyonda polimer zincirleri yavaş bir şekilde adım adım büyürler ve polimerizasyonun sonuna doğru yüksek mol kütleli polimer elde edilir. Katılma polimerizasyonunda ise zincir büyümesi ve sonlanması birlikte ilerler. Bu polimerizasyonda monomerler aktif bir merkeze birer birer katılarak polimer zincirini oluştururlar (Topaç, 2012).

Organik polimerlerin yapılarında karbon atomunun yanında genelde hidrojen atomu bulunmaktadır. Organik polimerler, sentetik ve doğal polimerlerin çok büyük bir kısmının yapısını oluştururlar. Organik polimerlere; polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen, doğal kauçuk, proteinler, selülöz, vb. şekilde örnekler verilebilir (Özcan, 2019).



Şekil 1.4 Polietilen zinciri (Özcan, 2019)

İnorganik polimerlerin büyük bir çoğunluğunun ana zincirinin temel bileşeni karbon atomundan oluşmaktadır. Bununla birlikte bazı polimerlerde ana zincir karbon atomu yerine sülfür, silisyum, fosfor gibi başka atomlardan oluşabilmektedir. Bu şekilde ana zincirde karbon atomu bulunmayan polimerlere inorganik polimerler denilmektedir. İnorganik polimerler yapılarında organik kısmı da içerebilirler. İnorganik polimerlere; silikon, barofen, vb. şekilde örnekler verilebilir (Özcan, 2019).

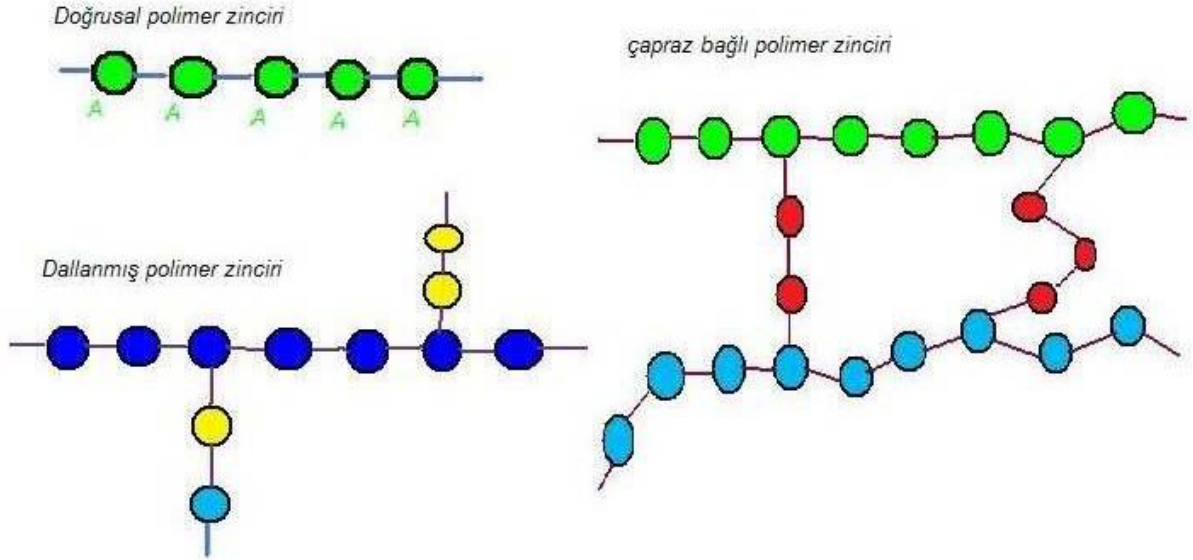


Şekil 1.5 Silikon polimerin yapısı (Özcan, 2019)

Tablo 1.1 Polimer katkıların kimyasal olarak sınıflandırılması (Murphy, 2001)

Kimyasal Özelliği	Örnekler
<b>İnorganikler</b>	
Oksitler	Cam (lifler, küreler, tabakalar), MgO, SiO <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hidroksitler	Al(OH) <sub>3</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub>
Tuzlar	CaCO <sub>3</sub> , BaSO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub> , fosfatlar
Silikatlar	Talk, kaolin, wollastonit, montmorillonit, feldispar, asbest
Metaller	Bor, çelik
<b>Organikler</b>	
Karbon, grafit	Karbon lifler, grafit lifler ve tabakalar, karbon nanotüpler, karbon siyahı
Doğal polimerler	Selüloz lifler, ağaç tozları ve lifleri, keten, pamuk, sisal, nişasta
Sentetik polimerler	Poliamit, poliester, aramid, polivinil alkol lifler

Zincir türüne göre doğrusal polimerlerde, ana zincir düz bir şekilde monomerlerden oluşur. Bu yapıdaki polimerler eritilerek yeniden şekillendirilebilirler ve uygun çözücüde çözünürler. Dallanmış polimerlerde, zincirlere kendi kimyasal yapısına benzer dal şeklinde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanır. Çapraz bağlı polimerlerde ise ana zincirleri birbirlerine farklı uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlarla bağlanır. Çapraz bağlı polimerler doğrusal polimerlerin aksine çözünmezler fakat uygun çözücülerde belirli oranlarda şişebilirler (Saçak, 2008).



**Şekil 1.6** Zincir türlerine göre polimerler (Koç, 2011)

Fiziksel olarak amorf yapıdaki polimerlerde polimer zincirleri gelişmiş bir şekilde birbirine içine girmiştir. Kristalin yapıda polimer zincirleri kristallenmiş yada belirli bir düzene girmiştir. Yarı kristalin yapıda ise polimer zincirlerin bir kısmı amorf bir kısmı ise kristalin yapıdadır (Pişkin, 1987).

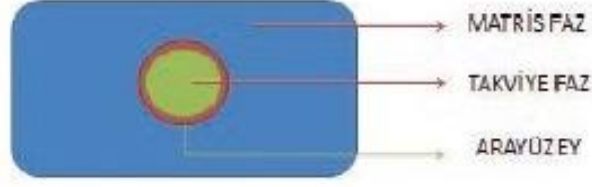
## 1.2 Kompozitler

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla, aynı veya değişik gruptaki materyallerin en olumlu özelliklerini birleştirmek, geliştirmek veya çok özel bir özellik ortaya çıkarmak amacıyla, bu materyallerin birleştirilmesiyle oluşturulan malzemelerdir (Kaymak, 2019).

Kompozit malzemelerin yapı malzemeleri olarak ilk kullanım örneği kerpiç evlerde kullanılan çamur ve saman karışımı olarak karşımıza çıkmıştır. Ticari amaçlı olarak hazırlanmış ilk polimerik kompozitler liflerle takviye edilmiş, melamin reçineler ve fenolik reçinelerden oluşurlar. Doymamış poliester ile cam liflerden 1940'larda fiberglas ticari adı ile üretilen kompozitler günümüzde de yaygın olarak kullanılan kompozitlerden birisidir (Özcan, 2019).

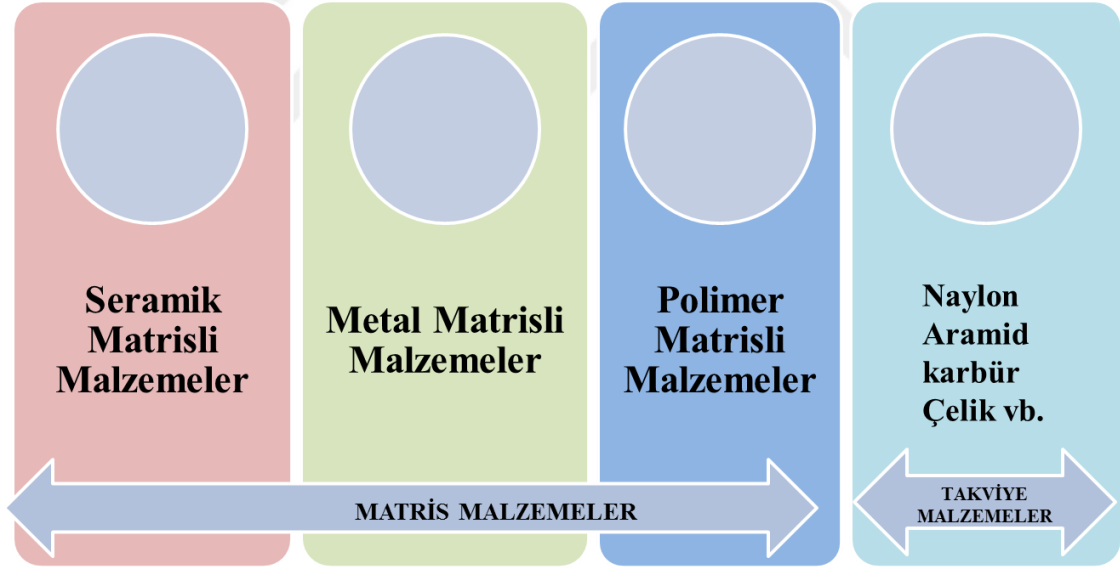
Kompozit malzemelerin ticari olarak kullanımı son dönemlerde büyük oranda artmıştır. Kompozit malzemeler genel olarak protezler, tekerlekli sandalyeler, uzay yapıları, anten, uçak, araç motor kutuları ve fırçaları, ortopedik araçlar, tenis raketleri, olta çubukları, ana kirişler, kapılar, uçak kanat boşlukları, uçak ara gövde, araç piston

kolları, akü plakaları, bisiklet ve gövdeleri, mekikler, pil plakaları gibi alanlarda kullanılmaktadırlar (Köksal, 2004).



Şekil 1.7 Kompozit malzemeler (Kaya, 2015)

Kompozit malzemelerin ana yapısı matris malzemeler (Polimer malzemeler, Seramik esaslı malzemeler, metal ve metal alaşımlı malzemeler) ve takviye malzemeler (nylon, aramid, karbür, çelik vb.) olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır.

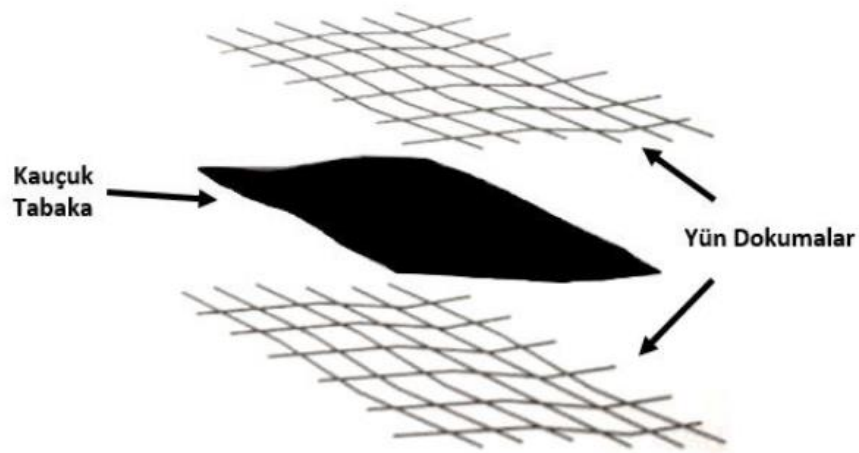


Şekil 1.8 Kompozit malzemelerin matris ve takviye elemanları

Kompozit malzemeler genel olarak kullanılan takviye elemanına göre tanecik takviyeli ve fiber takviyeli kompozitler olarak sınıflandırılır. Tanecik takviyeli kompozit malzemelerde, matris malzemesi birden çok farklı malzemedan oluşan tanecikler içermektedir. Bu tanecikler, metalik ya da metalik olmayan malzemelerdir.

Kompozit malzemeler, metal olmayan matris içerisinde metal olmayan tanecikler, metal olmayan matris içerisinde metalik tanecikler, metal matris içinde metal tanecikler ve metal matris içinde metal olmayan taneciklerden oluşur (Kaştan, 2016).

Kompozitler içerisinde polimer matrisli kompozit malzemeler, günümüzde en çok kullanılan malzemelerdir ve genellikle petrokimya esaslı ürünlerdir. Polimerik kompozitler uzun süreli kullanıma uygun, kolay şekillendirilebilen, işlenmesi kolay, birim kütle başına yük kapasitesi fazla olan, korozyona dirençli malzemelerdir (Vasiliev vd., 2001).



**Şekil 1.9** Kauçuktan yapılmış bir tabakanın iki yün dokuma arasına yerleştirilip ısı altında sıkıştırılmasıyla hazırlanmış üç katmanlı bir polimer kompoziti (Özcan, 2019)

Polimer matrisli kompozitler, elastomerler, termoset ve termoplastik matrisli kompozitler olmak üzere üç gruba ayrılır.

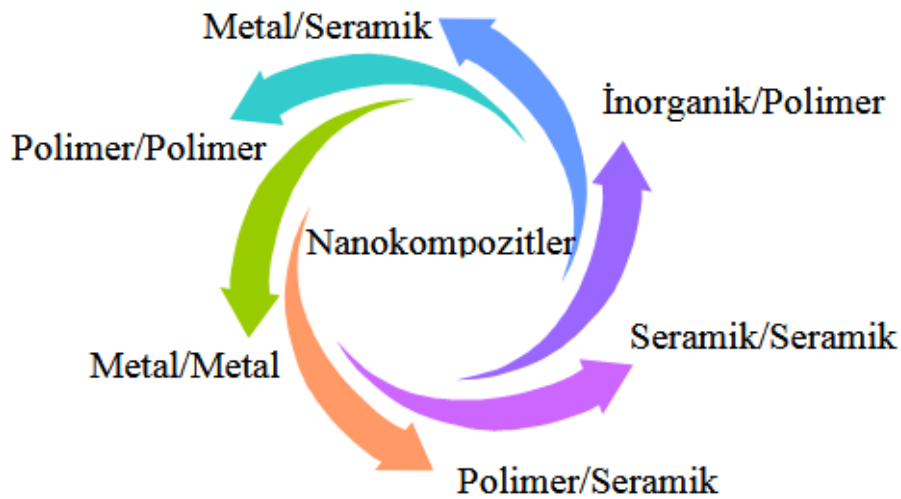
Termoset matrisler, lif takviyeli kompozit yapımında daha fazla kullanılır ve sıvı halde bulunurlar. Bu matrisler katılaştırıcı ilavesi ile önce jel haline gelir ve daha sonra da katılaşırlar. Termoset reçineler izotropiktirler. Lif takviyeli kompozitlerin genellikle düşük vizkozitede olmaları tercih edilir (Itoh vd., 2002).

Termoplastik matrisler, genellikle ısı ile eritilebilir ve soğutma ile katılaşırlar. Bu da onlara tekrar şekil verdirebilme olanağı sağlar. Termoplastikler amorf veya yarı kristalin yapıda olabilirler. Amorf termoplastiklerde moleküller gelişigüzel bir yapıdadır. Kristalin yapıda ise moleküller sıkı paketlermiş düzenli bir yapıdadırlar (Kaya, 2015).

Elastomerler (kauçuklar), esnek ve elastik malzemelerdir. Çekme kuvveti ile yüksek oranda uzama gösterirler ve çekme kuvveti ortadan kalktığında hızla önceki boyutlarına geri dönerler. Bu yetenekleri polimer zincirleri arasındaki az orandaki çapraz bağdan kaynaklanır. Çekme etkisi ile polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayar, ancak çapraz bağlar kalıcı akışı önler ve kuvvetin kaldırılmasıyla moleküller ilk pozisyonuna geri dönerler. Çapraz bağ oluşumundan sonra elastomerlerin erimesi söz konusu değildir (Saçak, 1998).

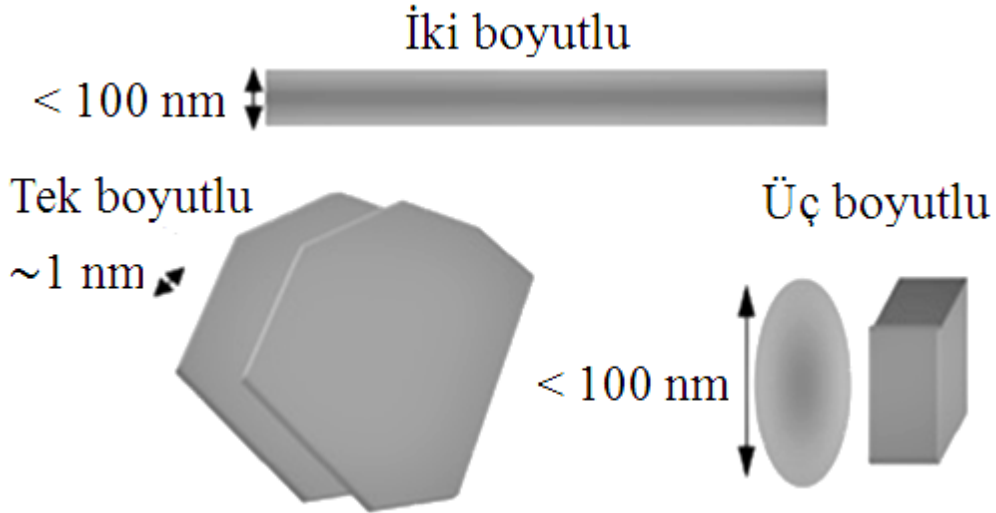
### 1.3 Polimerik Nanokompozitler

Bir matris içerisinde nanometre boyutunda materyallerin dağıtılması ile oluşan malzemeler ise nanokompozitlerdir. Nanokompozitler matris bileşenlerine ve dolgu maddesine göre altı grupta incelenebilir.



Şekil 1.10 Matris Bileşenlerine ve Dolgu Maddesine Göre Nanokompozit Türleri (Elgit, 2016)

Nanokompozit türleri içinde polimerik nanokompozitler oldukça geniş uygulama alanı bulmaktadır (Turhan, 2010). Polimerik nanokompozit malzemeler, dolgu maddesi 100 nm boyuttan daha küçük, içerisinde genelde %1 ve %3 oran aralığında nano seviyesinde partikül olan, tek faz ve tek bileşen gibi görünen, yoğunluğu ve yanıcılığı az, geçirgenliği yetersiz olması gibi özellikler içeren malzemelerdir (Kaştan vd., 2017).

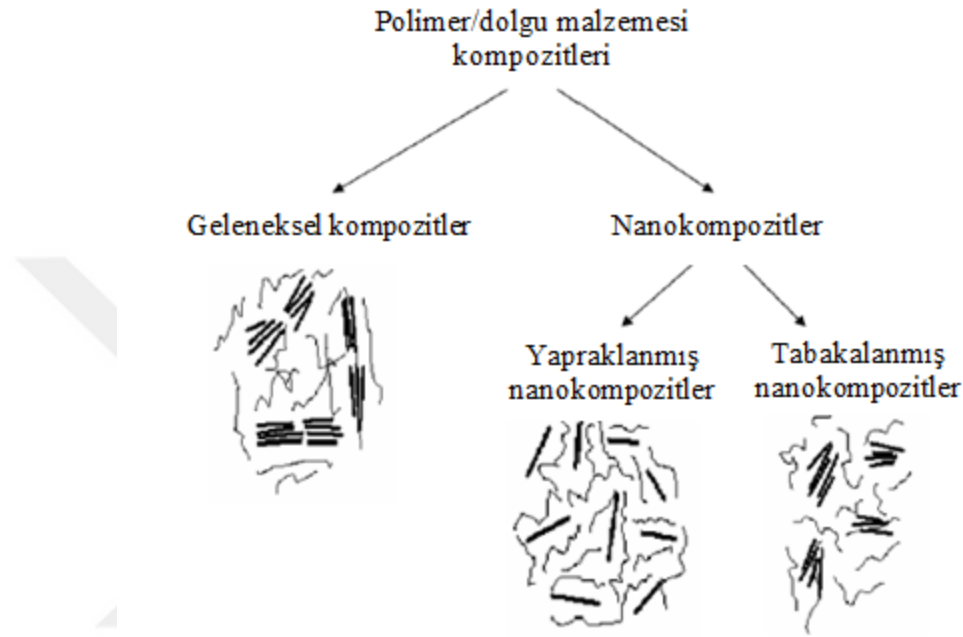


Şekil 1.11 Nano boyuta sahip dolgu maddelerinin şematik gösterimi (Ajayan, 1999)

Polimerik nanokompozitlerin, yüksek modül, artırılmış güç, ısı direnci, opaklık, kırılgenlik, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve azalan gaz geçirgenliği gibi özellikleri diğer kompozitlere göre üstünlük gösteren özellikleridir. Ayrıca bu malzemelerin istenilen düzeyde elektriksel özellikleri de iletken destek elemanlarının bu malzemelere ilave edilmesiyle sağlanabilmektedir. İstenen özellikte polimerik nanokompozit elde etmek için öncelikle takviye edilecek taneciklerin matris içinde düzenli dağılılabir olması gereklidir. Polimer matrisli nanokompozit malzeme üretme sürecinde takviye elemanı olarak nano boyutta çeşitli malzemeler kullanılabilir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda doğası gereği tabakalı yapıda olan kilin polimer içinde istenilen düzey ve şekilde dağıtılabilmesi nedeniyle çok iyi destek malzemesi olabileceği görülmüştür (Şen vd., 2010).

Son dönemlerde polimerik nanokompozitler dünya genelinde araştırma ve geliştirme yatırımlarıyla dikkatleri üzerine çekmiş ve yaygın olarak kullanım alanları bulmuştur. Polimerik nanokompozitlerin mekanik, termal ve fiziksel özelliklerinin iyi olması nedeniyle üreticiler tarafından birçok alanda kullanılması düşünülmüştür. Bu sebepten dolayı polimerik nanokompozitlerin araştırılması ve geliştirilmesi için önemli yatırımlar yapılmıştır (Sepet, 2014). Bu malzemeler ticari olarak daha çok otomotiv endüstrisinde ve ambalaj sanayisinde kullanılmaktadır. Bu konudaki ilk çalışmalar Toyota araştırmacıları tarafından, naylon 6 ve organofilik montmorillonit kullanılarak nanokompozit elde edilmesiyle başlamıştır (Açıkalin, 2006). Otomotiv endüstrisinde

kullanılan bu malzemeler yakıt ekonomisi, düşük emisyon, düşük maliyet, yüksek performans sağladığı için mevcut malzemelerin yerini almıştır. Nanokompozitlerin, yeni teknolojik araçların parçalarında ve sistemlerinde kullanılması sertlik, güç ve güvenilirlik özelliklerinden dolayı araç üretim hızını arttırması ve gürültü azaltma özelliklerinden dolayı çevreye verilebilecek zararı en az seviye indirmesi bekleniyor (Garces vd., 2000).



Şekil 1.12 Polimer/dolgu malzemesi kompozitlerin çeşitleri (İşçi, 2015)

Polimer matrisli nanokompozitlerin üretiminde çok fazla türde nanotaneçikler kullanılmaktadır. En çok kullanılan nanotaneçiklerin başında  $TiO_2$  gelmektedir. Titanyum elementi William Gregor tarafından İngiltere’de 1791 yılında keşfedilmiştir. Bu keşiften dört yıl sonra Martin H. Klaprot isimli bir kişi bu elementin yeni bir element olduğunu kabul etti ve titanyum olarak adlandırdı (Greenwood, 1997).  $TiO_2$ ’nin kararlı yapısı, toksit olmaması ve güçlü oksitleyici etkisi nedeniyle en çok tercih edilen fotokatalizörlerin başında gelmektedir (Kathirvelu vd., 2008; Temiral vd., 2011; Dural vd., 2014).  $TiO_2$  aynı zamanda kötü kokuyu önler, küf, mantar ve bakteri oluşumunu engeller (URL-8, 2015).  $TiO_2$  nanoparçacıkları baskı mürekkebi, boyalar, diş macunu, gıda ambalaj malzemesi, güneş koruyucu krem, kimya endüstrisi, hava temizleme, kozmetik, antimikrobiyal plastik ambalaj, film vb. sektörlerde yaygın kullanım alanı bulmuştur (Karagiannidis vd., 2017; Liao vd., 2014).



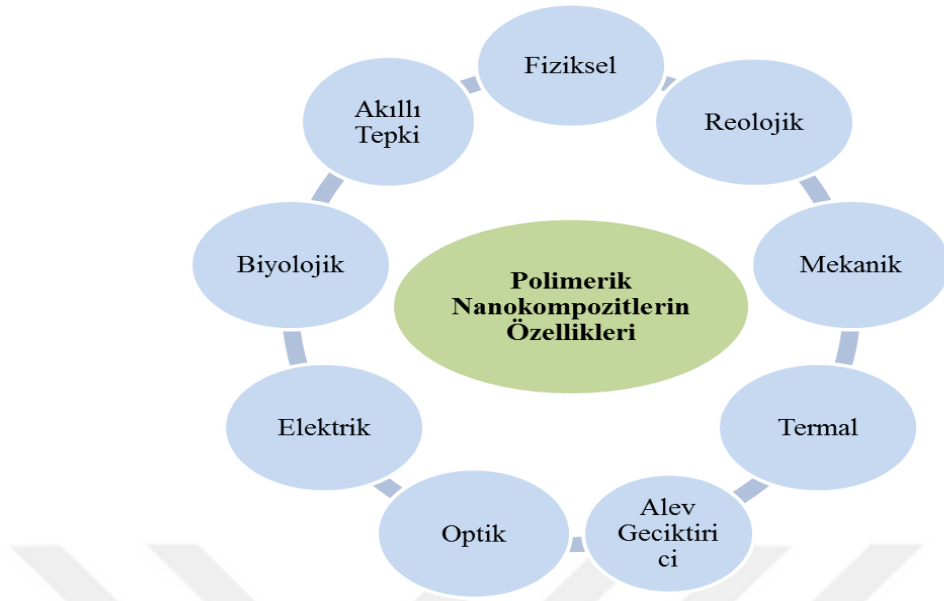
**Şekil 1.13** Titanyum dioksit'in saf olarak görünümü (URL-7, 2015)

Nanoteknoloji, 1-100 nm boyutlarına inerek maddelerin incelendiği teknoloji olup bu incelemeler sonucunda elde edilen bilgiler çeşitli alanlardaki uygulamalar için kullanılmaktadır (Ramsden, 2011; Allhoff vd., 2010). Nanoteknolojinin insan yaşamı üzerinde büyük ölçüde etkisi vardır. Bu etki uzun yıllar süren çalışmalarda açıkça görülmektedir. Bu duruma, bugün kullanılan cep telefonları yıllar önce mevcut olan teknoloji ile üretilmiş olsalardı, o zamanki teknolojik eksiklikler nedeniyle, cep telefonlarının büyüklükleri bina büyüklüğüne ulaşmış olabileceği örnek olarak verilebilir. (Ramsden, 2001).

Nanoteknoloji birçok farklı alanda kullanılır ve bu alanlarda yenilik yapmaya devam eder. Nanoteknoloji yoluyla, ultraviyole ışık yaymayan güneş kremleri, daha hafif ve daha sağlam tenis raketleri, kendi kendini temizleyen camların üretimi vb. gerçekleştirilir (Ramsden, 2011). Gıda endüstrisinde bu teknoloji kullanılarak gıdaların raf ömrü arttırılmaktadır (Gokkurt vd., 2012). Yine bu teknoloji ile atık suların giderilmesinde başarıya ulaşılmıştır (Bethi vd.,2018). Polimerik nanokompozitler hazırlanırken kullanılan nanomalzemeler birçok özelliğe sahiptirler ve bu nedenle bu malzemeler endüstriyel ürünler de dahil olmak üzere çok yönlü uygulama alanları bulurlar (Das vd., 2018).

### **1.3.1 Polimerik Nanokompozitlerin Genel Özellikleri**

Polimerik nanokompozitlerin genel özellikleri aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.



Şekil 1.14 Polimerik nanokompozitlerin özellikleri

### 1.3.1.1 Polimerik Nanokompozitlerin Fiziksel Özellikleri

Polimerlerin; yoğunluğu, kristallliği, çözünürlüğü vb. fiziksel özellikleri nanomalzemelerin eklenmesiyle genellikle etkilenir. Polimer nanokompozitlerin yoğunluğunun artması neredeyse tüm durumlarda göz ardı edilebildiğinden, polimerlerin hafif karakteristiğininde korunduğu görülmüştür. Bu tür malzemelerin hafif yapısı malzemenin kullanımında önemli avantajlar sağlar ve ayrıca birim hacim başına düşen maliyeti de azaltır. Polimer nanokompozitin çözünürlüğü, çözünmez olan nano malzemelerle etkileşimlerinden dolayı genellikle zordur. Gerçek anlamda, polimer nanokompozitler, herhangi bir çözücü içinde tamamen çözünmez, ancak birçok sıvı ortamda kararlı dağılım gösterebilirler (Karak vd., 2010).

### 1.3.1.2 Polimerik Nanokompozitlerin Reolojik Özellikleri

Polimer nanokompozitlerin reolojik davranışlarının incelenmesi, bunların işlenmesi ve özelliklerinin yorumlanması endüstriyel uygulamalar için çok önemlidir. Reolojik özellikler, uygulanan dış kuvvet altında polimerlerin şekil değiştirmesi ve akışkanlığı ile ilgilidir (Karak, 2019).

### **1.3.1.3 Polimerik Nanokompozitlerin Mekanik Özellikleri**

Polimerlere dolgu maddelerini ilave etmedeki öncelikli hedeflerden biri polimerin mekanik özelliklerini geliştirmektir. Bu yüzden polimerlere eklenen dolgu malzemeleri genellikle iyileştirici ve güçlendirici ajan olarak görev alırlar (Jiang, 2005). Polimerik nanokompozitlerde en önemli mekanik özellik, polimerik malzemenin kuvvetini ve esnekliğini gösteren darbe direncidir. Bir polimerin mukavemeti, çok düşük doz seviyelerinde (ağırlıkça < % 5) olsa bile uygun nanomalzemelerin katılmasıyla önemli ölçüde artar. Bununla birlikte, gerilme mukavemetinin de genellikle nanomateryalin belirli bir doz seviyesine kadar artmasıyla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Nanomalzemelerin polimerik matris ile etkileşimi ne derece yüksek olursa, mekanik mukavemet artışı da o derece yüksek olur (Lagaly vd., 2006).

### **1.3.1.4 Polimerik Nanokompozitlerin Termal Özellikleri**

Polimerlerin en dikkat çeken eksikliklerinden biri, özel olarak tasarlanmış yüksek derecede termostabil polimerler dışında, yüksek sıcaklıktaki termal stabiliteleridir. Saf polimerin bu zayıf termal kararlılığı bunlara uygun nanomalzemelerin dahil edilmesiyle önemli ölçüde geliştirilebilir (Gilman, 1999). Aynı zamanda nanomalzemenin eklenmesi sert nanomalzemeler tarafından zincir mobilitesinin kısıtlanmasından dolayı camsı geçiş sıcaklığını ( $T_g$ ) artırır. Polimer nanokompozitin oluşumu ayrıca erime sıcaklığını ( $T_m$ ) ve toplam kristalizasyon entalpisini de artırabilir. Bu gibi durumlarda nanomalzemeler, kristalin polimer matrislerinin kristalleşmesinin artırılması için çekirdekleştirici ajanlar olarak işlev görür (Karak, 2019). Polimerik nanokompozitlerin ve polimerlerin termal kararlılığını değerlendirmek için termogravimetrik analiz (TGA) kullanılır (Ray, 2005).

### **1.3.1.5 Polimerik Nanokompozitlerin Alev Geciktirici Özellikleri**

Polimerlerin özellikle evsel montajlarda çok fazla kullanılmasından dolayı tutuşma veya yanma ihtimallerini azaltarak polimerleri daha güvenli hale getirmek gerekir (Kiliaris, 2010). Tutuşma sıcaklığını arttırmak ve ayrışmayı yavaşlatmak için polimerik matrislere nanomalzemeler dahil edilir. Alev geciktirici polimerik nanokompozitler; ısınmayı, bozulmayı, ayrışmayı, ateşlemeyi geciktiren, engelleyen veya baskılayanlardır. Polimerik nanokompozitlerin kil, silika, CNT, karbon nanofiber, grafen, RGO vb. malzemeler ile oluşumu, bozulmamış polimerlerin alev geciktirici

davranışını arttırır. Temel olarak, bu nanomalzemeler çöker veya yanmaz kömür oluştururlar. Bu nedenle nanokompozitlerin yapısal bütünlüğünü tutarak yangının yayılmasını da önlerler. Polimerik nanokompozitler bu nedenle alev geciktirme hususunda umut verici gelişmelerden biri olarak kabul edilir (Karak, 2019).

### **1.3.1.6 Polimerik Nanokompozitlerin Optik Özellikleri**

Polimerin şeffaflığı, nanokompozitlerin oluşumu sırasında genelde bozulmaz. Floresan, ışıldama, doğrusallık, vb. gibi diğer optik özellikler de kullanılan nanomalzemelere bağlı olarak polimerik nanokompozitler tarafından sergilenir. Son yıllarda endüstride, polimerik nanokompozitlerin optik özelliklerinin daha çok uygulanabilirliğini arttırmak için farklı nanomalzemeler araştırılmaya başlanmıştır (Karak, 2019).

### **1.3.1.7 Polimerik Nanokompozitlerin Elektriksel Özellikleri**

Akımın akışını sağlayan malzeme iletken olup bir akıma karşı olan ise yalıtkan malzeme olarak kabul edilir. Polimerlerin çoğu yalıtkan olarak işlev görür. Bununla birlikte, bu malzemelere birçok iletken nanomalzemenin dahil edilmesi polimer nanokompozitlere üstün elektriksel özellikler kazandırır. Örneğin aşırı dallanmış poliüretanın içine ağırlıkça %2 oranında işlevselleştirilmiş RGO'nun dahil edilmesi, saf poliüretana  $10^{10}$  kat iletkenlik artışı sağladığı görülmüştür (Thakur vd., 2014a).

