

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MWCNT'İN POM/PBS KARIŞIMLARININ MEKANİK, ISIL,
MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ VE KRİSTALİZASYON
DAVRANIŞINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

CANSIN USLUEL

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MWCNT'İN POM/PBS KARIŞIMLARININ MEKANİK, ISIL,
MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ VE KRİSTALİZASYON
DAVRANIŞINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

CANSIN USLUEL

Doç. Dr. Mehmet KODAL

Danışman, Kocaeli Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Olcay MERT

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Derya ÜNLÜ

Jüri Üyesi, Bursa Teknik Üniversitesi

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 22.10.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Plastik sektöründeki hızlı büyümenin bir sonucu olarak ortaya çıkan plastik atık sorununun çözümü için doğada kendi kendine yok olan polimerler kullanılmaya başlanmıştır. Çevre bilincinin hızla artması ile biyobozunur polimerlere olan ilgi artmaktadır. Yüksek ısı dayanımı, kolay işlenebilirliği sayesinde en sık kullanılan biyobozunur polimerler arasında Poli(bütülen süksinat) (PBS) yer almaktadır. Ancak, gaz bariyer özelliğinin düşük olması, yüksek sıvı geçirgenliği ve özellikle kristalizasyon hızının yavaş olması uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. PBS'nin dezavantaj oluşturan bu özelliklerini iyileştirmek için en sık kullanılan yöntemlerden biri olan polimer karışımlarının hazırlanması gelmektedir. Poli(oksümetilen) (POM) yüksek kristallenebilme yeteneği sayesinde kullanım alanı geniş olan bir mühendislik termoplastiğidir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında PBS'nin bu dezavantaj oluşturan özelliklerini iyileştirebilmek amacıyla yüksek kristaliniteye sahip olan polioksümetilen ile karışımları hazırlanmıştır. Birçok polimer karışımının termodinamik olarak karışamaz karakterde olmalarından yola çıkılarak literatürdeki çalışmalardan farklı olarak POM – PBS arayüzey etkileşimine çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) nanoparçacıklarının etkisi çalışma kapsamında detaylıca ele alınmıştır. POM/MWCNT, PBS/MWCNT, POM/PBS ve POM/PBS/MWCNT örnekleri eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmış ve standart test örnekleri elde etmek üzere enjeksiyon kalıpla yöntemi kullanılarak kalıplanmıştır. POM/PBS yükleme oranı ve MWCNT konsantrasyonu çalışma kapsamında deneysel parametre olarak ele alınmıştır. Örneklerin izotermal olmayan şartlarda kristalizasyon davranışı Avrami, Ozawa ve birleştirilmiş Avrami-Ozawa gibi matematiksel yaklaşımlarla incelenmiş ve örneklerin kristal morfolojileri polarize optik mikroskop analizleri ile tespit edilmiş ve sonuçları detaylı bir şekilde tartışılmıştır. Tüm bu çalışmalara ilave olarak örneklerin mekanik, ısı, termo-mekanik ve morfolojik özellikleri çalışma kapsamında derinlemesine araştırılmıştır.

Üniversite hayatımın en başında 2012 yılında tanıştığım, akademik hayatımın her aşamasında, bilgi, tecrübe ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, manevi olarak her zaman yanımda olan, eşsiz dostluğunu benden esirgemeyen, akademik olarak bu günlere gelmemde en büyük katkısı olan, eğitim ve öğretim hayatımdaki en büyük şansım kıymetli danışman hocam Doç.Dr. Mehmet Kodal'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve birikimiyle her zaman bana destek olan, hayat tecrübeleri ile yoluma ışık tutan ve manevi desteğini hiç esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Güralp Özkoç'a teşekkür ederim.

Lisans eğitimi sırasında tanıştığım ve bitirme tezinden itibaren bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan hocam Tugay Yarıcı'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sırasında her zaman bana destek olan yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen her zaman yanımda olan Tuba Ünügöl ve Sema Köker'e, laboratuvara ilk geldiğim andan itibaren deneyimlerini benimle paylaşan, her daim çalışmalarımaya destek olan değerli arkadaşım Nazlı Yazıcı'ya, ayrıca çalışmalarımın çeşitli kısımlarında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım; Merve Metin, Özgenur İnan, Ayşegöl Uzuner, Gizem Urtekin, Sena Ezgi Selçuk, Merve Ün ve Kocaeli Üniversitesi Polimer Laboratuvarında bulunan bütün arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Ve son olarak eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olup maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen canım babam Ergöl Usluel'e, annem Seher Usluel'e ve hayatımdaki en kıymetli kişiyi olan kardeşim Emin Barış Usluel'e çok ama çok teşekkür ederim. Hakkınızı asla ödeyemem canım ailem.

Ekim-2021

Cansın USLUEL



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvi
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	3
1.1. Poli(bütülen süksinat)	3
1.1.1. Poli(bütülen süksinat)'ın sentezi.....	4
1.1.2. PBS'nin mekanik özellikleri	5
1.1.3. PBS'nin ısı özellikleri	6
1.1.4. PBS'nin biyobozunurluğu.....	7
1.1.5. PBS'in kristalizasyon davranışı	7
1.2. Polioksümetilen (POM)	11
1.2.1. Polioksümetilen sentezi	12
1.2.2. POM'un mekanik özellikleri.....	14
1.2.3. POM'un ısı özellikleri.....	16
1.3. Polimer Karışımları	18
1.4. Karbon Nanotüpler.....	20
1.5. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazlar Hakkında Teorik Bilgi.....	22
1.5.1. Üretim yöntemleri	22
1.5.1.1. Ekstrüzyon işlemi.....	22
1.5.1.2. Enjeksiyonlu kalıplama.....	23
1.5.2. Karakterizasyon yöntemleri	24
1.5.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	24
1.5.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA).....	26
1.5.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	27
1.5.2.4. Dinamik mekanik analiz (DMA)	28
1.5.2.5. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	29
1.5.2.6. Polarize optik mikroskop (POM)	30
1.5.2.7. Çekme testi.....	32
1.5.2.8. Darbe testi	33
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	35
2.1. PBS/POM Karışımları.....	35
2.2. PBS/CNT Kompozitlerin Ve PBS Esaslı Harmanların Kristalizasyon Kinetiği	37
2.3. POM/CNT Kompozitlerin Ve POM Esaslı Örneklerin Kristalizasyon Kinetiği	41
2.4. Tez Çalışmasının Literatüre Yapacağı Katkılar	44
3. MALZEME VE YÖNTEMLER	45
3.1. Malzemeler.....	45

3.2. Yöntem	46
3.2.1. Harmanlama yöntemi ve enjeksiyon kalıplama ile numunelerin hazırlanması.....	46
3.2.2. Karakterizasyon.....	47
3.2.2.1. Çekme testi.....	47
3.2.2.2. Darbe testi	47
3.2.2.3. Dinamik mekanik analiz (DMA).....	48
3.2.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	48
3.2.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA)	48
3.2.2.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)	48
3.2.2.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	48
3.2.2.8. Polarize optik mikroskop (POM)	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	50
4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Testi Sonuçları	50
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları.....	54
4.3. Çekme ve Izod Darbe Testi Sonuçları	60
4.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Sonuçları.....	71
4.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları.....	75
4.6. İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiğinin İncelenmesi	79
4.7. Polarize Optik Mikroskop (POM) Sonuçları	129
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	136
KAYNAKLAR	140
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	148
EKLER.....	149
ÖZGEÇMİŞ	158

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Poli(Bütülen Süksinat) (PBS)'nin kimyasal yapısı	3
Şekil 1.2.	PBS sentezinin şematik gösterimi	4
Şekil 1.3.	PBS sentezi reaksiyon aşamaları	5
Şekil 1.4.	PBS'nin DSC verileri a) Farklı sıcaklıklardaki DSC termogramı b) Farklı soğutma hızlarındaki DSC termogramı	6
Şekil 1.5.	Farklı zamanlardaki PBS'in biyobozunurluğu	7
Şekil 1.6.	PBS'in farklı sıcaklıklarda eriyikten kristallenme POM görüntüleri	8
Şekil 1.7.	Farklı katkıların PBS kristalizasyonuna ve kristal morfolojisine etkisi	10
Şekil 1.8.	Polioksümetilen (POM)'un kimyasal yapısı	11
Şekil 1.9.	Sıcaklığa bağlı olarak POM'un depo modülü (E') ve tan δ değerlerinde meydana gelen değişimler	15
Şekil 1.10.	POM-C ve POM-H için 10°C/dak soğutma hızında elde edilen DSC termogramları	16
Şekil 1.11.	Polioksümetilen (POM)'un bozunma mekanizması	17
Şekil 1.12.	Karbon nanotüplerin duvar yapılarına göre sınıflandırılması, a) SWCNT: tek duvarlı karbon nanotüp, b) MWCNT: çok duvarlı karbon nanotüp	21
Şekil 1.13.	Eş ve zıt yönlü dönen çift vida gösterimi	23
Şekil 1.14.	Tipik bir enjeksiyon kalıplama cihazı	24
Şekil 1.15.	DSC cihazının şematik gösterimi	24
Şekil 1.16.	Tipik bir DSC termogramı	25
Şekil 1.17.	Polimerik bir malzemenin tipik bir TGA eğrisi	26
Şekil 1.18.	FTIR spektroskopisi analiz prensibi	27
Şekil 1.19.	FTIR spektroskopisinde bazı fonksiyonel grupların gözlemlendiği dalga sayısı aralıkları	28
Şekil 1.20.	DMA cihazı çalışma prensibi	29
Şekil 1.21.	SEM cihazı çalışma prensibi	30
Şekil 1.22.	POM cihazının çalışma prensibi	31
Şekil 1.23.	Çekme test cihazı şematik gösterimi	32
Şekil 1.24.	Örnek bir gerilme-gerinim eğrisi	33
Şekil 1.25.	Darbe testlerinin şematik gösterimi: a) Hareketli sarkaç; örnek pozisyonu, b) Charpy testi, c) Izod testi	34
Şekil 3.1.	Tez çalışmasında kullanılan A) Xplore model mikro harmanlama cihazı, B) Xplore model mikro kalıplama cihazı	46
Şekil 3.2.	İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmalarında DSC analizinde izlenen yöntem	49
Şekil 4.1.	Saf POM, saf PBS ve MWCNT'nin FTIR spektrumları	51
Şekil 4.2.	Saf POM, saf PBS ve MWCNT katkılı POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları	51
Şekil 4.3.	Saf POM, saf PBS yükleme oranlarına göre POM/PBS harmanlarının FTIR spektrumları	52

Şekil 4.4.	POM, PBS ve %0,5 MWCNT yükleme oranında hazırlanan POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları	53
Şekil 4.5.	POM, PBS ve %1MWCNT yükleme oranında hazırlanan POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları	53
Şekil 4.6.	Saf PBS ve PBS/MWCNT1 nanokompozitinin SEM görüntüleri a) Saf PBS (x1000, ölçek 100 µm) b) Saf PBS (x8000, ölçek 10 µm) c) PBS/1MWCNT (x1000, ölçek 100 µm) d) PBS/1MWCNT (x8000, ölçek 10 µm).....	55
Şekil 4.7.	Saf POM ve POM/MWCNT1 nanokompozitinin SEM görüntüleri a) Saf POM (x1000, ölçek 100 µm) b) Saf POM (x8000, ölçek 10 µm) c) POM/1MWCNT (x1000, ölçek 100 µm) d) POM/1MWCNT (x8000, ölçek 10 µm).....	56
Şekil 4.8.	25/75 POM/PBS ve 25/75 POM/PBS/1MWCNT nanokompozitinin SEM görüntüleri a) 25/75 POM/PBS(x1000, ölçek 100 µm) b) 25/75 POM/PBS (x8000, ölçek 10 µm) c) 25/75 POM/PBS/1MWCNT (x1000, ölçek 100 µm) d) 25/75 POM/PBS/1MWCNT1 (x8000, ölçek 10 µm).....	57
Şekil 4.9.	50/50 POM/PBS ve 50/50 POM/PBS/1MWCNT nanokompozitinin SEM görüntüleri a) 50/50 POM/PBS (x1000, ölçek 100 µm) b) 50/50 POM/PBS (x8000, ölçek 10 µm) c) 50/50 POM/PBS/1MWCNT(x1000, ölçek 100 µm) d) 50/50 POM/PBS/1MWCNT (x8000, ölçek 10 µm).....	58
Şekil 4.10.	75/25 POM/PBS ve 75/25 POM/PBS/1MWCNT nanokompozitinin SEM görüntüleri a) 75/25 POM/PBS (x1000, ölçek 100 µm) b) 75/25 POM/PBS (x8000, ölçek 10 µm) c) 75/25 POM/PBS/1MWCNT (x1000, ölçek 100 µm) d) 75/25 POM/PBS/1MWCNT (x8000, ölçek 10 µm).....	59
Şekil 4.11.	Saf PBS ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren PBS nanokompozitlerinin çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler	62
Şekil 4.12.	Saf POM ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren POM nanokompozitlerinin çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler	63
Şekil 4.13.	POM/PBS karışımlarının çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler	63
Şekil 4.14.	%0,5 MWCNT yükleme oranına sahip POM/PBS karışımlarının çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler.....	64
Şekil 4.15.	%1MWCNT yükleme oranına sahip POM/PBS karışımlarının çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler.....	64
Şekil 4.16.	Saf PBS ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren PBS nanokompozitlerinin Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler	65
Şekil 4.17.	Saf POM ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren POM nanokompozitlerinin Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler	65
Şekil 4.18.	POM/PBS karışımlarının Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler	66
Şekil 4.19.	%0,5 MWCNT yükleme oranına sahip POM/PBS karışımlarının Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler.....	66

Şekil 4.20. %1 MWCNT yükleme oranına sahip POM/PBS karışımlarının Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler.....	67
Şekil 4.21. Saf PBS ve ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren PBS nanokompozitlerinin kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	67
Şekil 4.22. Saf POM ve ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren POM nanokompozitlerinin kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	68
Şekil 4.23. POM/PBS karışımlarının kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler	68
Şekil 4.24. %0,5 MWCNT yükleme oranına sahip POM/PBS karışımlarının kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler.....	69
Şekil 4.25. %1 MWCNT yükleme oranına sahip POM/PBS karışımlarının kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler.....	69
Şekil 4.26. Saf PBS, Saf POM ve MWCNT içeren nanokompozitlerinin Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler	71
Şekil 4.27. Saf POM, saf PBS ve POM/PBS harmanlarının kayıp faktör ($\tan\delta$) değerlerinin sıcaklık ile değişimi	72
Şekil 4.28. Kütlece %0,5 MWCNT yükleme oranına sahip POM, PBS ve POM/PBS nanokompozitlere ait kayıp faktör ($\tan\delta$) değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....	74
Şekil 4.29. Saf POM, saf PBS ve %0,5 MWCNT yükleme oranlarındaki POM, PBS nanokompozitlerinin depo modülü değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....	74
Şekil 4.30. Saf POM, saf PBS ve %0,5 MWCNT yükleme oranlarındaki POM/PBS nanokompozitlerinin depo modülü değerlerinin sıcaklık ile değişimi.....	75
Şekil 4.31. Saf PBS ve Saf POM'un TGA eğrisi	76
Şekil 4.32. Farklı yükleme oranlarında ki POM/PBS karışımlarının TGA eğrisi	76
Şekil 4.33. Ağırlıkça %0,5 ve %1 MWCNT içeren POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitlerinin TGA eğrileri	77
Şekil 4.34. Ağırlıkça %0,5 MWCNT içeren PBS, POM ve POM/PBS karışımlarının TGA eğrileri.....	78
Şekil 4.35. Ağırlıkça %1 MWCNT içeren PBS, POM ve POM/PBS karışımlarının TGA eğrileri.....	78
Şekil 4.36. Saf PBS ve MWCNT miktarına göre PBS/MWCNT nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	84
Şekil 4.37. Saf POM ve MWCNT miktarına göre POM/MWCNT nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	85
Şekil 4.38. Saf POM ve saf PBS yükleme oranlarına göre POM/PBS nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	85
Şekil 4.39. POM/MWCNT0,5 ve PBS/MWCNT0,5 farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT0,5 nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	86

Şekil 4.40. POM, PBS ve MWCNT miktarına göre POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları	86
Şekil 4.41. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) Saf PBS B) Saf POM C) PBS/0,5MWCNT D) POM/0,5MWCNT E) PBS/1MWCNT F) POM/1MWCNT.....	90
Şekil 4.42. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) 25/75 POM/PBS 1.pik B) 25/75 POM/PBS 2.pik C) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 25/75 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 25/75 POM/PBS/MWCNT 2.pik.....	91
Şekil 4.43. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) 50/50 POM/PBS 1.pik B) 50/50 POM/PBS 2.pik C) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 50/50 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 50/50 POM/PBS/MWCNT 2.pik.....	92
Şekil 4.44. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) 75/25 POM/PBS B) 75/25 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik C) 75/25 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik D) 75/25 POM/PBS/1MWCNT 1.pik E) 75/25 POM/PBS/1MWCNT 2.pik.....	93
Şekil 4.45. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zaman ile değişimi: A) Saf PBS B) Saf POM C) PBS/0,5MWCNT D) POM/0,5MWCNT E) PBS/1MWCNT F) POM/1MWCNT.....	95
Şekil 4.46. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zaman ile değişimi: A) 25/75 POM/PBS 1.pik B) 25/75 POM/PBS 2.pik C) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 25/75 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 25/75 POM/PBS/MWCNT 2.pik.....	96
Şekil 4.47. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zaman ile değişimi: A) 50/50 POM/PBS 1.pik B) 50/50 POM/PBS 2.pik C) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 50/50 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 50/50 POM/PBS/MWCNT 2.pik.....	97
Şekil 4.48. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zaman ile değişimi: A) 75/25 POM/PBS B) 75/25 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik C) 75/25 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik D) 75/25 POM/PBS/1MWCNT 1.pik E) 75/25 POM/PBS/1MWCNT 2.pik.....	98
Şekil 4.49. Örneklerin Avrami eğrileri: A) Saf PBS B) Saf POM C) PBS/0,5MWCNT D) POM/0,5MWCNT E) PBS/1MWCNT F) POM/1MWCNT.....	100
Şekil 4.50. Örneklerin Avrami eğrileri: A) 25/75 POM/PBS 1.pik B) 25/75 POM/PBS 2.pik C) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 25/75 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 25/75 POM/PBS/1MWCNT 2.pik.....	101
Şekil 4.51. Örneklerin Avrami eğrileri: A) 50/50 POM/PBS 1.pik B) 50/50 POM/PBS 2.pik C) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D)	

	50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 50/50 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 50/50 POM/PBS/1MWCNT 2.pik.....	102
Şekil 4.52.	Örneklerin Avrami eğrileri: A) 75/25 POM/PBS B) 75/25 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik C) 75/25 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik D) 75/25 POM/PBS/1MWCNT 1.pik E) 75/25 POM/PBS/1MWCNT 2.pik	103
Şekil 4.53.	Örneklerin Ozawa eğrileri: A) Saf PBS B) Saf POM C) PBS/0,5MWCNT D) POM/0,5MWCNT E) PBS/1MWCNT F) POM/1MWCNT.....	109
Şekil 4.54.	Örneklerin Ozawa eğrileri: A) 25/75 POM/PBS 1.pik B) 25/75 POM/PBS 2.pik C) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 25/75 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 25/75 POM/PBS/MWCNT 2.pik.....	110
Şekil 4.55.	Örneklerin Ozawa eğrileri: A) 50/50 POM/PBS 1.pik B) 50/50 POM/PBS 2.pik C) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 50/50 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 50/50 POM/ PBS/MWCNT 2.pik.....	111
Şekil 4.56.	Örneklerin Ozawa eğrileri: A) 75/25 POM/PBS B) 75/25 POM/PBS/0,5MWCNT C) 75/25 POM/PBS/1MWCNT.....	112
Şekil 4.57.	Örneklerin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri: A) Saf PBS B) Saf POM C) PBS/0,5MWCNT D) POM/0,5MWCNT E) PBS/1MWCNT F) POM/1MWCNT.....	116
Şekil 4.58.	Örneklerin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri: A)25/75 POM/PBS 1.pik B) 25/75 POM/PBS 2.pik C) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 25/75 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 25/75 POM/PBS/MWCNT 2.pik	117
Şekil 4.59.	Örneklerin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri: A) 50/50 POM/PBS 1.pik B) 50/50 POM/PBS 2.pik C) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 50/50 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 50/50 POM/PBS/MWCNT 2.pik	118
Şekil 4.60.	Örneklerin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri: A) 75/25 POM/PBS B) 75/25 POM/PBS/0,5MWCNT C) 75/25 POM/PBS/1MWCNT	119
Şekil 4.61.	PBS, POM, PBS/MWCNT ve POM/MWCNT nanokompozitlerinin relatif kristalineye karşı aktivasyon enerjisi grafiği	127
Şekil 4.62.	POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinde POM fazı için relatif kristaliniteye karşı aktivasyon enerjisi grafiği	127
Şekil 4.63.	POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinde PBS fazı için relatif kristaliniteye karşı aktivasyon enerjisi grafiği	129
Şekil 4.64.	Saf PBS ve PBS/MWCNT1 nanokompozitinin POM görüntüleri	131
Şekil 4.65.	Saf POM ve POM/MWCNT1 nanokompozitinin POM görüntüleri	132
Şekil 4.66.	25/75 POM/PBS ve 25/75 POM/PBS/MWCNT1 nanokompozitinin POM görüntüsü	133

Şekil 4.67. 50/50 POM/PBS ve 50/50 POM/PBS/MWCNT1 nanokompozitinin POM görüntüleri	134
Şekil 4.68. 75/25 POM/PBS ve 75/25 POM/PBS/MWCNT1 nanokompozitinin POM görüntüleri	135



TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Farklı sıcaklıklarda üretilen PBS'nin mekanik özellikleri.....	5
Tablo 1.2.	Ticari POM türleri ve özellikleri	12
Tablo 1.3.	POM sentezinde kullanılan monomer ve komonomerler	13
Tablo 1.4.	POM türlerine göre sertlik verileri.....	14
Tablo 1.5.	POM'un mekanik özellikleri	15
Tablo 1.6.	Sıcaklığa bağlı olarak değişen POM'un erime entalpi değerleri (J/g)	17
Tablo 1.7.	Nanotüplerin Mekanik Özellikleri	21
Tablo 3.1.	DeneySEL çalışmalarda kullanılan malzemeler.....	45
Tablo 3.2.	Çalışma kapsamında hazırlanan örnekler	47
Tablo 4.1.	Saf POM, saf PBS ve %0,5-%1 MWCNT yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri	54
Tablo 4.2.	Saf PBS, Saf POM, POM/PBS karışımları ve MWCNT içeren nanokompozitlerin mekanik özellikleri	70
Tablo 4.3.	PBS, POM, POM/PBS ve ağırlıkça %0,5-1 MWCNT içeren karışımların TGA sonuçları	79
Tablo 4.4.	PBS, POM, PBS/MWCNT ve POM/MWCNT nanokompozitlerin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş DSC verileri.....	87
Tablo 4.5.	Farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş DSC verileri.....	87
Tablo 4.6.	Saf PBS, Saf POM ve POM/PBS/MWCNT nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri	106
Tablo 4.7.	POM/PBS ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren nanokompozitler için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri.....	107
Tablo 4.8.	Saf PBS, Saf POM ve PBS/MWCNT, POM/MWCNT nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş birleştirilmiş Avrami-Ozawa eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri	120
Tablo 4.9.	Farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş birleştirilmiş Avrami-Ozawa eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri	120
Tablo 4.10.	PBS, POM, POM/MWCNT, PBS/MWCNT nanokompozitleri için DobrevA ve Gutzow parametreleri.....	123
Tablo 4.11.	Farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT nanokompozitleri için DobrevA ve Gutzow parametreleri.....	123

Tablo 4.12. PBS, POM, POM/MWCNT, PBS/MWCNT nanokompozitleri için Kissinger ve Takhor kinetik modellerinden elde edilmiş aktivasyon enerji değerleri.....	125
Tablo 4.13. Farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT nanokompozitleri Kissinger ve Takhor kinetik modellerinden elde edilmiş aktivasyon enerji değerleri	126



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$K(T)$: Ozawa kristalizasyon hız sabiti
M	: Ozawa üsteli
N	: Avrami üsteli
R	: İdeal gaz sabiti, (J/Kmol)
R_k	: Kritik yarıçap
T	: Kristalizasyon süresi, (dakika)
$t_{1/2}$: Kristalizasyon yarılanma süresi, (dakika)
T_∞	: Kristalizasyon bitiş sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
$T_{cc,onset}$: Soğuk kristallenme başlangıç sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
$T_{c,onset}$: Kristallenme başlangıç sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
$T_{c,pik}$: Kristallenme pik sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
T_{cc}	: Soğuk kristallenme sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	: Erime sıcaklığı, ($^{\circ}\text{C}$)
$X(t)$: Relatif kristalinite
X_c	: Yüzde kristalinite
Z	: Avrami hız sabiti
Z_c	: Jeziorny hız sabiti
β	: Soğutma hızı, ($^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$)
ΔG	: Serbest entalpi enerjisi
ΔGH	: Hacimsel serbest entalpi enerjisi
ΔH_c	: Kristalizasyon entalpisi, (J/g)
ΔH_m	: Erime entalpisi, (J/g)
ΔS_m	: Entropi değeri
φ	: Çekirdeklenme aktivitesi
C_p	: Özgül ısı

Kısaltmalar

CB	: Carbon Black (Karbon Siyahı)
CNT	: Carbon Nanotube (Karbon Nanotüp)
DCC	: N-N'-disikloheksilkarbodiimid
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
DSC	: Differential Scanning Calorimetri (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroftometre (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
HDPE	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
LDPE	: Düşük Yoğunluklu Polietilen
POM-C	: Kopolimer polioksümetilen
POM-H	: Homopolimer polioksümetilen
SWCNT	: Single-Walled Carbon Nanotube (Tek duvarlı karbon Nanotüp)

MWCNT	: Multi-Walled Carbon Nanotube (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
PBS	: Poli(Bütülen Süksinat)
PBSA	: Poli(bütülen-süksinat-ko-adipat)
PE	: Polietilen
PEG	: Polietilen glikol
PP	: Polipropilen
PLA	: Poli(laktik asit)
POM	: Polarize Optik Mikroskop
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskopi)
TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskop)
XRD	: X-ray diffractometers (X-Işını Difraktometresi)



MWCNT'NİN POM/PBS KARIŞIMLARININ MEKANİK, ISIL, MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ VE KRİSTALİZASYON DAVRANIŞINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı poli(bütülen süksinat) (PBS)'nin yavaş olan kristallenme hızını arttırmak amacıyla yüksek kristalinite değerine sahip olan polioksimetilen (POM) ile karışımlarının hazırlanarak PBS'nin kristalizasyon hızının incelenmesidir. Bu amaç doğrultusunda izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, POM/PBS karışımlarının mekanik, termo-mekanik, ısı ve morfolojik özelliklerine çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) nanoparçacıklarının etkisi de incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında kütlece farklı yükleme oranlarında (75/25, 50/50, 25/75) POM/PBS karışımları ve kütlece %0,5 ve %1 oranlarında MWCNT içeren POM/PBS/MWCNT nanokompozitleri eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami-Ozawa kristalizasyon kinetiği modelleri kullanılarak incelenmiştir. Kristalizasyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi Kissinger, Takhor ve Friedman modelleri ile belirlenmiştir. Ayrıca, karışımların kristal morfolojisini incelemek amacıyla ısıtma soğutma ekipmanına sahip polarize optik mikroskop analizleri (POM) yapılmıştır. Hazırlanan örneklerdeki muhtemel etkileşimler FTIR analizleri ile incelenmiştir. POM/PBS harmanlarının karışabilirliği ve MWCNT'nin matris içerisindeki dağılım seviyesini belirlemek için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen örneklerin mekanik özelliklerini, ısı kararlılıklarını ve dinamik-mekanik özelliklerini incelemek amacıyla sırasıyla çekme, Izod darbe, termal gravimetrik analiz (TGA) ve dinamik mekanik analiz (DMA) testleri gerçekleştirilmiştir. SEM analiz sonuçları POM ve PBS arasında herhangi bir faz ayrımı olmadığını ve MWCNT yükleme oranından bağımsız olarak MWCNT'nin matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. POM/PBS harmanlarının E-modülü gibi mekanik özelliklerinin MWCNT varlığında arttığı tespit edilmiştir. Kristalizasyon kinetiği çalışmalarından POM/PBS yükleme oranına bağlı olarak MWCNT'nin bir çekirdeklendirici ajan gibi davrandığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiği, Mekanik Özellikler, MWCNT, PBS, POM.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF MWCNT ON MECHANICAL, THERMAL, MORPHOLOGICAL PROPERTIES AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POM/PBS BLENDS

ABSTRACT

The purpose of this study is to investigate crystallization rate of polybutylene succinate (PBS) in order to stimulate PBS's lower relative crystallinity by blending it with high crystalline polyoxymethylene (POM). Therefore, non-isothermal crystallization kinetic studies were carried out. Additionally, the effect of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) nanoparticles on mechanical, thermo-mechanical, thermal and morphological properties of POM/PBS blends are examined. Within the scope of this study, POM/PBS blends at different loading levels (75/25, 50/50, 25/75) by weight and POM/PBS nanocomposites containing 0.5% and 1 wt% MWCNT were prepared using the melt blending method. Non-isothermal crystallization kinetic studies were examined via different kinetic approaches such as Avrami, Ozawa, and combined Avrami and Ozawa. The activation energy for crystallization were determined with Kissinger, Takhor and Friedman models. Moreover, polarized optical microscope (POM) equipped with a hot-stage analyses were carried out in order to investigate the morphology during crystal growth. FTIR analyses were conducted to determine the possible chemical interactions between the components. The level of dispersion of MWCNT in polymer matrices and miscibility of POM and PBS polymers were determined through scanning electron microscope (SEM). To investigate the mechanical, thermal stability and dynamic mechanical properties of the samples, Izod impact, tensile, thermal gravimetric analyses (TGA), and dynamic mechanical analyses (DMA) analyses were carried out. SEM analyses showed that there was no phase separation between POM and PBS, and MWCNT was homogeneously dispersed in the matrix, regardless of the MWCNT loading rate. The mechanical properties such as E-Modulus of POM/PBS blends increased in the presence of MWCNT. From the crystallization kinetics studies, it was obtained that MWCNT acted as a nucleating agent depending on the POM/PBS loading ratio.

Keywords: Non-Isothermal Crystallization Kinetics, Mechanical Properties, MWCNT, PBS, POM.

GİRİŞ

Plastik sektöründeki hızlı büyümenin bir sonucu olarak ortaya çıkan katı atık sorununun çözümü için sıklıkla kullanılan biyobozunur polimerler kullanılmakta ve geliştirilmektedir. Biyobozunur polimerlerin başında sentetik bir poliester olan poli(bütilen süksinat) (PBS) gelmektedir. PBS'in kolay işlenebilirliği, yüksek termal ve kimyasal dayanımı, yüksek kristallanma kabiliyeti kullanım alanlarını arttırmaktadır. Ancak, gaz bariyer özelliğinin düşük olması, yüksek sıvı geçirgenliği ve özellikle kristalizasyon hızının yavaş olması uygulama alanlarını kısıtlamaktadır. Polimerlerin dezavantaj oluşturan özelliklerini iyileştirmek için kullanılan en etkin yöntemlerden bir tanesi bir diğer polimerle karışımlarının oluşturulmasıdır. Polioksimetilen (POM) mükemmel mekanik mukavemet, aşınma, yorulma direnci ve yüksek kristallenebilme özelliğine sahip en önemli mühendislik termoplastiklerinden biridir. POM, mekanik, elektrik, otomotiv, inşaat ve biyomedikal alanlar gibi çeşitli endüstriyel sektörlerde geniş uygulama alanı bulmuştur. Son yıllarda, karbon temelli nanoparçacıklar yüksek performanslı kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan güçlendirici dolgu maddelerinin başında gelmektedir. Bununla birlikte, literatürde karbon temelli nanoparçacıkların bir heterojen çekirdeklenme ajanı gibi davranarak polimerlerin kristalizasyon hızını artırdığından da bahsedilmektedir. Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında ilk defa, POM/PBS karışımlarının izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğine, mekanik, termo-mekanik, ısıl ve morfolojik özelliklerine çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) nanoparçacıklarının etkisi incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında, POM/PBS karışımlarının izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğine MWCNT'nin etkisi incelenmiştir.

Bu amaç doğrultusunda, farklı yükleme oranlarında (25/75, 50/50 ve 75/25) POM/PBS harmanlarına kütlece % 0,5 ve %1 oranlarında MWCNT, laboratuvar ölçekli bir mikro-harmanlayıcıda eklenmiş elde edilen hibrit yapıların izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami-Ozawa kristalizasyon kinetiği modelleri kullanılarak incelenmiştir. Kristalizasyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi Kissinger, Takhor ve Friedman modelleri ile belirlenmiştir.

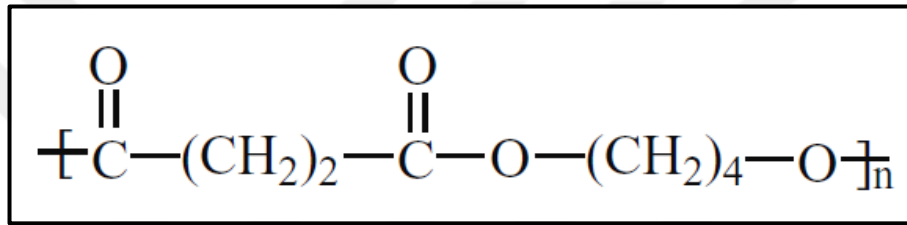
Ayrıca, örneklerin sferulit morfolojileri polarize optik mikroskop (POM) analizleri ile incelenmiştir. Elde edilen örneklerin mekanik, ısı ve dinamik-meknanik özelliklerini incelemek amacıyla sırasıyla çekme, Izod darbe, TGA ve DMA analizleri gerçekleştirilmiştir. Bunlara ilaveten, MWCNT'nin POM, PBS ve POM/PBS karışımları içerisindeki dağılımı SEM analizi ile incelenmiştir.



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Poli(bütülen süksinat)

Poli(bütülen süksinat) (PBS), alifatik poliester grubuna ait biyobozunur bir polimerdir. Süksinik asit ve 1,4-bütandiol sentetik monomerlerinin konvansiyonel polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilirler. Ticari olarak Bionelle adı ile üretilmektedir. Şekil 1.1’de PBS’nin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



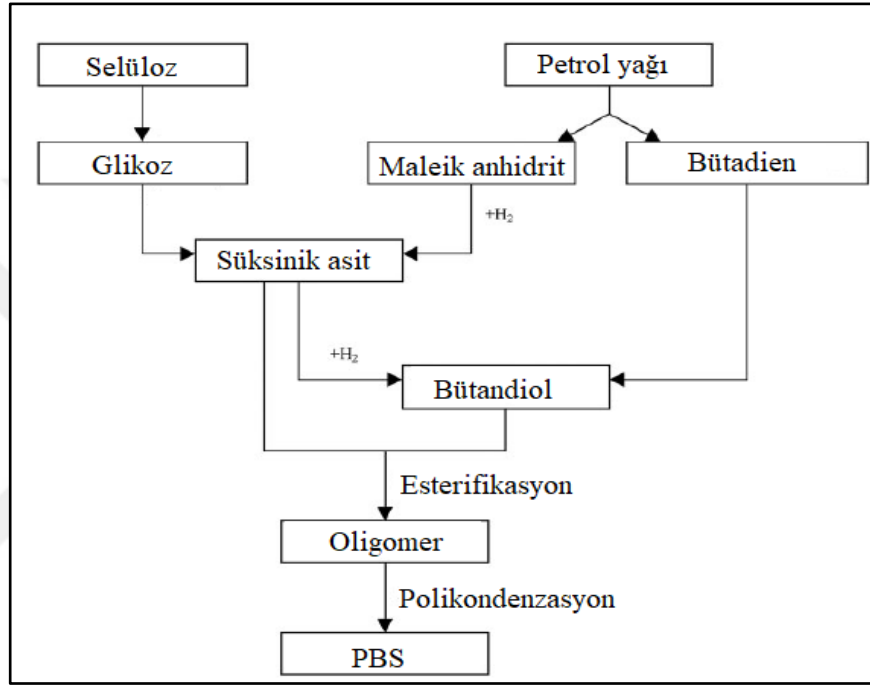
Şekil 1.1. Poli(Bütülen Süksinat) (PBS)’nin kimyasal yapısı

PBS, biyolojik olarak parçalanabilen, eriyik harmanlama yöntemi ile işlenebilen, ısı ve kimyasal dayanımı iyi olan alifatik bir poliesterdir (Fujimaki, 1998;Okamoto M, 2005). PBS, beyaz renkli ve kristalin yapıda bulunan termoplastik bir malzemedir. Erime sıcaklığı (T_m) 90-120°C arasında değişen, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) -45/-10°C aralığında olan PBS’nin yoğunluğu yaklaşık 1,25 g/cm³’tür (Rudnik, 2013).

PBS’nin mekanik, ısı ve biyobozunma özellikleri kristal yapısına, ortalama molekül ağırlığına gibi özelliklere bağlıdır. PBS, biyolojik olarak su, CO₂ ve biyokütleye ayrışabilmektedir. Bu özelliği sayesinde ambalaj malzemesi, kozmetik sektöründe, tıbbi ürünler gibi tek kullanımlık ürünler olarak kullanılabilir. Ayrıca tıp alanında biyolojik olarak parçalanabilir ilaç kapsüllerinde ve implant yapımında kullanılmaktadır (Brunner vd., 2011). Yüksek ısı dayanıma sahip olan PBS geniş bir işleme sıcaklığı aralığına sahiptir. Mükemmel işlenebilirliği sayesinde, tekstil sektöründe multifilament, monofilament, düz ve bölünmüş iplik olarak kullanılabilir ve ayrıca enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilen ambalaj ve şişe imalatında kullanılan plastik malzemelere alternatif olarak potansiyel uygulama alanlarına da sahiptir (Ojijo vd.,2014).

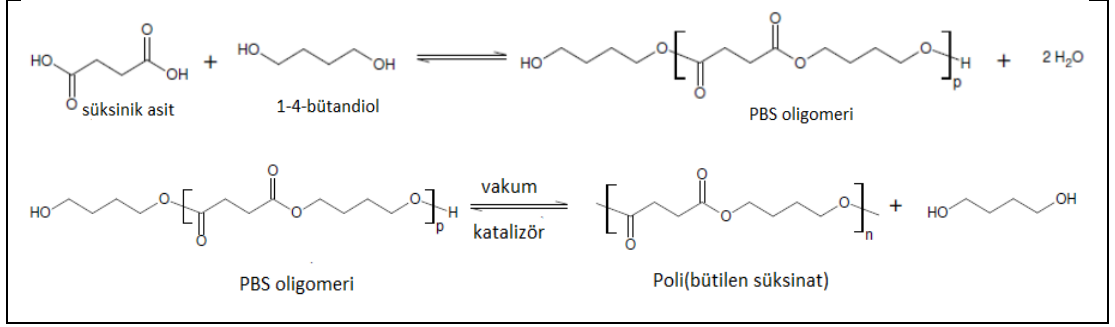
1.1.1. Poli(bütülen süksinat)'ın sentezi

PBS, süksinik asit ve 1,4-bütandiol'ün polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmektedir. PBS'nin sentezi aşamasında iki kritik nokta bulunmaktadır. Bunlardan ilki 1-4-bütandiolün %10'nun altında kalacak kadar reaksiyon ortamında bulunması, diğeri ise reaksiyon sonunda açığa çıkan oksijenin ortamdaki bertaraf edilmesidir. Şekil 1.2'de PBS sentezinin şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 1.2. PBS sentezinin şematik gösterimi (Xu vd.,2010)

Diğer poliesterlerde örneğin poli(etilen tereftalat) (PET)'te olduğu gibi iki ana yol izlenerek PBS sentezlenebilmektedir. Bunlar, süksinat diesterlerden transesterifikasyon prosesi ve diasitten yola çıkarak direk esterifikasyon prosesidir. Süksinik asidin 1,4-bütandiol ile direk esterifikasyonu PBS üretiminde en sık kullanılan yöntemdir (Şekil 1.3). Bu yöntemde ilk olarak diol, diasit ile esterifikasyon reaksiyonuna sokularak PBS oligomerleri oluşturulur ve oluşan su ise ortamdaki uzaklaştırılır. Bu aşamada, sitokiyometrik oranlar göz önünde bulundurularak süksinik asit ve %15'in altında 1-4-bütandiol reaktöre beslenir. Proses sıcaklığı 160-190°C'dir. Ardından, oluşan bu oligomerler 220-240°C'de vakum altında transesterifikasyon reaksiyonuna sokularak yüksek mol kütleli polimer elde edilir. Bu aşamada, titanyum, zirkonyum, kalay ve germanyum gibi katalizörler kullanılır (Xu vd.,2010).



Şekil 1.3. PBS sentezi reaksiyon aşamaları (URL-1)

1.1.2. PBS'nin mekanik özellikleri

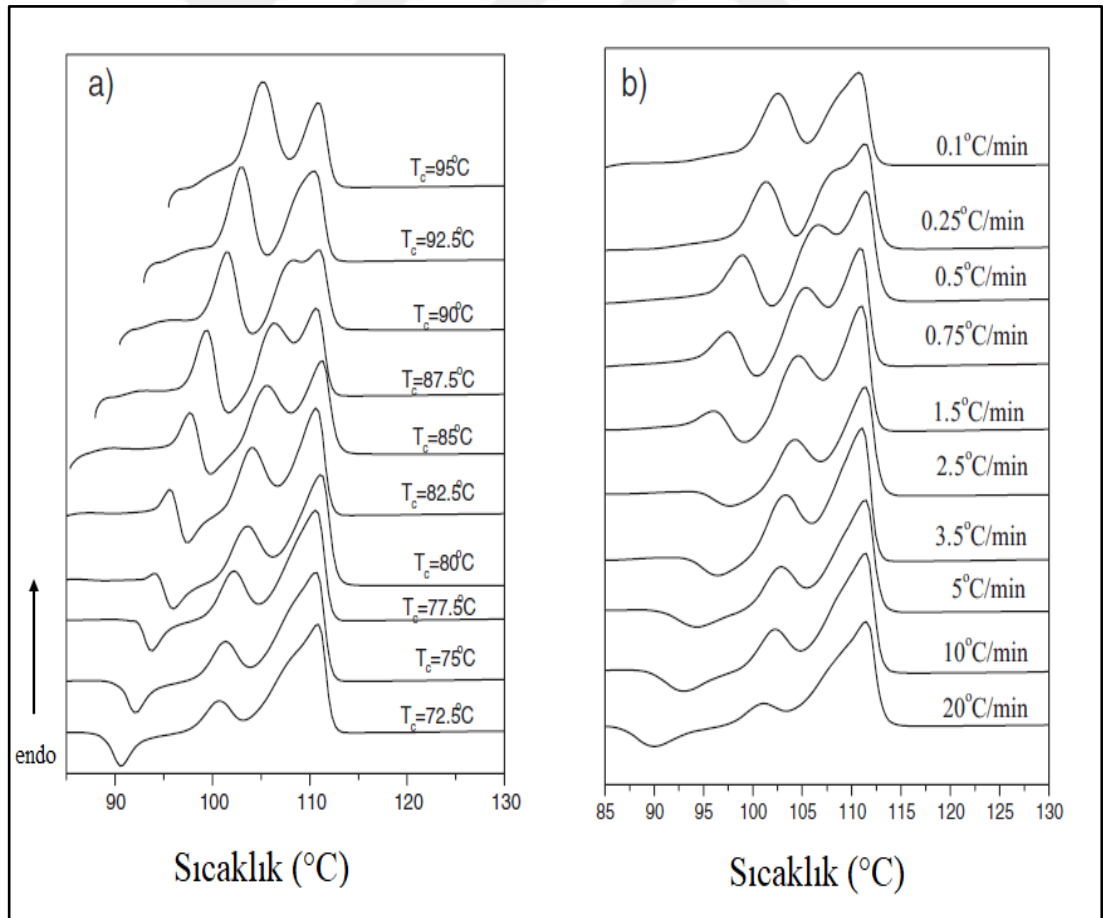
Beyaz renkli ve kristalin formundaki PBS, çekme dayanımı bakımından polietilen (PE) ve polipropilen (PP) arasında; sertlik özelliği bakımından ise düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) arasında değerlere sahiptir (Liu vd., 2009). PBS çekme ve darbe dayanımı iyi olan, orta derecede kırılabilir ve sertliğe sahip bir polimerdir. Üretim parametrelerinden olan sıcaklık malzemenin mekanik özelliklerini değiştirmektedir. Tablo 1.1'de farklı sıcaklık parametreleri kullanılarak üretilen PBS'nin mekanik özellikleri verilmiştir. Sıcaklığın artması ile kopma dayanımında azalma, elastik modül değerinde yükselmeler meydana gelmektedir (Feng vd.,2011). Bununla birlikte, PBS'nin molekül ağırlığı mekanik özelliklerini etkilemektedir. PBS'nin molekül ağırlığının artmasıyla; kopmada uzama, çekme dayanımı değerleri artmaktadır (Xu vd.,2010).

Tablo 1.1. Farklı sıcaklıklarda üretilen PBS'nin mekanik özellikleri (Feng vd.,2011)

Mekanik Özellikler	Sıcaklık (°C)				
	170	190	200	210	230
Kopma Dayanımı (MPa)	39,0	41,4	38,5	34,8	25,7
Elastik Modülü (MPa)	297,7	279,1	293,5	298,1	314,3
Eğme Modülü (MPa)	17,5	19,2	18,8	17,9	18,7
Eğme Dayanımı (MPa)	558,6	598,6	643,9	593,5	605,3
Darbe Dayanımı (Kj/m²)	43,2	39,9	31,4	28,8	29,7

1.1.3. PBS'nin ısı özellikleri

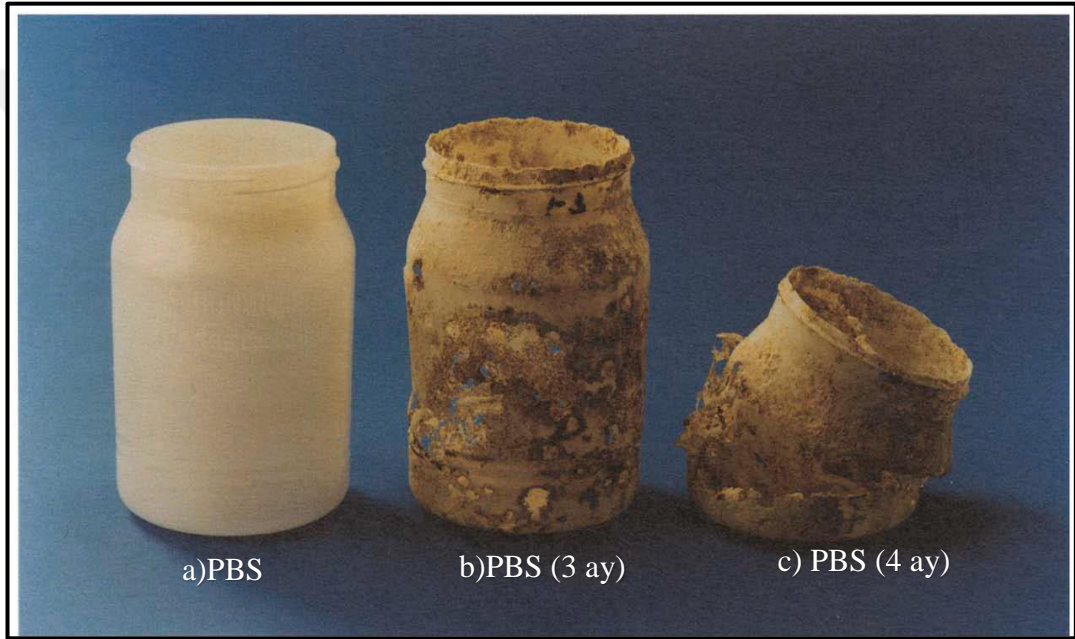
Polimerlerde ısı davranış; molekül ağırlığına, polimer zincirlerinin uzunluğuna ve polimerin kristal yapısına göre değişiklik göstermektedir. Alifatik poliester grubunda yer alan PBS yaklaşık 115°C'de erime sıcaklığı sergiler (Papageorgiou vd.,2005). PBS'nin bozunma sıcaklığı ise kristal yapısına göre değişmektedir. Bozunma sıcaklığı 97°C olan PBS'nin kristalinite derecesi yüksektir (Xu vd.,2010). PBS'nin α ve β olmak üzere iki farklı kristal formu bulunmaktadır. Şekil 1.4'te PBS'ye ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) termogramları verilmiştir. Şekil 1.4'te görüldüğü gibi, bazı erime endotermi çift tepeye sahiptir. Bunun sebebi, PBS'nin iki farklı kristal yapıda bulunması ve ısı geçmişi göre bazı kristallerin az mükemmel yapıda olması ve bunların düşük sıcaklıklarda erimesidir. İkinci erime tepesi ise daha mükemmel kristal yapıların erime davranışını göstermektedir (Ihn vd.,1995 ; Papageorgiou vd.,2007).



Şekil 1.4. PBS'nin DSC verileri a) Farklı sıcaklıklardaki DSC termogramı b) Farklı soğutma hızlarındaki DSC termogramı (Papageorgiou vd., 2007).

1.1.4. PBS'nin biyobozunurluğu

Poli(bütülen süksinat), çevre dostu olan biyobozunur bir polimerdir. PBS doğada enzimler ve hidroliz yoluyla CO₂ ve H₂O'ya dönüşebilmektedir. Bu özelliğinden dolayı PBS tek kullanımlık ürünler için geniş bir pazara sahiptir. PBS'nin biyolojik parçalanma hızı; polimerin kimyasal yapısı, kristal morfolojisine ve ürünün şekline bağlıdır. Ayrıca sıcaklık, oksijen oranı, gibi dış etkenler de PBS'nin biyobozunurluğunu etkileyen faktörlerdir (Tserki vd., 2006). Şekil 1.5'te saf PBS'nin farklı zamanlarda elde edilmiş biyobozunurluk test sonuçları gösterilmektedir.

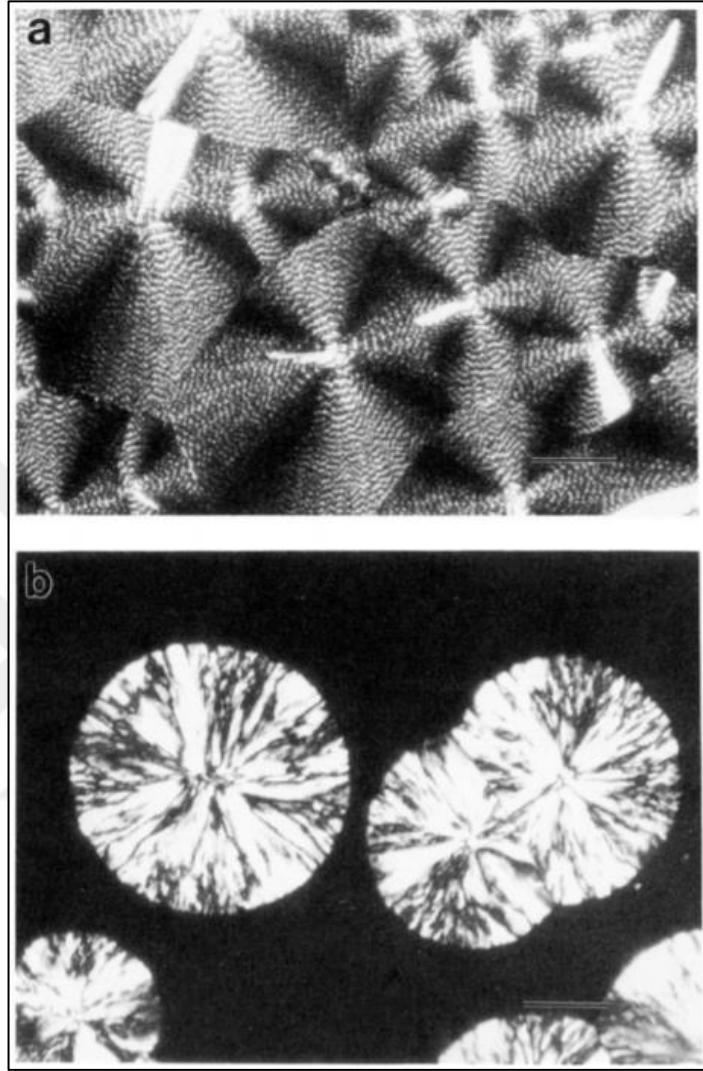


Şekil 1.5. Farklı zamanlardaki PBS'in biyobozunurluğu (Fujimaki, 1998)

1.1.5. PBS'in kristalizasyon davranışı

PBS gibi yarı kristalin polimerlerin kristaliniteleri ve kristal morfolojileri polimerin kimyasal yapısına, ısıl geçmişine, üretim yöntemine, molekül ağırlığı ve zincir uzunluğuna bağlıdır. PBS birçok özelliği bakımından poliolefinler ile benzer özellik göstermektedir. Kristalizasyon davranışı ise polietilenle benzerdir. PBS kristal morfolojisi genellikle küresel (sferulit) yapıdadır. Fakat kristallerin boyutu ve lamel morfoloji kristalizasyon sıcaklığına bağlıdır. Termal koşullar kristalizasyon davranışını buna bağlı olarak mekanik özelliklerini etkilemektedir. Şekil 1.6.a'da 70°C sıcaklıkta, Şekil 1.6.b'de ise 95°C de kristallendirilen PBS fazının POM

görüntüleri verilmiştir. POM analizinde görüleceği üzere ısı koşulları sferulit büyüklüğünü ve lamel morfolojisini etkilemektedir (Ihn vd.,1995).



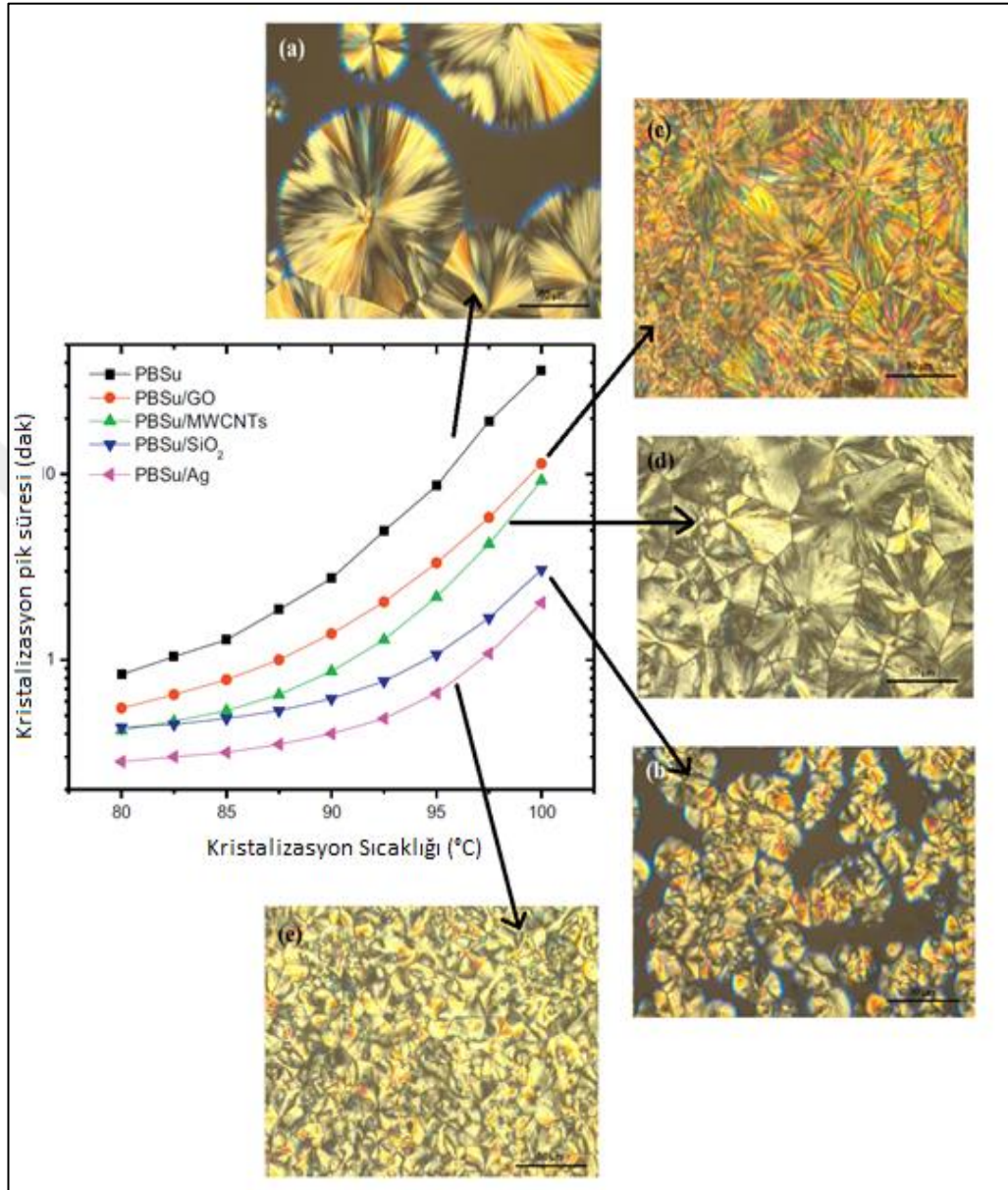
Şekil 1.6. PBS'in farklı sıcaklıklarda eriyikten kristallenme POM görüntüleri (Ihn vd.,1995)

Yarı kristalin polimerlerde 2 aşamalı bir kristalizasyon süreci vardır. Eriyik bir PBS fazının soğutulması ile ilk olarak embriyo kristallerin oluşumu gözlemlenmektedir. İkinci aşamada ise embriyo kristaller, eriyik polimer fazının kristalin faz yüzeyine göç etmesi ile büyümesidir. Eriyik fazın sıcaklığının düşürülmesi ile polimer zincirleri düzenli yapıya geçerek çekirdeklenme eğilimi gösterirler. Oluşan bu ilk çekirdekler belirli bir yarıçapın üstünde ise embriyo kristallerin oluşumu gerçekleşir. Çekirdeklenme süreci iki temel enerji kontrol etmektedir. Bunlar sırasıyla serbest hacimsel enerji ve arayüzey oluşum enerjisidir. Çekirdeklenmenin gerçekleşebilmesi

için belirli bir arayüzey oluşum enerjisi gerekmektedir. Çekirdek oluşumunda gerekli olan arayüzey enerji serbest hacimsel enerjiden karşılanır.

PBS kristalizasyon yeteneği yüksek bir polimerdir. Fakat çekirdeklenme yoğunluğunun düşük olması sebebiyle kristalizasyon hızı göreceli olarak yavaştır. Literatürde, PBS kristalizasyon hızını arttırmak için çekirdeklenme yoğunluğunun artırılması üzerine çalışmalar mevcuttur. Temel olarak soğutma hızının çekirdeklenme yoğunluğuna etkisi bilinmektedir. Düşük soğutma hızlarında eriyik PBS fazına çekirdek oluşumu için daha çok zaman tanındığı için çekirdeklenme yoğunluğundada artış gözlemlenmektedir. Soğutma hızının düşürülmesi çekirdeklenme yoğunluğunu arttırırken kristalizasyon sıcaklığında arttırmaktadır. Fakat soğutma hızının düşürülmesi enjeksiyon kalıplama gibi üretim proseslerinde hız kayıplarına neden olmaktadır. Ayrıca soğutma hızı ile çekirdeklenme yoğunluğu belirli bir oranın üzerine çıkmamaktadır. Literatürde, soğutma hızından farklı olarak PBS çekirdeklenme oranını arttırmak için çekirdeklendirici ajanların kullanımında yer almaktadır (Chen vd.,2005). Çekirdeklendirici ajanlar, temel olarak eriyik PBS matrisinde katı yabancı yüzeyler oluşturarak çekirdeklenme oranını arttırmaktadır. Eriyik matrisde yabancı bir katı yüzeyin varlığı çekirdek oluşumu için yeni bir yüzey oluşturma ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır. Böylece çekirdek oluşumu için gerekli olan arayüzey enerjisi minimum orana düşürülmektedir. Eriyik polimer zincirleri yabancı katı yüzey üzerinde düzenli yapılar oluşturarak çekirdeklenmeyi gerçekleştirir. Bu tür kristalizasyona heterojen kristallenme denir. Heterojen kristallenmede, çekirdeklendirici ajan olarak kullanılan katkının boyutu ve yüzey geometresi performansı açısından önemlidir. Şekil 1.7'de sırasıyla Grafen oksit, MWCNT, SiO₂ ve Ag katkılı PBS ve saf PBS kristalizasyonlarının karşılaştırıldığı POM ve kristalizasyon sıcaklığı-kristalizasyon pik süresi grafiği verilmiştir. Şekil 1.7'den görüleceği üzere çekirdeklendirici ajanın türü kristalizasyon morfolojisinde farklılık yaratmaktadır. Karbon temelli nanoparçacık olan Grafen oksit ve MWCNT ise benzer kimyasal yapılarına rağmen geometrik şekilleri farklıdır ve kristalizasyon bu farklılıktan etkilenmektedir. Çekirdeklenme yoğunluğu en yüksek PBS/Ag kompozitlerinde gözlemlenmiştir. Kristalizasyon sıcaklığı – Kristalizasyon süre grafiğine ise POM görüntüleri ile uyumlu şekilde en hızlı kristalizasyon sürecine PBS/Ag kompozitleri sahiptir. Kristalizasyonun saf PBS veya diğer kompozitlere

oranla hızlı olmasının sebebi ise çekirdeklenme yoğunluğunun yüksek olmasıdır (Papageorgiou vd.,2014).



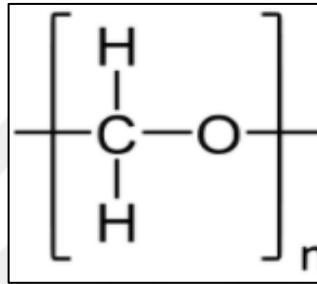
Şekil 1.7. Farklı katkıların PBS kristalizasyonuna ve kristal morfolojisine etkisi (Papageorgiou vd., 2014)

PBS'nin kolay işlenebilir, biyobozunur bir polimer olması ve kristallenme yeteneğinin yüksek olması sayesinde kullanım alanlarını arttırmaktadır. Kristallenme yeteneği yüksek olan PBS'nin kristallenme hızı ise oldukça yavaştır. Bunun nedeni PBS'nin çekirdeklenme yoğunluğunun oldukça düşük olmasıdır. Çekirdeklenme yoğunluğunun düşük olması, kristal büyüme hızının da düşük olması sebebi ile kristallenme hızının da yavaş olmasına neden olmaktadır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında PBS'nin yavaş olan kristallenme hızını arttırmak amacıyla yüksek kristalinite değerine sahip olan polioksimetilen (POM) ile karışımları hazırlanarak PBS'nin yavaş olan kristalizasyon hızının artırılması hedeflenmektedir.

1.2. Polioksimetilen (POM)

CH₂O- tekrarlayan birimlerinden oluşan bir polimer zincirine sahip polioksimetilen (POM), mükemmel mekanik mukavemet, aşınma, yorulma direnci ve kalıplanabilirliğe sahip en önemli yarı kristal mühendislik termoplastiğidir. Şekil 1.8'de POM'un kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.8. Polioksimetilen (POM)'un kimyasal yapısı

POM, aynı zamanda “Asetal” ve “Poliasetal” olarak da bilinmektedir. POM, iyi boyutsal kararlılık sağladığı için mekanik, elektrik, otomotiv, inşaat ve biyomedikal alanlar gibi çeşitli endüstriyel sektörlerde geniş uygulama alanı bulmaktadır (Shi vd.,2009). Bununla birlikte, düşük darbe tokluğu, çentik hassasiyeti, düşük UV direnci, düşük ısı iletkenliği ve ısı direnci uygulama alanlarını sınırlamaktadır (Konglanhg vd., 2008). Üstün sürtünme ve aşınma dayanımına sahip POM, şekil ve kimyasal stabiliteye sahip olmanın yanı sıra kristalinitesi yüksek bir polimerdir (Hu vd., 2007; Li vd., 2011). Isıl özellikler açısından ise, oldukça esnek zincirleri nedeniyle -75°C civarında düşük bir camsı geçiş sıcaklığına ve 180-195°C aralığında erime sıcaklığına sahiptir. POM'un T_g'si moleküler ağırlığına bağlıdır; ancak 70000'den yüksek moleküler ağırlık için T_g değeri sabit kalmaktadır. Polioksimetilen'nin kristallik derecesi, komonomer içeriğine, molekül kütesine ve malzemenin üretim aşamalarına bağlı olarak %50-80 arasında değişmektedir. Benzer termal geçmişe sahip homopolimerler için %64-69 ve kopolimerler için ise %56-59 aralığında kristal yapılar görülmüştür (Wilski, 1971). POM'un kristal morfolojisi altıgen yapıdadır ve kafes parametreleri a=474 pm ve c=1739 pm şeklindedir (Gaur vd.,1981; Uchida ve

Tadokoro,1967). POM'un yoğunluğu kristallik derecesine göre değişmektedir. Kristalin yoğunluğu 1,49 g/cm³'tür. Amorf formdaki homopolimer POM ve kopolimer POM'un yoğunluğu ise sırasıyla 1,324 g/cm³ ve 1,320 g/cm³'tür Ayrıca ticari olarak temin edilebilen yarı kristalin formda bulunan poliasetallerin yoğunluğu, homopolimer için 1,42 g/cm³ ve kopolimer için ise 1,41 g/cm³'tür (Wilski, 1971). POM ürünlerinin çok yönlü olmasının sonucu olarak endüstride çok geniş kullanım alanına sahiptirler. POM, enjeksiyon, ekstrüzyon, sıkıştırma, savurma veya şişirme tipi kalıplama ile işlenebilir. POM malzemesinin özellikleri, cam elyaf, mineraller, iletken dolgu maddeleri, yağlama maddeleri, pigmentler ve diğer katkı maddeleri ile modifiye edilebilir. Ticari olarak çeşitli POM türleri bulunmaktadır. Tablo 1.2'te bazı homopolimer ve kopolimer yapıdaki POM'un yoğunlukları ve proses şartlarına göre kullanım alanları verilmiştir.

Tablo 1.2. Ticari POM türleri ve özellikleri

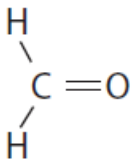
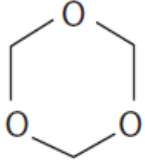

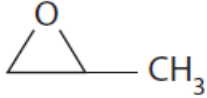
POM türleri	Özellikler	Yoğunluk (g/cm ³)
Delrin®; 100 NC010	Kolay doldurulan kalıplarda kullanım için yüksek viskoziteli, asetal homopolimer	1,42
Delrin®; 100AF	% 20 Teflon® içeren yüksek viskoziteli asetal homopolimer; PTFE	1,54
Delrin®; 300ATB BK000	Enjeksiyon kalıplama için dolgulu, orta viskoziteli, sertleştirilmiş asetal homopolimer	1,41
Delrin®; FG100P NC010	Kolay doldurulan kalıplarda kullanım için geliştirilmiş ısıl kararlılığa sahip yüksek viskoziteli asetal homopolimer	1,42
Delrin®;FG400MTD BLA079	Enjeksiyon kalıplama için metal dolgulu, orta viskoziteli asetal kopolimer	1,53
ASHLENE®; RH180	Ekstrüzyon sınıfı yeniden işlenmiş homopolimer	1,41
LNP Lubricomp* KL004A	PTFE® içeren asetal homopolimer reçineye dayalı bileşik	1,51

1.2.1. Polioksimetilen sentezi

Poliasetal olarak da adlandırılan kopolioksimetilen reçine (POM), bir monomer (trioksan) olarak triformaldehit ve bir komonomer olarak dioksan veya etilen oksidin polimerizasyonu ile sentezlenmektedir (Dröscher vd.,1974). POM sentezinde iki

yöntem kullanılmaktadır. Bu iki polimerizasyon yöntemine göre homopolimer POM ve kopolimer POM elde edilmektedir. Birinci yöntem susuz formaldehitin anyonik polimerizasyonudur. Gaz halindeki formaldehitin susuz heptan ve az miktarda katalizörler kullanılarak oda sıcaklığında homopolimer POM sentezi gerçekleştirilmektedir (Lüftl vd., 2006; Pazenok vd.,2012). Polimerizasyon, saf gaz halindeki formaldehitin susuz heptan ve küçük miktarlarda katalizör içeren bir polimerizasyon reaktörüne beslenmesiyle oda sıcaklığında gerçekleştirilir. Polimerizasyon sonucu oluşan polimer, her makromolekül için en az bir hidroksil grubu içermektedir (Billingham, 2000). İkinci yöntem formaldehitin siklik oligomerlerinin (genellikle trioksan) katyonik polimerizasyondur ve çözücü olmadan homojen bir fazda eriyikte yığın halinde gerçekleştirilmektedir (Haubs vd.,2011). Polimerizasyon reaksiyonu trioksanın katyonik polimerizasyonu şeklinde gerçekleştiğinden, trioksan, etilen oksit ve 1,3-dioksolan ile kolaylıkla kopolimerize edilebilir (Kern, ve Jaacks, 1960). POM'un sentezinde kullanılan çok çeşitli komonomerler kullanılmaktadır. Tablo 1.3'te komonomerleri ve kimyasal yapıları verilmiştir. POM'un komonomeri olarak etilen oksit ve propilen oksit gibi siklik eterler kullanılmaktadır ancak POM üretiminde yaygın olarak etilen oksit komonomeri tercih edilmektedir (Yahiro ve Morishita, 1999).

Tablo 1.3. POM sentezinde kullanılan monomer ve komonomerler

Monomer	Açıklama	Kimyasal yapısı
Formaldehit	Temel monomer	
Trioksan	Formaldehitin trimeri	
Etilen oksit	Ko-monomer	
1,2-propilen oksit	Ko-monomer	

POM'un homopolimer veya kopolimer olarak sentezlenmesi tüm fiziko-mekanik ve ısıl özellikleri doğrudan etkilemektedir. Kopolimer POM, yüksek sıcaklık uygulamalarında üstün alkali direnci göstermektedir ve uzun süre nem varlığında mekanik performansını koruyabilmektedir (Showaib ve Wyzgoski, 2002). Bunlara ek olarak, kopolimer POM homopolimer POM ile kıyaslandığında yüksek ısıl kararlılığa, kolay işlenebilirliğe ve mekanik özelliklere sahiptir (Lüftl, 2006). POM'un sentezlenme şekline göre asetal homopolimerler (POM-H) ve asetal kopolimerler (POM-C) arasında özellikleri bakımından farklılıklar mevcuttur. Yüksek kristallığı nedeniyle, POM-H'nin özellikleri biraz daha yüksek yoğunluk, sertlik ve mukavemet içerir. Bununla birlikte, POM-C malzemesi, POM-H'den daha yüksek kimyasal dirence ve daha düşük bir erime noktasına sahiptir. Alkali ortamlarda, kopolimerler homopolimerlerden daha karardır. Bununla birlikte, daha düşük kristaliniteye ve dolayısı ile daha düşük erime noktasına sahiptir.

1.2.2. POM'un mekanik özellikleri

Yarı kristalin bir yapıya sahip olan POM, yüksek mekanik mukavemete, mükemmel aşınma direncine, yüksek tokluk, aşınma direncine ve çözücülere karşı kimyasal dirence sahip olan bir mühendislik termoplastığıdır. Elektrik ve elektronik, otomotiv ve hassas makine uygulamaları gibi birçok alanda kullanılan bazı metallerin ve ametallerin yerini alabilmektedir (Hasegawa vd.,2000; Hisakatsu vd.,2003). Özellikle kendi kendini yağlama (self-lubricating) ve yüksek kimyasal direnci sayesinde plastik esaslı dişli parçaların ve yakıt pompalarının üretiminde kullanılmaktadır (Kaşgöz, 2020). Bazı POM homopolimer ve kopolimer türlerinin Rockwell sertlik değerleri Tablo 1.4'te verilmiştir.

Tablo 1.4. POM türlerine göre sertlik verileri

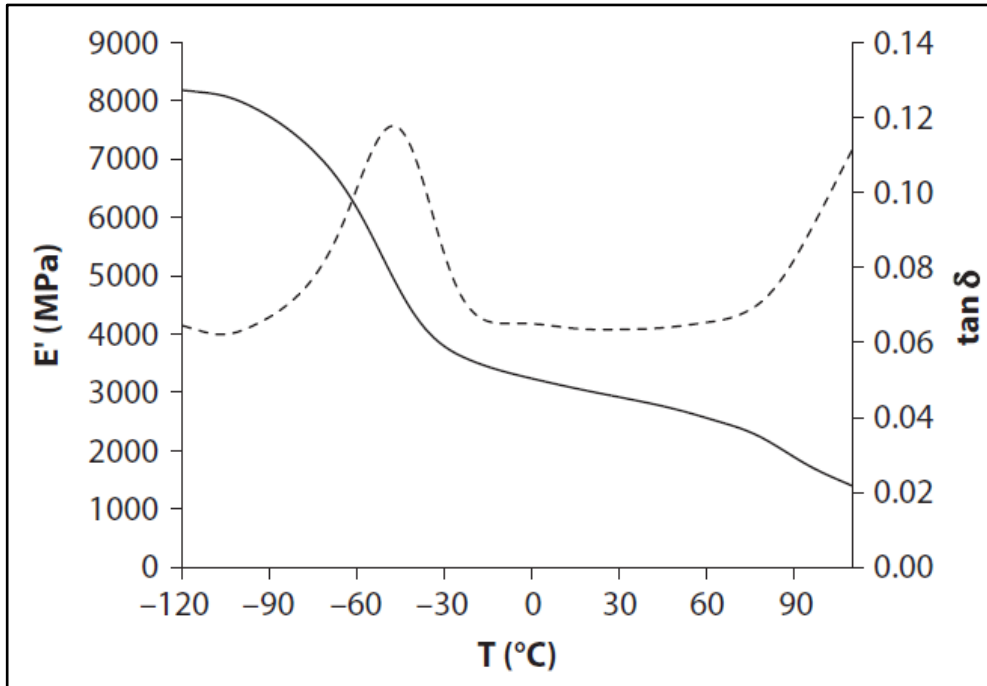
Tür	Rockwell Hardness/[M]	[R]
Delrin®; 100 NC010	92	120
Delrin®; 111P NC010	92	121
Quadrant EPP Delrin®	89	122

Polioksimetilen (POM) homopolimerinin elastisite modülü, kristalinitesine ve test edilen numunenin kalınlığına bağlı olarak değişmektedir. Rémond ve arkadaşları yaptıkları çalışmada POM'un modül değerinin 0,5 mm kalınlığında bir numune için 2 GPa'dan maksimum 3,2 GPa'ya kadar değişiklik gösterdiğini bulmuşlardır (Rémond ve Védrières,2004). Tablo 1.5'de POM'un bazı mekanik özellikleri yer almaktadır.

Tablo 1.5. POM'un mekanik özellikleri (Brostow,2007)

Özellikler	Değerler
Kırılma tokluğu	4 J/cm ³ m ²
Kopma dayanımı	65-70 MPa
Kopmadaki uzama	25-75 %
Darbe dayanımı	60-120 Jm ⁻¹

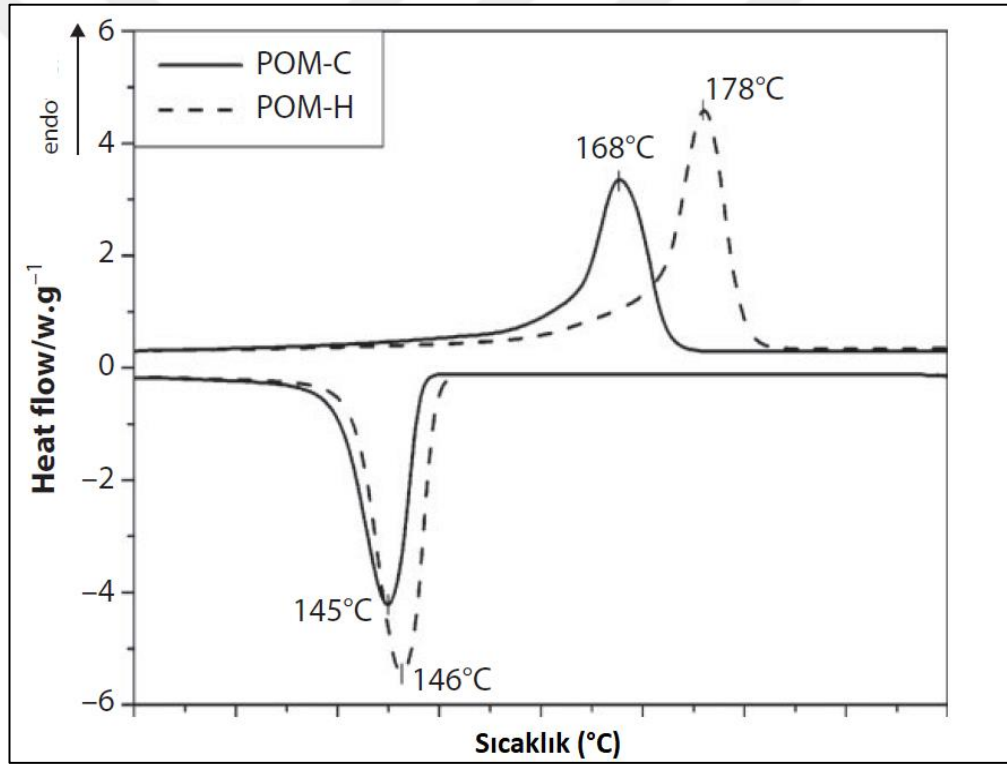
Şekil 1.9'da POM homopolimerinin viskoelastik özelliklerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Test edilen örneğin özellikleri; kalınlığı 1 mm, kristallik oranı yaklaşık % 63 ve erime sıcaklığı 180°C'dir. Tan (δ) eğrinin maksimum olduğu (-70°C - (-50°C)) aralığında camsı geçiş sıcaklığı değeri gözlenmektedir. Geçiş sırasında, amorf fazın camsı olduğu durumda 8 GPa'dan, amorf fazın kauçuk benzeri olduğu durumda -20°C'de modül değeri 3 GPa düşmektedir (Rault,1997).



Şekil 1.9. Sıcaklığa bağlı olarak POM'un depo modülü (E') ve tan δ değerlerinde meydana gelen değişimler (Rault,1997)

1.2.3. POM'un ısı özellikleri

Polioksümetilen (POM), termoplastik yarı kristalli bir malzemedir. Camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ve erime sıcaklığına (T_m) sahiptir. Literatür bilgilerine göre homopolimer POM (POM-H) için T_g aralığı (-85°C- (-70°C)) ve kopolimer POM'un (POM-C) T_g değeri (-65°C- (-60°C)) aralığında değişmektedir. Şekil 1.10'de 20°C/dak soğutma hızında elde Genel olarak kopolimer POM ve homopolimer POM'un erime sıcaklık değerleri sırasıyla 164-168°C ve 175-178°C aralığında değişmektedir (Sabel vd., 1992). POM'un erime entalpi değerleri molekül yapısına bağlıdır. %100 kristal formda bulunan POM-C ve POM-H için erime entalpi değerleri (ΔH_m) sırasıyla 220 J/g ve 326 J/g olarak belirlenmiştir (Wilski, 1971).



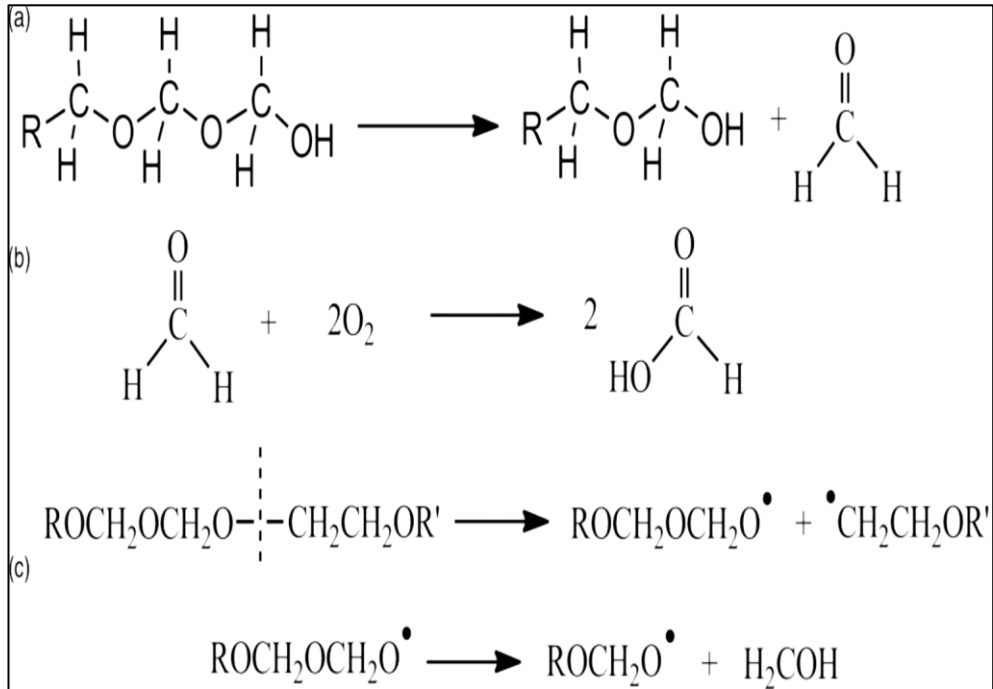
Şekil 1.10. POM-C ve POM-H için 10°C/dak soğutma hızında elde edilen DSC termogramları (Sabel,1992)

Tablo 1.6'da homopolimer POM ve kopolimer POM için 0 K-300 K sıcaklık aralığında değişen entalpi değerleri yer almaktadır. Ayrıca POM'un özgül ısı (C_p) değeride sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. 20°C'de, POM-C için C_p değeri 1,47 kJ/kgK, POM-H için ise 1,36-1,42 kJ/kgK aralığında belirlenmiştir (Sextro vd.,2012).

Tablo 1.6. Sıcaklığa bağlı olarak değişen POM'un erime entalpi değerleri (J/g) (Sextro vd.,2012)

Sıcaklık (K)	POM-H	POM-C
0	0	0
50	6,91	6,95
100	29,69	29,40
200	102,60	100,90
300	222,50	211,40

Polioksimetilen (POM) zayıf termal stabiliteye sahip bir polimerdir. POM, sıcaklığa maruz kaldığında termal olarak kararsız hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle POM ilk olarak zincir uç gruplarından (O – CH₂OH) bozunmaya başlamaktadır. Bu sürece formaldehit salınımı ve yeni terminal hidroksil grubunun oluşumu eşlik etmektedir. Şekil 1.11'da POM'un bozunma mekanizması gösterilmektedir. Oksijen varlığında, Şekil 1.11.a ve Şekil 1.11.b'de gösterildiği gibi POM'un bozulmasını hızlandıran formik asit açığa çıkmaktadır. Bununla birlikte, sıcaklık arttıkça POM polimer zincirlerinin rastgele kesilmesi meydana gelmektedir ve büyük miktarda formaldehit açığa çıkmaktadır, bu da POM'un bozulma hızında hızlı bir artışa yol açmaktadır (Şekil 1.11.c) (Xu vd.,2019).



Şekil 1.11. Polioksimetilen (POM)'un bozunma mekanizması (Xu vd.,2019)

1.3. Polimer Karışımları

Polimer karışımları, farklı özelliklere sahip iki veya daha fazla polimerin yeni bir malzeme oluşturmak için mekanik ve fiziksel olarak harmanlanması ile elde edilmektedir. Yeni polimerlerin geliştirilmesi ve ticarileştirilmesi genellikle uzun yıllar ve yüksek maliyet gerektirmektedir. Bunun yerine polimer harmanlama işlemi ticari uygulamalar için çok yönlülüğe sahip polimerik malzemelerin geliştirilmesinde kolay ve uygun maliyetli bir yöntem olarak büyük ilgi görmektedir. Bir polimerin diğer bir polimerle karıştırılarak dezavantaj oluşturan özelliklerinin bertaraf edilmesi veya minimize edilmesi bakımından da polimer karışımları önemli bir rol oynamaktadırlar (Kodal, 2016).

Polimer karışımları dört farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Bunlar; karışamaz, karışabilir, uyumlu polimer karışımları ve uyumlaştırılmış polimer karışımlarıdır. Karışamaz polimer karışımlarında, büyük boyutlarda dağılmış faz alanlarına ve aralarında zayıf yapışma gözlemlenen karışımlardır. Ayrıca, karışım iki farklı polimerden oluşuyorsa iki farklı camı geçiş sıcaklığı (T_g) görülmektedir.

Karışabilir polimer ise moleküler düzeyde karışabilen ve tek fazlı yapı sergileyen homojen karışımlardır. Bu tür karışımlarda tek bir T_g sıcaklığı görülmektedir (Mishra vd.,2017). Uyumlu polimer karışımları, makroskopik olarak güçlü arayüzey etkileşimlerin gözlemlendiği ve yüksek fiziksel özellikler sergileyen polimer harmanlarıdır. Uyumlaştırılmış polimer karışımlarında ise karışamaz iki polimer malzemesi mikro yapıda bulunan yüzey aktif türler eklenerek fiziksel özelliklerin stabilize edilebildiği karışımlardır (Qin vd.,2016).

Polimerlerde karışabilirlik önemli bir husustur ve polimer bileşenleri arasındaki ara yüzey yapışması iyileştirmek ve karışımların özelliklerini geliştirmek için uyumlaştırılmış polimer karışımları kullanılır. Farklı özellikler sergileyen bileşenlerin arasındaki etkileşim karışımın serbest entalpi enerji değerine bağlıdır. Polimer karışımları için serbest entalpi değişimi Denklem 1.1'de gösterilmektedir.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.1)$$

Bu denklemde; ΔG_m karışımın serbest entalpisi (Gibbs enerji), ΔH_m karışım entalpisi, T mutlak sıcaklık ve ΔS_m ise karışımın entropisini göstermektedir. Karışabilirlik (ikili

karışımlar) için iki koşulun karşılanması gerekmektedir: birinci koşul $\Delta G_m < 0$ ve ikinci koşul ise;

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (1.2)$$

Denklem 1.2'de ΔG_m karışımın Gibbs enerjisi, ϕ bileşenlerden her birinin hacim kesri olarak verilmiştir. Karışamaz polimer sistemlerinde $\Delta G_m > 0$, karışabilir polimer karışımlarında ise $\Delta G_m < 0$ değerini almaktadır.

ΔS_m entropi faktörüdür ve düzenliliğin bir ölçüsüdür. Entropi her zaman pozitif değerler almaktadır bu nedenle düşük molekül ağırlıklı polimerler karışabilirlik için uygundur. Buna karşılık yüksek molekül ağırlığındaki monomere sahip karışımlarda karışımın entalpi değeri karışabilirliğin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir. ΔH_m karışım sırasında tüketilen (endotermik) veya üretilen (ekzotermik) ısıdır. Karıştırma işleminde ΔH_m değeri ekzotermik bir değer ise karışımı oluşturan bileşenlerin karışabilir olduğu anlamına gelmektedir. Karıştırma işleminde bileşenler arasında güçlü bir etkileşim meydana geldiği durumlarda karışım ekzotermiktir (Sanchez-Valdes ve Valle,2013).

Genel olarak polimer fazları arasındaki uyumluluk heterojen karışımın özelliklerini belirler (Jiang vd.,1991; George vd.,2013). Bir polimer karışımı sisteminde ara yüzey gerilimi sıfıra yaklaştıkça malzemeler karışabilir anlamına gelmektedir. Başka bir deyişle, fazlar arasında güçlü etkileşimler varsa polimer harmanı karışabilir. Yüksek arayüzey gerilimleri faz ayrımlarına neden olarak polimer malzemenin mekanik özelliklerini düşürmektedir.

Arayüzey gerilimi, uyumlaştırıcı olarak bilinen arayüzey ajanlarının ilavesi ile azaltılabilir. Uyumlaştırıcılar iki polimer fazı arasındaki arayüzeyler boyunca hizalanarak arayüzey gerilimini azalmasına ve polimer karışımlarının uyumluluğunun artmasına neden olur. Uyumluluk dağılmış partikül boyutunun azalmasına, faz stabilitesinin ve mekanik özelliklerin artmasına neden olur (Chen ve White,1993). Karışabilir, uyumlaştırılmış ve uyumlu polimer harmanlarının özellikleri termogravimetrik analiz, dinamik mekanik analiz gibi test cihazları kullanılarak karakterize edilebilir.

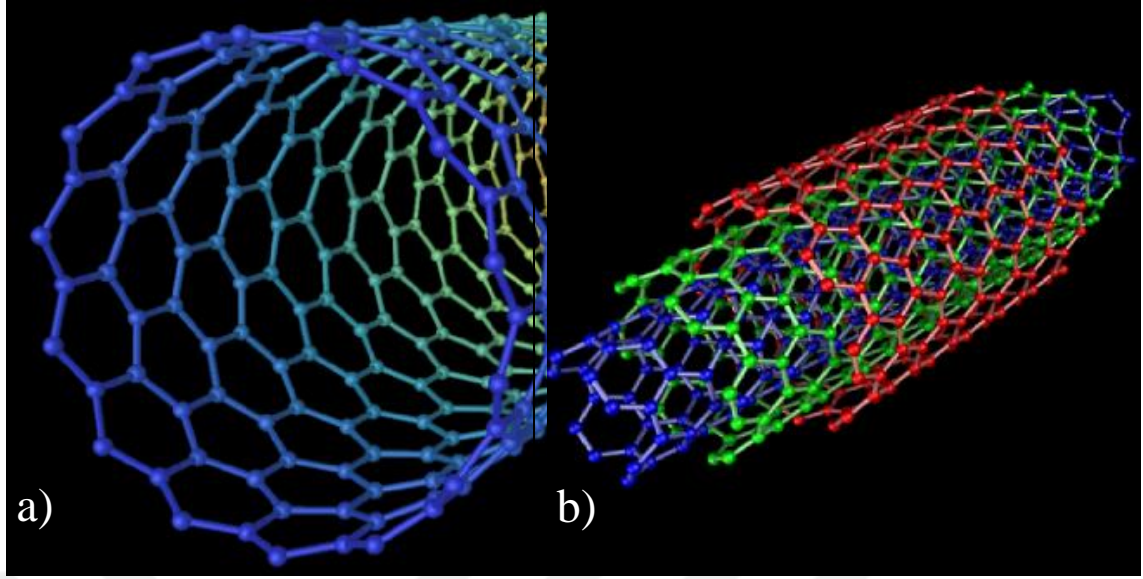
Karışamaz yapıdaki polimer karışımlarından nitelikli ürünlerin elde edilebilmesi için uyumlaştırılmaları gerekmektedir. Bu durum ise genellikle karışımı oluşturan bileşenlerin her ikisi ya da en az biri ile kimyasal olarak etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplara sahip olan üçüncü bir bileşen kullanılarak gerçekleştirilir. Buna reaktif uyumlaştırma adı verilir. Bir diğer uyumlaştırma şekli ise fonksiyonel gruba sahip olmayan bir nanoparçacık yüzeyinde fazları oluşturan bileşenlerden en az birinin nanoparçacık yüzeyinde adsorbe olarak partikül boyutunun küçülmesi ve böylelikle ara yüzey geriliminin azaltılması ile sağlanır.

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında karışamaz karakterdeki POM/PBS harmanlarının morfolojik yapısını stabilize etmek için fonksiyonel grup içermeyen MWCNT nanoparçacıklarından yararlanılmıştır ve uyumlaşma işleminin gerçekleşip/gerçekleşmediği farklı karakterizasyon yöntemleri ile ele alınmıştır.

1.4. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNT'ler), tipik olarak nanometre boyutunda çaplara sahip karbondan yapılmış tüplerdir. Iijima tarafından 1991'de keşfedilmiştir. CNT'ler, 9-14 nm çapında, karbon atomlarının sp^2 hibrit orbital yapısında altıgen şeklinde tübüler yapılarıdır. Mikro boyutta olmaları, düşük molekül ağırlığı ve yüksek performans özelliklerinden dolayı; moleküler görüntüleme, sensörler ve aktüatörler, yakıt hücreleri ve lityum pil gibi enerji depolama, kimyasal ve biyolojik ayırma, gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır (Iijima,1991). Karbon nanotüpler (CNT) tek bir grafen yaprağının kendi etrafında dönerek bir tüp şeklini alması olarak tanımlanabilir. Temel olarak iki tip CNT vardır: merkezi bir çekirdek etrafında eş eksenli olarak katlanmış iki veya daha fazla eş merkezli silindirik grafen tabakası içeren CNT'lere çok duvarlı CNT'ler (MWCNT); tek grafen tabakası etrafında sarmal olarak yuvarlanmış CNT'lere ise tek duvarlı karbonnanotüpler (SWCNT) denilmektedir (Kumar ve Ando, 2010). Şekil 1.12'de SWCNT ve MWCNT yapıları gösterilmiştir.

CNT'ler üstün mekanik, ısıl ve elektronik özelliklere sahip nanoparçacıklardır. 150-1500 m^2g^{-1} gibi çok yüksek yüzey alanı değerlerine sahiptirler (Hussain ve Mitra,2010).CNT'ler çaplarına ve grafenin katlanma şekline bağlı olarak metalik veya yarı iletken olabilir (Dai vd., 1996).



Şekil 1.12. Karbon nanotüplerin duvar yapılarına göre sınıflandırılması, a) SWCNT: tek duvarlı karbon nanotüp, b) MWCNT: çok duvarlı karbon nanotüp

Yüksek yüzey alanları sayesinde, CNT kullanılarak yüksek performanslı kompozit malzemeler elde edilebilir. Polimer kompozit yapımında kullanıldığında, nanotüpler arasındaki Van der Waals etkileşimlerinden dolayı matris içinde topaklanma eğilimi gösterirler ve elde edilen kompozitin özelliklerinin istenilen seviyede olmamasına neden olurlar. Polimer matrisinde arayüzey alanı topaklanma ile düşmektedir. Bu nedenle kompozitin özellikleri kötü yönde etkilenmektedir (Kim vd.,2007;Lee vd.,2005). CNT'ler yapılarında bulunan π bağından dolayı en güçlü tüp eksenindeki mukavemete sahip nihai fiber olarak kabul edilir. Tablo 1.7'de farklı yapıdaki karbon nanotüplerin mekanik özellikleri verilmiştir. MWCNT'nin Young modülü SWCNT'den daha yüksektir. Bunun nedeni MWCNT'nin daha katmanlı yapıda olması ve aralarında ki Van der Walls etkileşimlerinin yüksek olmasıdır (Salvetat vd.,1999).

Tablo 1.7. Nanotüplerin Mekanik Özellikleri (Lu, 1998)

	Young Modülü (GPa)	Çekme dayanımı (GPa)	Yoğunluk (g/cm ³)
MWCNT	1200	150	2,6
SWCNT	1054	75	1,3
GRAFİT	350	2,5	2,6

Son yıllarda yapılan çalışmalarda çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT), düşük molekül ağırlıkları, yüksek en-boy oranları ve mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle yüksek performanslı polimer kompozitleri üretmek için kullanılmaktadır (Krause vd., 2019; Pöhls vd., 2019). POM/PBS harmanlarını kristalizasyon hızlarının yapılan literatür araştırmaları neticesinde katkı malzemeleri ile daha da iyileştirilebileceği görülmektedir.

1.5. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazlar Hakkında Teorik Bilgi

Bu kısımda yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan üretim yöntemleri ve elde edilen numunelere uygulanan test yöntemleri hakkında temel bilgiler yer almaktadır.

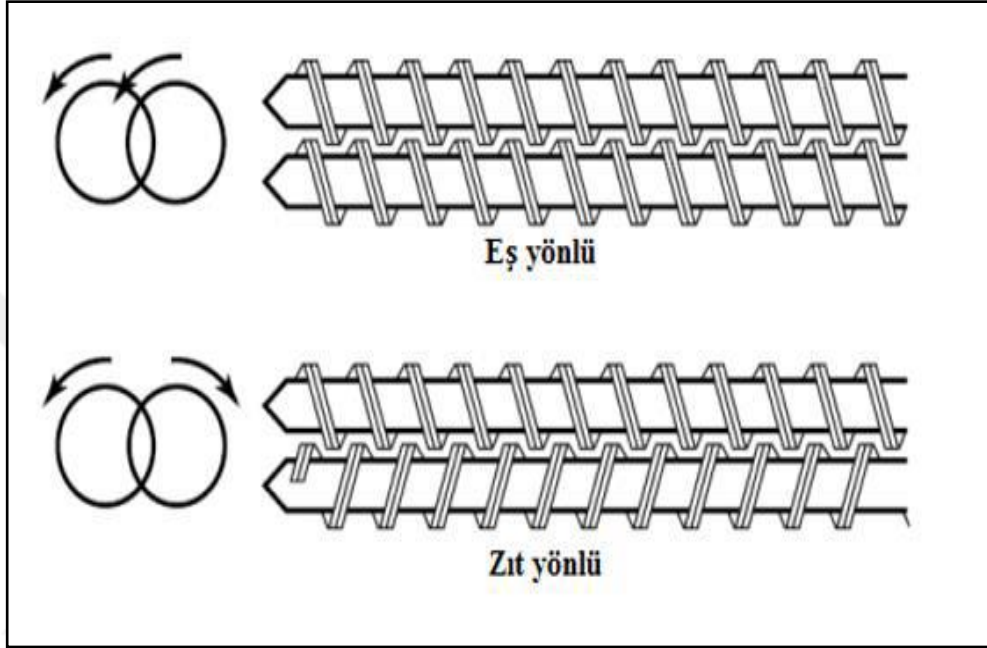
1.5.1. Üretim yöntemleri

1.5.1.1. Ekstrüzyon işlemi

Ekstrüder, plastik malzemelerin işlenmesinde yaygın olarak kullanılan cihazlardan biridir. Toz veya granül haldeki katı plastik malzemeleri levha, film, profil veya boru gibi istenilen son ürün şekillerine göre üretilmesini sağlamaktadır. Ekstrüderde temel olarak, belirlenen sıcaklık (malzemenin camsı geçiş veya erime sıcaklığına göre), karıştırma hızı (malzemenin rijit veya yumuşak olmasına göre) ve sürelerde (homojen yapının elde edilebileceği süre boyunca) malzemenin karıştırılması ve belli bir basınç ile malzemenin kalıba doğru ilerlemesi ilkesine dayanmaktadır. Bir malzemeye kalıp boyunca uygulanan basınç, kalıbın geometrisine, malzemenin akış özelliklerine ve akış hızına bağlıdır (Goffreda vd., 1998; Rauwendaal, 2001).

Temel olarak üç ekstrüder sınıflandırması vardır: vidalı ekstrüderler, disk ekstrüderler ve darbeli ekstrüderlerdir. Endüstride en yaygın kullanılan ekstrüzyon yöntemi vida ekstrüzyonudur. Vidalı ekstrüderde kullanılan vida sayısına göre ekstrüder adlandırılmaktadır. Ekstrüderde bir tane vida varsa “tek vidalı ekstrüder”, iki ve üzerinde vidaya sahip ise “çok vidalı ekstrüder” olarak adlandırılmaktadır. En yaygın kullanılan çok vidalı ekstruder ise “çift vidalı ekstruder” dir. Çift vidalı ekstrüderlerde eş yönlü (co-rotating) ve ters yönlü (counter rotating), iç içe geçmiş ve iç içe geçmemiş gibi vida tasarımları mevcuttur (Rauwendaal, 2001).

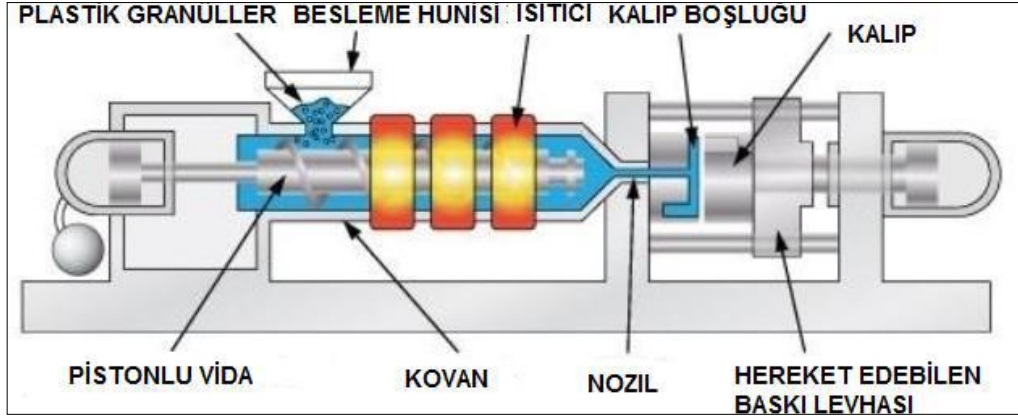
Çift vidalı ekstrüderlerde vidaların dönme yönü, ilerleyen eriyiğe uygulanan basıncın konumunu, kayma gerilimi miktarını, eriyiğin vida üzerindeki ilerleme şeklini ve süresini etkilemektedir. Eş yönlü çift vidalı ekstruderler yüksek vida hızlarında çalışmak için uygundur (Mark, 2004). Şekil 1.13’de, eş ve zıt yönde dönen çift vidanın şematik hali gösterilmektedir.



Şekil 1.13. Eş ve zıt yönlü dönen çift vida gösterimi (Rauwendaal, 2001)

1.5.1.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Enjeksiyonlu kalıplama, temel olarak eriyik halde bulunan termoplastik malzemeleri yüksek basınç altında çeşitli ürün formlarına dönüştürme işlemidir ve en yaygın kullanılan polimer işleme yöntemidir. Bu yöntemin en büyük avantajı, yüksek üretim hızlarında karmaşık geometrili parçaları tekrar tekrar üretme kapasitesidir. Enjeksiyon cihazı, enjeksiyon ve kalıp ünitesi olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Enjeksiyon ünitesi, malzemenin eritildiği ve kalıbın içine enjekte edildiği kısımdır. Enjeksiyon basıncı karşısında kalıbın açılması ve kapanması kalıp ünitesi tarafından gerçekleştirilmektedir. Kalıp ünitesinde bulunan kalıp açıldığında, hareketli plaka hareketsiz plakadan uzaklaşır ve kalıplanmış parça alınır. Parça çıkarımının ardından kalıp bir sonraki enjeksiyon işlemi için tekrar kapanır (Xanthos, 2005; Zheng vd., 2011). Şekil 1.14’de tipik bir enjeksiyon cihazı gösterilmektedir.

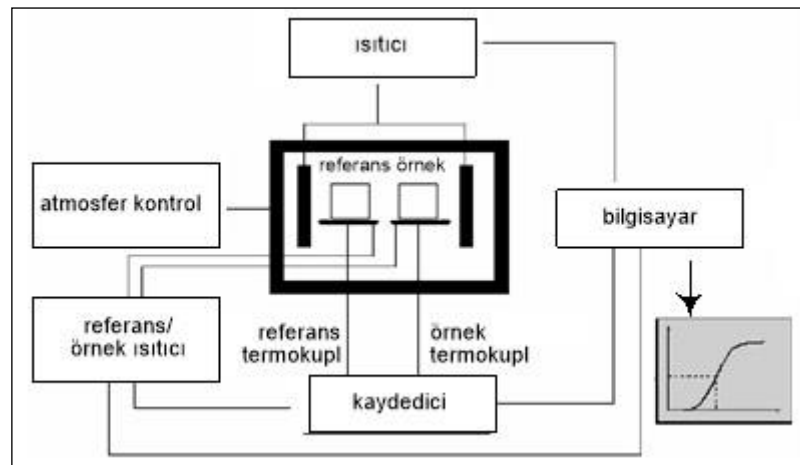


Şekil 1.14. Tipik bir enjeksiyon kalıplama cihazı (Kodal, 2014)

1.5.2. Karakterizasyon yöntemleri

1.5.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

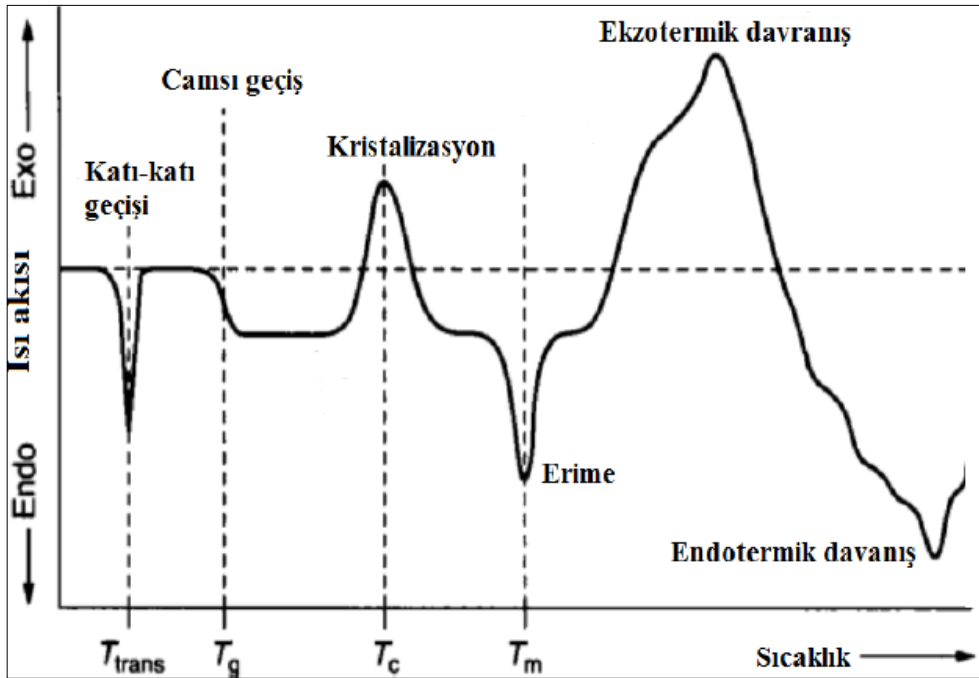
Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), polimer biliminde en yaygın kullanılan ısı analiz yöntemidir. Belirli bir ısı geçiş sırasında (birinci ve/veya ikinci dereceden bir geçiş olabilir) referansa kıyasla numune tarafından emilen ısı miktarı nicel olarak belirlenmektedir. Numunelerin ısı özelliklerinde oluşan değişiklikler, zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sabit bir ısıtma veya soğutma hızında ölçülmektedir (Ehrenstein vd., 2004; Hatakeyama vd.,1999). DSC, ekzotermik ve endotermik ile ilişkili ısı akışlarını ve sıcaklık geçişlerini ölçmektedir. Geçişler, ısı kapasitesi, reaksiyon ve kristallenme kinetiği gibi önemli özelliklerin karakterize edilmesini sağlamaktadır. Bundan dolayı DSC yaygın olarak kullanılan ısı analiz yöntemidir (Lobo,2003).



Şekil 1.15. DSC cihazının şematik gösterimi

Şekil 1.15’de, DSC cihazının çalışma prensibi gösterilmektedir. DSC fırını rezistans ve ısıtıcı çiftlerden (termokapıl) oluşmaktadır. Sıcaklık, zamana bağlı olarak doğrusal (belirlenen ısıtma hızlarında) olarak artmaktadır ve ısıtıcı çiftler sıcaklık değişiminin takibinde kullanılmaktadır (Hatakeyama, 1999; Ehrenstein vd., 2004; Nairn,2003).Referans malzeme olarak boş bir alüminyum kap kullanılmaktadır. Hem referans hem de analiz edilecek olan örneğe aynı anda ısıtıcı enerji verilir, böylece sıcaklık zamanla doğrusal olarak artar. Ekipman, numune ile referans arasındaki sıcaklık farkını her zaman eşit tutmaya çalışır. Bu esnada, absorbe edilen ve/veya salınan enerji miktarını ölçer.

Örnek ve referans arasında oluşan sıcaklık farkı, örneğin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla veya daha az ısı uygulanarak giderilmeye çalışılır. Analiz sırasında örnek sıcaklığı, referans sıcaklığından yüksek olduğunda (endotermik) pozitif bir sinyal elde edilir. Referans sıcaklığı, örnek sıcaklığından yüksek olduğunda (ekzotermik) negatif bir sinyal elde edilir (Nairn, 2003). DSC analizi ile test edilen örnekteki ısı kapasitesi (C_p), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), çapraz bağlanma (T_c) sıcaklığı ve entalpi değişimleri (ΔH_c ve ΔH_m) gibi fiziksel değişimler belirlenebilmektedir (Chartoff vd.,2005). DSC analizi tamamlandıktan sonra Şekil 1.16’da gösterildiği gibi DSC termogramları elde edilir ve malzemenin ısıtıcı davranışı ile ilgili geçişler grafik üzerinden yorumlanabilmektedir.

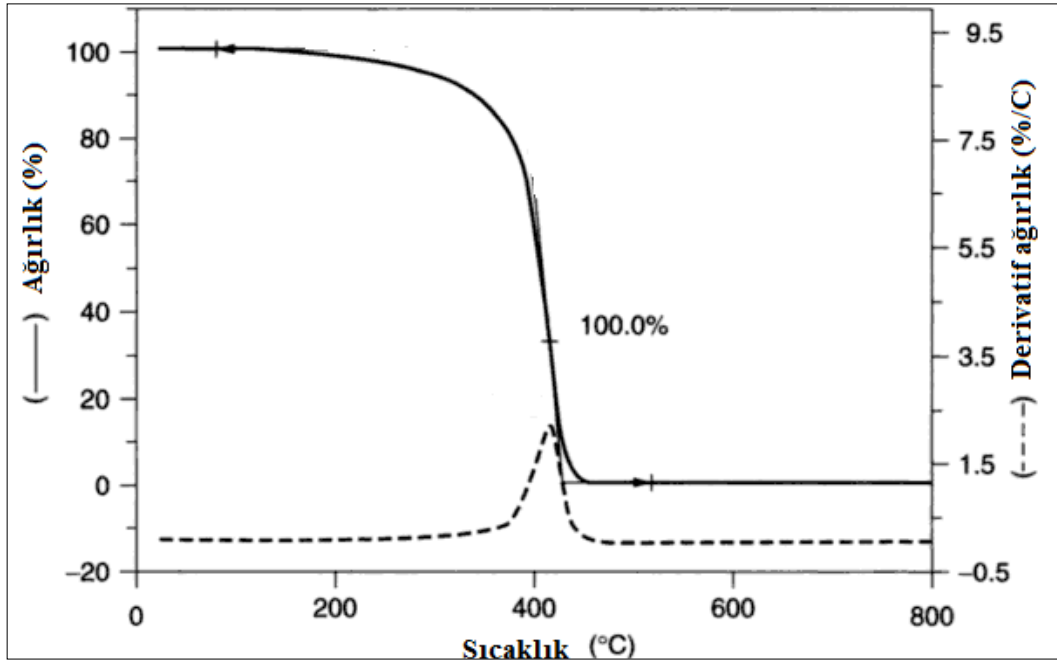


Şekil 1.16. Tipik bir DSC termogramı (Stuart, 2003)

1.5.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), belirli ortam koşullarında (azot, oksijen, hava vb.) sıcaklığın ve/veya zamanın fonksiyonu olarak bir malzemenin miktarındaki değişim hızının incelendiği bir ısıl analiz yöntemidir. Malzemedeki ağırlık kayıpları; desorpsiyon, adsorpsiyon, buharlaşma veya oksidasyondan kaynaklı çeşitli ısıl olaylar sonucu meydana gelmektedir (Groenewoud, 2001). Bu analiz ile test edilen malzemenin bileşimi, ısıl kararlılığı, dekompozisyon kinetiği, tahmini kullanım süresi, oksidatif kararlılığını, nem ve uçucu madde içeriği belirlenebilmektedir (Boudenne vd., 2011).

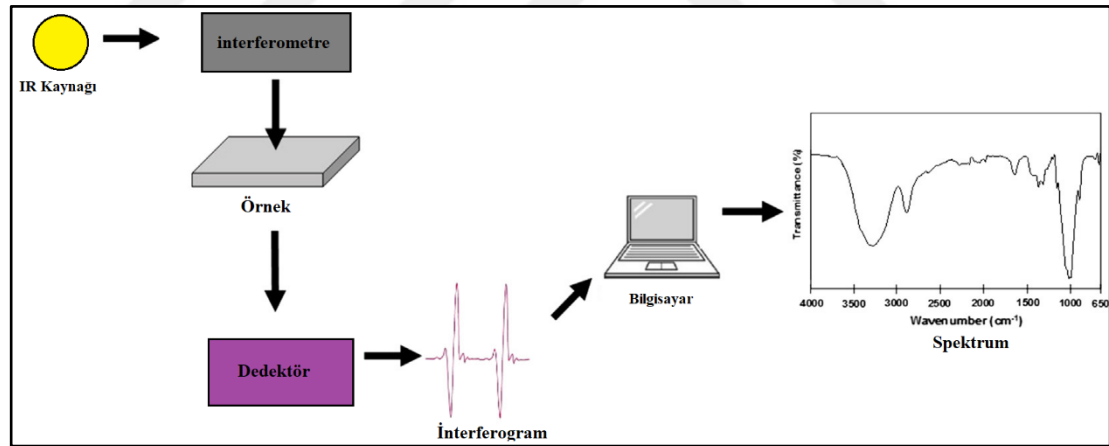
TGA analizinde, analizi yapılacak örnek fırın içindeki teraziye (microbalance) yerleştirilir. Ardından kapatılan fırın bir program aracılığıyla kontrollü bir şekilde ısıtılır. Sıcaklık artışı ile birlikte örneğin ağırlığı sistem tarafından ölçülür ve veriler bir bilgisayara aktarılır. Analiz sonucunda veriler bir TGA termogramı halinde elde edilir (Şekil 1.17). Elde edilen bu termogram çeşitli sıcaklıklarda gerçekleşen termal bozunma hızları hakkında kantitatif bilgiler sunar. Klasik bir termogramda, örneğin termal kararsızlığı ile orantılı olarak meydana gelen bozunma reaksiyonlarının neden olduğu ağırlık kayıpları görülebilmektedir (Stuart B, 2003).



Şekil 1.17. Polimerik bir malzemenin tipik bir TGA eğrisi (Stuart, 2003)

1.5.2.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), organik veya inorganik maddelerin yapısında yer alan kimyasal bağların karakterize edilmesinde kullanılan bir tekniktir. Atomlar birbiri ile sürekli etkileşim halindedir ve itme-çekme kuvveti en önemli etkileşim türüdür. Atomlar arası mesafenin sürekli değişimi itme-çekmenin gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. İtme-çekme kuvvetinin birbirine eşit olduğu durumda atomlar arası mesafe azalarak kinetik ve potansiyel enerji oluşmaktadır. Oluşan bu kinetik enerji atomlar arası bağların oluşumuna neden olmaktadır. Moleküler bağlarda, içyapının oluşturduğu elementler ve bağların tipine (hidrojen, kovalent, dipol-dipol etkileşimleri vb.) bağlı olarak farklı frekanslarda titreşim meydana gelmektedir. Bu titreşim sonucu elektriksel alan oluşur ve dipol momenti değiştiği için kızılötesi ışın, madde tarafından absorplanmaktadır. Örnek moleküllerinin titreşimsel enerji seviyesi uyarılmış duruma gelmektedir (Stuart, 2003). Şekil 1.18’de FTIR cihazında numunenin kızılötesi ışını absorplaması gösterilmektedir.

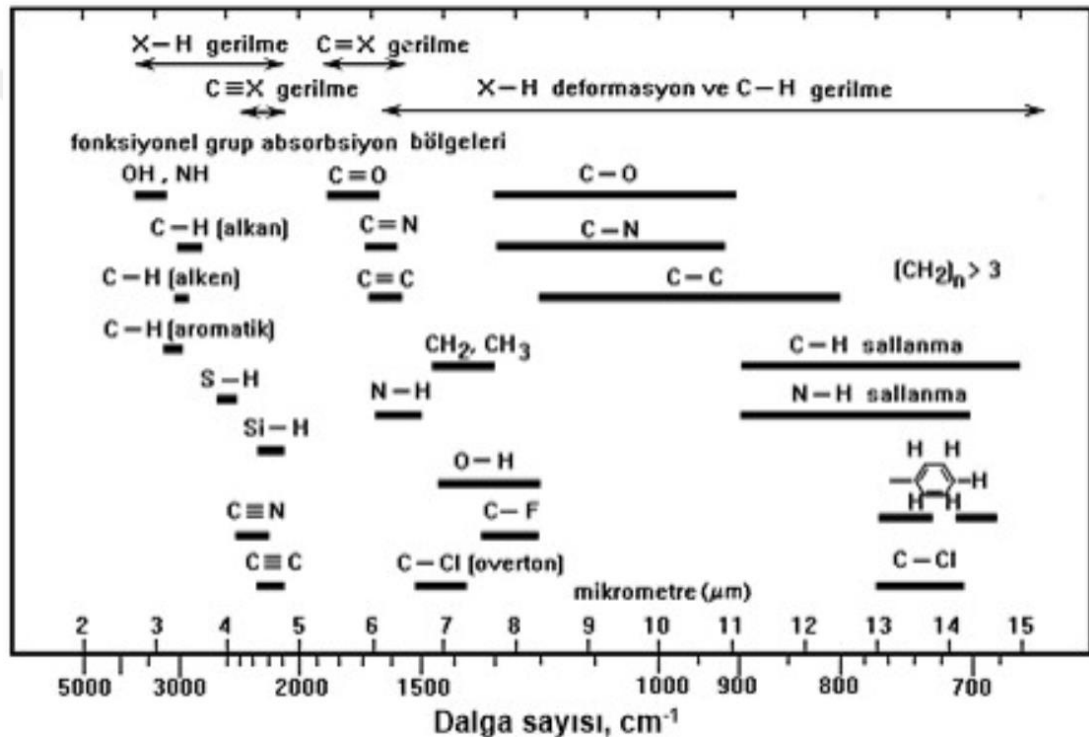


Şekil 1.18. FTIR spektroskopisi analiz prensibi (Mohamed vd., 2017)

FTIR’da moleküler titreşimler, gerilme (stretching) ve eğilme (bending) olmak üzere iki ana grupta incelenmektedir. Gerilme titreşimi, iki atom arasındaki bağ mesafesinin sürekli değişiminden kaynaklanır ve yeni bağların oluşumunu ifade etmektedir. İki bağ arasındaki açının değişimi ile eğilme titreşimi oluşmaktadır. Eğilme titreşimi; makaslama (scissoring), düzlem içi sallanma (rocking), düzlem dışı sallanma (wagging) ve burkulma (twisting) olmak üzere dört farklı şekilde gözlemlenmektedir.

Bağlar arasındaki açılar molekülün geometrisini etkilediğinden molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimini göstermektedir (Smith, 2011).

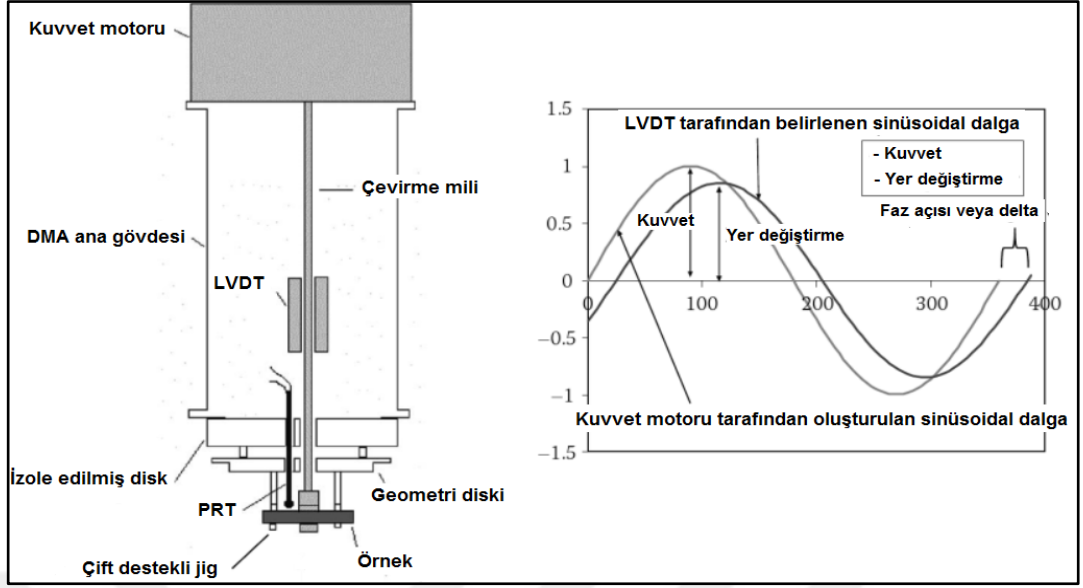
Absorpsiyon tepe noktasının frekansı, titreşim sonucu oluşan enerji boşluğu ile belirlenmektedir. Absorpsiyon tepe noktası yoğunluğu ise dipol momentinin değişimi ve enerji seviyeleri arasındaki geçiş ile ilişkilidir. Bu nedenle numunenin içerdiği fonksiyonel gruplar farklı spektrum aralıklarında pik vermektedir (Şekil 1.19). FTIR’da organik ve inorganik bileşiklerin kızılötesi ışını absorpladığı bölge olduğu için $4000-400\text{ cm}^{-1}$ spektrum aralığı yaygın olarak kullanılmaktadır (Smith, 2011).



Şekil 1.19. FTIR spektroskopisinde bazı fonksiyonel grupların gözlemlendiği dalga sayısı aralıkları (Smith, 2011c)

1.5.2.4. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz (DMA), bir malzemenin elastik modülünü ve mekanik sönümleme veya enerji yayma özelliklerini frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirleyen bir yöntemdir (Sandler vd.,1998). DMA testi ile polimerik malzemelerin depo modülü, kayıp modül, kayıp faktör veya $\tan \delta$, kompleks ve dinamik viskozite, camsı geçiş sıcaklığı gibi reolojik ve viskoelastik özellikleri belirlenebilir (Kodal, 2014). DMA testinde örnek malzemeye uygulanan kuvvet ve malzemenin tepkisi şematik olarak Şekil 1.20’de verilmiştir.



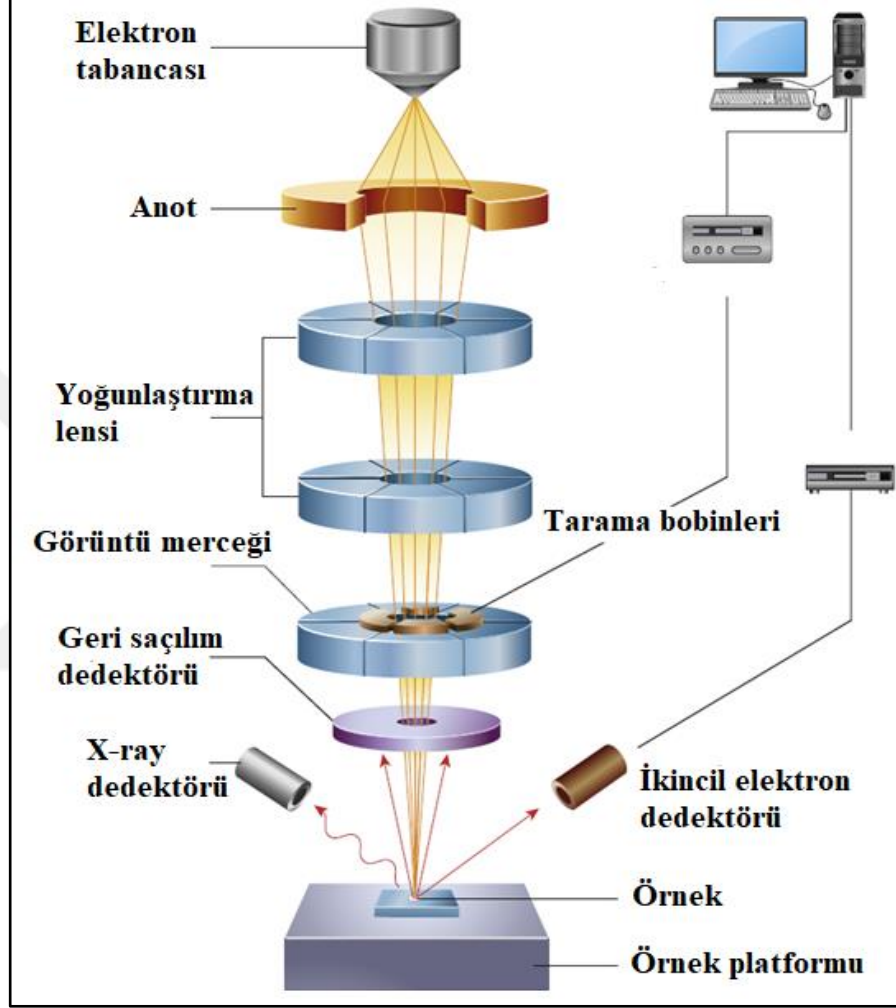
Şekil 1.20. DMA cihazı çalışma prensibi

DMA analizleri ile ayrıca polimer karışımlarının karışabilirliği hakkında da bilgiler elde edilebilmektedir. Polimer karışımlarının homojen karışımlar oluşturması durumunda tek bir T_g gözlemlenirken, aksi durumda her bir bileşene ait T_g değerleri tespit edilmektedir. Ayrıca, uyumlaştırıcı içeren polimer karışımlarında ise DMA analizi sonucu elde edilen T_g değerlerinin bileşenlerin T_g değerlerine doğru kayması da polimer karışımını oluşturan fazlar arasında uyumluluğun arttığına bir göstergesi olarak ele alınmaktadır (Stuart B., 2003).

1.5.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), katı örneklerin yüzeyinde yüksek enerjili elektronlar aracılığı ile çeşitli sinyaller üretilmesi ile malzemenin analiz edilmesini sağlamaktadır. Şekil 1.21’de SEM’in çalışma prensibi gösterilmektedir. Mikroskobun üstünde bulunan elektron tabancası ile üretilen elektron demetleri dikey bir yol boyunca ilerlemektedir. Elektron demetleri örnek ile etkileşime girdiğinde örnekten elektron kopar. Hızlandırılmış elektronlar yüksek miktarda kinetik enerjiye sahiptir ve katı numune ile etkileşime girdiğinde çeşitli sinyaller şeklinde yayılmaktadırlar. Bu sinyaller; ikincil elektron, geri saçılmış elektron, foton, görünür ışık ve ısıdan oluşmaktadır. X-ışınları, geri saçılmış elektronlar ve ikincil elektronlar dedektörde toplanmaktadır. Dedektörde toplanan ikincil ve geri saçılmış elektronlar örneğin SEM görüntüsünün elde edilmesini sağlamaktadır (Reimer, 1998). Tipik uygulamalar arasında mikroyapısal özellik boyutlarının ve dağılımlarının/yoğunluğunun ölçülmesi,

nesnelerin 3 boyutlu morfolojisinin ölçülmesi, parçacıkların (boyut, sayı ve şekil) ölçülmesi, gözenekliliğin (boyut, dağılım ve tortuosity), çatlakların (boyut, şekil, uzunluk ve ara bağlantı) incelenmesi ve kırık yüzeyleri ve tribolojik aşınma yüzeyleri gibi arıza alanlarının ölçülmesi sayılabilir (Inkson, 2016).

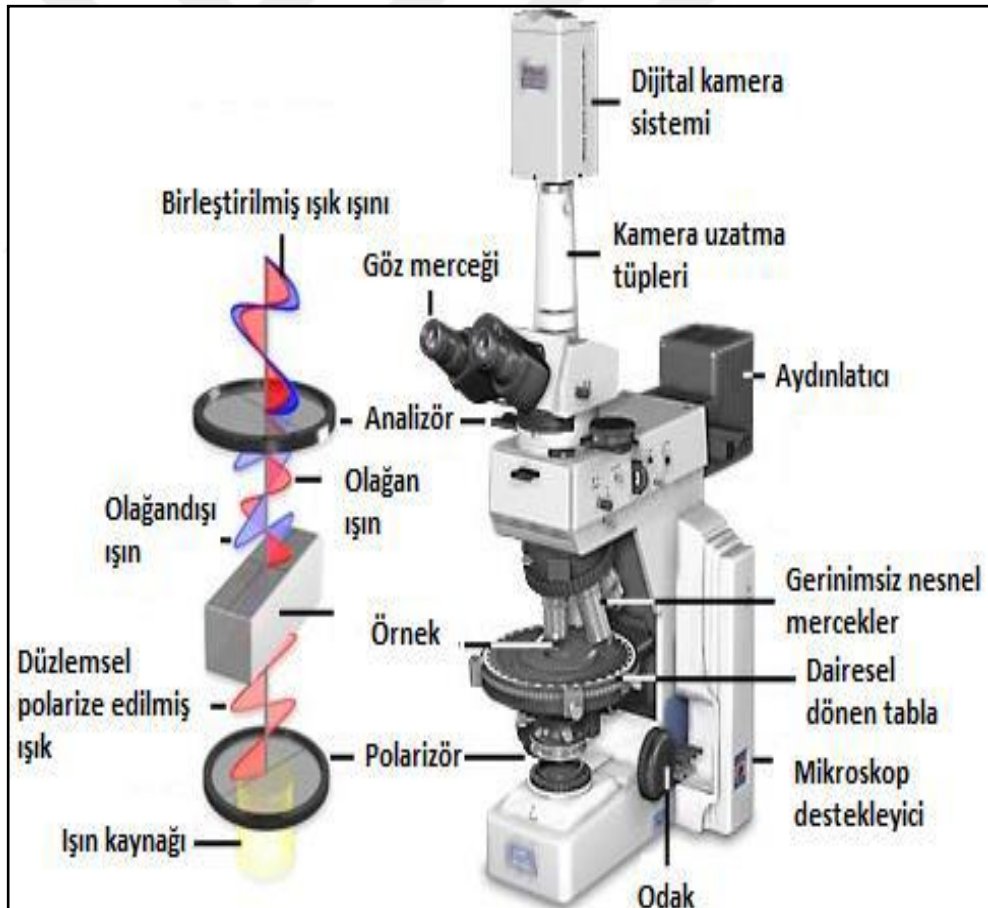


Şekil 1.21. SEM cihazı çalışma prensibi (Reimer, 1998)

1.5.2.6. Polarize optik mikroskop (POM)

Polarize optik mikroskop (POM), anizotropik numunelerin nicel ve nitel analizi için tasarlanmış yüksek hassasiyet ve yüksek çözünürlüklü bir ışık mikroskobudur. Farklı kırılma indeksine sahip mineraller arasındaki emilim rengi ve optik yol sınırları hakkında bilgi sağlayabilir ve bu teknik aynı zamanda izotropik ve anizotropik maddeler arasında ayırım yapabilmektedir. Ayrıca, kontrast artırıcı teknik ile anizotropiye özgü optik özellikler kullanılarak tanımlama ve tespit amaçlı materyallerin yapısı ve bileşimi ile ilgili çok değerli ayrıntılı bilgiler elde edilebilir

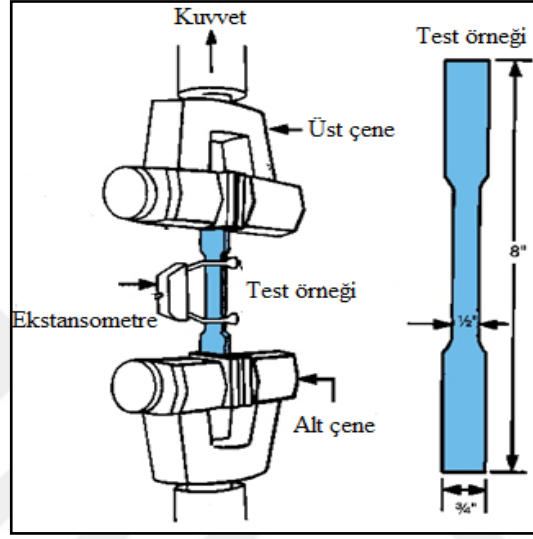
(URL-2). POM temelde iki farklı polarizörden oluşmaktadır. Birinci polarizör numune ve ışık kaynağı arasında ışık yolunda bir noktada bulunmaktadır. İkinci polarizör bir diğer ismiyle analizör, nesnel mercek açıklığı ve kamera portu arasındaki optik yolda bulunmaktadır. Şekil 1.22’de, POM cihazı ve bölümleri ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. POM ile entegre edilebilen ekstra cihazlar ile sıcaklıkla birlikte malzemedeki hal ve faz değişimleri gözlemlenebilir. Dönen platform üzerine yerleştirilen bir ısı plakası (hot stage) sayesinde numune POM altında kontrollü bir şekilde ısıtılıp soğutulabilir. Sıcaklık değişimi ile gerçekleşen faz değişimi POM kamera sistemi yardımı ile yüksek kalitede fotoğraflanabilir ya da video çekilebilir. Böylece, kristalizasyon gibi faz değişim süreçlerinde çekirdeklenme, embriyo kristal oluşumu ve kristallerin büyümelerini eş zamanlı olarak gözlemlenebilir ve morfolojileri hakkında bilgi edinilebilir (URL-3).



Şekil 1.22. POM cihazının çalışma prensibi

1.5.2.7. Çekme testi

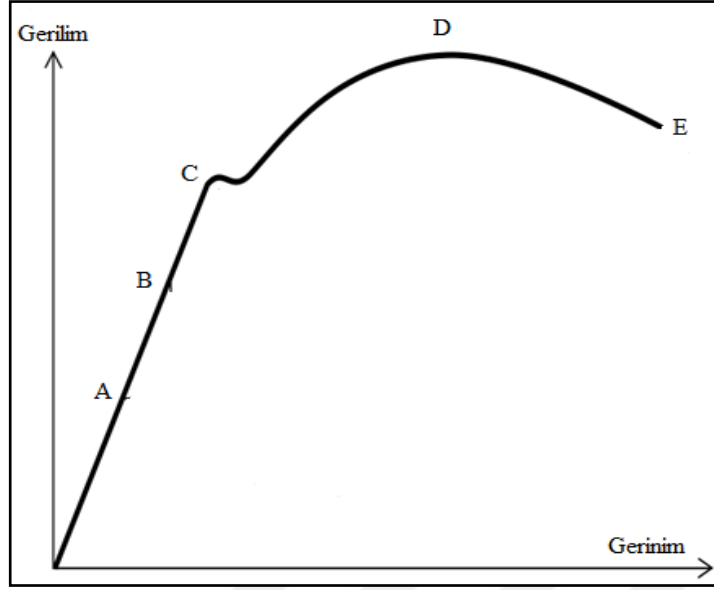
Malzemelerin çekme dayanımı, kopmada uzama ve elastisite modülü gibi mekanik özelliklerinin belirlenmesi çekme testi ile gerçekleştirilmektedir. Çekme cihazı temel olarak hareketli üst çene, sabit alt çene ve ekstansometreden oluşmaktadır. Şekil 1.23'de çekme testinin gerçekleştirildiği bir çekme test cihazının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.23. Çekme test cihazı şematik gösterimi

Standartlara uygun hazırlanmış, genellikle papyon şeklindeki örnek iki çene arasına yerleştirilerek test gerçekleştirilmektedir. Örneğin sabit deformasyon hızında çekildiği sırada deformasyona karşı gösterdiği direnç (gerilme) ölçülerek uzama (gerinim) verisine karşı kaydedilmektedir. Test, örnek kopana kadar devam eder. Şekil 1.24'de örnek bir gerilme-gerinim eğrisi gösterilmektedir.

A noktasında malzeme elastik davranış göstermektedir. B noktasında malzeme elastiklik limitine ulaşmıştır ve bu noktadan sonra plastik deformasyon gözlemlenmektedir. C noktası akma noktasıdır; D noktasında maksimum gerilme elde edilir ve E noktası örneğin koptuğu anı temsil etmektedir. Gerilme-gerinim eğrisinin altında kalan alan malzemenin tokluğunu verir ve tokluk malzeme kopana kadar örneğin soğurduğu enerjidir. Eğrinin başlangıç bölgesinin eğiminden Young modülü hesaplanmaktadır. Young modülü malzemenin kimyasal bileşimine bağlı karakteristik bir özelliğidir (Nielsen vd.,1994).

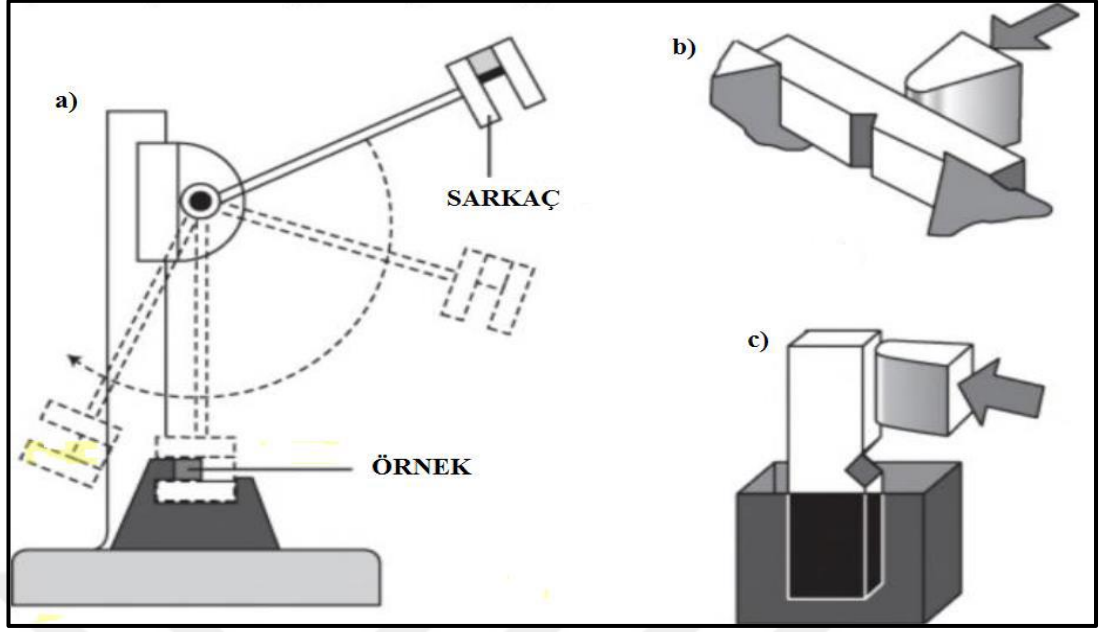


Şekil 1.24. Örnek bir gerilme-gerinim eğrisi

1.5.2.8. Darbe testi

Darbe testinde, belirli bir hızda ani bir yük ile karşılaşan polimerik bir malzemenin absorbe ettiği enerji belirlenir. Bir polimerin darbe dayanımı, Izod ve Charpy testleri dahil olmak üzere bir dizi teknik kullanılarak ölçülebilir (Seymour vd.,1984). Hem Izod hem de Charpy testinde, belirli bir yükseklikten belirli bir hızda bırakılan çekiç numuneye çarpmakta ve malzemenin kırılması için gerekli enerji miktarı çekicinin kinetik enerjisindeki kayıptan belirlenmektedir (Annual Book).