### **1.3.1.8 Polimerik Nanokompozitlerin Biyolojik Özellikleri**

Biyouyumluluk, antimikrobiyal aktivite ve biyolojik bozunabilirlik gibi biyolojik özellikler polimer nanokompozitlerin kullanılması ve geliştirilmesi için oldukça önemlidir. Birçok polimerik nanokompozitin, mükemmel derecede biyoyuymuluk özelliği kazandığı görülmüştür. Poliüretan, poliamid ve polyester nanokompozitler, en çok keşfedilen biyoyumlu malzemelerdir (Duarah vd., 2016). Polimer nanokompozitlerin antimikrobiyal özellikleri, biyomedikal araştırmaların yanı sıra, malzeme bilimi alanında da oldukça önemli bir yere sahiptir. Polimer nanokompozitlerin biyobozunması, ekosistemde sürdürülebilirliği ve kabul edilebilirliği nedeniyle oldukça önemli bir özelliktir. Biyobozunurluk özelliğinin eksik olması, insan yapımı sentetik polimer hakkında ciddi endişelere yol açmıştır. Polimerlerin aşırı kullanımı ve dünya nüfusunun artmasıyla beraber atıkların yanlış bertarafı biyolojik olarak parçalanabilen polimerlere acil ihtiyaç olduğunu göstermiştir (Karak, 2012).

### **1.3.1.9 Polimerik Nanokompozitlerin Akıllı Tepki Özelliği**

Polimerik nanokompozitlerin bazıları, uyarılara tepki veren davranışlar gibi bazı özel ve akıllı özellikler de sergilerler. Bu polimerik malzemeler, bozulmamış sistemlerinkinden çok daha üstün tepkisel özellikler göstermiştir. Bu akıllı davranışlar birçok gelişmiş uygulama için çok faydalıdır. Şekil hafızası etkisi, kendi kendini iyileştirme yeteneği, kendi kendini temizleme bazı polimer nanokompozitlerin gösterdiği akıllı özelliklerden birkaçıdır. Şekil hafızalı polimerik malzemeler, istenen geçici şekillerini sabitleyebilir ve bir uyarana maruz kaldıklarında tekrar orjinal şekillerini geri kazanabilirler (Karak, 2017).

### **1.3.2 Polimerik Nanokompozitlerin Üretim Yöntemleri**

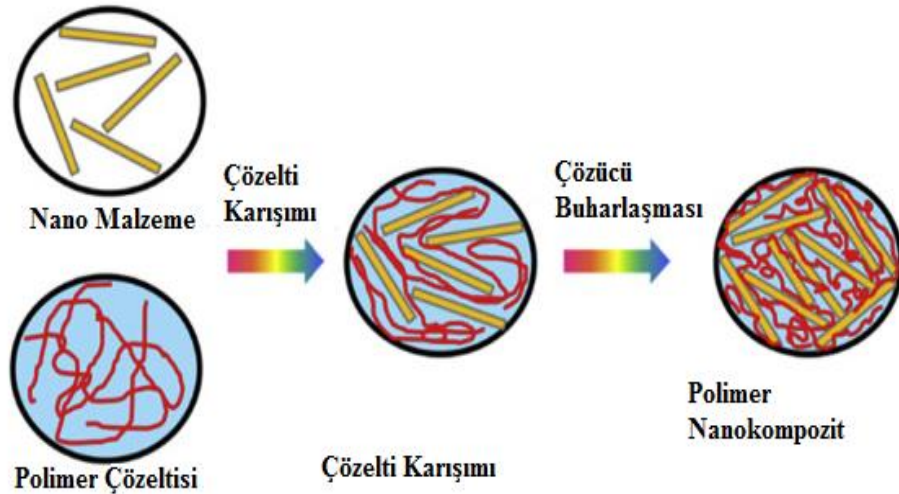
Polimerik nanokompozitlerin oluşturulma aşamasındaki asıl amaç, polimer ve nanomalzemeler arasındaki ara yüz etkileşimlerini artırmaktır. Bu sadece nanomalzemeler polimer matrisi boyunca düzgün bir şekilde dağılmışsa ve elde edilen polimer nanokompozit içerisinde maksimum nano boyutlu ölçümlerin derecesi oluşturulursa mümkün olur. Bu amaçla genellikle mekanik kesme ve ultrasonik kuvvetler kullanılır. Bununla birlikte, hem polimer matris hem de nanomalzemelerde uygun fonksiyonel grupların varlığı öncelikli bir gereksinimdir. Dolayısıyla, polimerik nanokompozitler için hazırlama yöntemi maksimum potansiyellerini araştırmak çok önemlidir. Genel olarak, hem laboratuvarında hem de endüstride polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında çözelti, eş zamanlı polimerizasyon ve eriyik karıştırma teknikleri çok sık kullanılmaktadır. Ayrıca sol-jel yöntemi, şablon tekniği, elektro eğirme yöntemi, hidrotermal yol, polimerizasyon vb. başka teknikler de gereksimlerine ve uygunluklarına bağlı olarak kullanılmaktadır (Karak, 2019). Polimerik nanokompozitlerin üretim yöntemleri aşağıda kısaca belirtilmiştir.



Şekil 1.15 Polimerik nanokompozitlerin üretim yöntemleri

### 1.3.2.1 Çözelti Tekniği

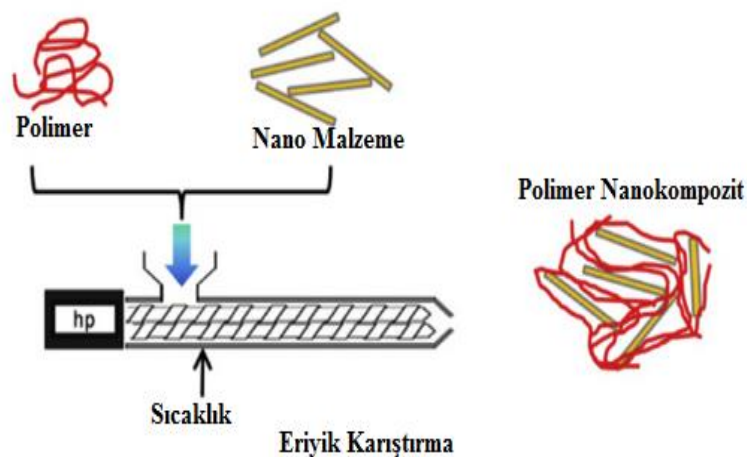
Bu teknikte, bir polimer çözeltisinin ve iyi dağılmış bir nanomalzemenin homojen karışımı, mekanik parçalama ve ardından ultrasonlama ile oluşturulur. Bunun için nanomalzeme ilk önce şişirilir daha sonra uygun bir homojenizasyon yoluyla uygun bir sıvı ortamda dağıtılırken, polimer çözeltisi ayrı olarak nanomalzemenin kullanılan sıvı ortamı ile karışabilen bir çözücü içinde hazırlanır. İstenmeyen çözücü veya sıvı homojen karışımdan buharlaştırılarak veya nanomalzemedeki dağılmış polimer matrisinin çökertilmesiyle çıkarılır. Güçlü polimer nanomalzeme etkileşimleri, polimer zincirlerin nanomalzemelerin yapısı arasında nüfuz etmesine yardımcı olurken, aynı zamanda zincir molekülleri nanomalzemenin yüzeyine emilir, böylece istenen nanokompozit elde edilir.(Anandhan vd., 2011) Genel olarak bu tekniğin, yüksek maliyet, yanıcılık, toksit organik çözücü kullanımı nedeniyle sağlığı olumsuz etkileme, çevresel tehlikeler ve nispeten düşük etkileşimler vb. farklı dezavantajları vardır fakat önceden oluşturulmuş bir endüstriyel polimer doğrudan kullanılabilirliğinden, çözelti tekniği kullanışlı bir polimerik nanokompozit üretim yöntemidir (Karak, 2019).



Şekil 1.16 Çözelti tekniği ile polimerik nanokompozit üretimi (Huang, vd., 2017)

### 1.3.2.2 Eriyik Karıştırma Tekniği

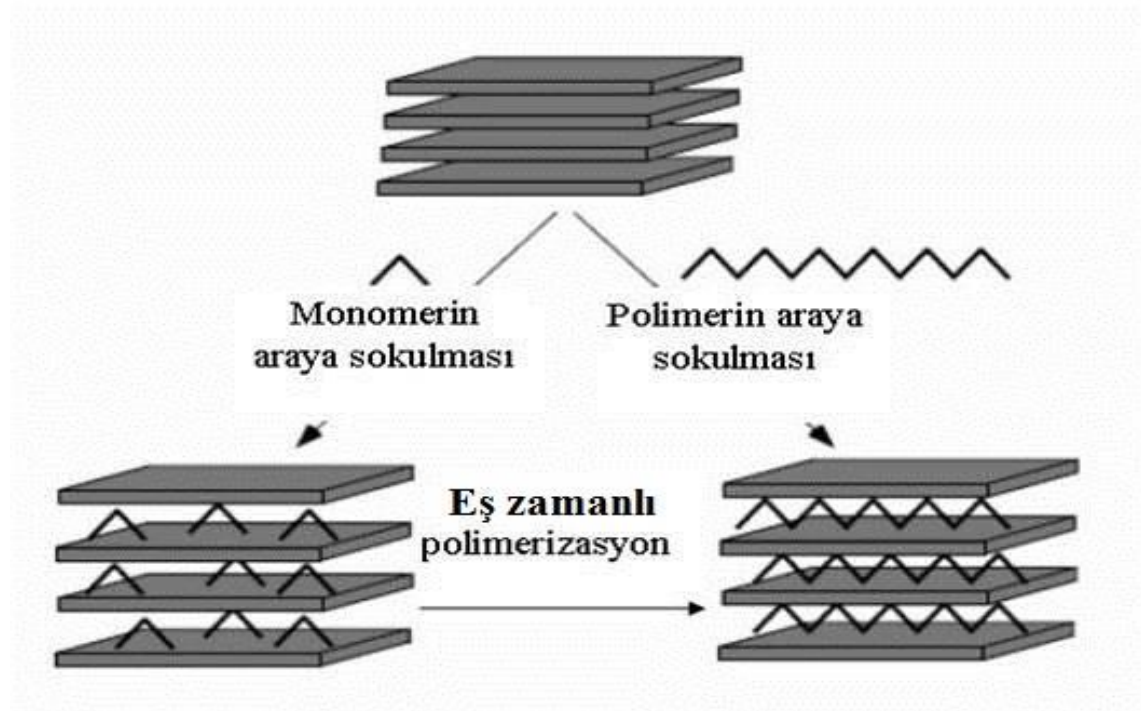
Çevre dostu bir teknik olan eriyik karıştırma tekniği, polimerik malzemenin tavlama, ardından dolgunun eklenmesini ve sonuçta homojen bir dağılım elde etmek için kompozitin sıkıştırılmasını içeren bir yöntemdir. Eriyik karıştırmanın işlem sıcaklığı polimerik nanokompozitlerin sentezi için 190 ile 220 °C arasındadır (Vaiva, vd., 1993). Eriyik karıştırma yöntemi, fiyat, uyumluluk ve endüstriyel üretkenlik için uygunluğu bakımından diğer sentez tekniklerinden daha fazla tercih edilir. Birleştirilen nanokompozitlerin reolojik davranışı, nano takviyenin viskozitesine ve yükleme içeriğine bağlı olabilir (La Mantia vd., 2016).



Şekil 1.17 Eriyik karıştırma tekniği ile polimerik nanokompozit üretimi (Huang vd., 2017)

### 1.3.2.3 Eş Zamanlı Polimerizasyon Tekniği

Bu teknikte, polimer dağılık bir nanomalzemenin varlığında oluşturulur. İyi dağılmış nanomalzemeler ilk önce düşük viskoziteli monomerde veya bahsedilen polimerin ön polimerinde şişirilerek ve dağıtılarak hazırlanır. Bu teknik, monomer ve prepolimer moleküllerinin dağılmış nanomalzemelerin yüzeyinde absorbe olmasını sağlar. Polimerizasyon işlemi sırasında polimer zincirleri nanomalzemelerin tabakalarının ayrışmasına, parçalanmasına veya dağılmasına yardımcı olur. Pul pul dökülmüş nanokompozitler bu teknikle oluşturulabilir. Bu teknik monomer veya prepolimerin düşük viskozitesi, nanomalzemelerin düzgün dağılımını ve güçlü arayüzey etkileşimleri gibi özelliklerden dolayı tercih edilir. Bu birçok polimer nanokompozitin imalatı için (özellikle reçineler) çözücü olarak tercih edilmeyen bir tekniktir ve işlemdeki enerji ihtiyacı nispeten düşüktür. Genel olarak eş zamanlı polimerizasyon tekniği, özellikle laboratuvar koşullarında tercih edilir. Çünkü bu şekilde elde edilen polimerik nanokompozitlerin performansı son derece iyidir (Pavlidou vd., 2008).

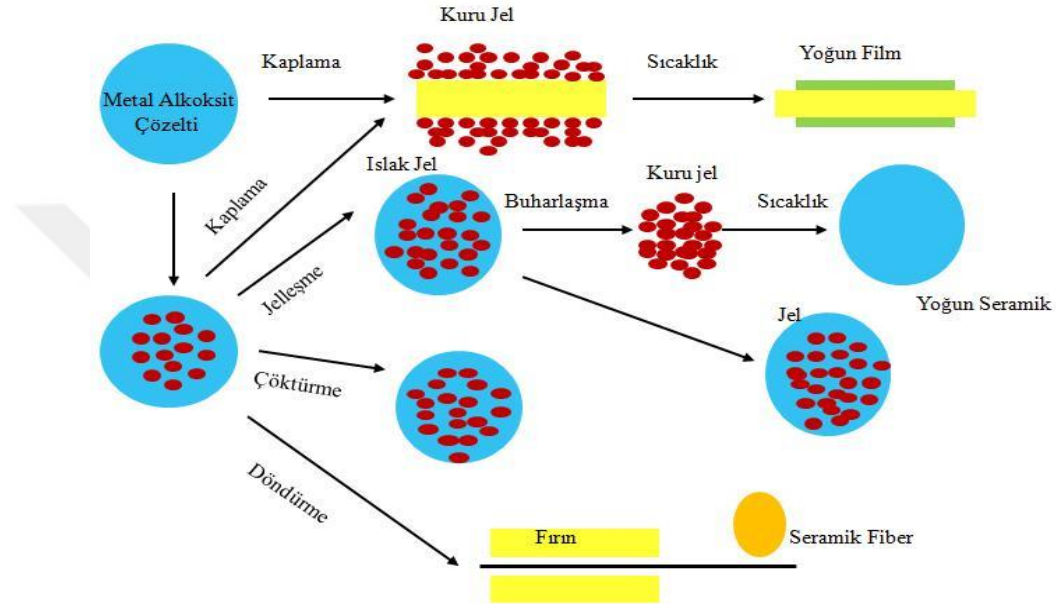


Şekil 1.18 PMMA-OMMT nanokompozit'in eş zamanlı polimerizasyonu (Açıkalın, 2006)

### 1.3.2.4 Sol-Jel Yöntemi

Bu teknikte, polimerde nanopartiküller hazırlanır. Bu amaçla nanomalzemenin ve polimer matrisinin öncül yapı bloklarını içeren sulu bir çözelti veya jel, yüksek bir

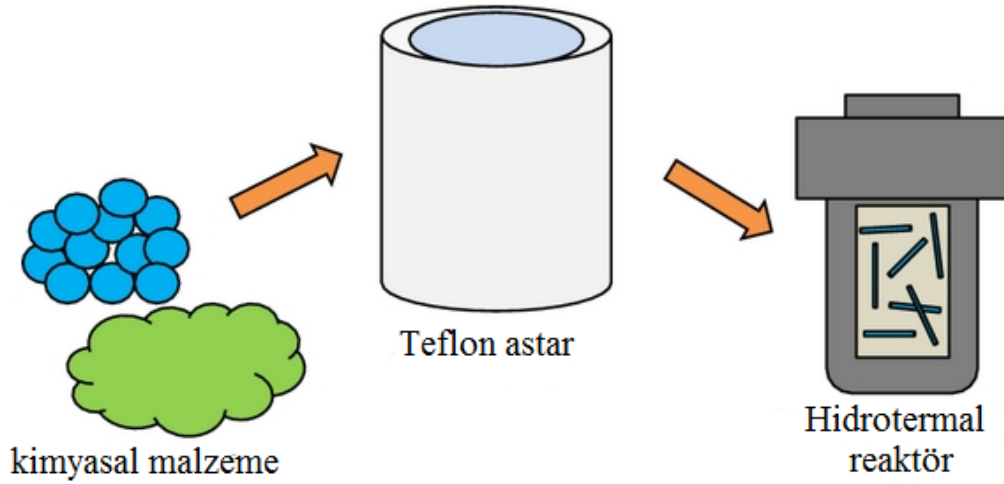
sıcaklıkta ısıtılır (Kickelbick, 2007). Bu şekilde oluşan nanomalzemeler polimer matrisinin içinde tutulur. Her ne kadar teorik olarak bu yöntem nanomalzemenin tek adımlı bir süreçte dağılmasını teşvik etme potansiyeline sahip olsa da ciddi dezavantajlara sahiptir. Örneğin, kil/polimer nanokompozit durumunda, kil minarellerinin hazırlanması, polimer matrisini parçalayabilen yüksek bir sıcaklık gerektirir. Ayrıca nanomalzemeler sert bir işleme koşulu nedeniyle toplanabilir. Bu nedenle, bu teknik diğer tekniklere kıyasla daha az tercih edilir (Karak, 2019).



Şekil 1.19 Sol-Jel tekniği ile polimerik nanokompozit üretimi (Akman,2013)

### 1.3.2.5 Hidrotermal Yöntem

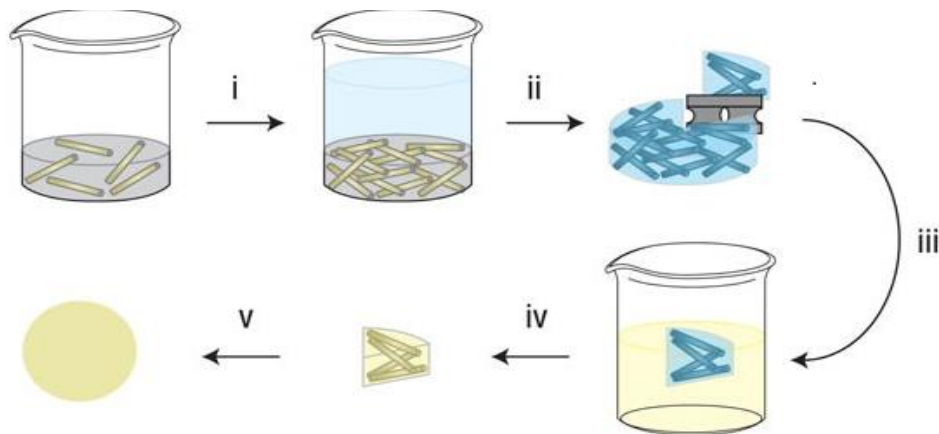
Hidrotermal yol, genellikle yüksek sıcaklık (yaklaşık 180°C) ve yüksek buhar basıncı (yaklaşık 1 atm) koşullarında tercih edilir. Bu teknikte çeşitli bileşiklerin çözücü özellikleri (çözünübilirlik ve elektrik sabiti) dramatik olarak değiştirilebilir (Song, vd.,2013). Hidrotermal yol, enerji gerektirir ve aynı zamanda yüksek sıcaklıkta çalışma koşulları baskılı oyukların tahrip olmasına neden olabilir. Bu nedenle hidrotermal yol, diğer tekniklere kıyasla daha az tercih edilmektedir (kumar vd., 2018).



Şekil 1.20 Hidrotermal yol tekniği ile polimerik nanokompozit üretimi (Mendoza vd., 2012)

### 1.3.2.6 Şablon Yöntemi

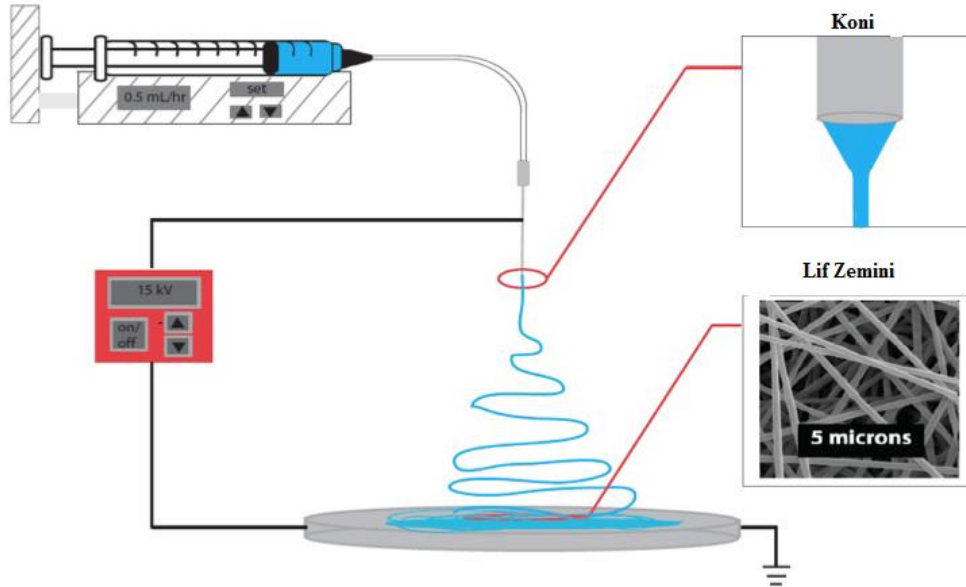
Şablon yönteminde nanomalzemeler, şablon olarak polimerler kullanılarak öncü çözeltilerinden hazırlanır. Bu nedenle polimer nanokompozitler eş zamanlı olarak oluşturulur (Kumar vd., 2009). Teorik olarak, bu yöntem aynı zamanda nanomalzemelerin polimer matris içinde tek bir adım halinde dağılmasını teşvik etme potansiyeline sahiptir. Şablon sentezi ile elde edilen malzemeler inorganik gözenekli malzemelerin hazırlanmasında büyük ilgi görmesine rağmen, bu yöntem polimer nanokompozitler için pek tercih edilmez. Dolayısıyla bu yöntem de genellikle kullanılmaz (Karak, 2019).



Şekil 1.21 Şablon tekniği ile polimerik nanokompozit üretimi (Capadona vd., 2007)

### 1.3.2.7 Elektro Eğirme Tekniği

Polimerik nanokompozit, esaslı nano lifler elektrosipinleme tekniği ile imal edilir. Bu standart bir polimerik elyaf oluşturma işlemidir. Bu amaçla, mikro uçlu bir iğne, yüksek voltajlı bir DC kaynağı ve elektrik topraklanmasına bağlı bir kollektöre sahip otomatik bir hidroluk şınga kullanılır. Uygun bir polar çözücü veya polar polimer eriyiğindeki polimer çözeltisi, istenen miktarda nanomalzemeyle karıştırılır. Mekanik makaslanmanın ardından çözelti tekniğine benzer ultrasonik işlem yapılır ve polimer çözeltisi veya polimer eriyiği iğne ucundan çıkmaya çalışır ancak yüzey gerilimi nedeniyle bunu yapamadığında elektriksel yük yüklenmesi olur. Kullanılan voltajın, elektrostatik kuvvetlerin yüzey geriliminin üstesinden gelmesi, püskül gerilmesi ve nano boyutlu liflerin oluşması için yeterince yüksek olmalıdır. Liflerin toplama plakasına doğru ilerletilmesinde, polimer liflerinin katılaşması gerekir. Nano liflerin homojenliği, morfolojisi ve boyutu, polimer çözeltisinin veya eriyik maddenin viskozitesine, polaritesine ve konsantrasyonuna, şınganın hidroluk basıncına, akış hızına, u çapına, elektrik alan kuvvetine bağlıdır (Konwarh vd., 2013).

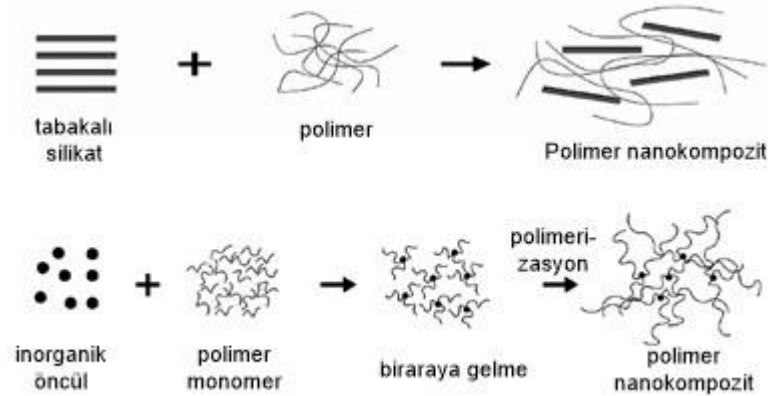


Şekil 1.22 Elektro eğirme tekniği ile polimerik nanokompozit retimi (Zagho vd., 2016)

### 1.3.2.8 Polimerizasyon Yöntemi

Polimerizasyon yönteminde monomer/monomerlerin ısı veya uygun bir başlatıcı ile polimerizasyonu başlatılarak dolgu maddeleri arasına difüzyonu sağlanır. Böylece

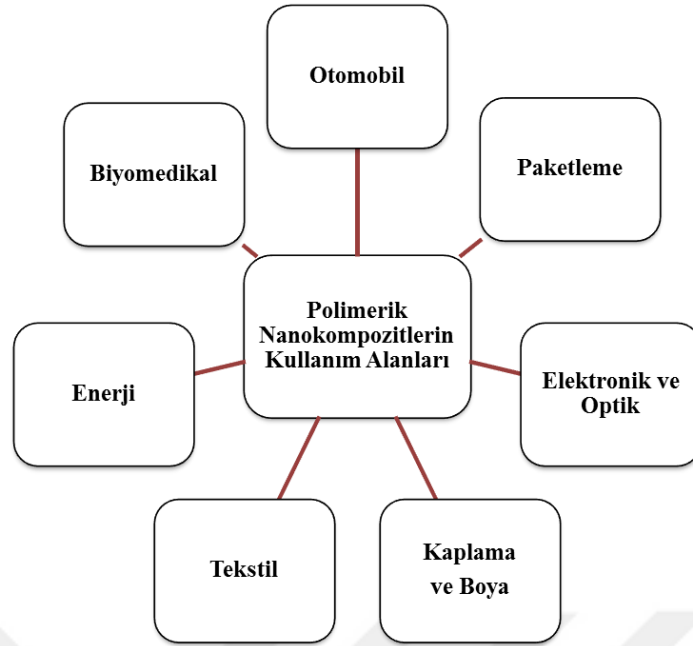
zincir büyüme reaksiyonlarıyla elde edilen polimer içerisinde dolgu maddesinin tamamen karışması sonucu polimerik nanokompozit oluşur (Elgit, 2016).



Şekil 1.23 Polimerizasyon yöntemi ile polimerik nanokompozit oluşumu (Beşergil, 2016)

### 1.3.3 Polimerik Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Polimerik nanokompozitlerin geliştirilmesindeki ve bu maddenin kullanımının çok tercih edilmesindeki temel sebepler genel olarak bu malzemelerin son zamanlarda kaynakları azalan doğal malzemelerin yerine kullanılabilmesi, kullanılan malzemenin performansındaki mükemmel gelişmeler, malzemenin ticaride kullanımı, kullanılan malzemenin esnek olması, mekanik olarak dayanıklılığı, malzemenin düşük yoğunluğa sahip olması ve bu malzemenin hafif olması vb. şeklinde sıralanabilir (Karak, 2019).



Şekil 1.24 Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları

### 1.3.3.1 Otomobil

Polimer nanokompozitler mekanik dayanıklılığı nedeniyle otomobillerin çeşitli parçalarını üretmek için otomobil endüstrisinde kullanılmaktadırlar. Otomobillerde polimer nanokompozitlerin kullanılmaya başlanmasının ilk örneği 1991 yılında naylon6-kil nanokompozitlerin triger kayışı kapağında kullanılmasıdır. Bu gelişmeden sonra Chevrolet İmpala, poliolefin nanokompozitlerden kapı üretmiştir. Sonraki dönemlerde GMC Safari ve Chevrolet Astra modellerinde poliolefin nanokompozitler kullanıldı. Bununla birlikte Honda Acura modelinde ise PP (polipropilen)-kil nanokompozitler koltuk parçalarında kullanılmıştır. Bu parçalar dışında polimer nanokompozitler otomobillerin ayna yuvaları, kapı kolları, motor kapakları, triger kayışı kapakları vb. diğer parçalarında da kullanılmıştır. Ayrıca polimerik nanokompozitlerin mükemmel bariyer özellikleri yakıt tasarrufundaki uygulamalarda da kendine yer bulmuştur (Cox vd.,2004).

### 1.3.3.2 Paketleme

Polimerik nanokompozitlerin bariyer özelliğinin iyi olması nedeniyle otomotiv uygulamalarına ek olarak, içecek uygulamalarında da bariyer direncini arttırmak için polimer nanokompozitler kullanılmıştır. Polimer nanokompozitlerin bu mükemmel bariyer özellikleri, özellikle esnek ve sert ürünler için gıda ambalajlama

uygulamalarında oldukça ilgi çekici olmuştur. İşlenmiş etlerin, peynirlerin, şekerlemelerin, tahıllar ve poşet içi yiyeceklerin ambalajlanması paketleme alanında kullanılan nanokompozitlere örnek verilebilir. Meyve suyu ve süt ürünleri için mukavva ile birlikte ekstrüzyon kaplama uygulamaları da vardır. Nanokompozit formülasyonların kullanımı da birçok yiyecek türünün raf ömrünü önemli ölçüde arttırmıştır (Zeng, 2005).

### **1.3.3.3 Biyomedikal**

Polimer nanokompozitler, farklı biyomedikal uygulamalarda büyük potansiyele sahiptir. Biyomedikal bilim alanında, implante edilebilir malzemeler, iskele malzemeleri, doku mühendisliği malzemeleri, protez uzuvlar, ilaç dağıtım araçları, antimikrobiyal malzemeler, biyoelant, bandaj malzemeleri vb. birçok malzemenin yapısında polimerik nanokompozitler kullanılmaya başlanmış ve oldukça önemli sonuçlar alınmıştır (Gogoi vd., 2017).

### **1.3.3.4 Elektronik ve Optik**

Nanoteknoloji, elektronik ve optoelektronik uygulamalar için gelişmiş cihazların tasarımına bağlıdır. Elektronik cihazlar için boyut ölçeği şimdilerde nano boyuttur. Polimer nanokompozitlerin bu alanda kullanımı oldukça iyidir. Özellikle bu malzemelere eklenen karbon nanotüplerinin elektriksel iletkenliğinin iyi olması polimer nanokompozitlerin bu sektördeki uygulama alanlarını genişletmiştir. Elektronik ve optik alanında polimerik nanokompozitler, fotovoltaiik (PV) hücreler ve fotodiyotlar, süper kapasitörler, sensörler, yazdırılabilir iletkenler, ışık yayan diyotlar (LED'ler) ve alan etkisi transistörleri gibi birçok tasarımın yapısında kullanılmaktadır (Baibarac vd., 2006). Bununla birlikte polimer nanokompozitlerin potansiyel uygulama alanları arasında elektromanyetik girişim koruması, şeffaf iletken kaplamalar, elektrostatik dağıtıcılar, elektromekanik aktüatörler ve çeşitli elektrot uygulamaları da vardır (Baughman vd., 2002).

### **1.3.3.5 Kaplama ve Boya**

Polimerik nanokompozitler, kaplama ve boya endüstrisinde hibrit organik ve inorganik kaplamalar olarak uygulama alanı bulmuşlardır (Karak, 2016b). Kaplama alanında, polimerlerin esnekliği ve kolay işlenmesi, inorganik malzemelerin sertliği ile birleştirilir ve çeşitli yüzeylerde başarıyla uygulanır. Genel olarak, bu hibrit kaplamalar

saydamdır, iyi bir yapışma, yüzey görünümü, kimyasal veya korozyon direnci gösterirler. Ayrıca termal kararlılık özelliği polimerik substratların çizilme ve aşınma direncini artırır. Boya ve kaplama alanında kullanılan özel nanomalzemelerin temizlenmesi kolaydır ve diğer malzemelere kıyasla köpüklenme önleyici, gevşeme, yansıma önleyici ve statik elektrik dağıtma özellikleri de sergilerler (Karak, 2019).

### **1.3.3.6 Tekstil**

Nanoteknolojinin tekstil ürünlerine değişik özellikler kazandırması ile tekstil ürünleri daha fonksiyonel hale gelmiştir. Nanotaneceklerin tekstil malzemelerine uygulanmasına başlanması ile nanoteknoloji bu alanda kullanılmaya başlanmıştır. Tekstil malzemelerine uygulanan nanotaneceklerin kalıcılığının düşük olduğu ve uygulama sırasında sıkıntılara yol açtığı görülmüştür. Bu durumun nanotaneceklerin tekstil yüzeyleri ile yeteri kadar bağ oluşturamamasından kaynaklandığı düşünülerek taneceklerin polimer matrislere hapsedilerek, yani nanokompozit formunda, tekstil malzemelerin üretimine başlanmıştır. Polimerik nanokompozitlerin, tekstil alanında uygulanmasındaki temel sebeplerden bazıları oluşturulan ürüne UV koruma sağlama, su-yağ ve kir iticilik, biyouyumluluk, antimikrobiyal etkinlik, aşınma dayanımı kazandırma, nem alımını düzenleme vb. şeklinde özellikler kazandırmasıdır (Gowri, 2010).

### **1.3.3.7 Enerji**

Enerji sektöründe kullanılan polimerik nanokompozitler, yenilenebilir enerji platformlarının daha yüksek verimlilik, daha ucuz ve çevreye daha duyarlı üretilmesini sağlamaktadır. Nanokompozitlerde görülen üstün gelişmeler doğrultusunda membranlar ile yakıt hücrelerinin daha küçük ve daha ucuz üretilmesi mümkün hale gelmiştir. Nano yapıda malzemelerin kullanılmasıyla üretilen yeni nesil pil teknolojilerinin de gelişmesini sağlayan polimerik nanokompozitler, hem sıvı hem de katı bazlı, tekrar şarj edilebilir pillerin üretimini mümkün kılmıştır (Kılıç, 2016).

## **1.4 Karakterizasyon**

### **1.4.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu, odaklanmış bir elektron demetini incelenecek malzeme yüzeyine gönderip malzeme yüzeyinde meydana gelen etkileşimlerden

yararlanma esasına dayanır (Anonim, 2017). SEM tekniği, nanomalzemelerin polimer matris içinde dağılımının homojenliği gibi yzey morfolojisinin değerlendirilmesi için kullanılan bir tekniktir. SEM'in çok tercih edilmesinin başlıca sebepleri kolay numune hazırlama ve görüntülerin basit bir şekilde anlaşılmasıdır (Karak, 2019).

#### **1.4.2 Termogravimetrik Analiz (TGA)**

TGA, bir ortamda bulunan malzemenin ısıtılarak veya soğutularak ağırlılığının sıcaklık ve zamana gşe değişiminin not edildiği tekniktir. Bu teknikte malzemenin kütlesindeki azalma veya artma belirlenir (Nair vd., 2007). Bu teknikte sıcaklık değişiminin, malzemenin kütlesinde bir değişiklik meydana getirmesi gerekiyor. Bu nedenle bu teknik, çoğunlukla bozunma ve yükseltgenme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlandırılırlar (Skoog vd., 2007).

#### **1.4.3 Ftır Spektroskopisi**

Organik veya inorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde kullanılan kızılötesi spektroskopisi (IR) ile bileşiklerin aynı olup olmadığı, bileşikteki bağların durumu, bağların bağlanma yerleri hakkında bilgi sahibi olunur (Ono vd., 2011). Her maddenin kendine özgü bir spektrumu vardır (Gündüz, 2001). FTIR spektroskopisinde malzemeler katı, sıvı ve gaz halinde analiz edilebildiği gibi bu teknik güvenilir, ucuz, hassas ve hızlı bir tekniktir (Bhat, 2011). Bu teknikte ışığın, infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısı ölçülür. Elektromanyetik ışık dizisinin kızılötesi bölgesi  $14000 \text{ cm}^{-1}$  ile  $10 \text{ cm}^{-1}$  arasında olup bu bölge; yakın dalga boylu kızılötesi (NIR;  $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 14000 \text{ cm}^{-1}$ ), orta dalga boylu kızılötesi (MIR;  $400 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ), uzak dalga boylu kızılötesi (FIR;  $4 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ) şeklinde üç ana bölgeden oluşur (Skoog vd., 1998).

#### **1.4.4 Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (GPC)**

1970'lerde polimerlerde de kullanılmaya başlanan büyüklükçe ayırma kromatografisi (GPC) polimerlerin fraksiyonlanmasında ve moleköl ağırlılığı dağılım eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan en yaygın aletsel yöntemdir. Büyüklükçe ayırma kromatografisi, özünde katı-sıvı ayırma kromatografisine benzemektedir. Bu yöntem bir ayırma kolonundan seyreltik polimer çözeltisinin geçirilmesi şeklinde uygulanır. Ayırma kolonu, gözenekli ve gözenek boyut dağılımı küçük, sert küresel taneciklerle doldurulur. Bu şekilde bir kolondan polimer çözeltisi geçirilirse, küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri direk küreler arasından geçerek

kolon dibine doğru ilerler. Küçük polimer molekülleri ise küreler içerisindeki gözeneklere de girebileceği için daha uzun bir yol izleyerek kolon dibine ulaşır. Bu yüzden kolondan ilk önce zincir uzunluğu büyük olan polimer molekülleri ayrılır. Kolondan değişik zamanlarda alınan örnekler yardımıyla polimerin molekül ağırlığı dağılımı belirlenir (Saçak, 1998).

#### **1.4.5 Dielektrik Ölçümleri**

Dielektrik bilimi, relaksasyon mekanizmasını ve dielektrik kutuplanmanın dielektrik davranışlarını mikroskobik düzeyde inceleyen bilimdir. Dielektrik ölçümleri ile ilgili çalışmalar 1870'li yıllardan sonra hız kazanmıştır. Dielektrik malzemeler ile ilgili ilk teorik çalışmalar Debye tarafından yapılmıştır (Çavuş vd., 2005). Dielektrik, elektriği iletmeyen cam, plastik, kağıt vs. malzemeler için kullanılmaktadır. Dielektrik malzeme bir kapasitörün levhaları arasına konursa kapasitörün değeri artar. Dielektrik sabiti, K simgesi ile gösterilip malzemedan malzemeye değişen fiziksel olarak ayırt edici bir özelliktir (İşiker, 2007).

#### **1.4.6 Yüksek Çözünürlüklü İletim Elektron Mikroskobu (HRTEM)**

Yüksek çözünürlüklü iletim elektron mikroskobu (HRTEM), bir malzemenin kristalografik yapısının atomik ölçekte görüntülenmesini sağlayan TEM'in bir görüntüleme yöntemidir. Bu yöntem yüksek çözünürlüğü nedeniyle kristal malzemenin nano ölçekli özelliklerini incelemek için oldukça önemli bir araçtır. Bu küçük ölçekte tek tek atomlar ve kristal kusurlar görüntülenebilir. Yüksek büyütmelede, kristal bir malzemenin atomik kolonları ile elektron ışını etkileşimleri, faz kontrastı olarak bilinen farklı kontrast mekanizmalarına yol açar. Bu etki uygun şekilde yönlendirilmiş kristallerde atomik mesafeleri görüntülemek için kullanılabilir. Bu teknik, kristal kafes mesafeleri ve arayüz bilgisi gibi daha fazla bilgiyi 1 nm'nin altında bir sınıra kadar elde etmek için kullanılan etkili bir tekniktir (Lone vd., 2021).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Mounir ve arkadaşları selüloz nanokristallerinin üretimi için kırmızı alg atıklarının tekrar kullanımını ve polimer nanokompozitlerde onların uygulanmaları üzerine araştırma yapmışlardır. Kırmızı algler dünya çapında yaygın olarak bulunmaktadır ve agar ürünlerinin üretimi için kullanımı son yıllarda önemli bir endüstri haline gelmiştir. Kırmızı alglerin endüstriyel olarak işlenmesi, ciddi çevresel sorunların bir kaynağını oluşturan büyük miktarda katı lifli atık üretir. Mevcut çalışmada kırmızı alg atıklarının yüksek kaliteli selüloz nanokristalleri (CNC) üretmek için hammadde olarak kullanımı araştırılmış ve izole edilmiş, CNC'nin polimeri takviye etme yeteneği araştırılmıştır. Kırmızı alg atığı saf selüloz mikro fiberleri ve CNC elde etmek için alkali, ağartma ve asit hidroliz işlemleri ile kimyasal olarak işlenmiştir. Ham atık ve ekstrakte edilen selülozik malzemeler, ardışık olarak analiz teknikleri kullanılarak farklı muamele aşamalarında karakterize edilmiştir. İğne benzeri şekillere sahip olan CNC'nin nanometrik ölçekte çapları ve uzunlukları sırasıyla  $5.2 \pm 2.9$  ila  $9.1 \pm 3.1$  nm arasında ve  $285.4 \pm 36.5$  ila  $315.7 \pm 30.3$  nm arasında başarılı bir şekilde izole edilmiş ve kristallik indeksi hidroliz süresine bağlı olarak (30, 40 ve 80 dakika) %81 ile %87 arasında bulunmuştur. Ekstrakte edilen CNC gelişmiş optik ve gerilme özelliklerine ayrıca optik şeffaflığa sahip olan polivinil alkol (PVA) bazlı nanokompozit filmlerin üretimi için nanokatki malzemesi olarak kullanılmıştır. PVA matrisine ağırlıkça %8 CNC eklenmesinin Young modülünü % 215, gerilme mukavemetini % 150 ve tokluğu % 45 artırdığı gösterilmiştir. Ek olarak, nanokompozit filmler saf PVA filminin şeffaflığını (görünür bölgede % 90 geçirgenlik) korumuşlardır ki bu da CNC'nin nano ölçekte dağıldığını düşündürmektedir (Mounir vd.,2018).



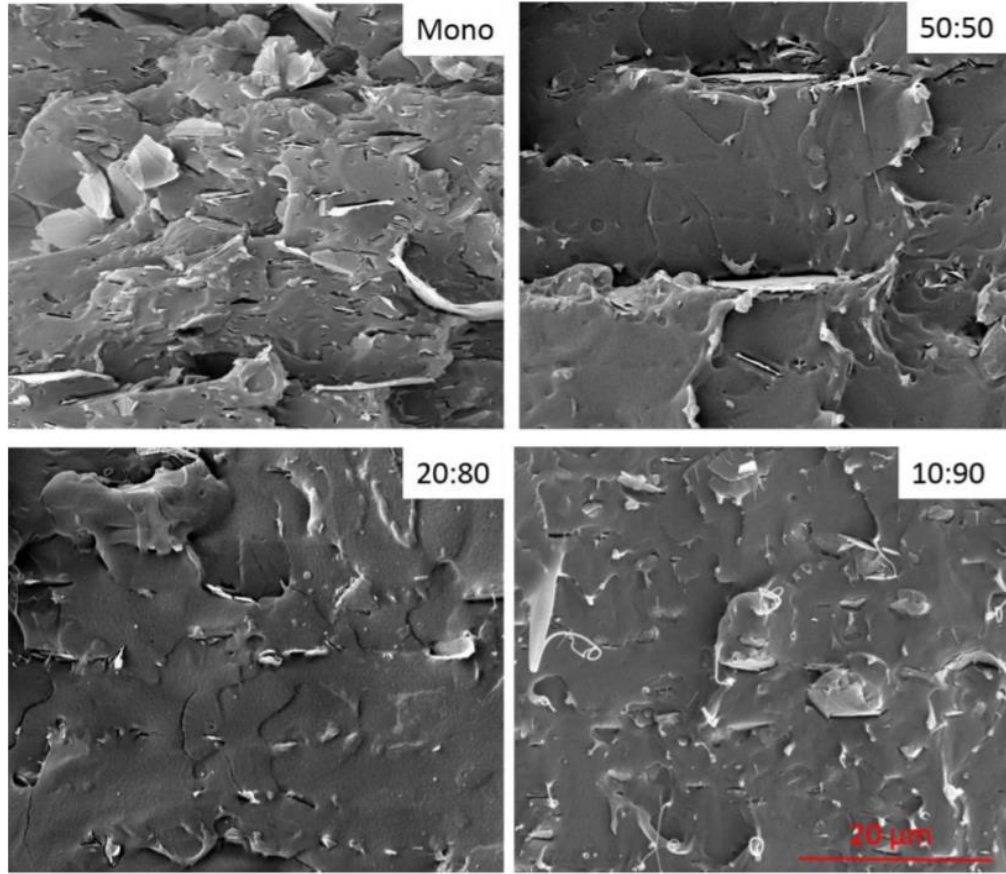
Şekil 2.25 Farklı hidroliz sürelerinde CNC ekstraksiyonunun genel adımları ve elde edilen ürünlerin dijital görüntüleri (Mounir vd., 2018)

Hashim ve arkadaşlarının, antibakterial ve antimikrobiyal uygulamalar için polimer nanokompozitlerinde modern gelişmeler ile ilgili çalışmalarına göre antibakteriyel ve antimikrobiyal uygulamalar polimer nanokompozitlerin üretimi, mikrobiyal ve bakteriyel enfeksiyonlarla savaşmak için oldukça umut verici bir terapotik türü temsil eder. Bu çalışma farklı nanopartiküller ( $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$  ve  $Fe_3O_4$ ) ve polimerlerin (PVA, PEG ve PVP) antibakteriyel ve antimikrobiyal uygulamalar için polimer nanokompozitlerinin tartışılmasını içerir. Düşük maliyet ve yüksek aktiviteye sahip polimerik nanokompozitlerin iyi birer antibakteriyel ve antimikrobiyal aktivitelere sahip oldukları görülmüştür (Hashim vd.,2018).

Azdaşt ve arkadaşları, araç tasarımı için farklı malzeme ve işlem koşulları altında sürtünmeli karıştırmalı kaynaklı polikarbonat (PC) nanokompozitlerin etki davranışını Taguchi yaklaşımı kullanılarak araştırmışlardır. Kaynak işlemini geliştirmek için aşamalı bir takım tasarım prosedürü uygulanmıştır. Alümina nanopartiküllerinin çeşitli ağırlık yüzdelerini içeren numuneler, farklı kaynak işlem parametreleri altında

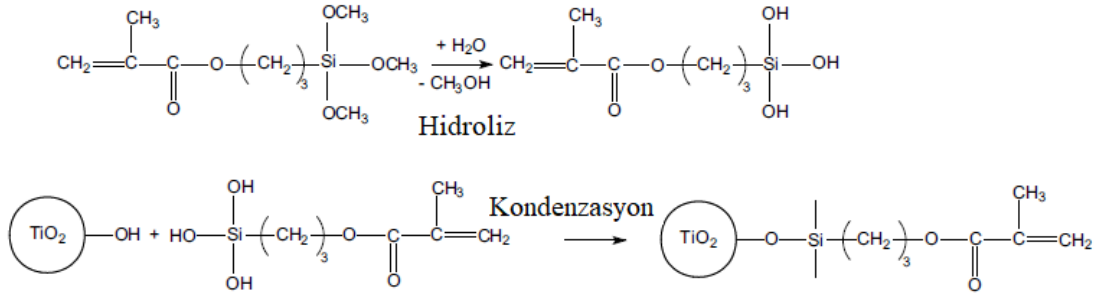
kaynaklanmıştır. Varyans sonuçlarının analizi, nanoalümina içeriğinin darbe dayanımı ve ardından dönme ve enine hızlar üzerinde en etkili parametre olduğunu göstermiştir. Kaynaklanmış örneklerin darbe dayanımı, saf PC örneklerine kıyasla ağırlıkça %2 nanoalümina eklenerek %15'e kadar belirgin şekilde iyileştirilmiştir. Ayrıca dönme hızının artırılması ve enine hızın azaltılması darbe gücünün artmasına neden olmuştur (Azdast vd., 2017).

Gao ve arkadaşları poli (laktik asit) (PLA) / grafen'in çok katmanlı filmlerini üretmek için alternatif katmanlarda trombosit benzeri dolguların düzlem içi yönelimini mümkün kılan çok katmanlı koekstrüzyonla zorlanmış montaj kullanılmıştır. Bu filmler, grafit nanoplateletler (GNP'ler) içeren düzenli PLA ve PLA katmanlarından oluşan çok katmanlı bir yapı sergilemiştir. Elektron mikroskobu ayrı ayrı GNP 'lerin yönelimi hakkında bilgi ortaya koymuştur. X ışını kırınım sonuçları çok katmanlı koekstrüzyon işlemi sırasında tek tek GNP 'lerin kalınlığının azaldığını göstermiştir. PLA'da ağırlıkça %1'lik bir genel GNP yüklemesinde %120'lik önemli bir güçlenme elde edilmiştir. Bu etki çok katmanlı koekstrüzyondan sonra kompozit katmanlardaki GNP'lerin yüksek derecede düzlemsel hizalama, gelişmiş dağılım, pul pul dökülme ve artan en boy oranına bağlanmıştır. Çok katmanlı filmlerde oldukça organize olan 2D nanotakviyelerin bir sonucu olarak su buharı bariyeri özelliklerinde de iyileşme sağlanmıştır. Bu endüstriyel ölçeklenebilir çok katmanlı nano kompozit filmler, gıda ve endüstriyel uygulamalarda hafif ve güçlü ambalaj malzemeleri için olanaklar sunar (Gao vd.,2017).



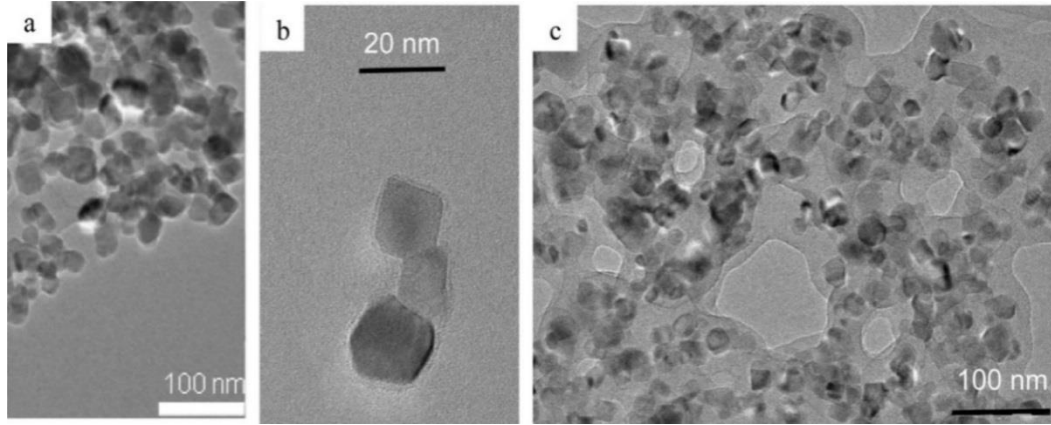
**Şekil 2.26** Tek ve çok katmanlı PLA / GNP kompozit filmlerin kesitlerinin SEM görüntüleri. Filmlerdeki toplam GNP içeriği ağırlıkça% 5, 2.5, 1 ve% 0.5'tir (Gao vd.,2017)

Ngo ve arkadaşları titanyumoksit nanopartiküllerinin ( $TiO_2$ ) yüzeyini polimerize edilebilir parçacıklar oluşturmak için 3- (trimetoksisilil) propil metakrilat (MPS) ile modifiye etmişlerdir. Böylece metil metakrilat (MMA) ve tertbütdimetilsilil metakrilat (MASi) radikal olarak titanyumoksit yüzeyinden polimerize edilmiştir. FTIR spektroskopisi birleştirme molekülünün ve yüzeydeki metakrilat gruplarının varlığını doğrulamıştır. Termogravimetrik analizi ve elementel analiz birleştirme molekülünün ağırlıkça % 2.0 yüzey kaplamasını ortaya çıkarmıştır. TGA ölçümleri aşılınmış PMMA ve PMASi'nin ağırlıkça sırasıyla % 10 ve % 4.8 olduğunu göstermiştir.  $^1H$  NMR ve SEC polimerizasyonun varlığını doğrulamak için kullanılmıştır. TEM görüntüleri yüzey aşılardan önce ve sonra partiküllerin morfolojisini incelemek için kullanılmıştır (Ngo vd., 2009).

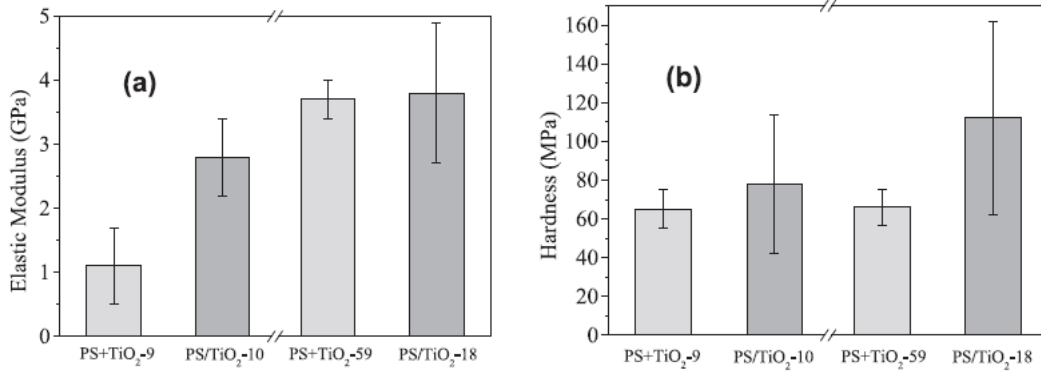


**Şekil 2.27** TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının birleştirme molekülü 3- (trimetoksisilil) propil metakrilat (MPS) ile yüzey modifikasyonu (Ngo vd.,2009)

Vergnat ve arkadaşları, polimer/TiO<sub>2</sub> nanopartiküllü kompozit numunelerini ya aşılama yöntemi veya doğrudan karıştırma yöntemi ile hazırlamışlar ve mekaniksel özelliklerini incelemişlerdir. Hibrit aşılansız kompozitler ile hibrit karıştırılmış kompozitleri karşılaştırdıklarında yapısal ve mekaniksel özelliklerin birbirleriyle ilişkili olduğunu göstermişlerdir. 'Aşılama' yöntemi iki adımda gerçekleşen bir süreçtir. İlk olarak, ATRP başlatıcı molekülü 2-bromo-2-metil-propiyonik asit 11-fosfono-undesil ester TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının yüzeyine kovalent olarak aşılansız. İkinci adımda stiren bu parçacık yüzeyinden polimerleştirilir. Doğrudan karıştırılan kompozitler için elde edilen değerlerle kıyaslandığında bu kompozitlerin sertlik ve Young modülü artmış, maksimum penetrasyon derinliği azalmış ve nanoiz ve nanoçizik deneyleri ile kanıtlanan hibrid aşılansız kompozitler için geri kazanım kapasitesi geliştirilmiştir. Nanopartiküller polimer matrisleri içinde dağıldığında elde edilen kompozitler dolgu maddelerinin avantajlarını yansıtmıştır. Kovalent bağlanma sonucunda oluşan nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde önemli artış gözlemlenmiştir (Vergnat vd., 2014).



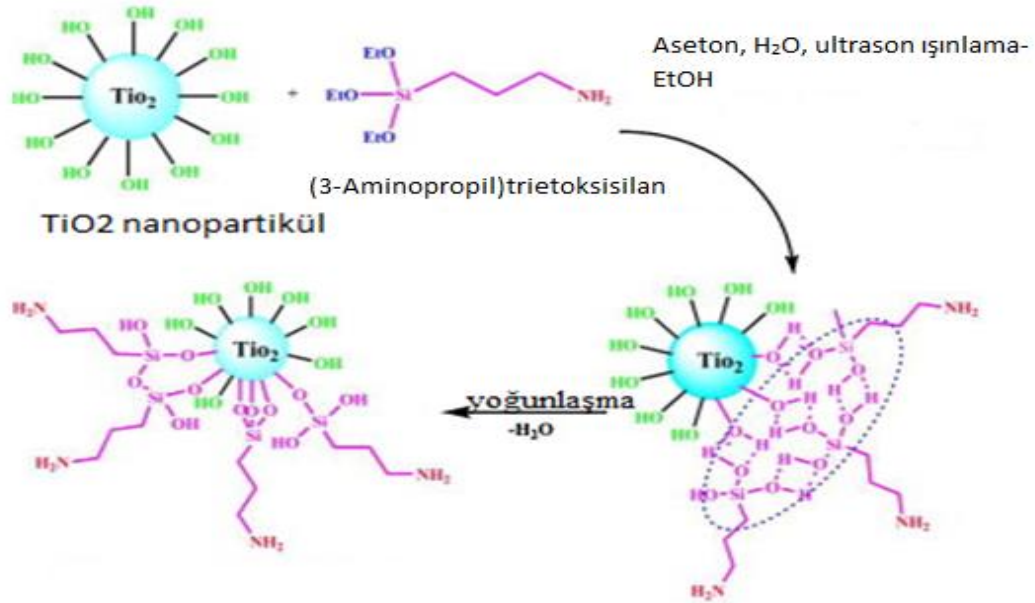
**Şekil 2.28** (a)Ticari P25 TiO<sub>2</sub> tozu (b) başlatıcı modifiye TiO<sub>2</sub> tozu ve(c). B TiO<sub>2</sub> / polistiren hibrid aşılansmış kompozit (TiO<sub>2</sub> / PS-18)'in yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) görüntüleri (Vergnat vd., 2014)



**Şekil 2.29** Her bir kompozit için(a) ortalama elastik modül değerleri ve (b) ortalama sertlik değerleri (Vergnat vd., 2014)

Mallakpour ve arkadaşları yaptıkları araştırmada, ilk olarak, titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) nanopartiküllerinin yüzeyi modifiye edilmiş ve bağlayıcı ajan olarak aminopropiltrioksosilan kullanılmıştır. Daha sonra titanyum ultrasonik ışınlama PVA / TiO<sub>2</sub> nanokompozit kaplamaları hazırlanmıştır. Çözelti döküm yöntemi ile hazırlanan PVA / TiO<sub>2</sub> filmleri Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), toz X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetrik analiz (TGA / DTG), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), tarama elektron mikroskopisi (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile karakterize edilmiştir. TEM ve SEM sonuçları yüzey modifiyeli nanoparçacıkların nano ölçekte PVA matrisinde homojen olarak dağıtıldığını göstermiştir. TGA ölçümleri nanokompozitin ısı stabilizesinin iyileştiğini doğrulamış ve UV-vis spektroskopisi 200-800 nm dalga boyu aralığında PVA / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmlerin absorptans ve geçirgenlik davranışını değerlendirmek için kullanılmıştır.

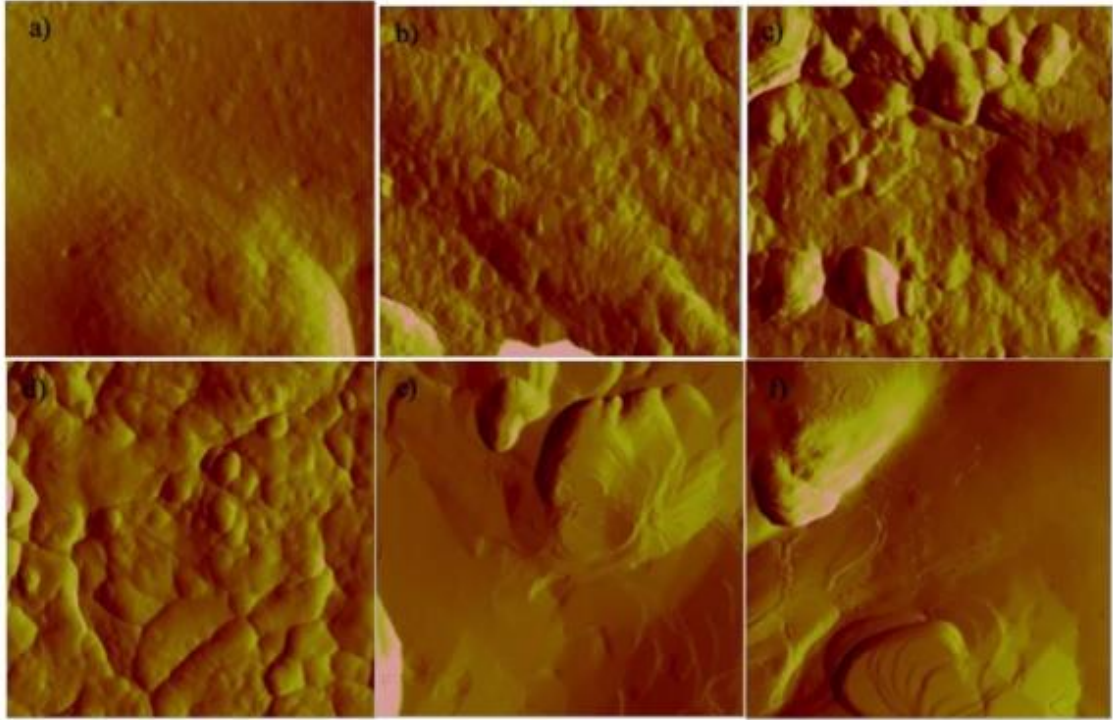
Sonuçlar, bu tip filmlerin UV ışığına karşı bir kaplama olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Mallakpour vd., 2011).



Şekil 2.30 TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının yüzey modifikasyonunun şematik gösterimi

(Mallakpour vd., 2011).

Nezakati ve arkadaşları grafeni bir çok yüzlü oligomerik silseskuoksan polikaprolakton (POSS-PCL / grafen) içine dahil ederek ultra düşük süzme eşiğine sahip elektriksel olarak iletken polimer nanokompozitler elde etmişlerdir. Çok katmanlı grafen pulları ağırlıkça % 0.08, 0.4, 0.8, 1.6 ve 4.0 olarak POSS-PCL içine homojen dağılmışlardır. Empedans spektroskopisi ölçümleri POSS-PCL'de ağırlıkça % 0.08 ve üzerindeki grafen katkılarında saf POSS-PCL'ye göre iletkenlikte artışı göstermiştir. Ağırlıkça % 0.08 ve % 4.0'daki grafen katkılarında elektriksel iletkenlik 10<sup>-4</sup> Scm<sup>-1</sup>'i aşmıştır. Ayrıca çeşitli grafen konsantrasyonlarına sahip POSS-PCL / grafenin kimyasal, morfolojik ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Son olarak tüm POSS-PCL / grafen yapıları üzerinde kültürlenmiş nöral hücreler saf POSS-PCL ile karşılaştırıldığında daha yüksek metabolik aktivite ve hücre proliferasyonu göstermiştir. Bu araştırma nöral uyumlu ve elektriksel olarak iletken nanokompozitlerin nörolojik ve nöroşifurjik uygulamalar için nöral doku mühendisliği platform teknolojisinde yer bulabileceğini göstermiştir (Nezakati vd.,2019).

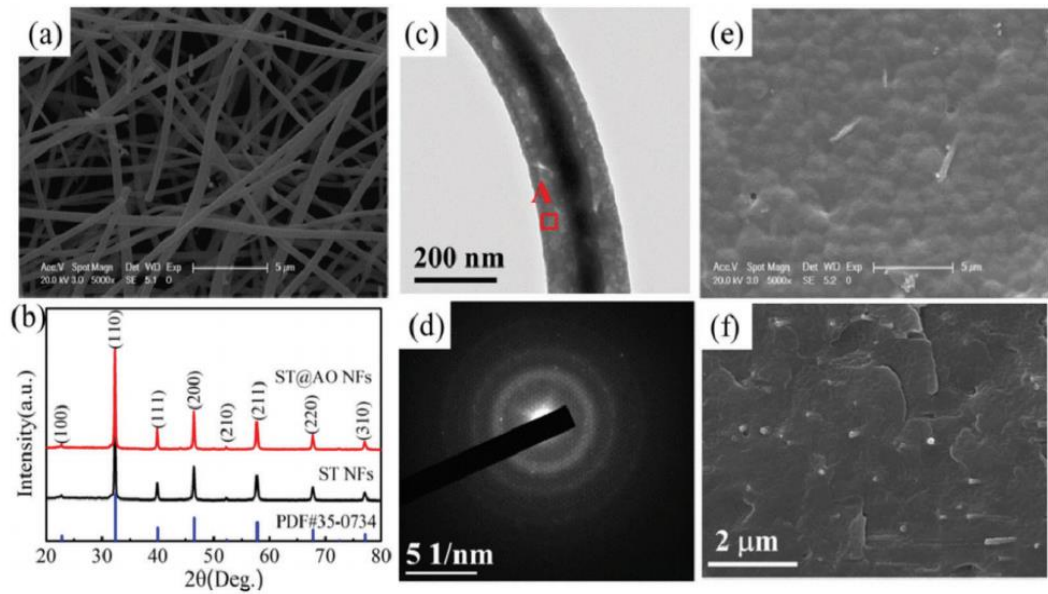


**Şekil 2.31** a) POSS-PCL (b) POSS-PCL / G% 0,08 (c) POSS-PCL / G% 0,4 (d) POSS-PCL / G% 0,8 (e) POSS-PCL / G% 1.6 ve (f) POSS-PCL / G% 4.0'ın AFM görüntüleri (Nezakati vd.,2019)

Qian ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya göre elektrokalorik etki (ECE, elektrik alanlarının uygulanması veya çıkarılması üzerine polarize edilebilir bir materyalin geri dönüşümlü termal değişikliklerini ifade eder. Kompresör veya soğutma maddeleri olmadan, tamamen katı hal elektrokalorik (EC) soğutma sistemleri çevresel olarak iyi huyludur, oldukça kompakttır ve çok yüksek enerji verimliliğine sahiptir. Gevşetici ferroelektrik seramikler ve polimerler EC materyalleri olarak umut vadeden adaylardır. Bu yüzden Qian ve arkadaşları gevşetici-gevşetici tipi polimer nanokompozitleri gevşetici Ba ( $Zr_{0.21}Ti_{0.79}$ )  $O_3$  ve P(VDF-TrFE-CFE) nanofiberleri ile oluşturmuşlardır. Nanokompozitlerin ECE'lerini doğrudan ölçmüş ve bu gevşetici nanokompozitler bir elektrik alanında en yüksek EC sıcaklık değişikliğinin yanı sıra oda sıcaklığına kadar geniş bir sıcaklık aralığında yüksek termal stabilite sergilemişlerdir. Araştırmacılar üstün EC performansının dolgu / polimer arayüzleri boyunca dipoller arasındaki arayüzey bağlantısından kaynaklı olabileceğini vurgulamışlardır.

Üstün performans kapasitörleri için, yüksek deşarj verimliliği, yüksek güç yoğunluğu ve ultra hızlı şarj / deşarj hızı ile birlikte büyük deşarj enerji yoğunluğu arzu edilir (Qian vd.,2019).

Pan ve arkadaşları değerli enerji depolama performansı gösteren doğrusal dielektrik çekirdek-kabuk SrTiO<sub>3</sub> @ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofiberleri (ST@AO NF) ve poli (viniliden florür) (PVDF) içeren yeni yüksek kaliteli nanokompozit filmleri hazırlamışlardır. Deneysel ve sonlu eleman simülasyon sonuçları ST@AO NF 'ler ve PVDF matrisi arasında amorf AO'nun dahil edilmesinin nanokompozit filmlerin elektrik alan gücünü, elektrik potansiyel dağılımını ve akım yoğunluğunu etkili bir şekilde artırabildiğini ve bunun sonucunda enerji yoğunluğunu ve deşarj verimliliğini arttırdığını göstermiştir. Daha da önemlisi, hacimce %5 ST@AO NF'ler ile yüklenen nanokompozit filmler 475 MV m<sup>-2</sup>'de olağanüstü bir deşarj enerji yoğunluğu sergilemiş ve % 68.52'lik yüksek bir deşarj verimliliği sağlamıştır. Ayrıca filmler 127 ns'lik ultra hızlı deşarj oranını göstermiştir. Araştırmacılar Nanokompozitlerin gelecek vaat eden dielektrik özellikleri ile yeni nesil dielektrik kapasitör malzemelerinin geliştirilmesine ışık tutacağını vurgulamışlardır (Pan vd., 2019).