Herhangi bir malzeme ani bir darbeye maruz bırakıldığında malzemenin gösterdiği direnç darbe testi ile belirlenebilmektedir. Farklı bir ifade ile tokluk, kırılma öncesinde bir numunenin absorplayabileceği enerji miktarıdır. Bir malzemenin performansı ve de servis ömrü darbe dayanımı ile ilişkilidir. Darbe dayanımı, malzemenin performansını, ürün güvenilirliğini ve servis ömrünü etkiler. Malzemenin geometrisi, analizin gerçekleştirildiği sıcaklık ve hız gibi faktörler darbe dayanımını etkiler (Campo,2000). Her iki test tekniği, çentikli ya da çentiksiz bir test numunesi üzerine, standart bir yükseklikten bırakılan bir sarkacın malzemeye çarpması prensibine dayanmaktadır. Bu iki test tekniği de malzemelerin yerleştirilme konumu ve çentikli bölgenin bulunacağı yön haricinde oldukça benzemektedir. Izod testinde örneğin bir ucu boşta olduğu için örnek daha kırılğan bir yapı sergilemektedir (Kodal,2014). Şekil 1.25'te darbe testlerinin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 1.25. Darbe testlerinin şematik gösterimi: a) Hareketli sarkaç; örnek pozisyonu, b) Charpy testi, c) Izod testi (Kodal,2014)

Charpy testinde darbe dayanımı, R_{CH} (kJ/m^2), Eşitlik (1.1) kullanılarak hesaplanır;

$$R_{CH} = \frac{E_{abW}}{(B-a)} \quad (1.1)$$

Izod testinde ise darbe dayanımı, R_{IZ} (J/m), Eşitlik (1.2) kullanılarak hesaplanır;

$$R_{IZ} = \frac{E_{abW}}{(B-a)} \quad (1.2)$$

Burada; w, malzeme genişliğini, B, malzeme kalınlığını ve a ise malzemedeki çentik derinliğini göstermektedir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1. PBS/POM Karışımları

Jiao ve arkadaşları 2019 yılında yaptıkları çalışmada, polioksimetilen/poli(bütilen süksinat) (POM/PBS) karışımlarının karışabilirliğini, kristallenme davranışlarını ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Eriyik harmanlama işleminden önce POM ve PBS 80°C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutulmuştur. Karışımlar Haake PolyLab QC çift vidalı mikser ile hazırlanmıştır. Örnekler 190°C'de 20 rpm'de 2 dak ve 50 rpm'de 5 dak süreyle karıştırılmıştır. Eriyik harmanlamadan sonra elde edilen tüm numuneler 3 dakika boyunca 190°C'de 10 MPa'lık bir basınç altında sıcak preslenmiş ve daha sonra su ile ortam sıcaklığına soğutulmuştur. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları işlemi için numuneler önce 10°C/dak'lık bir ısıtma hızında 20°C'den 200°C'ye ısıtılmış ve ardından termal geçmişi ortadan kaldırmak için 5 dakika boyunca 200°C'de bekletilmiştir. Daha sonra numuneler 10°C/dak soğutma hızında 20°C'ye soğutulmuştur. POM/PBS karışımlarının morfolojilerini gözlemek için polarize optik mikroskop kullanılmıştır. Örnekler ilk olarak 200°C'ye ısıtılmış ve termal geçmişi silmek için 5 dakika eriyik halde tutulmuştur. Daha sonra örnekler, POM ve PBS'nin kristalizasyon sürecini gözlemek için 20°C/dak soğutma hızı kullanılarak sırasıyla 145°C ve 90°C'ye soğutulmuştur. Saf POM ve saf PBS için erime sıcaklıkları sırasıyla yaklaşık olarak 165°C ve 112°C olarak rapor edilmiştir. Ayrıca PBS içeriği >% 60 olan karışımlarda POM'un çoklu erime davranışı sergilediği gözlemlenmiştir. Bu durum POM kristallerinin erime ve ardından yeniden kristallenme eğiliminde olmasından kaynaklanmasına bağlanmıştır. Büyük ΔT_m 'den kaynaklı olarak, PBS'nin POM'un kristalizasyonu sırasında eriyik halinde olduğu ve POM'un kristalizasyonunun büyük miktarda amorf PBS zincirleri tarafından baskılandığı ifade edilmiştir. Bu durumun ise POM ve PBS zincirleri arasındaki interdifüzyondan başka bir ifadeyle zincirlerin iç içe geçmesinden kaynaklandığı ve bu durumun eriyik halde POM ve PBS'nin karışılabilir olduğunu gösterdiği yazarlar tarafından belirtilmiştir.

Bunlara ilaveten, POM'un 3D yapıda sferülitler halinde kristallendiği ve oluşan bu sferulit yapıların radyal büyüme yönü boyunca lamellerin bükülmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Lotz ve Cheng, 2005). Yazarlar ayrıca, PBS içeriğinin >% 50 olduğu karışımlarda, örneğin kütlece %80 PBS içeren 20/80 POM/PBS harmanlarında, PBS'nin kristallenme hızının saf PBS ile kıyaslandığında daha hızlı olduğunu tespit etmişlerdir. POM varlığında PBS'nin kristallenme hızındaki bu artış POM'un PBS için bir çekirdeklendirici ajan gibi davranmasına atfedilmiştir. Ayrıca, bir polimer karışımında bileşenler arasındaki karışabilirlik ve etkileşimin erime sıcaklığındaki azalmadan belirlenebileceği belirtilmiştir. Bu durumu açığa kavuşturmak için Hoffman eşitliği kullanılarak bileşenlerin denge erime sıcaklıkları (T_m^0) hesaplanmıştır. Elde edilen bulgular, POM'un T_m^0 değerinde belirgin azalmalar olduğunu ve bu durumun da eriyik fazda POM ve PBS arasındaki spesifik etkileşimi gösterdiği ifade edilmiştir.

POM ve PBS'in moleküller arası etkileşimleri ileri boyutta araştırmak için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) analizleri eriyik fazda da (190°C'de) gerçekleştirilmiştir. FTIR analizinden elde edilen bulgular POM'un metilen grupları ile PBS'nin ester bağları arasında bir etkileşim olduğunu göstermiştir. Tüm bu çalışmalara ilave olarak, karışımı oluşturan bileşenlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) dinamik mekanik analiz (DMA) ile de tespit edilmiştir. Her ne kadar yazarlar tarafından PBS ve POM'un karışabilir olduğu yapılan farklı karakterizasyon teknikleri ile ifade edilse de, DMA analiz sonuçlarından saf POM ve saf PBS'ye ait sırasıyla -64°C ve -19°C'de iki T_g değeri elde edilmiştir. PBS/POM kompozisyon oranından bağımsız olarak çalışma kapsamında hazırlanan tüm harmanlarda, biri PBS'nin diğeri ise POM'un T_g 'sine yakın camsı geçiş sıcaklıkları DMA analizleri ile tespit edilmiştir. Karışımlarda iki farklı camsı geçiş sıcaklığının gözlemlenmesi ise PBS/POM karışımlarının interfibriler yapıda olmasına bağlanmıştır. Hem POM hem de PBS'nin birbirinden bağımsız kristal demetleri oluşturduğu ve bu kristal demetlerin birbirlerine doğru penetre ettikleri de yazarlar tarafından ifade edilmiştir. Mekanik testlerden elde edilen bulgular ise POM'un tokluk değerinin PBS ile harmanlanması sonucu kayda değer şekilde arttığını göstermiştir. Ayrıca, PBS/POM karışımlarında POM kristallerinin varlığının PBS'nin ısıl direncini pozitif yönde etkilediği çalışma kapsamında tespit edilmiştir (Jiao vd.,2019).

2.2. PBS/CNT Kompozitlerin Ve PBS Esaslı Harmanların Kristalizasyon Kinetiği

Yarıcı ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları çalışmada, yüzeyi asit ve farklı molekül ağırlığına sahip alkoller ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve PBS nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğini incelemiştir (Yarıcı, 2018). MWCNT farklı yükleme oranlarında (%0,5 ve %1) PBS matris ile eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak karıştırılmıştır. PBS/MWCNT kompozitlerine ilave olarak, nitrik asit ve farklı molekül kütlelerinde (hekzanol, oktadekanol ve hakzakasanol) alkoller kullanılarak MWCNT yüzeyleri modifiye edilmiş ve yüzeyi modifiye edilmiş MWCNT/PBS nanokompozitleri çalışma kapsamında hazırlanmıştır. Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) sırasıyla, MWCNT'nin modifikasyon öncesi ve sonrası nanotüp yüzeylerinde meydana gelen kimyasal bağ ve yapısındaki değişiklikleri analiz etmek için kullanmışlardır. Yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş nanoparçacıkların PBS matrisi içindeki dağılımları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile araştırmışlardır. Yüzeyi modifiye edilmemiş ve asit ve farklı molekül kütlelerinde alkoller ile modifiye edilmiş MWCNT'lerin farklı çözücüler içindeki davranışları ve ayrıca PBS matrisindeki dağılımları polarize optik mikroskobu (POM) ile incelenmiştir. PBS ve PBS/MWCNT nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristallenme kinetiği, Avrami, Ozawa ve birleştirilmiş Avrami-Ozawa kinetik modelleri ve MWCNT'nin çekirdeklenme aktivitesi Dobrev ve Gutzow modeli ile değerlendirmişlerdir. FTIR ve TEM analizleri, MWCNT'lerin yüzey modifikasyonunun gerçekleştiğini doğrulamışlardır. Karbon nanotüplerin farklı çözücülerdeki davranışı ve MWCNT'lerin çözücülerdeki dağılımı su/kloroform sistemi ile incelenmiştir. Saf MWCNT'nin Van der Waals etkileşimlerinden dolayı PBS matrisinde topaklanma eğiliminde olduğu ve su/kloroform sisteminden herhangi birisini tercih etmediği ifade edilmiştir. MWCNT'nin asit ile oksidasyonu sonucunda MWCNT yüzeyinde oluşan karboksilik asitler nedeni ile hidrofilik yapı kazandığı ve su fazını tercih ettikleri gözlemlenmiştir. Hem saf hem de yüzeyi modifiye edilmiş MWCNT'lerin, PBS'nin kristalizasyon hızını arttırdığı gözlemlenmiştir. Elde edilen bu bulgular MWCNT'nin PBS için çekirdeklendirici bir ajan gibi davrandığını göstermiştir. Asitle muamele edilmiş MWCNT'nin (F-MWCNT) düşük yükleme oranlarında, saf PBS'e kıyasla PBS'nin kristalizasyon hızını bir dereceye kadar

arttırdığı ancak yüksek yükleme oranlarında hidrofilik doğasından kaynaklı PBS'nin kristallenmesi üzerine bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Her bir karbon nanotüpün çekirdeklenme aktivitesi en yüksekte en düşüğe doğru sırasıyla saf MWCNT> oktadekanol ile modifiye edilmiş, O-MWCNT> hekzanol ile modifiye edilmiş, H-MWCNT> F-MWCNT şeklinde olduğu elde edilmiştir. Saf PBS ve PBS/MWCNT ile kıyaslandığında, PBS/kimyasal olarak değiştirilmiş modifiye edilmiş MWCNT nanokompozitlerinin daha düşük aktivasyon enerjisine, ΔE , sahip olduğu tespit edilmiştir. POM analizleri Saf PBS'ye göre modifiye edilmiş MWCNT içeren PBS'de eriyikten soğutma esnasında sferulit oluşumunun daha yüksek daha yüksek sıcaklıklarda başladığını göstermiştir. Genel bir yorum yapılacak olursa, kimyasal olarak modifiye edilmiş MWCNT nanopartiküllerinin saf PBS'nin izotermal olmayan kristallenme hızını artırdığı sonucuna varılmıştır (Yarıcı vd., 2018).

Filizgök ve arkadaşları 2016 yaptıkları çalışmada, karbon nanotüp (CNT), karbon - karası (CB) ve fulleren (F) gibi karbon temelli nano dolguların PBS'nin izotermal olmayan kristallenme kinetiği üzerindeki etkisini incelemiştir (Filizgök, 2016). Kütlece %0,5 ve %1 oranında nanotanecek içeren PBS nanokompozitleri çift vidalı bir laboratuvar ölçekli ekstrüder kullanarak elde edilmiştir. Sferulit morfoloji ve kristal büyümesi sıcak aşamalı POM ile gözlemlenmiştir. İzotermal olmayan kristallenme kinetiği çalışmaları diferansiyel tarama kalorimetre (DSC) cihazı kullanarak farklı soğutma hızlarında (5, 15, 25 ve 50°C/dak) gerçekleştirilmiş ve izotermal olmayan kristallenme kinetiği Avrami, Ozawa ve birleştirilmiş Avrami - Ozawa kinetik modelleri ile çalışılmıştır. POM ve TEM analizleri, güçlü van der Waals etkileşimlerinden kaynaklı her bir nanoparçacığında PBS matrisinde mikron düzeyinde birincil topaklanmalar oluşturduğu ve bu agglomeratların biraraya gelme eğiliminde oldukları gözlemlenmiştir. DMA sonuçlarından, camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda tüm nanokompozitlerin saf PBS'ye göre daha yüksek depo modülü değerleri sergilediği ve en yüksek depo modülü değerinin %1 CNT içeren PBS/CNT nanokompozitinde elde edildiği tespit edilmiştir. Bu durumun, CNT ve PBS arasında daha yüksek arayüzey alanından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Birleştirilmiş Avrami-Ozawa kinetik modeline göre, saf PBS ve PBS nanokompozitlerin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğinin birincil aşamasını iyi bir şekilde tanımladığı belirlenmiştir. Eriyik kristalizasyon kinetiği sonuçlarına göre, nano dolgu ilavesi

PBS'nin kristalizasyon hızı artmış ve CNT'nin diğer nano dolgulara göre en etkili çekirdeklenme ajanı olduğu tespit edilmiştir (Filizgok vd., 2016).

Bin ve arkadaşları 2011 yaptıkları çalışmada, PBS ve farklı oranlarda pamuk sapı lifi (CSBF) kullanarak polimerik kompozitler hazırlamışlar elde edilen örneklerin Avrami, Ozawa ve birleştirilmiş Avrami-Ozawa kinetik modelleri ile izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğini incelemiştirler. DSC ile örnekler oda sıcaklığından 160 °C'ye kadar 30 °C/dak ile ısıtıldıktan sonra termal geçmişi ortadan kaldırmak için 3 dakika bekletme ve sonrasında farklı soğutma hızlarında (5, 10, 20, 30 °C/dak) oda sıcaklığına kadar soğutulmuşlardır. DSC analiz sonuçları, artan soğutma hızıyla birlikte kristalizasyon hızının arttığı fakat çekirdeklenme yoğunluğu ve % kristalitenin azaldığını ve kristallenmenin %50 tamamlanması için geçen sürenin ise azaldığını göstermiştir. Avrami kinetik modeli sonuçları; Jeziorny hız sabiti Z_c 'nin PBS/CSBF kompozitlerinde saf PBS'ye kıyasla verilen herhangi bir soğutma hızında daha düşük değerler sergilediğini, başka bir ifadeyle elyafların varlığında PBS'nin kristallenmesinin baskılandığını göstermiştir. Ayrıca, PBS/CSBF harmanlarında verilen herhangi bir yükleme oranında, Z_c değerleri kendi aralarında değerlendirildiğinde artan soğutma hızı ile Z_c değerinin arttığı görülmüştür. Ayrıca, yapılan çalışmada yazarlar her ne kadar CSBF'nin kristalizasyon hızını azaltsa da PBS'in çekirdeklenmesini artırdığını ve PBS için bir çekirdeklendirici ajan gibi davrandığını tespit etmişleridir. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmalarında, Ozawa modelinde elde edilen grafiklerde doğrusallık olmadığı için Ozawa modelinin geçersiz olduğu görülmüştür. Birleştirilmiş Avrami-Ozawa kinetik modeli sonuçları ise, saf PBS'in $F(T)$ değerinin PBS/CSBF karışımlarından daha yüksek olduğu bununda karışıma eklenen liflerin kristalizasyon hızını düşürmesinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. POM analiz sonuçları, CSBF'nin çekirdeklenme yoğunluğunu artırırken sferulitlerin boyutunu küçülttüğü ve kristal yapıların kusurlu bir hal almasına neden olduğunu bildirmişlerdir (Bin vd., 2011).

Liang ve Zhaobin 2011 yılında yaptıkları çalışmada, çözeltiden dökme yöntemi ile ağırlıkça %0,5 ve %1 modifiye edilmiş MWCNT (f-MWCNT) takviyeli PBS nanokompozitlerini hazırlamışlardır. PBS matrisi içerisinde MWCNT dağılımını; TEM ve SEM ile PBS/MWCNT nanokompozitlerinin termo-mekanik özelliklerini ise DMA ile incelemiştirler. Ayrıca çalışma kapsamında farklı soğutma hızlarında

izotermal olmayan eriyik kristalizasyonu, farklı kristalizasyon sıcaklıklarında izotermal eriyik kristalizasyonu, sferulit morfolojisi ve saf PBS ve nanokompozitlerinin kristal yapısı detaylıca ele alınmıştır. Hem izotermal hem de izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları f-MWCNT'nin bir çekirdeklendirici ajan gibi davranarak PBS'nin kristalizasyonunu artırdığını göstermiştir. Bununla birlikte, f-MWCNT ilavesinin PBS'nin kristal yapısı ve mekanizmasını etkilemediği ifade edilmiştir. DMA analiz sonuçları, kütlece %1 oranında f-MWCNT ilavesinin oda sıcaklığında PBS'nin depo modülünü %147 gibi kayda değer bir şekilde artırdığını göstermiştir (Liang ve Zhaobin, 2011).

Fathilah ve arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları çalışmada, farklı oranlarda (0,1, 0,5, 1, 3 ve 5 phr) karbon nanotüp (CNT) takviyeli PBS kompozitleri eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlamışlar ve elde edilen örneklerin ısıl, yapısal, mekanik, elektriksel iletkenlik ve reolojik özelliklerini incelemişlerdir. DSC analiz sonuçları, PBS/CNT kompozitlerinin kristalizasyon sıcaklıklarının saf PBS'den daha yüksek olduğunu göstermiştir. Elde edilen bu bulgular CNT'nin bir çekirdekleme ajanı gibi davranarak PBS'nin kristalizasyon hızını artırdığını göstermiştir. XRD analiz sonuçları, PBS/CNT kompozitlerinde daha keskin pik şiddetleri elde edildiğini göstermiştir. Mekanik analiz test sonuçlarından, CNT varlığında kopmada uzama değerlerinin azaldığı bununla birlikte CNT içeriğinin artmasıyla birlikte modül değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, CNT içeriğinin artmasıyla birlikte elektriksel iletkenlik değerlerinin kayda değer bir şekilde arttığı ifade edilmiştir. Reoloji analiz testleri ise, 3 ve 5 phr CNT içeren örneklerin eriyik fazda daha yüksek depo modülüne sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca, yüksek CNT yükleme oranlarında belirgin bir kayma incelenmesi davranışı gözlemlenmiştir. Yazarlar tarafından, çalışma kapsamında elde edilen bulgular doğrultusunda PBS/CNT kompozitlerinin polietilen ve polipropilen yerine kullanılabileceği ifade edilmiştir (Fathilah vd., 2010).

Shih ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada, eriyik harmanlama yöntemi ile PBS/MWCNT hibritleri hazırlamış ve örneklerin mekanik ve ısıl özelliklerini incelemişlerdir. Eriyik harmanlama bir çift vidalı ekstrüderde 120°C'de 5 dakika karıştırma süresi ve 60 rpm vida hızında gerçekleştirilmiştir. *N,N'*-disikloheksilkarbodiimid (DCC) dehidrat ajanı kullanarak MWCNT'leri (CNT-C18) modifiye etmişlerdir. Elde edilen örneklerin ısıl ve mekanik özelliklerini incelemek

amacıyla TGA, DSC ve DMA analizleri yapılmıştır. MWCNT'nin matris içindeki dağılımlarını gözlemek için SEM ve TEM testleri yapılmıştır. Yüzeyi modifiye edilmiş MWCNT'lerin polimer matris içinde homojen dağılımlarının neticesinde mekanik ve ısı özelliklerinin geliştiği ifade edilmiştir. TGA analiz sonuçları MWCNT ilavesinin PBS'nin ısı kararlılığını iyileştirdiğini göstermiştir. Örneğin kütlece %5 CNT-C18 içeren PBS'nin bozunma sıcaklığının 12,3°C artış gösterdiği tespit edilmiştir. DMA testinden elde edilen bulgular 25°C'de depo ve kayıp modül değerinin sırasıyla %120 ve %55 arttığını göstermiştir. PBS/CNT-18 örneklerinin yüksek anti-statik verimliliği sergilediği ve elektronik paketleme malzemesi olarak kullanılabilirliğinin geliştiği belirtilmiştir. DSC analiz sonuçları MWCNT'nin bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak PBS'nin kristalizasyon hızını artırdığını göstermiştir (Shih vd., 2008).

Pramoda ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yaptıkları çalışmada, poli(bütilen süksinat) (PBS) matrisine ağırlıkça (%0-2) yükleme oranlarında çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ilave ederek PBS'nin kristalizasyon kinetiği üzerine etkisini Ozawa ve birleştirilmiş Avrami-Ozawa kinetik modelleri ile incelemiştir. Nanokompozitlerin aktivasyon enerjileri Kissinger, Takhor ve Augis-Bennett yöntemleri ile çekirdeklenme aktivitesi ise Dobrev ve Gutzov modeli ile araştırılmıştır. DSC analiz sonuçları, artan MWCNT yükleme oranıyla birlikte PBS'nin kristallenme sıcaklık değerlerinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığını göstermiştir. Kristalizasyon yarılanma süresi ($t_{1/2}$) yani %50 kristallenmenin gerçekleşmesi için geçen sürenin soğutma hızı arttıkça azaldığı tespit edilmiştir. Birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinde, artan MWCNT yükleme oranlarıyla $F(T)$ değerinin azaldığı görülmüştür. Bu da nanokompozitlerdeki kristalizasyon işleminin, saf PBS'dekinden daha hızlı olduğunu göstermiştir. Kissinger matematiksel yaklaşımı sonuçlarına göre, saf PBS için aktivasyon enerjisi 175 kJ/mol iken, ağırlıkça % 0,1 ve 0,2 MWNT içeren nanokompozitlerde aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 235 ve 263 kJ/mol olarak tespit edilmiştir (Pramoda vd.,2009).

2.3. POM/CNT Kompozitlerin Ve POM Esaslı Örneklerin Kristalizasyon Kinetiği

Li ve arkadaşları tarafından yakın zamanda gerçekleştirilen bir çalışmada, bir çift vidalı ekstrüder ile eriyik harmanlama yöntemiyle farklı yükleme oranlarında

polioksümetilen (POM) / poli(laktik asit) (PLA) karışımları hazırlanmıştır. Örneklerin mekanik özellikleri, kristallenme davranışı ve kinetiği, termal bozunma kinetiği ve stabilitesi, ömür tahmini ve enzimatik bozunma davranışı çalışma kapsamında ele alınmıştır. Spesifik moleküler yapısı ve yüksek kristalinitesinden dolayı POM'un termodinamik olarak diğer polimerlerle nadiren karışabildiği ifade edilmiştir. POM ve PLA'nın düşük sıcaklıkta eriyik halinde kısmen karışabildiği ve yüksek sıcaklıklarda fazların birbirinden ayrıldığı gözlemlenmiştir. DSC analiz sonucuna göre, POM/PLA harmanları için iki farklı camsı geçiş sıcaklığı (T_g) gözlemlenmiştir. Bu durum POM/PLA harmanlarının kısmi karışabilir olmasına bağlanmıştır. Harmanların izotermal olmayan ve izotermal kristallenme davranışları üzerine yapılan çalışmalar, PLA içeriğinin artmasıyla harmanların kristallenme hızlarının sürekli olarak azaldığını göstermiştir (Li vd., 2019).

Zhao ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) takviyeli polioksümetilen (POM) nanokompozitlerini çift vidalı ekstrüder kullanarak hazırlamışlardır. Örneklerin mekanik özellikleri çekme testi, izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği Avrami modeli ve oluşan kristal yapıların morfolojileri polarize optik mikroskop ile incelenmiştir. MWCNT içeriğinin artması ile POM'un modül değeri, kopmadaki uzama ve darbe dayanımının arttığı elde edilmiştir. Ancak ağırlıkça %2 ve %5'lik MWCNT yükleme oranlarında mekanik özelliklerde bir düşüş meydana gelmiştir. Bunun nedeninin yüksek MWCNT yüklemesinde POM matrisi içerisinde topaklanmalara yol açmış olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. DSC verileri incelendiğinde, kristallenme başlangıç sıcaklığı ($T_{c,onset}$) ve kristallenme pik sıcaklığı ($T_{c,pik}$) değerleri saf POM ile kıyaslandığında MWCNT içeriğinin artmasıyla yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır. Ayrıca, kristalizasyon yarılanma süresi ($t_{1/2}$) değerlerinin MWCNT ilavesinin artmasıyla azaldığı elde edilmiştir. Buda MWCNT ilavesinin POM'un kristallenme hızını arttığı ve çekirdeklenme ajanı gibi davrandığını göstermiştir (Zhao vd., 2011).

Zhao ve Ye 2010 yılında yaptıkları çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) takviyeli polioksümetilen nanokompozitlerini, ultrasonik ışınlama ile desteklenen çözelti-buharlaştırma yöntemi ile hazırlamışlardır. MWCNT'lerin POM'daki dağılımını artırmak için, MWCNT'leri PEG (MWCNT-g-PEG) ile modifiye etmişlerdir. Modifiye edilen MWCNT'lerin yapısı ve morfolojisi FTIR ve geçirimli

elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Elde edilen nankompozitlerin ısı özelliklerini termogravimetrik analiz (TGA) ile mekanik özelliklerini ise çekme testi ile incelemiştir. POM'un ısı iletkenlik özelliklerinin MWCNT varlığında önemli derecede arttığını, buna karşın MWCNT-g-PEG'in ilavesi ile azaldığını gözlemlemiştir. Kompozitlerin mekanik özelliklerinin MWCNT-g-PEG'in ilavesi ile iyileştiği, MWCNT'nin ise POM matrisinde topaklanmalara neden olmasıyla zayıf mekanik özellikler sergilediği gözlemlenmiştir. TEM analizi sonucunda MWCNT-g-PEG'in POM ile güçlü afinite sergilediğini ve POM matrisinde MWCNT'lerin dağılımlarının iyileştiğini tespit etmişlerdir. MWCNT-g-PEG'in yapısı ile MWCNT'nin FTIR spektrumlarının karşılaştırılmasından elde edilen 3430 cm^{-1} 'deki geniş absorpsiyon bandı MWCNT'nin yüzeyindeki hidroksil gruplarının varlığına atfedilmiştir ve böylelikle modifiye işleminin başarılı olduğunu kanıtlamışlardır (Zhao ve Ye,2010).

Goriparthi ve arkadaşları 2018'de yaptıkları çalışmada, polioksimetilen (POM)'un mekanik, aşınma ve yorulma özelliklerini iyileştirmek amacıyla karbon nanotüp (CNT) takviyeli nanokompozitlerini hazırlamışlardır. POM/CNT nanokompozitlerini, ağırlıkça %0,25 ile %2 arasında değişen farklı konstantrasyonlarda fonksiyonelleştirilmiş CNT'ler ile hazırlamışlardır. CNT ve POM arasındaki uyumluluğu arttırmak için CNT'lerin yüzeyini karboksilasyon, silanasyon ve aminasyon gibi yöntemlerle modifiye etmişlerdir. Modifiye edilmiş CNT'lerin yüzeye eklenen farklı işlevsel grupları doğrulamak amacıyla Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ile karakterize etmişlerdir. 3400 cm^{-1} 'de (-OH) gerilme titreşimi, $1380-1740\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde karbonil grubunun (C=O) bulunması CNT'lerin yüzey modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermiştir. POM/CNT nankompozitlerinin morfolojik yapıları SEM analizi ile gerçekleştirilmiş ve silanlanmış CNT'lerin POM matrisi içerisinde daha iyi bir dağılım sergilediğini bulmuşlardır. Ağırlıkça %1 oranında silanlanmış CNT içeren nanokompozitlerin çekme, eğilme ve darbe özelliklerinin diğer oranlara göre daha iyi sonuçlar verdiğini elde etmişlerdir (Goriparthi vd.,2019).

2.4. Tez Çalışmasının Literatüre Yapacağı Katkılar

Yukarıda detaylı bir şekilde verilen literatür taraması ele alındığında, bu yüksek lisans çalışmasının özgün yönleri ve literatüre yapacağı katkılar aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir.

1- Literatürden de görüleceği üzere PBS/POM harmanları ile ilgili literatürde sadece bir çalışma bulunmaktadır. İlgili çalışmada PBS/POM harmanlarının kristallenme kinetiğinin incelenmediği görülmektedir. Bu yüksek tez çalışmasında POM yükleme oranının PBS'nin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğine etkileri Avrami ve Ozawa gibi kinetik modeller kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, örneklerin sferulit morfolojileri polarize optik mikroskop çalışmaları ile desteklenmiştir. Literatürde böyle bir çalışmanın olmaması tez çalışmasının özgün olan yönlerinden birisi olarak ele alınmaktadır. Böylece literatüre katkı konulmuş olacaktır.

2- Her ne kadar literatürde PBS/MWCNT ve POM/MWCNT nanokompozit sistemlerinin kristalizasyon kinetiği ile ilgili birkaç esere rastlansa da, MWCNT katkılı PBS/POM karışımları için kristalizasyon kinetiğinin incelendiği bir çalışma bulunmamaktadır. Bu bakımdan ele alındığında da yüksek lisans tez çalışmasının literatürdeki bu boşluğu doldurma potansiyeli bulunmaktadır. Ayrıca, MWCNT konsantrasyonunun da etkisi de bu yüksek lisans tezi kapsamında ele alınmıştır.

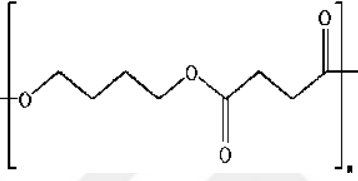
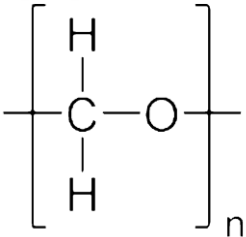
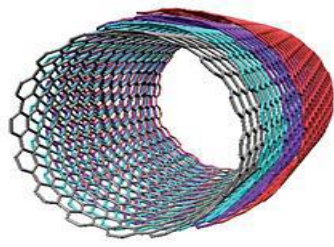
3- Tüm bu çalışmalara ilave olarak yüksek lisans tez çalışması kapsamında, PBS/POM, PBS/POM/MWCNT, PBS/MWCNT ve POM/MWCNT sistemlerinin mekanik, termo-mekanik, ısıl ve morfolojik özellikleri ve bileşenler arasındaki muhtemel kimyasal etkileşimler detaylı bir şekilde ele alınmış ve yapı-özellik bakımından detaylıca tartışılmıştır. Ayrıca, örneklerin mekanik, ısıl ve morfolojik özelliklerindeki değişimler kristalizasyon kinetiği çalışmaları ile sistematik bir şekilde karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır. Literatürde bu şekilde kapsamlı bir çalışma da bulunmamaktadır. Tüm bu yönler ele alındığında bu yüksek tez çalışmasının özgün olduğu düşünülmektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEMLER

3.1. Malzemeler

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan malzemeler ve genel özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	Ticari adı ve Firma	Kimyasal yapısı	Özellikleri
PBS	Bionolle, Reverdia		<ul style="list-style-type: none">○ Tm: 90-120°C○ Tg: -45-(-10)°C○ Yoğunluğu: 1,25g/cm³○ İyi işlenebilirlik
POM	Asetal, Delrin		<ul style="list-style-type: none">○ Tm: 160-180°C○ Tg: -60-(-90)°C○ %kristalinite: 70-80○ Yoğunluk; 1,35 g/cm³○ Yüksek mekanik özellikler
MWCNT	Nanografi		<ul style="list-style-type: none">○ Ortalama çapı: 8,0 nm○ Ortalama uzunluk: 1,5 µm○ Saflık derecesi: >%90○ Üstün elektririk ve ısı iletkenliği

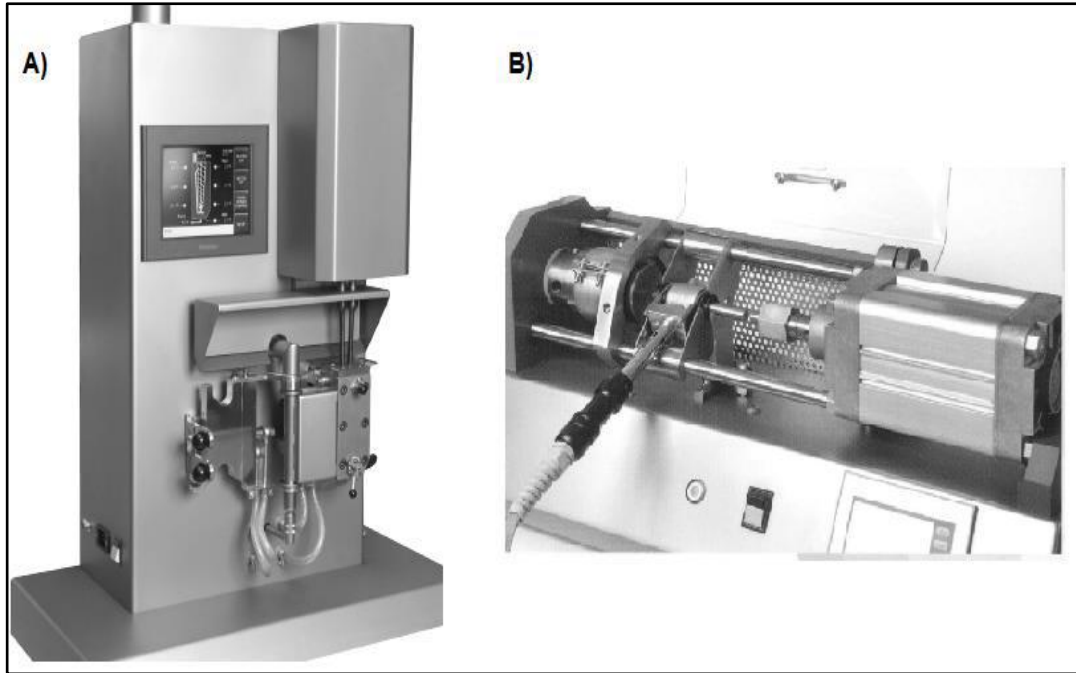
3.2. Yöntem

Bu kısımda tez çalışması kapsamında POM/PBS ve MWCNT içeren POM/PBS nanokompozitlerin hazırlanışı ve karakterizasyon yöntemlerinden bahsedilmiştir.

3.2.1. Harmanlama yöntemi ve enjeksiyon kalıplama ile numunelerin hazırlanması

Tez çalışması kapsamında hazırlanan örneklerin tamamı 15 ml hacimli ve çift vidalı bir Xplore marka mikro-harmanlayıcı kullanılarak elde edilmiştir. Harmanlama işleminin hemen ardından örnekler bir transfer silindiri yardımıyla mikro-harmanlayıcının kafa kısmından alınarak, standart test örnekleri elde etmek üzere Xplore model bir mikro-kalıpma cihazı kullanılarak kalıplanmıştır (Şekil 3.1).

PBS, POM ve PBS/POM karışımlarında MWCNT yükleme oranı kütlece %0,5 ve %1 olacak şekilde ele alınmıştır. Örnekler; 100 rpm vida hızı, 3 dakika alıkonma süresi ve 190°C kovan sıcaklığı proses şartlarında hazırlanmıştır. Mikro-enjeksiyon kalıplama cihazının eriyik sıcaklığı ve kalıp sıcaklığı sırasıyla 190°C ve 25°C'dir. Enjeksiyon basıncı ise 10 bardır. Karıştırma işleminden önce pellet halindeki POM ve PBS örnekleri 80°C'de 24 saat vakumlu etüvde kurutulmuştur. Tablo 3.2'de hazırlanan karışımların listesi ve isimlendirilmesi yer almaktadır.



Şekil 3.1. Tez çalışmasında kullanılan A) Xplore model mikro harmanlama cihazı, B) Xplore model mikro kalıplama cihazı

Tablo 3.2. Çalışma kapsamında hazırlanan örnekler

POM (%wt)	PBS(%wt)	MWCNT(%)	İsmlendirme
100	-	-	POM
-	100	-	PBS
99,5	-	0,5	POM/0,5MWCNT
99	-	1	POM/1MWCNT
-	99,5	0,5	PBS/0,5MWCNT
-	99	1	PBS/1MWCNT
25	75	-	25/75 POM/PBS
25	75	0,5	25/75 POM/PBS/0,5MWCNT
25	75	1	25/75 POM/PBS/1MWCNT
50	50	-	50/50 POM/PBS
50	50	0,5	50/50 POM/PBS/0,5 MWCNT
50	50	1	50/50 POM/PBS/1 MWCNT
75	25	-	75/25 POM/PBS
75	25	0,5	75/25 POM/PBS/0,5MWCNT
75	25	1	75/25 POM/PBS/1MWCNT

3.2.2. Karakterizasyon

Bu kısımda yüksek lisans tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen karakterizasyon teknikleri hakkında detaylı bilgiler verilmiştir.

3.2.2.1. Çekme testi

Örneklerin çekme testleri ISO 527–5A standardına uygun olarak 10mm/dakika çekme hızında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çekme testleri, enjeksiyonlu kalıplama ile kalıplanmış papyon (dog–bone) numunelere uygulanmış ve Instron 3345 model Universal Tester cihazı kullanılmıştır. Her bir karışımdan 4 tekrar yapılarak; örneklerin ortalama kopma dayanımı, elastisite modülü ve kopmadaki uzama değerleri belirlenmiştir.

3.2.2.2. Darbe testi

Örneklerin Izod darbe dayanımları ISO 180 standartına göre Ceast Resil Impactor cihazı ile tespit edilmiştir. Darbe testi öncesi örneklere 2 mm’lik V–şekilli çentik

açılmıştır. Sonuçlar her bir harmandan 4 tekrar yapılarak ve bu örneklerin ortalama değerleri alınarak hesaplanmıştır.

3.2.2.3. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Örneklerin depo ve kayıp modülü gibi viskoelastik özellikleri Perkin Elmer Pyris Diamond marka dinamik mekanik analiz cihazı (DMA) kullanılarak -100°C ile 150°C aralığında 3°C/dak ısıtma hızında 1 Hz frekansta gerçekleştirilmiştir.

3.2.2.4. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Saf POM, saf PBS, PBS/POM karışımları ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren PBS, POM ve POM/PBS nanokompozitlerin Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri Perkin Elmer Spektrum 100 model cihaz kullanılarak 4000-650cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir. MWCNT içeren numuneler siyah, MWCNT içermeyen numuneler ise beyaz olmasından dolayı detektör olarak sırasıyla germanyum ve elmas kristalleri kullanılmıştır. Elde edilen spektrallardan POM/PBS, POM/MWCNT, PBS/MWCNT ve POM/PBS/MWCNT arasındaki muhtemel etkileşimler incelenmiştir.

3.2.2.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Örneklerin ısıl kararlılığı, Mettler Toledo model termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı ile incelenmiştir. Analizler azot atmosferinde, örneklerin 15°C/dak ısıtma hızıyla 25°C'den 600°C'ye kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiş ve örneklerin ağırlık değişimlerinin gerçekleştiği sıcaklık değerleri tespit edilmiştir.

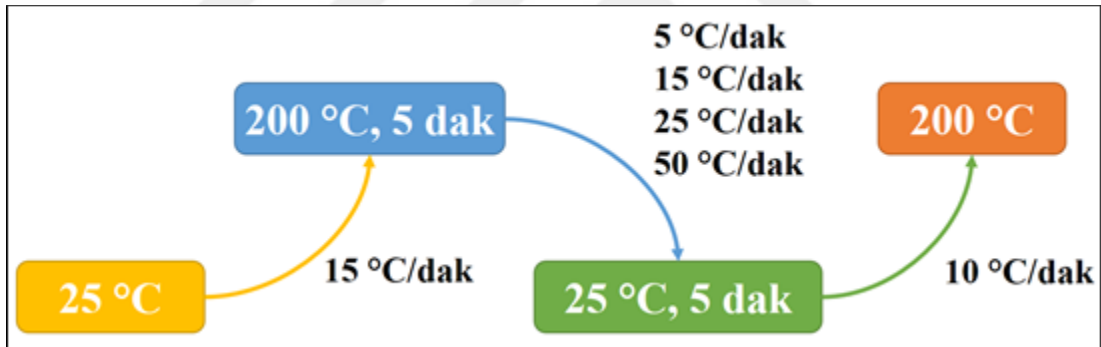
3.2.2.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Saf POM, saf PBS, PBS/POM karışımları ve MWCNT içeren nanokompozitlerin morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Hazırlanan örneklerin darbe testi sonucunda elde edilen kırılma yüzeyleri kullanılarak QUANTA 400F Field Emission SEM cihazı ile incelemeler gerçekleştirilmiştir. Analizden önce örnekler Au-Pd ile 3 nm kalınlığında kaplanmıştır.

3.2.2.7. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Saf PBS, saf POM, PBS/POM karışımları ve MWCNT içeren POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon davranışını incelemek için

enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile üretilen örneklerden elde edilen numunelerden yaklaşık 10 mg kadar örnek diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile analiz edilmiştir. DSC’de izlenen yol Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilmektedir. Örnekler öncelikle 25°C’den 200°C’ye 15°C/dak hızla ısıtılmıştır. Daha sonra termal geçişin ortadan kaldırılması amacıyla örnekler 200°C’de 5 dakika boyunca inert atmosfer ortamında bekletilmiştir. Ardından 5, 15, 25 ve 50°C/dak soğutma hızları kullanılarak oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, örneklerin kristallenmeleri sağlanmıştır. İkinci ısıtmada bu örnekler 10°C/dak hızla tekrar 200°C’ye ısıtılmışlardır. Farklı soğutma hızları ile kristallendirilmiş örneklerin ısıtılması ile elde edilen ikinci ısıtma termogramlarından relatif kristalinite değerleri elde edilmiştir. Relatif kristalinite ve kristallenme süresi eğrilerinden kristalizasyon yarılama zamanı ($t_{1/2}$) hesaplanmıştır. Kristalizasyon yarılanma süresi, POM, PBS, PBS/POM karışımları ve farklı oranda MWCNT içeren nanokompozitlerinin kristalizasyon hızlarının karşılaştırılması konusunda bilgi vermektedir.



Şekil 3.2. İzotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmalarında DSC analizinde izlenen yöntem

3.2.2.8. Polarize optik mikroskop (POM)

Saf PBS, saf POM, POM/PBS karışımları ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren nanokompozitlerin kristal gelişim morfolojisinin incelenmesi amacıyla Nikon LV100 POL marka polarize optik mikroskopa (POM) bağlı Linkam THMS 600 marka ısıtma tablası kullanılmıştır. Numunelerin kristallenme davranışları; örneklerin 25°C’den 200°C’ye 30°C/dak hız ile ısıtılıp bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmesinden sonra 1°C/dak soğutma hızıyla 30°C’ye kadar soğutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu ısıtma ve soğutma evrelerinde örnekler POM cihazı ile 200 kat büyütülmüş ve faz değişimleri video çekim ile kayıt altına alınmıştır.

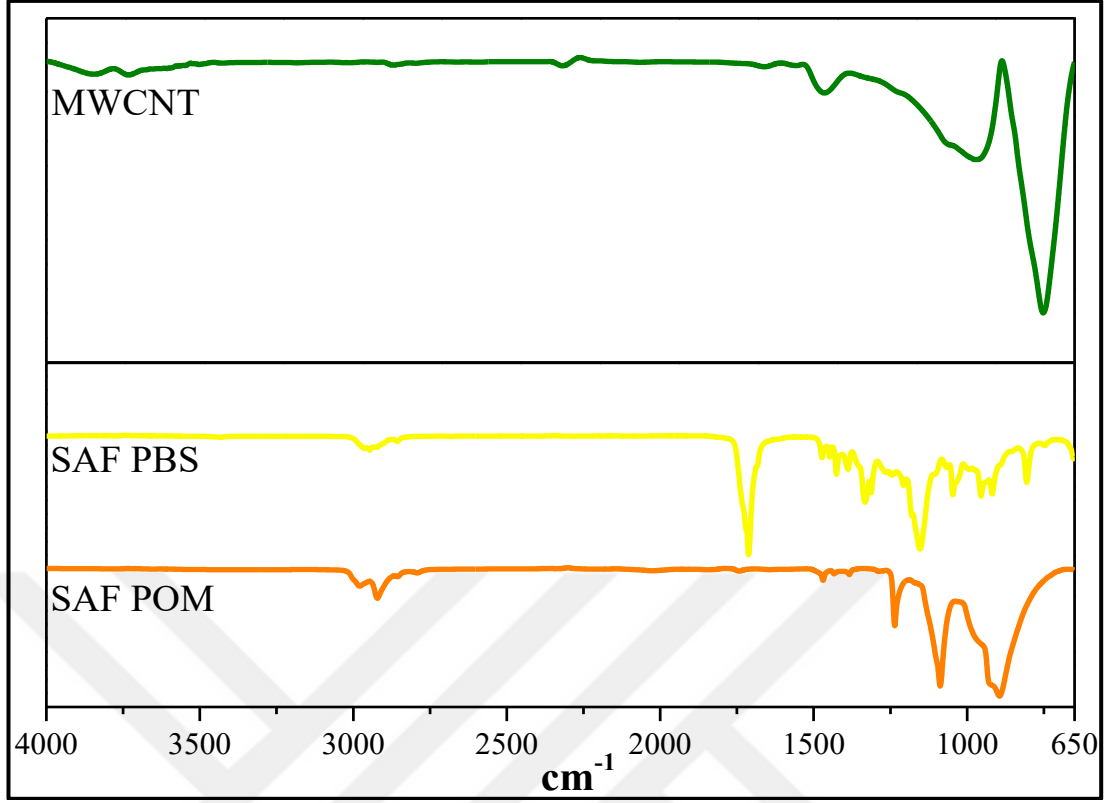
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Testi Sonuçları

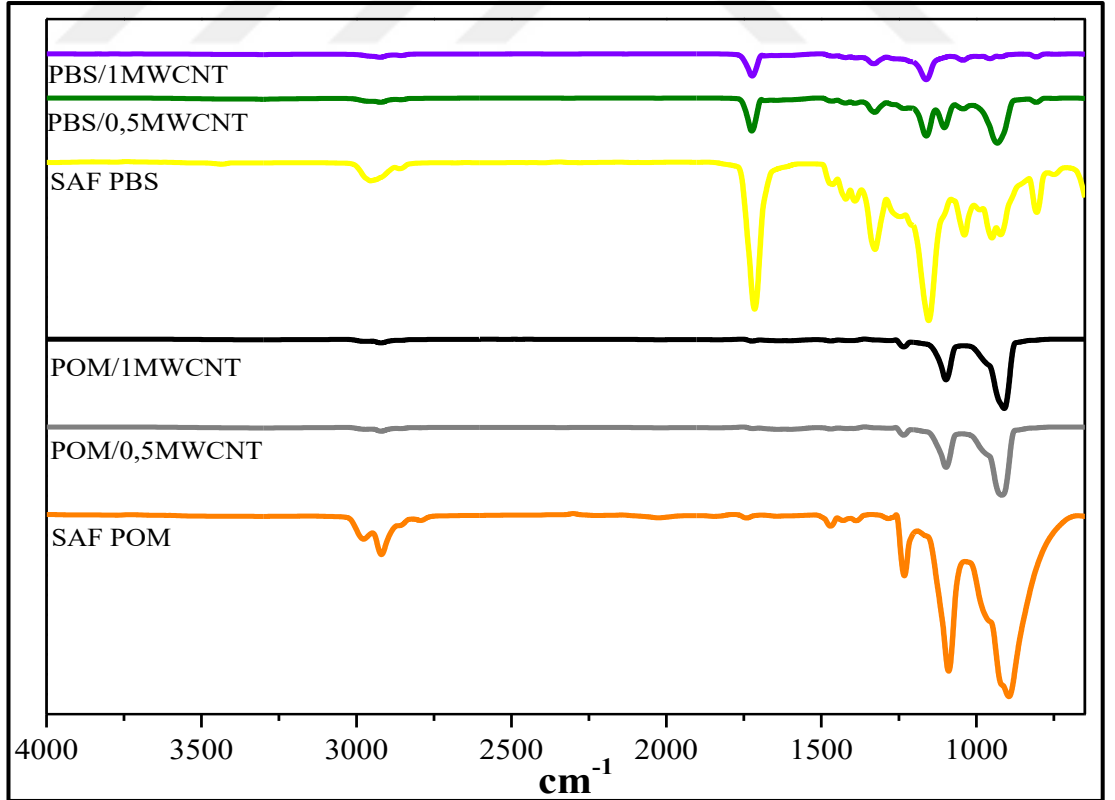
Saf POM, saf PBS ve POM/PBS harmanları ile MWCNT nanotanecekleri arasındaki kimyasal etkileşimlerini görmek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de saf POM, saf PBS ve MWCNT’ye ait FTIR spektralleri yer almaktadır. Şekil 4.1’de MWCNT’ye ait FTIR spektrumunda gözlemlenen 1500-1550 cm^{-1} aralığındaki sinyal C=C bağlarına aittir. 1000-1050 ve 600-950 cm^{-1} aralığındaki iki sinyal ise C-C halka iskelet yapısına aittir.

Şekil 4.1’de saf PBS’ye ait FTIR spektrumlarında; 918 cm^{-1} , 1044-1046 cm^{-1} , 1144-1264 cm^{-1} , 1712 cm^{-1} ve 1330-2925 cm^{-1} dalga sayılarında belirgin absorpsiyon pikleri görülmektedir. Bunlar sırasıyla PBS’nin karboksilik asit grubundaki -C-OH eğilme titreşimi, -O-C-C gerilme titreşimi, -C-O-C ester bağlarına ait gerilme titreşimleri, C=O karbonil gerilme titreşimi, simetrik ve asimetrik -CH₂- gruplarının deformasyonel titreşimine karşılık gelmektedir (Zhao vd.,2010; Phua vd.,2012; Then vd.,2015). Saf POM’a ait absorpsiyon bantları 2979-2784 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} , 1469 cm^{-1} -1431 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} , 1087 cm^{-1} , 901 cm^{-1} değerlerinde gelmektedir. Bunlar sırasıyla -CH₂- simetrik ve asimetrik gerilme titreşimi, aldehit grupları gerilme titreşimi, metilen grupları eğilme titreşimleri, metilen grupları sallanma titreşimleri, metilen grupları bükülme titreşimleri, -C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri, -C-O-C simetrik gerilme titreşimleridir (Ramirez vd.,2009; Wallner vd.,2016; Li vd.,2019). Bu absorpsiyon bantlarına karşılık gelen titreşim türleri ayrıca Tablo 4.1’de toplu bir şekilde belirtilmiştir.

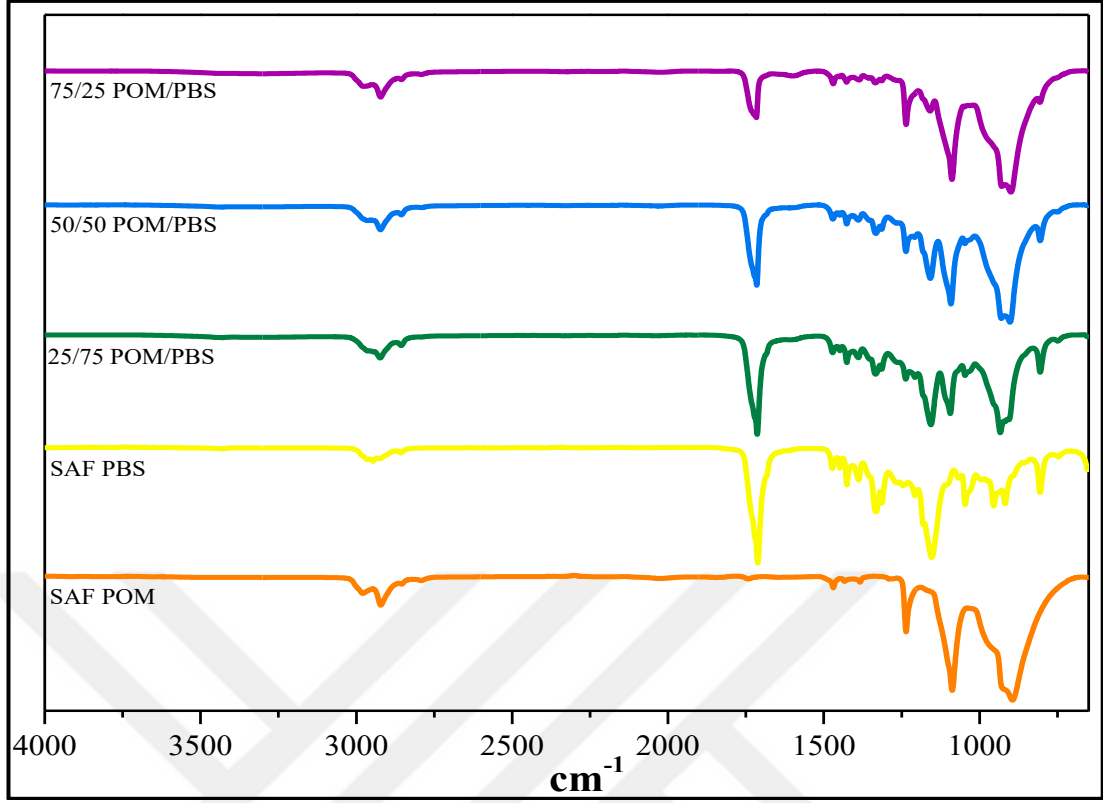
Şekil 4.2’de POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitlerinin FTIR spektralleri görülmektedir. MWCNT yükleme oranından bağımsız olarak hem POM/MWCNT ve hem de PBS/MWCNT nanokompozitlerinde saf POM ve saf PBS’ye ait karakteristik absorpsiyon bantlarının geldiği tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgular PBS – MWCNT ve POM-MWCNT arasında herhangi bir birincil ya da kuvvetli bir ikincil etkileşim olmadığını göstermektedir. Bu durum MWCNT’nin herhangi bir fonksiyonel grup içermemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. Saf POM, saf PBS ve MWCNT'nin FTIR spektrumları

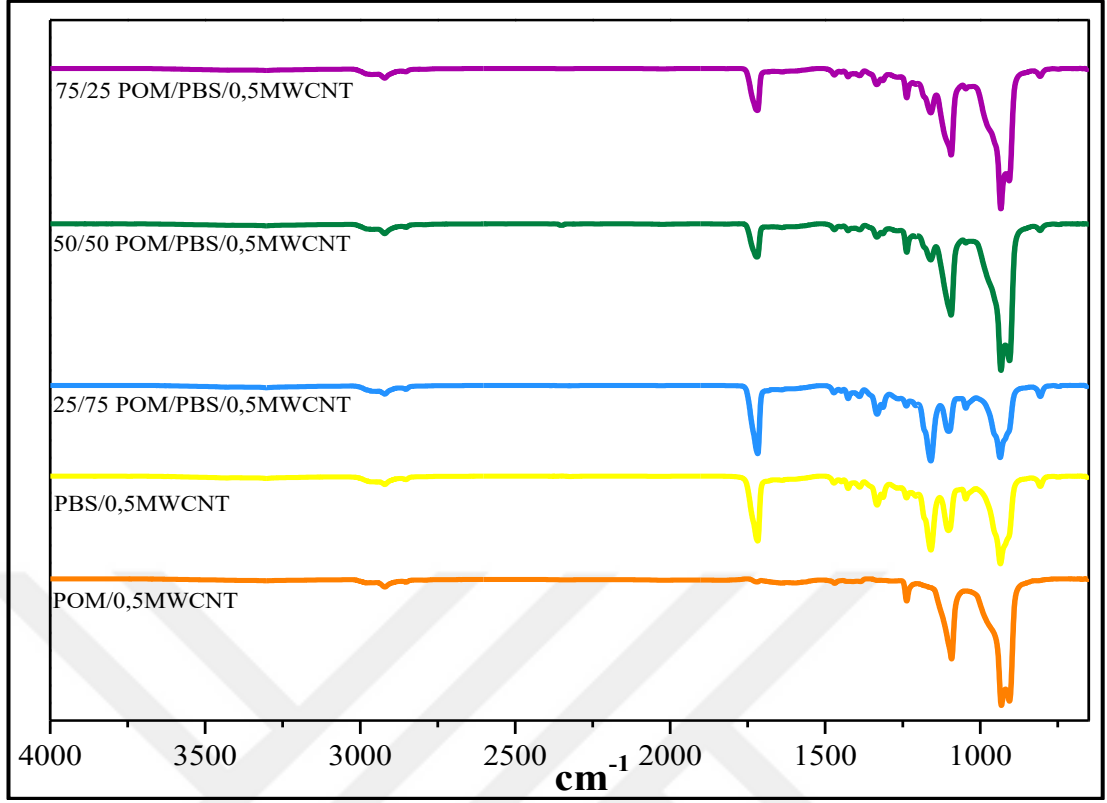


Şekil 4.2. Saf POM, saf PBS ve MWCNT katkılı POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

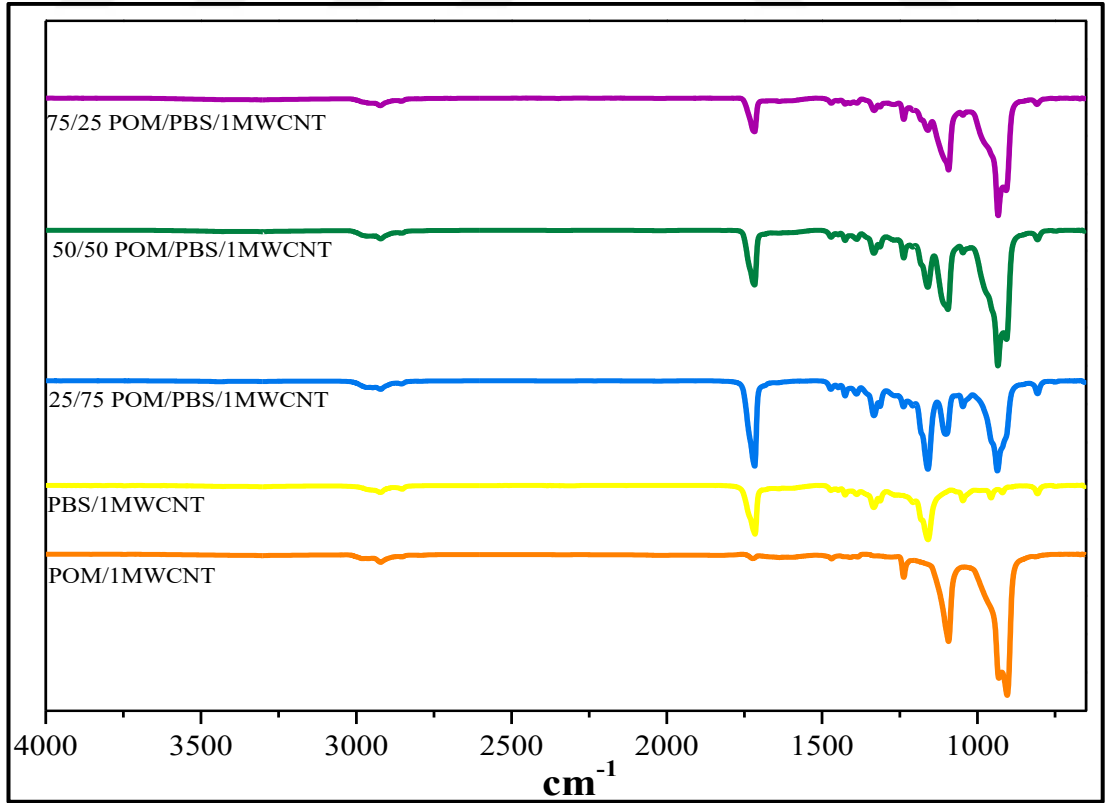


Şekil 4.3. Saf POM, saf PBS yükleme oranlarına göre POM/PBS harmanlarının FTIR spektrumları

Şekil 4.3’de POM/PBS harmanlarının bileşen yükleme oranına bağlı olarak FTIR spektralleri görülmektedir. Şekil 4.2’den görüleceği üzere saf PBS’ye ait olan ve yaklaşık 1714 cm^{-1} ’de konumlanan karbonil gerilme titreşiminin karışım içerisinde PBS yükleme oranının azalması ile birlikte şiddetinin azaldığı ve ayrıca $\sim 1-2\text{ cm}^{-1}$ sola doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Ayrıca $1384-1467\text{ cm}^{-1}$ ’de (C–H eğilme titreşimi) (Nguyen vd.,2019) POM’a ait metilen gruplarının eğilme titreşiminin de genliklerinin de karışım içerisinde POM miktarının azalması ile birlikte önemli derecede azaldığı bir başka ifade ile tükendiği tespit edilmiştir. Bunlara ilaveten saf PBS’teki 1330 cm^{-1} ’de (Phua vd.,2012) konumlanan ve $-\text{CH}_2-$ gruplarına ait simetrik deformasyonel titreşim sinyalinin de şiddeti POM miktarının artması ile birlikte azalmaktadır. Elde edilen bu bulgular POM ve PBS arasında spesifik etkileşimlerin olduğunu göstermektedir. Bu etkileşimler PBS’nin C=O grupları ile POM’un $-\text{CH}_2-$ grupları arasında gerçekleşmektedir. Benzer bulgular literatürde de tespit edilmiştir (Jiao vd.,2019).



Şekil 4.4. POM, PBS ve %0,5 MWCNT yükleme oranında hazırlanan POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları



Şekil 4.5. POM, PBS ve %1MWCNT yükleme oranında hazırlanan POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te sırasıyla kütlece %0,5 ve kütlece %1 MWCNT içeren ve PBS yükleme oranına bağlı olarak POM/PBS karışımlarının FTIR spektraları verilmiştir. MWCNT varlığında POM/PBS karışımlarına ait karakteristik absorpsiyon bantlarında herhangi bir değişiklik tespit edilmemiştir. POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitlerine benzer şekilde POM/PBS karışımları ile MWCNT arasında herhangi bir kimyasal etkileşim olmadığı tespit edilmiştir.

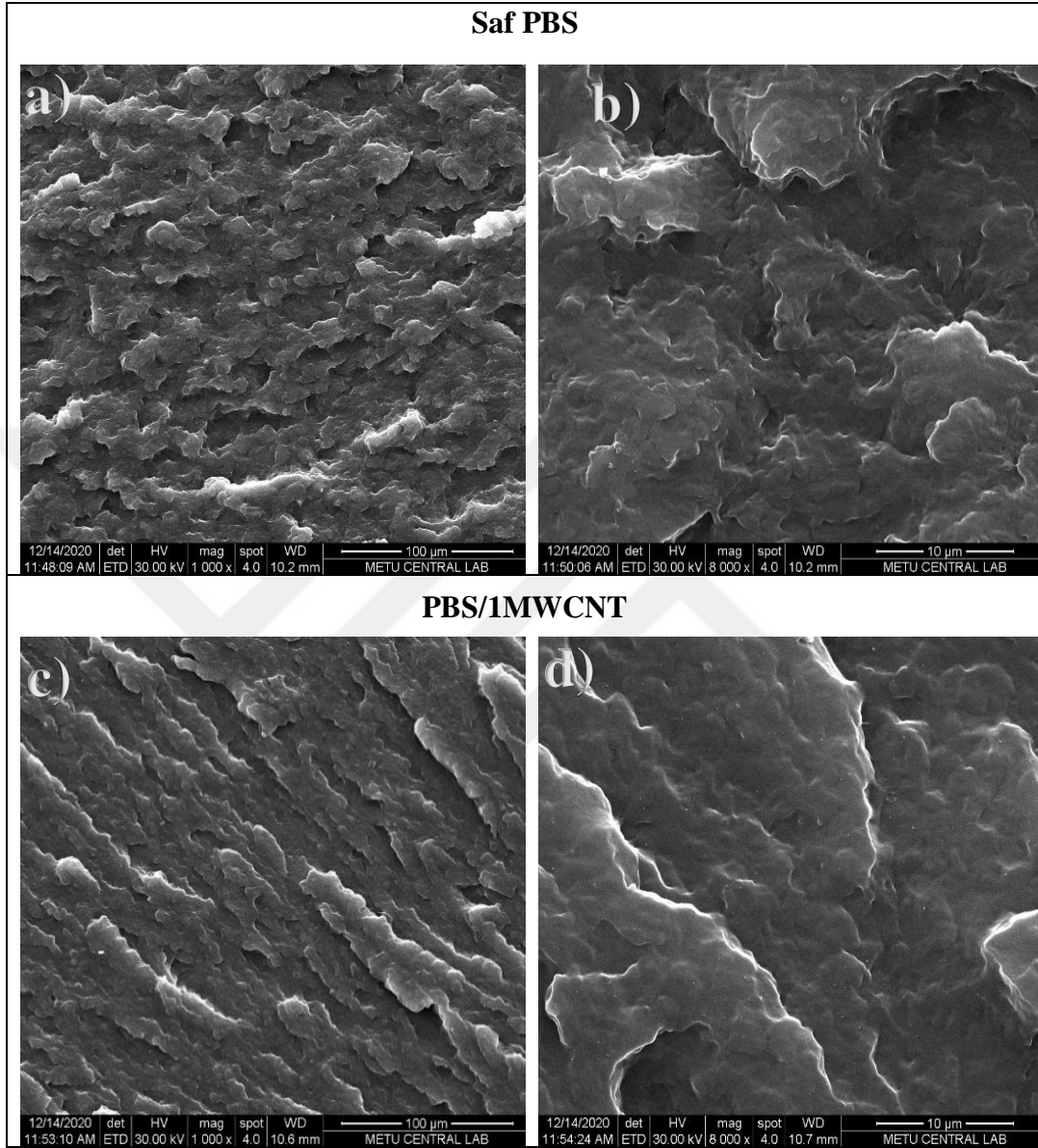
Tablo 4.1. Saf POM, saf PBS ve %0,5-%1 MWCNT yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

Örnek	Dalga sayısı (cm^{-1})	Titreşim türü
MWCNT	1550-1500	C=C gerilme titreşimi
	1050-1000	C-C aromatik halkası gerilme titreşimi
Saf PBS	2925-1330	-CH ₂ - simetrik ve asimetric karbonil gerilme titreşimi
	1712	
	1264-1144	-C=O gerilme titreşimi
	1046-1044	-C-O-C gerilme titreşimi
	918	-O-C-C gerilme titreşimi
		-C-OH eğilme titreşimi
Saf POM	2979-2784	CH ₂ simetrik ve asimetric gerilme titreşimi
	1740	Aldehit grupları gerilme titreşimi
	1469	Metilen grupları eğilme titreşimleri
	1431	Metilen grupları sallanma titreşimleri
	1235	Metilen grupları bükülme titreşimleri
	1087	-C-O-C asimetric gerilme titreşimleri
	901	-C-O-C simetrik gerilme titreşimleri

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

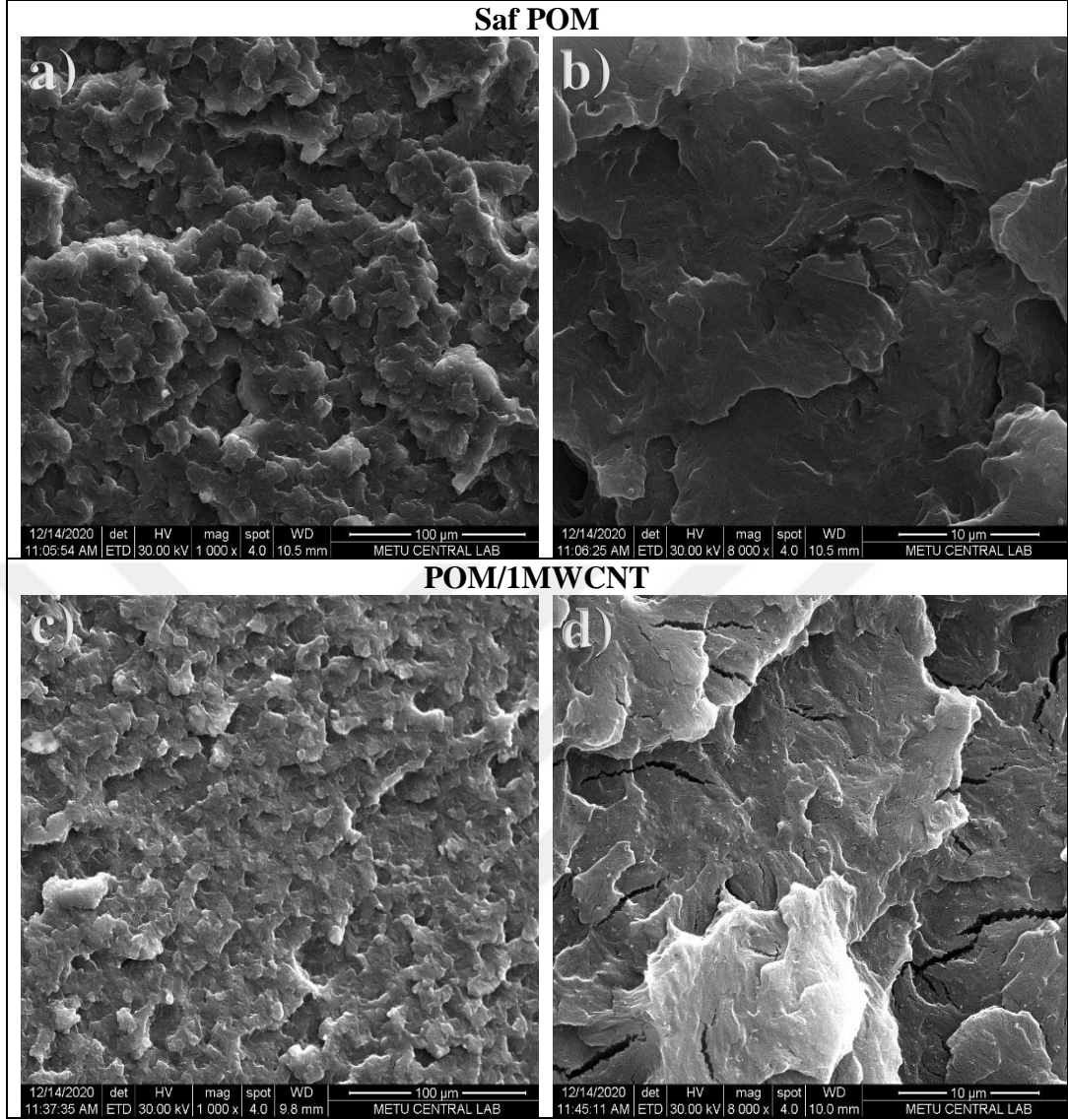
POM/PBS harmanlarının karışabilirliği ve MWCNT'nin matris içerisinde dağılım seviyesini belirlemek için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6-Şekil 4.10'da, saf PBS, saf POM, POM/PBS ve %1 oranında MWCNT içeren PBS/MWCNT, POM/MWCNT, POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin, SEM görüntüleri yer almaktadır. Tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm

nanokompozitlerin SEM görüntüleri Izod darbe testi sonucunda kırılmış örneklerin yüzeylerinden elde edilmiştir.