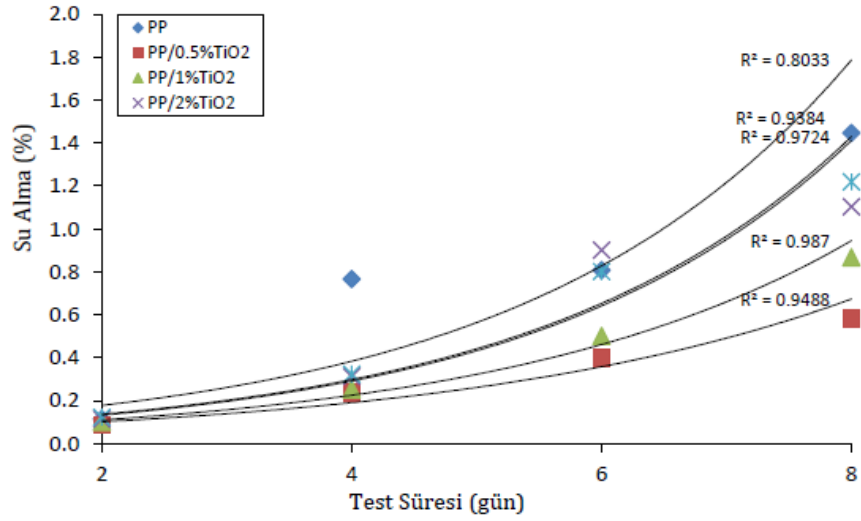


**Şekil 2.32** a) ST@AO NF'lerin SEM görüntüleri; (b) ST NF'lerin ve ST@AO NF'lerin XRD paternleri; (c) ST@AO NF'lerin TEM görüntüleri; (d) (c) ile A noktasının NBED paternleri; (e) hacimce% 5 ST @ AO NF / PVDF kompozit filmlerin yüzey ve (f) enine kesitsel SEM görünümü (Pan vd., 2019).

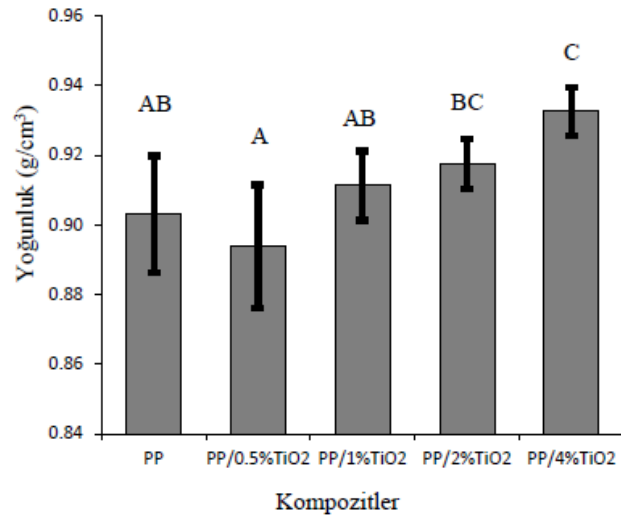
Gümüş, yaptığı çalışmada polilaktasit (PLA) ve polihidroksibutirat (PHB) biyopolimerlerinin ve bu polimerlere ait karışımların özellikleri üzerinde selülöz nanofibril (CNF) ve nano Titantumdioksit (nano-tio<sub>2</sub>) ilavesinin etkilerini araştırmıştır. Yaptığı çalışmada kullanılan biyopolimerler %25, %50 ve %75 oranlarında karıştırılmış ve bu karışımlara %0,5, %1 ve %2 oranında CNF ve nano- TiO<sub>2</sub> ilave edilmiştir. Bu

karışımlar laboratuvar tipi çift vidalı ekstruder kullanılarak hazırlanmıştır. Ekstruder sonrası elde edilen karışımlar öğütücüler yardımıyla granüller haline getirilmiş ve kuruması için 80°C sıcaklıkta etüvde bekletilerek test örnekleri hazırlanmıştır. Elde edilen nanokompozitler taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetrik analiz (TGA-DTG), diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC), X-ışını kırınım analizi (XRD), mekanik özellikler ve FTIR spektrumu gibi analiz teknikleri ile malzeme özellikleri karakterize edilmiştir. Kompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde kullanılan katkı maddesinin kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür (Gümüş, 2016).

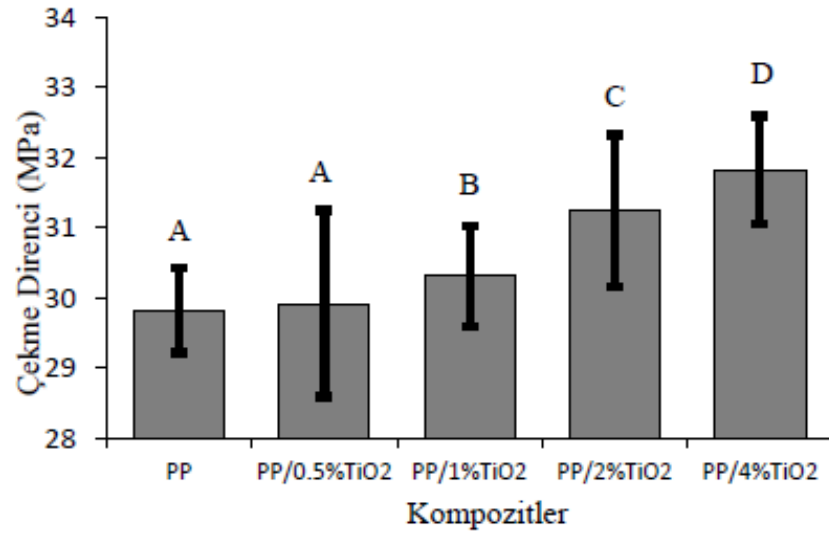
Uzun ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada nano-TiO<sub>2</sub> ile desteklenmiş kompozitlerin su alma, yoğunluk, çekme direnci, eğilme direnci, DTA ve TGA özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada polipropilen kompozitlere %0.5, %1, %2, %4 oranlarında TiO<sub>2</sub> ilave edilmiştir. Numuneleri hazırlamada tek vidalı ekstruderden faydalanmışlardır. Hazırladıkları kompozitleri kırıcılar yardımı ile öğütüp yaklaşık 103 °C'de kurutmaya bırakmışlardır. Kurutulan kompozitler enjeksiyon kalıplama ile işlenmiş ve mekanik testler için örnekler hazırlanmıştır. Elde edilen verilere göre % 0.5 oranında TiO<sub>2</sub> ilave edilmiş kompozitin en az, %2 oranında TiO<sub>2</sub> ilave edilmiş kompozitin ise en çok suyu alan kompozit olduğu ve deney süresi artarken tüm kompozitlerin su alma eğilimleri arttığı görülmüştür. Aynı çalışmada kontrol örneğinde yoğunluk değerleri 0,90 g/cm<sup>3</sup> iken % 0.5 TiO<sub>2</sub> ilave edildiğinde ise kompozitin yoğunluğunun azaldığı tespit edilmiştir ama nano-TiO<sub>2</sub> miktarının artırılmasıyla kompozit malzemenin yoğunluğunda artış olduğu görülmüştür. Bu çalışmada nano-TiO<sub>2</sub> ilavesi ile kompozitlerin çekme direncinin arttığı görülmüştür. Verilere göre en az artış % 0.5 TiO<sub>2</sub> içeren kompozitte en fazla artış ise % 4 TiO<sub>2</sub> içeren kompozitte olduğu görülmüştür. Yine aynı çalışmada kompozitlerin eğilme dirençlerine bakıldığında % 0.5 nano-TiO<sub>2</sub> eklenmiş kompozitler dışındaki kompozitlerin özellikleri yükselmiştir. En yüksek artış % 0.5 TiO<sub>2</sub> içeren kompozitlerde belirlenmiştir (Uzun vd., 2014).



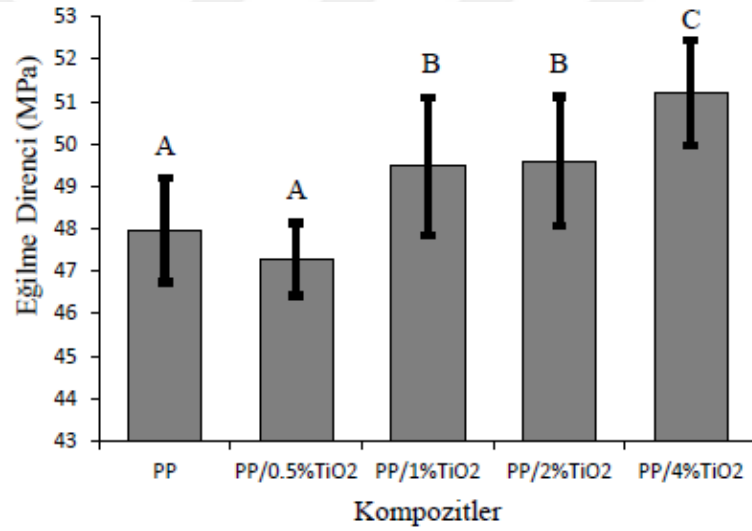
Şekil 2.33 Kompozitlerin su alma eğrileri (Uzun vd., 2014)



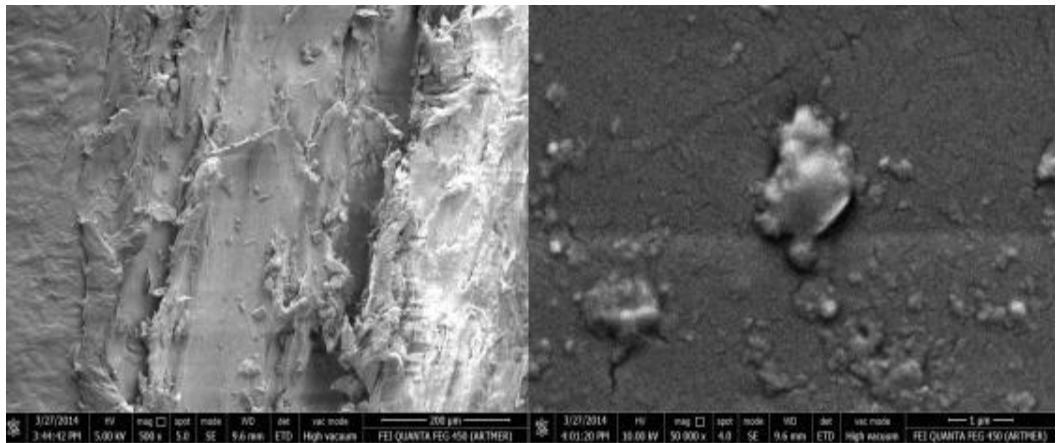
Şekil 2.34 Kompozitlerin yoğunluk değerleri (Uzun vd., 2014)



Şekil 2.35 Kompozitlerin çekme direnci değerleri (Uzun vd., 2014)



Şekil 36 Kompozitlerin eğilme dirençleri (Uzun vd., 2014)



Şekil 2.37 Kompozitlerin morfolojik yapıları (Uzun vd., 2014)

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 Kullanılan cihaz, araç ve gereçler

- IR spektrumları için Perkin Elmer Precisely One FT-IR Spektroskopisi
- Kurutma işlemi için Etüv Nüve EN 018 model
- Sonikatör
- Karıştırma işlemi için Heildoph marka mağnetik karıştırıcı
- Tartımlar için And GR 200 marka Elektronik Terazi
- Çözücü uzaklaştırılmasında Rotary Evaporatör
- Polimerizasyon işlemi için yağ banyosu (sıvı yağ) ve set ocağı
- Hidrolik pres makinesi
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, deney tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı, falcon santrifüj tüpleri, cam balon, dereceli silindir, spatül, küçük numune şişeleri

#### 3.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

**Kurutucu :** Magnezyum Sülfat ( $MgSO_4$ )

**Durdurucu :** Hidrokinon.

**Başlatıcı:** Benzoil peroksit (kloroformda çözülüp etil alkolde kristallendirildi).

**Monomer :** Hidroksi propil metakrilat.(HPMA)

**Çözücüler:** 1,4-Dioksan, aseton, etil alkol, diklorometan, metilalkol, DMSO.

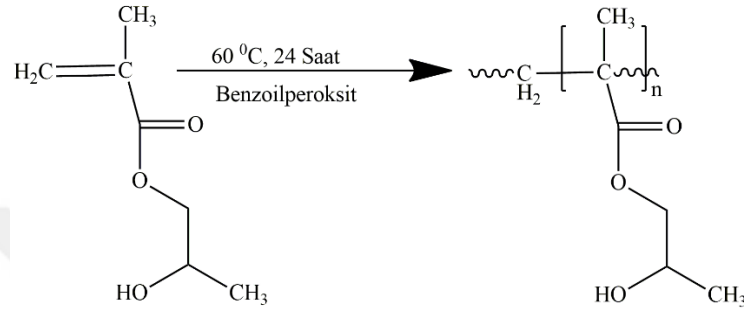
**Çöktürücüler :** Dietileter, petrol eteri.

**Reaktifler:** 3 Metakriloilpropiltrimetoksisilan,  $TiO_2$

#### 3.3 PHPMA'nın Elde Edilmesi

Ayırma hunisine 10 ml HPMA ile 40 ml eter eklendi. Bu karışım 2 kez saf su ve 2 kez de potasyum hidroksit çözeltisiyle ekstraksiyon edildi. Daha sonra karışım  $MgSO_4$  ile 1 gün boyunca buz dolabında bekletildi. 1 gün sonra karışım vakum yardımıyla süzüldü. Süzülen karışımdan evaporatör yardımıyla eter uzaklaştırıldı. Elde

edilen HPMA'dan 5 gr polimer tüpüne konuldu. HPMA'nın kütlece % 2'si (0,1 gr) kadar başlatıcı (benzoil peroksit) ve monomerin yaklaşık 3 katı kadar metil alkol eklendi. Karışım 10 dk boyunca argon gazından geçirildikten sonra polimer tüpünün ağzı hızlı bir şekilde kapatıldı ve 60 °C'de yağ banyosuna bırakıldı. Polimerizasyon sonucunda elde edilen karışım dietil eter içerisinde çöktürüldü. Çözüp çöktürme işlemi 2-3 kez tekrarlandı. Hazırlanan polimer FT-IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C -NMR, GPC, TGA-DTG teknikleriyle karakterize edildi. Reaksiyon mekanizması şekil 3.38'de gösterildi.



Şekil 3.38 PHPMA'nın Eldesi

### 3.4 TiO<sub>2</sub>-MPS (3 Metakriloilpropiltrimetoksisilan) Eldesi

5 gr TiO<sub>2</sub> ile 150 ml etanol karışımı ultrasonik sonikatörde 30 dk boyunca sonike edildikten sonra karışıma 7 gr saf su içinde 3 gr MPS ve kütlece %25'lik amonyak çözeltisinden 3 gr eklendi. Oluşan karışım ultrasonik sonikatörde 60 dk boyunca sonike edildi. Daha sonra karışım cam balona alındı ve magnet (karıştırıcı) bırakılarak magnetik karıştırıcıda karışımın 2 gün oda sıcaklığında karışımı sağlandı. 2 gün sonra oluşan karışım etil alkol ile 5 defa santrifüj edildi. (10 dk ve 4100 devir)

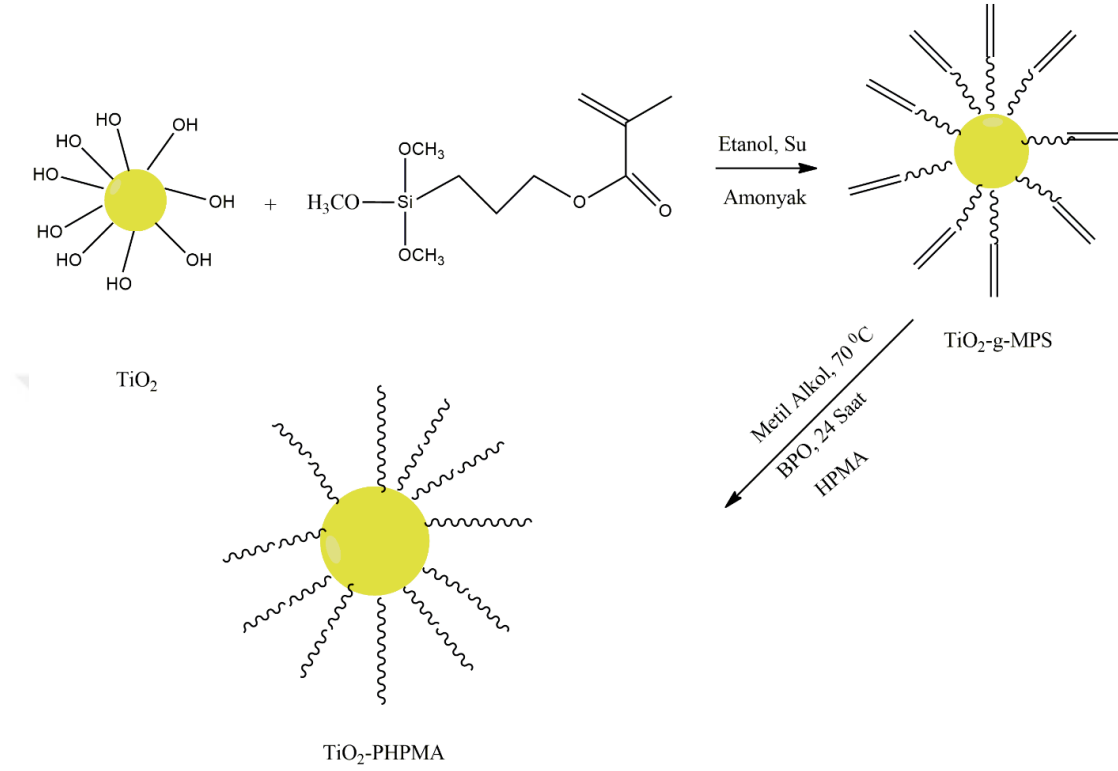
### 3.5 Eriyik Karıştırma Yöntemi İle Polimerik Nanokompozit'in Elde Edilmesi

Elde mevcut olan 4 gr polimer için beherler hazırlandı. Her behere kütlece %1, %3, %5, %7, %10 oranında TiO<sub>2</sub> eklendi. Beherlerin her birine 5 ml çözücü (metanol) ve karıştırıcı (magnet) eklendi. Karışımlar set ocakta (set ocak sıcaklığı 100 °C) yaklaşık 20 dk boyunca karıştırıldı. Çözücü tamamen uzaklaştırıldıktan sonra vakumlu etüvde 40 °C'de kurutuldu.

### 3.6 Graftlama İle Polimerik Nanokompozit'in Elde Edilmesi

5 gr yıkanmış monomer (HPMA) ve 1 gr TiO<sub>2</sub>-MPS(3-(metakriloksi) propilmetoksisilan) yeteri miktarda metanol içinde ultrasonik sonikatör yardımıyla

yarım saat sonike edildi. Ardından karışıma monomerin %2'si kadar (0,1 gr) başlatıcı (Benzoilperoksit) ilave edildi. Karışım 10 dk argon gazından geçirilerek 70 °C'deki yağ banyosuna bırakıldı. 24 saat yağ banyosunda kalan malzeme 5 defa etanol ile santrifüj edildi (5 dk ve 4100 devir). Graftlanan polimer vakumlu etüvde 40 °C'de kurutuldu.

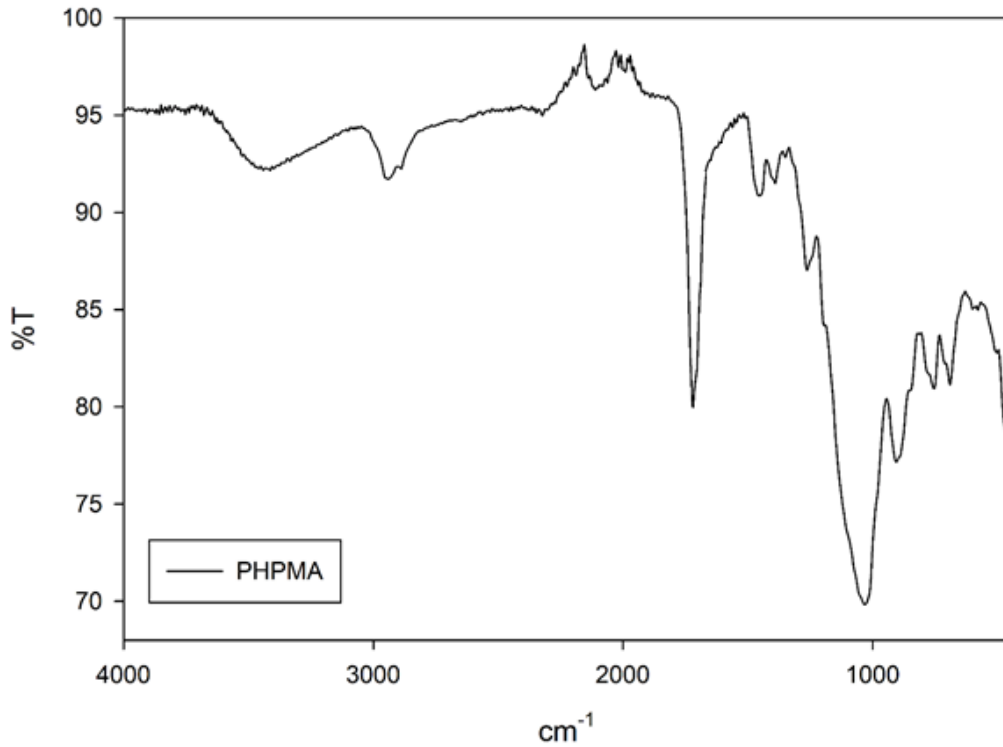


Şekil 3.39 TiO<sub>2</sub>-PHMMA'nın hazırlanması

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1 PHPMA' nın Karakterizasyonu

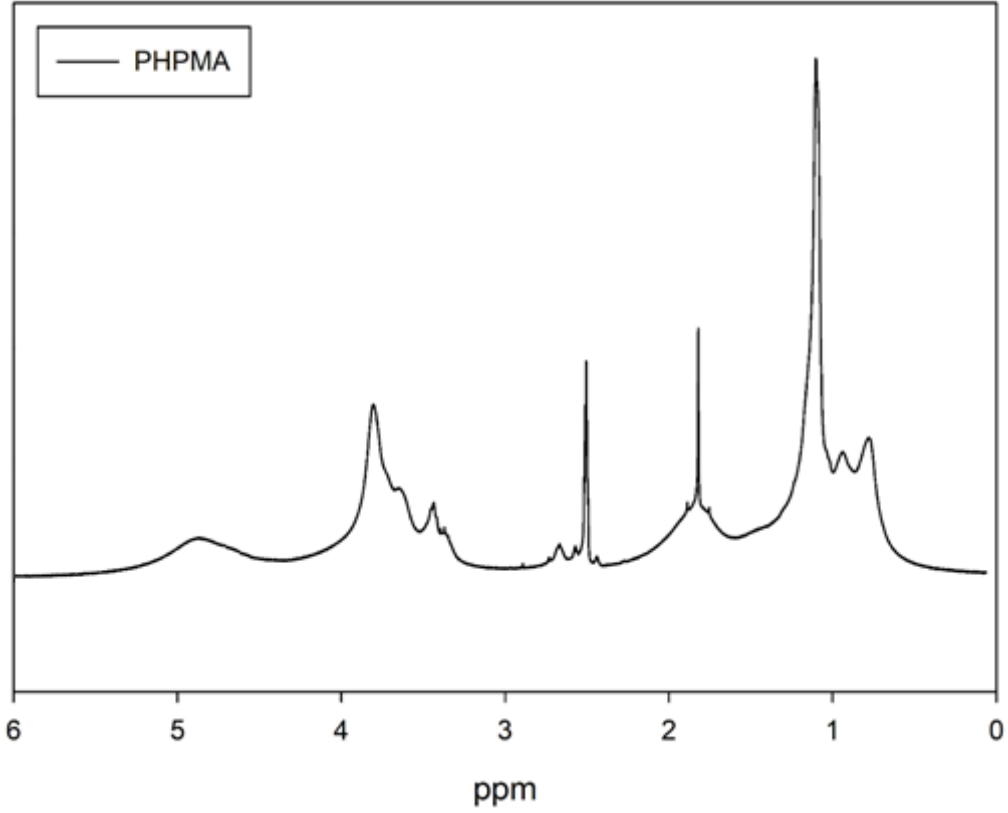
Polimerin FT-IR spektrumu Şekil 4.40'de değerlendirilmesi Tablo 4.2'de,  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu Şekil 4.41'de değerlendirilmesi Tablo 4.3'de,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 4.42'de değerlendirilmesi Tablo 4.4'de, Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (GPC) sonucu Tablo 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.40 PHPMA'nin FTIR Spektrumu

Tablo 4.2 PHPMA'nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi

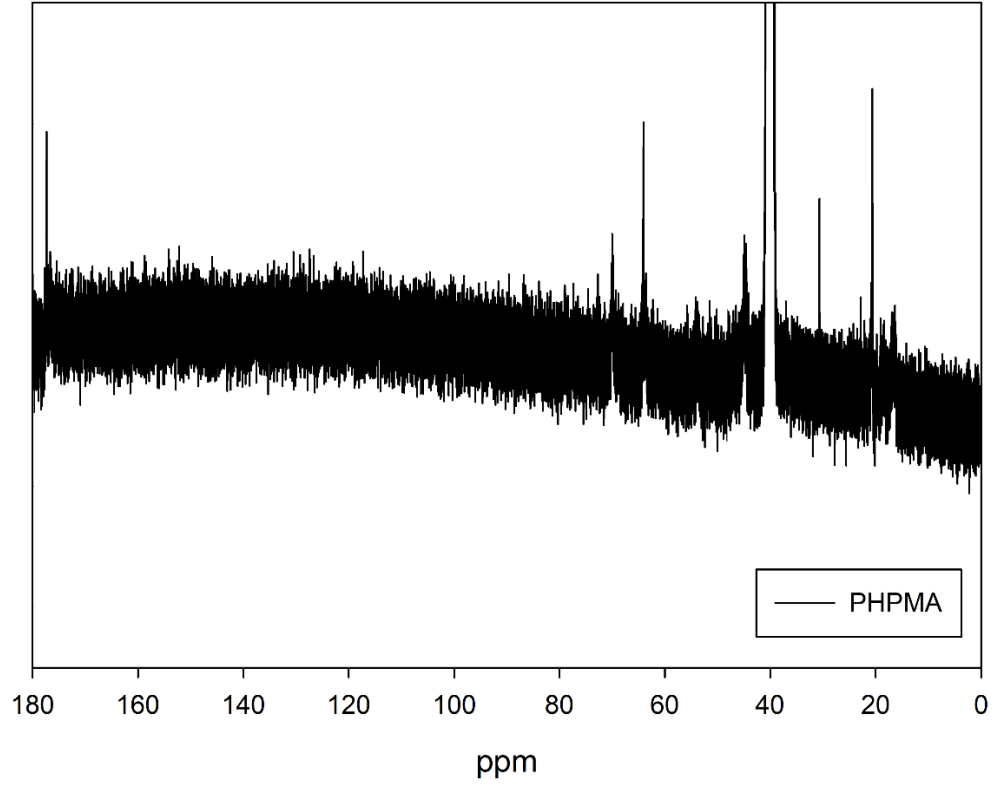
Dalga Sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Titreşim Türü
3430	OH gerilme titreşimi
1716	C=O ester gerilme titreşimi
2888,2944	alifatik C-H gerilmeleri
1030, 1265	- C- O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri
1456, 1390,1352	Alifatik C-H eğilmeleri



Şekil 4.41 PHPMA'nın  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (Çözücü: DMSO)

Tablo 4.3 PHPMA'nın  $^1\text{H}$ -NMR Değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
4.85	OH
3.80	OCH <sub>2</sub>
3.42	OH-CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>
2.5	Ana zincirdeki CH <sub>2</sub> protonları
1.8-0.8	CH <sub>3</sub> protonları



Şekil 4.42 PHPMA'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu (Çözücü: DMSO)

Tablo 4.4 PHPMA'nın  $^{13}\text{C}$ -NMR değerlendirilmesi (en karakteristik olanları)

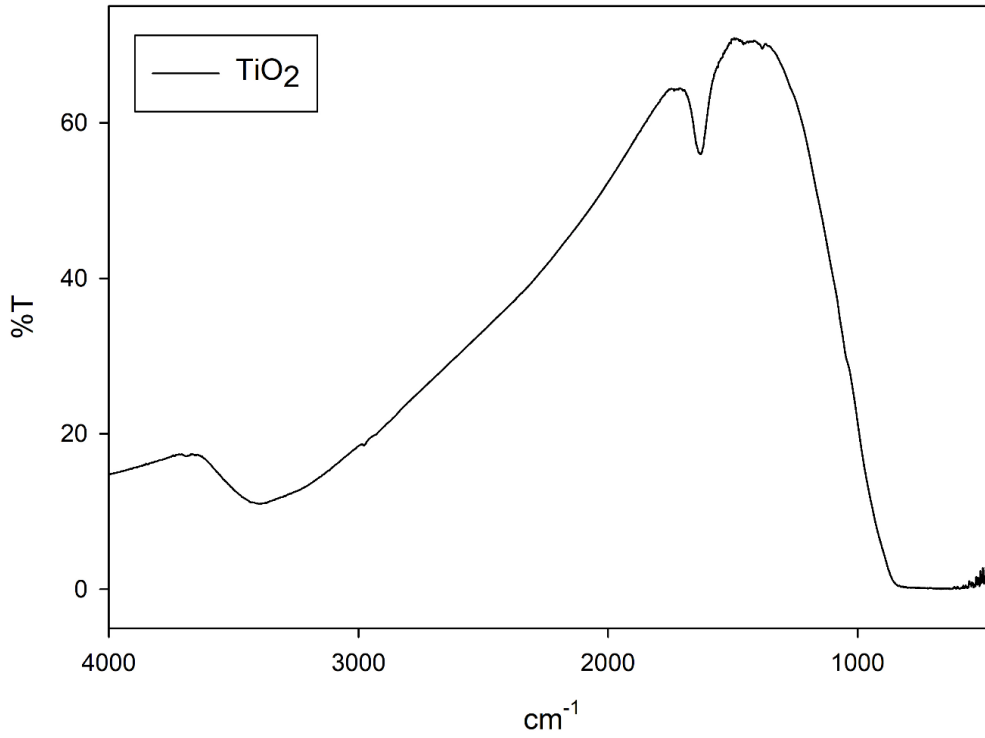
Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
21	Ana zincirdeki $\text{CH}_3$
30	$\text{OH-CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
45	Ana zincirdeki kuvaterner C
77	$\text{OCH}_2$
65	$\text{OH-CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2$
177	$\text{C=O}$

Tablo 4.5 PHPMA'nın GPC verileri

	Mn	Mw	HI
PHPMA	46498	56403	1,213

## 4.2 MPS İle TiO<sub>2</sub>'nin Modifikasyonu ve PHPMA'nın MPS- TiO<sub>2</sub>'ye Serbest Radikalik Polimerizasyonun Karakterizasyonu

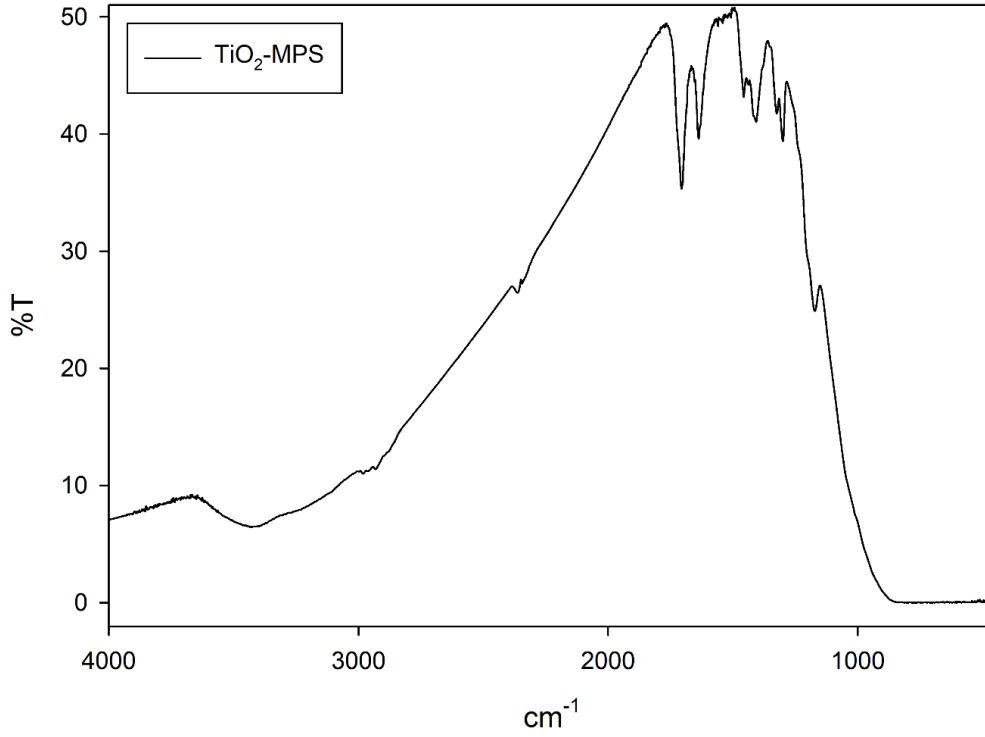
TiO<sub>2</sub>'nin MPS ile modifikasyonu sonrasında ürün FTIR, <sup>13</sup>C CPMAS Spektrumu (Katı NMR) ve HRTEM ile karakterize edilmiş ve ölçümler TiO<sub>2</sub> ile karşılaştırmalı olarak aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4.43 TiO<sub>2</sub>'nin FTIR Spektrumu

Tablo 4.6 TiO<sub>2</sub>'nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi

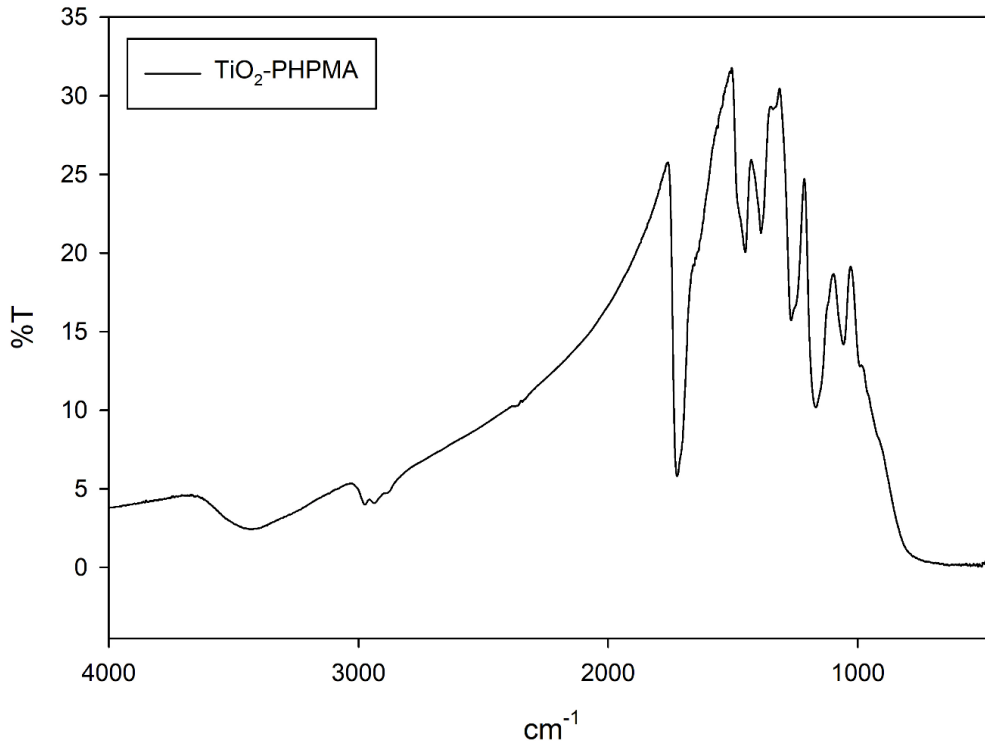
Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3396	OH gerilme titreşimi
1630	OH eğilme titreşimi
697	Ti-O-Ti titreşimi



Şekil 4.44 TiO<sub>2</sub>-MPS`nin FTIR Spektrumu

Tablo 4.7 TiO<sub>2</sub>-MPS`nin FTIR Spektrum Degerlendirmesi

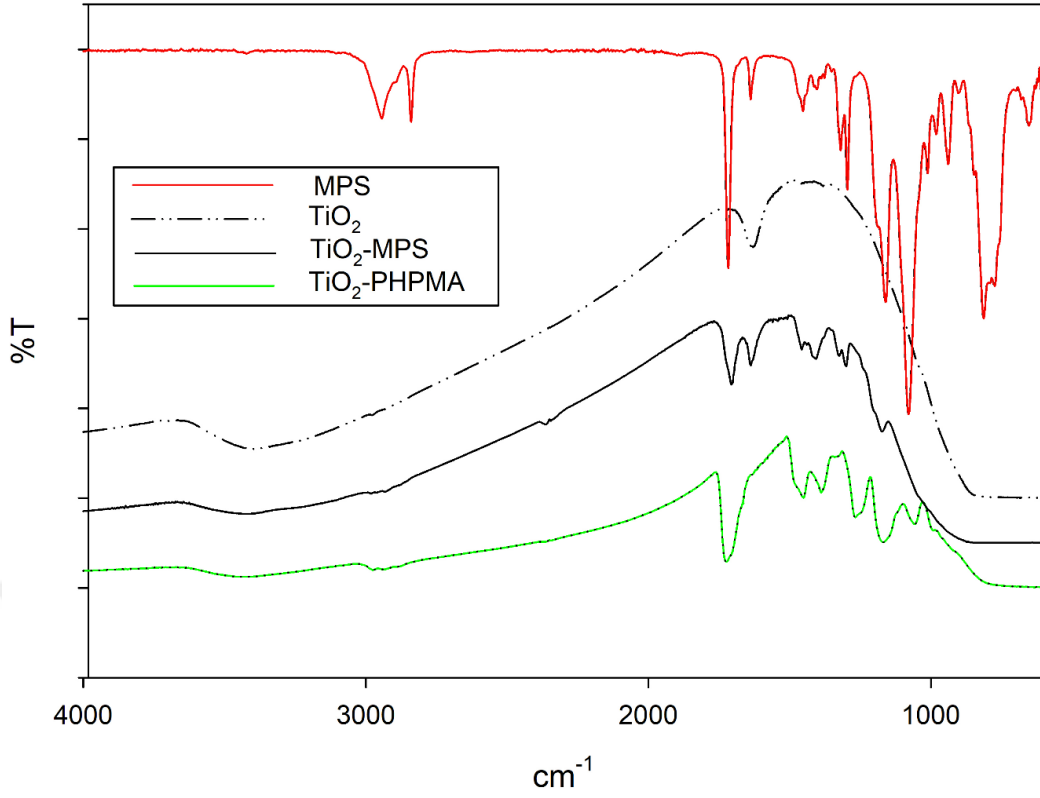
Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3410	OH gerilme titreşimi
1707	C=O gerilme titreşimi
1639	C=C gerilme titreşimi
1458, 1407	Alifatik C-H eğilmeleri
1328,1301	- C- O-C simetrik ve asimetric gerilmeleri
600	Ti-O- titreşimi



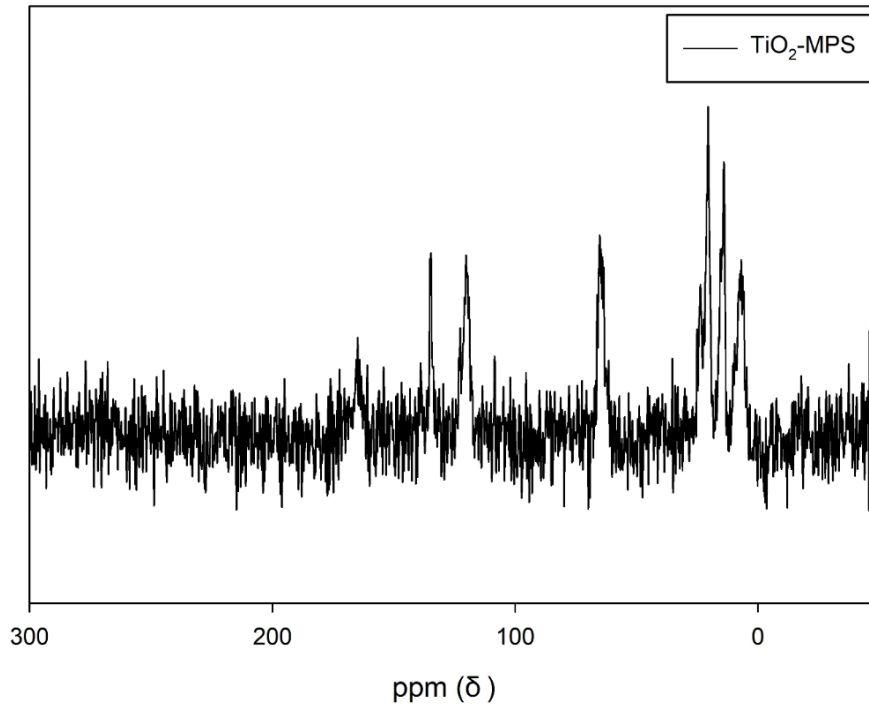
Şekil 4.45 TiO<sub>2</sub>-PHPMA'nin FTIR Spektrumu

Tablo 4.8 TiO<sub>2</sub>-PHPMA'nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3439	OH gerilme titreşimi
1723	C=O ester gerilme titreşimi
2873,2928, 2971	alifatik C-H gerilmeleri
1061, 1168	- C- O-C simetrik ve asimetric gerilmeleri
1449, 1387,1270	Alifatik C-H eğilmeleri



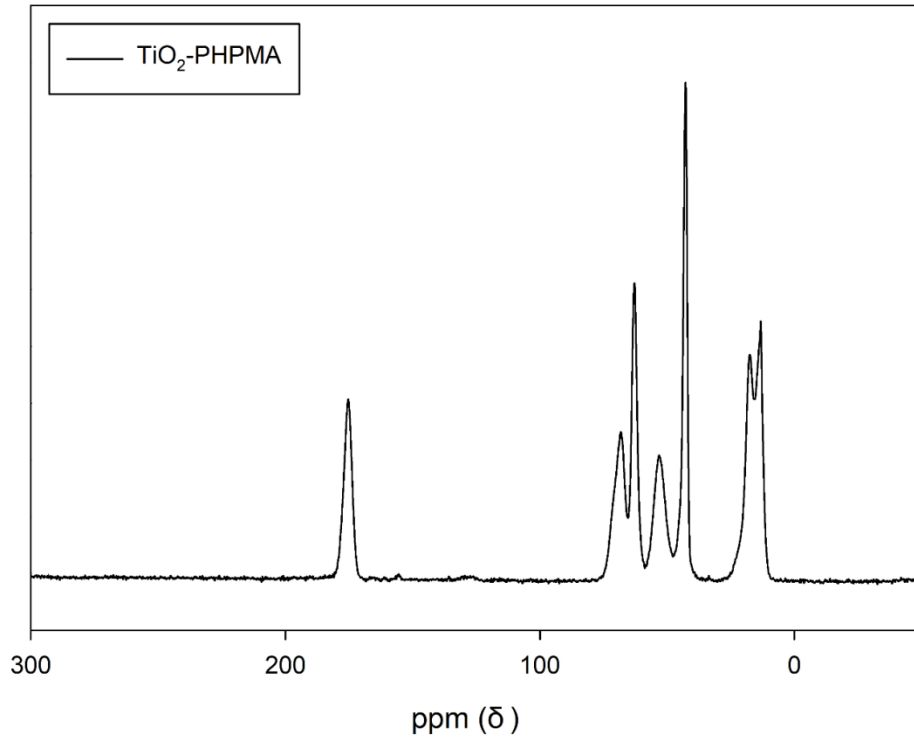
Şekil 4.46  $\text{TiO}_2$ , MPS,  $\text{TiO}_2$ -MPS ve  $\text{TiO}_2$ -PHPMA nin karşılaştırmalı FTIR Spektrumu



Şekil 4.47  $\text{TiO}_2$ -MPS`nin  $^{13}\text{C}$  CPMAS Spektrumu

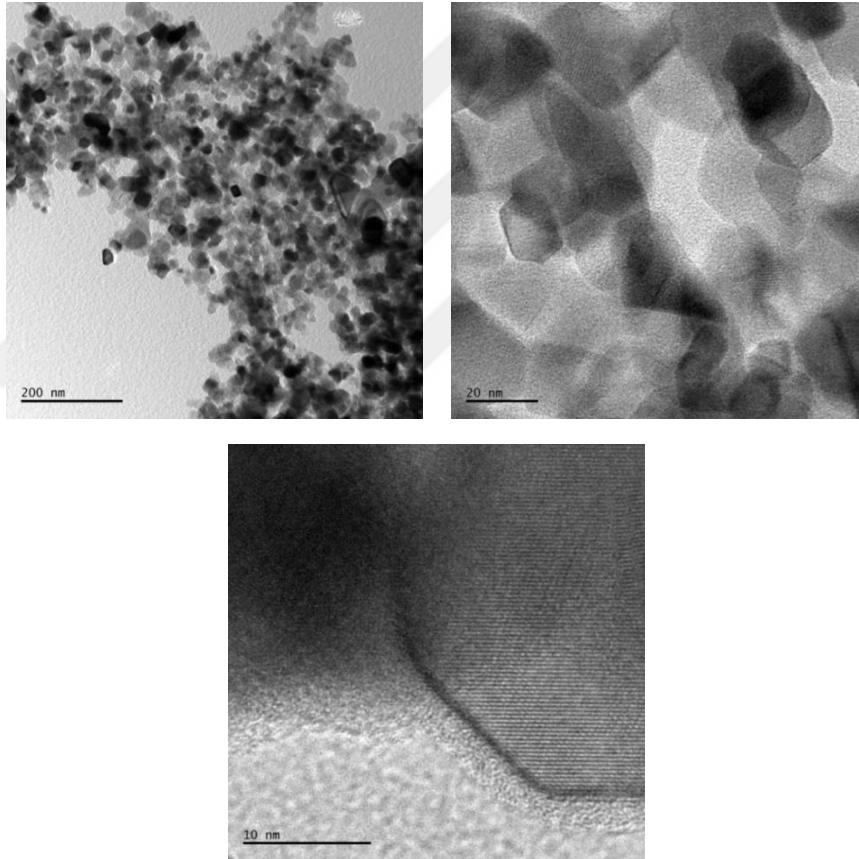
**Tablo 4.9** TiO<sub>2</sub>-MPS'nin <sup>13</sup>C CPMAS Spektrumu (Kati NMR) Değerlendirmesi

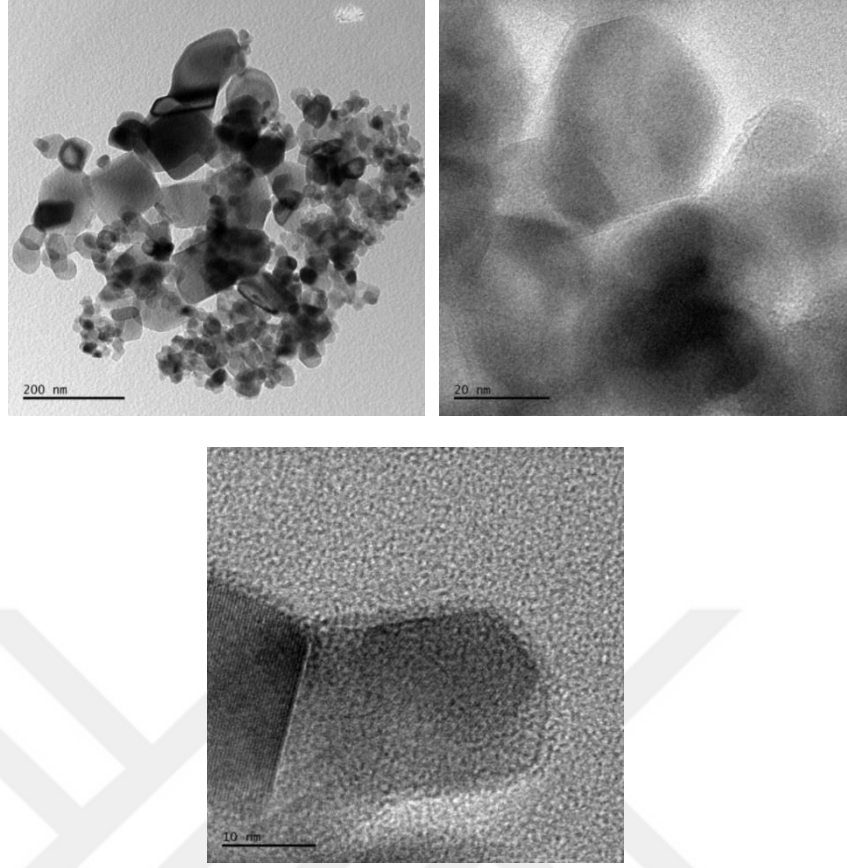
Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
165.036	C=O
134.723	-C=CH <sub>2</sub>
120.191	CH <sub>2</sub> =C
65.197	OCH <sub>2</sub> -
20.531	-CH <sub>2</sub> -
14.087	-CH <sub>3</sub>
6.944	-CH <sub>2</sub> -Si

**Şekil 4.48** TiO<sub>2</sub>-PHPMA'nin <sup>13</sup>C CPMAS Spektrumu

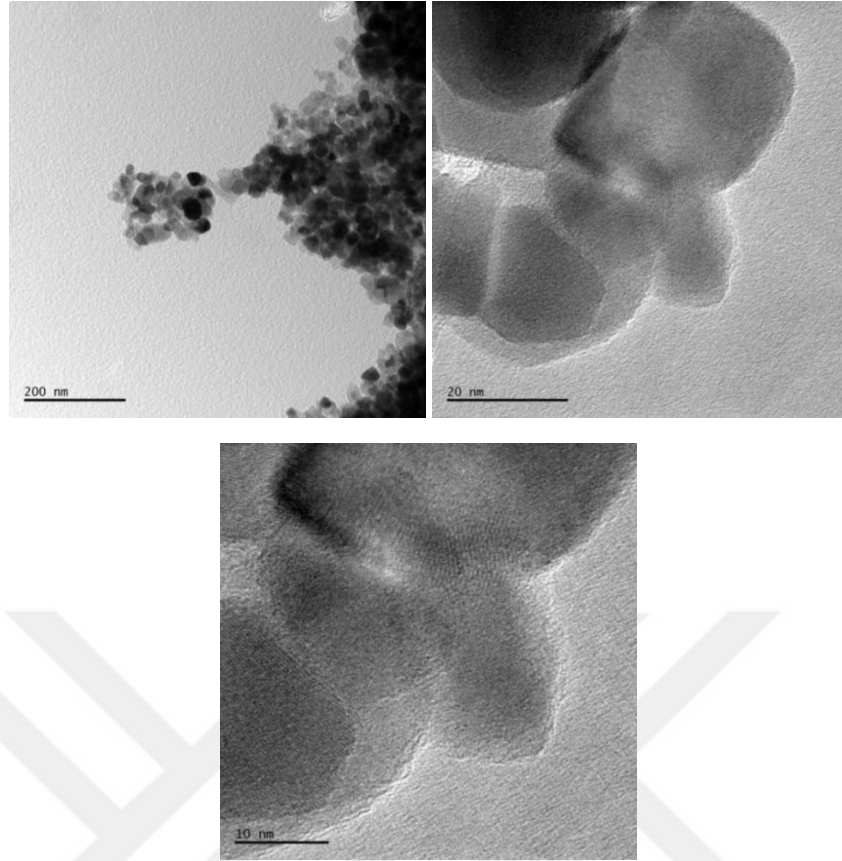
**Tablo 4.10** TiO<sub>2</sub>-PHPMA'nin <sup>13</sup>C CPMAS Spektrumu (Kati NMR) Değerlendirmesi

Kimyasal Kayma (ppm)	Karbon Türü
175.458	C=O
68.262	OCH <sub>2</sub> -
62.993	CH <sub>2</sub> -OH
53.269	Kuvaterner C-
42.809	-CH <sub>2</sub> -
17.674	-CH <sub>2</sub> (OH) -CH <sub>3</sub>
13.385	-C(CH <sub>2</sub> )- CH <sub>3</sub>

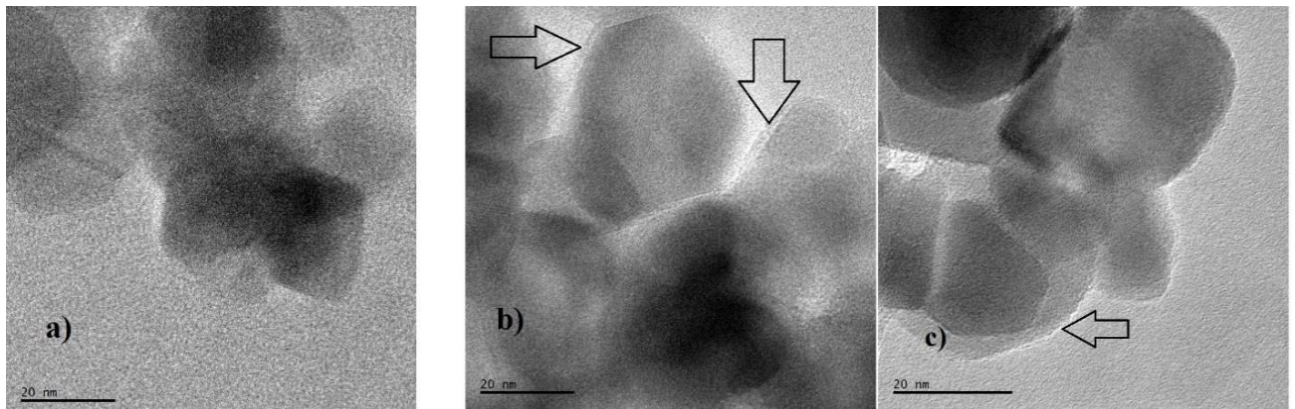
**Şekil 4.49** TiO<sub>2</sub>'nin farklı büyütmelelerdeki HRTEM görüntüleri



**Şekil 4.50** TiO<sub>2</sub>-MPS'nin farklı büyütmelelerdeki HRTEM görüntüleri



Şekil 4.51 TiO<sub>2</sub>-PHPMA'nin farklı büyütmelelerdeki HRTEM görüntüleri

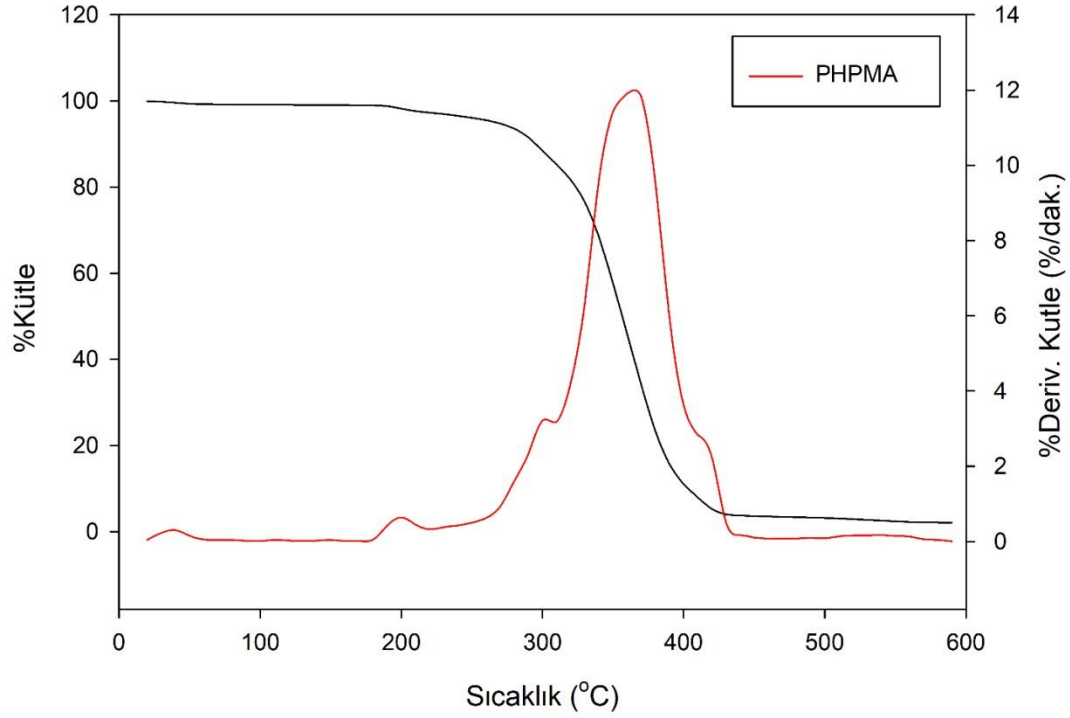


Şekil 4.52 a) TiO<sub>2</sub>, b) TiO<sub>2</sub>-MPS ve c) TiO<sub>2</sub>-PHPMA'nın karşılaştırmalı HRTEM görüntüleri

### 4.3 Termal Özellikler

Polimer, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-MPS, TiO<sub>2</sub>-PHPMA ve kütlece %1, %3, %5, %7, %10 TiO<sub>2</sub> ile hazırlanan polimerik nanokompozitlerin TGA-DTG ölçümleri 10 °C/dk ısıtma

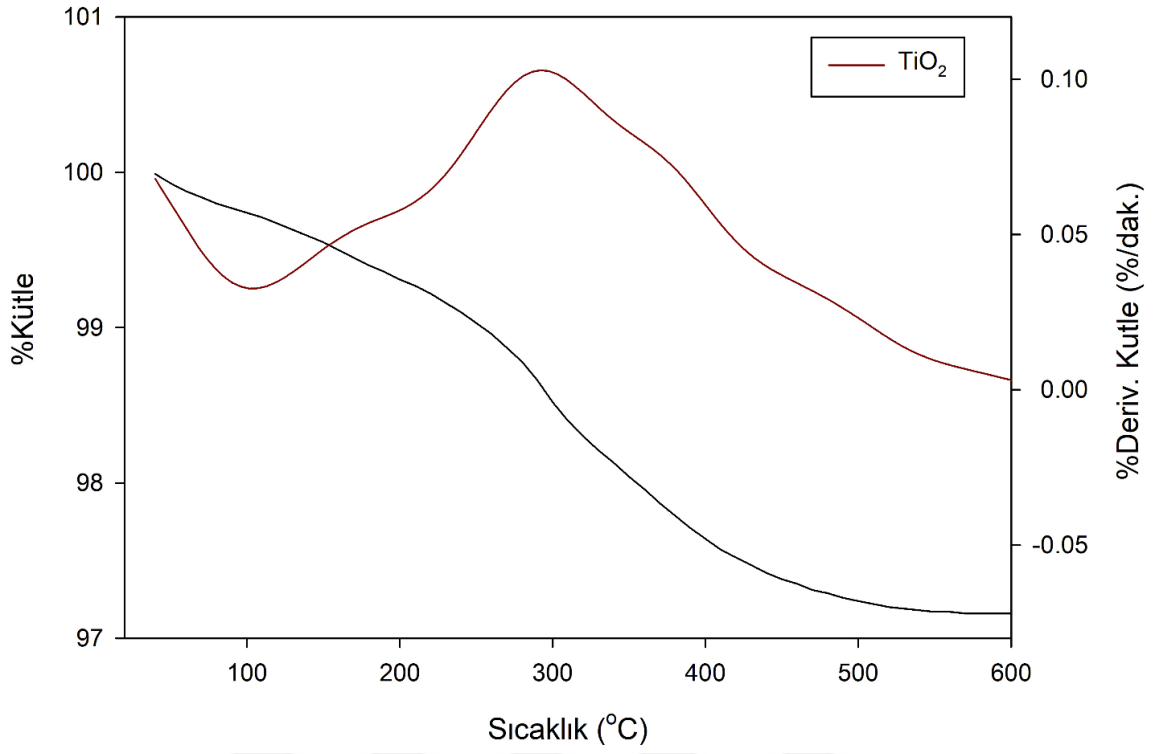
hızında azot atmosferinde oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar ısıtılarak elde edildi. Termogramlar ve değerlendirmeleri aşağıdaki şekiller ve Tablolarda sunulmuştur.



Şekil 4.53 PHPMA'nın TGA-DTG Termogramı

Tablo 4.11 PHPMA'nın TGA-DTG değerlendirmesi

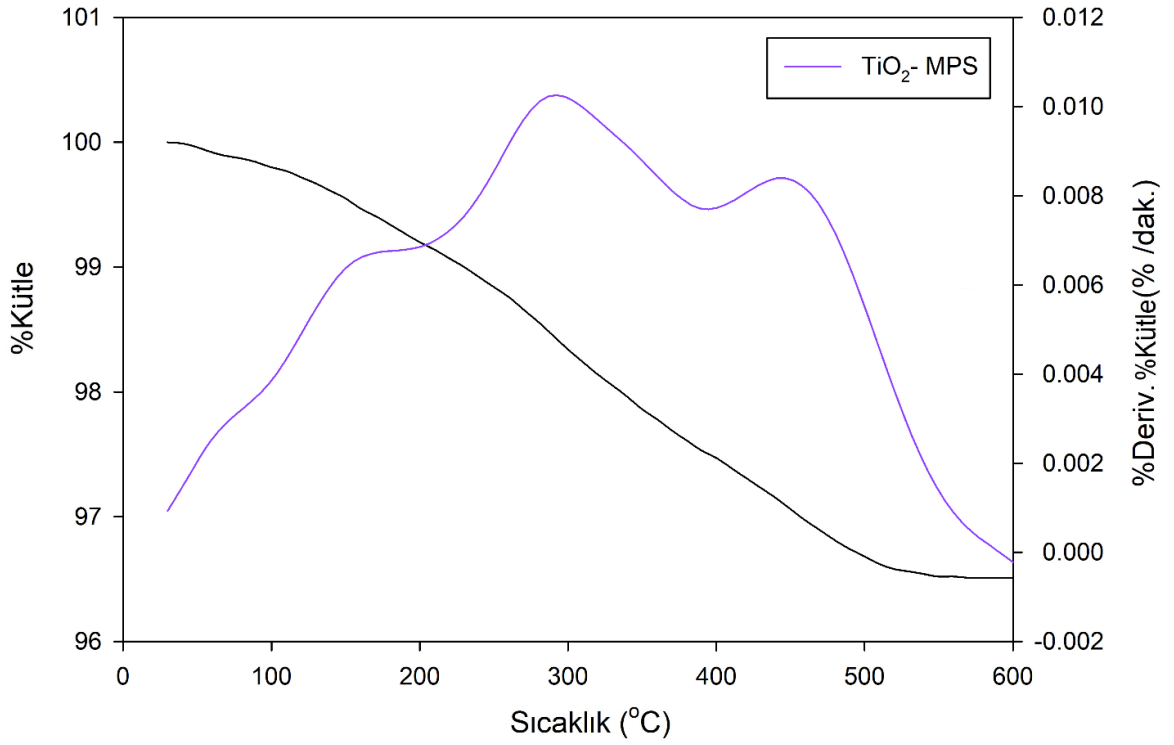
	Maksimum Kütle Kaybı oranı noktaları (°C)	$T_i$ (°C)	$T_{max\%50}$ (°C)	Toplam Kütle kaybı(%)	Atık miktarı(%)
PHPMA	198, 296, <b>357</b> , 417	182	356	98.35	1.65



Şekil 4.54 TiO<sub>2</sub>'in TG-DTG Termogramı

Tablo 4.12 TiO<sub>2</sub>'in TG-DTG değerlendirmesi

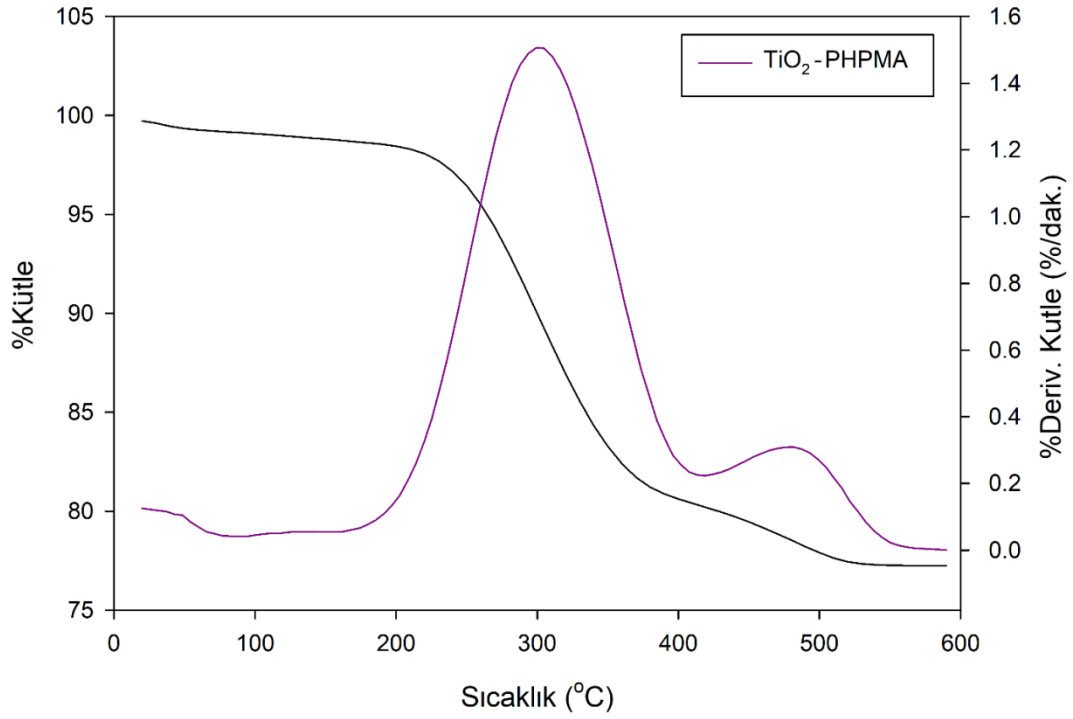
	Maksimum Kütle Kaybı oranı noktaları (°C)	Toplam Kütle kaybı(%)	Atık miktarı(%)
TiO <sub>2</sub>	293	2.73	97.27