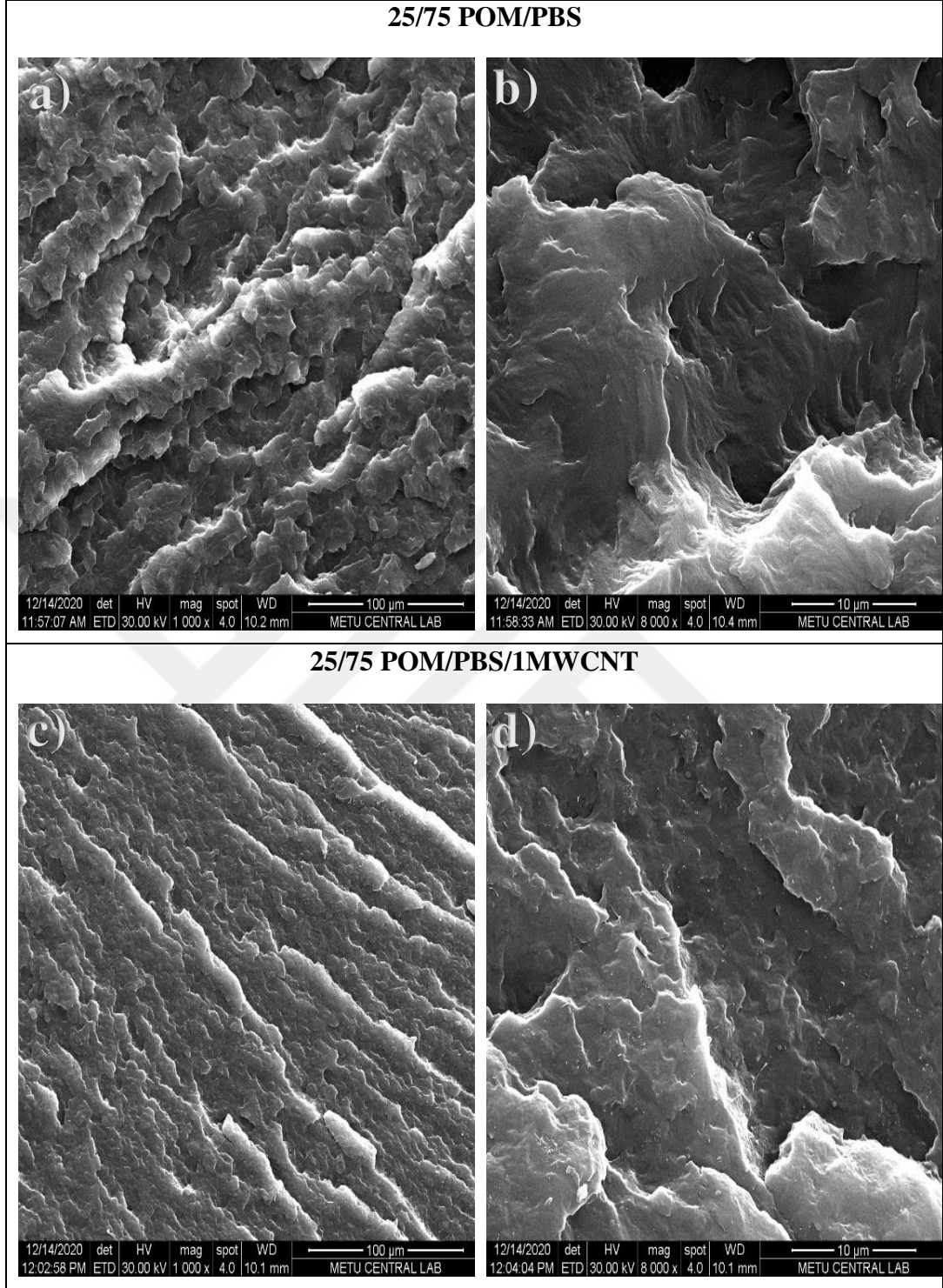
Şekil 4.6. Saf PBS ve PBS/MWCNT1 nanokompozitinin SEM görüntüleri a) Saf PBS (x1000, ölçek 100 µm) b) Saf PBS (x8000, ölçek 10 µm) c) PBS/1MWCNT (x1000, ölçek 100 µm) d) PBS/1MWCNT (x8000, ölçek 10 µm)

Şekil 4.6'dan görüleceği üzere, saf PBS yumuşak bir yüzey morfolojisi sergilemiştir. Saf PBS'ye MWCNT ilave edildiği durumda da benzer bir yüzey topografyası görülmekle birlikte MWCNT nanoparçaklarının matris içerisinde oldukça homojen bir dağılım sergiledikleri tespit edilmiştir.

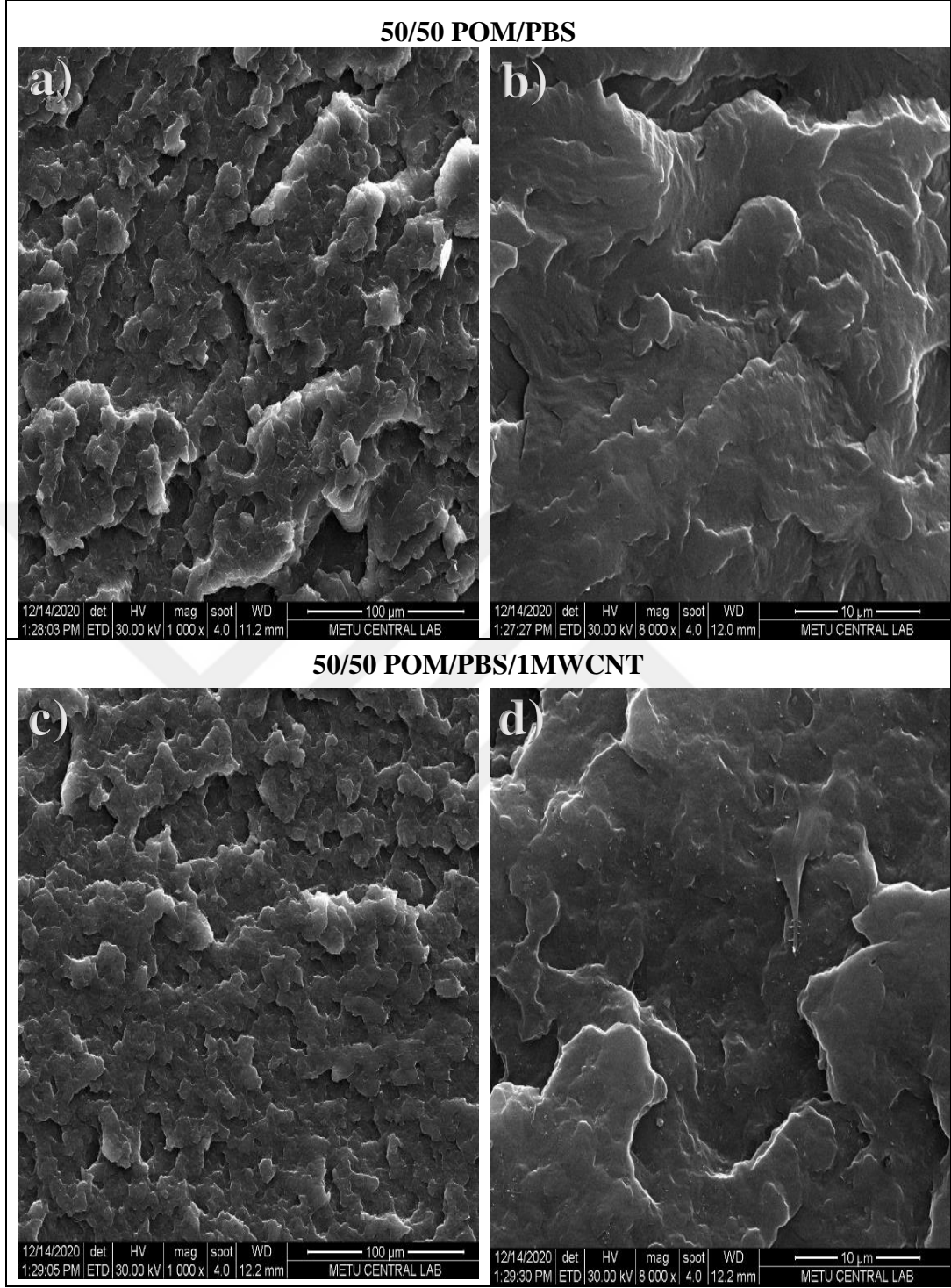


Şekil 4.7. Saf POM ve POM/MWCNT1 nanokompozitinin SEM görüntüleri a) Saf POM (x1000, ölçek 100 µm) b) Saf POM (x8000, ölçek 10 µm) c) POM/1MWCNT (x1000, ölçek 100 µm) d) POM/1MWCNT (x8000, ölçek 10 µm)

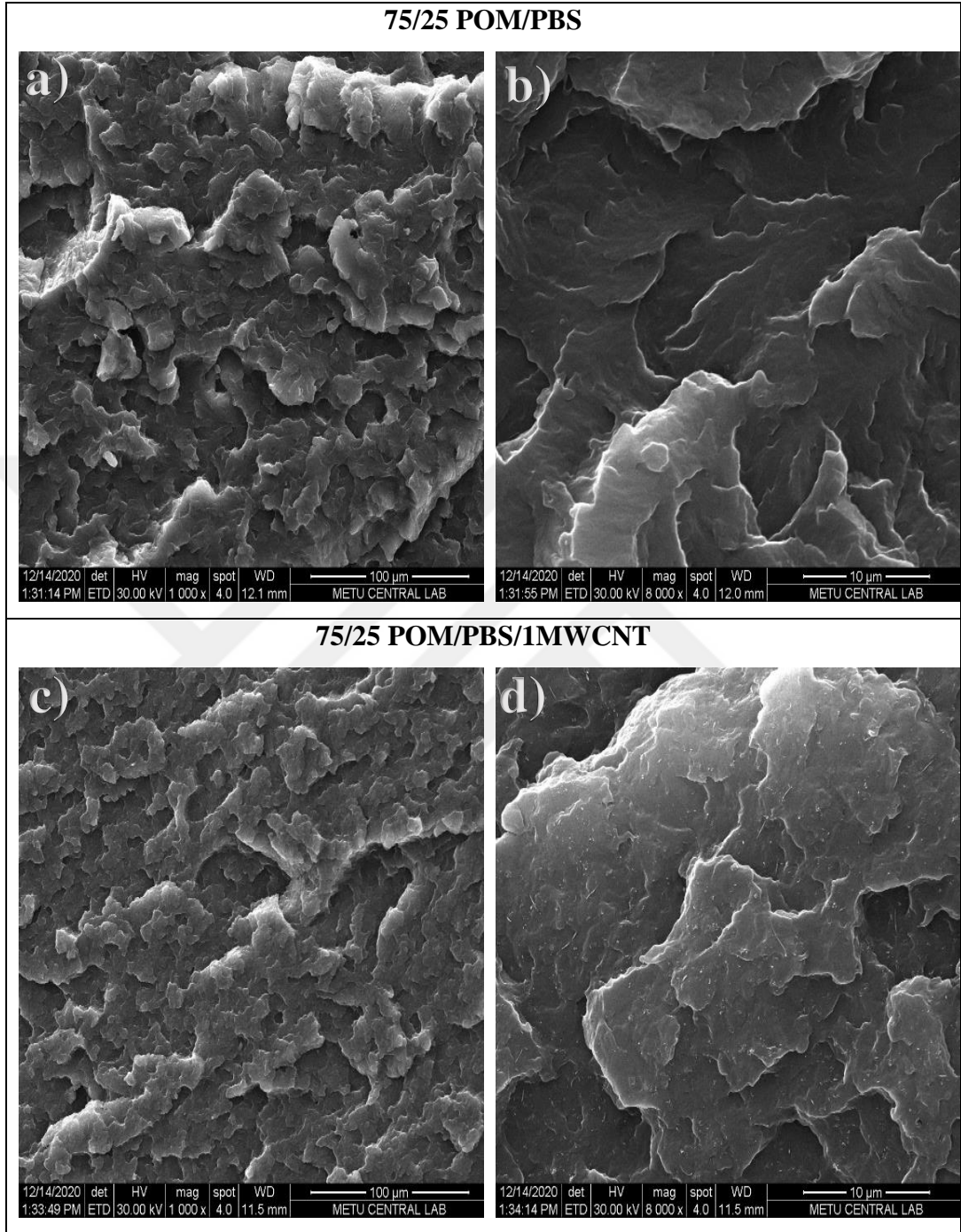
PBS/MWCNT nanokompozitlerine benzer yüzey morfolojisi POM/MWCNT nanokompozitlerinde de elde edilmiştir. Saf POM'un SEM görüntülerinde belirli bölgelerde gözlemlenen fibrilli yapı, örnekte plastik deformasyon gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, saf PBS'de olduğu gibi yumuşak bir morfolojik yapı elde edilmiştir. Bununla birlikte, MWCNT ilavesi ile birlikte örnek daha kırılğan bir yüzey morfolojisi sergilemeye başlamıştır. Ancak, MWCNT nanoparçacıkları küçük tanecikler halinde matris içerisinde oldukça homojen bir dağılım sergilemişlerdir.



Şekil 4.8. 25/75 POM/PBS ve 25/75 POM/PBS/1MWCNT nanokompozitinin SEM görüntüleri a) 25/75 POM/PBS(x1000,ölçek 100 µm) b) 25/75 POM/PBS (x8000,ölçek 10 µm) c) 25/75 POM/PBS/1MWCNT (x1000,ölçek 100 µm) d) 25/75 POM/PBS/MWCNT1 (x8000,ölçek 10 µm)



Şekil 4.9. 50/50 POM/PBS ve 50/50 POM/PBS/1MWCNT nanokompozitinin SEM görüntüleri a) 50/50 POM/PBS (x1000, ölçek 100 μm) b) 50/50 POM/PBS (x8000, ölçek 10 μm) c) 50/50 POM/PBS/1MWCNT(x1000, ölçek 100 μm) d) 50/50 POM/PBS/1MWCNT (x8000, ölçek 10 μm)



Şekil 4.10. 75/25 POM/PBS ve 75/25 POM/PBS/1MWCNT nanokompozitinin SEM görüntüleri a) 75/25 POM/PBS (x1000, ölçek 100 μm) b) 75/25 POM/PBS (x8000, ölçek 10 μm) c) 75/25 POM/PBS/1MWCNT (x1000, ölçek 100 μm) d) 75/25 POM/PBS/1MWCNT (x8000, ölçek 10 μm)

Şekil 4.8 - Şekil 4.10 arasında bileşenlerin yükleme oranına bağlı olarak POM/PBS karışımlarının ve %1 MWCNT içeren POM/PBS örneklerinin SEM görüntüleri görülmektedir. PBS ve/veya POM yükleme oranından bağımsız olarak tüm

POM/PBS karışımlarında dağılan faz durumunda olan bileşene ait herhangi bir bulgu gözlemlenmiştir. Tüm örnekler tek fazlı ve oldukça kararlı yüzey morfolojisi sergilemiştir. Elde edilen bu bulgular, POM ve PBS arasında bir etkileşim olduğunu ve arayüzey geriliminin minimum düzeyde olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar FTIR analizinden elde edilen sonuçları doğrulamaktadır. Ayrıca, POM miktarı arttıkça POM/PBS karışımlarının daha yumuşak bir yüzey morfolojisine geçtikleri görülmektedir.

MWCNT içeren POM/PBS karışımlarının SEM görüntüleri incelendiğinde ise, karışımların bileşen kompozisyonundan bağımsız olarak MWCNT nanoparçacıklarının POM/PBS matrisinde herhangi bir aglomerasyona maruz kalmadan oldukça homojen bir dağılım sergiledikleri tespit edilmiştir. Bu durum, çalışmanın ilerleyen bölümlerinde de tartışıldığı üzere örneklerin mekanik ve termomekanik özellikleri üzerine önemli bir etkiye neden olmuştur.

4.3. Çekme ve Izod Darbe Testi Sonuçları

Saf POM, saf PBS ve farklı yükleme oranlarında hazırlanan POM/PBS harmanlarının ve MWCNT katkılı PBS/MWCNT, POM/MWCNT, POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin mekanik özellikleri çekme ve Izod darbe testleri ile belirlenmiştir.

Şekil 4.11 - Şekil 4.25 arasında tez çalışması kapsamında hazırlanan örneklerin çekme testi sonucu elde edilen çekme dayanımı ve Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Ayrıca mekanik test sonuçlarından elde edilen veriler ise Tablo 4.2'de verilmiştir. Nanoparçacık takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri parçacık boyutuna, yükleme oranına ve nano parçacık-matris ara yüzey yapışmasına bağlıdır. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'den görüleceği üzere, saf PBS ve saf POM'a MWCNT ilavesi ile birlikte çekme dayanımı değerleri önemli ölçüde artış göstermiştir. Çekme dayanımı değerlerinde gözlemlenen bu artış MWCNT oranının kütlece %0,5'den %1'e çıkartılmasıyla artmaya devam etmiştir. Parçacık takviyeli kompozit malzemelerde kopma dayanımı değeri parçacık ile matris arasında gerçekleşen gerilme transferine bağlıdır ve iyi bir biçimde matrise bağlanmış partiküller sayesinde matrise uygulanan gerilme etkili bir şekilde matristen partiküllere aktarılarak dayanım değerlerinde artışa neden olmaktadır

(Yazıcı,2018). SEM analiz sonuçlarında da tartışıldığı üzere %1 MWCNT yükleme oranında dahi MWCNT'nin hem POM hem de PBS matris içerisinde homojen dağılımı POM ve PBS matrise uygulanan kuvvetin MWCNT tarafından taşınmasına neden olmuş ve örneklerin çekme dayanımı değerleri de artış göstermiştir. Bu etki PBS'te çok daha belirgin bir şekilde elde edilmiştir.

Polimer karışımlarının mekanik özellikleri ise kararlı bir faz morfolojisine, dağılan fazın tanecik boyutuna ve fazlar arasındaki arayüzey etkileşimine bağlıdır. POM/PBS karışımlarının çekme dayanımı değerleri incelendiğinde karışım içinde POM miktarının artmasıyla birlikte çekme dayanımı değerlerinin saf POM'a yaklaştığı görülmektedir. Bu durum hem POM'un daha kristalin bir yapıda olması sebebi ile mekanik özelliklerinin saf PBS'ye göre daha yüksek olmasından hem de FTIR ve SEM analiz sonuçlarında da tartışıldığı üzere POM ve PBS arasındaki etkileşime ve kararlı bir faz morfolojisi sergilemelerinden kaynaklanmaktadır. POM - MWCNT ve PBS - MWCNT nanokompozitlerinde olduğu gibi MWCNT'nin POM/PBS harmanlarında homojen dağılımı daha yüksek çekme dayanımı değerleri elde edilmesine neden olmuştur.

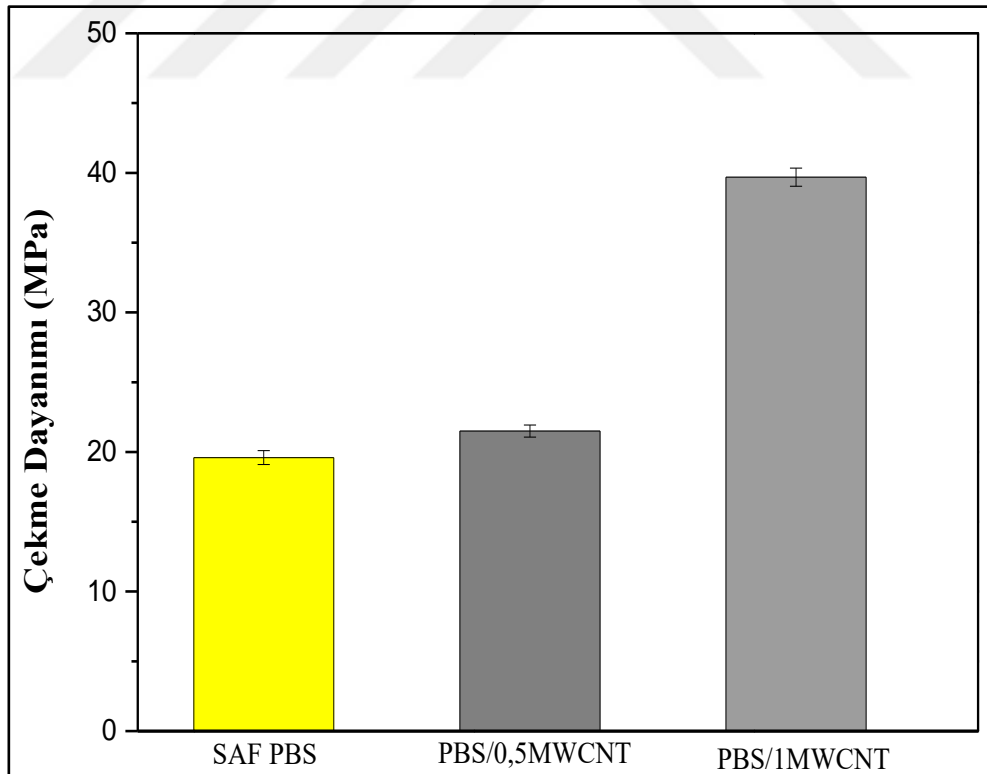
MWCNT varlığında POM, PBS ve POM/PBS karışımlarının Young modülü değerleri ele alındığında ise MWCNT içermeyen örneklere göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. Bu durum ise temel olarak iki nedenden dolayı gerçekleşmektedir. İlki, karışım teorisine göre parçacık takviyeli kompozitlerde, parçacığın modülü polimerden daha yüksek olduğu için elde edilen nihai ürünün modül değerleri de daha yüksek olmaktadır.

Polimerik malzemelerin Young modülü üzerinde daha önemli etkiye sahip diğer faktör ise matris ve parçacık arasındaki arayüzey etkileşimidir. Nano ve/veya mikron boyutta taneciklerin polimer matrisinde homojen dağılımları durumunda polimer ve takviye edici arasında daha büyük yüzey alanı oluşmaktadır. Bu durum ise Young modülü başta olmak üzere mekanik özelliklere olumlu yönde etki etmektedir. MWCNT'nin yüksek yükleme oranında dahi (%1) POM, PBS ve POM/PBS matrisinde homojen bir şekilde dağılması sonucunda polimer-MWCNT ara yüzeyinin artması sonucunda daha yüksek modül değerleri elde edilmiştir. Tüm

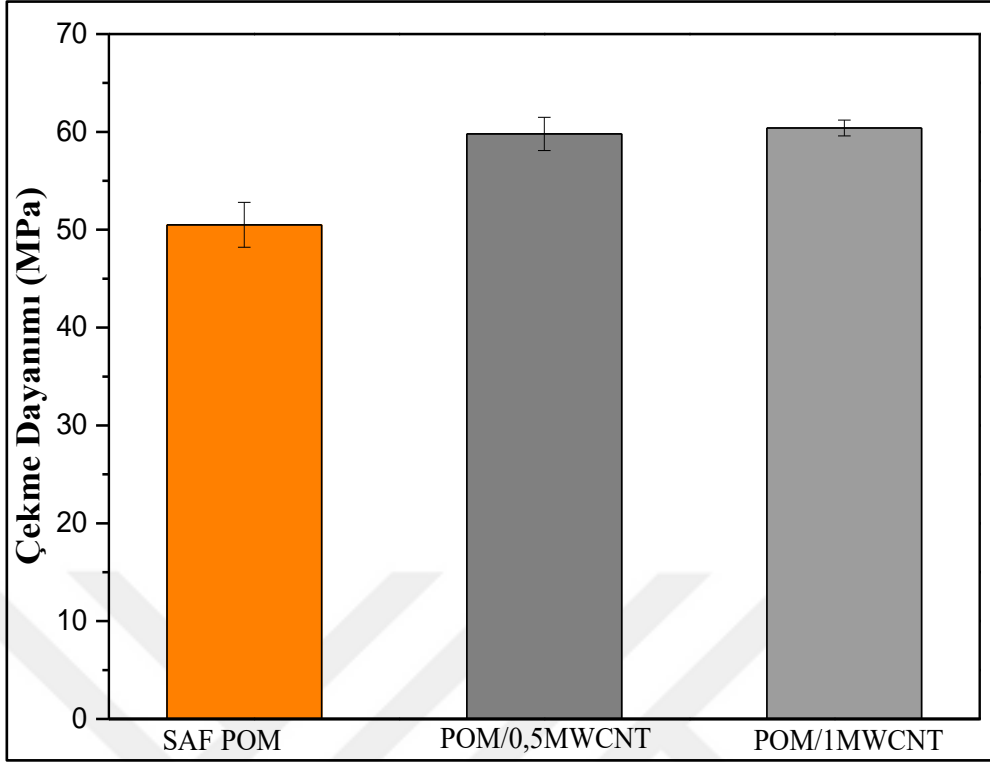
bunlara ilaveten beklenildiği şekilde POM/PBS harmanlarında POM miktarının artmasıyla birlikte örneklerin modül değerleri de artmıştır (Şekil 4.16 – Şekil 4.20).

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm örneklerin kopmada uzama değerleri ele alındığında ise, MWCNT yükleme oranının artmasıyla birlikte örneklerin kopmada uzama değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bilindiği üzere, Young modülü malzemenin sertlik değerini gösteren bir mekanik özelliktir. Dolayısıyla beklenildiği üzere, MWCNT varlığında örneklerin daha sert bir yapıda olmaları daha düşük kopmada uzama değerleri ile sonuçlanmıştır.

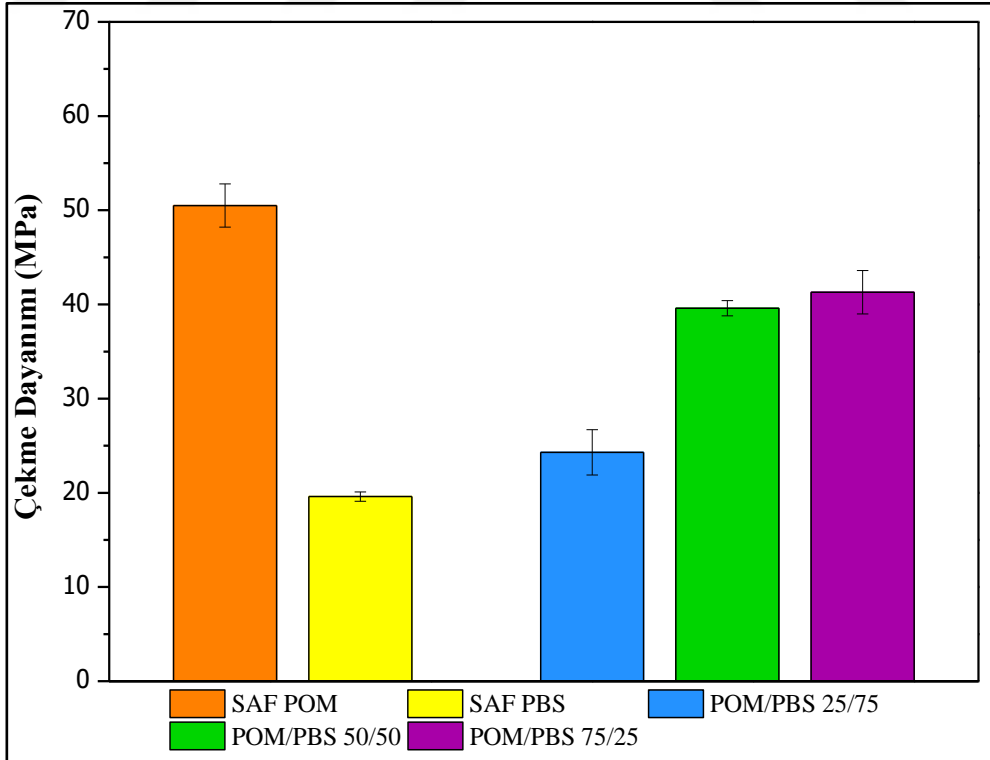
Ayrıca, MWCNT varlığında kopmada uzama değerlerinin azalması POM - MWCNT, PBS - MWCNT, POM/PBS - MWCNT arasında herhangi bir etkileşim olmamasında da kaynaklanmıştır. Tüm örneklerin kopmada uzama değerleri birlikte değerlendirilecek olursa en yüksek kopmada uzama değerleri 50/50 POM/PBS arasında elde edilmiştir. Bu durumun eş sürekli bir faz morfolojisinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.21 – Şekil 4.25).



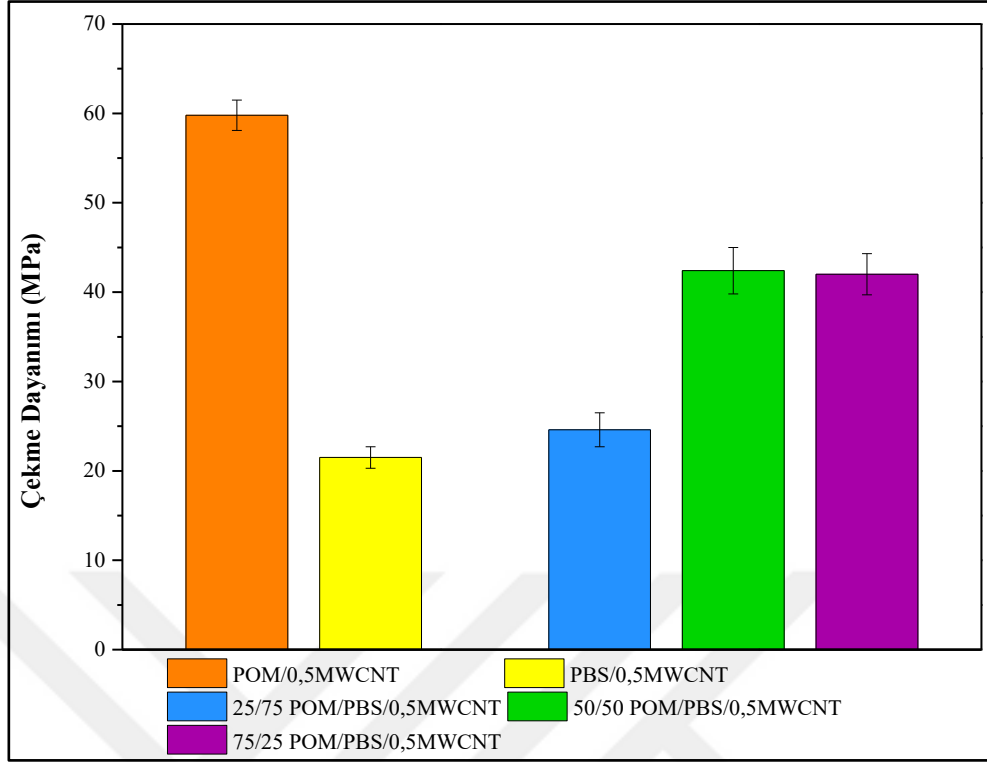
Şekil 4.11. Saf PBS ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren PBS nanokompozitlerinin çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



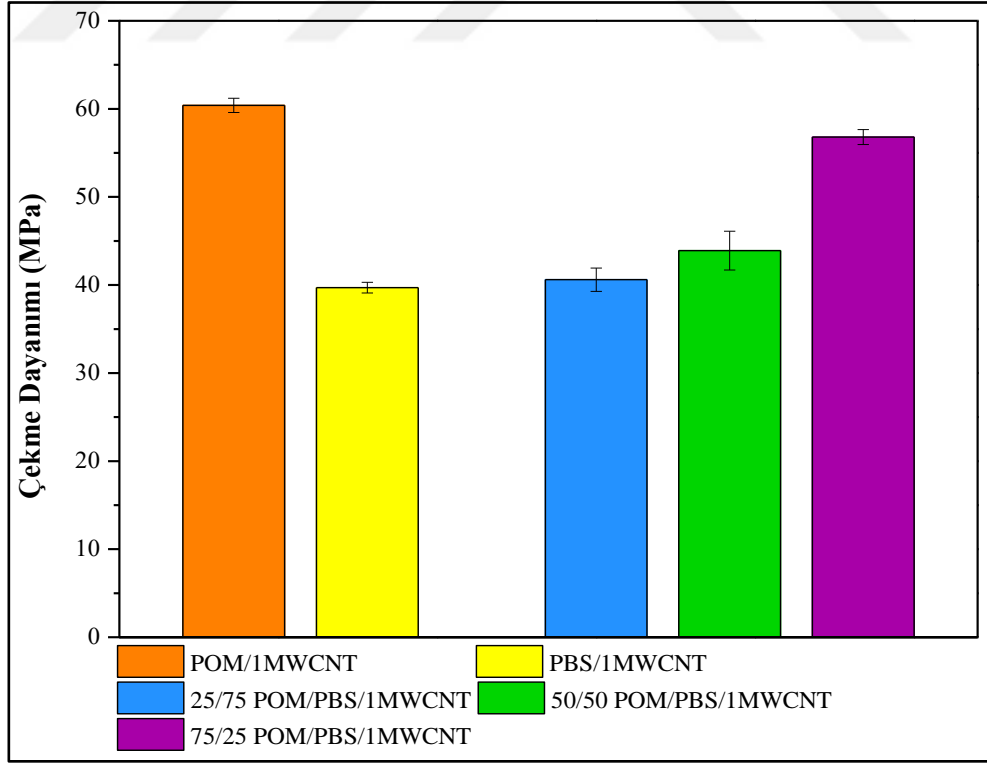
Şekil 4.12. Saf POM ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren POM nanokompozitlerinin çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



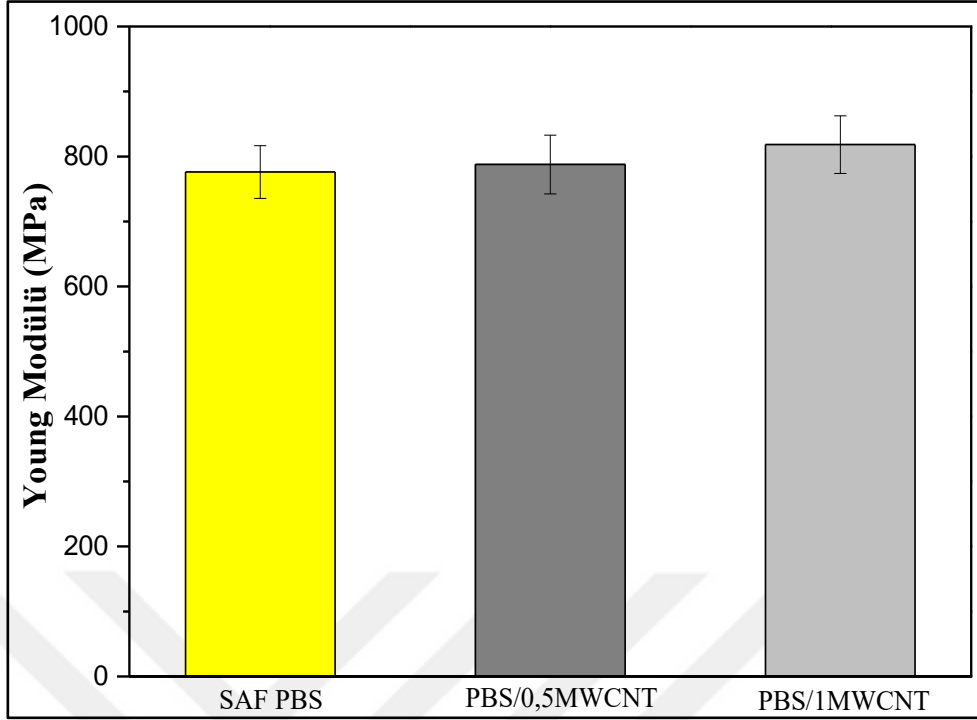
Şekil 4.13. POM/PBS karışımlarının çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



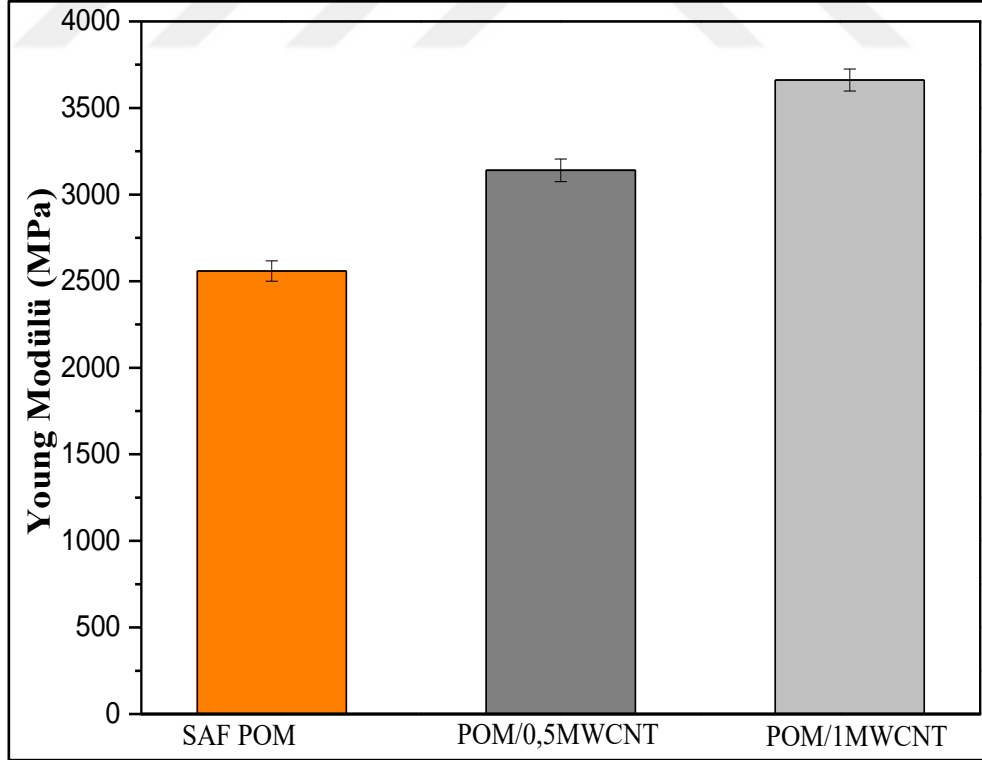
Şekil 4.14. %0,5 MWCNT yükleme oranına sahip POM/PBS karışımlarının çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



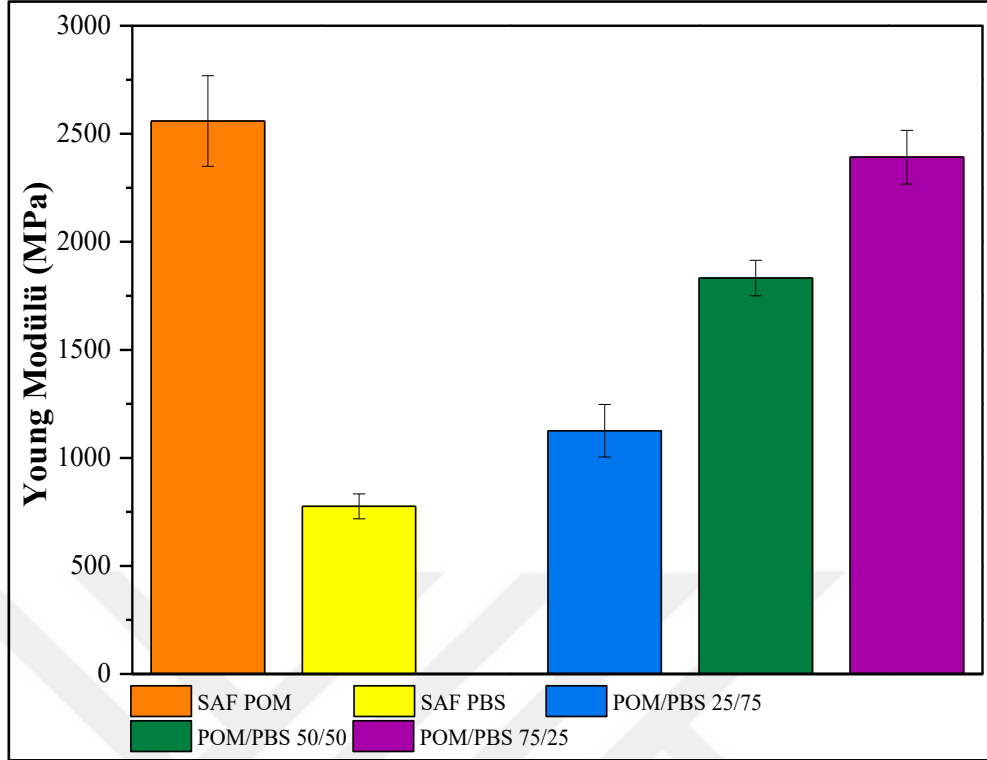
Şekil 4.15. %1MWCNT yükleme oranına sahip POM/PBS karışımlarının çekme dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



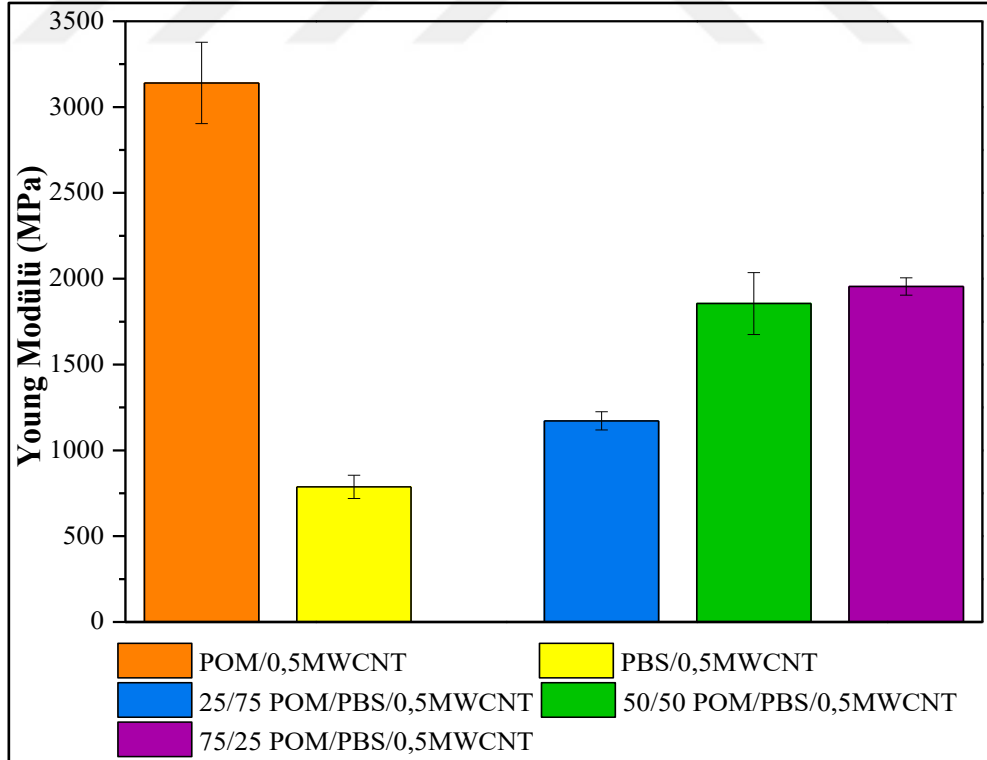
Şekil 4.16. Saf PBS ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren PBS nanokompozitlerinin Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



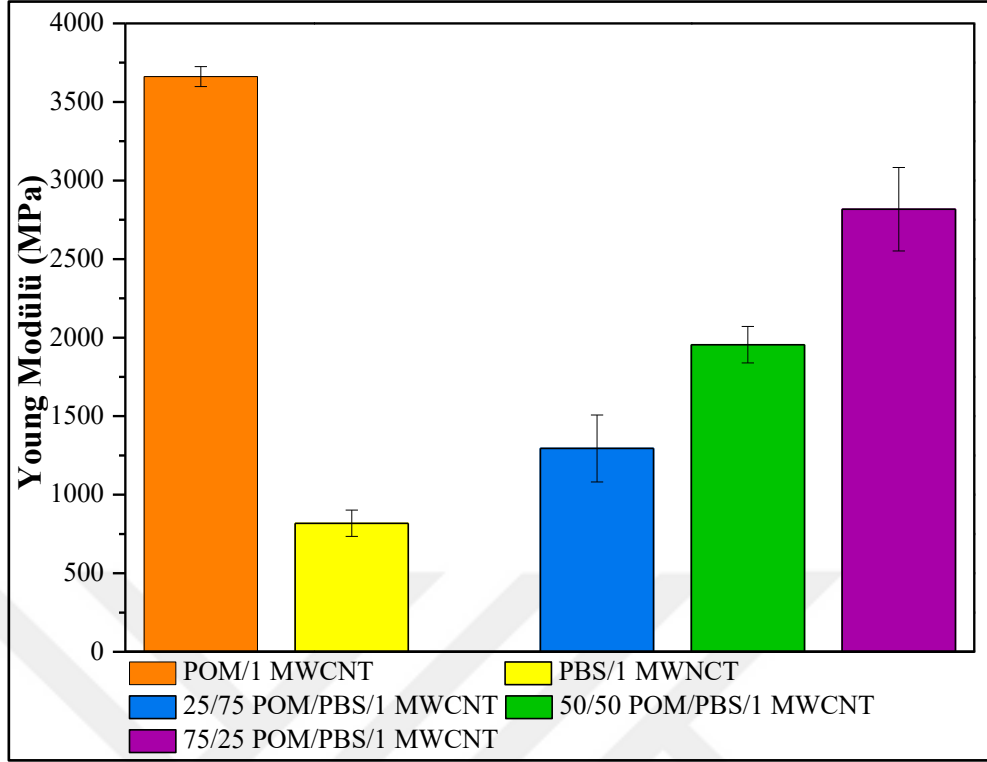
Şekil 4.17. Saf POM ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren POM nanokompozitlerinin Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



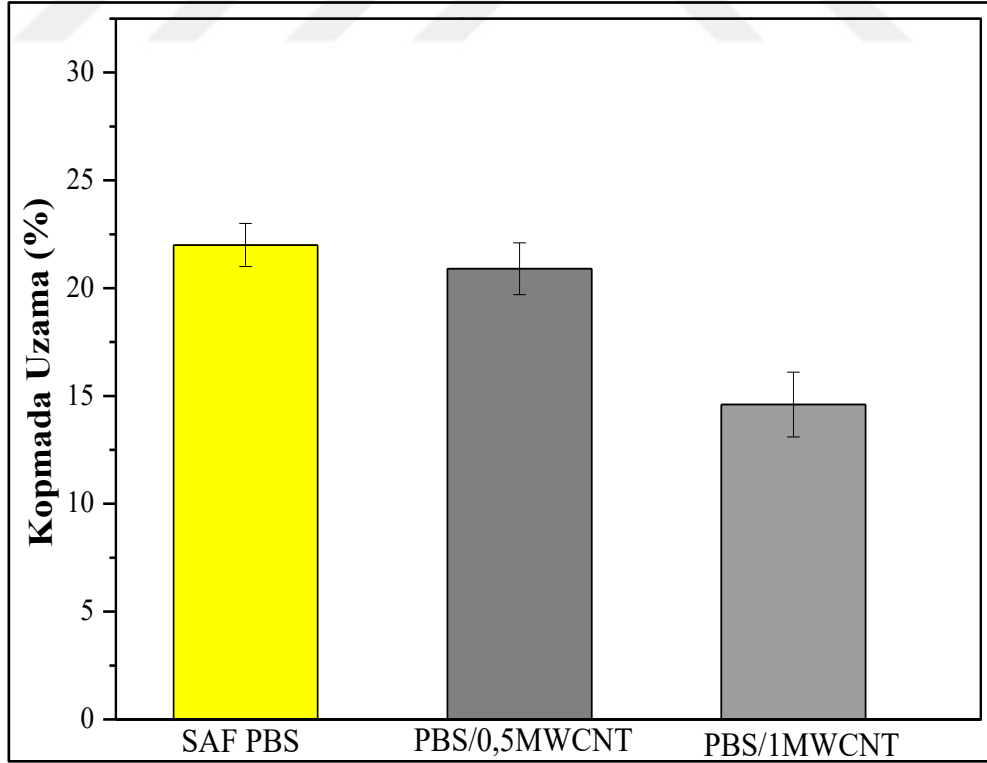
Şekil 4.18. POM/PBS karışımlarının Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



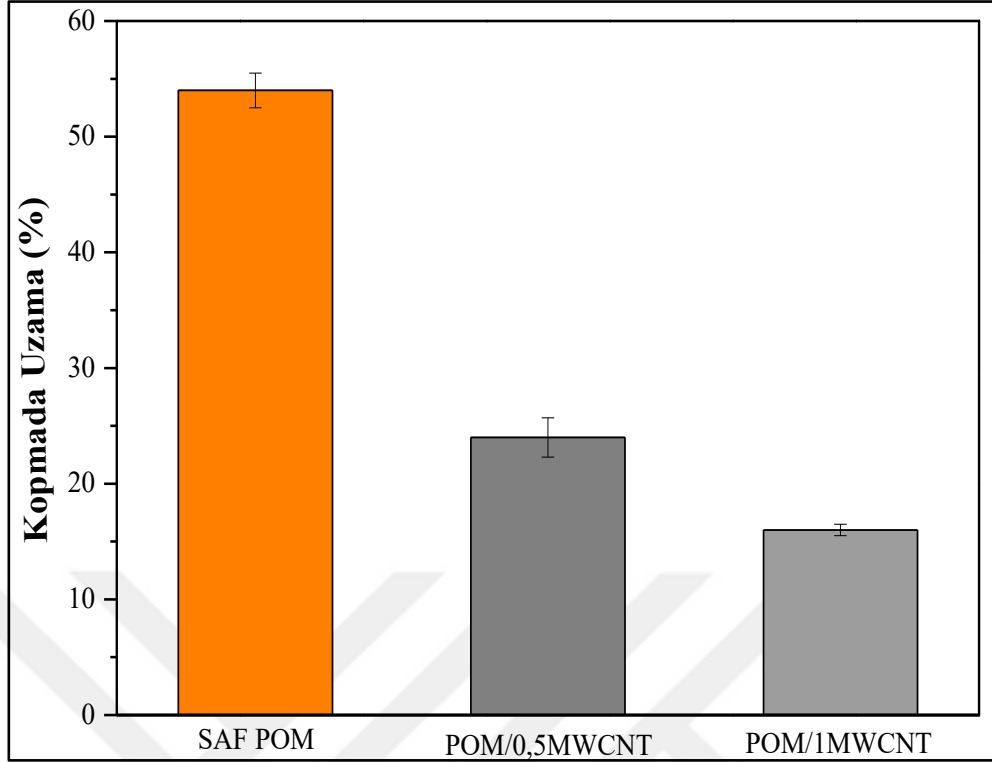
Şekil 4.19. %0,5 MWCNT yükleme oranına sahip POM/PBS karışımlarının Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



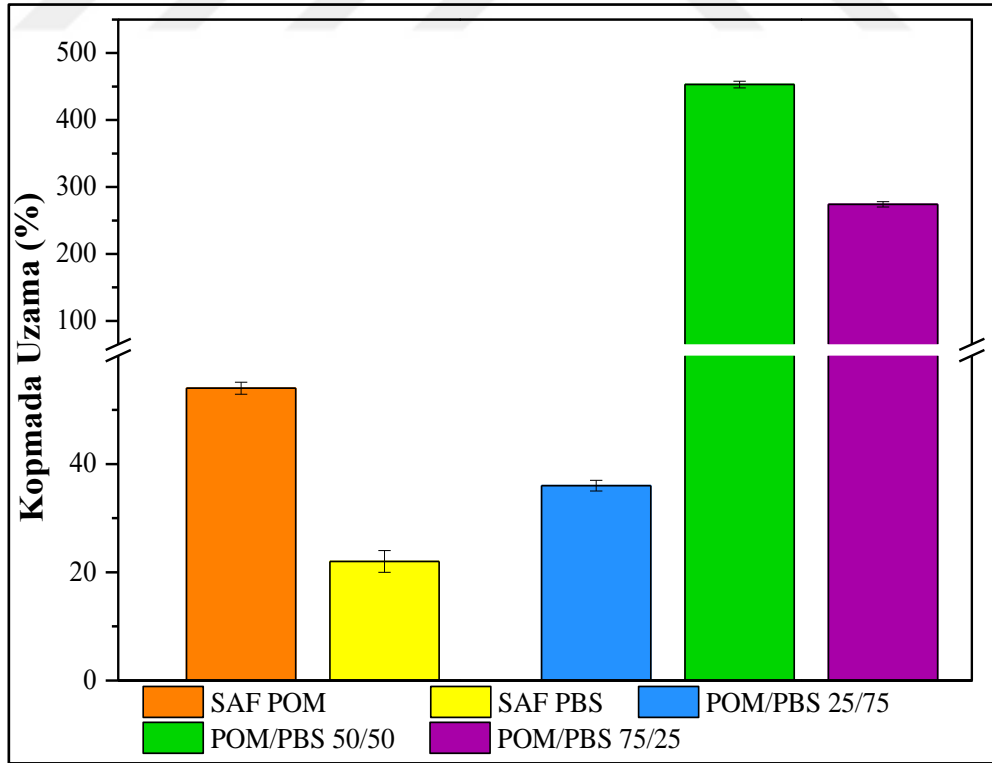
Şekil 4.20. %1 MWCNT yükleme oranına sahip POM/PBS karışımlarının Young modülü değerlerinde meydana gelen değişimler



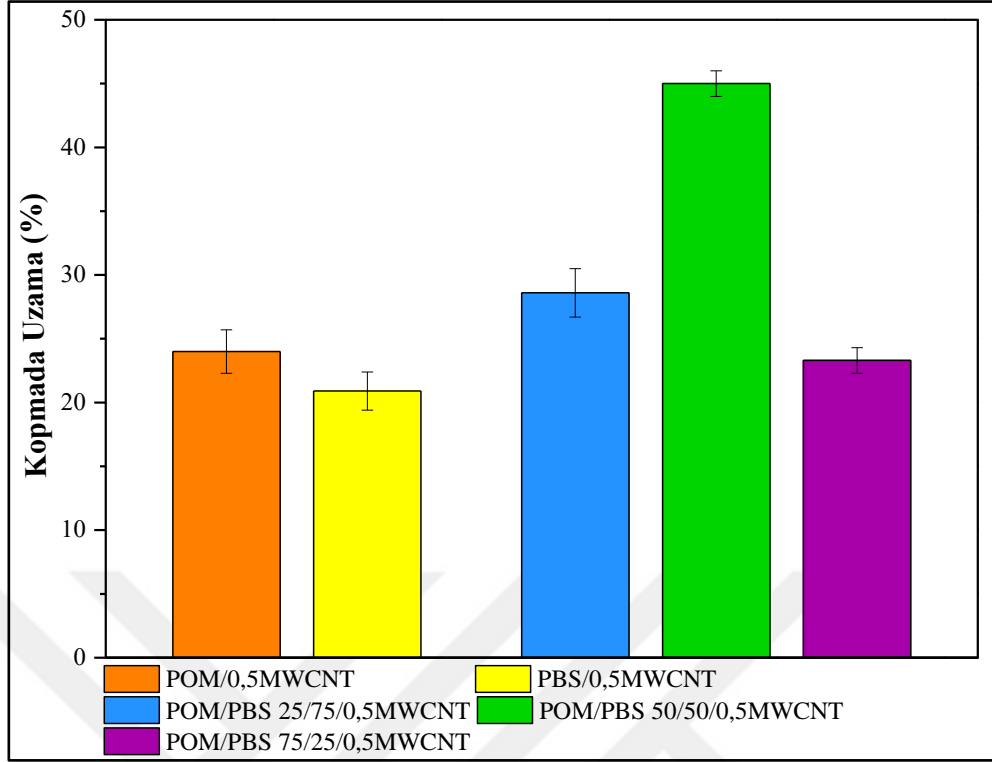
Şekil 4.21. Saf PBS ve ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren PBS nanokompozitlerinin kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



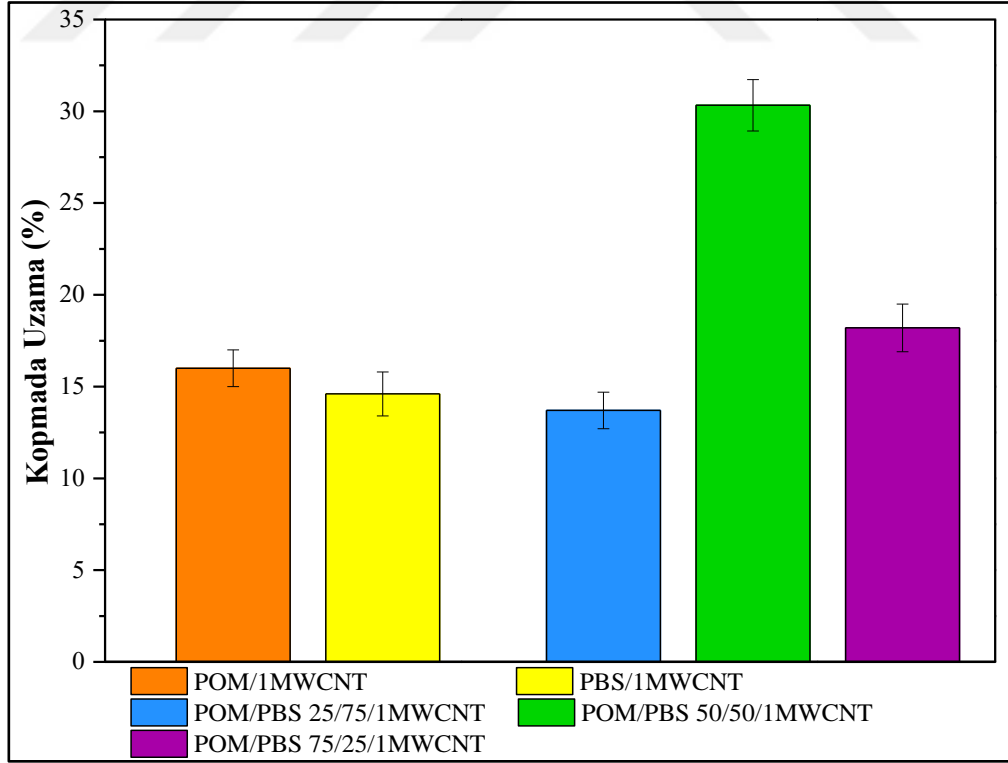
Şekil 4.22. Saf POM ve ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren POM nanokompozitlerinin kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.23. POM/PBS karışımlarının kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.24. %0,5 MWCNT yükleme oranına sahip POM/PBS karışımlarının kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler

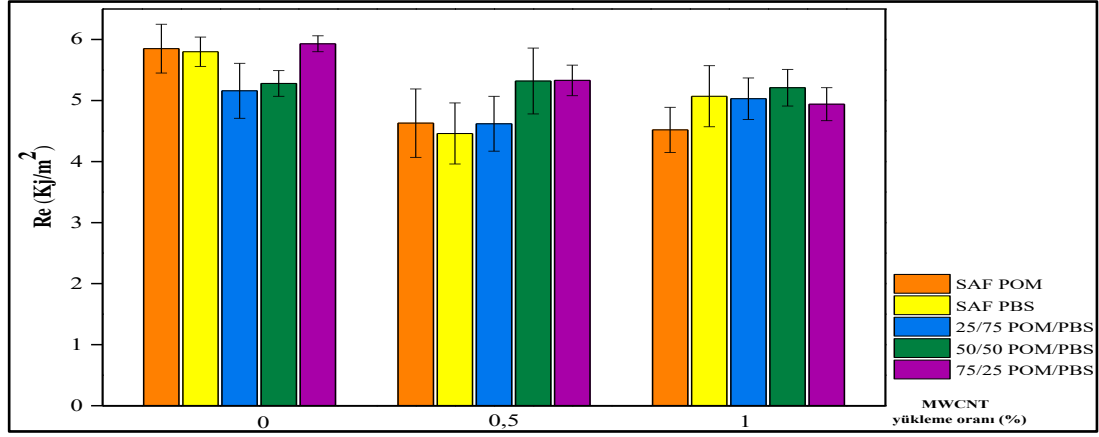


Şekil 4.25. %1 MWCNT yükleme oranına sahip POM/PBS karışımlarının kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler

Tablo 4.2. Saf PBS, Saf POM, POM/PBS karışımları ve MWCNT içeren nanokompozitlerin mekanik özellikleri

Örnek	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Young Modülü (MPa)	Re (Kj/m ²)
Saf PBS	19,6±0,5	22,0±1,9	776,1±57,6	5,85±0,24
PBS/0,5MWCNT	21,5±1,2	20,9±1,7	787,7±67,7	5,07±0,51
PBS/1MWCNT	39,7±0,6	14,6±2,3	818,3±83,9	4,46±0,83
Saf POM	50,5±2,3	54,0±1,5	2559,0±268,5	5,80±0,41
POM/0,5MWCNT	59,8±1,7	24,0±2,0	3140,5±237,0	4,63±0,56
POM/1MWCNT	60,4±0,8	16,0±0,5	3661,6±63,1	4,52±0,37
25/75 POM/PBS	24,3±2,4	36,0±0,2	1125,5±121,7	5,16±0,45
POM/PBS/0,5MWCNT	24,6±1,9	28,6±0,5	1171,5±53,1	4,62±0,94
POM/PBS/1MWCNT	40,6±1,3	13,7±1,2	1294,4±212,9	5,03±0,31
50/50 POM/PBS	39,6±0,8	453,0±0,4	1832,1±82,5	5,28±0,21
POM/PBS/0,5MWCNT	42,4±4,8	45,0±0,21	1855,3±304,5	5,32±0,54
POM/PBS/1MWCNT	43,9±2,2	30,3±0,14	1954,7±116,2	5,21±0,31
75/25 POM/PBS	41,3±2,3	274±1,0	2391,7±124,4	5,93±0,14
POM/PBS/0,5MWCNT	42,0±2,8	23,3±1,2	2681,6±50,4	5,33±0,25
POM/PBS/1MWCNT	56,8±0,8	18,2±1,9	2817,2±266,1	4,94±0,27

Şekil 4.26’da MWCNT içeren ve içermeyen örneklerin Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Polimerik kompozitlerin darbe dayanımı plastikleştirici varlığına, dolgu – matris etkileşimine ve örneklerin kristalinitesi gibi birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak örneklerin darbe dayanımı değerlerinde belirgin bir trend elde edilememiştir. Bununla birlikte, POM/PBS karışımlarında POM miktarının artmasıyla birlikte darbe dayanımı değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum, POM – PBS arasındaki etkileşime ve de yüksek POM yükleme oranlarında kristalitenin artmasına bağlanabilir. Bu durum, tez çalışmasının ilerleyen kısımlarında DSC analiz sonuçlarında tartışılmıştır. MWCNT varlığında ise genel olarak hazırlanan örneklerin daha düşük darbe dayanımı değerleri sergilemesi ise örneklerin daha sert bir yapıda olmalarına bağlanabilir. Böylece çalışma kapsamında hazırlanan örneklerin ani bir yükte karşılaştıklarında enerjiyi absorbe etme yetenekleri azalmıştır.



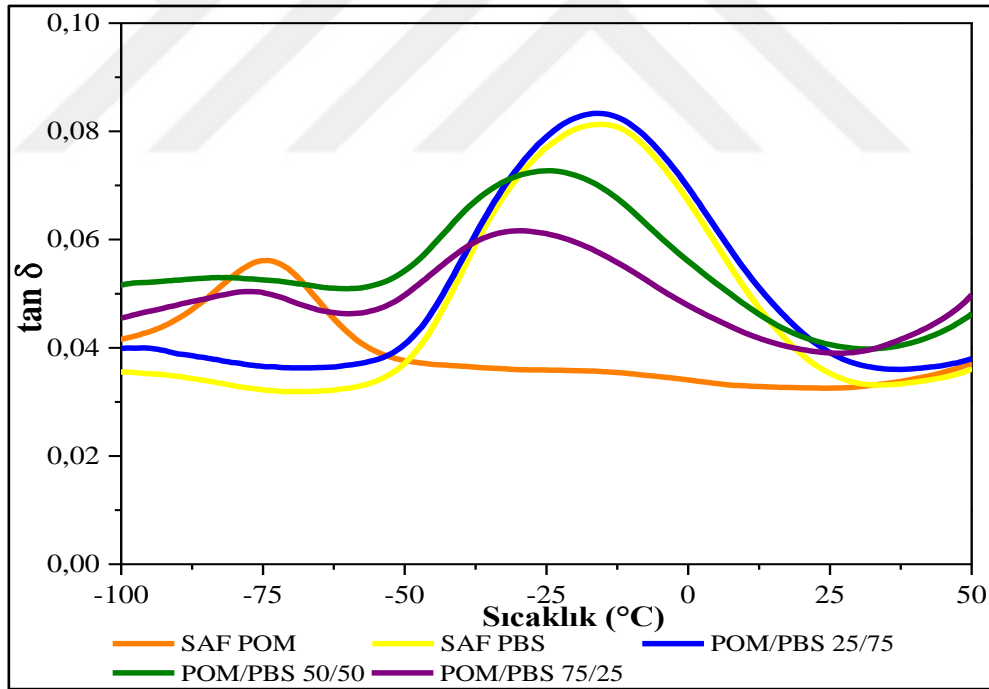
Şekil 4.26. Saf PBS, Saf POM ve MWCNT içeren nanokompozitlerinin Izod darbe dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

4.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Sonuçları

Saf POM, saf PBS, POM/PBS karışımları ve kütlece %0,5 ve %1 MWCNT içeren POM/PBS/MWCNT örneklerinin termo-mekanik özellikleri dinamik mekanik analiz (DMA) testleri ile belirlenmiş ve sıcaklığa bağlı olarak kayıp faktörde ($\tan \delta$) meydana gelen değişimler ve depo modülü (E') sırasıyla Şekil 4.27, Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da verilmiştir. DMA analizi sonucunda elde edilen sıcaklığa karşı $\tan \delta$ eğrilerinin pik noktası değerlerinden amorf fazdaki moleküllerin zincirlerin hareketliliğinden kaynaklı olarak gözlemlenen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri belirlenmektedir (Kılıç,2019).