Şekil 4.55 TiO<sub>2</sub>-MPS`nin TGA-DTG termogramı

Tablo 4.13 TiO<sub>2</sub>-MPS`nin TGA-DTG değerlendirmesi

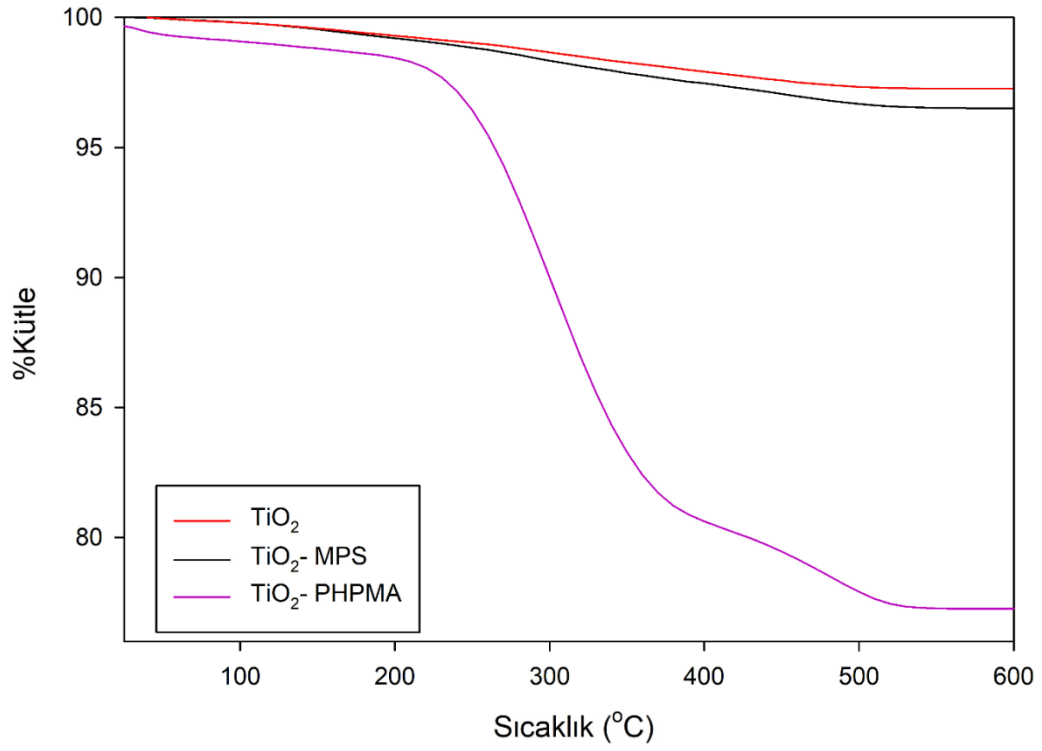
	Maksimum Kütle Kaybı oranı noktaları (°C)	Toplam Kütle kaybı(%)	Atık miktarı(%)
TiO <sub>2</sub> -MPS	162, 286, 446	3.5	96.5



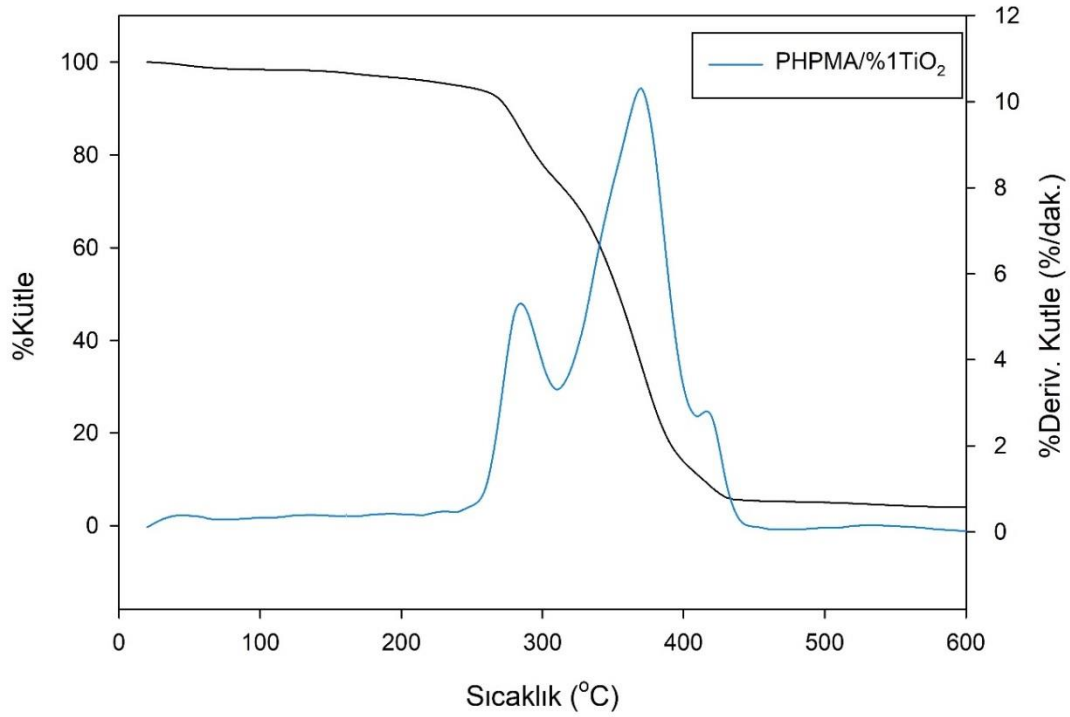
Şekil 4.56 TiO<sub>2</sub>-PHPMA'nın TGA-DTG Ternogramı

Tablo 4.14 TiO<sub>2</sub>-PHPMA'nın TGA-DTG değerlendirmesi

	Maksimum Kütle Kaybı oranı noktaları (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	Toplam Kütle kaybı(%)	Atık miktarı(%)
TiO <sub>2</sub> -PHPMA	302, 486	213	22.74	76.26



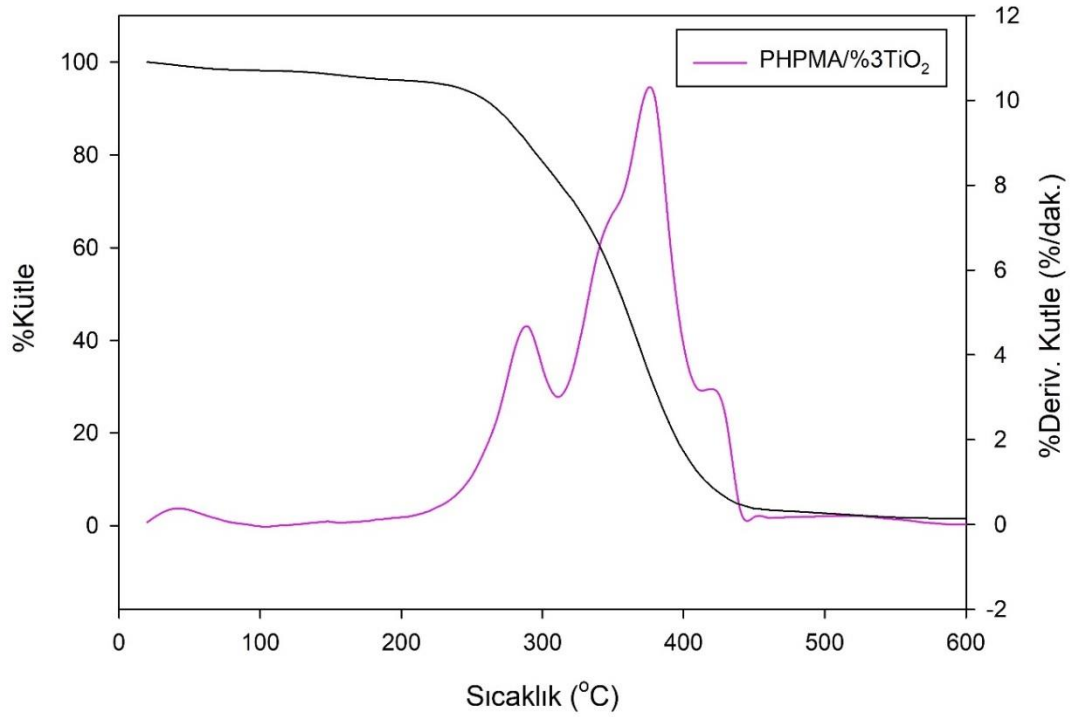
Şekil 4.57 TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-MPS ve TiO<sub>2</sub>-PHPMA'nin karşılaştırmalı TGA-DTG termogramı



Şekil 4.58 PHPMA\%1 TiO<sub>2</sub>'nin TGA-DTG termogramı

Tablo 4.15 PHPMA\%1TiO<sub>2</sub>'nin TGA-DTG değerlendirmesi

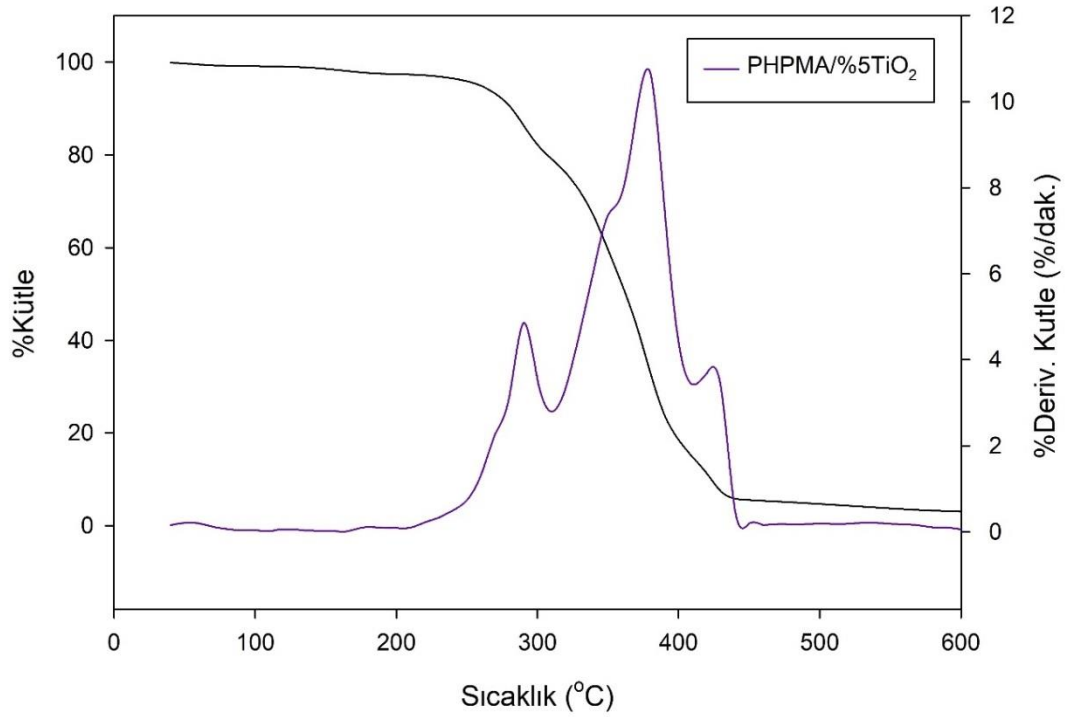
	Maksimum Kütle Kaybı oranı noktaları (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max%50</sub> (°C)	Toplam Kütle kaybı(%)	Atık miktarı(%)
PHPMA\%1TiO <sub>2</sub>	281, <b>371</b> ,417	230	354	97.17	2.83



Şekil 4.59 PHPMA/3 TiO<sub>2</sub>'nin TGA-DTG Termogramı

Tablo 4.16 PHPMA/3TiO<sub>2</sub>'nin TGA-DTG değerlendirmesi

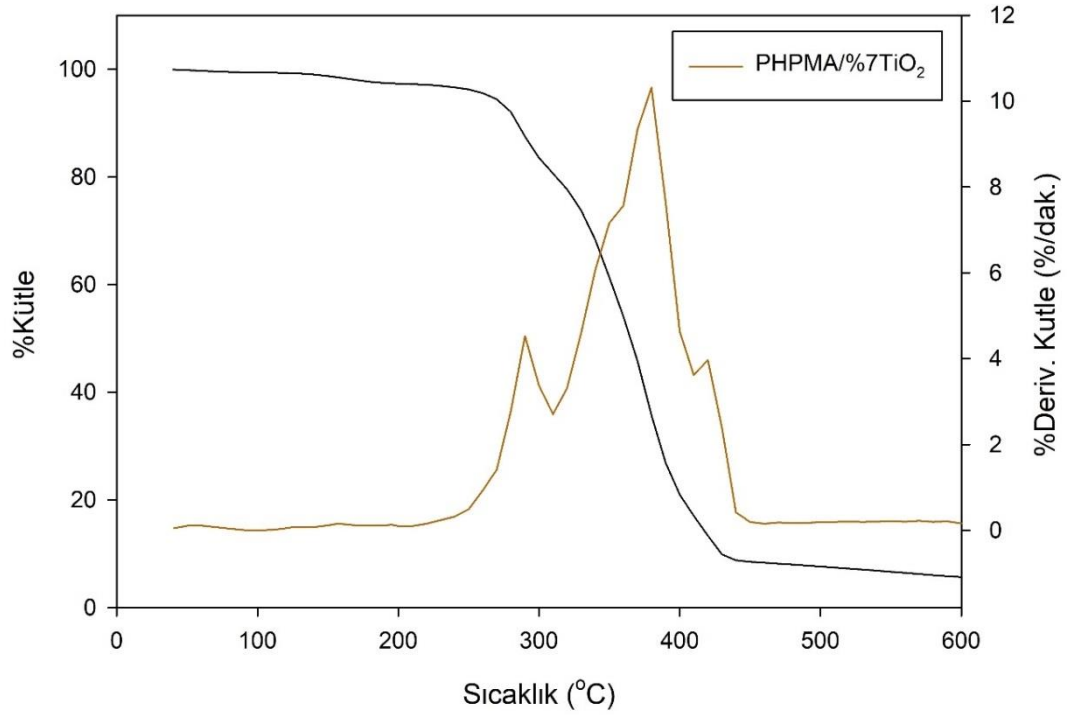
	Maksimum Kütle Kaybı oranı noktaları (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max%50</sub> (°C)	Toplam Kütle kaybı(%)	Atık miktarı(%)
PHPMA/3TiO <sub>2</sub>	284, <b>376</b> ,473	234	357.48	96.78	3.22



Şekil 4.60 PHPMA/5 TiO<sub>2</sub>'nin TGA-DTG Termogramı

Tablo 4.17 PHPMA/5TiO<sub>2</sub>'nin TGA-DTG değerlendirmesi

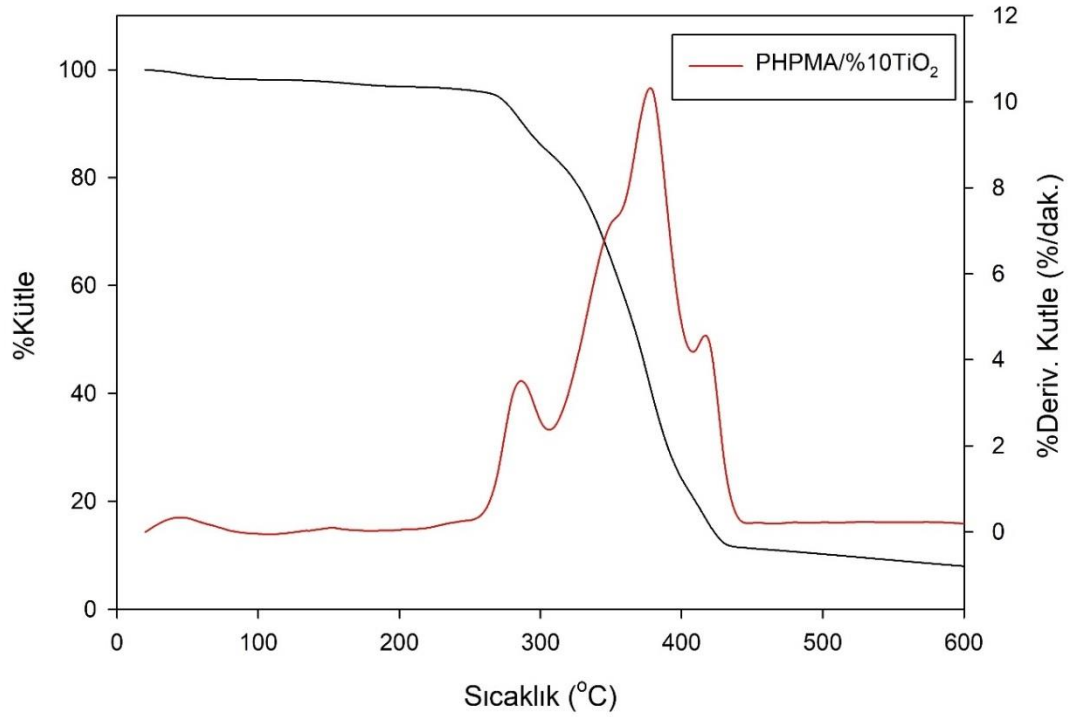
	Maksimum Kütle Kaybı oranı noktaları (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max%50</sub> (°C)	Toplam Kütle kaybı(%)	Atık miktarı(%)
PHPMA/5TiO <sub>2</sub>	287, 378, 426	249	363.24	94.54	5.46



Şekil 4.61 PHPMA/7 TiO<sub>2</sub>'nin TGA-DTG Termogramı

Tablo 4.18 PHPMA/7 TiO<sub>2</sub>'nin TGA-DTG değerlendirmesi

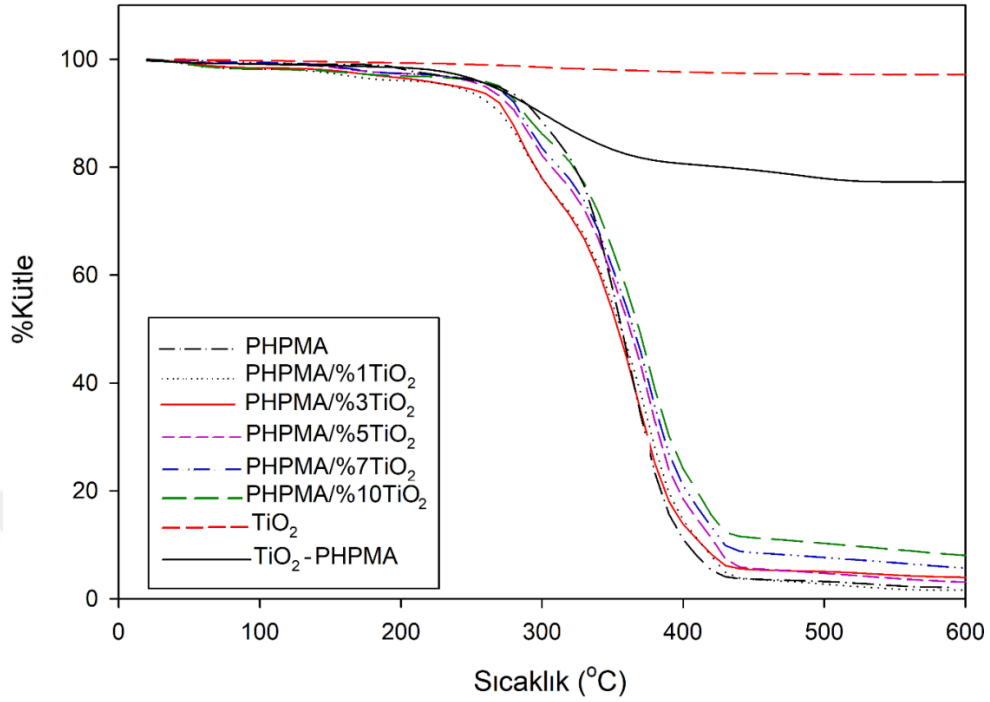
	Maksimum Kütle Kaybı oranı noktaları (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max%50</sub> (°C)	Toplam Kütle kaybı(%)	Atık miktarı(%)
PHPMA/7TiO <sub>2</sub>	288, 379, 423	254	365.16	94.2	5.8



Şekil 4.62 PHPMA\%10 TiO<sub>2</sub>'in TGA-DTG Termogramı

Tablo 4.19 PHPMA\%10 TiO<sub>2</sub>'in TGA-DTG değerlendirmesi

	Maksimum Kütle Kaybı oranı noktaları (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max%50</sub> (°C)	Toplam Kütle kaybı(%)	Atık miktarı(%)
PHPMA\%10TiO <sub>2</sub>	287, <b>377</b> , 418	262	368.76	91.91	8.09



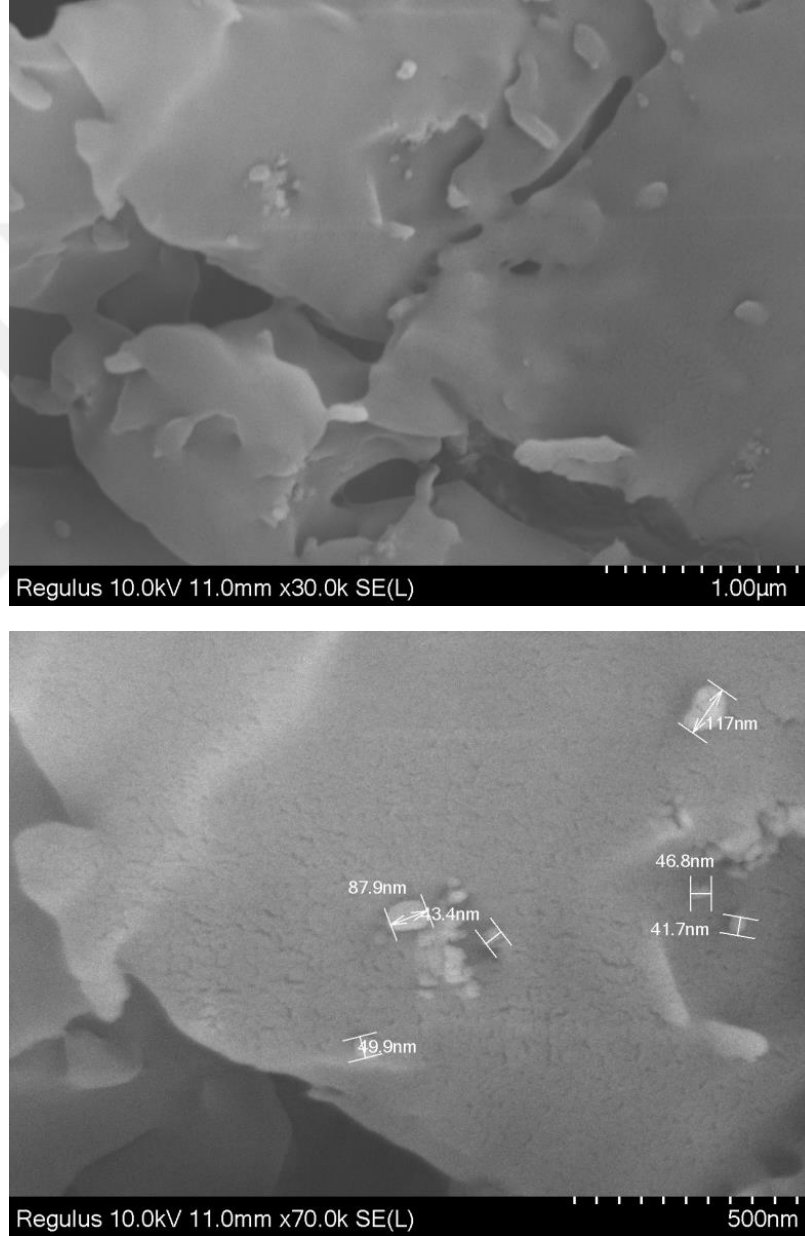
Şekil 4.63 TiO<sub>2</sub>, polimer ve nanokompozitlerin TGA eğrileri

Tablo 4.20 TiO<sub>2</sub>, polimer ve nanokompozitlerin TGA verileri

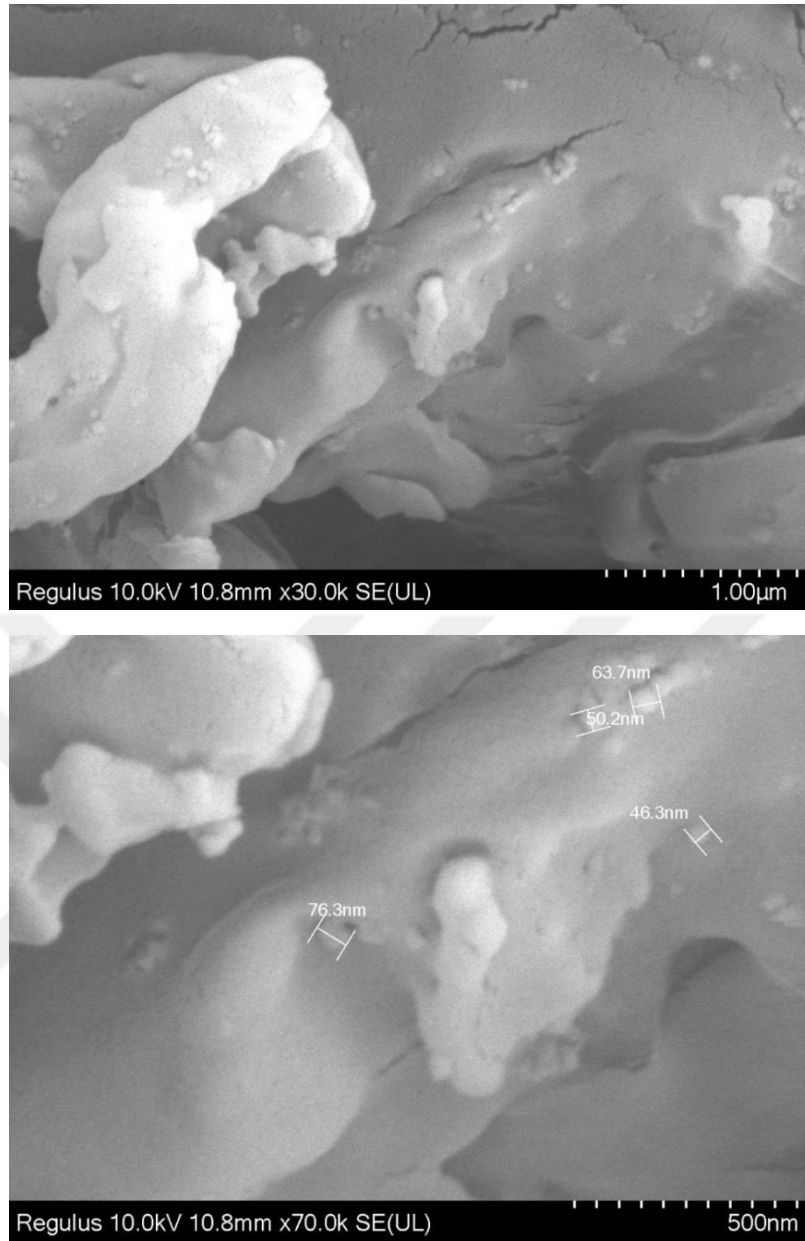
Numuneler	200°C'deki % Kütle kaybı	250°C'deki % Kütle kaybı	300°C'deki % Kütle kaybı	350°C'deki % Kütle kaybı	400°C'deki % Kütle kaybı	500°C'deki % Kütle kaybı	600°C'deki % Kütle kaybı
PHPMA	1.69	3.8	11.83	42.29	89.98	97.2	98.35
PHPMA/%1TiO <sub>2</sub>	3.72	5.49	21.72	47.4	86.23	95.72	97.17
PHPMA/%3TiO <sub>2</sub>	3.43	5.97	22.12	45.75	85.6	95.15	96.57
PHPMA /%5TiO <sub>2</sub>	2.55	4.06	17.94	41.18	79.86	93.46	94.54
PHPMA /%7TiO <sub>2</sub>	2.50	3.69	16.6	38.46	79.40	92.46	94.20
PHPMA /%10TiO <sub>2</sub>	2.47	3.53	13.57	34.92	75.89	86.69	91.91
TiO <sub>2</sub>	0.69	0.91	1,48	1.96	2,36	2.76	2.84
TiO <sub>2</sub> -PHPMA	1.54	3.63	10.02	16.76	19.36	22.04	22.74

#### 4.4 Morfolojik Özellikler

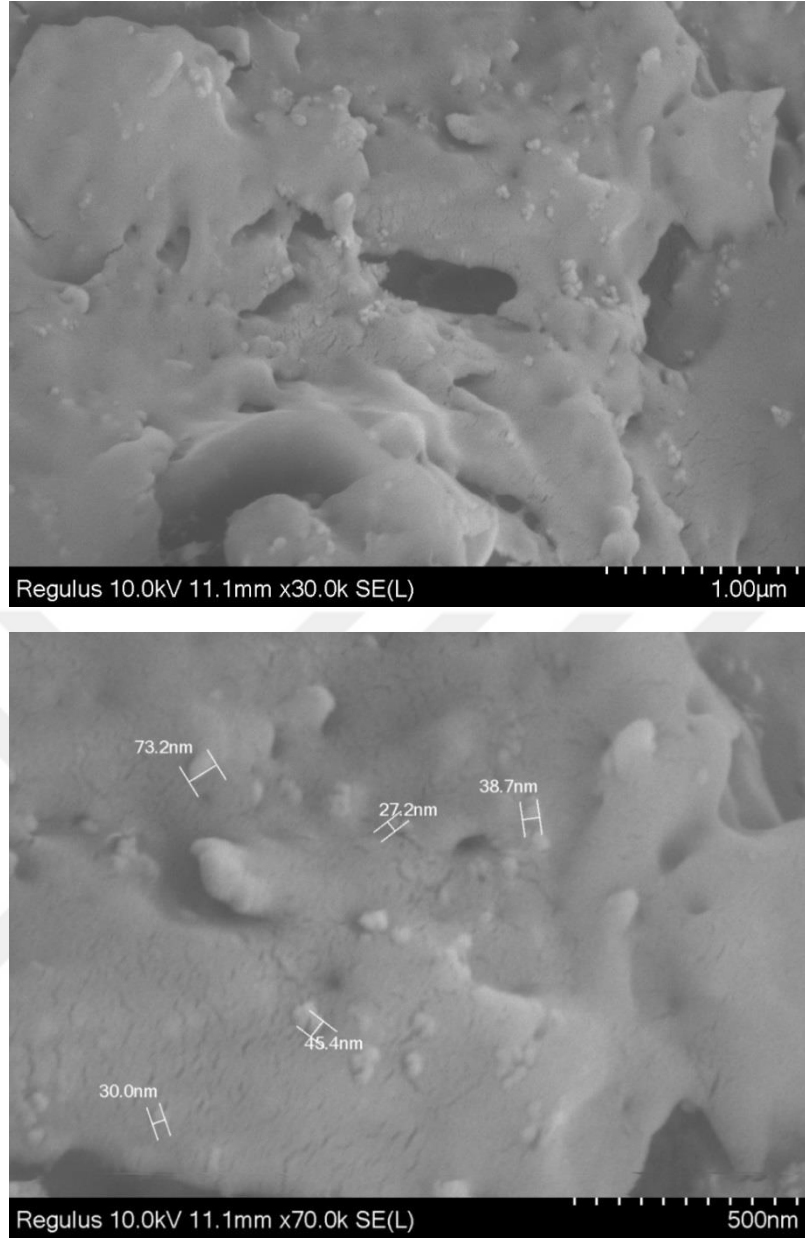
Kütlece %1, %3, % 5, %7, %10  $\text{TiO}_2$  ile hazırlanan polimerik nanokompozitler, saf polimer ve saf  $\text{TiO}_2$ 'nin morfolojilerini belirlemek amacıyla FESEM görüntüleri alınarak aşağıdaki şekillerde sunulmuştur.



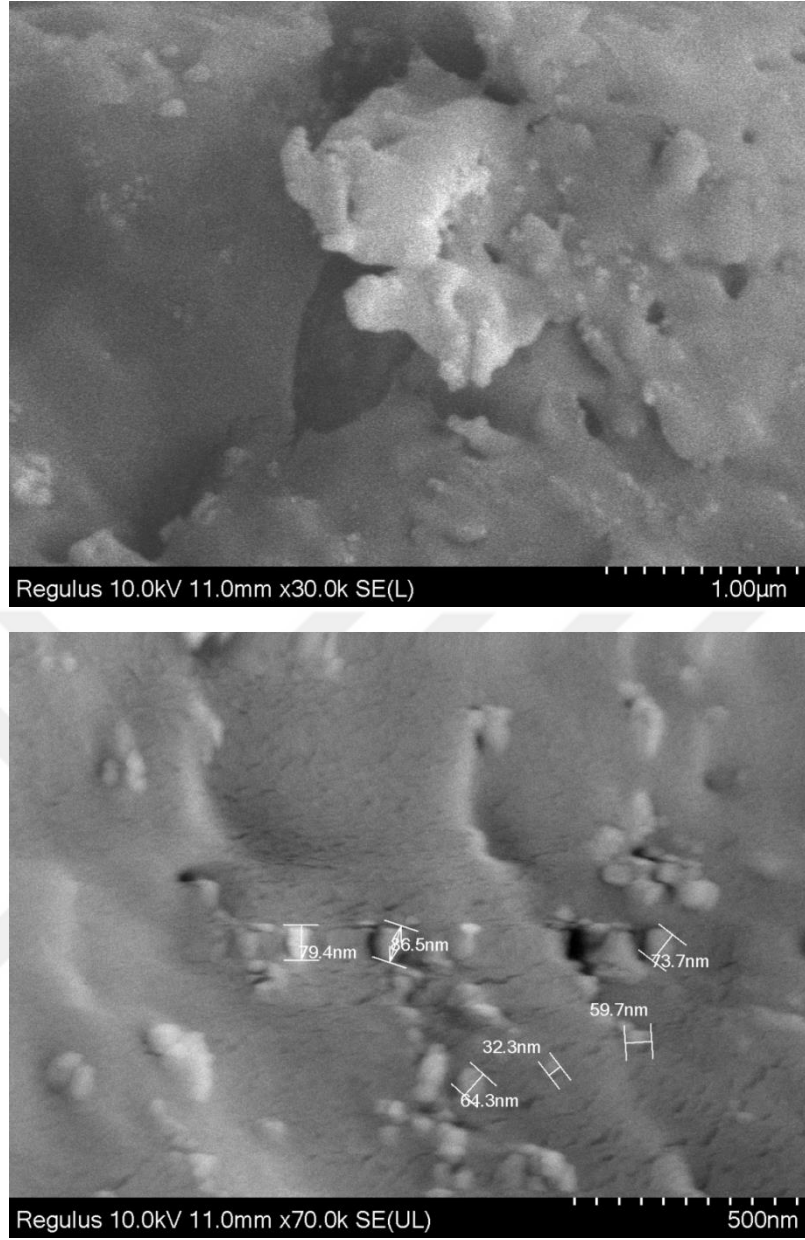
Şekil 4.64 PHPMA/1%  $\text{TiO}_2$ 'nin farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri



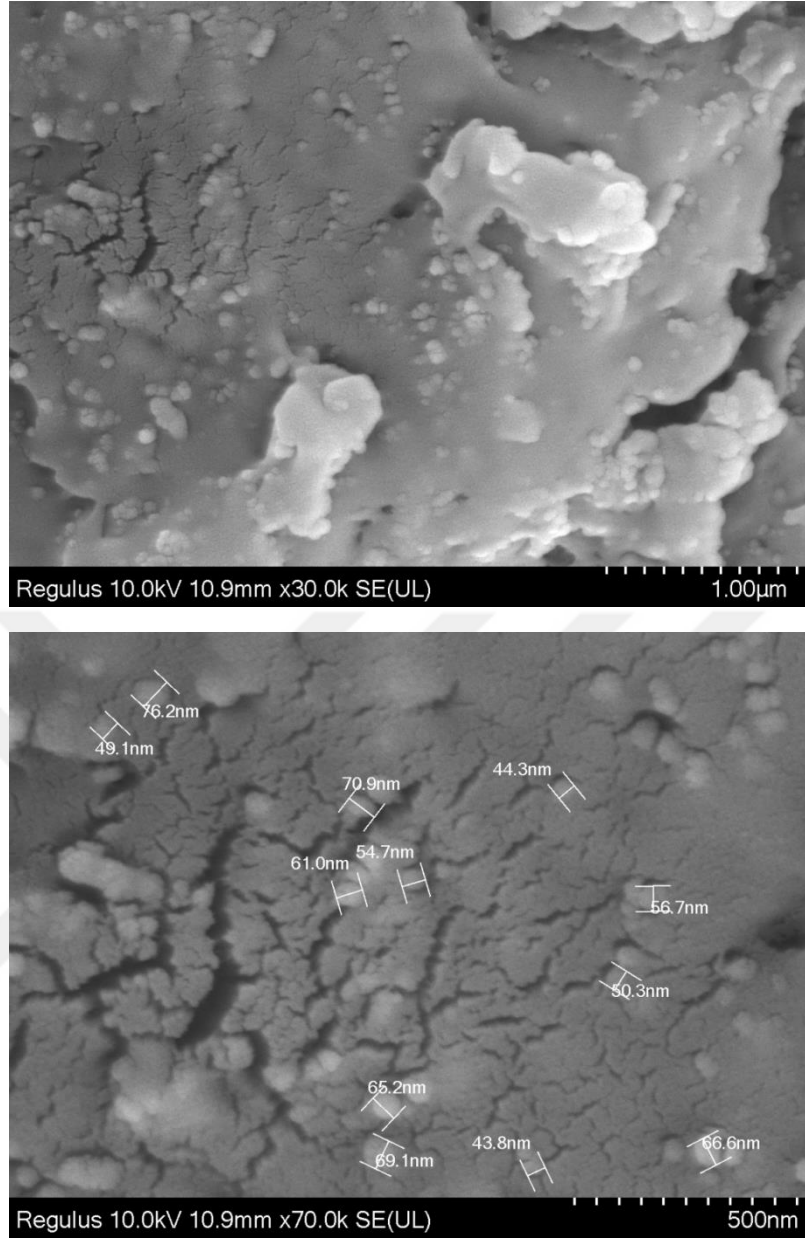
Şekil 4.65 PHPMA/3 TiO<sub>2</sub> in farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri



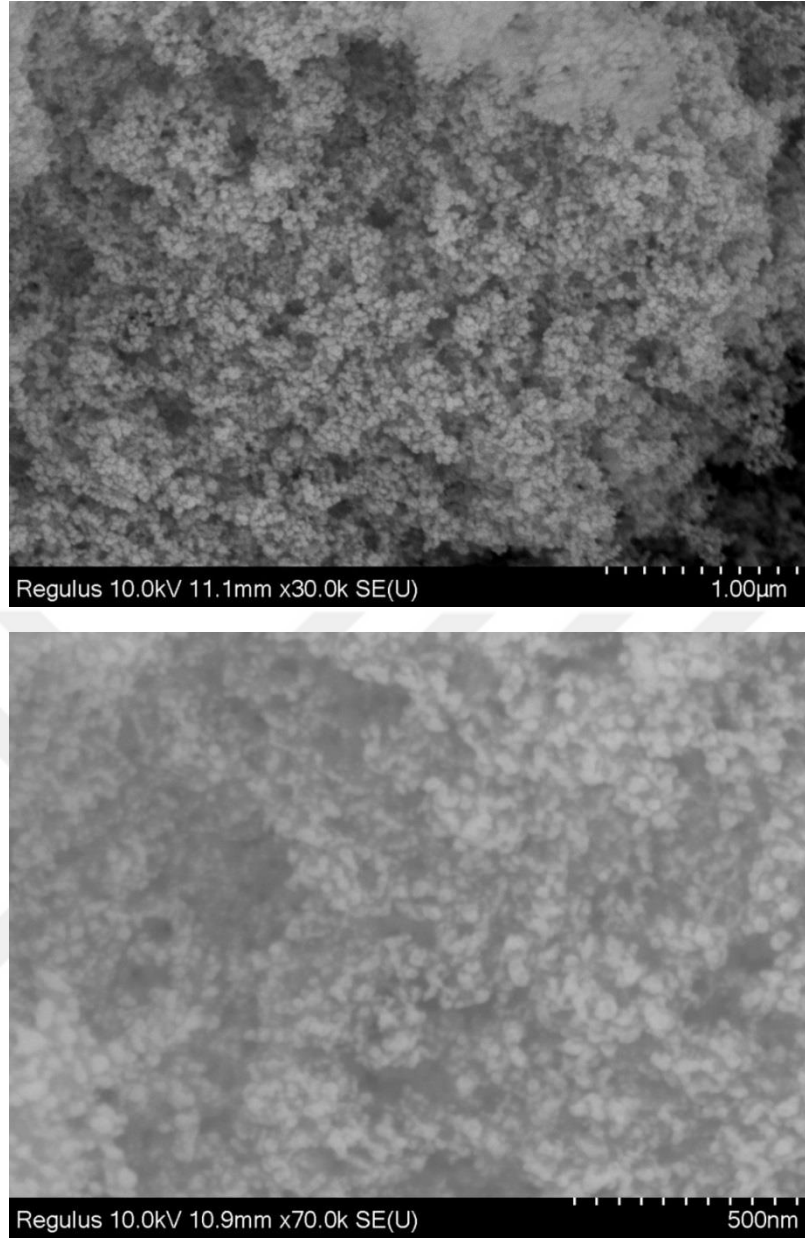
Şekil 4.66 PHPMA/5% TiO<sub>2</sub> in farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri



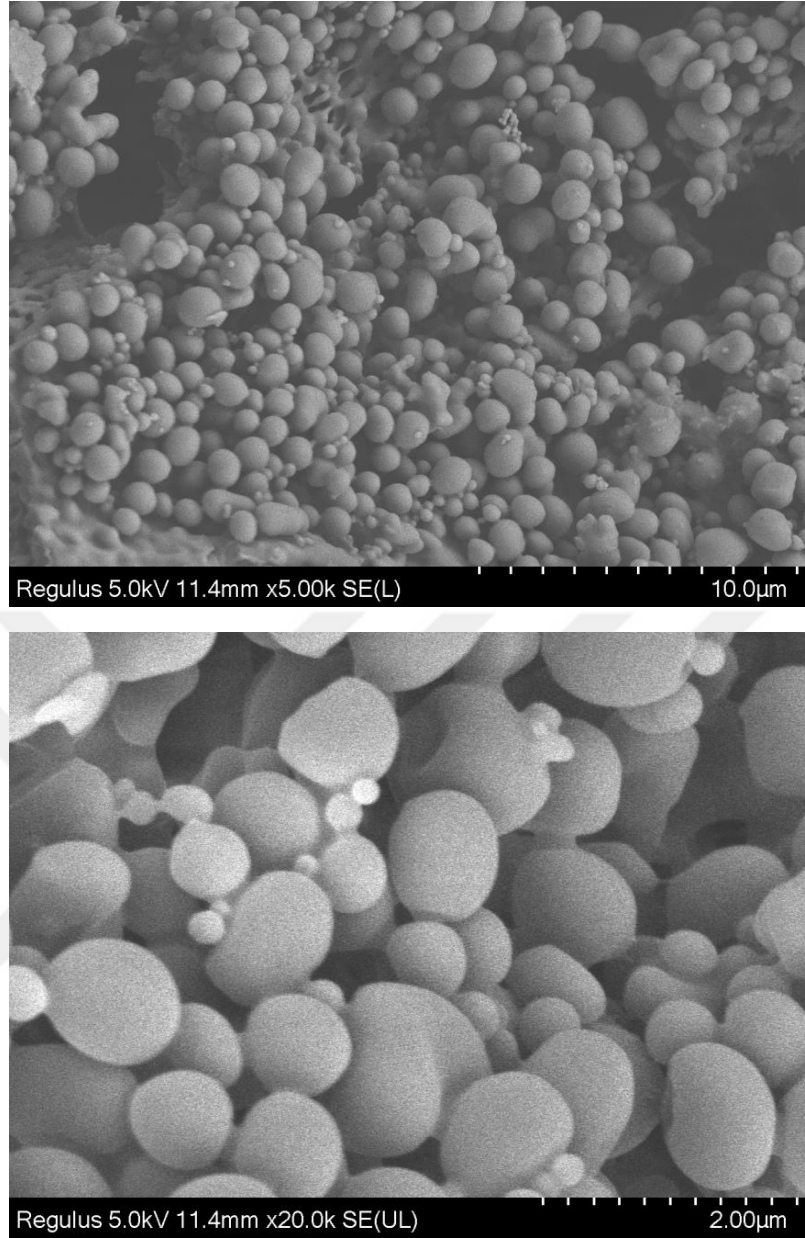
Şekil 4.67 PHPMA/7 TiO<sub>2</sub> in farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri



Şekil 4.68 PHPMA/10 TiO<sub>2</sub>'in farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri



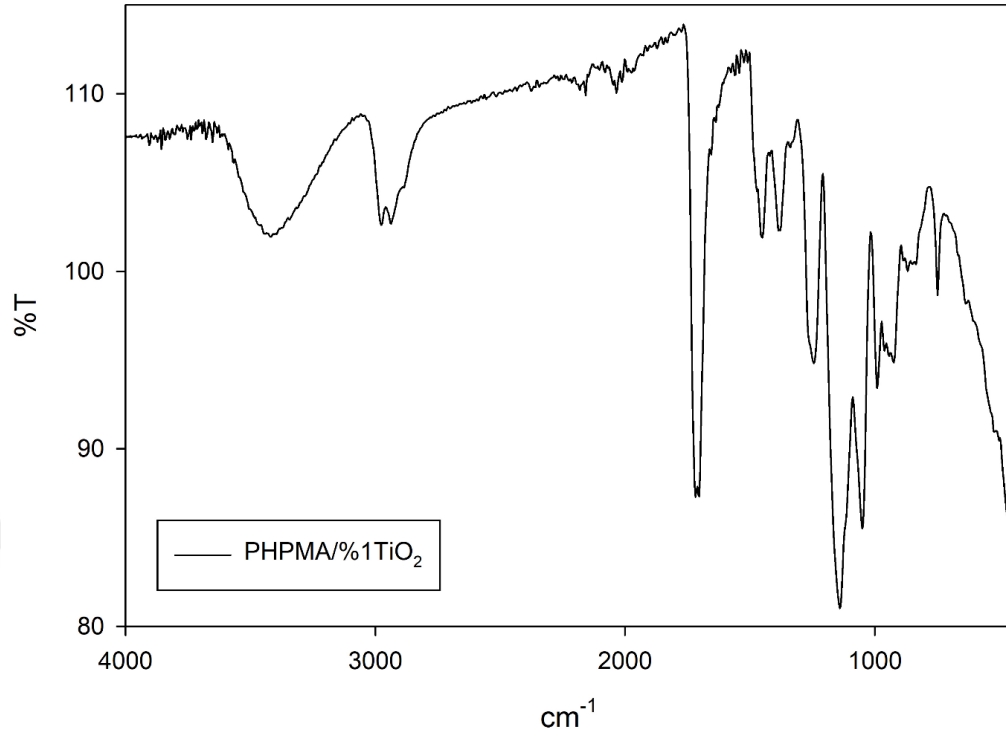
Şekil 4.69  $\text{TiO}_2$ 'nin farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri



Şekil 4.70 PHPMA'nin farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri

#### 4.5 Polimerik Nanokompozitlerin FTIR Değerlendirilmesi

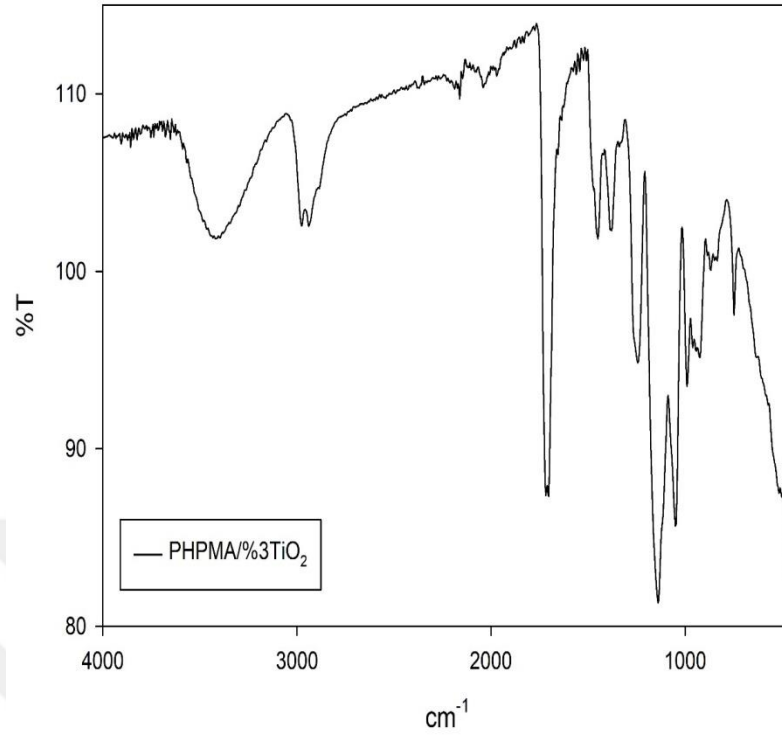
Kütlece %1, %3, %5, %7, %10  $TiO_2$  ile hazırlanan polimerik nanokompozitlerin FTIR spektrumları aşağıdaki şekillerde ve değerlendirmeleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir.



Şekil 4.71 PHPMA/1 TiO<sub>2</sub>'nin FTIR Spektrumu

Tablo 4.21 PHPMA/1 TiO<sub>2</sub>'nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi

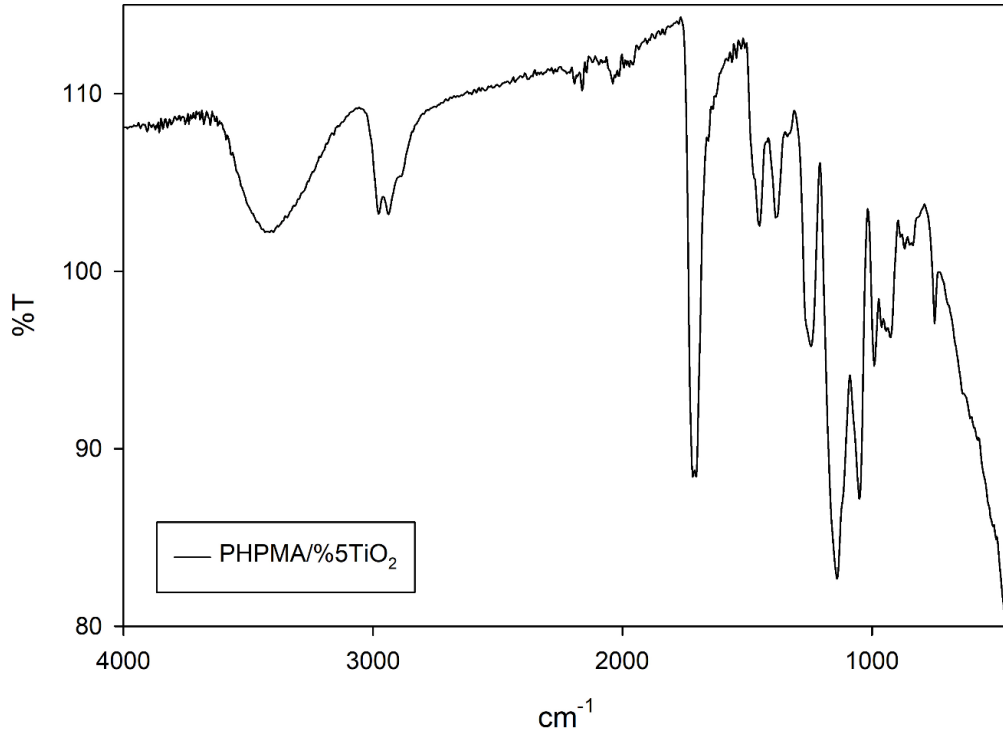
Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3435	OH gerilme titreşimi
1718, 1704	C=O ester gerilme titreşimi
2881,2937,2979	alifatik C-H gerilmeleri
1052, 1140, 1253	- C- O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri
1456-1349	Alifatik C-H eğilmeleri



Şekil 4.72 PHPMA/3 TiO<sub>2</sub>'nin FTIR Spektrumu

Tablo 4.22 PHPMA/3 TiO<sub>2</sub>'nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi

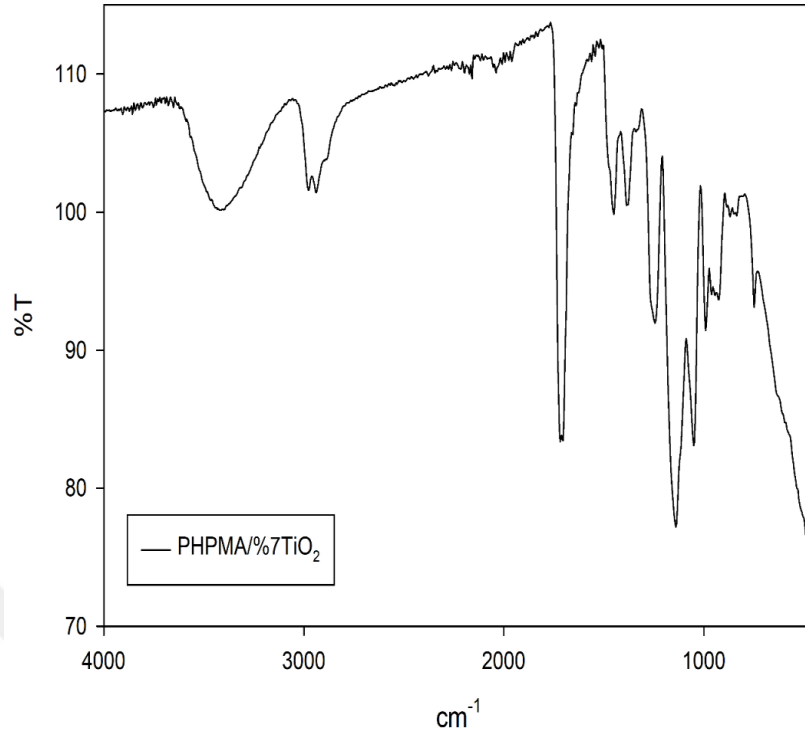
Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3422	OH gerilme titreşimi
1714, 1703	C=O ester gerilme titreşimi
2883,2941,2974	alifatik C-H gerilmeleri
1049,1138; 1244	- C- O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri
1440, 1382	Alifatik C-H eğilmeleri



Şekil 4.73 PHPMA/5% TiO<sub>2</sub>'nin FTIR Spektrumu

Tablo 4.23 PHPMA/5% TiO<sub>2</sub>'nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi

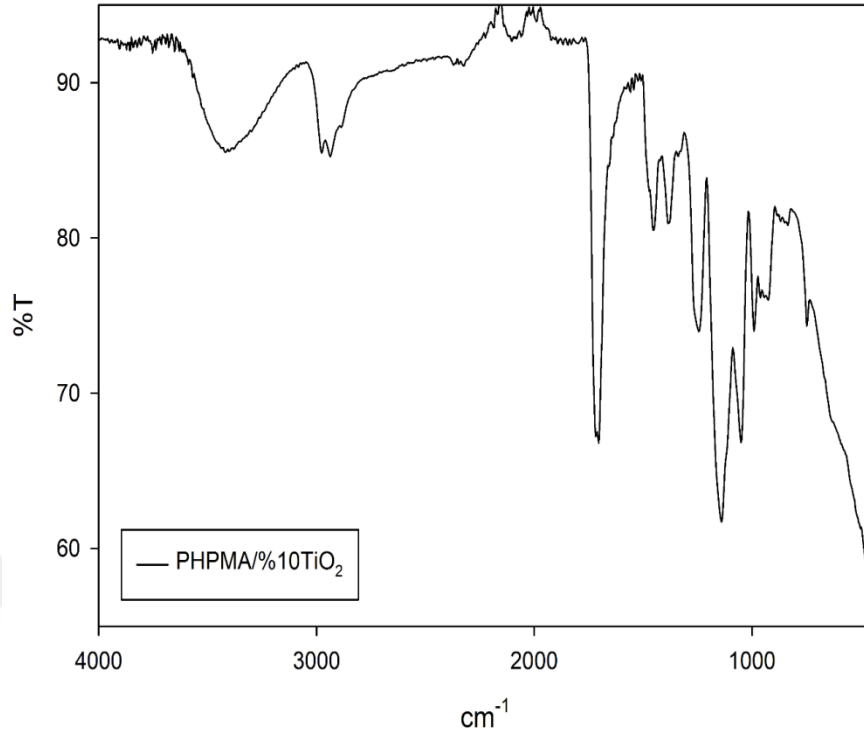
Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3422	OH gerilme titreşimi
1715, 1703	C=O ester gerilme titreşimi
2888,2943,2980	alifatik C-H gerilmeleri
1049,1142; 1244	- C- O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri
1450, 1383,1341	Alifatik C-H eğilmeleri



Şekil 4.74 PHPMA/7 TiO<sub>2</sub>'nin FTIR Spektrumu

Tablo 4.24 PHPMA/7 TiO<sub>2</sub>'nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi

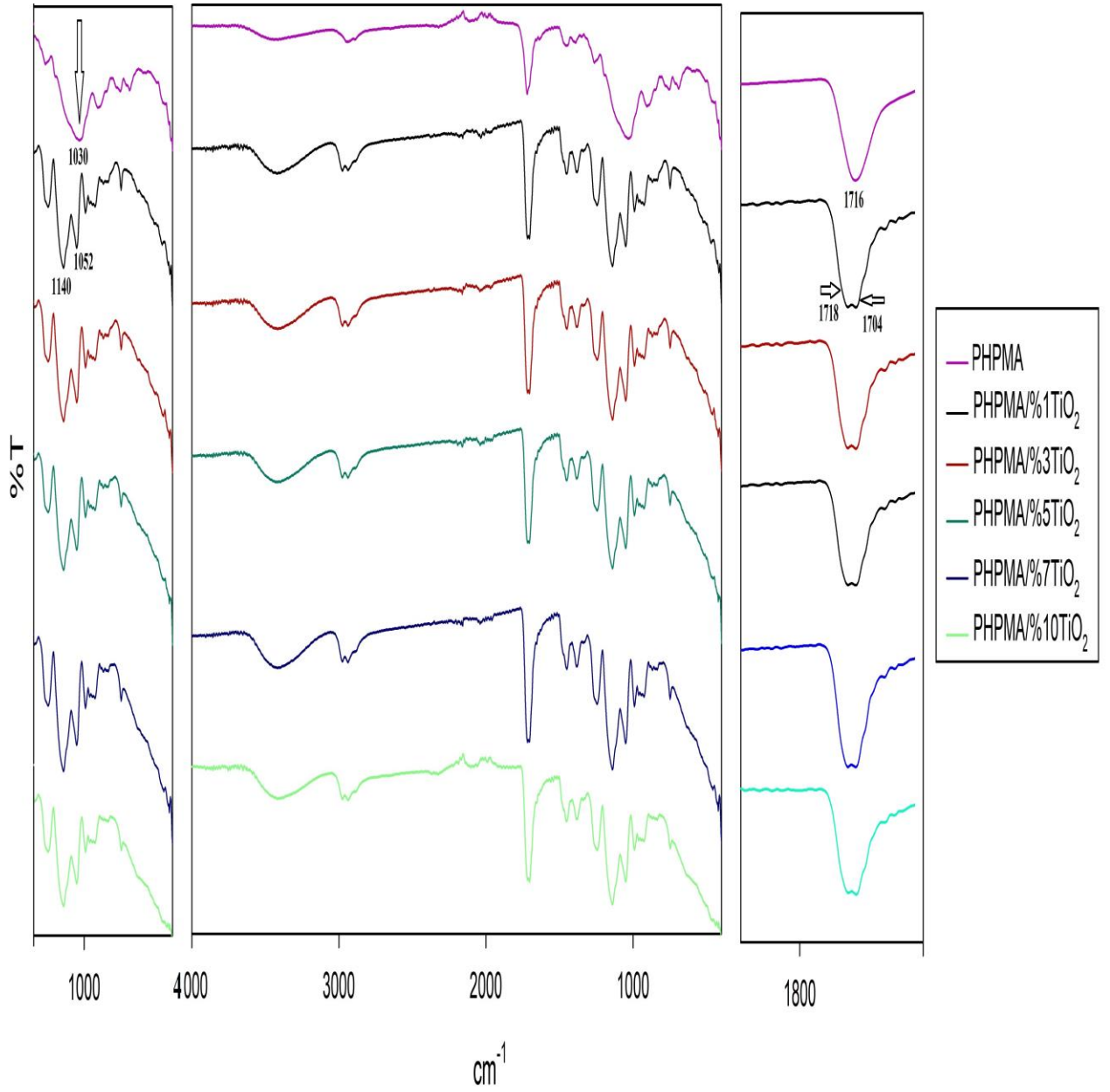
Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3423	OH gerilme titreşimi
1718, 1704	C=O ester gerilme titreşimi
2884,2940,2977	Alifatik C-H gerilmeleri
1047,1145; 1242	- C- O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri
1450, 1382,1341	Alifatik C-H eğilmeleri



Şekil 4.75 PHPMA/10 TiO<sub>2</sub>'nin FTIR Spektrumu

Tablo 4.25 PHPMA/10 TiO<sub>2</sub>'nin FTIR Spektrum Değerlendirmesi

Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3415	OH gerilme titreşimi
1718, 1703	C=O ester gerilme titreşimi
2882,2937,2976	alifatık C-H gerilmeleri
1051,1140; 1246	- C- O-C simetrik ve asimetric gerilmeleri
1456, 1384,1341	Alifatık C-H eğilmeleri
600	Ti-O- titresimi



Şekil 4.76 PHPMA ve nanokompozitlerinin karşılaştırmalı FTIR Spektrumu

#### 4.6 Polimerik Nanokompozitlerin Elementel Analiz Sonuçları

Polimer ve polimerik nanokompozitleri elementel analiz cihazında çalışılarak sonuçlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 4.26** PHPMA ve yüzdece TiO<sub>2</sub>'lerin elementel analiz sonuçları

<b>Numune Adı</b>	<b>%C</b>	<b>%H</b>
PHPMA	56.70	8.26
%1 TiO <sub>2</sub>	56.40	7.97
%3 TiO <sub>2</sub>	54.10	7.88
%5 TiO <sub>2</sub>	53.70	7.82
%7 TiO <sub>2</sub>	52.55	7.66
%10 TiO <sub>2</sub>	51.22	7.46



## 5. SONUÇLAR

PHPMA sentezi için alınan monomer yıkandıktan sonra serbest radikalik yolla polimerleştirilmiştir. Polimerizasyondan sonra karakteristik olan vinil protonları  $^1\text{H-NMR}$ 'da (Şekil 4.41) gözlenmezken piklerin de yayvanlaştığı görülmüştür. Bunlar polimerizasyonun gerçekleştiğinin kanıtlarındandır. Polimerin FT-IR spektrumunda  $1718\text{ cm}^{-1}$ 'deki (ester karbonil gerilmesi) ve  $3440$ 'daki OH bandları monomerik birimlerin karakteristik zirvelerini gösterdi. Ayrıca polimerin IR spektrumunda (Şekil 4.40) monomerin vinile ait absorpsiyon bandında kayboldu (Sun vd., 2022).

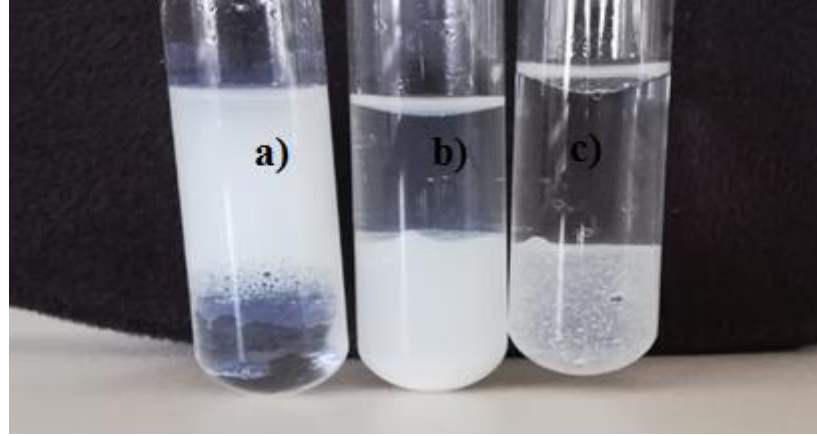
Polimerin sayıca ortalama moleküler ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ( $M_w$ ) ve polidispersite indeksi büyüklükçe ayırma kromatografisi (GPC) kullanılarak belirlendi. Polimerin  $M_n$ ,  $M_w$  ve PDI değerleri sırasıyla 46498, 56403 ve 1,213 olarak bulundu.

MPS ile  $\text{TiO}_2$ 'nin modifikasyonu ve HPMa'nın MPS-  $\text{TiO}_2$ 'e serbest radikalik polimerizasyonu ile graftı için 3- (trimetoksisilil) propil metakrilatın (MPS) oksit parçacıkları  $\text{TiO}_2$  yüzeyine tutturularak MPS'nin metoksi grupları silanol grupları verecek şekilde baz varlığında hidrolize edildi. Trisilanol grupları Ti-O-Si bağ bağlantılarını oluşturmak üzere nano- $\text{TiO}_2$ 'ye kimyasal olarak bağlı MPS ile sonuçlanmıştır. Şekil 4.46'da  $\text{TiO}_2$ , MPS,  $\text{TiO}_2$ -MPS ve  $\text{TiO}_2$ -PHPMA'nin karşılaştırmalı FTIR spektrumlarını göstermektedir. Titanyum dioksitin absorpsiyon zirveleri MPS'ninkilerden ayrılmıştır.  $\text{TiO}_2$  nanopartiküllerde Ti-O-Ti bağlarına atfedilen  $697\text{ cm}^{-1}$  kuvvetinde güçlü ve oldukça yayvan bir absorpsiyon zirvesi gözlemlenmiştir.  $3396$  ve  $1630\text{ cm}^{-1}$ 'deki geniş tepeler;  $\text{TiO}_2$  nanopartiküllerinin yüzeyindeki -OH gruplarının titreşimlerini göstermektedir.  $1384\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  için yarı kristalli anatazdan kaynaklanmaktadır (Deng vd., 1998; Park vd., 1997). Saf MPS için  $2481$  ve  $2945\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler, C-H bağlarının germe titreşimine atanır.  $1713\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe noktası C=O'nun germe titreşimidir.  $1452\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik metilen C-H eğilme titreşimine atfedilirken,  $1407\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe, MPS'nin düzlem bükme titreşimindeki vinil C-H'ye bağlı olabilir.  $1322$  ve  $1300\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan iki iyi çözülmüş zirve ve  $1170\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe, metakriloksi grubundan gelen -C - CO-O- iskelet titreşimine aittir (Siddiquey vd., 2007). MPS'nin metakrilat grubu inorganik  $\text{TiO}_2$  çekirdeğine kimyasal olarak bağlanmış bir polimer kılıfı oluşturmak üzere monomer ile reaksiyona girmesi için modifiye edilmiştir. MPS modifiye  $\text{TiO}_2$  için,  $1707\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe, MPS'nin C=O gruplarının gerilme titreşimine atanır (Simmons ve

Beard, 1987). C=O titreşim bandının  $1713\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1707\text{ cm}^{-1}$ 'e kayması, MPS'den gelen karbonil grubu ile  $\text{TiO}_2$  yüzeyindeki hidroksil grubu arasındaki hidrojen bağının oluşmasından kaynaklanmaktadır (rong vd., 2005).  $1635\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=C'nin zirvesi, muhtemelen aynı frekans bölgesinde  $\text{TiO}_2$  üzerindeki kuvvetli adsorbe suyun tepe noktası ile örtüşmesi nedeniyle ayrı ayrı tespit edilememiştir. Bu spektrumlardan MPS ile birleşmiş  $\text{TiO}_2$  nanopartiküllerinin yüzeyinde kovalent bağların oluşması yoluyla aşılandığı sonucuna varılabilir. Bundan sonraki aşamada MPS ile modifiye edilen  $\text{TiO}_2$ 'nin HPMA ile polimerizasyonu serbest radikalik olarak gerçekleştirildi. Polimerizasyon sonrasında FTIR spektrumunda vinil gruplarının görülmemesi ve  $\text{TiO}_2$  ait  $690\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikin ve HPMA'ya ait karakterize piklerin görülmesi,  $1723\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil piki ve  $1270\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni pik oluşması  $\text{TiO}_2$ -MPS yüzeyinde graflama ile polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.44) (Rong vd., 2005).