Şekil 4.27'den görüleceği üzere, saf POM ve saf PBS'nin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) sırasıyla -75 ve -12°C olduğu tespit edilmiştir. POM/PBS harmanların camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde ise en düşük POM yükleme oranına sahip 25/75 POM/PBS karışımında yaklaşık -15°C 'de tek bir T_g değeri gözlemlenmiştir. Tek bir T_g gözlemlenmesi 25/75 POM/PBS oranında karışımı oluşturan bileşenlerin birbirleri ile uyumlu olduklarını ve aralarında herhangi bir faz ayrımı olmadığını göstermektedir. Bu durum daha önce FTIR sonuçlarında da tartışıldığı üzere POM ve PBS arasındaki muhtemel etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, SEM analiz sonuçları da bu durumu doğrulamaktadır. Benzer bir durum 50/50 POM/PBS harmanında da tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 50/50 POM/PBS harmanında PBS fazına ait T_g değerinin saf POM'a doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Bu durum da karışımı oluşturan bileşenlerin karışabilirliğini teyit etmektedir. Ancak, POM oranının en yüksek olduğu durumda yani 75/25 POM/PBS harmanında gözlemlenen

iki tane T_g değeri karışabilirliğin azaldığını göstermektedir. Bu durum, POM'un oldukça kristalin yapıda olmasından dolayı PBS'nin zincir hareketliliğini kısıtlamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 75/25 POM/PBS karışımında PBS fazına ait camsı geçiş sıcaklığının saf POM'a daha da yaklaştığı görülmektedir. Tüm bu sonuçlar, POM yüklenme oranının artmasıyla birlikte POM/PBS harmanları karışabilir durumundan kısmen karışabilir bir duruma geçiş yapmışlardır. Bunlara ilaveten, POM/PBS harmanlarının özel interfibriller yapısının, harmanların çift T_g davranışlarını açıkladığı düşünülmektedir. Hem POM hem de PBS bağımsız kristal demetleri oluşturur ve kristal demetleri birbiriyle iç içe geçer. Her demetteki amorf bölge, her bileşenin camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelmektedir (Jiao,2019). Ayrıca, PBS'ye POM ilavesiyle birlikte $\tan\delta$ pik genişliğinde de azalmalar görülmüştür. Ayrıca POM miktarının artmasıyla birlikte de genlikteki azalma devam etmektedir. Pik genişliğinde gözlemlenen bu azalma, POM'un sönümleme kabiletinin daha zayıf olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.27. Saf POM, saf PBS ve POM/PBS harmanlarının kayıp faktör ($\tan\delta$) değerlerinin sıcaklık ile değişimi

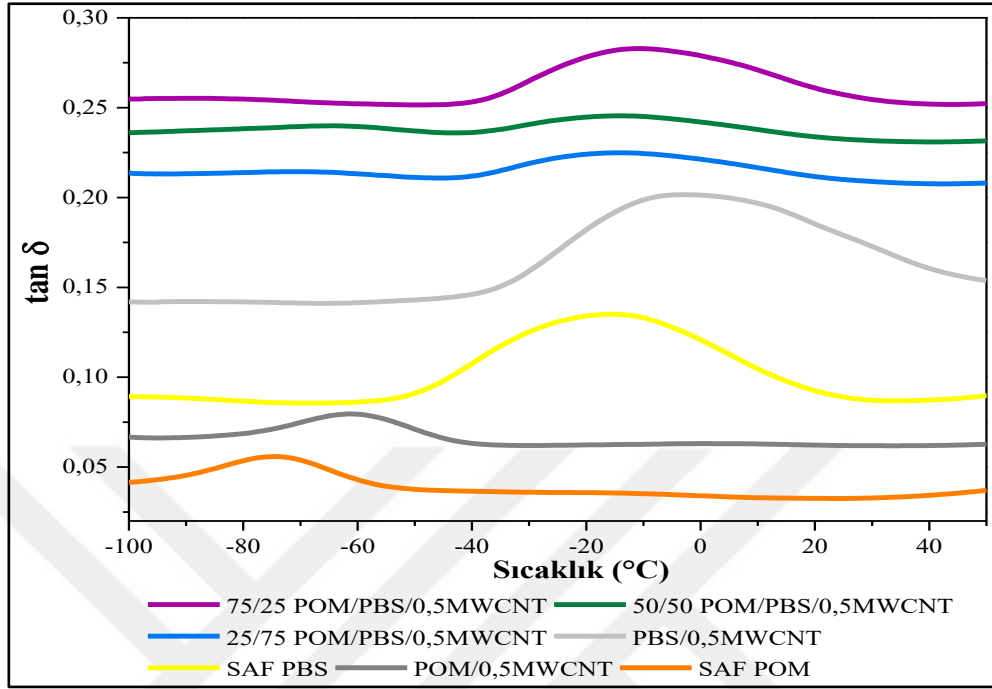
Şekil 4.28'de, kütlece %0,5 MWCNT içeren POM/MWCNT, PBS/MWCNT ve farklı yüklenme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin sıcaklığa karşı $\tan\delta$ değerleri yer almaktadır. %0,5 MWCNT ilavesi ile saf POM ve saf PBS'nin T_g değerlerinde sağa doğru bir kayma gözlemlenmiştir. Bu durum,

MWCNT varlığında POM ve PBS'nin zincir hareketliliğinin kısıtlanmasından kaynaklanmaktadır. MWCNT içermeyen POM/PBS karışımları ile kıyaslandığında, MWCNT içeren 25/75 ve 50/50 POM/PBS karışımlarında her iki faza ait T_g değerleri gözlemlenmiştir. Bu durum MWCNT'nin POM fazı için bir çekirdekendirici ajan gibi davranarak kristalinitesini artırmasından kaynaklanmıştır. Böylece, bileşenler arasında kısmi faz ayrımı gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar, Bölüm 4.6'da izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları ile doğrulanmıştır. POM yükleme oranının en yüksek olduğu 75/25 POM/PBS karışımında ise MWCNT varlığında ilginç bir şekilde PBS fazına ait tek bir T_g tespit edilmiştir. Bu durumun, MWCNT arayüzeyinde konumlanmış olduğu düşünülen PBS'inde çekirdeklenmeye başlaması için yeterli zaman olduğu düşünülmektedir. Ashida ve Noguchi $\tan \delta$ ve arayüzey yapışması arasında bir bağıntı tanımlamışlardır. Bu bağıntıya göre $\tan \delta$ 'nın şiddeti ne kadar küçük olursa polimer ve katkı maddesi arasındaki arayüzey etkileşimi o kadar iyi olur (Kodal., 2014). Şekil 4.28'den de görüleceği üzere saf POM ve PBS'ye MWCNT ilavesi ile $\tan \delta$ şiddetinde azalmalar tespit edilmiştir. Bu durum, MWCNT ile POM/PBS arasındaki arayüzey etkileşiminin iyi olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu bulgular, Bölüm 4.2'de verilen SEM sonuçları ile uyusmaktadır ve MWCNT'nin topaklanma olmadan homojen bir şekilde POM ve PBS matrisi içerisinde dağıldığı tespit edilmiştir.

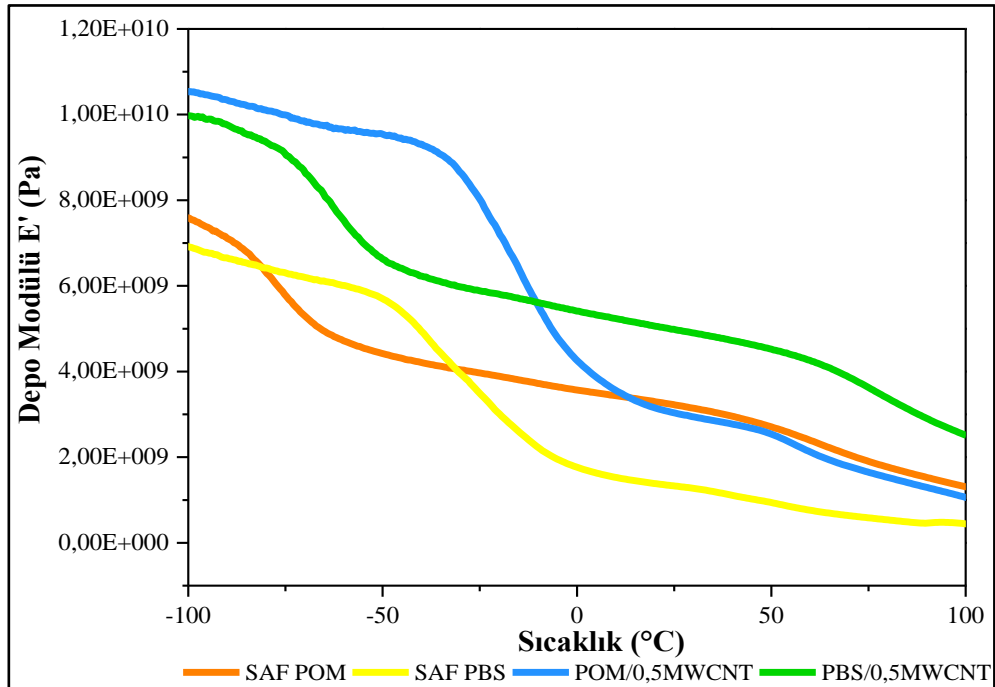
Saf POM ve saf PBS'ye %0,5 MWCNT ilavesi ile POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitlerinin depo modülü değerlerinde bir artış meydana geldiği görülmektedir (Şekil 4.28). MWCNT varlığında POM ve PBS'nin depo modülünde elde edilen artışlar MWCNT nanotanciklerinin hem POM hem de PBS matrisinde oldukça homojen bir şekilde dağılmalarına bağlanabilir. Böylece MWCNT ve polimer matris arasında daha büyük bir arayüzey alanı oluşmuş ve depo modülü değerleri de buna bağlı olarak artış göstermiştir. Ayrıca, artan sıcaklık ile birlikte depo modülü değerlerinde meydana gelen azalış sıcaklığın artmasıyla birlikte zincir hareketliliğinin artmasından kaynaklanmaktadır.

POM/PBS karışımlarında ise beklenildiği üzere POM miktarının artmasıyla birlikte daha yüksek depo modülü değerleri elde edilmiştir. Bu durum POM'un mekanik özelliklerinin saf PBS'den yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. MWCNT ilavesi ile birlikte ise POM/PBS karışımlarının depo modül değerleri MWCNT içermeyenlere kıyasla daha yüksek değerler sergilemiştir. MWCNT'nin POM/PBS matrisinde homojen dağılımı ve daha büyük bir dolgu – matris arayüzey alanı oluşumu depo modülü değerlerinde artışa

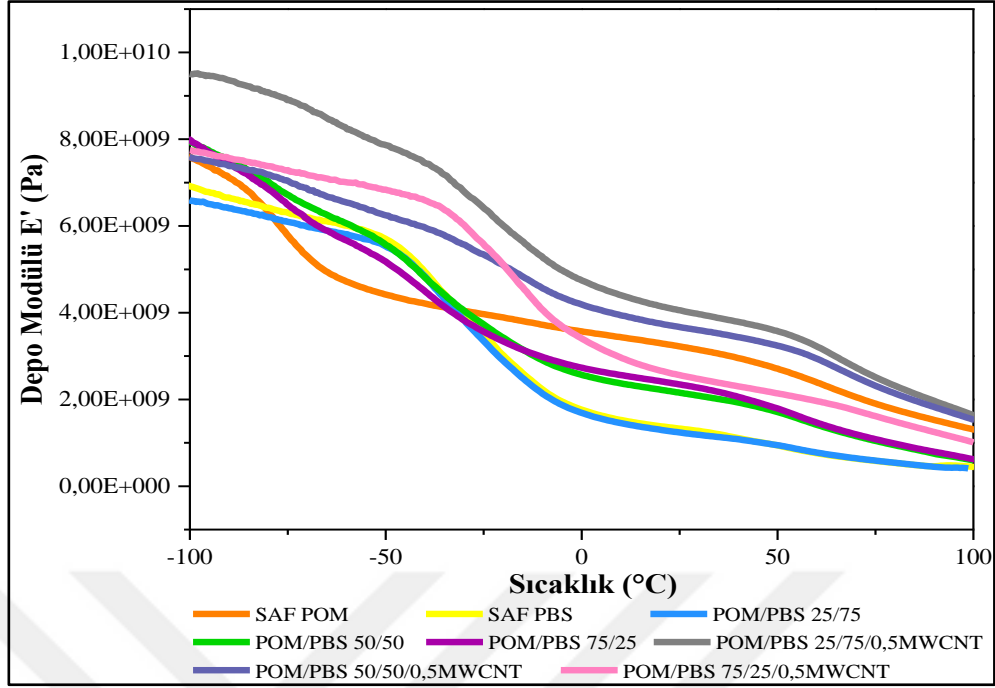
neden olmuştur. En yüksek depo modülü değeri ise %0,5 MWCNT içeren 25/75 POM/PBS karışımında elde edilmiştir.



Şekil 4.28. Kütlece %0,5 MWCNT yükleme oranına sahip POM, PBS ve POM/PBS nanokompozitlere ait kayıp faktör ($\tan \delta$) değerlerinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 4.29. Saf POM, saf PBS ve %0,5 MWCNT yükleme oranlarındaki POM, PBS nanokompozitlerinin depo modülü değerlerinin sıcaklık ile değişimi

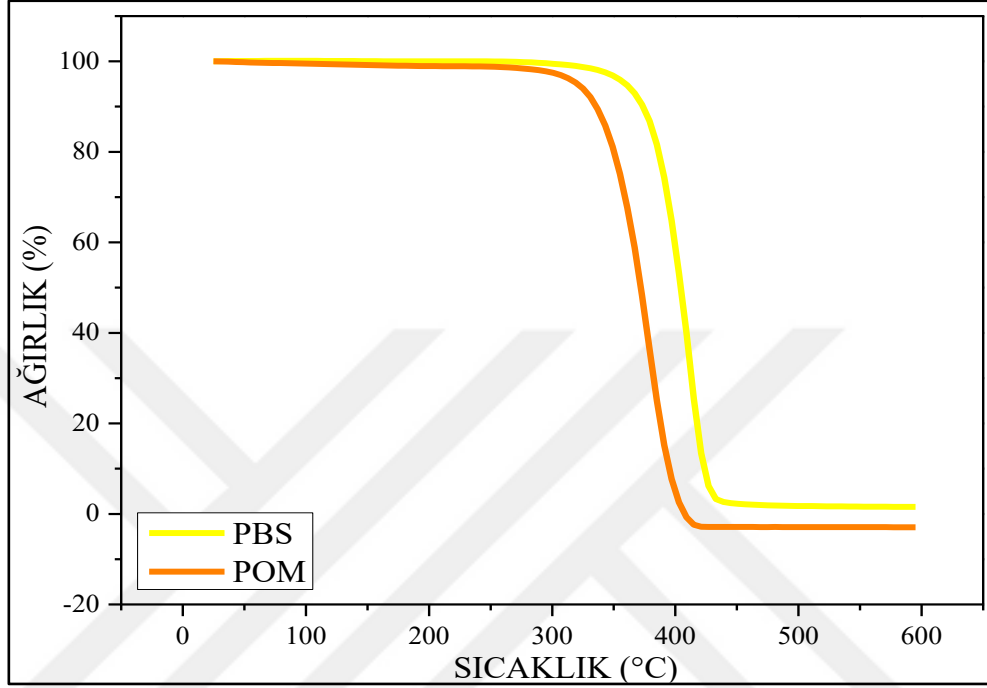


Şekil 4.30. Saf POM, saf PBS ve %0,5 MWCNT yükleme oranlarındaki POM/PBS nanokompozitlerinin depo modülü değerlerinin sıcaklık ile değişimi

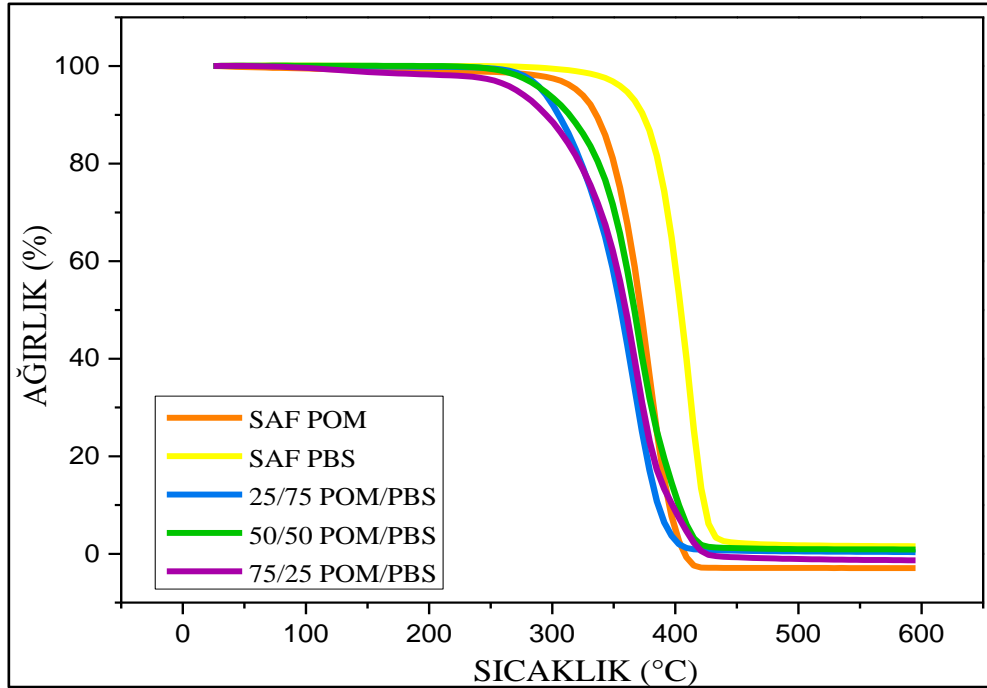
4.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Tez çalışması kapsamında hazırlanan MWCNT içeren ve içermeyen tüm numunelerin ısıl özellikleri TGA analizleri ile incelenmiştir. Şekil 4.31’de saf PBS ve saf POM’un, Şekil 4.32’de MWCNT içermeyen POM/PBS harmanlarının, Şekil 4.33-Şekil 4.35’de ise değişen yükleme oranlarında MWCNT içeren karışımların TGA eğrileri gösterilmektedir. TGA termogramlarından elde edilen sayısal sonuçlar Tablo 4.2’de verilmektedir. Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’den görüleceği üzere, hem saf PBS hem de saf POM’un ısıl bozunması tek basamaklı bir mekanizma ile gerçekleşmektedir. Ayrıca, saf PBS’nin ısıl stabilitesinin saf POM’a kıyasla oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Saf PBS yaklaşık olarak 360°C’de bozunmaya başlarken degradasyon prosesi saf POM için 320°C’de başlamaktadır. Daha önceden de ifade edildiği gibi, POM zayıf termal stabiliteye sahip bir termoplastiktir. POM, ısıl enerjiye maruz kaldığında termal olarak kararsız hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle ilk olarak zincir uç gruplarından ($O - CH_2OH$) bozunmaya başlamaktadır. Formaldehit salınımı yeni terminal hidroksil grubunun oluşumu eşlik etmektedir. Oksijen varlığında, POM’un bozulmasını hızlandıran formik asit açığa çıkmaktadır. Bununla birlikte, sıcaklık arttıkça POM polimer zincirlerinin rastgele kesilmesi

meydana gelmektedir ve büyük miktarda formaldehit açığa çıkmaktadır, bu da POM'un bozulma hızında hızlı bir artışa yol açmaktadır (Xu vd.,2019). Genel bir yorum yapılacak, olursa toksik formaldehit gazlarının açığa çıkması POM'un ısıl stabilitesinde keskin bir azalışa neden olmaktadır.

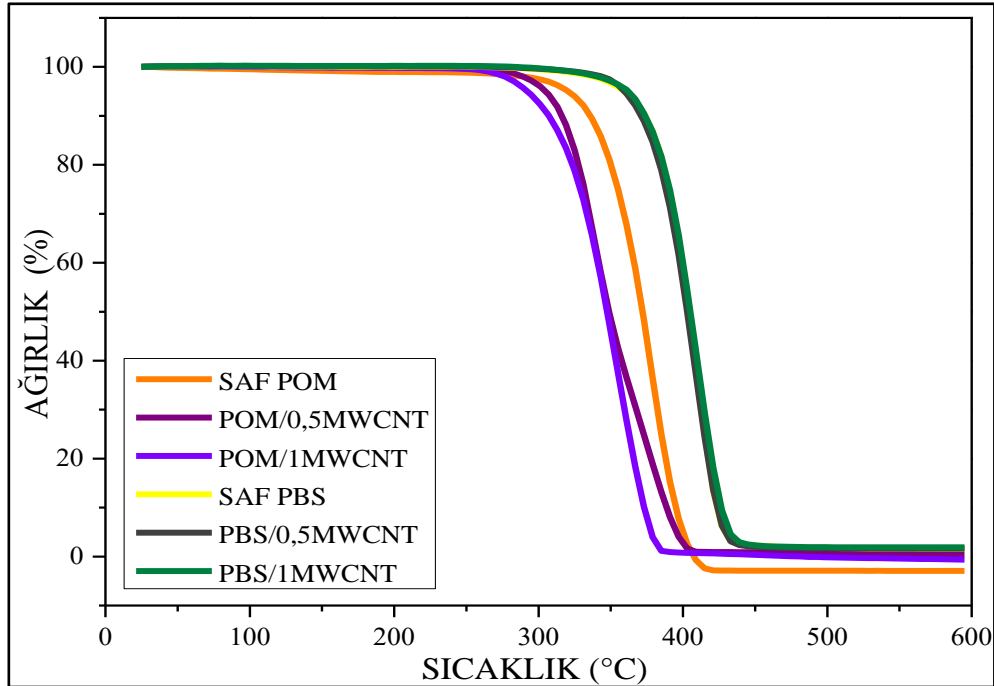


Şekil 4.31. Saf PBS ve Saf POM'un TGA eğrisi

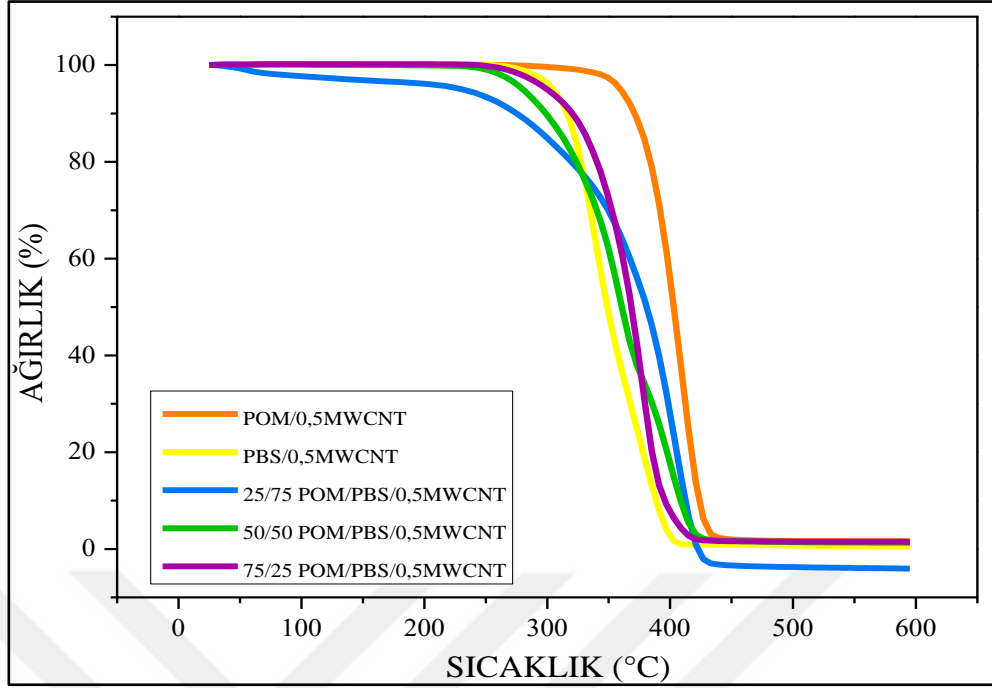


Şekil 4.32. Farklı yükleme oranlarında ki POM/PBS karışımlarının TGA eğrisi

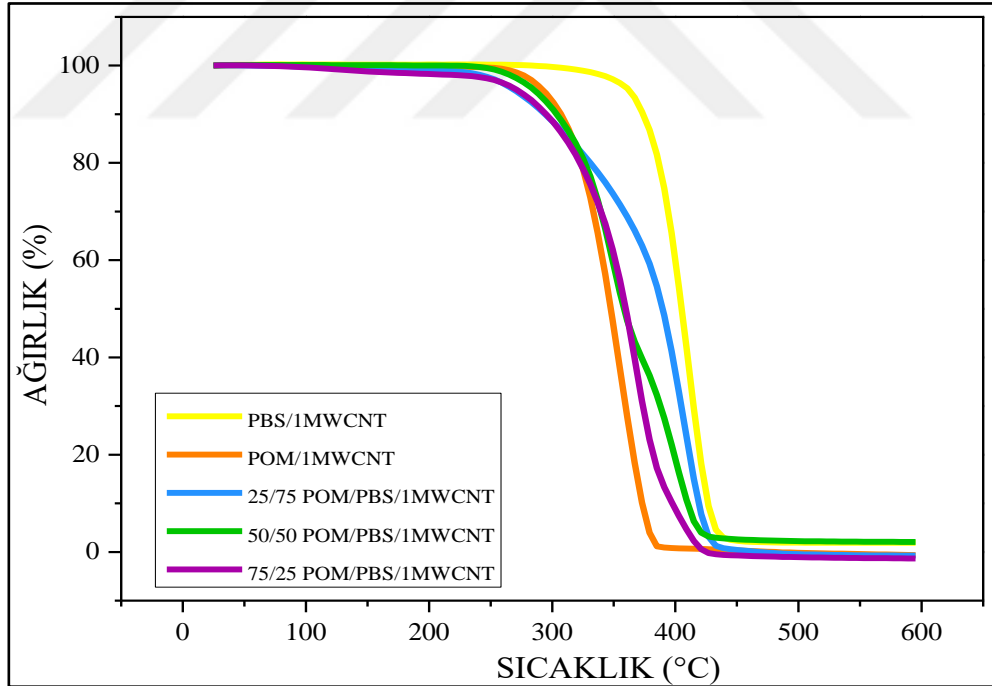
MWCNT varlığında ise ilginç bir şekilde POM'un ısıl stabilitesi önemli ölçüde düşüş göstermektedir. Şekil 4.33 ve Tablo 4.3'den görüleceği üzere, kütlece %0,5 ve %1 MWCNT içeren POM kompozitlerinin %5 kütle kaybındaki bozunma sıcaklık değerleri saf POM ile kıyaslandığında sırasıyla 16 ve 28°C civarında önemli bir azalış sergilemiştir. Bu durumun MWCNT'nin safsızlıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Zeng vd., 2007). Literatürde MWCNT üretimi sırasında metal katalizöründen kaynaklı bir takım safsızlıkların MWCNT içeren kompozit malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini negatif yönde etkileyebileceği ifade edilmiştir (Andrews vd.,2002; Zeng vd.,2007). Ayrıca, MWCNT'nin yüzey kimyasının da POM'un degradasyonu üzerinde etkileri olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca, MWCNT varlığında POM'un ısıl stabilitesinin azalmasının diğer nedenleri olarak literatürde farklı tartışmalar verilmiştir. Eriyik harmanlama işlemi sırasında polimer eriyiklerine uygulanan mekanik kesme polimer zincirlerinin parçalanmasına neden olmaktadır (Andrews vd.,2002). Bunlara ilaveten, MWCNT içeren POM nanokompozitlerinin termal iletkenliği artan dolgu miktarı ile artmaktadır. Bu nedenle POM/MWCNT nanokompozitlerinin iç bölgelerine ısı iletimi kolaylaşır böylece polimer kompozitlerin hem yüzeyinde hemde çekirdeğinde aynı anda kimyasal bozunma meydana gelmektedir (Zhou vd.,2020).



Şekil 4.33. Ağırlıkça %0,5 ve %1 MWCNT içeren POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitlerinin TGA eğrileri



Şekil 4.34. Ağırlıkça %0,5 MWCNT içeren PBS, POM ve POM/PBS karışımlarının TGA eğrileri



Şekil 4.35. Ağırlıkça %1 MWCNT içeren PBS, POM ve POM/PBS karışımlarının TGA eğrileri

Bununla birlikte, POM/MWCT kompozitlerinin aksine, MWCNT'nin PBS'nin bozunma mekanizması üzerine belirgin bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Hatta %1 MWCNT varlığında PBS'nin ısıl stabilitesi yaklaşık 3°C artış göstermiştir. Bu

durum, MWCNT'nin termal stabilitesi yüksek olan PBS matrisinde fiziksel bir bariyer gibi davranarak PBS'ye gelen ısı akısını engellemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. POM/PBS harmanlarının ısı kararlılıkları ele alındığında ise beklenildiği gibi karışım içerisinde POM miktarı arttıkça örneklerin ısı kararlılıkları azalış göstermiştir. Ayrıca genel olarak karışım oranından bağımsız olarak POM/PBS harmanlarında MWCNT ilavesi örneklerin ısı kararlılıklarında azalışlara neden olmuştur.

Tablo 4.3. PBS, POM, POM/PBS ve ağırlıkça %0,5-1 MWCNT içeren karışımların TGA sonuçları

Örnek	T _{d5} (°C)	T _{d10} (°C)	T _{d,max} (°C)	Kül Miktarı (%)
Saf POM	320,26	335,78	398,46	0
POM/0,5MWCNT	304,74	316,06	379,64	0,48
POM/1MWCNT	292,16	306,84	377,25	0,13
Saf PBS	359,68	373,52	424,37	1,55
PBS/0,5MWCNT	359,26	370,59	425,43	1,61
PBS/1MWCNT	362,20	373,10	427,96	1,70
25/75 POM/PBS	317,09	339,47	430,56	0,17
25/75 POM/PBS/0,5MWCNT	229,25	274,96	420,88	0,87
25/75 POM/PBS/1MWCNT	269,09	293,84	424,72	0,95
50/50 POM/PBS	293,00	313,55	397,65	0,89
50/50 POM/PBS/0,5MWCNT	279,58	298,45	402,02	1,28
50/50 POM/PBS/1MWCNT	285,03	303,48	400,30	2,06
75/25 POM/PBS	291,74	305,16	389,24	0,34
75/25 POM/PBS/0,5MWCNT	286,48	319,84	373,68	0,52
75/25 POM/PBS/1MWCNT	296,29	270,35	378,02	0,21

4.6. İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiğinin İncelenmesi

Bu bölümde tez çalışması kapsamında ilk olarak farklı oranlarda POM/PBS karışımları hazırlanarak POM yükleme oranının PBS'nin kristallenmesine olan etkisi ele alınmıştır. Ardından POM/PBS karışımlarının kristallenme kinetiğine MWCNT

varlığının ve yükleme oranının etkisi tartışılmıştır. Son olarak ise POM/PBS karışımlarının kristallenme davranışına MWCNT'nin etkisini daha iyi anlayabilmek için PBS/MWCNT ve POM/MWCNT nanokompozitleri hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm örneklerin DSC analizinden elde edilen verileri kullanılarak izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları, Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami-Ozawa gibi kinetik modeller ile incelenmiştir. MWCNT nanoparçacıkların çekirdeklenme aktiviteleri Dobrev ve Gutzow tarafından geliştirilen model ile incelenmiştir. Bunlara ek olarak nanokompozitlere ait aktivasyon enerjileri Kissinger, Takhor ve Friedman metotları kullanılarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.36'da saf PBS, Şekil 4.37'de saf POM ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren PBS ve POM nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş olan DSC termogramları gösterilmektedir. Saf PBS, saf POM ve MWCNT içeren tüm nanokompozitlerin farklı soğutma hızlarında (15°C/dak, 25°C/dak ve 50°C/dak) elde edilmiş olan DSC kristalizasyon termogramları ise EK-A'da (Şekil A.1-Şekil A.6) gösterilmektedir. DSC verileri kullanılarak eriyikten soğutma esnasında kristalizasyon başlangıç sıcaklığı ($T_{c,onset}$), kristalizasyon pik sıcaklığı ($T_{c,pik}$) ve %50 kristallenme tamamlandığını gösteren kristalizasyon yarılanma süresi ($t_{1/2}$) değerleri elde edilmiştir. Tablo 4.4'de saf PBS, saf POM ve farklı oranlarda MWCNT içeren POM ve PBS nanokompozitleri, Tablo 4.5'de ise POM/PBS/MWCNT harmanlarının DSC analizinden elde edilmiş olan soğutma termogramlarından elde edilen veriler yer almaktadır.

DSC verileri incelendiğinde; saf PBS'nin ve saf POM'un $T_{c,onset}$ değerleri 5°C/dak soğutma hızında sırasıyla 85,98°C ve 149,45°C gelmektedir (Tablo 4.4). Artan soğutma hızı ile birlikte saf PBS ve saf POM'un kristalizasyon pik sıcaklık değerlerinin daha düşük sıcaklıklara doğru kaydığı gözlenmiştir (Şekil A.1-Şekil A.15). Kristal yapıların oluşup büyüebilmeleri için zamana ihtiyaçları vardır. Bir polimer örneği eriyikten yavaş soğutulduğu zaman embriyo kristallerin oluşup büyüebilmeleri için yeterli zaman söz konusu olup, bu durum soğutma esnasında embriyo kristallerin daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına imkan tanımaktadır (Gümüş vd.,2012). Ancak yüksek soğutma hızlarında polimer zincirlerinin hareketi bu soğutma hızını takip edememektedir (Kodal,2014; Tüccar,2019). Dolayısı ile

kristallenme soğutma esnasında daha düşük sıcaklıklarda başlamakta ve daha hızlı tamamlanmaktadır.

PBS'nin yavaş olan kristallenme hızını arttırmak için yüksek kristaliniteye sahip POM ile ikili karışımları hazırlanmıştır. Kütlece %25 ve %50 POM içeren POM/PBS karışımlarının eriyikten soğutma esnasında elde edilen DSC termogramları incelendiğinde hem POM'a hem PBS'e ait kristalizasyon ekzotermeleri elde edilmiştir (Şekil 4.38). Bunun sebebi POM ve PBS'nin erime noktaları arasında ki farkın çok fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Jiao vd., 2019). Yüksek sıcaklıktan soğutma işleminde ilk önce oluşan pik POM'a ait eriyikten kristallenme piki, ikinci oluşan pik ise PBS'ye ait olan kristalizasyon pikini göstermektedir. 25/75 POM/PBS karışımı incelendiğinde 5°C/dak soğutma hızında POM'a ait olan $T_{c,onset}$ değeri 147,09°C, PBS'ye ait olan $T_{c,onset}$ değeri ise 82,54°C'dir. Soğutma hızının artması ile birlikte beklenildiği gibi $T_{c,onset}$ değerleri POM ve PBS için daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Saf POM ve saf PBS'nin verilen herhangi bir soğutma hızında eriyikten kristalizasyon başlangıç sıcaklıkları incelendiğinde 25/75 POM/PBS harmanına göre bu sıcaklık değerlerinin daha yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Dolayısıyla elde edilen bu bulgular verilen herhangi bir soğutma hızında PBS'ye kütlece %25 oranında POM ilave edilmesi ile birlikte birbirlerinin kristallenmelerini baskıladıklarını göstermektedir. Bu durum özellikle tüm soğutma hızlarında kristallenme yeteneği çok yüksek olmasına rağmen POM'da daha belirgindir.

POM/PBS karışımlarında POM yükleme oranı %50'ye çıkarıldığında; POM ve PBS'ye ait 5°C/dak soğutma hızındaki $T_{c,onset}$ değerleri sırasıyla 148,50°C ve 78,90°C'dir. Saf PBS'nin $T_{c,onset}$ değeri (85,98°C) ile kıyaslandığında 50/50 POM/PBS harmanlarında PBS'nin $T_{c,onset}$ değerinde ciddi bir düşüş meydana geldiği görülmektedir. POM/PBS karışımlarında artan POM miktarı ile PBS'nin kristallenmesinin daha da baskılandığı ve PBS'nin $T_{c,onset}$ değerinin 25/75 POM/PBS karışımı ile kıyaslandığında daha düşük sıcaklıklara kaydığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte POM/PBS harmanlarında POM miktarının kütlece %25'den %50'ye çıkması ile birlikte POM'un kristalizasyon başlangıç sıcaklığı verilen herhangi bir soğutma hızında saf POM'a yaklaşmaktadır. 75/25 POM/PBS karışımında ise sadece POM'a ait $T_{c,onset}$ değeri görülmektedir (Tablo 4.5). Saf POM'un erime sıcaklığı 160-180°C, saf PBS'nin ise 90-120°C aralığındadır. PBS

oranının %25 yani yükleme oranının en düşük olması durumunda PBS'ye ait herhangi bir kristalizasyon davranışının görülmemesinin nedeni: POM ve PBS'nin erime sıcaklıkları arasındaki fark fazla olduğundan eriyikten soğutma esnasında POM kristallenirken PBS'nin halen eriyik durumda olmasıdır (Jiao vd.,2019). Ayrıca POM/PBS harmanlarında POM miktarının en yüksek olduğu durumda elde edilen $T_{c,onset}$ değerleri saf POM ile aynı değerleri sergilemektedir.

POM/PBS harmanlarında; genel olarak POM miktarının yükleme oranı arttıkça POM'un yüksek kristalineye sahip bir polimer olmasından dolayı PBS'nin kristallenmesini baskıladığı görülmektedir. Çalışmanın ikinci kısmında ise kütlece %0,5 ve %1 oranlarında MWCNT içeren POM/PBS nanokompozitleri hazırlanmış ve DSC verileri incelenerek MWCNT'nin POM/PBS karışımlarında bileşenlerin kristalizasyon hızına etkileri araştırılmıştır.

25/75 POM/PBS karışımına kütlece %0,5 ve %1 MWCNT ilavesi ile POM'un 5°C/dak soğutma hızındaki $T_{c,onset}$ değerleri sırasıyla 151,49°C ve 151,80°C'dir. 25/75 POM/PBS harmanındaki POM'un $T_{c,onset}$ değeri (147,09°C) ile kıyaslandığında MWCNT, POM için bir çekirdeklendirici ajan gibi davranmıştır (Şekil 4.39-Şekil 4.40). Ancak MWCNT'nin artan oranda kullanılması ile birlikte 25/75 POM/PBS harmanında POM'un kristallenmesine bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu durum 25/75 POM/PBS karışımındaki PBS'nin MWCNT varlığında kristallenme davranışı ile açıklanabilir. Tablo 4.5'ten görüleceği üzere 25/75 POM/PBS karışımına %0,5 MWCNT eklendiğinde POM daha erken sıcaklıklarda kristallenmekte ve bu durum PBS'nin kristallenmesini daha da baskılamaktadır. Bunun ile birlikte enteresan bir şekilde MWCNT oranının %1'e çıkarılması ile birlikte ise MWCNT, POM yerine PBS için bir çekirdeklendirici ajan olarak davranmaktadır. Elde edilen bu bulgular düşük MWCNT yükleme oranlarında MWCNT'nin POM ara yüzeyinde ancak yüksek yükleme oranlarında ise PBS arayüzeyinde konumlanabilmiş olma ihtimalini arttırmaktadır.

POM/PBS karışımlarında PBS miktarının kütlece %50 olması durumunda; 5°C/dak soğutma hızındaki PBS'nin $T_{c,onset}$ değeri 78,90°C olarak görülmektedir (Tablo 4.5). 50/50 POM/PBS harmanlarına %0,5 MWCNT ilavesi ile PBS'nin $T_{c,onset}$ değeri düşük sıcaklıklara doğru kaymaktadır (Şekil 4.39). Bununla birlikte MWCNT oranı %1'e çıkarıldığında ise çok az dahi olsa PBS'nin eriyikten kristalizasyon sıcaklık

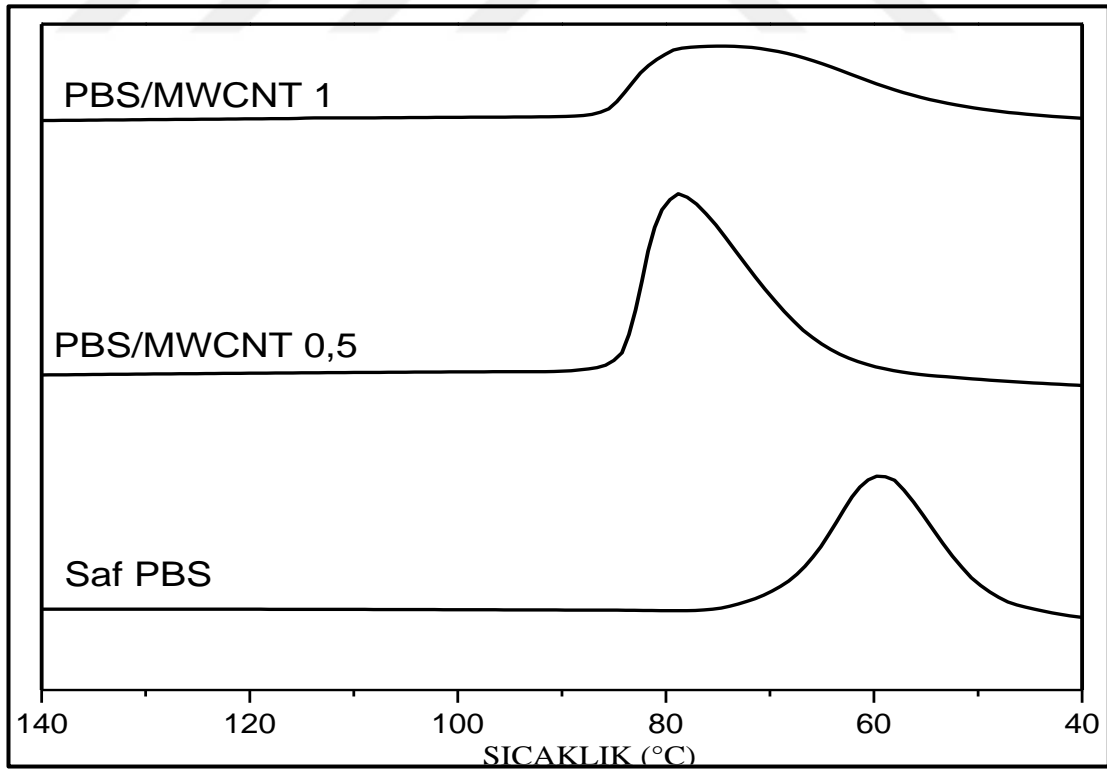
değerinin arttığı görülmüştür. POM/PBS karışımlarında PBS miktarının kütlece %50 olması durumunda; 5°C/dak soğutma hızındaki POM'un $T_{c,onset}$ değeri 148,50°C olarak görülmektedir (Tablo 4.5). 50/50 POM/PBS harmanına kütlece %0,5 oranında MWCNT ilavesi ile birlikte POM'un eriyikten kristalizasyon başlangıç sıcaklık değerinin 4°C arttığı tespit edilmiştir. Bu durum yüksek soğutma hızları içinde geçerlidir. Dolayısıyla elde edilen bu bulgular MWCNT ilavesinin 50/50 POM/PBS karışımında POM için MWCNT'nin bir çekirdeklendirici ajan gibi davrandığını göstermektedir. MWCNT oranı kütlece %1'e çıkarıldığında ise POM'un $T_{c,onset}$ değerlerinin verilen bir soğutma hızında kütlece %0,5 MWCNT içerenler ile aynı olduğu tespit edilmiştir.

En yüksek oranda POM içeren 75/25 POM/PBS karışımlarının eriyikten soğutma esnasında DSC termogramları incelendiğinde ise (Tablo 4.5), 50/50 POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerine benzer şekilde MWCNT'nin POM'u daha yüksek sıcaklıklarda kristallendirdiği görülmektedir. Bununla birlikte MWCNT oranının artırılmasıyla POM'un kristallenmesine MWCNT'nin daha ileri boyutta bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Burada en dikkat çekici sonuç MWCNT varlığında 75/25 POM/PBS karışımında PBS'nin kristallenme davranışında gözlemlenmiştir. Daha öncede tartışıldığı üzere verilen herhangi bir soğutma hızında MWCNT içermeyen 75/25 POM/PBS karışımında POM'un PBS'nin kristallenmesini tamamen baskıladığı görülmüştür. Ancak hem kütlece %0,5 hem de %1 MWCNT varlığında 15°C/dak ve 25°C/dak soğutma hızlarında iki ayrı $T_{c,onset}$ değeri elde edilmiştir. Bunun nedeni çok yüksek (50°C/dak) ve çok düşük (5°C/dak) soğutma hızlarında POM'un kristallenmesinin yüksek olması ve ilk önce kristallenmeye başlayarak PBS'e yer kalmamasıdır. Ancak soğutma hızının çok düşük ya da çok yüksek olmaması durumunda MWCNT arayüzeyinde konumlanmış olduğu düşünülen PBS'inde çekirdeklenmeye başlaması için yeterli zaman olduğu düşünülmektedir.

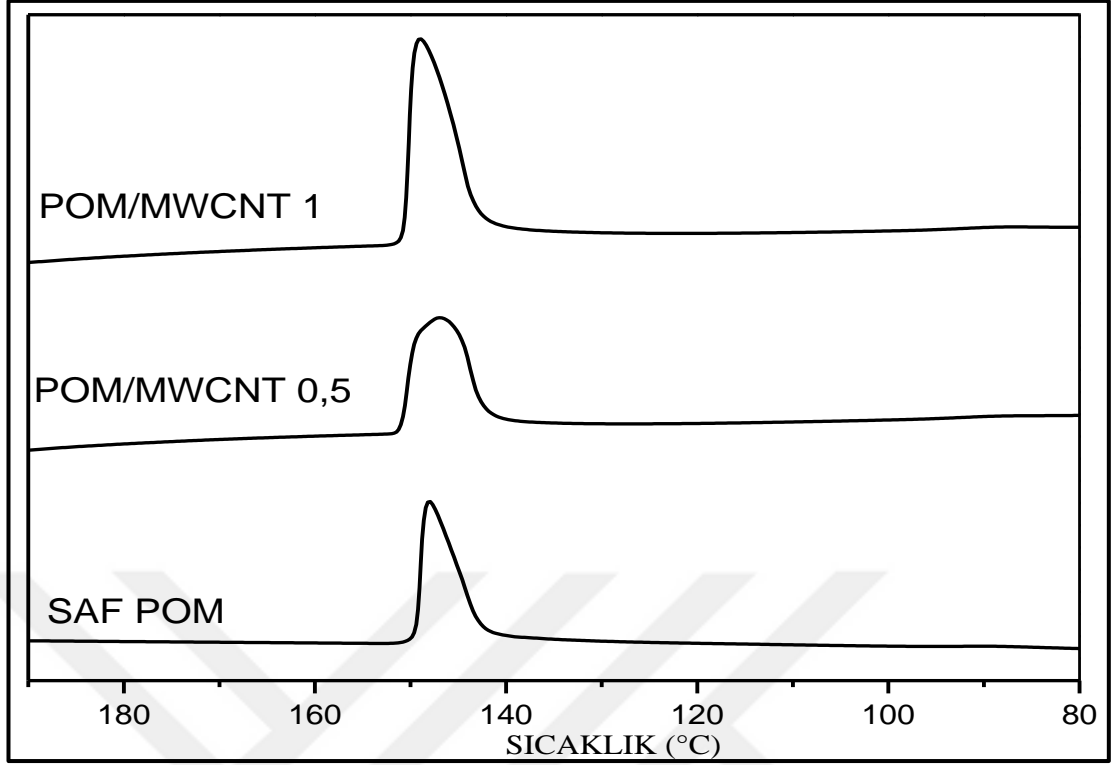
POM/PBS/MWCNT karışımlarına ek olarak MWCNT'nin PBS ve POM üzerine çekirdeklendirici aktivitesini daha iyi anlayabilmek amacıyla PBS/MWCNT ve POM/MWCNT'den oluşan nanokompozitlerde çalışma kapsamında hazırlanmıştır.

Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de farklı yükleme oranlarındaki MWCNT ilavesi içeren PBS ve POM nanokompozitlerinin DSC termogramları yer almaktadır. Saf PBS ve saf

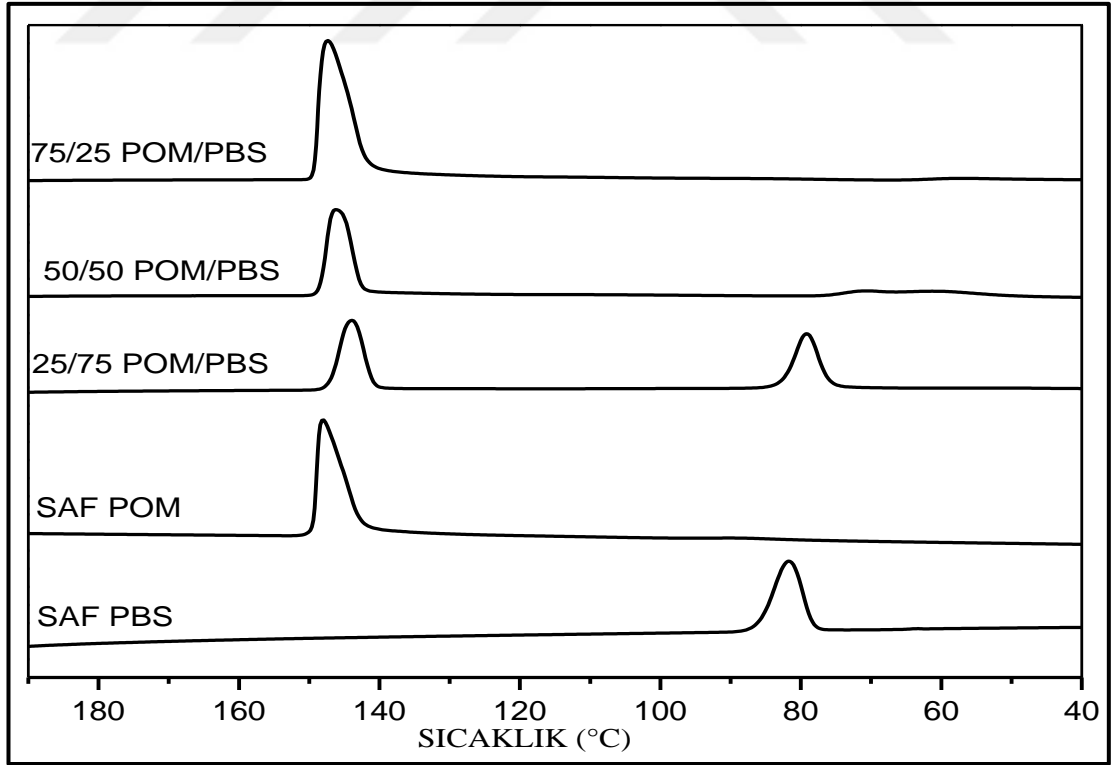
POM'un 5°C/dak soğutma hızındaki $T_{c,onset}$ değerleri sırasıyla 85,98°C ve 149,45°C'dir. %0,5 MWCNT ilavesi ile PBS ve POM'un $T_{c,onset}$ değerleri sırasıyla 95,73°C ve 150,99°C'ye yükselmiştir. Şekil 4.36 incelendiğinde PBS matrisi içerisine MWCNT yükleme oranının %0,5'den %1'e çıkarılmasıyla birlikte yüksek soğutma hızlarında bile PBS'nin kristallenme hızını arttırdığı görülmektedir (ŞekilA.4-ŞekilA.6). Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde saf PBS ve saf POM'un eriyikten kristalizasyon sıcaklığı yüksek değerlere kaydığı görülmektedir. Bu durum, MWCNT'nin nanokompozitler için heterojen bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandığını göstermektedir (Kim vd., 2007; Yarıcı,2018). Ayrıca MWCNT'nin her iki yükleme oranında da verilen bir soğutma hızında PBS'nin eriyikten kristalizasyon sıcaklık değerini 10-17°C aralığında daha yüksek sıcaklık değerlerine kaydırıldığı tespit edilmiştir (Tablo 4.4). Ancak bu artış POM için MWCNT varlığında sadece 1 ila 2°C arasında değişmektedir. Elde edilen bu sonuçlar MWCNT'nin PBS için çok etkin bir çekirdeklenirici ajan olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla 75/25 POM/PBS karışımlarında MWCNT ilavesi ile birlikte 15°C/dak ve 25°C/dak soğutma hızlarında PBS'nin kristallenmesi bu duruma bağlanabilir.



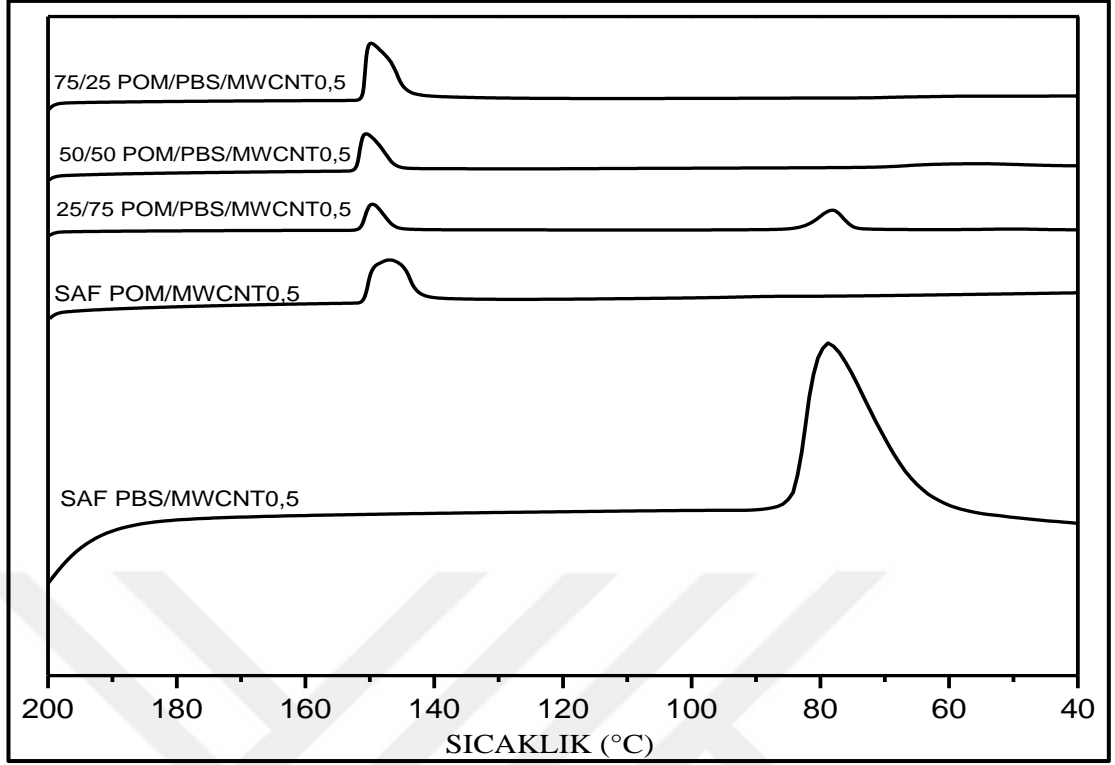
Şekil 4.36. Saf PBS ve MWCNT miktarına göre PBS/MWCNT nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



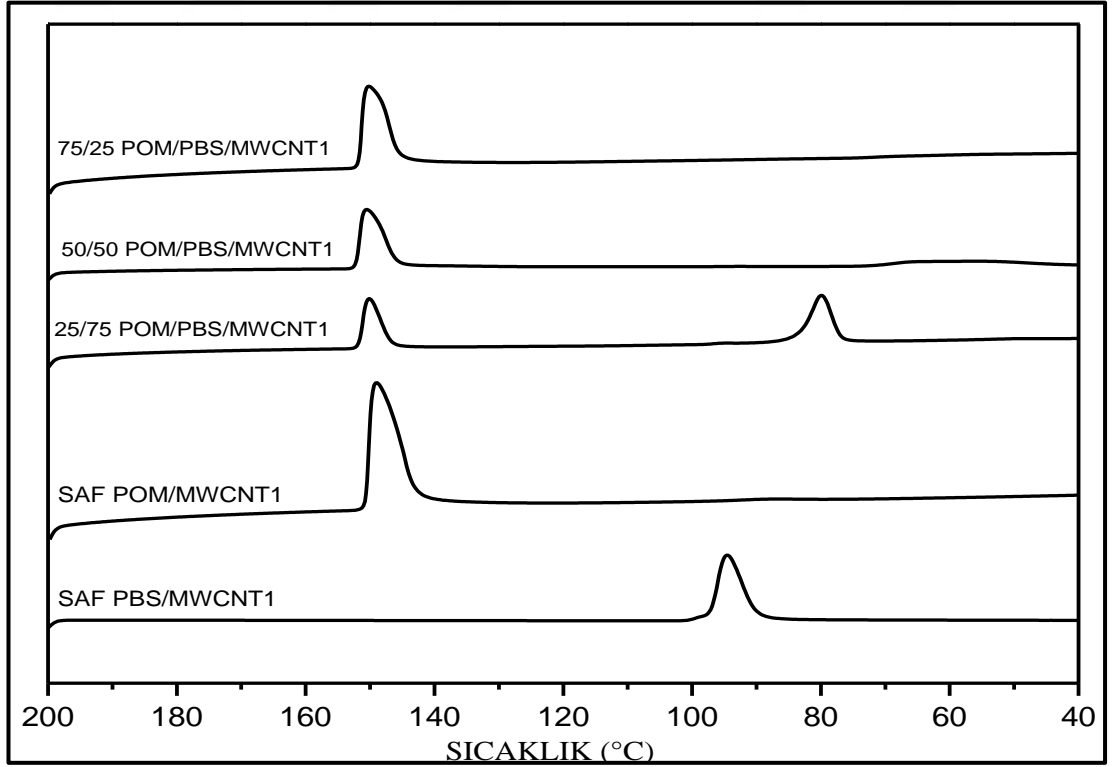
Şekil 4.37. Saf POM ve MWCNT miktarına göre POM/MWCNT nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil 4.38. Saf POM ve saf PBS yükleme oranlarına göre POM/PBS nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil 4.39. POM/MWCNT0,5 ve PBS/MWCNT0,5 farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT0,5 nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil 4.40. POM, PBS ve MWCNT miktarına göre POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin 5°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları

Tablo 4.4. PBS, POM, PBS/MWCNT ve POM/MCWCNT nanokompozitlerin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş DSC verileri

Örnek	Soğutma hızı (β , °C/dak)	Tc, °C		Yarılanma Zamanı ($t_{1/2}$, dak)
		onset	pik	
PBS	5	85,98	81,74	1,35
	15	79,59	73,75	0,71
	25	75,74	69,24	0,49
	50	69,57	59,75	0,37
PBS/MWCNT0,5	5	95,73	93,04	0,95
	15	92,18	89,07	0,36
	25	89,47	85,10	0,35
	50	84,67	74,28	0,21
PBS/MWCNT1	5	97,24	94,58	1,37
	15	93,70	89,52	0,53
	25	91,82	87,11	0,43
	50	86,25	78,82	0,35
POM	5	149,45	148,03	1,03
	15	147,21	144,25	0,53
	25	145,69	141,37	0,47
	50	144,15	130,80	0,36
POM/MWCNT0,5	5	150,99	147,07	1,01
	15	148,15	144,60	0,58
	25	147,59	135,67	0,51
	50	146,07	134,79	0,33
POM/ MWCNT1	5	150,71	148,99	0,96
	15	148,74	143,06	0,58
	25	147,10	135,79	0,55
	50	146,07	134,07	0,41

Tablo 4.5. Farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş DSC verileri

Örnek	Soğutma hızı (β , °C/dak)	Tc, onset (°C)		Tc, pik (°C)		Yarılanma Zamanı ($t_{1/2}$, dak)	
		POM	PBS	POM	PBS	POM	PBS
25/75 POM/PBS	15	144,25	76,66	139,50	71,72	0,61	0,71
	25	141,52	74,19	136,51	68,15	0,33	0,37
	50	139,04	67,13	132,91	59,46	0,21	0,25
	5	151,49	82,69	149,61	78,21	0,86	1,68
25/75 MWCNT0,5	15	149,47	74,97	146,76	69,23	0,41	0,76
	25	148,17	69,59	144,47	64,96	0,28	0,38
	50	146,51	62,65	140,14	55,18	0,19	0,25

Tablo 4.5. (Devam) Farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş DSC verileri

25/75 MWCNT1	5	151,80	83,39	150,12	79,95	0,71	1,75
	15	148,85	78,92	146,75	75,61	0,39	0,53
	25	148,18	71,73	142,63	65,42	0,28	0,45
	50	145,90	66,53	135,07	57,32	0,20	0,28
50/50 POM/PBS	5	148,50	78,90	143,94	79,10	0,90	2,60
	15	145,65	69,02	141,47	62,23	0,42	0,63
	25	144,27	65,27	137,7	58,05	0,35	0,46
	50	141,17	58,58	131,13	49,11	0,29	0,02
50/50 POM/PBS MWCNT0,5	5	152,12	70,36	150,63	56,89	0,76	3,16
	15	150,34	64,57	148,11	53,24	0,55	0,96
	25	149,11	62,20	145,85	50,72	0,28	0,55
	50	146,63	52,62	137,61	39,62	0,27	0,30
50/50 MWCNT1	5	152,19	72,19	150,55	56,56	0,75	3,08
	15	149,90	64,99	145,82	50,61	0,48	1,10
	25	149,04	62,99	144,70	50,61	0,31	0,61
	50	146,17	56,93	131,89	38,93	0,27	0,39
75/25 POM/PBS	5	149,34	-	147,42	-	0,78	-
	15	147,09	-	144,68	-	0,46	-
	25	145,23	-	137,57	-	0,43	-
	50	141,84	-	126,45	-	0,36	-
75/25 MWCNT0,5	5	151,15	-	149,81	-	0,88	-
	15	148,99	64,73	146,63	54,42	0,50	0,80
	25	148,10	61,35	142,96	52,87	0,43	0,50
	50	145,92	-	132,86	-	0,33	-
75/25 MWCNT1	5	151,78	-	150,25	-	0,92	-
	15	149,73	65,75	145,35	53,82	0,83	0,90
	25	148,89	62,32	143,38	52,85	0,55	0,65
	50	146,87	-	132,19	-	0,38	-

Relatif kristalinite değerleri, sıcaklık veya zaman bilgilerinden yararlanarak hesaplanabilir. Eşitlik 4.1’de, kristalizasyon sıcaklığı, relatif kristalinitenin bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir;

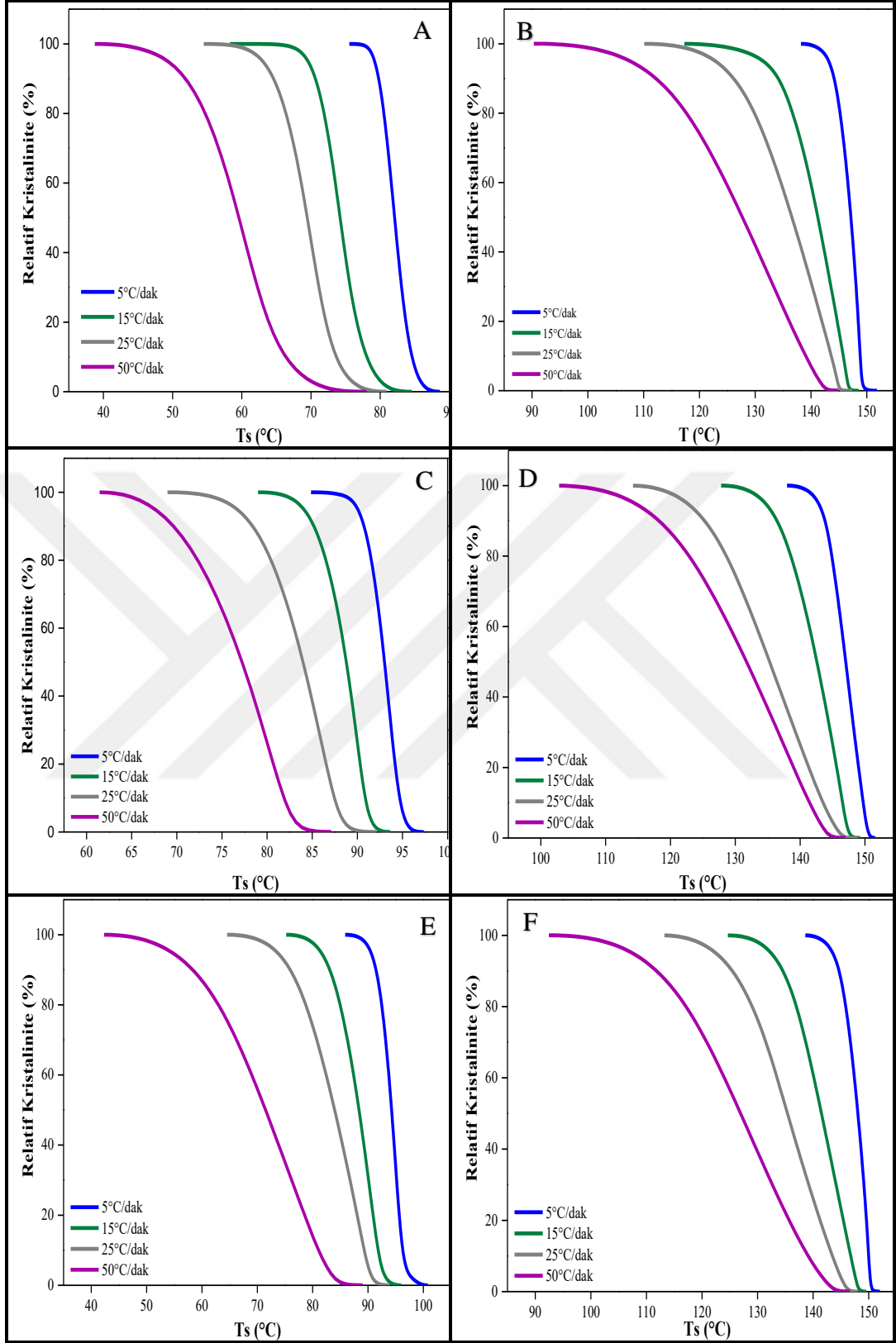
$$X(T) = \int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT} \right) / \int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT \quad (4.1)$$

Bu denklemde; T kristalizasyon sürecinde herhangi bir sıcaklığı, T₀ ve T_∞ sırasıyla kristalizasyon başlangıç ve bitiş sıcaklığını göstermektedir. dH_c ise dT sıcaklık aralığında değişen diferansiyel kristalizasyon entalpisini göstermektedir. Kristalizasyon hızının belirlenmesi için relatif kristalinite zamana veya sıcaklığa

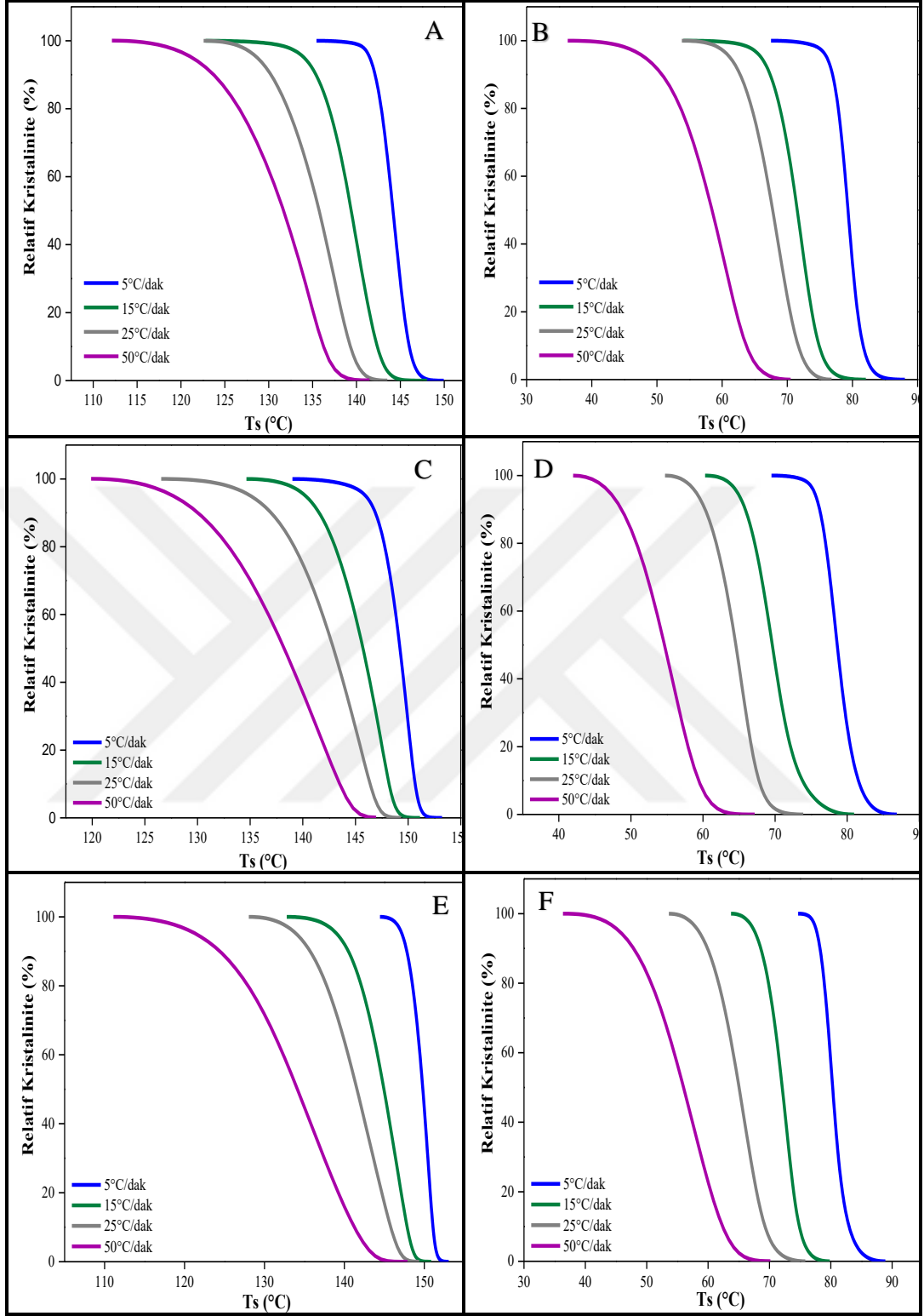
karşı grafiğe geçirilir. Şekil 4.41’de saf PBS, saf POM ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitlerinin relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir. Şekil 4.42, Şekil 4.43 ve Şekil 4.44’de sırasıyla 25/75 POM/PBS, 50/50 POM/PBS ve 75/25 POM/PBS harmanlarının ve ayrıca %0,5 ve %1 MWCNT içeren POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerin relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi gösterilmektedir.

Saf PBS, saf POM ve POM/PBS nanokompozitlerine ait eğriler sigmoidal bir eğilim sergilemektedir. Eğrilerin ilk plato kısmı çekirdeklenmenin başladığı yani kristalizasyonun ilk aşamasıdır. Çekirdeklenme aşamasını kristallerin büyümeye başladığı aşama takip etmektedir. Relatif kristalinite – sıcaklık eğrilerinde lineer kısım olarak gözlenen bu kısımda kristalizasyon prosesi hızlanmaktadır. Kristaller birbirini ile temas edinceye kadar kristalizasyon hızı yüksektir ve daha sonra yavaşlar. Bunun nedeni kristallerin birbirini ile temas etmeye başlamasıdır. İkincil kristalizasyona karşılık gelen bu kısım, relatif kristalinite – sıcaklık eğrilerinde azalan eğim ve ikinci plato bölgesi şeklinde görülmektedir (Zhizhong vd., 2009; Avrami,1939;Avrami, 1940).

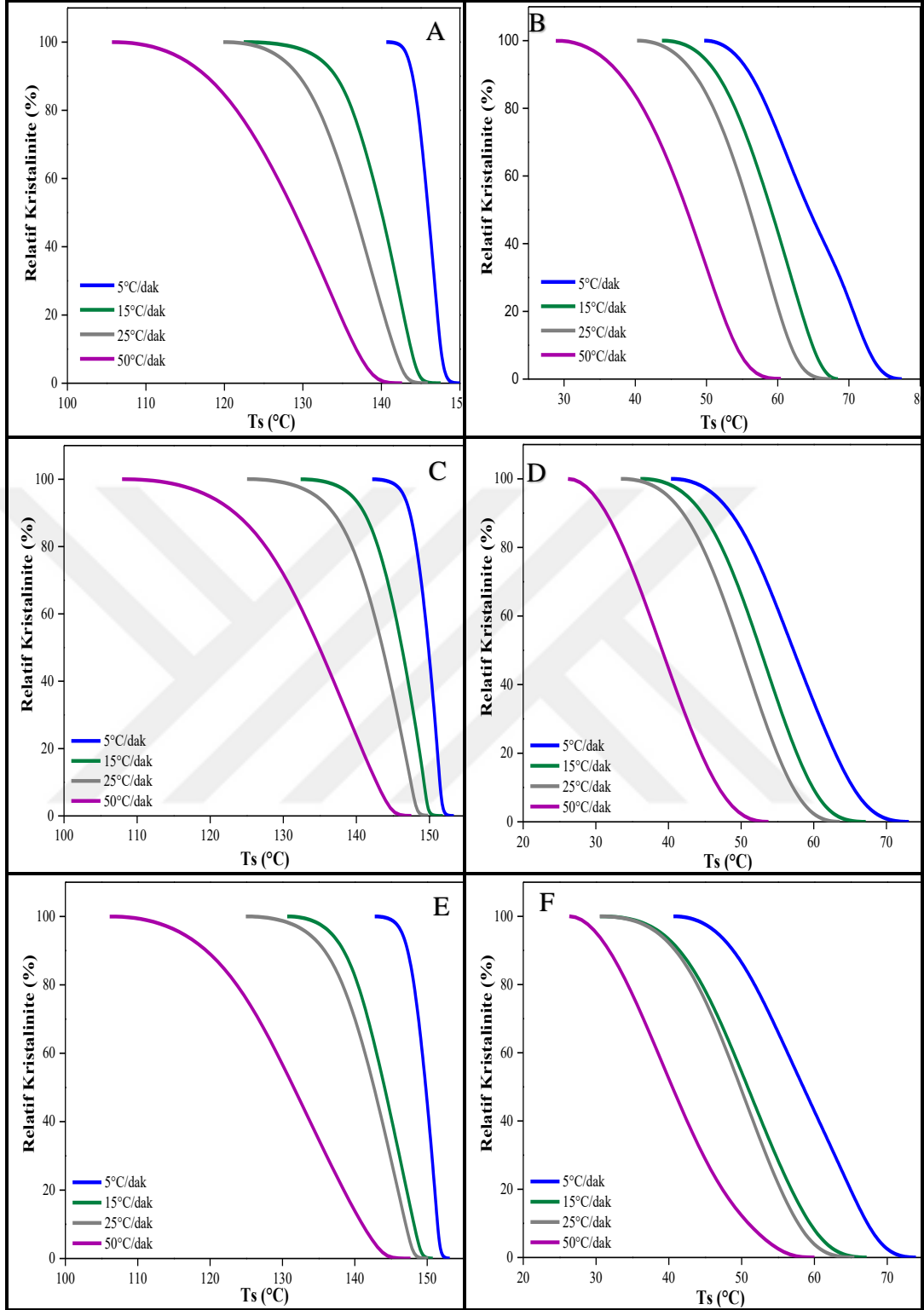
Ayrıca, hazırlanan tüm harmanların ve nanokompozitlerin $t_{1/2}$ yarılanma süreleri artan soğutma hızları ile düşmektedir. Bunun nedeni; soğutma hızının artması ile kristalizasyonun kısıtlı zaman aralığına sıkıştırılması gerekir. Bir başka ifade ile yüksek soğutma hızlarında kristallenme başladıktan sonra oluşan embriyo kristallerin büyümesi için yeterli zaman olmadığından kristalizasyon prosesi hemen tamamlanmaktadır. Bu durumda toplam kristallenmenin %50 tamamlanması için geçen sürede azalmaktadır. Saf PBS’nin 5°C/dak soğutma hızında elde edilen $t_{1/2}$ değeri 1,35 iken %0,5 MWCNT ilavesi ile aynı soğutma hızında 0,95’dir. Bu durumda soğutma hızları MWCNT katkısı ile çekirdeklenme yoğunluğunun artması ve bu nedenle $t_{1/2}$ değerinin düştüğü görülmektedir (Tablo 4.5). Elde edilen bu bulgular MWCNT’nin bir çekirdeklendirici ajan gibi davrandığını göstermektedir. Genel olarak MWCNT içeren tüm POM/PBS harmanlarında özellikle düşük soğutma hızlarında benzer bulgular elde edilmiştir. Dolayısıyla yüksek lisans tez çalışmasının ilerleyen bölümlerinde de detaylıca ele alındığı üzere kompozisyona bağlı olarak MWCNT’nin POM/PBS harmanlarında bileşenler için etkin bir çekirdeklendirme ajanı olduğu söylenebilmektedir.



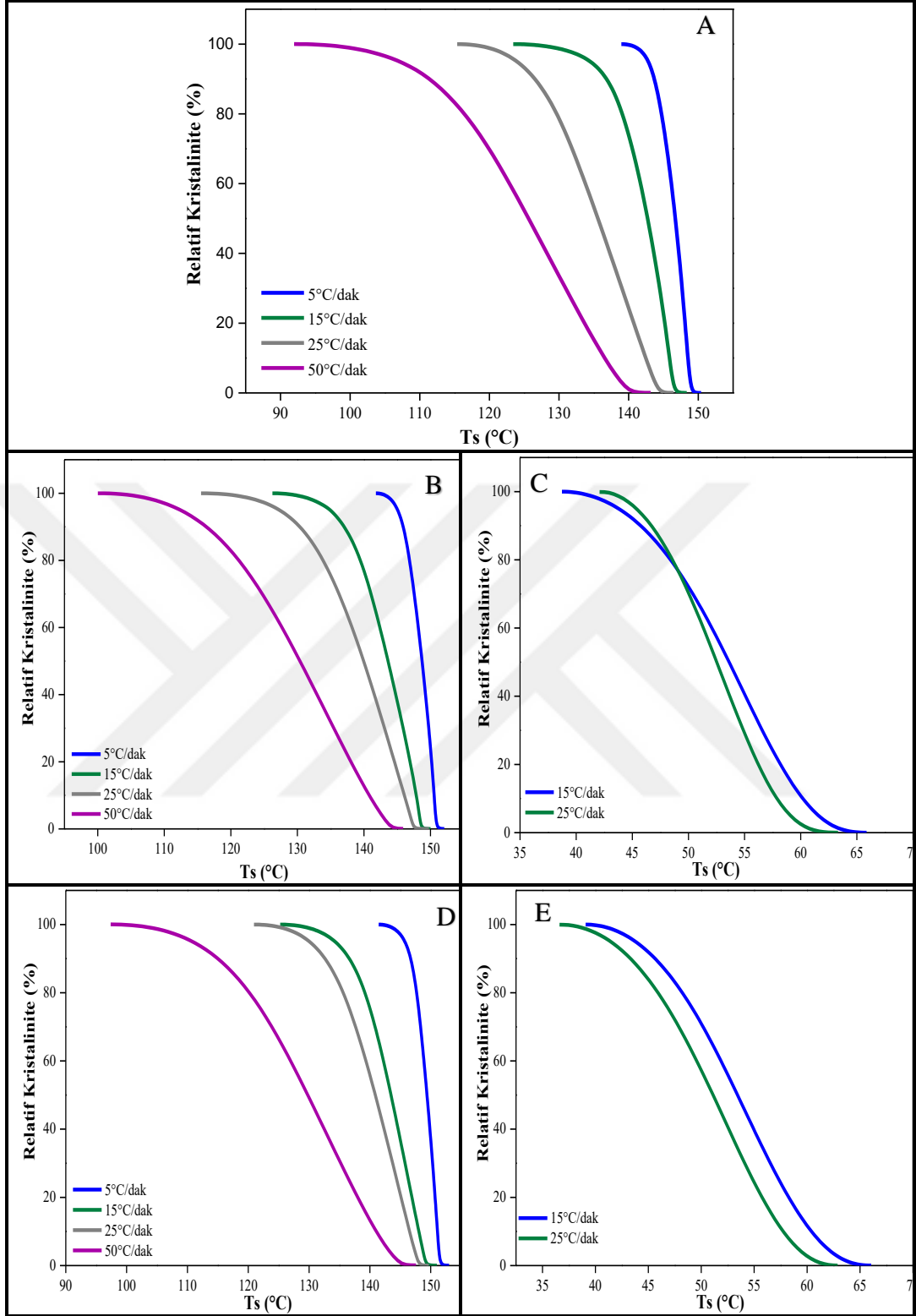
Şekil 4.41. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) Saf PBS B) Saf POM C) PBS/0,5MWCNT D) POM/0,5MWCNT E) PBS/1MWCNT F) POM/1MWCNT



Şekil 4.42. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) 25/75 POM/PBS 1.pik B) 25/75 POM/PBS 2.pik C) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 25/75 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 25/75 POM/PBS/MWCNT 2.pik



Şekil 4.43. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) 50/50 POM/PBS 1.pik B) 50/50 POM/PBS 2.pik C) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 50/50 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 50/50 POM/PBS/MWCNT 2.pik



Şekil 4.44. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin sıcaklıkla değişimi: A) 75/25 POM/PBS B) 75/25 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik C) 75/25 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik D) 75/25 POM/PBS/1MWCNT 1.pik E) 75/25 POM/PBS/1MWCNT 2.pik

Kristalizasyon zamanı, t , Eşitlik 4.2'den elde edilebilir:

$$t=(T_0-T)/\beta \quad (4.2)$$

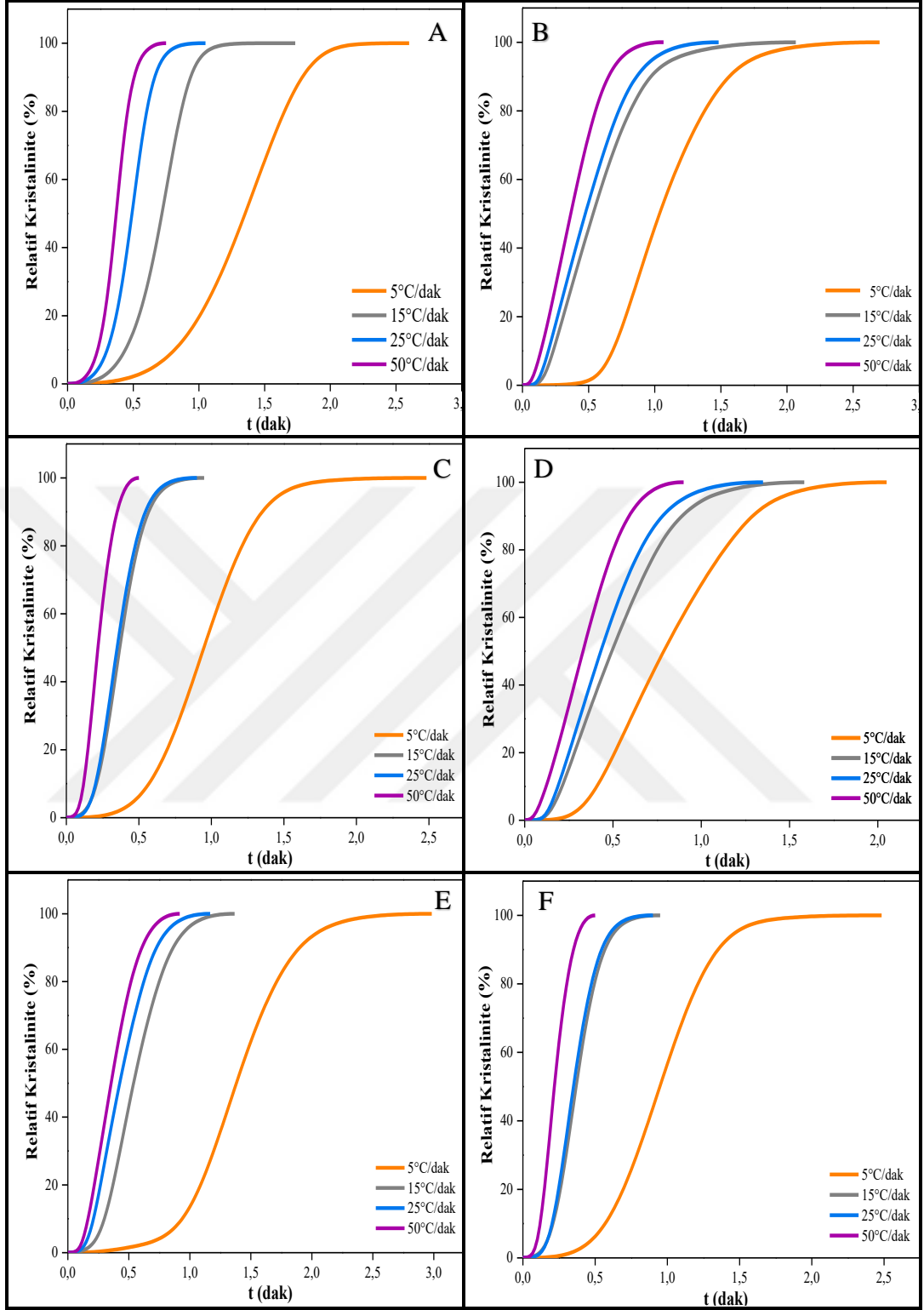
Burada; T , kristalizasyon süresi t 'deki sıcaklık ve β ise soğutma hızıdır. Bu eşitlik relatif kristalinite ($X(t)$) ve kristalizasyon süresi (t) arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için kullanılabilir. Eşitlik (4.2), %50 relatif kristaliniteye ulaşmak için gerekli olan zamanı, yarılanma süresi ($t_{1/2}$)'yi bulmak için de kullanılabilir.

Şekil 4.45'de saf PBS, saf POM ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitlerinin relatif kristalinitenin zamanla değişimi gösterilmektedir. Şekil 4.46, Şekil 4.47 ve Şekil 4.48'de sırasıyla 25/75 POM/PBS, 50/50 POM/PBS ve 75/25 POM/PBS harmanlarının ve ayrıca %0,5 ve %1 MWCNT içeren POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerin relatif kristalinitenin zamanla değişimi gösterilmektedir.

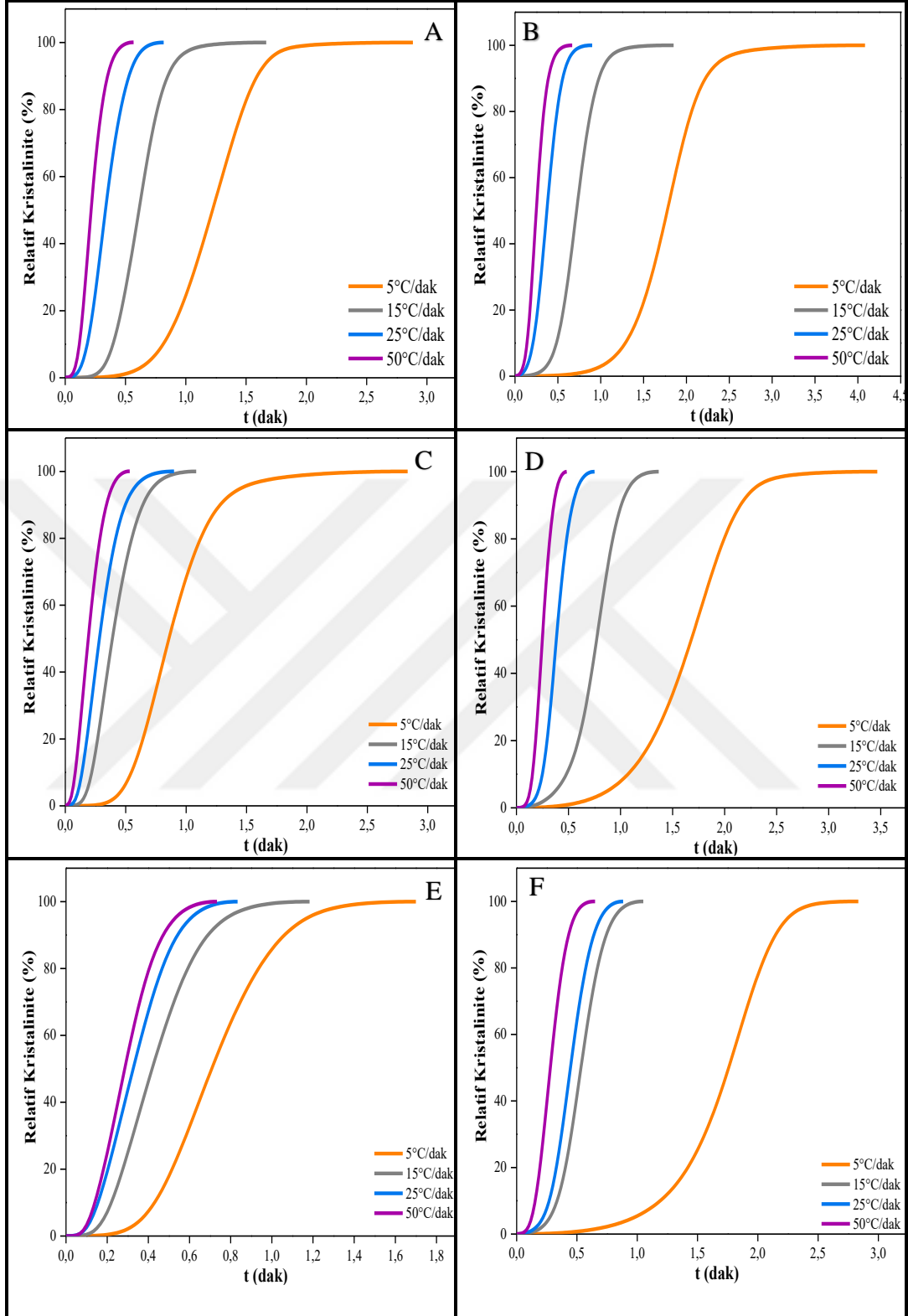
Şekil 4.45A ve Şekil 4.45B incelendiğinde, saf PBS ve saf POM için elde edilen relatif kristalinite-zaman eğrilerinin tamamı t_0 anında başlamaktadır. $5^\circ\text{C}/\text{dak}$ - $50^\circ\text{C}/\text{dak}$ aralığında değişen soğutma sıcaklıklarında, artan soğutma hızı ile birlikte eğrilerde daralma ve sola kayma görülmektedir. Bunun nedeni; soğutma hızının artmasıyla birlikte kristallenme için gereken sürede kısalmaktadır. 1. ve 2. plato bölgeleri daralmış ve kristallerin büyümesini temsil eden lineer eğrinin eğimi artmıştır. Tüm bu olgular eriyikten kristallenme sırasında kristalizasyon hızının soğutma hızının artması ile arttığını göstermektedir (Yarıcı,2018).

PBS ve POM'a %0,5 ve %1 MWCNT eklenmesi ile saf PBS ve saf POM ile benzer eğriler gösterirken kristalizasyon süreci için gerekli olan sürenin kısaldığı görülmektedir (Şekil 4.45C ve Şekil 4.45D). Benzer eğriler, POM/PBS harmanlarına MWCNT eklenmesi ile de gözlemlenmiştir (Şekil 4.46 Şekil 4.47 ve Şekil 4.48). $X(t)$ - t eğrilerinden elde edilen kristalizasyon yarılanma süresi ($t_{1/2}$) değerleri Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'de verilmiştir.

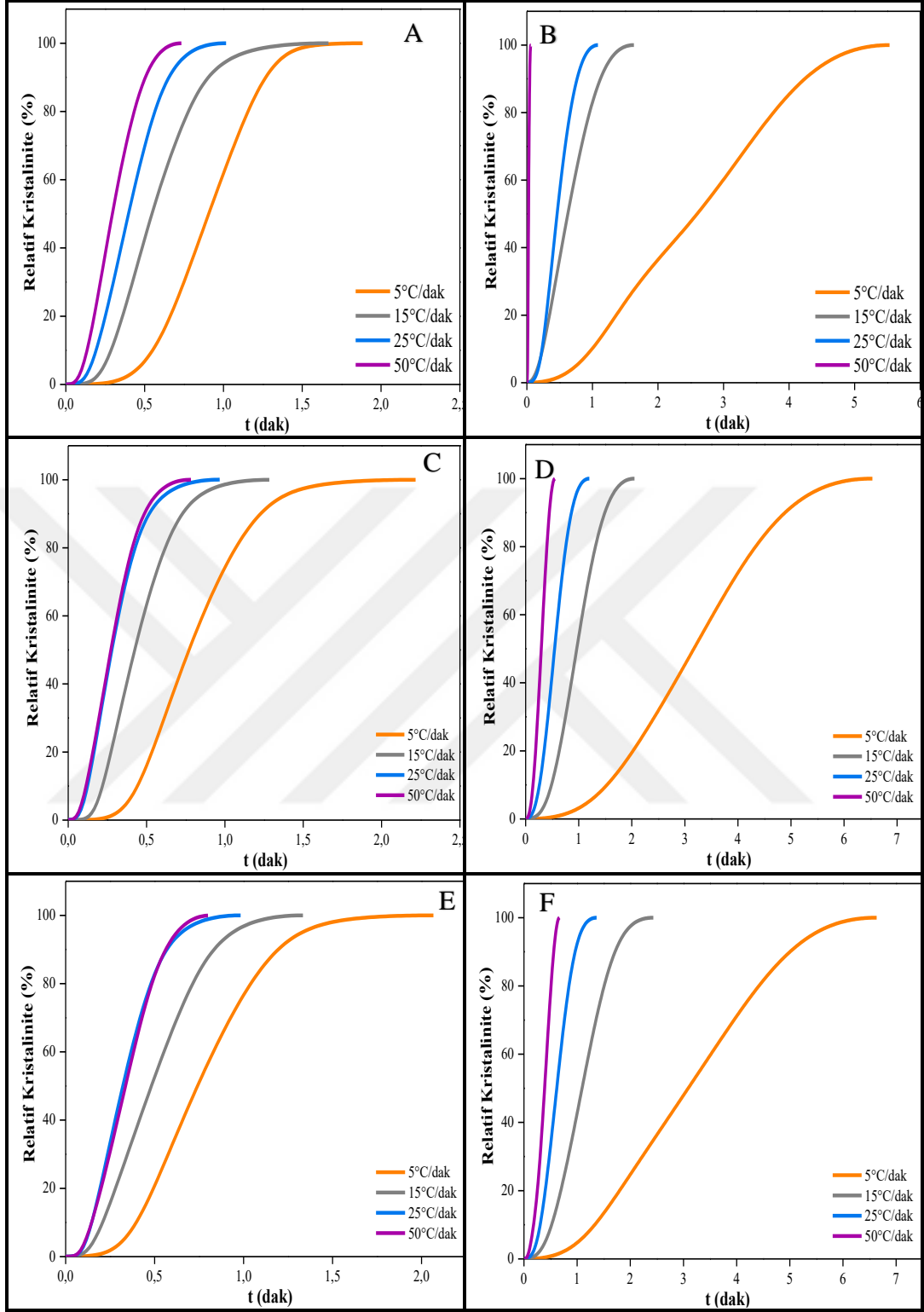
Genel olarak düşük soğutma hızlarında saf PBS, saf POM ve POM/PBS harmanlarına farklı yükleme oranlarında MWCNT ilavesi ile kristalizasyon yarılanma sürelerinin azaldığı elde edilmiştir.



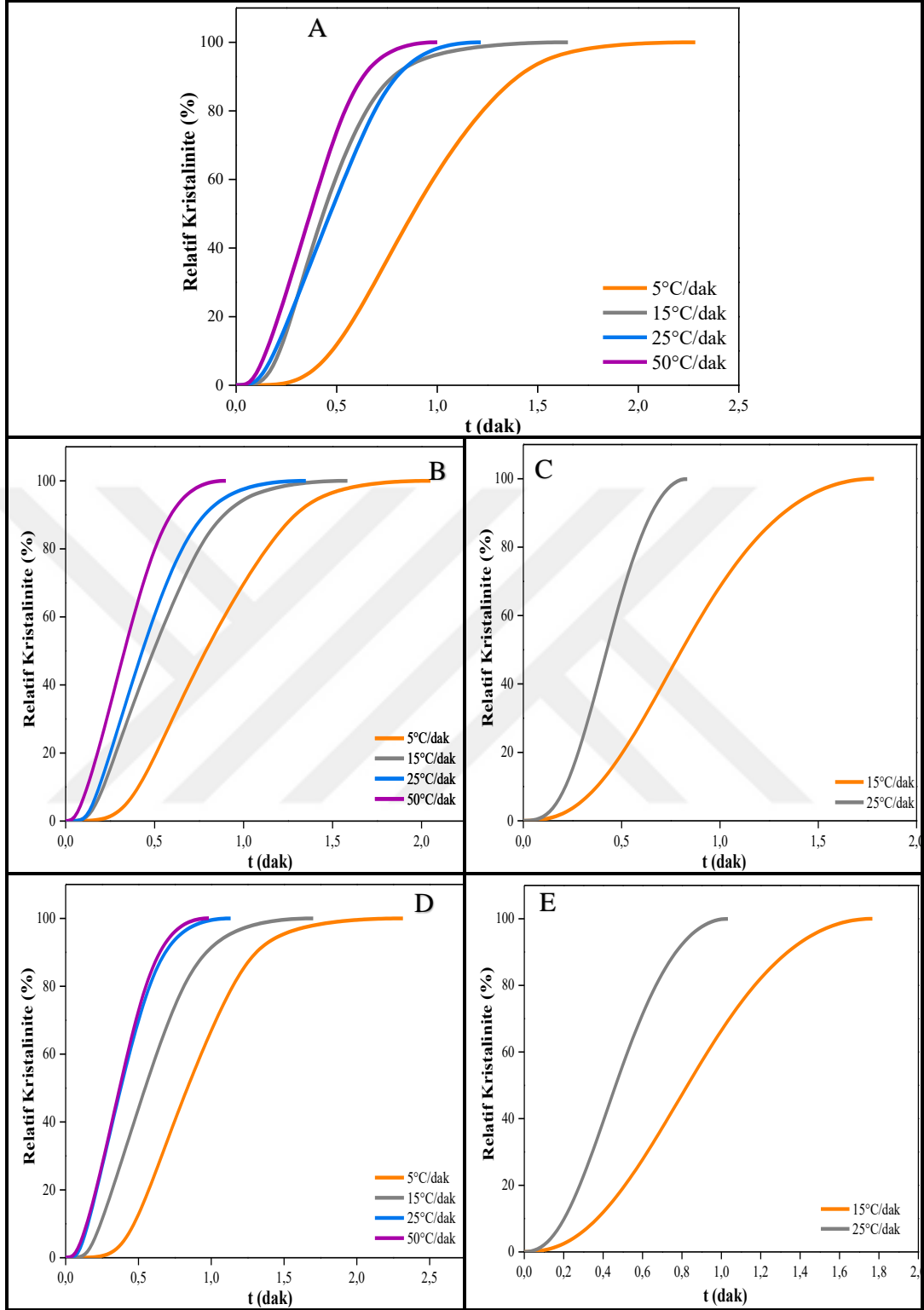
Şekil 4.45. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zaman ile değişimi: A) Saf PBS B) Saf POM C) PBS/0,5MWCNT D) POM/0,5MWCNT E) PBS/1MWCNT F) POM/1MWCNT



Şekil 4.46. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zaman ile değişimi: A) 25/75 POM/PBS 1.pik B) 25/75 POM/PBS 2.pik C) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 25/75 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 25/75 POM/PBS/MWCNT 2.pik



Şekil 4.47. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zaman ile değişimi: A) 50/50 POM/PBS 1.pik B) 50/50 POM/PBS 2.pik C) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 50/50 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 50/50 POM/PBS/MWCNT 2.pik



Şekil 4.48. Farklı soğutma hızlarında relatif kristalinitenin zaman ile değişimi: A) 75/25 POM/PBS B) 75/25 POM/PBS/0,5MCNT 1.pik C) 75/25 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik D) 75/25 POM/PBS/1MWCNT 1.pik E) 75/25 POM/PBS/1MWCNT 2.pik

Genel olarak Avrami modeli, yarı-kristalin polimerlerin genellikle izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğini incelemek için kullanılmaktadır (Avrami 1939; Avrami 1940). İzotermal olmayan kristalizasyon süreci çekirdeklerin oluşması ve oluşan kristal yapıların büyümeleri sıcaklığa ve soğutma hızına bağlıdır. İzotermal olmayan kristalizasyon iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta eriyikten soğutulan polimer malzemede belirli bir sıcaklıkta çekirdeklenme başlamaktadır. İkinci basamak ise oluşan çekirdeklerin büyümeye başlamasıdır. Avrami modeli izotermal olmayan koşullarda $X(t)$ - t eğrilerin lineer kısmına yani kristallerin oluştuğu aşamaya uygulanmaktadır (Şekil 4.49, Şekil 4.50, Şekil 4.51 ve Şekil 4.52) (Gümüş vd., 2012). Çünkü kristallenmenin en hızlı olduğu bölge embriyo kristallerin oluştuğu birinci bölgedir. Eşitlik 4.3'te Avrami modelinin matematiksel ifadesi yer almaktadır;

$$1-X(t)=\exp(-Zt^n) \quad (4.3)$$

Eşitlik (4.3)'te; $X(t)$, t anındaki relatif kristalinite derecesi, Z , çekirdeklenme ve büyüme hızı hakkında bilgi veren hız sabiti, n , Avrami üsteli ise çekirdeklenme türü ve oluşan kristallerin morfolojisi hakkında bilgi vermektedir. Eşitlik (4.3)'ün iki kez logaritması alınarak Eşitlik (4.4) elde edilir. Eşitlik 4.4 kullanılarak hız sabiti “ Z ” ve Avrami üsteli “ n ” bulunur.

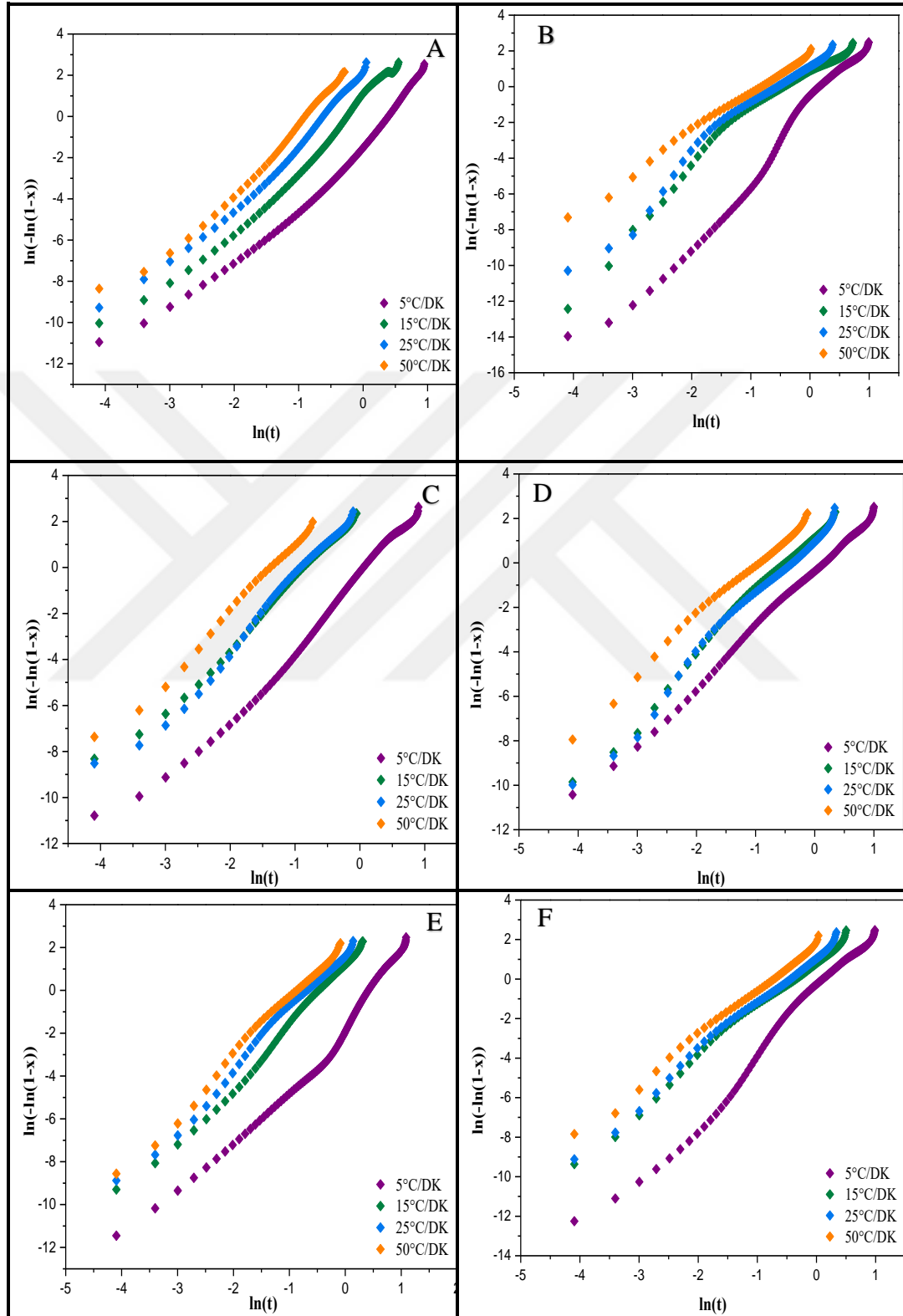
$$\ln(-\ln(1-X(t))) = \ln Z + n \cdot \ln t \quad (4.4)$$

Eşitlik 4.4'den yararlanarak $\ln(-\ln(1-X(t)))$ 'ye karşı $\ln t$ grafiğe geçirildiğinde grafiğin eğimi n değerini kayma noktası ise Z değerini vermektedir. Avrami eğrilerinden elde edilen, Z değeri izotermal kristalizasyon kinetiği için geçerlidir. Jeziorny (Jeziorny,1978) izotermal olmayan kristalizasyon süresine sıcaklık değişimini hesaba katmak için Avrami eşitliğini revize etmiştir Eşitlik (4.5):

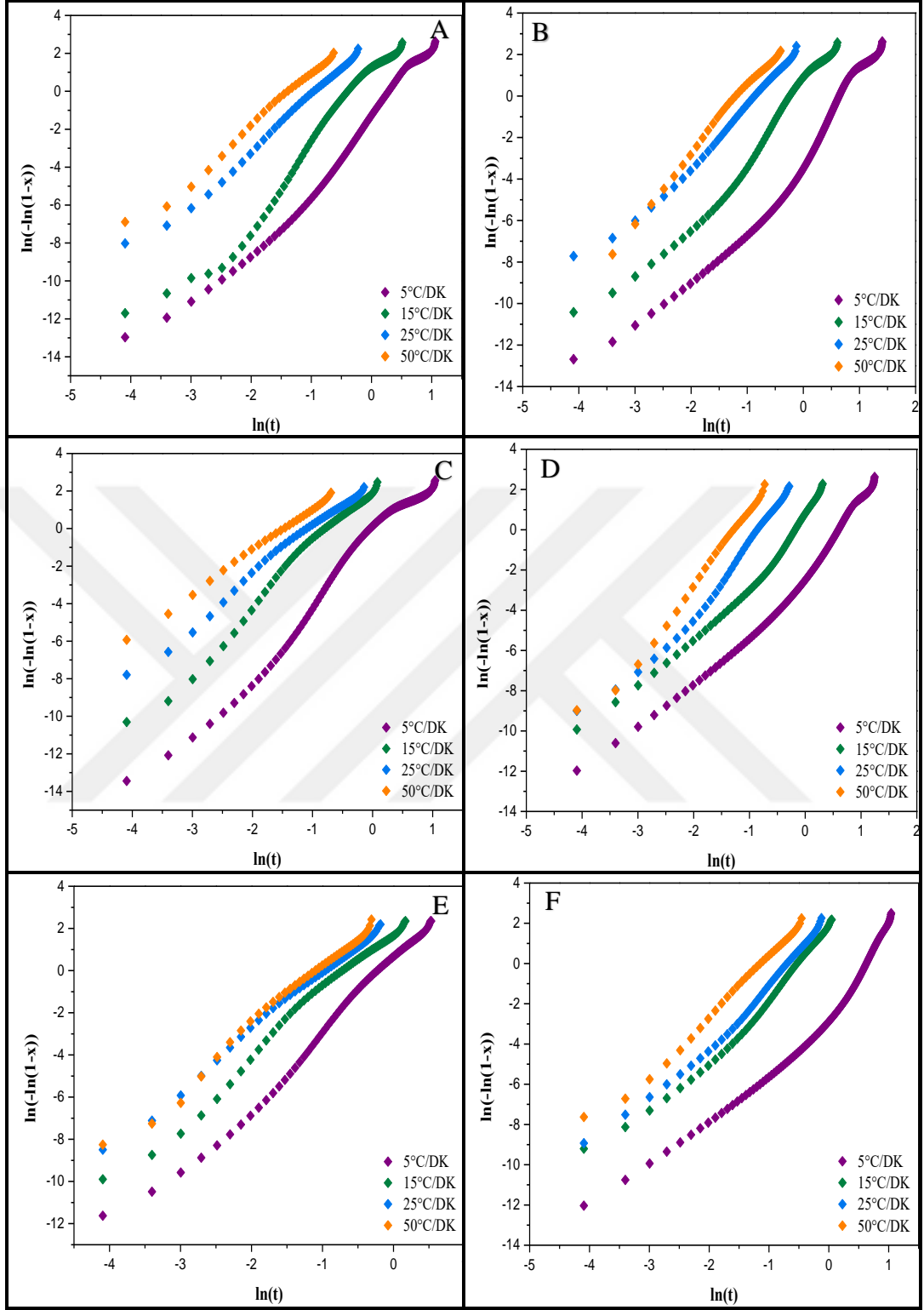
$$\ln Z_c = \frac{\ln Z}{\beta} \quad (4.5)$$

Burada, Z Avrami hız sabitini, β soğutma hızını Z_c ise Jeziorny hız sabitini ifade etmektedir. Şekil 4.49'da saf PBS ve saf POM'a ağırlıkça %0,5 ve %1 MWCNT içeren nanokompozitlerin farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrileri yer almaktadır. %0,5 ve %1 MWCNT ilavesi içeren farklı harmanlama oranlarında

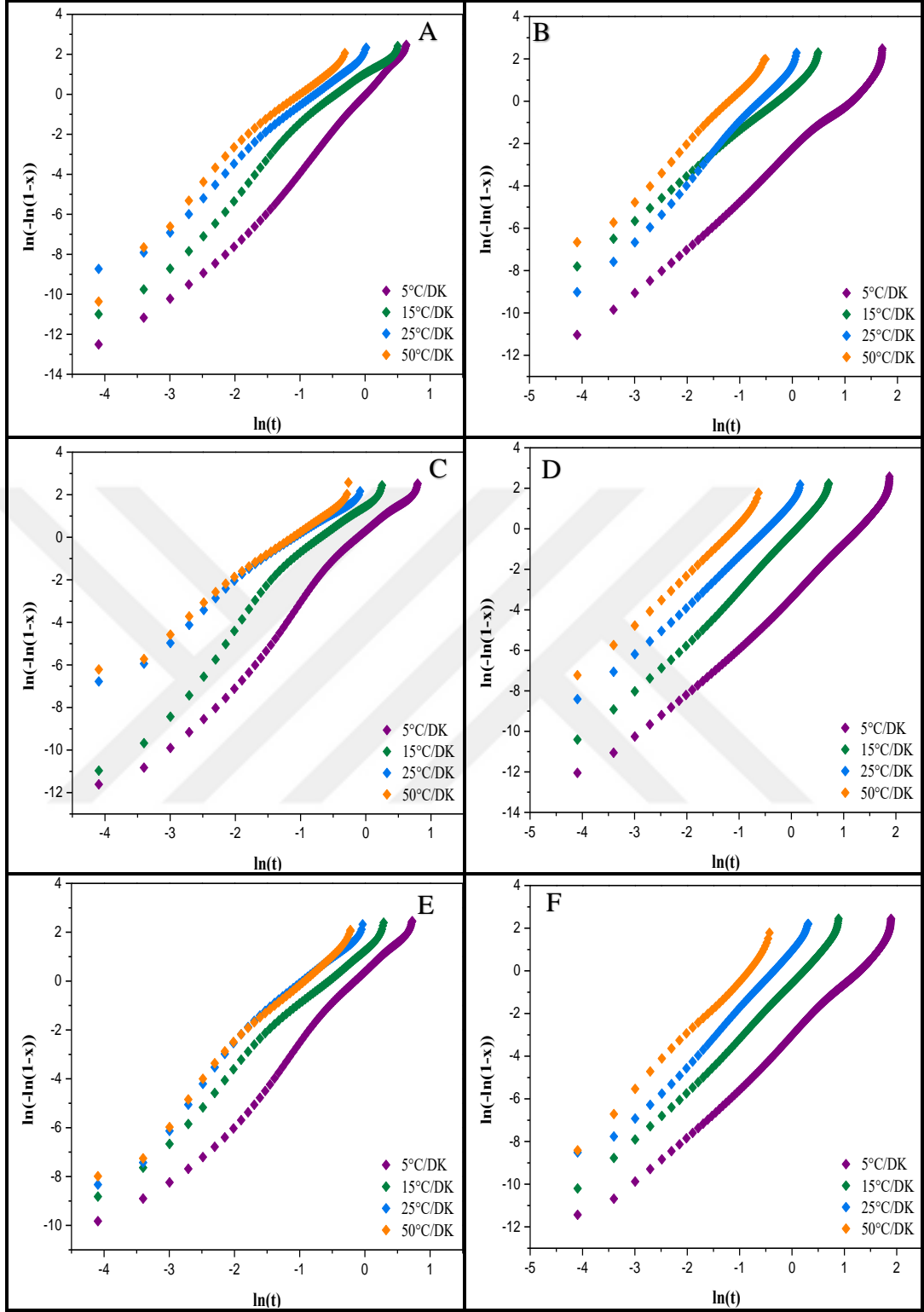
POM/PBS karışımlarının Avrami eğileri ise Şekil 4.50, Şekil 4.51 ve Şekil 4.52’de verilmiştir.



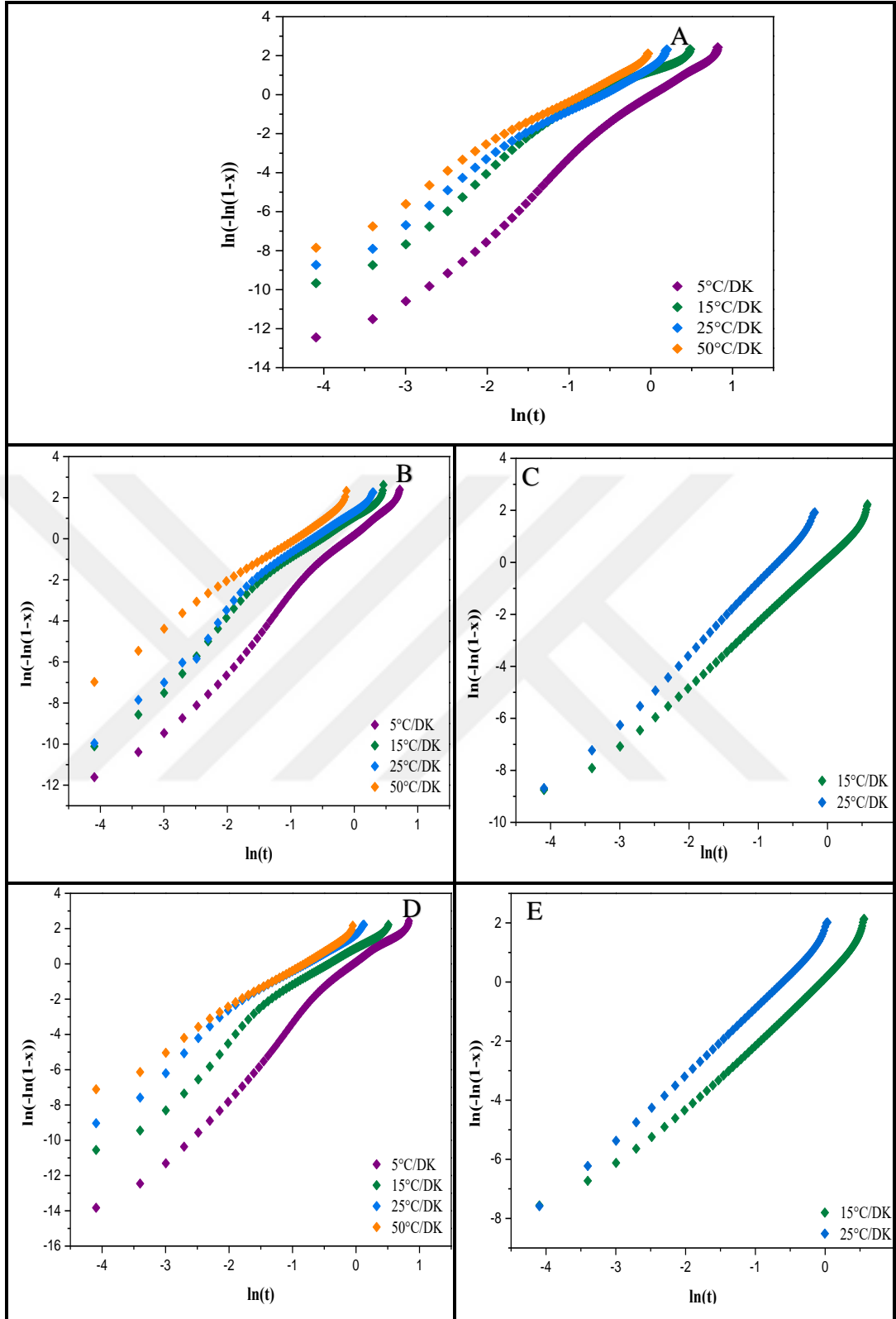
Şekil 4.49. Örneklerin Avrami eğileri: A) Saf PBS B) Saf POM C) PBS/0,5MWCNT D) POM/0,5MWCNT E) PBS/1MWCNT F) POM/1MWCNT



Şekil 4.50. Örneklerin Avrami eğrileri: A) 25/75 POM/PBS 1.pik B) 25/75 POM/PBS 2.pik C) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 25/75 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 25/75 POM/PBS/1MWCNT 2.pik



Şekil 4.51. Örneklerin Avrami eğrileri: A) 50/50 POM/PBS 1.pik B) 50/50 POM/PBS 2.pik C) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 50/50 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 50/50 POM/PBS/1MWCNT 2.pik



Şekil 4.52. Örneklerin Avrami eğrileri: A) 75/25 POM/PBS B) 75/25 POM/PBS/0,5MCNT 1.pik C) 75/25 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik D) 75/25 POM/PBS/1MWCNT 1.pik E) 75/25 POM/PBS/1MWCNT 2.pik

Polimerlerde kristalizasyon işlemi iki farklı aşamadan oluşmaktadır. Bunlar; birincil kristalizasyon ve ikincil kristalizasyondur. Bu iki aşama Şekil 4.49-Şekil 4.52'den de görüleceği üzere, Avrami eğrilerinde iki farklı eğime sebep olmaktadır. Birincil kristalizasyon aşaması çekirdeklenmenin başladığı ve çekirdeklerin büyüme evresidir. İkincil kristalizasyon aşaması ise oluşan kristallerin daha mükemmel yapılara dönüştüğü aşamadır ve Avrami eğrilerinin lineerlikten saptığı kısım olarak görülmektedir. Bu durumun sebebi oluşan kristallerin büyüyerek birbirlerine temas etmeleri ve kristalizasyon hızının azalmasından kaynaklanmaktadır.

Saf PBS, saf POM'a ağırlıkça %0,5 ve %1 MWCNT içeren nanaokompozitlerin Avrami eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri Tablo 4.6'da yer almaktadır. Tablo 4.7'de ise 25/75 POM/PBS/MWCNT, 50/50 POM/PBS/MWCNT ve 75/25 POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin Avrami kinetik parametreleri verilmektedir. Ayrıca, POM/PBS ve POM/PBS/MWCNT ilaveli nanokompozitlerde iki adet Z_c ve n değerleri görülmektedir. Bunlardan ilki POM'a ait, ikinci değer ise PBS'e ait olan Z_c ve n değerleridir.

Tablo 4.6'da yer alan Z_c ve n değerleri genel olarak saf POM, saf PBS, POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitlerinde soğutma hızının artması ile birlikte artmaktadır. Saf POM için n değerleri 1,52 ile 3,46 arasında değişirken, saf PBS'nin n değerleri 1,52-2,42 arasında gelmektedir. Bu n değerleri saf POM ve saf PBS'nin kristal yapılarının sırasıyla küresel (3D) ve iki boyutlu (2D) yapıda olduğunu göstermektedir. %0,5 MWCNT içeren nanokompozitlerin n değerleri POM için 1,85-2,80, PBS'nin ise 1,74-2,50 aralığında değişen değerler almaktadır. POM veya PBS'ye yükleme oranından bağımsız olarak MWCNT ilavesi ile birlikte Avrami üsteli n değeri 2-3 arasında değerler almaktadır. Bu durum MWCNT varlığında da POM/MWCNT ve PBS/MWCNT örneklerin birincil kristallenmesinin iki boyutlu (2D) veya küresel (3D) şekilde olabileceğini göstermektedir (Kodal, 2014; Yarıcı, 2018).

Farklı yükleme oranlarında elde edilen POM/PBS ve POM/PBS/MWCNT harmanlarının Avrami eğrilerinden elde edilen Z_c değerleri incelendiğinde; Z_c değerinin saf POM, saf PBS, POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitlerinde olduğu gibi soğutma hızının artması ile birlikte arttığı görülmektedir (Tablo 4.7). 25/75 POM/PBS harmanlarının %0,5 ve %1 MWCNT yükleme oranlarında ki 25/75

POM/PBS karışımlarını kendi içlerinde değerlendirdiğimizde; POM için elde edilen Z_c değerlerinin MWCNT ilavesi ile saf olan 25/75 POM/PBS karışımına göre daha yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir (Tablo 4.7). Bununla birlikte Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te ki DSC termogramlarının soğutma kısmındaki sıcaklık değerleri ile örtüşür şekilde, %0,5 MWCNT içeren 25/75 POM/PBS/MWCNT harmanlarında MWCNT içermeyenlere göre verilen bir soğutma hızında PBS'nin daha düşük Z_c değerleri sergilediği bir başka ifade ile kristalizasyon hızının daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak MWCNT oranının %1'e çıkartılmasıyla Z_c değerlerinde arttığı yani PBS'nin kristallenme hızının arttığı tespit edilmiştir.

Aynı şekilde 50/50 POM/PBS ve 75/25 POM/PBS karışımlarına MWCNT'nin ilave edilmesiyle birlikte POM'a ait Z_c değerlerinde de bir artış meydana geldiği görülmektedir. Z_c değeri kristalizasyonun hızı hakkında bilgi vermektedir ve Z_c değeri ne kadar yüksek ise kristalizasyon hızı o kadar yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca, MWCNT ilaveli nanokompozitlerde POM fazının Z_c değerleri saf olan karışımlara göre daha yüksek değerler sergilemiştir. Yani MWCNT POM için heterojen kristallenmeye sebep olarak kristalizasyon hızını arttırmaktadır. 50/50 ve 75/25 POM/PBS karışımlarındaki PBS fazının kristallenme hızı Z_c değerleri bakımından ele alınacak olursa karışımın POM miktarına göre değişen bir eğilim elde edilmiştir. POM miktarının %50 olduğu durumda düşük MWCNT yükleme oranında PBS için daha düşük olan Z_c değerleri MWCNT oranının artması ile artmaktadır. Bu durum MWCNT içeriğinin artmasıyla PBS'nin kristalizasyon hızının arttığını göstermektedir.

Yapılan çalışmalar kapsamında en dikkat çekici bulgu 75/25 POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinde elde edilmiştir. 75/25 POM/PBS karışımında kristallenme yeteneği ortadan kalkan PBS, MWCNT ilavesi ile kristallenmeye başlamış ve dolayısıyla Avrami hız sabitleri elde edilebilmiştir. Elde edilen bu bulgu MWCNT'nin PBS fazı için oldukça etkin bir çekirdekletirici ajan olduğunu göstermektedir. POM/PBS ve POM/PBS/MWCNT karışımlarının n değerleri incelendiğinde genel olarak soğutma hızının artması ile n değerleri artmaktadır. 25/75 POM/PBS harmanlarında POM'a ve PBS'e ait n değerleri sırasıyla 1,68-1,63 ve 1,98-2,51 arasında değişmektedir. Farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS harmanlarına %0,5 ve %1 MWCNT ilavesi ile Avrami üsteli değerleri POM için

1,68<n<3,85, PBS için ise 1,79<n<3,48 aralığında değişen değerler almaktadır (Tablo 4.7). Bu durum kompozisyona ve MWCNT içeriğine bağlı olarak 2D, 3D ve hatta kompleks kristallenmenin meydana geldiğini göstermektedir.

Tablo 4.6. Saf PBS, Saf POM ve POM/PBS/MWCNT nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri

Örnek	Soğutma hızı (β , °C/dak)	n	Z _c
PBS	5	1,53	3,88E-1
	15	2,10	8,87E-1
	25	2,22	9,86E-1
	50	2,43	1,01E+0
PBS/MWCNT0,5	5	1,74	4,66E-1
	15	2,00	9,83E-1
	25	2,42	1,02E+0
	50	2,50	1,04E+0
PBS/MWCNT1	5	2,09	5,43E-1
	15	2,34	9,87E-1
	25	2,78	1,06E+0
	50	3,32	1,08E+0
POM	5	1,52	4,34E-1
	15	2,80	1,03E+0
	25	3,46	1,04E+0
	50	2,37	1,05E+0
POM/MWCNT0,5	5	1,86	5,65E-1
	15	2,31	1,04E+0
	25	2,70	1,06E+0
	50	2,80	1,07E+0
POM/ MWCNT1	5	2,49	5,69E-1
	15	2,87	1,06E+0
	25	3,00	1,07E+0
	50	3,08	1,08E+0

Tablo 4.7. POM/PBS ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren nanokompozitler için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş Avrami eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri

Örnek	Soğutma hızı (β , °C/dak)	n		Z_c	
		POM	PBS	POM	PBS
25/75 POM/PBS	5	1,69	1,98	2,95E-1	4,76E-1
	15	1,66	2,04	7,20E-1	1,01E+0
	25	1,65	2,19	9,49E-1	1,02E+0
	50	1,64	2,51	9,94E-1	1,19E+0
25/75 POM/PBS/MWCNT0,5	5	2,18	2,30	4,01E-1	4,78E-1
	15	2,31	2,13	9,34E-1	9,15E-1
	25	2,22	2,41	1,05E+0	1,01E+0
	50	2,25	3,48	1,07E+0	1,08E+0
25/75 POM/PBS/MWCNT1	5	1,97	2,10	4,83 E-1	4,80E-1
	15	2,15	2,37	9,22 E-1	9,80E-1
	25	2,50	2,46	1,07E+0	1,02E+0
	50	4,16	3,32	1,13E+0	1,08E+0
50/50 POM/PBS	5	1,93	1,79	3,99E-1	4,76E-1
	15	2,04	1,94	8,36E-1	9,79E-1
	25	1,60	2,34	9,14E-1	1,00E+0
	50	1,51	2,53	9,71E-1	1,03E+0
50/50 POM/PBS/MWCNT0,5	5	1,51	2,04	4,48E-1	4,39E-1
	15	2,26	2,23	8,88E-1	9,15E-1
	25	1,60	2,22	9,88E-1	9,85E-1
	50	1,40	2,43	9,88E-1	1,01E+0
50/50 POM/PBS/MWCNT1	5	1,43	2,03	4,51E-1	3,50E-1
	15	1,93	2,16	9,82E-1	8,98E-1
	25	1,95	2,28	9,78E-1	9,19E-1
	50	2,21	2,79	1,02E+0	1,00E+0
75/25 POM/PBS	5	1,65	-	5,18E-1	-
	15	1,75	-	8,44E-1	-
	25	1,79	-	9,40E-1	-
	50	1,99	-	1,00E+0	-
75/25 POM/PBS/MWCNT0,5	5	2,05	-	5,21E-1	-
	15	2,51	1,49	1,01E+0	8,35E-1
	25	2,77	2,27	1,06E+0	1,02E-0
	50	2,83	-	1,07E+0	-
75/25 POM/PBS/MWCNT1	5	3,14	-	6,95E-1	-
	15	3,16	1,38	1,09E+0	8,35E-1
	25	3,69	2,01	1,12E+0	1,02E+0
	50	3,85	-	1,22E+0	-

Avrami modelinden farklı olarak Ozawa yöntemi de izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğini incelemek için kullanılmaktadır (Ozawa, 1971). Soğutma hızı ve zamana bağlı sıcaklık değişimi Avrami modelinde ihmal edilmiştir. Ancak izotermal olmayan kristalizasyon soğutma hızından etkilenmektedir. Ozawa modelinde ise Avrami denkleminde soğutma hızı eklenerek yeniden düzenlemiştir (Eşitlik (4.6));

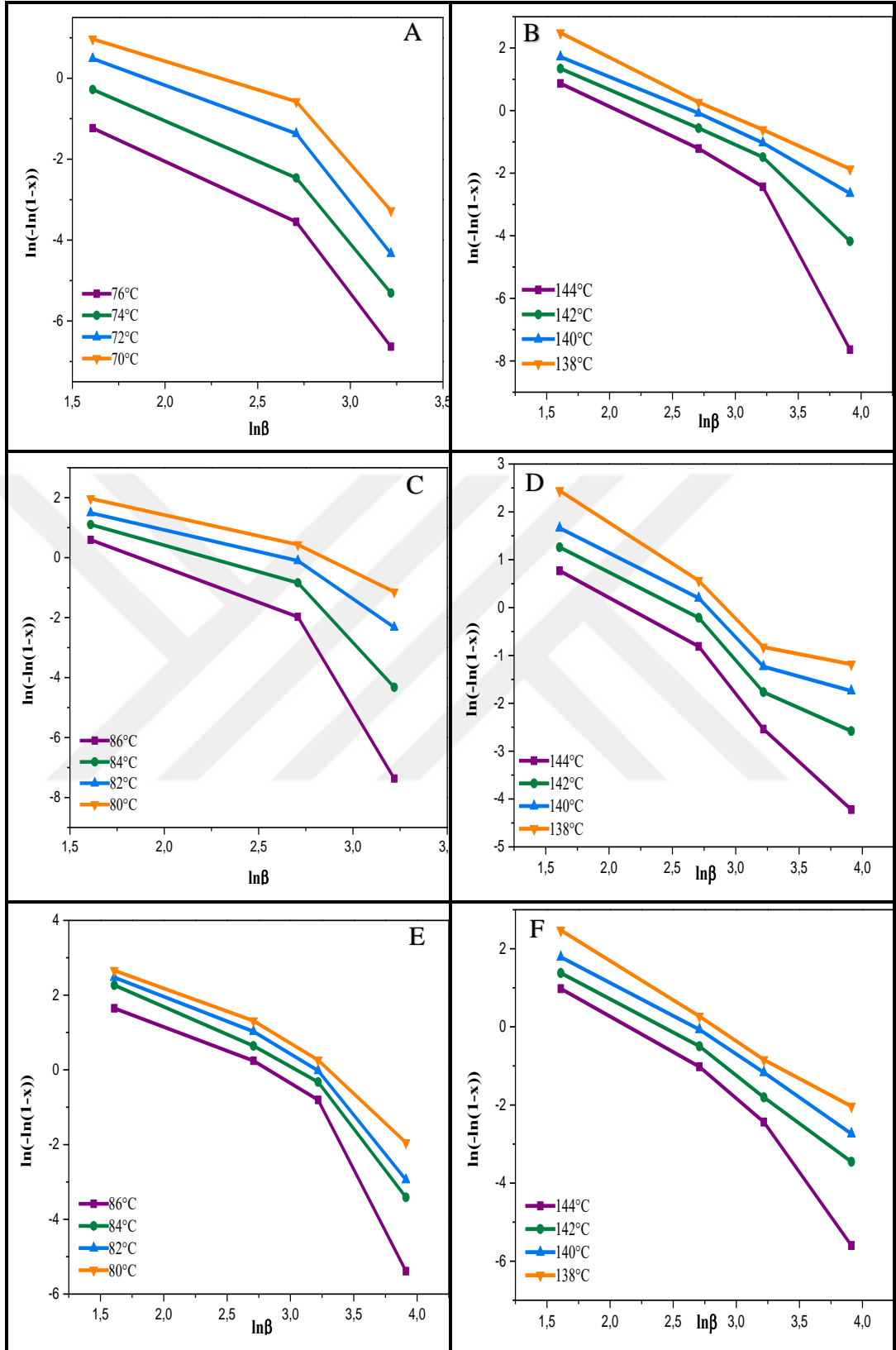
$$\ln(-\ln(1-X(t))) = \ln K(T) - m \cdot \ln \beta \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.6'da; m Ozawa üsteli, K(T) ise Ozawa hız sabitidir. Bu denklemden yararlanarak elde edilen $\ln(-\ln(1-X(t)))$ 'ye karşı $\ln\beta$ grafiğinden, K(T) ve m değerleri bulunabilir. Ozawa modelinin geçerli olabilmesi için elde edilen eğrilerin lineer olması gerekmektedir (Li vd., 2007; Ge vd.,2010). Elde edilen doğrular lineer ise eğiminden m değeri, kayma noktasından ise K(T) değeri hesaplanabilir.

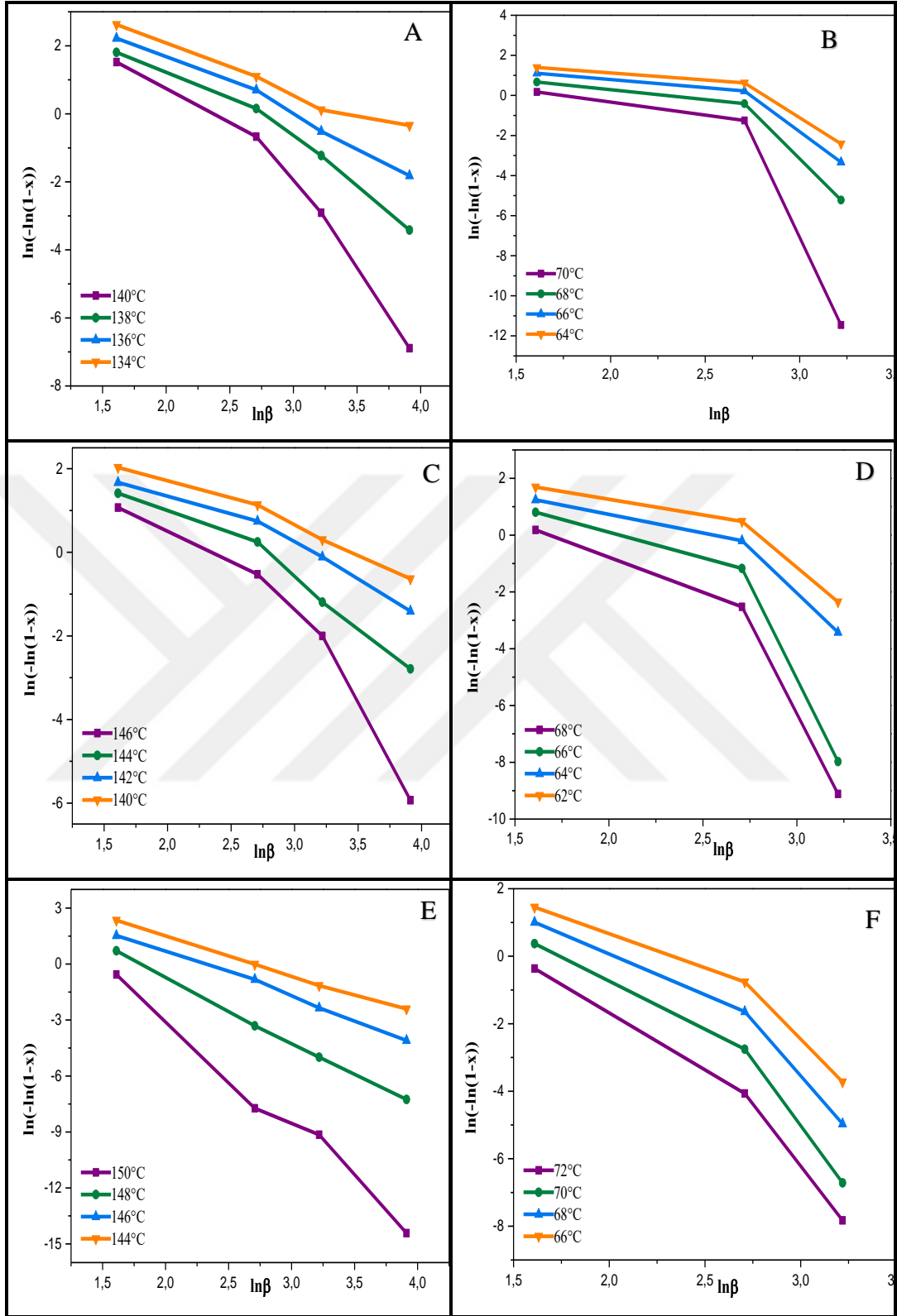
Şekil 4.53'de saf PBS, saf POM, ağırlıkça %0,5 ve %1 MWCNT içeren nanokompozitlerin Ozawa eğrileri yer almaktadır. Şekil 4.54-Şekil 4.56 arasında ise MWCNT içeren farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS nanokompozitleri için Ozawa eğrileri gösterilmektedir.

Şekil 4.53-Şekil 4.56'da görüldüğü üzere saf POM, saf PBS ve MWCNT ilaveli PBS, POM, POM/PBS nanokompozitlerinde elde edilen Ozawa eğrilerinin doğrusal olmadıkları görülmektedir.

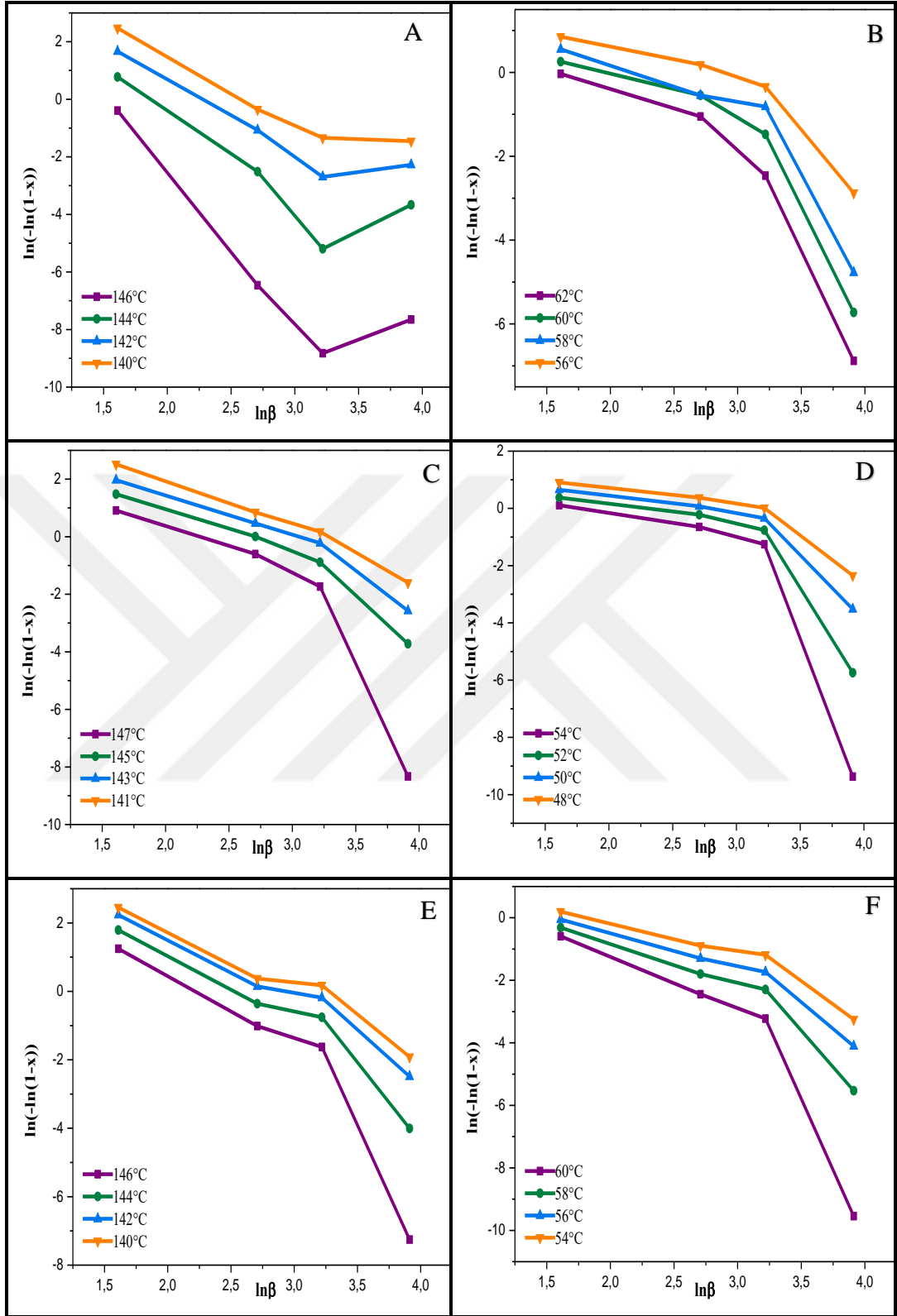
Bu sonuçlara göre, yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm örnekler için Ozawa modelinin geçerli olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni; örneklerin kristalizasyonunun verilen sıcaklıklarda ve farklı soğutma hızlarında kristalizasyonun farklı periyotlarda meydana gelmesinden kaynaklanmasıdır (Ge vd.,2010).