$\text{TiO}_2$ -MPS'nin  $^{13}\text{C}$  CPMAS Spektrumuna bakıldığında da  $165.036\text{ ppm}$ 'deki C=O,  $134.723$  ve  $120.191\text{ ppm}$ 'deki  $-\text{C}=\text{CH}_2$ ,  $65.197\text{ ppm}$ 'deki  $\text{OCH}_2-$ ,  $20.531\text{ ppm}$   $-\text{CH}_2-$ ,  $14.087\text{ ppm}$   $-\text{CH}_3$ ,  $6.944\text{ ppm}$   $-\text{CH}_2\text{-Si}$  karbonlarını karakterize ederek yapının doğruluğunu ıspatlamıştır.  $\text{TiO}_2$ -PHPMA'nın  $^{13}\text{C}$  CPMAS Spektrumunda da başta  $175.458\text{ ppm}$  deki C=O piki ve diğer pikler graft polimerin oluştuğunu kanıtlar niteliktedir (Toledo vd., 2018).

Şekil 4.52'de a)  $\text{TiO}_2$  b)  $\text{TiO}_2$ -MPS ve c)  $\text{TiO}_2$ -PHPMA'nın HRTEM görüntülerini göstermektedir.  $\text{TiO}_2$  partiküllerinin boyutları yaklaşık  $20\text{ nm}$ 'dir ve  $\text{TiO}_2$ -MPS ile  $\text{TiO}_2$ -PHPMA'da partikülleri çevreleyen kısımlar modifikasyonun ve polimerizasyonun olduğunu doğrulamaktadır. Yüksek Çözünürlüklü İletim Elektron Mikroskobu (HRTEM) görüntüleri  $\text{TiO}_2$ -PHPMA'da parçacığı çevreleyen amorf tabakanın varlığını açıkça gösterdi. Üst üste binen polimerin amorf kontrastı bile görülebilmektedir. Organik katmanlar muhtemelen parçacıklar arası etkileşimleri azalttı ve dağılılırlığıda geliştirdi ( Ngo vd., 2009).



Şekil 5.77 a)TiO<sub>2</sub>, (b) TiO<sub>2</sub>- MPS ve (c) TiO<sub>2</sub>- PHPMA'nın su (üst faz) ve diklorometan (alt faz) karışımı içinde dağılmış kompozit partiküllerinin kararlılığı

Şekil 5.77 'de gösterildiği gibi saf TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-MPS ve TiO<sub>2</sub>- PHPMA'nın su (üst faz) ve diklorometan (alt faz) karışımına eklendiğinde TiO<sub>2</sub>'nin üst su fazında TiO<sub>2</sub>-MPS ve TiO<sub>2</sub>- PHPMA'nın ise diklorometan fazında (alt faz) dağıldığı görülür ki buda modifikasyon ve polimerin graftlaşmasının gerçekleştiğinin bir göstergesidir (Matsuyam ve Mishima, 2009).

Modifiye edilen nanoparçacıkların termogravimetrik analizleri saf nanoparçacıklar ile modifiye edilmiş nanomateryal arasındaki kütle kaybının karşılaştırarak modifiye edilen nanoparçacıkların aşılama yoğunluğunun belirlenmesini sağlar ve böylece modifikasyon yüzdesi (gfatlanma oranı) (%p) hesaplanabilir. Aşağıda verilen eşitlikle TiO<sub>2</sub>-MPS'nin %p'si 0.77 olarak hesaplanmıştır. Graftlanan polimer içinse bu değer 19.24'dur (Lu vd., 2008).

$$\%p = \text{TiO}_2\text{-MPS'nin \%kütle kaybı} - \text{TiO}_2\text{'nin \% kütle kaybı}$$

PHPMA/TiO<sub>2</sub> nanokompozitleri graft yöntemiyle elde edildiği gibi %1, %3, %5 ve %7ve %10 TiO<sub>2</sub> kütle oranlarında doğrudan karıştırma yöntemiyle de hazırlandı. Polimerik nanokompozitlerin yapılan elementel analiz sonuçlarında polimerin C yüzdesi ile polimerik nanokompozitlerin C yüzdesi oranlanarak yapıların içerisindeki nanomateryal yüzdeleri hesaplandı ve %1, %3, %5 , %7 ve %10 oranları doğrulandı. Belirlenen bileşimlerde eriyik yöntem ile hazırlanan polimerik nano kompozitlerin FTIR spektrumları şekil 4.76'da gösterilmektedir. FTIR spektrumunda hidroksil-gerilme bölgesinin yanı sıra, karbonil gerilmeside hidrojen bağı oluşumuna duyarlıdır. 1763 ve 1735 cm<sup>-1</sup>'de iki banda ayrılır. Nanokompozitlerde karbonil gerilme frekansı,

sırasıyla serbest ve hidrojen bağı karbonil gruplarına karşılık gelen 1718 ve 1704  $\text{cm}^{-1}$  dolaylarında polimerin spektrumundan farklı olarak kendini gösterir. PHPMA'nin FTIR spektrumunda (Şekil 4.40) 1716  $\text{cm}^{-1}$ 'deki karbonil bandı nanokompozitlerde 1704 ve 1718  $\text{cm}^{-1}$  dolaylarında iki tepe noktası olarak görülmesi; PHPMA'daki hidroksil gruplarının moleküller arası ilişkiye yol açıyor olsa da nanokompozitlerde karbonil gruplarının nano materyalin hidroksil gruplarıyla da hidrojen bağları oluşturduğunu göstermektedir.  $\text{TiO}_2$  yüzdesi arttıkça 1704  $\text{cm}^{-1}$  deki band daha ayırt edici olmaktadır (Kuo vd., 2006). FTIR spektrumu polimerin karbonil grubu ile  $\text{TiO}_2$  arasında hidrojen bağı olduğuna dair pozitif kanıt sağlar. 3000 ve 3600  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki çok geniş bant hidrojen bağı hidroksil grubunun geniş dağılımına atfedilebilir. Polimerde 2944 ve 2888  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş bir bantlar  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ 'nin simetrik/asimetrik germe moduna atfedilir. Bununla birlikte polimerik nanokompozitlerde 2980  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen hem simetrik hem de asimetrik gerilmelerine ait yeni band  $\text{TiO}_2$  ilave edildiğinde  $\text{TiO}_2$ 'nin polimer matrisi ile etkileşiminin kanıtını gösteren konum değişiklikleridir (Arya, vd., 2018). Aynı zamanda 900 ve 1140  $\text{cm}^{-1}$  frekans aralığındaki bantlarının frekans ve yoğunluğundaki değişiklik yoğunluk/frekans kaymalarına neden olan konformasyonel değişikliklerin varlığını gösterir. Polimerde 1267  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen band polimerik nanokompozitlerde 1240  $\text{cm}^{-1}$  civarına kaymış ve daha belirginleşmiştir. Yine kompozitlerde 1140  $\text{cm}^{-1}$  civarında yeni ve güçlü C-O gerilme titreşim bandı oluşmuştur. Nanokompozitlerde polimerin 1032  $\text{cm}^{-1}$  deki C-O-C bandının 1140 ve 1052  $\text{cm}^{-1}$ 'e kayarak daha keskin ve belirgin olarak görülmesi bantlarının profilinin önemli ölçüde değiştiğini gösterir. Bunlar  $\text{TiO}_2$  ve polimer arasındaki etkileşimi doğrular. Bu çalışmada kaydedilen FTIR spektrumları kompozitlerde farklı moleküler zincir yapısının bir arada var olduğunda düşündürür (Adamou vd., 2016). Aynı zamanda 1140  $\text{cm}^{-1}$ 'de kristalleşmeye duyarlı bandın görülmesi nanokompozitlerde kristalleşmenin oluştuğunda atfedilebilir (Mansur vd., 2008; Arya ve Sharma, 2020).

Şekil 4.63'de sırasıyla PHPMA, %1, %3, %5, %7, %10 kütle değerlerindeki PHPMA/ $\text{TiO}_2$  polimerik nanokompozitleri,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$ -PHPMA'nin TGA-DTG termogramlarını göstermektedir. Kütle kaybı sıcaklıkları 10°C/dk hızında 600°C'ye kadar ölçülmüştür. PHPMA'nin  $\text{TiO}_2$  ile katkılanması ile oluşturulan polimerik nanokompozitlerin termal davranışları TG-DTG ile incelenmiştir.  $\text{TiO}_2$  ile katkılanan nanokompozitlerin termal dayanıklılıkları artan  $\text{TiO}_2$  yüzdesi ile artmıştır. Polimer dört

kademede termal bozunma gösterirken nanokompozitlerde bu üç olarak görünmektedir. Saf polimerde maksimum kütle kaybının görüldüğü pik sıcaklıkları 198, 296, **357**, 417 °C'dir ve % 1.65 atık bırakmıştır. Nanokompozitlerde maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıklara bakıldığında ise bu sıcaklıklar 280-290°C, 370-380°C ve 410-430°C aralıklarında değişmektedir. Asıl bozunma kademesinin 310-410 °C aralığında yaklaşık %50 kütle kaybı olarak görülmektedir. Polimerik nanokompozitler %3-8 aralığında atık bırakmışlardır. Bu artış ilave edilen TiO<sub>2</sub> yüzdesi ile orantılıdır. TiO<sub>2</sub> yüzeyinden kimyasal olarak polimerleştirilen graft polimer ise iki aşamalı bir bozunma mekanizmasına sahipken maksimum kütle kaybının görüldüğü pik sıcaklıkları 302 ve 480 °C'dir. Maksimum kütle kaybını gösterdiği 200-400 °C aralığındaki bozunma kademesinde toplam %22.74'lük kütle kaybının %18'lik kısmını göstermiştir. Graft olarak hazırlanan polimerik nanokompozit fiziksel olarak hazırlanmış diğer polimerlere göre bozunma basamağı ve çok daha az atık bırakması ile termal olarak çok daha kararlıdır. TiO<sub>2</sub> nanomateryali ise sadece yüzde 2.84'lük bir kütle kaybına uğrayarak 293°C'de maksimum kütle kaybının görüldüğü pik sıcaklığında tek bozunma kademesi göstermiştir ( Díez-Pascual ve Díez-Vicente, 2015).

Parçacık dağılımını ve parçacık/polimer arayüzey yapışmasını değerlendirmek amacıyla, nanokompozit yüzeyler FESEM ile gözlemlendi. Şekiller arasında en bariz görünen saf polimerin iç morfolojik yapısıdır. Herhangi bir katkılama, bir bağ olmadan doğal olarak tanecik boyutları, yuvarlaklığı, taneciklerin kabaca küre şeklinde olması yapı içinde herhangi bir kaynaşmanın, birleşmenin olmadığını göstermektedir. Polimerik nanokompozitlerde ise TiO<sub>2</sub> nanoparçacıklarının polimer matrisinde homojen olarak dağıldığını, saf polimer ve TiO<sub>2</sub>'nin birbirleri ile kaynaştığını ve yer yer var olan gözeneklilikleri görebiliriz. TiO<sub>2</sub> yüzde miktarları arttıkça yapı içindeki porozitenin arttığı, beyaz halde nano mertebesinde dağılan TiO<sub>2</sub> tozlarını ve örgü yapısını görmekteyiz (Kumar vd., 2016).

Karakterizasyon çalışmaları göstermiştir ki TiO<sub>2</sub> üzerine MPS'nin modifiye yoluyla polimer başarılı bir şekilde graftlanmış ve yine eriyik karıştırma yöntemiyle farklı kütle yüzdelerinde alınan TiO<sub>2</sub> ve PHPMA'nın polimerik nanokompozitleri homojen bir dağılım göstererek elde edilmiştir.

## KAYNAKÇA

- Açıkalin, E., 2006, PMMA Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Adamou, A., Manos, G., Messios, N., Georgiou, L., Xydas, C., & Varotsis, C. 2016. Probing the whole ore chalcopyrite–bacteria interactions and jarosite biosynthesis by Raman and FTIR microspectroscopies. *Bioresource technology*, 214, 852-855.
- Ahmetlioğlu, E., Toppare, L., Demir, İ., 2007, Metal İçerikli İletken Polimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu adlı Tübitak projesi sonuç raporu, Proje No:104M406, Niğde.
- Ajayan, P.M., Schadler, B. P., 1999, Carbon Nanotubes, Carbon Nanotubes From Macromolecules to Nanotechnology, cilt 96, s.14199-14200.
- Akman, E., 2013, Sol-Jel Yöntemiyle Kalkoprit  $Cu(Al_xGal-x)Se_2$ (CAGS) İnce Filmlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Allhoff, F., Lin, P., Moore D., 2010. Nanoteknoloji nedir ve neden önemlidir?, Tübitak Popüler bilim kitapları, Ankara.
- Anandhan, S., Bandyopadhyay, S., 2011. Polymer nanocomposites: from Synthesis to applications. In: Cuppoletti, J. (Ed.), NanoComposites and Polymers with Analytical Methods. InTech Publishers, Croatia, pp. 3-28.
- Arya, A., & Sharma, A. L. (2020). Investigation on enhancement of electrical, dielectric and ion transport properties of nanoclay-based blend polymer nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 77(6), 2965-2999.
- Arya, A., Sadiq, M., Sharma, A. L. 2018. Effect of variation of different nanofillers on structural, electrical, dielectric, and transport properties of blend polymer nanocomposites. *Ionics*, 24(8), 2295-2319.
- Atagür, M., 2016, Farklı yapıya sahip kil mineralleri ile tpu (termoplastik poliüretan) kullanılarak polimer matrisli kompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Azdest, T., Hasanzadeh, R., Moradian, M., 2017. Improving Impact Strength in FSW of Polymeric Nanocomposites Using Stepwise Tool Design, *Materials and Manufacturing Processes*, 33(3), 343-349.
- Baibarac, M., Gomez-Romero, P., 2006. Nanocomposites based on conducting Polymers and carbon nanotubes from fancy materials to functional applications. *J.Nanosci. Nanotechnol.* 6, 1-14.
- Baughman, R.H., Zakhidov, A.A., de Heer, W.A., 2002. Carbon nanotubes—their route to Ward applications. *Science* 297, 787-792.

- Beşergil, B., Sonawane, S., H., 2018, 'Nanomaterials and Its Application for Clean Environment'. *Nanomaterials for Green mEnergy*, Bhanvase, B.A., Pawade, V.B., Dhoble, S. J., Sonawane, S. H., Ashokkumar, M., Elsevier, Telangana State, India, pp. 385-409.
- Bhat, R. 2011. Potential use of fourier transform infrared spectroscopy for identification of molds capable of producing mycotoxins. *Int J Food Prop*, vol:14, is:6.
- Capadona, J.R., Berg, O.V., Capadona, L.A., Weder, C., 2007. A versatile approach for the processing of polymer nanocomposites with self-assembled nanofibre templates, *Nature Nanotechnology*, 2(12), 765-9.
- Cox, H., Dearlove, T., Rodges, W., Verbrugge, M., Wang C., 2004, In: *Nanocomposite Systems for automotive applications*. Presented at 4th World Congress in Nanocomposites. EMC, San Francisco, 1-3 September.
- Çavuş, M.S., S. Bozdemir sunumu, 12. Ankara Yoğun Madde Fiziği Toplantısı, Ankara Üniversitesi, 2005.
- Çetin, A., 2020, Polimer moleküllerinin genel yapısı [online], Mühendishane Malzeme Bilimi Bloğu, Web adresi: [https://muhendishane.org/kutuphane/temel-malzeme-bilgisi/polimer-molekullerinin-genel-yapisi/\[14.01.2020\]](https://muhendishane.org/kutuphane/temel-malzeme-bilgisi/polimer-molekullerinin-genel-yapisi/[14.01.2020]).
- Das, P., Barua, S., Sarkar, S., Karak, N., Bhattacharyya, P., Raza, N., Kim, K.H., Bhattacharya, S.S., 2018. Plant extract-mediated green silver nanoparticles: Efficacy as soil conditioner and plant growth promoter. *J. Hazard. Mater*, 346, 62-72.
- Deng, C., James, P. F., & Wright, P. V. (1998). Poly (tetraethylene glycol malonate)–titanium oxide hybrid materials by sol–gel methods. *Journal of Materials Chemistry*, 8(1), 153-159.
- Díez-Pascual, A. M., & Díez-Vicente, A. L. (2015). Nano-TiO<sub>2</sub> reinforced PEEK/PEI blends as biomaterials for load-bearing implant applications. *ACS applied materials & interfaces*, 7(9), 5561-5573.
- Duarah, R., Singh Y., Gupta, P., Mandal, B., Karak, N., 2016. High performance bio-Based hyperbranched polyurethane/carbon dot-silver nanocomposite: a rapid self-expandable blend. *Biofabrication* 8, 045013(1-21)
- Dural Erem, A., Erem H.H., Ozcan, G., ve Skrifvars, M., (2014), Anastase titanium dioxide loaded polyacylidy membranous films: preparation, characterization, and antibacterial activity assessment, *The Journal of The Textile Institute*, 106,6, 571-576.
- Elgit, H., 2016, *Biyomalzeme Amaçlı Polimerik Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu* Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir.

- Eser, N., 2010, Bazı Halloysit-Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, s.3.
- Gao, Y., Picot, O.T., Tu, W., Bilotti, E., Peijs, T., 2017 Multilayer coextrusion of graphene polymer nanocomposites with enhanced structural organization and properties, *Journal of applied polymer science*, 135(13).
- Garces, J.M; Moll, D.; Bicerano, J.; Fibiger, R.; Mcleod, D.G., 2000, Polymeric Nanocomposites for Automotive Applications.
- Gilman, J.W., 1999. Flammability and thermal stability studies of polymerlayered-silicate(clay) nanocomposites. *Appl. ClaySci.* 15, 31-49.
- Gogoi, S., Maji, S., Mishra, D., Devi, S., Maity, T., Karak, N., 2017, Nano-bio Engineered carbon dot peptide functionalized water dispersible hyper branched polyurethane for bone tissue generation. *Macromol. Biosci.* 17, 1600271(1-15).
- Gokkurt, T., Findık, F., Unal, H., Mimaroglu, A., 2012. 'Extension in Shelf Life of Fresh Food Using Nanomaterials Food Packages' *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol.51, No.7., pp.701-706
- Gowri, S., Almeida, L., Amorim, Carnerio, N., Souto, A.P. Esteves, M.F., 2010. Polymer Nanocomposite for Multifunctional Finishing of Textiles a Review, *Textile Research Journal*, 80(13), 1290-1306.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. 1997. *Chemistry of the elements*. Pp 954, Elsevier. 1-1305.
- Güdüz, T. 2001. Enstrümental Analiz. Gazi Kitabevi, ISBN:978-975-7313-43-4, 1357 s., Ekim 2007, Ankara.
- Gümüş, H., 2016, Polilaktik Asit Ve Polihidroksibutirat Biyopolimer Nanokompozit Karışımlarının Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın Üniversitesi, Aydın.
- Hashim, A., Agoool, I.R., Kadhim, K.J., 2018. Modern Developments in Polymer Nanocomposites For Antibacterial and Antimicrobial Applications: A Review, *Journal of Bionanoscience*, 12(5), 608-613.
- Huang, C., Cheng, Q., 2017. Learning from nacre: Constructing polymer nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 150, 141-166.
- Itoh, M., Inoue, K., Hirayama, N., Sugimoto, M., Seguchi, T., 2002. Fiber Reinforced plastics using a new heat-resistant silicon based polymer. *Journal of material science*, 37(17), 3795-3801.
- İşıker, H., 2007, Tahılların Dielektrik Katsayılarına Bağlı Olarak Nem İçeriğinin Ölçülmesi Ve silolarda Tahıl Seviyesinin Belirlenmesi İçin Sistem Tasarlanması, Yüksek lisans tezi, Mersin Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin.

- Jiang, L., Lam, Y.C., Tam, K.C., Chua, T.H., Sim, G.W. and Ang, L.S (2005). Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate. *Polymer*, Vol. 46, 246-252
- Karagiannidis, P.G., Hodge, S.A., Lombardi, L., Toomarchio, F., Decorde, N., Milana, S., Leary, R. K. 2017. Microfluidization of graphite and formulation of graphene-based conductive inks. *ACS nano*, 11(3), 2742-2755.
- Karak, N., 2019. *Fundamentals of Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*, Advanced Polymer and Nanomaterial Laboratory, Center for Polymer Science and Technology, Department of Chemical Sciences, Tezpur University, Tezpur, India.
- Karak, N., Konwarh, R., Voit, B., 2010 Catalytically active vegetable-oil based Thermoplastic hyper branched polyurethane/ silver nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* 295, 159-169.
- Karak, N., 2017. *Biobased Smart Polyurethane Nanocomposites: From Synthesis to Applications*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Karak, N., 2012. *Vegetable Oil-Based Polymers; Properties, Processing and Applications*. Woodhead Publishing Ltd., Oxford.
- Karak, N., 2016b. *Biopolymers for paints and coatings*. In: Pacheco-Torgal, F., Ivanov, V., Karak, N., Jonkers, H.M. (Eds), *Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials*. Woodhead Publishing House Limited, London, pp. 333-368.
- Kaştan, A. Yalçın, Y. Ünal, H. Talaş, Ş., 2017. Investigation on thermal properties of Nanoclay added polyamide 6/high density polyethylene (HDPE) composites. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*. 3281, 89-99.
- Kaştan, A., 2016. *Bartın Üniversitesi Mühendislik ve Teknoloji Bilimleri Dergisi Cilt 4, Sayı 2, 78-84.*
- Kathirvelu, S., D'Souza, L. ve Dhurai, B., 2008, *Nanotechnology Applications in Textile*, *Indian Journal of Science and Technology*, 1,5, 1-10.
- Kaya, A.İ., 2015, *Atık Kağıtlardan Geri Kazanılmış Liflerden Kompozit Malzeme Üretim Olanaklarının Araştırılması*, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Doktora tezi), Isparta, 239p.
- Kaymak, B., 2019, *Polimerik Nanokompozit Hazırlama ve Karakterize Edilmesi*, *Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi*, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Kılıç, H., 2016, *Nanopartikül takviyeli geri dönüşüm pet (rpet) polimeri esaslı cips ve lif formuna sahip nanokompozit üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek lisans tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Kickelbick, G., 2007. *Introduction to Hybrid materials*, In: Kickelbick, G. (Ed), *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim.

- Kiliaris, P. And Papaspyrides, C.D., (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 35, 902-958.
- Koç, Z., 2011 Poliakrilamit/Na-Montmorillonit ve Poli(2-Hidroksi etil Metakriat)/Na-Montmorillonit Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, s.16-18.
- Konwarh, R., Misra, M., Karak, N., 2013. Electrospun cellulose acetate nanofibers: the present status and gamut of biotechnological applications. *Bbiotechnol. Adv.* 31, 421-437.
- Köksal, F., 2004, Al-Cu-Sic Ve Al-Cu-B<sub>4</sub>c Kompozitlerin Sıcak Presleme Yöntemi ile Üretimi Ve Aşınma Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta S.24.
- Kumar, S., Sarita, Nehraa, M., Dilbaghi, N., Tankeshwara, K., Kim, K.H., 2018. Recent advances and remaining challenges for polymeric nanocomposites in healthcare applications, *Progress in Polymer Science*, 80, 1-38.
- Kumar, A., Sharma, K., Dixit, A.R., 2018. A review of the mechanical and thermal properties of graphene and its hybrid polymer nanocomposites for structural applications, *Journal of Materials Science*, 53, 5992-6026.
- Kumar, A.P., Depan, D., Tomer N.S., Singh, R.P., 2009. Nanoscale particles for Polymer degradation and stabilization-trends and future perspectives. *Prog. Polym. Sci.* 34, 479-515.
- Kumar, K., Ghosh, P. K., & Kumar, A. (2016). Improving mechanical and thermal properties of TiO<sub>2</sub>-epoxy nanocomposite. *Composites Part B: Engineering*, 97, 353-360.
- Kuo, S. W., Lin, H. C., Huang, W. J., Huang, C. F., & Chang, F. C. (2006). Hydrogen bonding interactions and miscibility between phenolic resin and octa (acetoxystyryl) polyhedral oligomeric silsesquioxane (AS-POSS) nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(4), 673-686.
- La Mantia, F.P, Scaffaro R, Ceraulo M, Mistretta M.C, Dintcheva N.T, Botta L., 2016. A simple method to interpret the rheological behaviour of intercalated polymer nanocomposites. *Composites Part B* 98:382-8
- Lagaly, G., Ogawa, M., Deka'ny, I., 2006. Clay mineral organic interactions. In: Bergaya, F., Theng B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Hand book of Clay Science*. Elsevier Ltd., Amsterdam, pp. 309-377.
- Liao, C., Wu, Q., Su, T., Zhang, D., Wu, Q., Wang, Q. (2014). Nanocomposite Gels via in Situ Photoinitiation and Disassembly of TiO<sub>2</sub>-Clay Composites with Polymers Applied as UV Protective Films. *ACS applied materials interfaces*, 6(3), 1356-1360.
- Lone, I.H., Aslam, J., Akhter, A., 2021, Fabrication, Characterization and Applications Of Biopolymers and Biocomposites, *Woodhead Publishing in Materials*, 31-41.

- Lu, X., Lv, X., Sun, Z., & Zheng, Y. (2008). Nanocomposites of poly (L-lactide) and surface-grafted TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis and characterization. *European Polymer Journal*, 44(8), 2476-2481.
- Mallakpour, S., Barati, A., 2011. Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings based on poly (vinyl alcohol) and silane coupling agent modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 71(4), 391-398.
- Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N., & Mansur, A. A. (2008). FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering: C*, 28(4), 539-548.
- Matsuyama, K., & Mishima, K. (2009). Preparation of poly (methyl methacrylate)–TiO<sub>2</sub> nanoparticle composites by pseudo-dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical CO<sub>2</sub>. *The Journal of Supercritical Fluids*, 49(2), 256-264.
- Mounir, E.A., Zineb, K., A.A., Cedric, G., Abdellatif, B., 2018. Reuse of red algae waste for the production of cellulose nanocrystals and its application in polymer nanocomposites, *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 681-6691.
- Mounir, E.A., Nassima, E. M., Hassan, H., Said G., Hicham, B.y., Adil, A., 2018 Production of cellulose nanocrystals from vine shoots and their use for the development of nanocomposite materials, *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 592-600.
- Murphy, J. 2001. Additives for plastic handbook 2nd Ed. Elsevier Advanced Technology.
- Nair, M.R., Thomas, G.V., and Nair, M.G. (2007), Thermogravimetric analysis of PVC/ELNR blends *Polymer Degradation and Stability*, C 92, 189-196.
- Nezakati, T., Tan, A., Lim, J., Cormia, R.D., Teoh, S.H., & Seifalian, A.M., 2019. Ultra-low percolation threshold POSS-PCL/graphene electrically conductive polymer: Neural tissue engineering nanocomposites for neurosurgery. *Materials Science and Engineering: C*, 109915.
- Ngo, V.G., Bressy, C., Leroux, C., & Margailan, A. (2009). Synthesis of hybrid TiO<sub>2</sub> nanoparticles with well-defined poly(methyl methacrylate) and poly(tert-butyl dimethylsilyl methacrylate) via the RAFT process. *Polymer*, 50(14). 3095-3102.
- Ono D, Bamba T, Oku Y, Yonetimi T, Fukusaki E. 2011. Application of Fourier transform near-infrared spectroscopy to optimization of green tea steaming process conditions. *J Biosci Bioeng*, vol:112 No. 3, 247-251.
- Özcan, M., 2019, Haddehane Tufalinin Polimer Matrisli Kompozit Üretiminde Kullanımı, Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi; Bartın, 9-12.

- Pan, Z., Yao, L., Liu, J., Liu, X., Pi, F., Chen, J., Zhai, J., 2019. Superior discharge energy density and efficiency in polymer nanocomposites induced by linear dielectric core-shell nanofibers. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(2), 405-413.
- Park, H. K., Kim, D. K., & Kim, C. H. (1997). Effect of solvent on titania particle formation and morphology in thermal hydrolysis of  $TiCl_4$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 80(3), 743-749.
- Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D., 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* 33, 1119-1198. Ramsden, J., 2011, *Nanoteknolojinin Esasları*, ODTÜ Yayıncılık, Ankara
- Pişkin, E., 1987. *Polimer Teknolojisine Giriş, inkilap Kitapevi, Ankara.*
- Qian, J., Peng, R., Shen, Z., Jiang, Xue, F., Yang, T., Shen, Y., 2019. Interfacial Coupling Boosts Giant Electrocaloric Effects in Relaxor Polymer Nanocomposites: In Situ Characterization and Phase-Field Simulation. *Advanced Materials*, 31(5), 1801949.
- Ramsden, J. (2011). *Nanoteknolojinin Esasları*, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, Türkiye.
- Ray, S.S and Bousima, M., 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 50, 962-1079.
- Rong, Y., Chen, H. Z., Wu, G., & Wang, M. (2005). Preparation and characterization of titanium dioxide nanoparticle/polystyrene composites via radical polymerization. *Materials Chemistry and Physics*, 91(2-3), 370-374.
- Saçak, M. 2008. *Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara.*
- Saçak, M., 1998. *Polimer kimyasına giriş, A.Ü.F.F Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara, s.1.15.*
- Saçak, M., 2010, *Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara.*
- Sepet, H., 2014, *Nano-Partikül Takviyeli Yüksek Yoğunluklu Polietilen Nanokompozitlerin Üretimi Ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması, Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.*
- Siddiquey, I. A., Ukaji, E., Furusawa, T., Sato, M., & Suzuki, N. 2007. The effects of organic surface treatment by methacryloxypropyltrimethoxysilane on the photostability of  $TiO_2$  *Materials Chemistry and Physics*, 105(2-3), 162-168. Yang MY, Dan Y. *Colloid Polym Sci* 2005; 284:243–50.
- Simmons, G. W., & Beard, B. C. 1987. Characterization of acid-base properties of the hydrated oxides on iron and titanium metal surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 91(5), 1143-1148.
- Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. 1998 *Principles of Instrumental Analysis*. 5th Edition. Kılıç E. Köseoğlu F, Yılmaz H (çeviri ed) *Bilim Yayıncılık : Ankara, S. 850.*

- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (2007), Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayınevi, Ankara, 798.
- Song, Z., Zhang Y., Liu, W., Zhang, S., Liu, G., Chen, H., 2013. Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanosheet composites for supercapacitors. *Electrochim Acta*, 112, 120-6.
- Sun, J., Hong, Y. L., Wang, C., Tan, Z. W., & Liu, C. M. (2022). Main-chain/side-chain type phosphine oxide-containing reactive polymers derived from the same monomer: controllable RAFT polymerisation and ring-opening polycondensation. *Polymer Chemistry*, 13(11), 1520-1536.
- Şen, F. Palancıoğlu, H. Aldaş, K., 2010. Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları. *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*. 7(1): 111-118.
- Temirel, A. ve Palamutçu, S., (2011), Fonksiyonel Tekstiller III: Tekstil Yüzeylerinde Fotokatalitik Etki ve Kendi Kendini Temizleme, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5 (2), 35-50.
- Thakur, S., Karak, N., 2014a. Multi-stimuli responsive smart elastomeric Hyper branched polyurethane/ reduced graphene oxide nanocomposites. *J. Mater. Chem. A* 2, 14867-14875.
- Toledo, L., Racine, L., Pérez, V., Henríquez, J. P., Auzely-Velty, R., & Urbano, B. F. (2018). Physical nanocomposite hydrogels filled with low concentrations of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Swelling, networks parameters and cell retention studies. *Materials Science and Engineering: C*, 92, 769-778.
- Topaç, F., 2012 maleik asit, nişasta ve kaolin içeren akrilamid esaslı kompozit hidrojellerin hazırlanması, karakterizasyonu ve yüzeye soğurum çalışmalarının değerlendirilmesi, Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, s.7.
- Turhan, Y., 'Kil/Polivinil Türevleri Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu', Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2010).
- Türkiye Atom Enerjisi Kurumu- Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) Nasıl Çalışır? Ne İşe Yarar?.[kaynak 29 Kasım 2017]. Available from: <https://www.taek.gov.tr/malzeme-teknolojisi/595-taramali-elektron-mikroskobu-semnasil-calisir.html>.
- URL-7 (2015). <https://www.google.com.tr/search> titanium dioxide source, [www.futuremarket](http://www.futuremarket) since com the global market for nanoparticle titanium dioxide.
- URL-8 (2015). [https://prezi.com/izyd9tztg1m\\_w/nano-malzemelerin-kimyasal-vefizikselozellikleri](https://prezi.com/izyd9tztg1m_w/nano-malzemelerin-kimyasal-vefizikselozellikleri). 2 June 2015.
- Uzun, G., Gümüş, H., Yıldız, S., Gümüş, S., Aydemir, D., Bardak, T. (2014). TiO<sub>2</sub> İlaveli Polipropilen Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. *Ulusal*

*Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu Akdeniz ormanlarının geleceği:Sürdürülebilir toplum ve çevre,22-24.*

- Vaia, R.A, Ishii H, Giannelis E.P., 1993 Synthesis and properties of two-dimensional Nanostructures by direct intercalation of polymermelts in layered silicates. *Chem Mater*; 5: 1694-6.
- Vasiliev, V. V., Morozov, E., 2001. *Mechanic sand analysis of composite materials: Elsevier Publ.*
- Vergnat, V., Roland T., Pourroy G., Masson P., 2014.Effect of covalent grafting on mechanical properties of TiO<sub>2</sub> polystyrene composites, *Mater Chem Phys*;147;261-267.
- Zagho, M.M, Elzatahry, A., 2016. Electrospinning material techniques and biomedical applications recent trends in electrospinning of polymer nanofibers and their applications as templates for metal, *BoD-Books on Demand*, DOI: 10.5772/65900.
- Zeng, Q.H., Yu, A., Lu M., Paul, D.R., 2005. Clay-based polymer nanocomposites, research and commercial development. *J.Nanosci. Nanotechnol.* 5, 1574-15