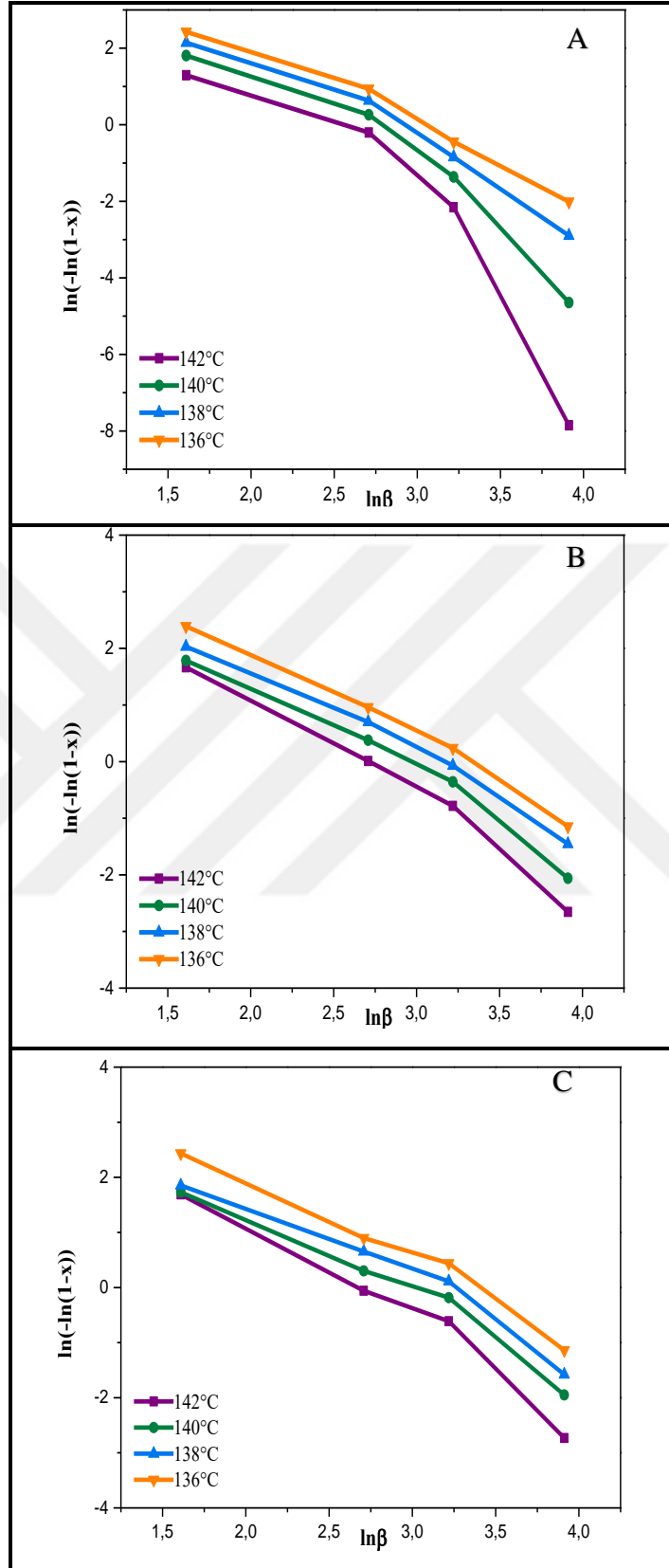
Şekil 4.53. Örneklerin Ozawa eğrileri: A) Saf PBS B) Saf POM C) PBS/0,5MWCNT D) POM/0,5MWCNT E) PBS/1MWCNT F) POM/1MWCNT



Şekil 4.54. Örneklerin Ozawa eğrileri: A) 25/75 POM/PBS 1.pik B) 25/75 POM/PBS 2.pik C) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 25/75 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 25/75 POM/PBS/MWCNT 2.pik



Şekil 4.55. Örneklerin Ozawa eğrileri: A) 50/50 POM/PBS 1.pik B) 50/50 POM/PBS 2.pik C) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 50/50 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 50/50 POM/PBS/MWCNT 2.pik



Şekil 4.56. Örneklerin Ozawa eğrileri: A) 75/25 POM/PBS B) 75/25 POM/PBS/0,5MCNT C) 75/25 POM/PBS/1MWCNT

İzotermal olmayan kristalizasyon sürecini daha net bir şekilde tanımlamak için Liu ve Mo soğutma hızı ve kristallenme süresini kristalizasyon sürecine dahil ederek birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelini geliştirmişlerdir (Liu vd.,1997; Yang vd.,2006; Ge vd.,2010)(Eşitlik (4.7) ve Eşitlik (4.8)).:

$$\ln Z+n \cdot \ln t = \ln K(T) - m \cdot \ln \beta \quad (4.7)$$

$$\ln \beta = \ln F(T) - \alpha \cdot \ln t \quad (4.8)$$

Eşitlik 4.8’de yer alan F(T); birim zamanda belirli bir kristalinite derecesine ulaşmak için gerekli olan soğutma hızıdır. α ise Avrami üstelinin (n), Ozawa üsteline (m) oranıdır ($\alpha=n/m$). F(T) değeri $\ln t$ ’ye karşı $\ln \beta$ grafiği çizilerek elde edilen doğru denkleminin eğiminden α , kayım noktasından da F(T) değeri elde edilmektedir. Ayrıca, grafikten elde edilen doğruların korelasyon katsayısının 1’e yakın değerler alması eğim çizgisinin lineer olması anlamına gelmektedir. Böylelikle izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğini açıklamada birleştirilmiş Avrami-Ozawa modelinin diğer kinetik modellere göre daha etkili olduğu görülmektedir (Ge vd.,2010).

Şekil 4.57’de saf PBS, saf POM ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren nanokompozitlerin, Şekil 4.58-Şekil 4.60’da POM/PBS/MWCNT harmanları için birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri gösterilmektedir. Tablo 4.8’de saf POM, saf PBS, %0,5 ve %1 MWCNT içeren POM, PBS nanokompozitlerinin, Tablo 4.9’da ise POM/PBS/MWCNT0,5 ve POM/PBS/MWCNT1 karışımlarının birleştirilmiş Avrami-Ozawa eğrilerinden elde edilen kinetik parametre değerleri gösterilmektedir.

Tablo 4.8 ve Tablo 4.9’da yer alan birleştirilmiş Avrami-Ozawa kinetik parametreleri incelendiğinde, saf PBS, saf POM ve farklı yükleme oranlarında hazırlanan POM/PBS harmanlarının relatif kristalinite değerlerinin artması ile F(T) değerinde arttığı görülmektedir. Düşük F(T) değeri, kristalizasyon hızının daha yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Saf PBS, saf POM’un %10-%90 arasındaki F(T) değerleri sırasıyla 3,48-13,56 ve 2,72-15,93 arasında değerler almaktadır. 25/75 POM/PBS harmanlarında PBS’ye ait F(T) değerleri 6,55-13,74 arasında değişmektedir. Saf PBS’nin F(T) değerleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek değerler aldığı görülmektedir. Ayrıca POM’un F(T) değerleri de saf POM ile kıyaslandığında nispeten de olsa daha düşük değerler sergilemektedir. POM matrisi içerisine %50

PBS ilave edilmesi ile PBS'nin F(T) değerleri 7,24-13,66 arasında yer almaktadır. Bunun sebebi POM'un PBS'den önce kristallenmeye başlayarak PBS'nin kristallenmesini baskılamasından kaynaklanmaktadır. 50/50 POM/PBS karışımlarında POM'a ait F(T) değerlerinin saf POM'a yaklaştığı veya başka bir ifade ile kristalizasyon hızının arttığı tespit edilmiştir. 75/25 POM/PBS karışımlarında ise sadece POM'a ait F(T) değeri görölmektedir ve 1,16-11,88 değerleri arasında yer almaktadır. Saf POM ile kıyaslandığında daha düşük F(T) değerleri sergilemektedir. POM matrisi içerisine PBS ilave edilmesi POM için çekirdeklentirici ajan olarak davranmış ve POM'un kristalizasyon hızını arttırmaktadır.

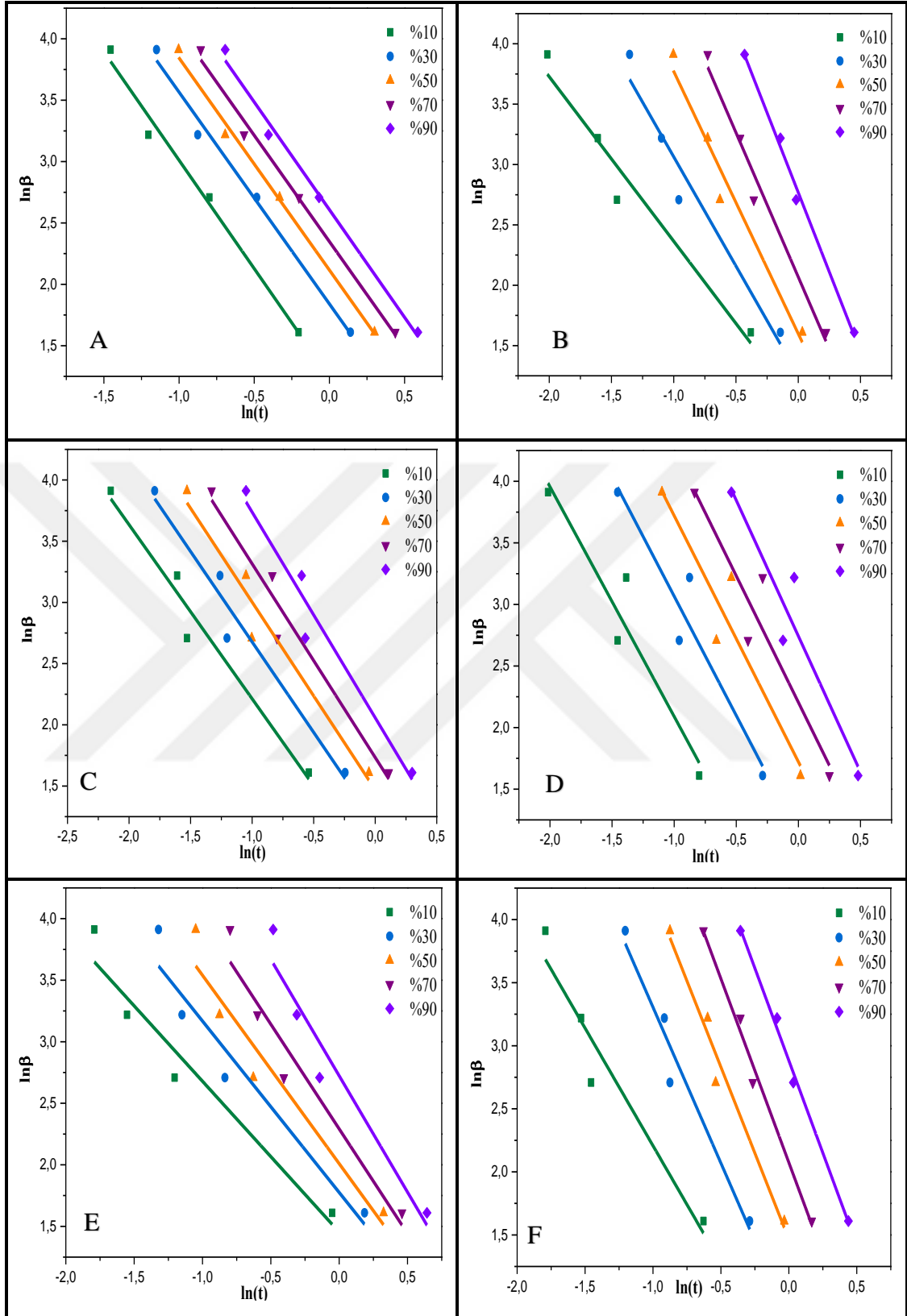
MWCNT'nin kristalizasyon hızına etkisini anlayabilmek amacıyla saf PBS ve saf POM polimerlerine %0,5 ve %1 yükleme oranlarında MWCNT ilave edilmiştir. %0,5 MWCNT içeren PBS ve POM nanokompozitlerin F(T) değerleri sırasıyla 2,20-7,82 ve 1,25-15,52 arasında değişmektedir (Tablo 4.8). Saf PBS ve POM'un F(T) değerleri ile %0,5 MWCNT içeren nanokompozitlerin F(T) değerleri kıyaslandığında, MWCNT içeren nanokompozitlerin F(T) değerleri daha düşük geldiği görölmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda MWCNT ilavesi ile PBS ve POM'un kristallenme hızının net bir şekilde arttırdığı görölmektedir. MWCNT yükleme oranının %1 olması durumunda PBS ve POM'un F(T) değerlerinde; saf olan PBS ve POM'a göre daha yüksek F(T) değerleri sergilediği görölmektedir.

25/75 POM/PBS harmanlarına kütlece %0,5 MWCNT ilavesi ile POM fazı için elde edilen F(T) değerleri MWCNT içermeyen 25/75 POM/PBS karışımlarına göre daha düşük değerler almaktadır (Tablo 4.9). Bununla birlikte PBS fazı için MWCNT varlığında F(T) değerlerinde belirli bir değişiklik tespit edilememiştir. MWCNT miktarının %0,5'den %1'e çıkarılmasıyla birlikte her iki faza ait F(T) değerlerinin daha küçük değerler aldığı görölmüştür (Tablo 4.9). Bu bulgu MWCNT oranının yüksek olduğu durumlarda kristalizasyon hızını olumlu yönde etkilediğini göstermiştir.

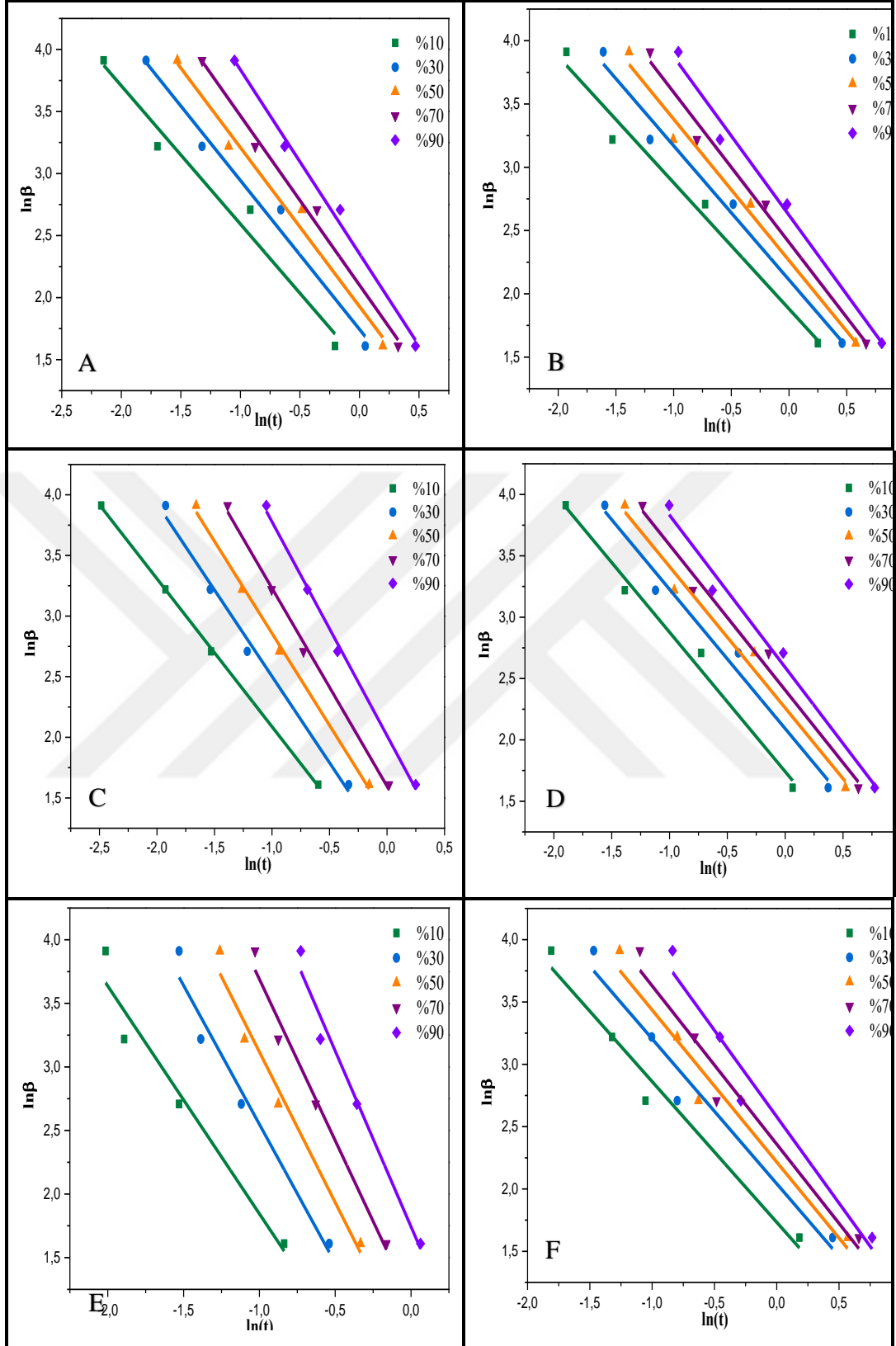
50/50 POM/PBS karışımlarında ise MWCNT yükleme oranının artması ile birlikte POM'a ait F(T) değerlerinin MWCNT ilavesiz 50/50 POM/PBS'e göre azaldığı görölmektedir. Ancak 50/50 POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinde POM için elde edilen trendin tam tersi PBS fazı için geçerlidir. Bu durum 50/50 oran için

POM'un yüksek oranı ve MWCNT varlığında PBS'nin kristallenme hızının baskılandığını ifade etmektedir. 75/25 POM/PBS harmanlarında da aynı şekilde MWCNT ilavesi ile POM'un F(T) değerleri 1,08-11,74 aralığında gelerek MWCNT ilavesiz olan karışımlardaki POM'un F(T) değerlerine göre daha düşük F(T) değeri sergilemektedir (Tablo 4.9).

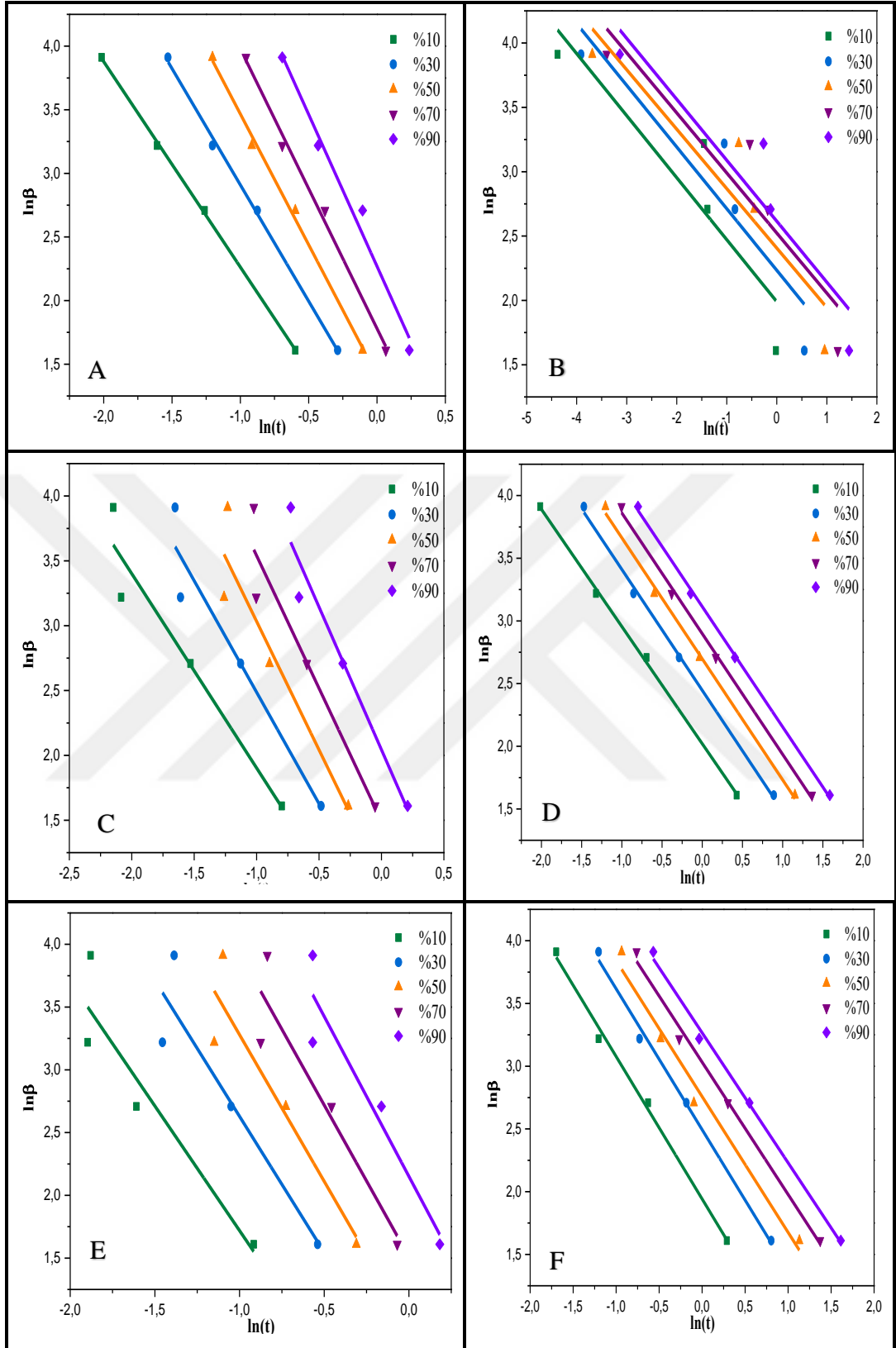
Genel olarak, %0,5 ve %1 MWCNT katkılı PBS/MWCNT ve POM/MWCNT nanokompozitlerinin F(T) değerleri saf PBS ve saf POM'un F(T) değerlerine göre daha düşük değerler göstermektedir. Farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS harmanlarında POM için F(T) değerlerinin küçükten büyüğe doğru sıralaması 75/25POM/PBS<50/50POM/PBS<25/75POM/PBS şeklindedir. POM/PBS harmanlarına MWCNT ilavesi ile F(T) değerleri, kompozisyona bağlı olarak MWCNT ilavesiz olanlara göre daha düşük değerler göstermektedir (Tablo 4.8 ve Tablo 4.9). MWCNT içeren karışımların genel olarak F(T) değerleri saf olan karışımlara göre daha düşük değerler göstererek MWCNT'nin kristallenme hızına pozitif yönde etki ettiği görülmektedir. Avrami-Ozawa modelinden elde edilen kinetik parametrelere göre kristallenme hızı bakımından değerlendirildiğinde sonuçlar Avrami modeli ve DSC verileri ile örtüşerek, sonuçların birbirlerini desteklediği görülmektedir.



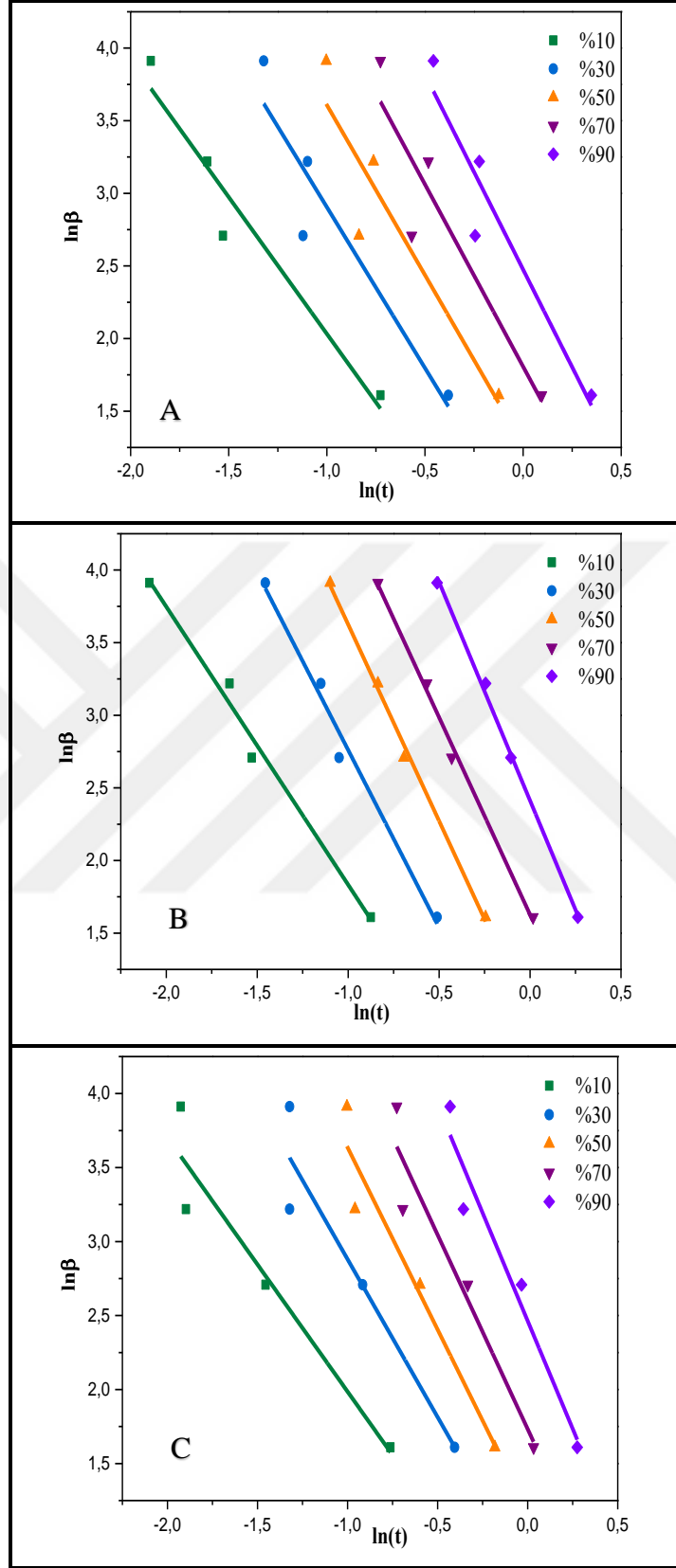
Şekil 4.57. Örneklerin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri: A) Saf PBS B) Saf POM C) PBS/0,5MWCNT D) POM/0,5MWCNT E) PBS/1MWCNT F) POM/1MWCNT



Şekil 4.58. Örneklerin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri: A)25/75 POM/PBS 1.pik B) 25/75 POM/PBS 2.pik C) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 25/75 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 25/75 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 25/75 POM/PBS/MWCNT 2.pik



Şekil 4.59. Örneklerin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri: A) 50/50 POM/PBS 1.pik B) 50/50 POM/PBS 2.pik C) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 1.pik D) 50/50 POM/PBS/0,5MWCNT 2.pik E) 50/50 POM/PBS/1MWCNT 1.pik F) 50/50 POM/PBS/MWCNT 2.pik



Şekil 4.60. Örneklerin birleştirilmiş Avrami-Ozawa grafikleri: A) 75/25 POM/PBS B) 75/25 POM/PBS/0,5MCNT C) 75/25 POM/PBS/1MWCNT

Tablo 4.8. Saf PBS, Saf POM ve PBS/MWCNT, POM/MWCNT nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş birleştirilmiş Avrami-Ozawa eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri

Örnek	%X(T)	α	F(T)
PBS	10	1,69	3,48
	30	1,71	6,29
	50	1,72	8,28
	70	1,75	10,46
	90	1,80	13,56
PBS/MWCNT0,5	10	1,42	2,20
	30	1,47	3,31
	50	1,53	4,34
	70	1,58	5,65
	90	1,67	7,82
PBS/MWCNT1	10	1,22	4,27
	30	1,39	5,90
	50	1,70	7,45
	70	1,89	9,88
	90	2,53	15,22
POM	10	1,36	2,72
	30	1,80	3,50
	50	2,17	4,94
	70	2,39	7,94
	90	2,63	15,93
POM/MWCNT0,5	10	1,86	1,25
	30	1,93	3,09
	50	1,99	5,59
	70	2,05	9,06
	90	2,20	15,52
POM/ MWCNT1	10	1,86	1,40
	30	2,47	2,29
	50	2,73	4,32
	70	2,91	7,95
	90	2,92	17,85

Tablo 4.9. Farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş birleştirilmiş Avrami-Ozawa eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri

Örnek	%X(T)	α		F(T)	
		POM	PBS	POM	PBS
25/75 POM/PBS	10	1,11	0,99	4,38	6,55
	30	1,20	1,06	5,72	8,24
	50	1,28	1,11	6,87	9,61
	70	1,36	1,18	8,17	11,09
	90	1,48	1,25	10,52	13,74

Tablo 4.9. (Devam) Farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT nanokompozitleri için farklı soğutma hızlarında elde edilmiş birleştirilmiş Avrami-Ozawa eğrilerinden elde edilen kinetik parametreleri

25/75 POM/PBS/MWCNT0,5	10	1,22	1,13	2,38	5,70
	30	1,42	1,14	2,93	8,09
	50	1,51	1,15	3,81	9,58
	70	1,63	1,18	4,93	11,08
	90	1,76	1,24	7,49	13,33
25/75 POM/PBS/MWCNT1	10	1,79	1,12	1,05	5,65
	30	2,18	1,16	1,44	7,07
	50	2,36	1,21	2,11	9,17
	70	2,53	1,27	3,17	10,58
	90	2,76	1,38	5,71	13,19
50/50 POM/PBS	10	1,61	0,45	1,91	7,24
	30	1,82	0,47	2,94	9,33
	50	2,05	0,48	4,09	11,09
	70	2,19	0,49	5,93	12,46
	90	2,38	0,52	9,67	13,66
50/50 POM/PBS/MWCNT0,5	10	1,49	0,93	1,49	7,53
	30	1,71	0,96	2,15	11,54
	50	1,98	0,96	2,86	14,83
	70	2,04	0,97	4,45	18,13
	90	2,20	1,01	7,71	22,50
50/50 POM/PBS/MWCNT1	10	1,98	1,13	1,30	6,97
	30	2,16	1,12	1,58	12,11
	50	2,33	1,08	2,56	15,77
	70	2,41	1,05	4,52	20,74
	90	2,54	1,03	8,59	26,22
75/25 POM/PBS	10	1,88	-	1,16	-
	30	2,21	-	1,99	-
	50	2,34	-	3,54	-
	70	2,50	-	6,09	-
	90	2,68	-	11,88	-
75/25 POM/PBS/MWCNT0,5	10	1,91	-	1,08	-
	30	2,44	-	1,36	-
	50	2,70	-	1,50	-
	70	2,71	-	5,08	-
	90	3,00	-	11,16	-
75/25 POM/PBS/MWCNT1	10	1,71	-	1,30	-
	30	2,13	-	2,11	-
	50	2,46	-	3,23	-
	70	2,62	-	5,65	-
	90	2,91	-	11,74	-

PBS, POM ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren POM, PBS ve POM/PBS nanokompozitlerinin çekirdeklenme aktivitesini ölçmek için Dobrev ve Gutzow kinetik modelleri kullanılmıştır. Dobrev ve Gutzow (Dobrev ve Gutzow, 1993)

çekirdekendirme ajanlarının etkinliğini ölçmek için bir yöntem geliştirmiştir (Eşitlik 4.9).

$$\varphi = \frac{B^*}{B} \quad (4.9)$$

Burada, φ çekirdeklenme aktivitesi, B ve B* ise sırasıyla homojen ve heterojen kristalizasyon parametreleridir. Homojen kristalizasyon parametresi Eşitlik (4.10)'deki gibi açıklanmıştır;

$$B = \frac{\omega \sigma^3 V_m^2}{3nk_B T_m^0 \Delta S_m^2} \quad (4.10)$$

Burada, σ spesifik enerji, ω geometrik faktör, ΔS_m erime entropisi, V_m kristallenen fazın molar hacmi, T_m^0 denge erime sıcaklığı ve k_B ise Boltzman sabitidir. Bununla birlikte, B parametresi deneysel veriler kullanılarak da elde edilebilir (Eşitlik 4.11):

$$\ln \beta = C - \frac{B}{\Delta T_c^2} \quad (4.11)$$

Burada; $\Delta T_c = T_m - T_c$, β soğutma hızı, C ise sabit bir değerdir. Bu denklem kullanılarak; $\ln \beta$ 'ya karşı $1/\Delta T_c^2$ grafiğe geçirildiğinde eğimden saf PBS ve saf POM için B, MWCNT katkılı nanokompozitler için ise B* parametreleri bulunabilir. Elde edilen değerler Eşitlik (4.9)'da yerine konularak, çekirdeklenme aktivitesi (φ) değerleri bulunur. Bu yöntemle göre, φ değeri sıfır ile bir arasında değer almaktadır. φ değerinin sıfıra yakın olması, katkı maddelerinin çekirdeklenme aktivitesinin yüksek olduğu, bire yakın olması ise çekirdeklenme aktivitesinin düşük olduğu anlamına gelmektedir.

Tablo 4.10'da saf PBS, saf POM ve %0,5 ve %1 MWCNT ilave edilmiş olan POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitleri için elde edilen B, B* ve φ değerleri verilmiştir. PBS ve POM matrislerine kütlece %0,5 MWCNT ilave edilmesi ile birlikte φ değerleri sırasıyla 0,85 ve 0,45 değerini almaktadır. MWCNT yükleme oranının artması ile bu değerler POM için 0,81 ve PBS için ise 0,33 değerini alarak sıfıra daha da yaklaşmıştır (Tablo 4.10). Bu sonuçlar doğrultusunda MWCNT'nin PBS için çekirdeklenme aktivitesini arttırdığı, POM için ise çok fazla değişikliğe yol açmadığı görülmektedir. Bu durum ise POM'un yüksek kristallenebilme kabiliyetine bağlanabilir.

Tablo 4.10. PBS, POM, POM/MWCNT, PBS/MWCNT nanokompozitleri için Dobрева ve Gutzow parametreleri

Örnek	B	B*	B*/B
POM	1278	-	-
POM/0,5MWCNT	-	1090	0,85
POM/1MWCNT	-	1037	0,81
PBS	3815	-	-
PBS/0,5MWCNT	-	1750	0,45
PBS/1MWCNT	-	1273	0,33

Tablo 4.11’de POM/PBS harmanlarına MWCNT ilavesi ile elde edilen ϕ değerleri yer almaktadır. 25/75 POM/PBS karışımına %0,5 MWCNT ilavesi ile POM ve PBS için ϕ değerleri sırasıyla 0,76 ve 1,04’tür. MWCNT yükleme oranının %1’e çıkarılmasıyla ϕ ; POM için 0,43, PBS için ise 0,86 değerini almaktadır. Bu yükleme oranında MWCNT POM’un çekirdeklenme aktivitesini arttırarak PBS’yi baskılamıştır. Bu yüzden PBS’nin ϕ değeri bire yakın değer almaktadır. PBS matrisine %50 oranında POM ilave edildiğinde POM’un ϕ değeri MWCNT’nin yükleme oranına bağlı olarak 0,72 ve 0,75 değerleri olarak sıfıra daha da yaklaşmıştır. 75/25 POM/PBS karışımları incelendiğinde sadece POM’a ait ϕ değeri görülmektedir. POM’un kristalinite oranının yüksek olmasından dolayı ϕ değeri bire yakın gelmektedir.

Tablo 4.11. Farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT nanokompozitleri için Dobрева ve Gutzow parametreleri

Örnek	B		B*		B*/B	
	POM	PBS	POM	PBS	POM	PBS
25/75 POM/PBS	1086	4484	-	-	-	-
25/75 POM/PBS/MWCNT0,5	-	-	826	5123	0,76	1,04
25/75 POM/PBS/MWCNT1	-	-	472	4228	0,43	0,86
50/50 POM/PBS	1011	5441	-	-	-	-
50/50 POM/PBS/MWCNT0,5	-	-	733	-	0,72	-
50/50 POM/PBS/MWCNT1	-	-	765	-	0,75	-
75/25 POM/PBS	951	-	-	-	-	-
75/25 POM/PBS/MWCNT0,5	-	-	783	-	0,82	-
75/25 POM/PBS/MWCNT1	-	-	931	-	0,97	-

Dobreva ve Gutzow kinetik modelinden elde edilen çekirdeklenme aktivitesi değerleri genel olarak değerlendirilecek olursa POM yükleme oranının en yüksek olduğu durumlarda daha yüksek olan φ değerleri POM konsantrasyonunun %50 ve %25 olduğu durumlarda beklenildiği şekilde daha düşük değerler sergilemiştir.

Elde edilen bu bulgular POM/PBS karışımlarında MWCNT'nin çekirdeklenirici etkinliğinin düşük POM yükleme oranlarında daha baskın olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu matematiksel modelden elde edilen bulgular MWCNT'nin PBS faz için çekirdeklenirici etkinliğinin sadece 25/75 POM/PBS karışımında %1 MWCNT eklendiğinde elde edildiğini göstermiştir.

Kristalizasyon sürecinde aktivasyon enerjisini (ΔE) değerlendirmek için literatürde birçok matematiksel yaklaşım bulunmaktadır. Bu çalışmada ise Kissinger (Kissinger, 1957), Takhor (Takhor,1971) ve Friedman tarafından önerilen matematiksel yaklaşımlar kullanılmıştır. Eşitlik (4.12)'de Kissinger, Eşitlik (4.13)'de Takhor denklemleri gösterilmektedir.

$$-\frac{\Delta E}{R} = \frac{d\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} \quad (4.12)$$

$$-\frac{\Delta E}{R} = \frac{d(\ln\beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} \quad (4.13)$$

Bu denklemlerde, β soğutma hızı, R ideal gaz sabiti ve T_p pik sıcaklığıdır. POM, PBS, POM/MWCNT, PBS/MWCNT, POM/PBS karışımları ve POM/PBS/MWCNT nanokompozitleri için Kissinger ve Takhor yöntemleri ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 4.12'de ve Tablo 4.13'de gösterilmektedir. Eşitlik (4.12)'den $1/T_p$ 'ye karşı $\ln(\beta/T_p^2)$ ve Eşitlik (4.13)'den ise $1/T_p$ 'ye karşı $\ln\beta$ grafiği çizilir ve elde edilen doğruların eğiminden $-\Delta E/R$ değerleri elde edilir.

Kristalizasyon aktivasyon enerjisi genellikle polimerlerin kristallenebilme kabiliyetinin bir göstergesi olarak kabul edilir. Yüksek ΔE değeri, düşük kristallenme kabiliyetini ifade eder. Polimerlerin kristallenmesinin dinamik ve statik faktörler tarafından kontrol edildiği bilinmektedir. Dinamik faktör, kristalin birimlerin faz boyunca taşınması için aktivasyon enerjisi ile ilgilidir. Statik faktör ise çekirdeklenme için gerekli olan serbest enerji bariyeriyle ilgilidir (Ge vd., 2010).

POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitlerinin saf PBS, saf POM ile kıyaslandığında daha düşük aktivasyon enerji değerlere sahip olduğu görülmektedir (Tablo 4.12). MWCNT ilavesi ile birlikte hem POM hem de PBS'nin kristalizasyonunun başlaması için gerekli olan enerji eşik değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Tablo 4.13'de görüldüğü üzere, POM/PBS karışımlarında PBS oranı arttıkça POM'un kristalenebilmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin azaldığı ancak POM oranı arttıkça PBS'nin kristalenebilmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin kaydadeğer şekilde arttığı tespit edilmiştir. Bir başka ifade ile POM varlığında PBS'nin kristallenmesi zorlaşmaktadır. MWCNT varlığında ise düşük miktarda PBS içeren 25/75 POM/PBS karışımında POM için daha düşük değerler sergileyen aktivasyon enerjisi, PBS oranının artması ile birlikte yüksek değerlere kaymıştır. Elde edilen bu eğilim PBS için tam zıt yönde bir eğilim sergilemiştir. Her iki matematiksel yaklaşım (Kissinger ve Takhor) için de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Tablo 4.13).

Genel olarak POM varlığında PBS'nin kristallenmesi için gerekli olan enerji bariyerinin arttığı tespit edilmiştir. MWCNT varlığında ise bu durum karışımın kompozisyonuna bağlı olarak değişmektedir.

Tablo 4.12. PBS, POM, POM/MWCNT, PBS/MWCNT nanokompozitleri için Kissinger ve Takhor kinetik modellerinden elde edilmiş aktivasyon enerji değerleri

Örnek	Aktivasyon E.	Aktivasyon E.
	(kJ/mol) (Kissinger)	(kJ/mol) (Takhor)
POM	-176,97	-170,12
POM/0,5MWCNT	-210,34	-200,34
POM/1MWCNT	-202,32	-195,43
PBS	-107,59	-101,87
PBS/0,5MWCNT	-123,46	-117,54
PBS/1MWCNT	-158,00	-152,03

Tablo 4.13. Farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS/MWCNT nanokompozitleri Kissinger ve Takhor kinetik modellerinden elde edilmiş aktivasyon enerji değerleri

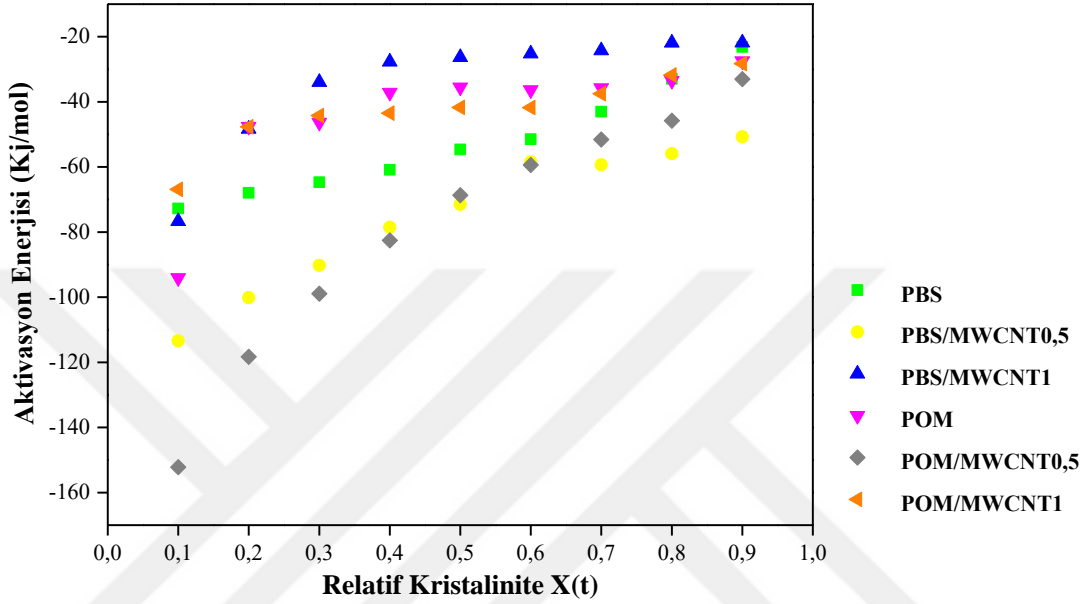
Örnek	Aktivasyon E. (kJ/mol) (Kissinger)		Aktivasyon E. (kJ/mol) (Takhor)	
	POM	PBS	POM	PBS
25/75 POM/PBS	-298,08	-119,29	-291,23	-113,61
25/75 POM/PBS/MWCNT0,5	-349,22	-101,41	-342,27	-95,76
25/75 POM/PBS/MWCNT1	-210,49	-93,47	-203,59	-87,79
50/50 POM/PBS	-235,62	-78,48	-228,80	-72,87
50/50 POM/PBS/MWCNT0,5	-232,79	-106,25	-225,86	-100,92
50/50 POM/PBS/MWCNT1	-161,93	-107,79	-155,05	-102,47
75/25 POM/PBS	-139,64	-	-132,82	-
75/25 POM/PBS/MWCNT0,5	-179,40	-	-172,52	-
75/25 POM/PBS/MWCNT1	-174,06	-	-167,18	-

Aktivasyon enerjisini hesaplamak için farklı bir yaklaşım olarak Friedman modeli de kullanılmaktadır (Vyazovkin ve Dranca,2006; Zhou vd.,2009). Bu yöntemde 0.1 ile 1 arasında değişen her bir kristallinite değeri için aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir. Friedman denklemi Eşitlik (4.14)'de verilmiştir.

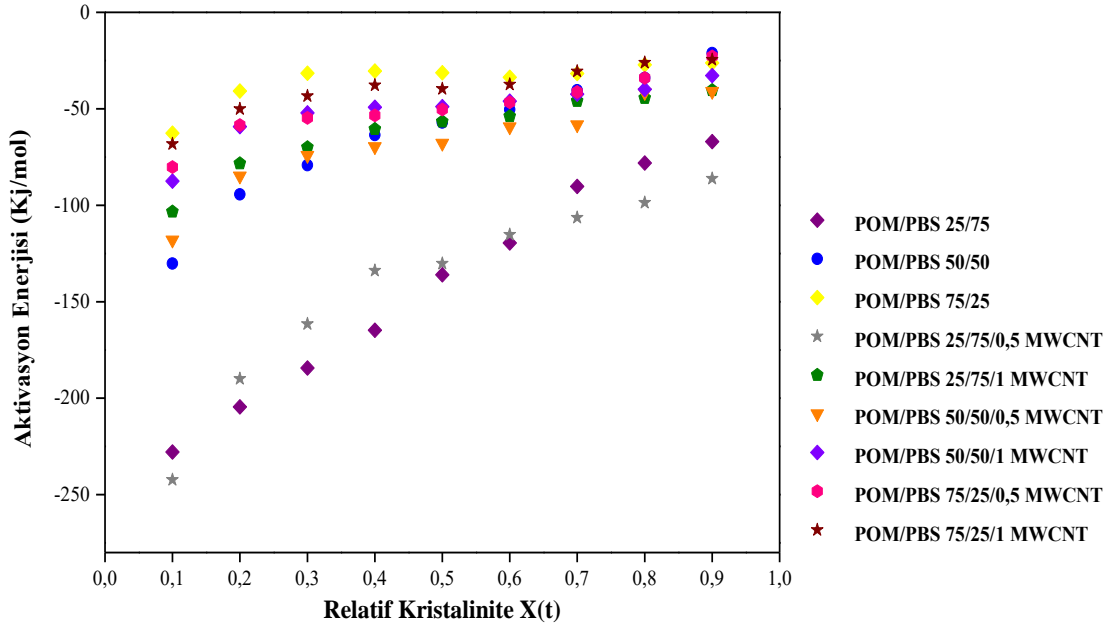
$$\ln \left(\frac{dX}{dt} \right)_{x,t} = C - \frac{\Delta E_{x,t}}{RT_{x,t}} \quad (4.14)$$

Bu denklemde; dx/dt, relatif kristalinitenin (X_t) verilen bir değeri için kristalizasyon hızının zamana karşı fonksiyonu, $\Delta E_{x,t}$, $X(t)$ 'nin belirli bir değeri için prosesin etkin enerji bariyeri, R, evrensel gaz sabiti, C ise sabit olarak tanımlanmaktadır. Friedman denklemi kullanılarak dx/dt'ye karşı 1/T grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi elde edilir. Şekil 4.61'de saf PBS, saf POM ve POM/MWCNT, PBS/MWCNT nanokompozitlerin ve Şekil 4.62'de ise POM/PBS karışımları ve POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin belirli bir relatif kristaliniteye karşılık aktivasyon enerjisi değerlerinde meydana gelen değişimler yer almaktadır. Saf PBS'ye MWCNT ilavesi ile birlikte verilen herhangi bir relatif kristalinite değerinde aktivasyon değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca MWCNT miktarının artması ile birlikte aktivasyon enerjisi değerlerindeki azalış devam etmiştir. POM/MWCNT nanokompozitlerin için ise düşük miktarda MWCNT varlığında aktivasyon enerjisi değerlerinin azaldığı ancak yüksek MWCNT yükleme oranlarında ise aktivasyon enerjisi değerlerinin arttığı görülmektedir. Elde

edilen bu bulgular Kissinger ve Takhor matematiksel yaklaşımlardan elde edilen veriler ile örtüşmektedir. Ayrıca tüm örneklerde beklenildiği üzere embriyo kristallerin oluştuğu düşük relatif kristalinite değerlerinde düşük olan aktivasyon enerjisi, relatif kristalinitenin artması ile birlikte embriyo kristallerin olgunlaşmasıyla daha yüksek değerlere kaydığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.61. PBS, POM, PBS/MWCNT ve POM/MWCNT nanokompozitlerinin relatif kristaliniteye karşı aktivasyon enerjisi grafiği



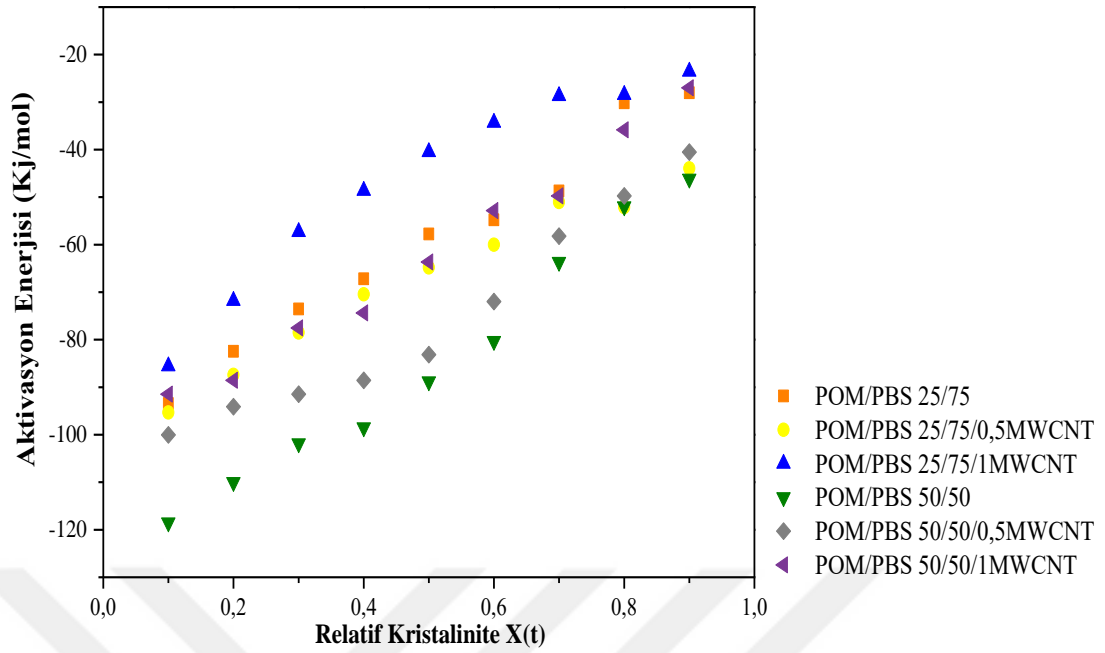
Şekil 4.62. POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinde POM fazı için relatif kristaliniteye karşı aktivasyon enerjisi grafiği

POM/PBS karışımları ve POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinde POM fazı için elde edilen Friedman eğrileri Şekil 4.62’de gösterilmektedir. Eğrilerden görüleceği üzere POM/PBS karışımlarında POM miktarının artmasıyla birlikte POM’un kristallenebilmesi için gerekli olan enerji bariyerinin arttığı tespit edilmiştir. Bu durumun PBS varlığında morfolojik olarak daha düzenli yapıda kristallerin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum polarize optik mikroskop görüntüleri ile detaylıca incelenmiştir.

25/75 POM/PBS karışımına %0,5 MWCNT ilavesi ile POM embriyo kristallerinin oluşabilmesi için gerekli olan enerji bariyerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Ancak embriyo kristallerin olgunlaşmaya başlamasıyla birlikte MWCNT’nin belirgin bir etkinliğinin olmadığı tespit edilmiştir. Entresan bir şekilde MWCNT miktarının %1’e çıkarılmasıyla birlikte POM için aktivasyon enerjisi değerlerinin herhangi bir relatif kristalinite değerinde daha yüksek değerler sergilediği görülmektedir. Bu durum Tablo 4.13’de ki verilerle örtüşmekle birlikte, MWCNT artan miktarda kullanılmasıyla PBS fazını çekirdeklendirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. MWCNT varlığında 50/50 ve 75/25 POM/PBS nanokompozitlerinde ise POM fazı için elde edilen aktivasyon enerji değerlerinin MWCNT içermeyen karışımlarla benzer değerler sergilediği tespit edilmiştir. Bu durum kristallenebilme yeteneği oldukça yüksek olan POM’un kristallenmesine nanopartikül ilavesinin çok belirgin bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

Şekil 4.63’de POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin PBS fazı için elde edilen relatif kristaliniteye karşı aktivasyon enerji grafiği verilmiştir. 75/25 POM/PBS ve farklı yükleme oranlarında MWCNT içeren 75/25 POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinde 5°C/dak ve 50°C/dak soğutma hızlarında PBS’ye ait eriyikten kristalizasyon piki görülmediği için değerler grafikte verilmemiştir.

Şekil 4.63’den görüldüğü üzere 25/75 POM/PBS harmanlarına %0,5 ve %1 MWCNT ilavesi ile aktivasyon enerji değerleri MWCNT ilavesiz olan 25/75 POM/PBS harmanlarına göre daha yüksek değerler aldığı görülmektedir. Bunun nedeni ise MWCNT’nin POM’u çekirdeklendirip PBS’yi baskılıyor olmasından kaynaklanmaktadır. 50/50 POM/PBS harmanlarında ise; MWCNT ilavesi ile aktivasyon enerji değerlerinin daha da arttığı gözlemlenmiştir. POM fazının %50 olması durumunda PBS’nin kristalizasyonun daha da baskılandığı görülmektedir.



Şekil 4.63. POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinde PBS fazı için relatif kristaliniteye karşı aktivasyon enerjisi grafiği

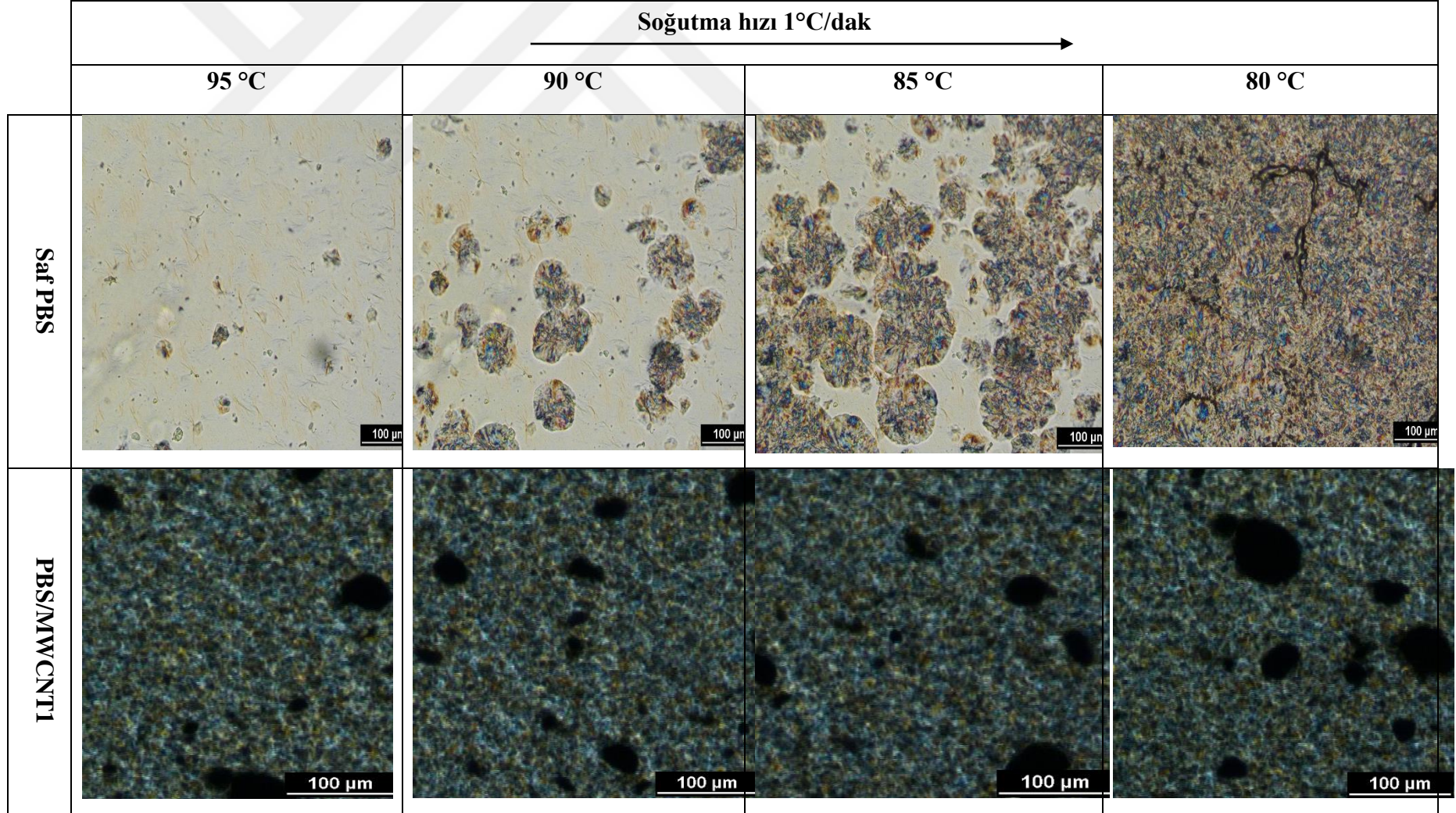
4.7. Polarize Optik Mikroskop (POM) Sonuçları

PBS, POM, POM/PBS, POM/MWCNT, PBS/MWCNT ve POM/PBS/MWCNT1 karışımlarının kristal morfolojisini incelemek amacıyla polarize optik mikroskop analizleri (POM) yapılmıştır. Tüm örnekler 25°C'den 200°C'ye 30°C/dak hız ile ısıtılıp 200°C'de 5 dakika bekletilmesinden sonra 1°C/dak soğutma hızıyla 30°C'ye kadar soğutulmuştur. Elde edilen video kayıtlarından hazırlanan örneklere bağlı olarak 150-80°C aralığında oluşan embriyo kristallerin büyüme aşamaları ve kristal yapılarını görmek amacıyla fotoğraf görüntüleri alınmıştır.

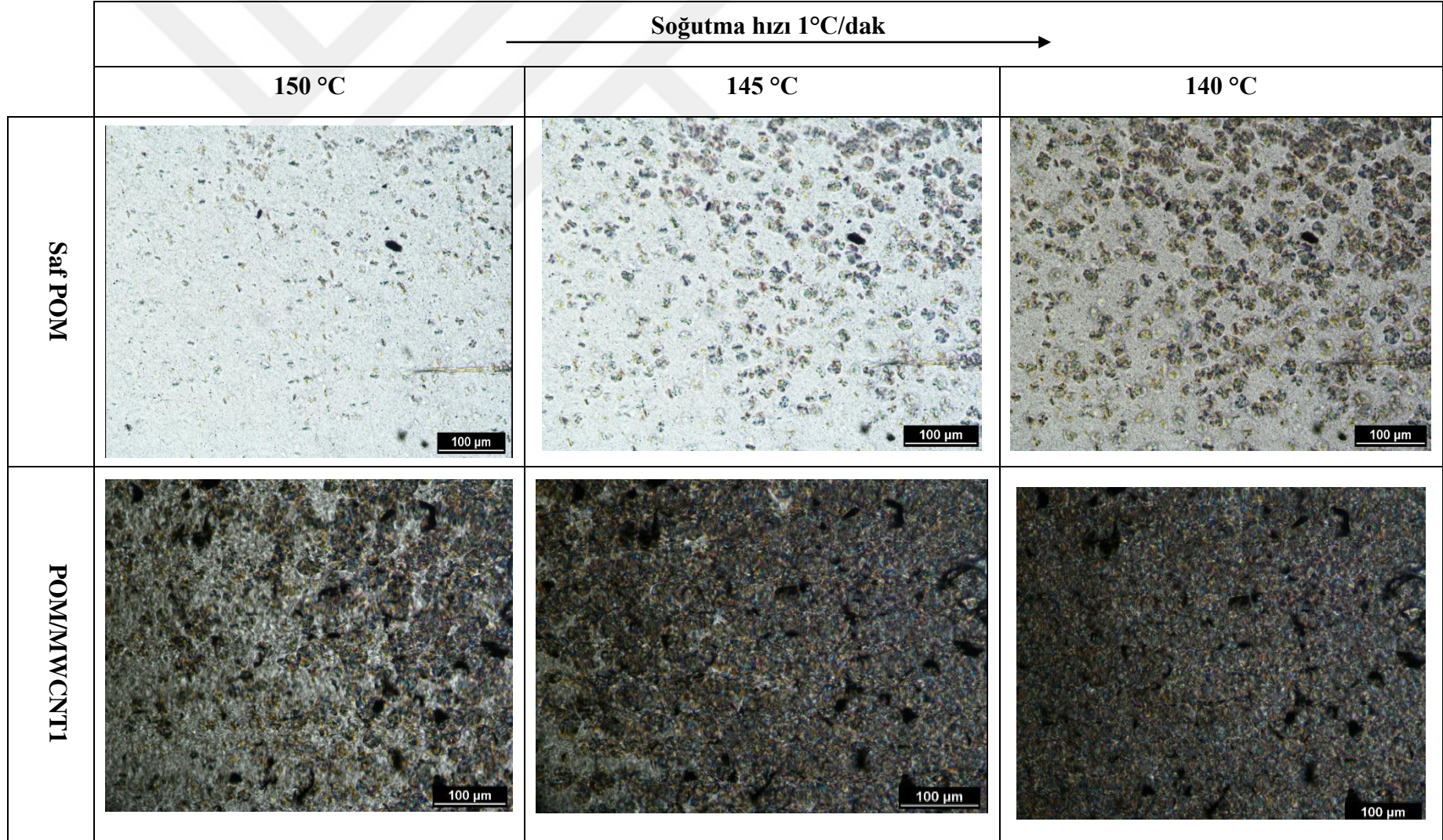
Şekil 4.64 ve Şekil 4.65'de saf PBS, saf POM ve ağırlıkça %1 oranında MWCNT ilaveli PBS/MWCNT1 ve POM/MWCNT1 nanokompozitlerinin sferülit oluşumunu gösteren POM mikrografları yer almaktadır. Saf PBS 95°C'lerde kristallenmeye başlamış 80°C'de ise kristalizasyon işlemi tamamlanmıştır (Şekil 4.64). %1 MWCNT ilavesi ile kristallenmenin 95°C sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklık değerinde kristallendiği ve 95°C sıcaklığa gelindiğinde kristallenmenin neredeyse tamamlandığı görülmektedir. Ayrıca PBS'nin kristal yoğunluğunun MWCNT ilavesi ile arttığı görülmektedir. Saf POM'un ise 150°C'de kristallenmeye başladığı ve 140°C'de kristallenmenin devam ettiği görülmektedir. POM yüksek kristaliniteye sahip bir polimer olduğu için 150°C'de PBS ile kıyaslandığında daha yoğun kristal

yapıların olduğu görülmektedir. Ayrıca MWCNT'nin POM'un kristallenme hızını nispeten arttırdığı ve 140°C'de kristallenme sürecinin tamamlandığı görülmektedir.

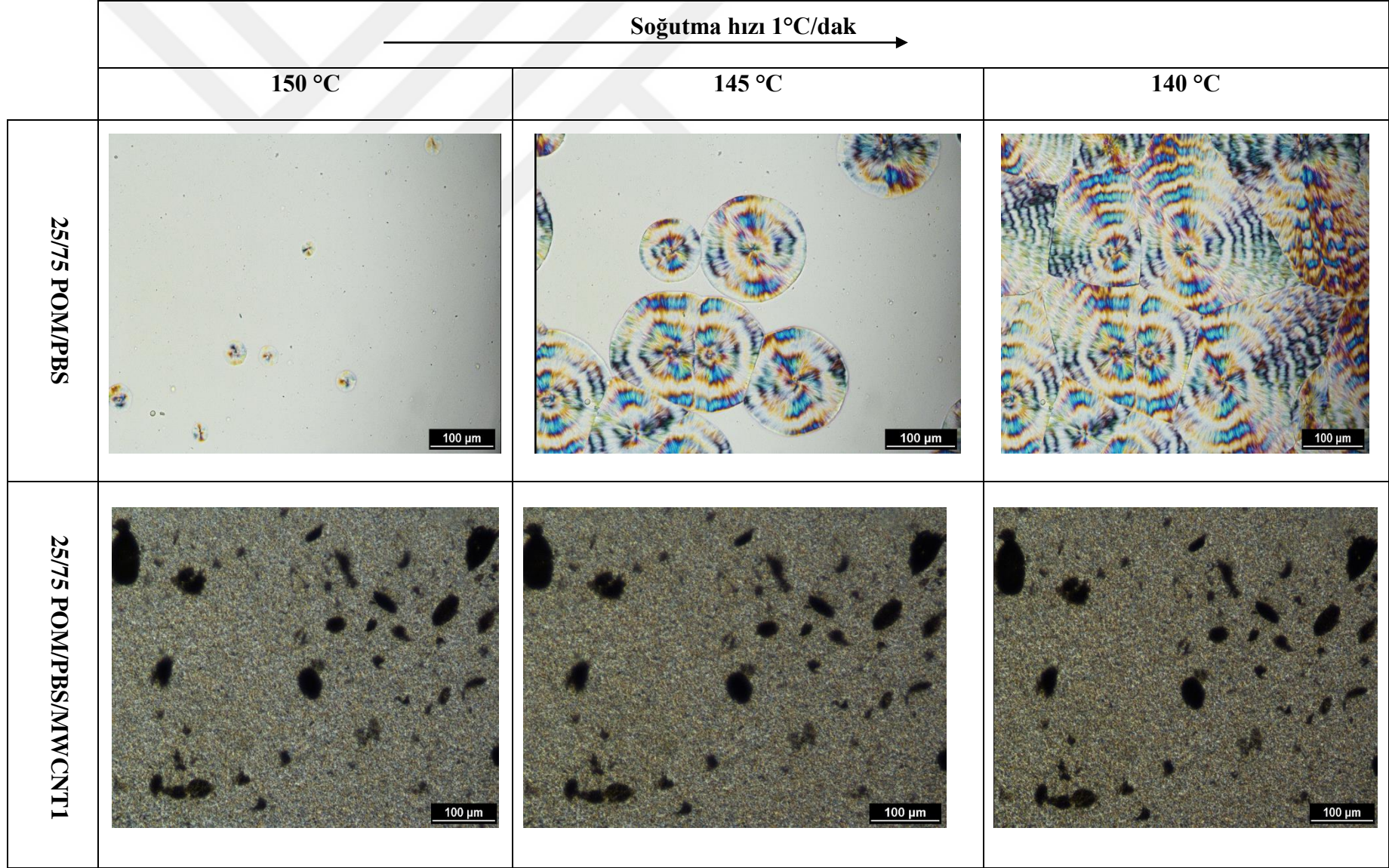
Farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS karışımlarında büyük ΔT_m nedeniyle, POM homojen eriyikten 150°C'lerde kristallenmeye başladığında PBS hala eriyik durumdadır. Şekil 4.66-Şekil 4.68 arasında, POM/PBS karışımlarına ait POM kristallerinin polarize ışık mikroskobu altındaki görüntüleri yer almaktadır. POM'un küresel (3D) sferülitler halinde kristallendiği ve POM'un yüksek yükleme oranlarına sahip POM/PBS karışımlarında POM'un tüm eriyik alanı hacimsel olarak doldurduğu gözlemlenmiştir. 25/75 POM/PBS karışımında 150°C'de POM'a ait sferülitler görülmektedir (Şekil 4.66). 140°C'ye soğutulduğunda mikroskop görüntüsünde sadece POM'a ait sferülitlerin yer aldığı ve bu sıcaklık değerinde POM'un kristalizasyon sürecinin tamamlandığı görülmektedir. 50/50 POM/PBS karışımlarına ait POM görüntüleri incelendiğinde ise 150°C'de POM'un çekirdek yoğunluğunun %25 POM yükleme oranına göre daha fazla olduğu ve 145°C'de sferülitlerin büyüyerek birbirine temas etmeye başladığı görülmektedir. 75/25 POM/PBS karışımlarında ise POM sferülit yoğunluğunun en fazla olduğu karışım oranı olduğu gözlemlenmektedir (Şekil 4.68). Sonuç olarak, POM/PBS karışımlarında POM yükleme oranının artması ile sferulit çapları küçülürken, sferulit yoğunluğu gözle görülür bir şekilde artmaktadır. Genel olarak bakıldığında POM/PBS karışımlarına %1 MWCNT ilave edilmesi ile birlikte 150°C sıcaklıkta kristallenmenin çoktan başlamış olduğu, sferulit yoğunluğunun arttığı ve sferulit çaplarının küçüldüğü görülmektedir. Bu durum MWCNT'nin POM/PBS matrisi içerisinde çekirdeklendirici bir ajan gibi rol aldığını göstermektedir. Tüm karışımlarda PBS'nin kristalizasyon sıcaklığına yaklaşıldıkça optik mikroskop görüntülerinde tüm alan POM kristalleri tarafından kaplandığından PBS fazı ayırt edilememiş ve bu nedenden dolayı POM/PBS harmanlarında daha düşük sıcaklık değerlerine ait optik mikroskop görüntülerine yer verilmemiştir. Bu sonuçlar Bölüm 4.6'da ele alınan izotermal olmayan kristalizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlarla da örtüşmektedir.



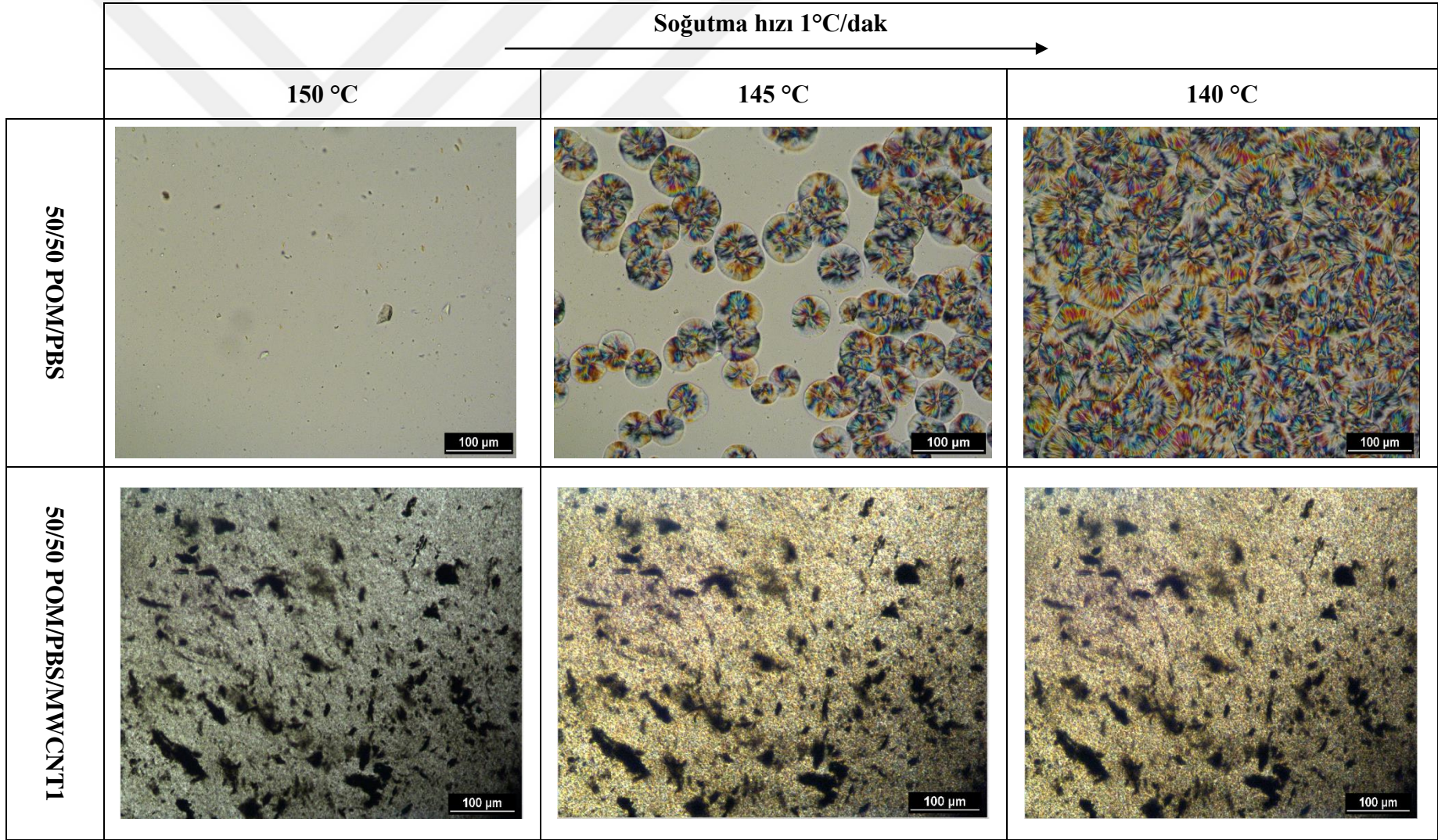
Şekil 4.64. Saf PBS ve PBS/MWCNT1 nanokompozitinin POM görüntüleri



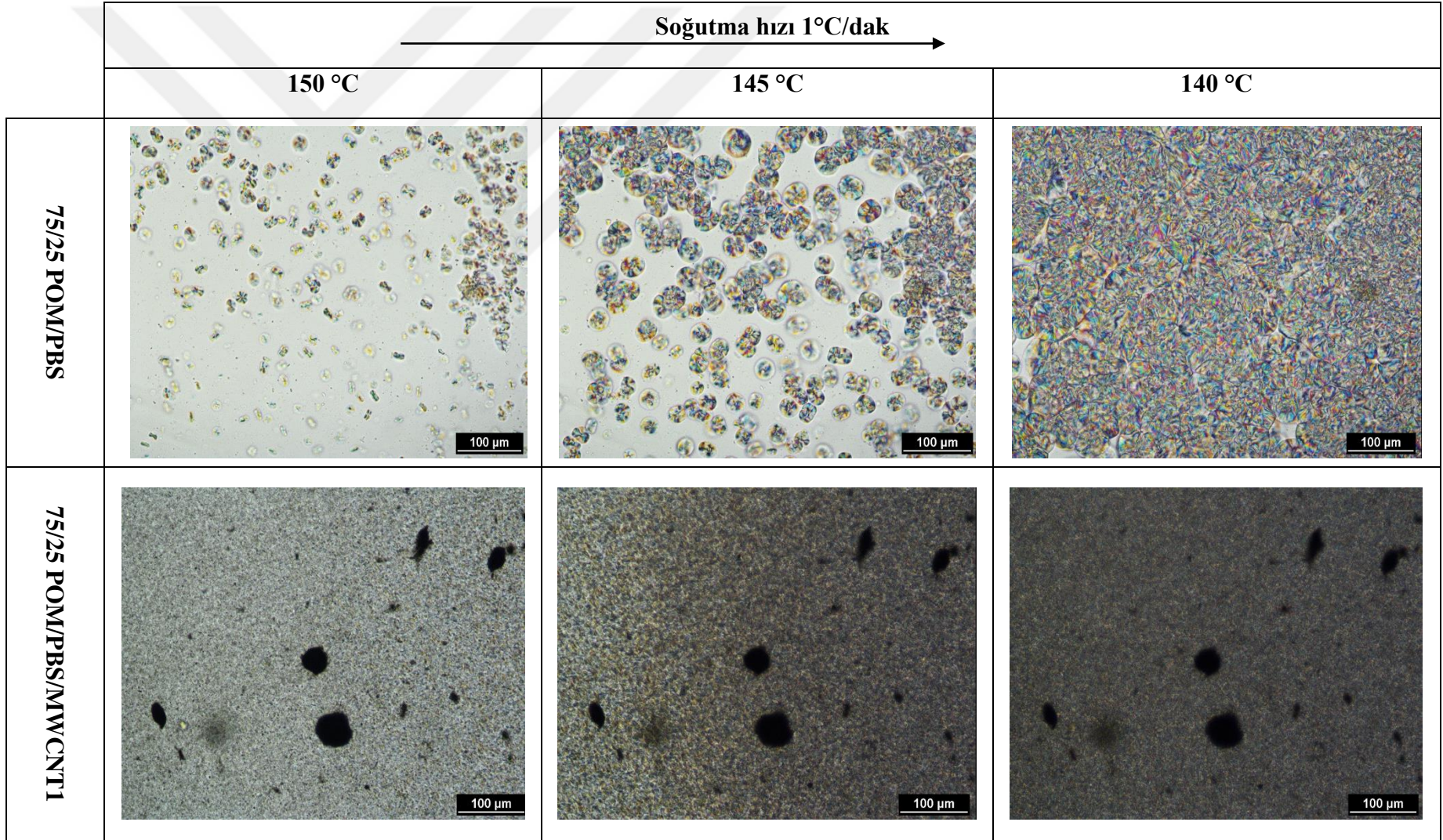
Şekil 4.65. Saf POM ve POM/MWCNT1 nanokompozitinin POM görüntüleri



Şekil 4.66. 25/75 POM/PBS ve 25/75 POM/PBS/MWCNT1 nanokompozitinin POM görüntüsü



Şekil 4.67. 50/50 POM/PBS ve 50/50 POM/PBS/MWCNT1 nanokompozitinin POM görüntüleri



Şekil 4.68. 75/25 POM/PBS ve 75/25 POM/PBS/MWCNT1 nanokompozitinin POM görüntüleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında POM/PBS karışımlarının izotermal olmayan kristalizasyon kinetiğine, mekanik, termo-mekanik, ısıl ve morfolojik özelliklerine çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) nanoparçacıklarının etkisi incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında farklı yükleme oranlarındaki POM/PBS harmanlarına kütlece %0,5 ve %1 MWCNT eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak karıştırılmış ardından enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile POM/MWCNT, PBS/MWCNT ve POM/PBS/MWCNT nanokompozitleri hazırlanmıştır.

POM/PBS ve MWCNT arasındaki muhtemel etkileşimler FTIR ile, örneklerin ısıl kararlılıkları TGA ile, morfolojik yapıları SEM ile, mekanik özellikleri çekme ve darbe testi ile ve termo-mekanik özellikleri DMA analizleri ile belirlenmiştir.

POM/MWCNT, PBS/MWCNT ve POM/PBS/MWCNT nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği çalışmaları Avrami, Ozawa, birleştirilmiş Avrami ve Ozawa kinetik modelleri kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca, kristalizasyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi Friedman yöntemi ile MWCNT'nin POM ve PBS'nin kristallenmesine olan çekirdeklendirici etkisi Dobrev ve Gutzow modelleri ile incelenmiştir. Elde edilen karışımların kristal gelişim morfolojisini incelemek amacıyla polarize optik mikroskop analizleri (POM) yapılmıştır.

Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

1. FTIR analizleri sonucunda POM ve PBS arasında spesifik etkileşimlerin olduğu görülmüştür. Bu etkileşimler PBS'nin -C=O grupları ile POM'un -CH₂- grupları arasında gerçekleşmektedir. MWCNT'nin herhangi bir fonksiyonel grup içermemesinden dolayı POM/PBS/MWCNT arasında herhangi bir kimyasal etkileşim görülmemiştir.
2. MWCNT içeren POM/PBS karışımlarının SEM görüntüleri incelendiğinde ise, karışımların bileşen kompozisyonundan bağımsız olarak MWCNT nanoparçacıklarının POM/PBS matrisinde herhangi bir aglomerasyona maruz kalmadan homojen bir dağılım sergilediği tespit edilmiştir.

3. Mekanik analiz test sonuçlarından elde edilen veriler, saf PBS ve saf POM'a MWCNT ilavesi ile birlikte çekme dayanımı değerleri önemli ölçüde artış göstermiştir. %1 MWCNT yükleme oranında dahi MWCNT'nin hem POM hem de PBS matris içersinde homojen dağılımı POM ve PBS matrise uygulanan kuvvetin MWCNT tarafından taşınmasına neden olmuş ve örneklerin çekme dayanımı değerlerinde artışa sebep olmuştur. MWCNT yükleme oranının artmasıyla birlikte örneklerin kopmada uzama değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir.
4. DMA analiz sonuçları POM/PBS yükleme oranına bağlı olarak karışımların karışabilir ya da kısmen karışabilir olduğunu göstermiştir. Ayrıca MWCNT varlığında örneklerin depo modülü değerlerinde artışlar tespit edilmiştir.
5. TGA analiz sonuçlarından, saf PBS'nin ısı kararlılığının saf POM'a kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak POM, ısı enerjisiye maruz kaldığında termal olarak kararsız hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle ilk olarak zincir uç gruplarından ($O - CH_2OH$) bozunmaya başlamaktadır. MWCNT varlığında ise POM'un ısı stabilitesi önemli ölçüde düşüş göstermiştir. Bu durumun MWCNT içeriğinin artması ile birlikte POM/MWCNT nanokompozitinin termal iletkenliğinin artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. MWCNT'nin PBS matrisinde fiziksel bir bariyer gibi davranarak PBS'ye gelen ısı akısını engelleyerek PBS/MWCNT nanokompozitinin ısı dayanımını artırdığı gözlemlenmiştir. POM/PBS harmanlarının ısı kararlılıkları ele alındığında ise beklenildiği gibi karışım içersinde POM miktarı arttıkça örneklerin ısı kararlılıkları azalış göstermiştir. Ayrıca genel olarak karışım oranından bağımsız olarak POM/PBS harmanlarında MWCNT ilavesi örneklerin ısı kararlılıklarında azalışlara neden olmuştur.
6. DSC analiz sonuçlarından; artan soğutma hızı ile birlikte saf PBS ve saf POM'un kristalizasyon pik sıcaklık değerlerinin daha düşük sıcaklıklara doğru kaydığı gözlenmiştir.
7. 25/75 ve 50/50 yükleme oranlarında ki POM/PBS harmanlarında yüksek ΔT_m 'den dolayı iki adet kristalizasyon endotermi görülmüştür. POM/PBS karışımlarında herhangi bir soğutma hızında eriyikten kristalizasyon başlangıç sıcaklıklarının saf POM ve saf PBS'ye göre daha yüksek değerlerde olduğu tespit edilmiştir. 75/25 POM/PBS harmanında ise sadece POM'a ait kristalizasyon endotermi görülmüştür. POM/PBS harmanlarında; genel olarak POM miktarının

yükleme oranı arttıkça POM'un yüksek kristalineye sahip bir polimer olmasından dolayı PBS'nin kristallenmesini baskıladığı gözlemlenmiştir.

8. POM ve PBS matrisi içerisine MWCNT yüklemesi ile birlikte yüksek soğutma hızlarında bile POM ve PBS'nin kristallenme hızını arttırdığı görülmüştür. Bu durum, MWCNT'nin nanokompozitler için heterojen bir çekirdeklenme ajanı gibi davrandığını göstermiştir.

9. DSC verilerine göre genel olarak düşük soğutma hızlarında saf PBS, saf POM ve POM/PBS harmanlarına farklı yükleme oranlarında MWCNT ilavesi ile kristalizasyon yarılanma sürelerinin yani %50 kristaliniteye sahip olmak için gerekli olan sürenin azaldığı tespit edilmiştir.

10. Avrami kinetik modeli sonuçları, Z_c ve n değerlerinin genel olarak saf POM, saf PBS, POM/MWCNT ve PBS/MWCNT nanokompozitlerinde soğutma hızının artması ile birlikte arttığını göstermiştir. Karışımların n değerleri incelendiğinde saf POM ve saf PBS'nin kristal yapılarının sırasıyla küresel (3D) ve iki boyutlu (2D) yapıda olduğunu göstermiştir.

11. Ozawa kinetik modelinin tüm örnekler için uygun olmadığı tespit edilmiştir.

12. Birleştirilmiş Avrami-Ozawa kinetik modeli sonuçlarına göre; MWCNT içeren karışımların genel olarak $F(T)$ değerleri saf olan karışımlara göre daha düşük değerler göstererek MWCNT'nin kristallenme hızına pozitif yönde etki ettiğini göstermiştir.

13. Dobreva ve Gutzow kinetik modelinden elde edilen çekirdeklenme aktivitesi değerleri genel olarak değerlendirilecek olursa POM yükleme oranının en yüksek olduğu durumlarda daha yüksek olan ϕ değerleri POM konsantrasyonunun %50 ve %25 olduğu durumlarda beklenildiği şekilde daha düşük değerler sergilemiştir. Elde edilen bu bulgular POM/PBS karışımlarında MWCNT'nin çekirdeklendirici etkinliğinin düşük POM yükleme oranlarında daha baskın olduğunu göstermiştir.

14. Kissinger, Takhor ve Friedman yöntemlerine göre MWCNT katkılı nanokompozitlerin saf PBS, saf POM ile kıyaslandığında daha düşük aktivasyon enerji değerlere sahip olduğu görülmüştür. MWCNT ilavesi ile birlikte hem POM hem de PBS'nin kristalizasyonunun başlaması için gerekli olan enerji eşik değerinin azaldığı tespit edilmiştir.

15. Polarize optik mikroskop sonuçlarından ise, PBS'nin kristal yoğunluğunun MWCNT ilavesi ile arttığı görülmüştür. POM/PBS karışımlarında POM yükleme oranının artması ile sferulit çapları küçülürken, sferulit yoğunluğu gözle görülür bir

şekilde artmıştır. Tüm karışımlarda PBS'nin kristalizasyon sıcaklığına yaklaştıkça optik mikroskop görüntülerinde tüm alan POM kristalleri tarafından kaplandığından PBS fazı ayırt edilememiş ve bu nedenden dolayı POM/PBS harmanlarında daha düşük sıcaklık değerlerine ait optik mikroskop görüntülerine yer verilmemiştir.

Bu çalışma süresince elde edilen birikim ve deneyim sayesinde ileride POM/PBS ve MWCNT içeren POM/PBS örnekleri ile ilgili çalışma yapacak olan araştırmacılara aşağıdaki önermeler yapılmaktadır:

- ✓ MWCNT nanoparçacıklarına yüzey modifikasyonu uygulanarak, yüzeyi modifiye edilmiş MWCNT nanoparçacıklarının da POM/PBS harmanlarının ısı, mekanik, morfolojik ve kristallenme kinetiğine etkileri araştırılabilir.
- ✓ Seçimli lokalizasyon testleri uygulanarak ve elde edilen test sonuçları geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri ile desteklenerek MWCNT nanotaniciklerinin POM/PBS harmanlarında hangi bileşen arayüzeyinde konumlandığı tespit edilebilir.
- ✓ X ışını kırınım difraktometresi (XRD) analizleri yapılarak elde edilen bulgular kristallenme kinetiğinden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılarak MWCNT nanoparçacıklarının POM/PBS harmanlarının kristalografik yapısına olan etkileri derinlemesine araştırılabilir.

KAYNAKLAR

Ali F.B., Mohan R., Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Biodegradable polybutylene Succinate/Carbon Nanotubes Nanocomposites, *Polymer composites*, 2010, **5**(7), 1309-1314.

Andrews R., Jacques D., Qian D., Rantell T., Multiwall Carbon Nanotubes; Synthesis and Application, *Accounts of Chemical Research*, 2002, **35**(2), 1008-1017.

Annual Book of ASTM Standards, ASTM D 256-92: Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Materials, 08.01, Philadelphia, 1993.

Avrami M., Kinetics of phase change. *I general theory*, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 1103-1113.

Avrami M., Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei, *J. Chem. Phys.*, 1940, 8, 212-225.

Billingham N.C., Degradation and stabilisation of polymers, Editors: Schütze M., Cahn R.W., *Corrosion and Environmental Degradation*, Vol. 19 of *Materials Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 469–507, 2000.

Boudenne A., Ibos L., Candau Y., Thomas S., *Handbook of Multiphase Polymer Systems*, 1st, John Wiley and Sons Inc., New York, 2011.

Brostow W., *Mechanical Properties*, Editors: Mark J.E, *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd, Springer, New York, 423–445, 2007.

Brunner C.T., Baran E.T., Pinho E.D., Reis E.L., Neves N.M., Performance of biodegradable microcapsules of poly(butylene succinate), poly(butylene succinate-co-adipate) and poly(butylene terephthalate-co-adipate) as drug encapsulation systems, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, **84** (5), 498-507.

Campo E. A., *Selection of Polymeric Materials*, Editors: William Andrew Inc., 1st, Norwich, 2008.

Chartoff R. P., Sircar A.K., *Thermal Analysis of Polymers*, Editors: Mark H.F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2nd, John Wiley and Sons Inc., New York, 1-86, 2005.

Chen G. X., Yoon J. S., Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(butylene Succinate) Composites with a Twice Functionalized Organoclay, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2005, **43**(7), 817–826.

Dai H., Wong E.W., Lieber C.M., Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes, *Science*, 272rd, Washington, D.C., 523-526, 1996.

Ehrenstein G.W., Riedel G., Trawiel P., *Thermal Analysis of Plastics*, Trawiel, Pia, 2004.

Feng Y., Shen H., Qu J., Liu B., He H., Han L., Preparation and Properties of PBS/Sisal-Fiber Composites, *Polymer Engineering And Science*, 2011, **51**(9), 474-481.

Filizgok S., Kodal M., Ozkoc G., Non-Isothermal Crystallization Kinetics and Dynamic Mechanical Properties of Poly(Butylene Succinate) Nanocomposites with Different Type of Carbonaceous Nanoparticles, *Polymer Composites*, 2016, DOI 10.1002/pc.

Fujimaki T., Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. *Polym Degrad Stab*, 1998, 59(1-3), 209–214.

Gaur U., Lau S., Wunderlich B.B., Wunderlich B., Heat Capacity and Other Thermodynamic Properties of Linear Macromolecules VI. Acrylic Polymers, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1982, **11**(4), 1065-1089.

Goffreda F., Griff A., Livinghouse T., Walsh T., Scuralli J., *Tool and Manufacturing Engineers Handbook: Plastic part manufacturing*, 5th ed song., Society of Manufacturing Engineers, New York, 1998.

Goriparthi B.K., Naveen P.N.E., Sankar H.R., Ghosh S., Effect of functionalization and concentration of carbon nanotubes on mechanical, wear and fatigue behaviours of polyoxymethylene/carbon nanotube nanocomposites, *Bull. Mater. Science*, 2019, **42**(98), 1-12.

Groenewoud W., *Thermogravimetric Analysis*, Editors: Groenewoud W., *Characterization of Polymer by Thermal Analysis*, 1st ed., Elsevier, Netherlands, 61-72, 2001.

Gumus S., Ozkoc G., Aytac A., Plasticized and Unplasticized PLA/Organoclay Nanocomposites: Short and Long-Term Thermal Properties, Morphology, and Nonisothermal Crystallization Behavior, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **123**, 2837-2848.

Hasegawa S., Takeshita H., Yoshii F., Nishimoto S., Thermal degradation behavior of gamma-irradiated acetyloxy end-capped poly(oxymethylene), *Polymer*, 2000, **41**(5), 111–120.

Hatakeyama T., Quinn F.X., *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*, Chichester, Wiley, 1999.

Haubs M., Clauss J., Hoffmockel H., Lingnau J., Schneller A., 2011, U.S Patent No. 7 943 726, Ticona GmbH (Keisterbach, DE).

Hisakatsu H., Kohji T., Structural changes in non-isothermal crystallization process of melt-cooled polyoxymethylene. [I] Detection of infrared bands characteristic of folded and extended chain crystal morphologies and extraction of a lamellar stacking model, *Polymer* 2003, **44**(8), 3107–3116.

Hu P., Shang T., Jiang M., Chen M., Investigation of the Thermal Decomposition Properties of Polyoxymethylene, *Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science*, 2007, **22**(1), 171-173.

Hussain C. M., Mitra S., Micropreconcentration units based on carbon nanotubes (CNT), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, **399**(1), 75-89.

Ihn K. J., Yoo E. S., Im S. S., Structure and Morphology of Poly(tetramethylene succinate) Crystals, *Macromolecules*, 1995, **28**(7), 2460-2464.

Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, Editors: Miyukigaoka T., *Letters to Nature*, 354rd, Tsukuba, Japan, 56-58, 1991.

Inkson B.J., Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 17-43, 2016.

Jeziorny A., Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c, *Polymer*, 1978, **19**, 1142-1144.

Jiao Q., Shen J., Ye L., li Y., Chen H., Poly(oxymethylene)/poly(butylene succinate) blends: Miscibility, crystallization behaviors and mechanical properties, *Polymer*, 2019, **167**(5), 40-47.

Kaşgöz A., Compatibilization of polyoxymethylene (POM) / polypropylene (PP) blends and investigation of mechanical, rheological and solid-state creep properties, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 2020, **35** (4), 2225-2238.

Kern W., Jaacks V., Some Kinetic Effects in the Polymerization of 1,3,5-Trioxane *Journal of Polymer Science*, 1960, **48** (5), 399-404.

Kim S.T., Choi H.J., Hong S.M., Bulk polymerized polystyrene in the presence of multiwalled carbon nanotubes, *Colloid Polymer Science*, 2007, **285**(5), 593–598.

Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit) Temelli Namokompozitlerin Fiziksel Özellikleri ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi, *Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli*, 2014, 379726.

Kongkhlang T., Kousaka Y., Umemura T., Nakaya D., Thuamthong W., Pattamongkolchai Y., Chirachanchai S., Role of primary amine in polyoxymethylene (POM)/bentonite nanocomposite formation, *Polymer*, 2008, **49**(7), 1676-1684.

Krause B., Kroschwald L., Pötschke P., The Influence of the Blend Ratio in PA6/PA66/MWCNT Blend Composites on the Electrical and Thermal Properties, *Polymers*, 2019, **11** (122), 1-15.

Kumar M., Ando Y., Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(6), 3739–3758.

Lee H.J., Oh S.J., Choi J.Y., Kim J.W., Han J.W., Tan L.S., Baek J.B., Insitu synthesis of poly(ethylene terephthalate) (PET) in ethylene glycol containing terephthalic acid and functionalized multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) as an approach to MWNT/PET nanocomposites, *Chemical Materials*, 2005, **17**(6), 5057–5064.

Li J., Wang Y., Wang X., Wu D., Development of Polyoxymethylene/Poly lactide Blends for a potentially Biodegradable Material: Crystallization Kinetics, Lifespan Prediction, and Enzymatic Degradation Behavior, *Polymers*, 2019, **11**(5), 3-28.

Li Y., Zhou T., Chen Z., Hui J., Li L., Zhang A., Non-isothermal crystallization process of polyoxymethylene studied by two-dimensional correlation infrared spectroscopy, *Polymer*, 2011, **52**(9), 2059-2069.

Liu L., Yu J., Cheng L., Qu W., Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre, *Composites: Part A*, 2009, **40**(5), 669-674.

Lobo, H., Bonilla, J.V., *Handbook of Plastics Analysis*, Marcel Dekker Inc., New York, 2003.

Lotz B., Cheng S.Z.D., A critical assessment of unbalanced surface stresses as the mechanical origin of twisting and scrolling of polymer crystals, *Polymer*, 2005, **46**(5), 577-610.

Lu J.P., Han J., Carbon Nanotubes And Nanotube-based Nano Devices, *International Journal of High Speed Electronics and Systems*, 1998, **9**(1), 101-123.

Lüftl S., Archodoulaki V.M., Seidler S., Thermal-oxidative induced degradation behaviour of polyoxymethylene (POM) copolymer detected by TGA/MS, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(2), 464-471.

Mark H. F., *Encyclopedia of polymer science and technology: Vol.2*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2004.

Mohamed M.A., Jaafar J., Ismail A.F., Othman M.H.D., Rahman M.A., Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, Editors: Hilal N., Ismail A.F., Matsuura T., Radcliffe D., *Membrane Characterization*, Elsevier, 1st, 1-29, 2017.

Nairn J.A., *Polymer Characterization*, University of Utah Press, Utah, 2003.

Nguyen T.C., Tran T.M., Trinh A.T., Nguyen A.H., Dam T.X., Vu T.Q., Tran L.D., Nguyen T.D., Le G.T., Thai H., Polyoxymethylene/silica/poly lactic acid-grafted polyethylene glycol nanocomposites: structure, morphology, and mechanical

properties and ozone and UV durability, Royal Society of Chemistry, 2020, **10**(1), 2691-2702.

Nielsen L. E., Landel R. F., Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker, New York, 1994.

Ojijo V., Ray S. S., Nano-biocomposites based on synthetic aliphatic polyesters and nanoclay, Progress in Materials Science, 2014, **62**(2), 1-57.

Okamoto M., Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, Editors; Mallapragada S., Narasimhan B., Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications, 1st ed., American Scientific Publishers, 1-45, 2005.

Okano K., Note on the Lamellar Twist in Polymer Spherulites, Japanese Journal of Applied Physics, 1964, **3**(6), 351-354.

Ozawa T., Kinetics of non-isothermal crystallization, Polymer, 1971, **12**, 150-158.

Papageorgiou D.G., Chrissafis K., Pavlidou E., Deliyanni E.A., Papageorgiou G.Z., Terzopoulou Z., Bikiaris D.N., Effect of nanofiller's size and shape on the solid state microstructure and thermal properties of poly(butylene succinate) nanocomposites, Thermochimica Acta, 2014, **590** (12), 181–190.

Papageorgiou G. Z., Bikiaris D. N., Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates). A comparative study, Polymer, 2005, **46**(26), 12081–12092.

Papageorgiou G.Z., Achilias D.S., Bikiaris D.N., Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(butylene succinate) under Isothermal and Non-Isothermal Conditions, Macromol. Chem. Phys. 2007, **208** (5), 1250–1264.

Phua Y.J., Chow W.S., Mohd Ishak Z.A., Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites, 2012, **7**(4), 340-354.

Pöhls J.H., Schütt F., O'Neill C., Shree S., Johnson M.B., Mishra Y.K., Adelung R., White M.A., Thermal and electrical transport properties in multi-walled carbon nanotube-coated ZnO tetrapods and self-entangled multi-walled carbon nanotube tubes, Editors: Hurt R.H., Carbon, 3rd, 1-28, 2019.

Pramoda K.P., Linh N.T.T., Zhang C., Liu T., Multiwalled Carbon Nanotube Nucleated Crystallization Behavior of Biodegradable Poly(butylene succinate) Nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science, 2009, **111**(6), 2938-2945.

Ramirez N.V., Sanchez-Soto M., Illescas S., Gordillo A., Thermal Degradation of Polyoxymethylene Evaluated with FTIR and Spectrophotometry, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2009, **48**(5), 470-477.

Rault J., Macromolecular Chemistry and Physics, Editors: Taylor&Francis, Polymer Reviews, 37rd, London, 335-348, 1997.

Rauwendaal, C., Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Vol 2, 4th ed., John Wiley & Sons, 2001.

Reimer W., Scanning Electron Microscopy-Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer, New York, 1998.

Rémond, Y., Védrines M., Polymer Testing, 23rd, Elsevier, Singapur, 2004.

Rudnik E., Compostable Polymer Properties and Packaging Applications, Compostable Polymer Materials, 3rd ed., National Research Institute, Jozefow, Poland, 217-248, 2013.

S. Pazenok, N. Lui, I. Gerus, and O. Balabon, 2012, U. S Patent No. 8 222 435, Bayer Crop Science AG (Monheim, DE).

Sabel H.D., Schlaft H., Unger P., Ziegler U., Thermoplaste: Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester Editors: Bottenbruch L., Polyacetale, 3rd, Munich, Vienna, 300–395, 1992.

Salvetat J.P., Bonard J.M., Thomson N.H., Kulik A.J., Forró L., Benoit W., Zuppiroli L., Mechanical properties of carbon nanotubes, Applied Physics A Materials Science & Processing, 1999, **69**(7), 255-260.

Sandler, S. R., Karo, W., Bonesteel. J. and Pearce, E. M., Polymer Synthesis and Characterization: A Laboratory Manual, Academic Press, San Diego, CA, 1998.

Sextro G., Polyoxymethylenes, Editors: Hoechst A.G., Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 29rd, Frankfurt, Germany, 368-380, 2012.

Seymour, R.B., Carraher, C.E., Structure-Property Relationships in Polymers, Plenum Press, New York, 1984.

Shi J., Jing B., Zou X., Luo H., Dai W., Investigation on thermo-stabilization effect and nonisothermal degradation kinetics of the new compound additives on polyoxymethylene, Journal of Materials Science, 2009, **44**(5), 1251–1257.

Shih Y.F., Chen L.S., Jeng R.J., Preparation and properties of biodegradable PBS/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, Polymer, 2008, **49**(4), 4602-4611.

Showaib E.A., Wyzgoski M.G., Effect of stabilizer on fatigue resistance of a polyoxymethylene (acetal) copolymer, Journal Of Materials Science, 2002, **37**(8), 1895-1905.

Smith B. C., Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, CRC Press, USA, 2011.

Song L., Qiu Z., Influence of low multi-walled carbon nanotubes loadings on the crystallization behavior of biodegradable poly(butylene succinate) nanocomposites, Polymer Advanced technologies, 2011, **22**(6), 1642-1649.

Stuart B. H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Guildford, 2003.

Stuart B. H., *Polymer Analysis*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2003.

Stuart B.H., *Analytical Techniques in the Sciences*, editors: Barbara H Stuart, *Polymer Analysis*, Chapter 5 ,21-170,2003.

Tan B., Qu J., Liu L., Feng Y., Hu S., Yin X., Non-isothermal crystallization kinetics and dynamic mechanical thermal properties of poly(butylene succinate) composites reinforced with cotton stalk bast fibers, *Thermochimica Acta*, 2011, **525**(3), 141– 149.

Then Y.Y., Ibrahim N.A., Zainuddin N., Chieng B.W., Ariffin H., Yunus W.Z., Effect of 3-aminopropyltrimethoxsilane on Chemically Modified Oil Palm Mesocarp Fiber/Poly(butylene succinate) Biocomposite, Silane&palm-plastic composite, 2015, **10**(2), 3577-3601.

Tserki V., . Matzinos P., Pavlidou E., Panayiotou C., Biodegradable aliphatic polyesters. Part II. Synthesis and characterization of chain extended poly(butylene succinate-co-butylene adipate), *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(2), 377-384.

Tüccar N., Epoksi-Poss Nanoparçacıklarının Poli(Laktik Asit) Temelli Polimer Karışımlarında Uyumlaştırıcı Olarak Kullanılabilme Potansiyelinin Araştırılması, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2019, 544771.

Uchida T., Tadokoro H., Structural Studies of Polyethers. IV. Structure Analysis of the Polyoxymethylene Molecule by Three-Dimensional Fourier Syntheses, *Journal Of Polymer Science: Part A-2*, 1967, **5**(2), 63-81.

Vyazovkin S., Dranca I., Isoconversional Analysis of Combined Melt and Glass Crystallization Data, *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, **207**(1), 20-25.

Wallner G., Geretschlager K., Hintersteiner I., Buchberger W., Characterization of polyoxymethylene for backsheets of photovoltaic modules, *Journal of Plastic Film&Sheeting*, 2016, **0**(0),1-17.

Wilski H., Der kristalline Anteil des Polyoxymethylens, *Die Makromolekulare Chemie*, 1971,**50**(19),209-222.

Xanthos M., Todd D. B., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2005.

Xu J., Guo B., Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization, *Biotechnol. J.*, 2010, **5**(9), 1149–1163.

Xu X., Zhang H., Tong B., li B., Zhang Y., Mechanical and thermal properties of polyoxymethylene-matrix composites filled with multi-walled carbon nanotubes-coated milled glass fiber, *Journal of composite materials*, 2019,**2**(5), 1-16.

Yahiro S., Morishita H., 1999, U.S Patent No.5 959 036, United States Patent, Osaka, Japan.

Yarici T., Kodal M., Ozkoc G., Non-isothermal crystallization kinetics of Poly(Butylene succinate) (PBS) nanocomposites with different modified carbon nanotubes, *Polymer*, 2018, **146**,361-377.

Yarıcı T., Yüzeği Modifiye Edilmiş Grafen ve Karbon Nanotüpün Poli(Bütülen Süksinat)'ın İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiğine Etkilerinin İncelenmesi, yüksek lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2018,494758.

Zeng Y., Ying Z., Du J., Cheng H., Effects of Carbon Nanotubes on Processing Stability of Polyoxymethylene in Melt-Mixing Process, *Journal of Physical Chemistry*, 2007, **111**(3), 13945-13950.

Zhao P., Liu W., Wu Q., Ren J., Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends, *Journal of Nanomaterials*, 2010, **7**(5),1-8.

Zhao X., Ye L., Preparation, Structure, and Property of Polyoxymethylene/Carbon Nanotubes Thermal Conductive Composites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2010, **48**(7), 905–912.

Zhao X., Ye L., Structure and mechanical properties of polyoxymethylene/multi-walled carbon nanotube composites, *Composites., Part B*, 2011, **42**(9), 926-933.

Zheng R., Tanner R.I., Fan X.-J., Injection Molding: Integration of Theory and Modeling Methods, Springer Science & Business Media, Berlin, 2011.

Zhou S., Lei X., Mei J., Hrymak A., Kamal M., Zou H., Microinjection molding of polyoxymethylene/multiwalled carbon nanotubes composites with different matrix viscosities, *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, **1**(2), 1-14.

Zhou W.Y., Duan B., Wang M., and Cheung W.L., Crystallization kinetics of poly(L-lactide)/carbonated hydroxyapatite nanocomposite microspheres, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113**(6), 4100-4115.

URL-1: https://cekmekoyevdenevenakliyat.org/wiki/Polybutylene_succinate (Son Erişim Tarihi: 05.10.2019).

URL-2: <http://www.microscopyu.com/articles/polarized/polarizedintro.html> (Son Erişim Tarihi:07.11.2019).

URL-3: <https://www.mccrone.com/product/linkam-thms600-thermal-stage/>, (Ziyaret tarihi: 11 Kasım 2019).

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Usluel C., Yarıcı T., Özkoç G., Kodal M., PBS/POM Karışımlarının İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiğine MWCNT'nin Etkisinin İncelenmesi, *31.Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 10-13 Eylül 2019.

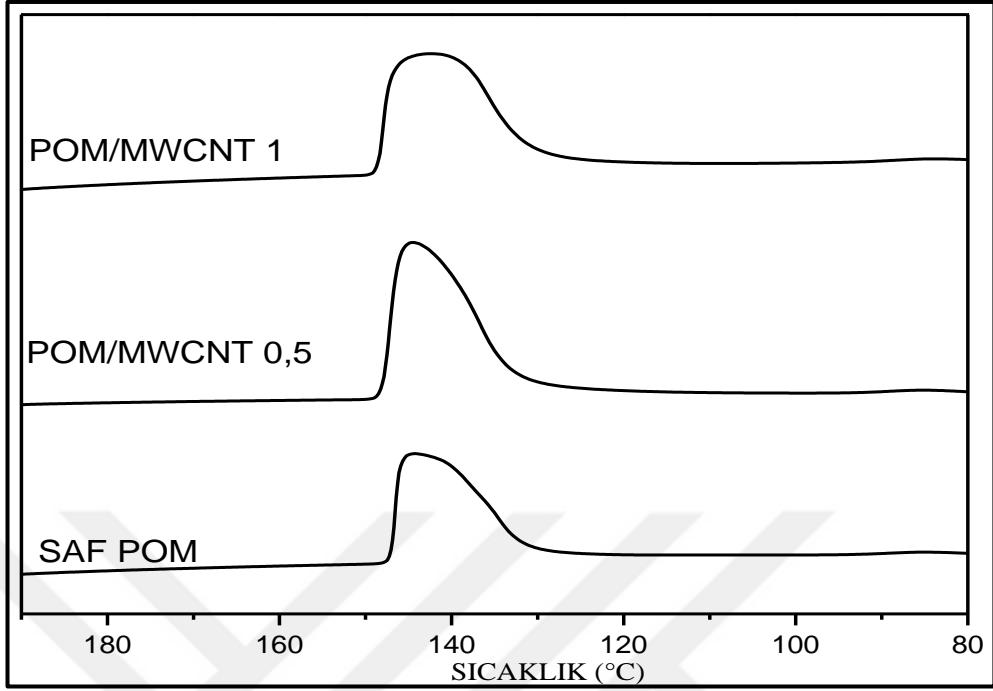
Uzuner A., **Usluel C.**, Yazıcı N., Özkoç G., Kodal M., Polimer Karışımlarının Uyumlaştırılmasında Yeni Nesil Hibrit Nanoparçacıklarının Etkisinin İncelenmesi, *3. Uluslararası 19 Mayıs Yenilikçi Bilimsel Yaklaşımlar Kongresi*, Samsun, Türkiye, 16-19 Mayıs 2020.

Kodal M., **Usluel C.**, Yarıcı T., Özkoç G., PBS/POM Karışımlarının İzotermal Olmayan Kristalizasyon Kinetiğinin İncelenmesi, Uluslararası Katılımlı, *VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Poster Sunum, Eskişehir, Türkiye, 9-12 Eylül 2018.

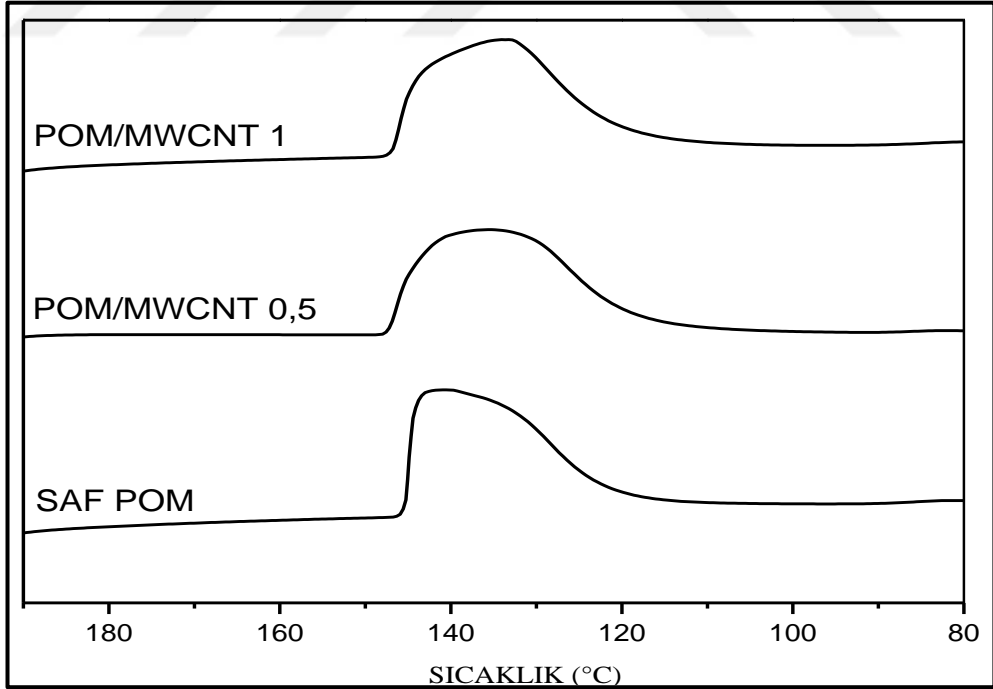


EKLER

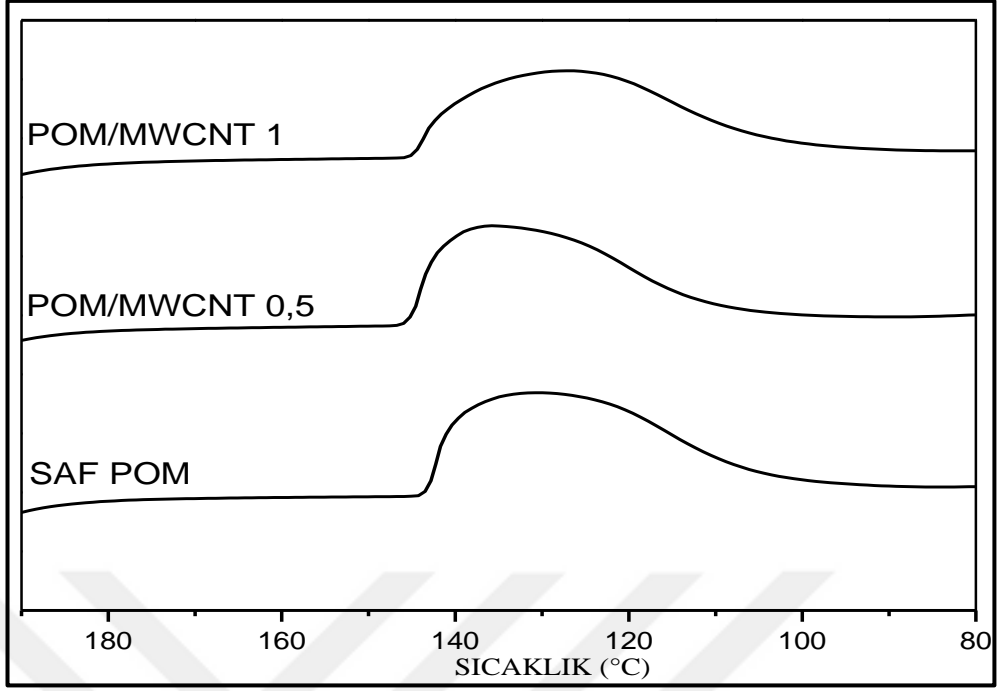
Ek-A



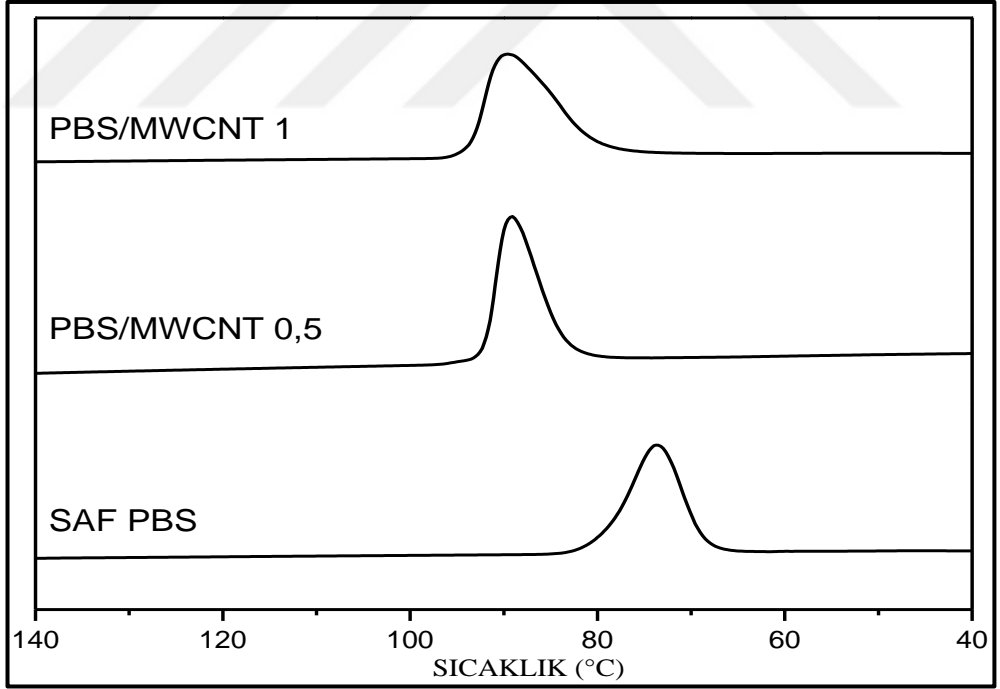
Şekil A.1. Saf POM ve MWCNT miktarına göre POM/MWCNT nanokompozitlerin 15 °C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



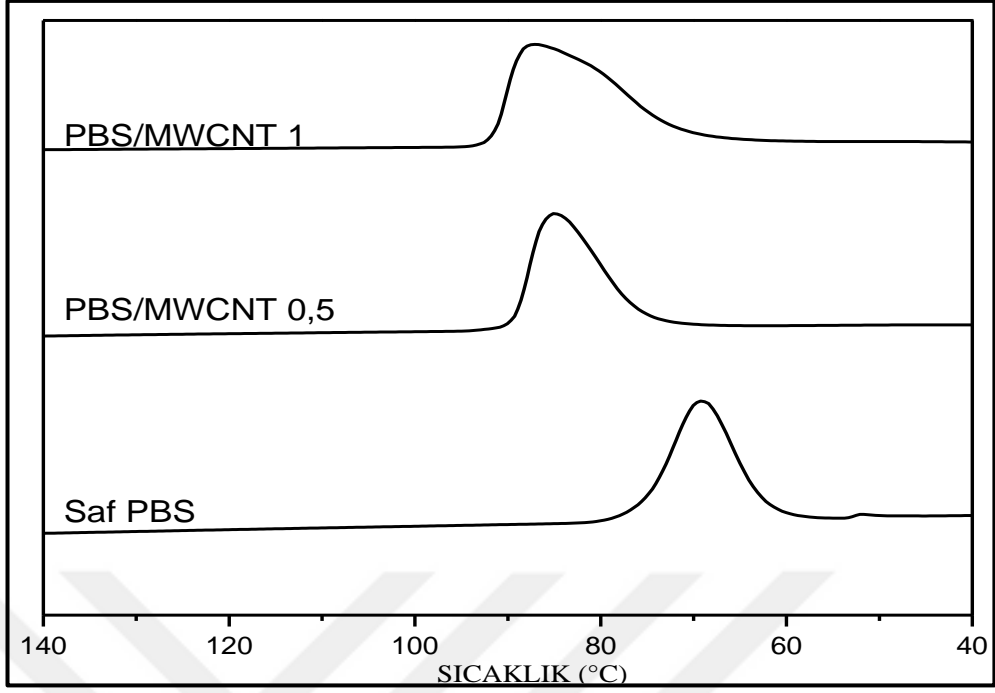
Şekil A.2. Saf POM ve MWCNT miktarına göre POM/MWCNT nanokompozitlerin 25 °C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



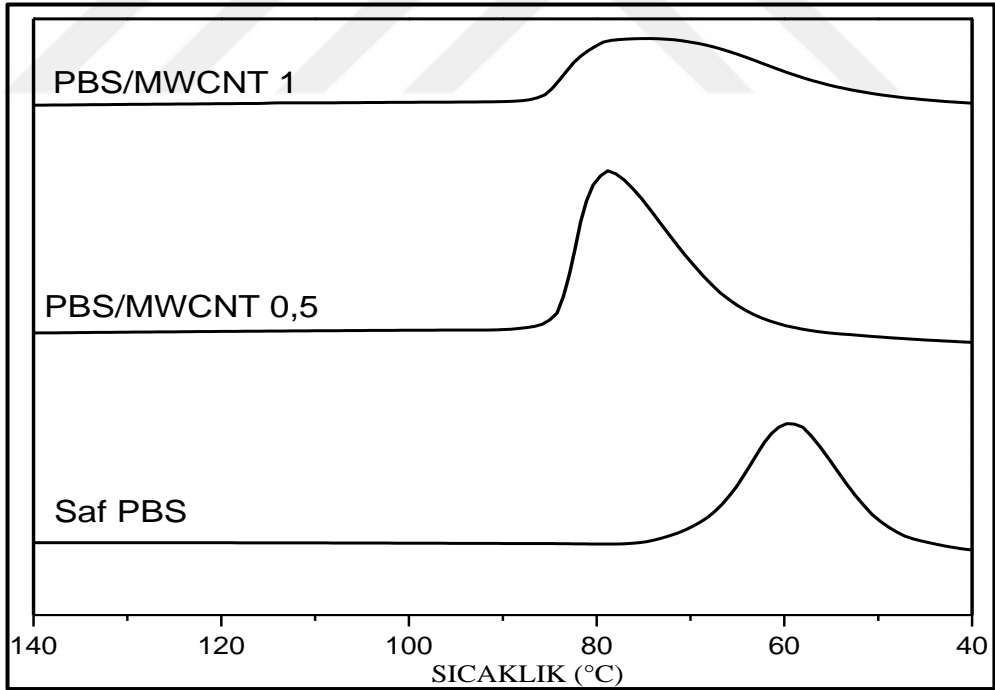
Şekil A.3. Saf POM ve MWCNT miktarına göre POM/MWCNT nanokompozitlerin 50 °C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



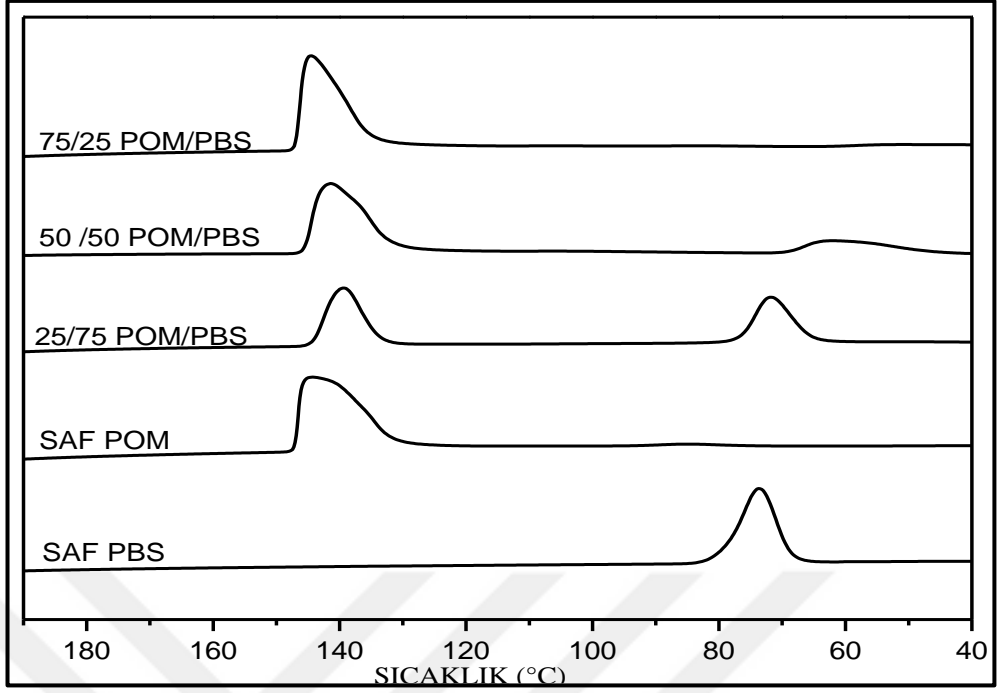
Şekil A.4. Saf PBS ve MWCNT miktarına göre PBS/MWCNT nanokompozitlerin 15 °C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



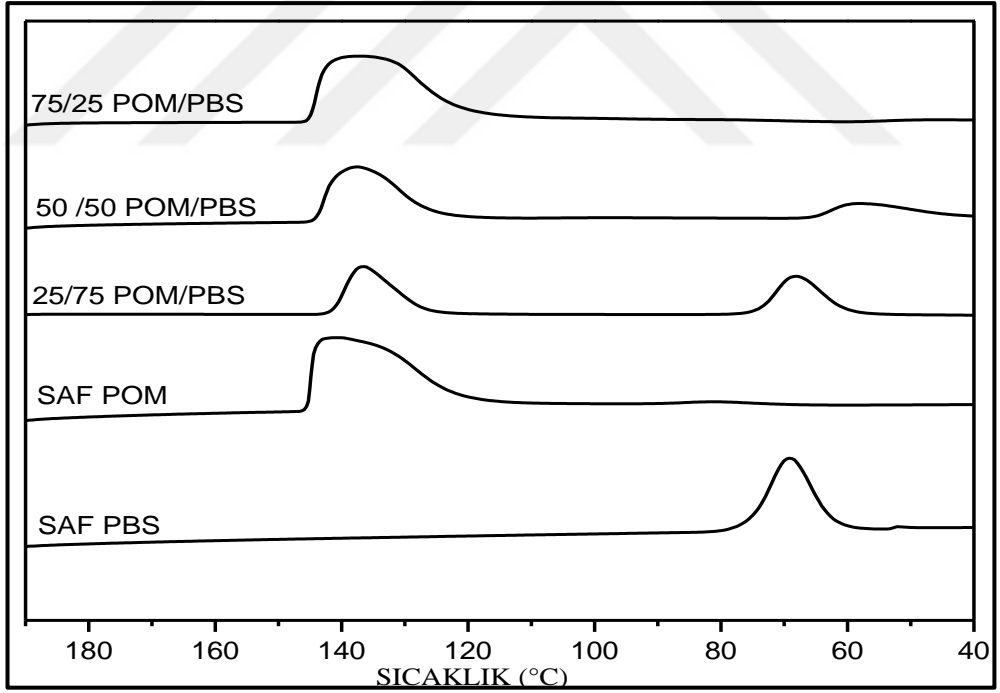
Şekil A.5. Saf PBS ve MWCNT miktarına göre PBS/MWCNT nanokompozitlerin 25 °C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



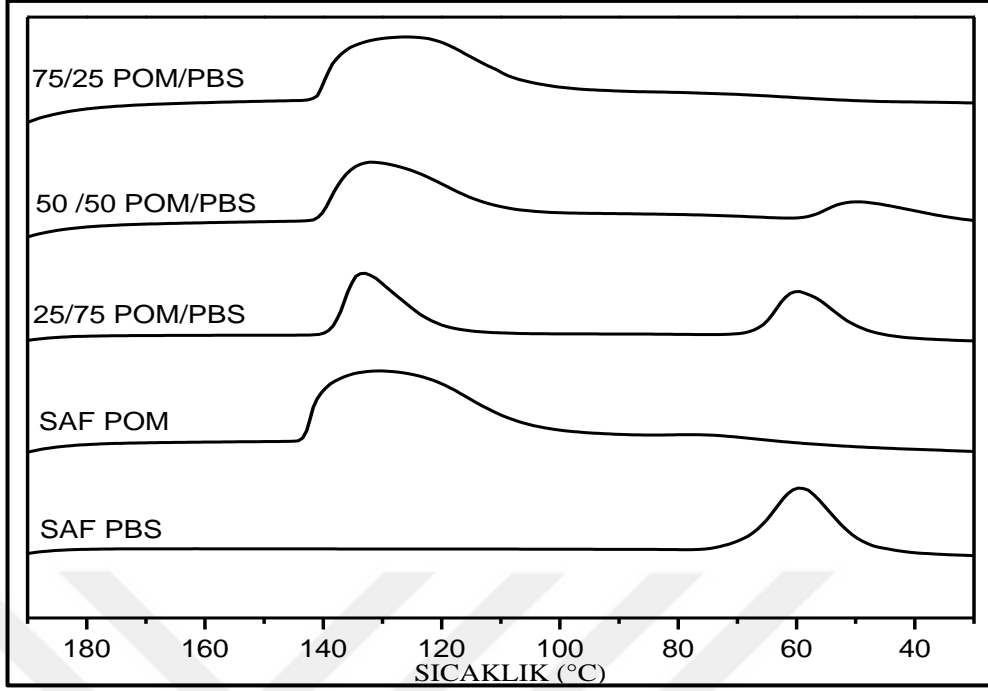
Şekil A.6. Saf PBS ve MWCNT miktarına göre PBS/MWCNT nanokompozitlerin 50 °C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



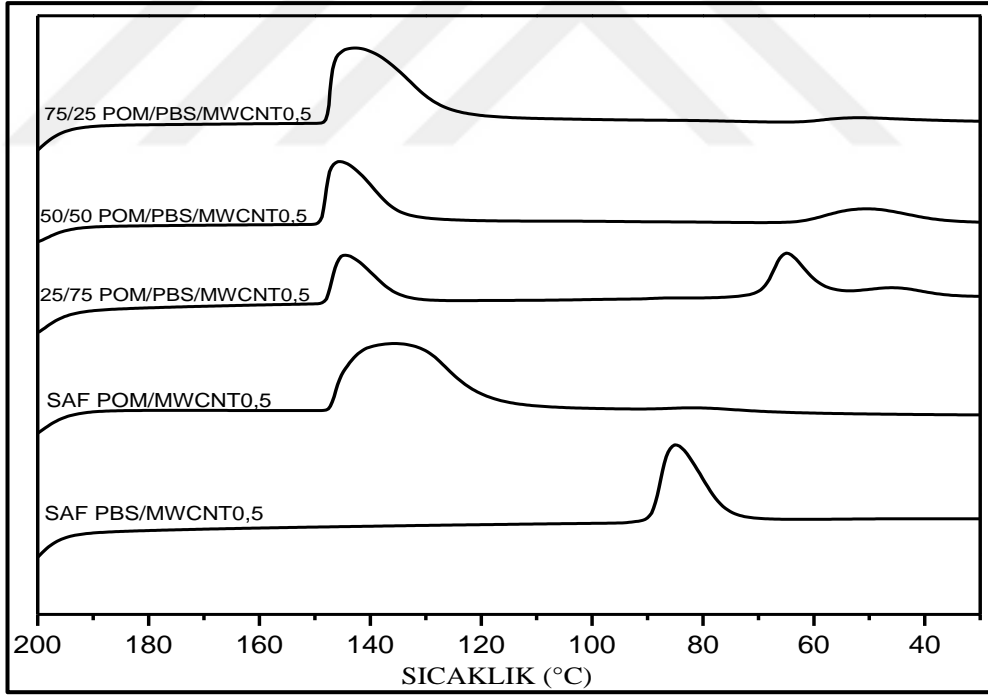
Şekil A.7. Saf POM ve Saf PBS miktarına göre POM/PBS nanokompozitlerin 15°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



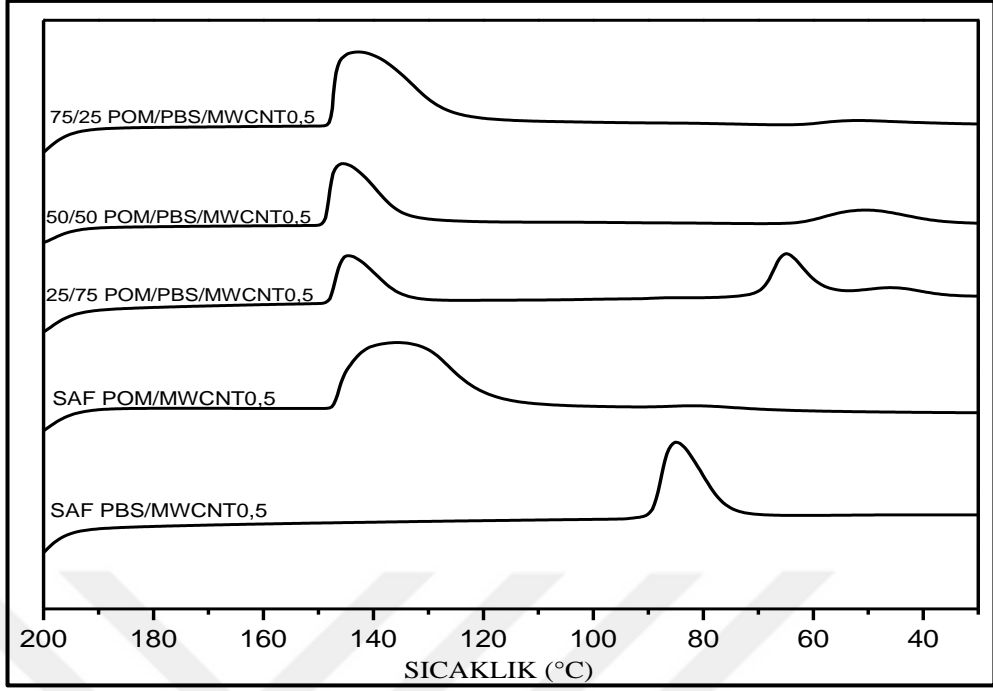
Şekil A.8. Saf POM ve Saf PBS miktarına göre POM/PBS nanokompozitlerin 25°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



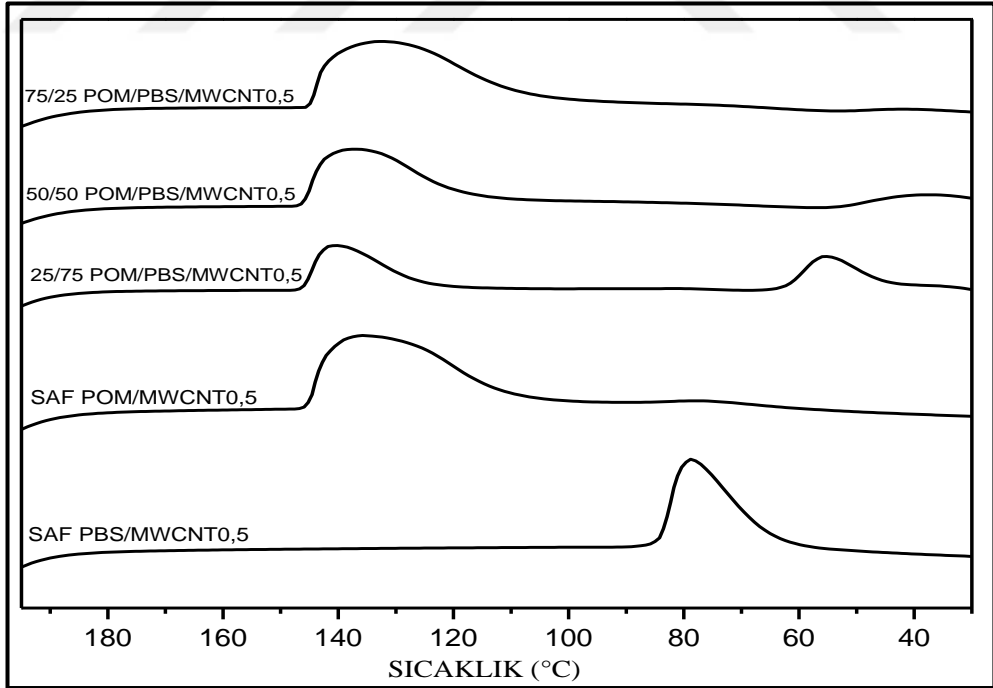
Şekil A.9. Saf POM ve Saf PBS miktarına göre POM/PBS nanokompozitlerin 50°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



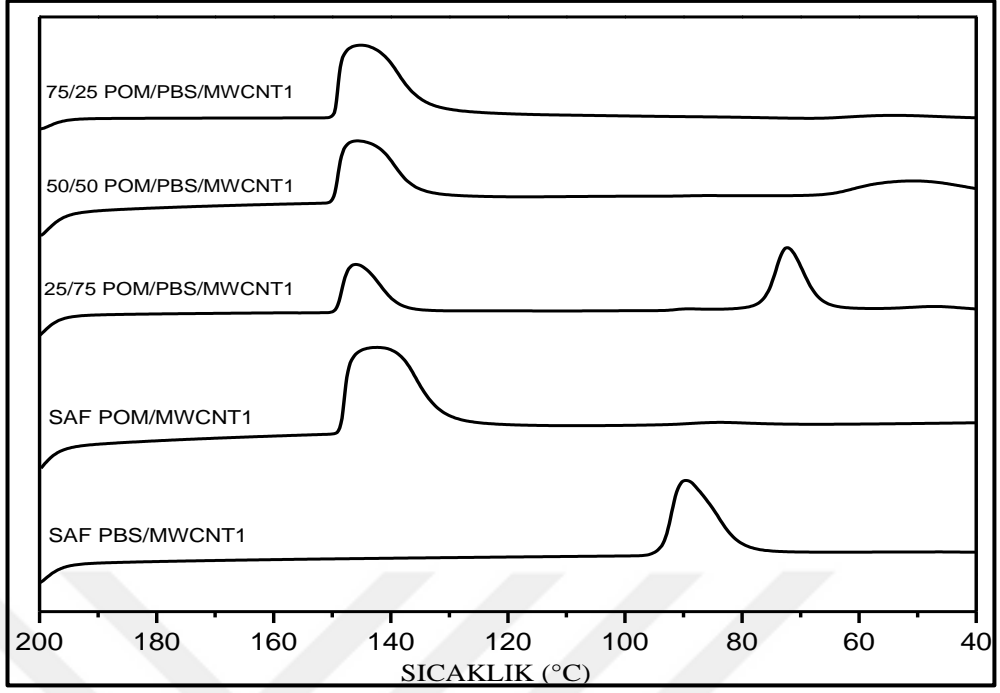
Şekil A.10. POM/MWCNT0,5 ve PBS/MWCNT0,5 miktarına göre POM/PBS/MWCNT0,5 nanokompozitlerin 15°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



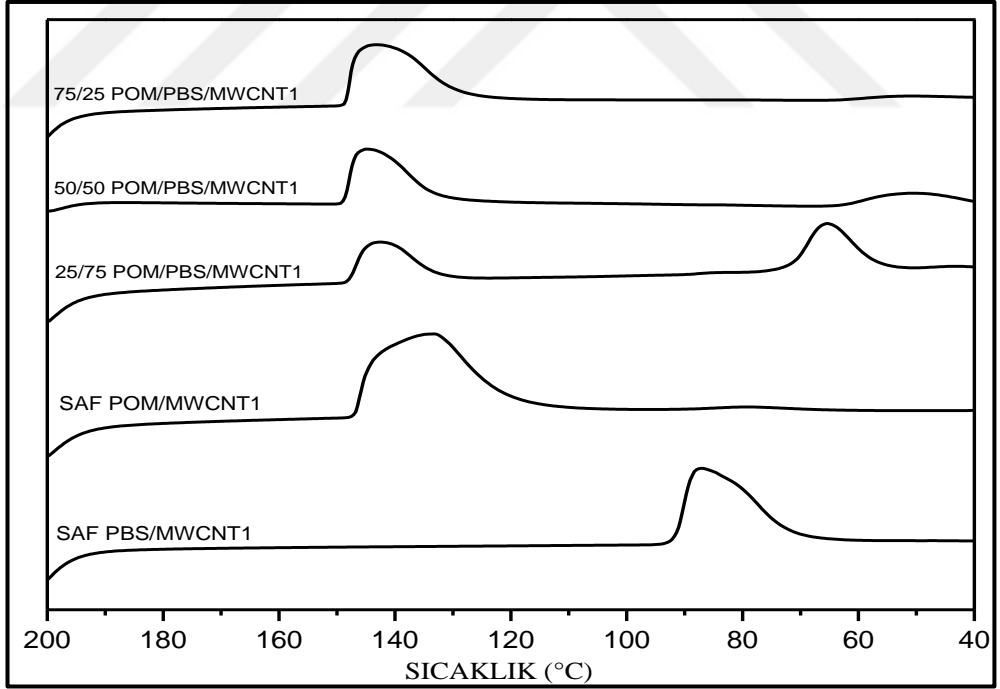
Şekil A.11. POM/MWCNT0,5 ve PBS/MWCNT0,5 miktarına göre POM/PBS/MWCNT0,5 nanokompozitlerin 25°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



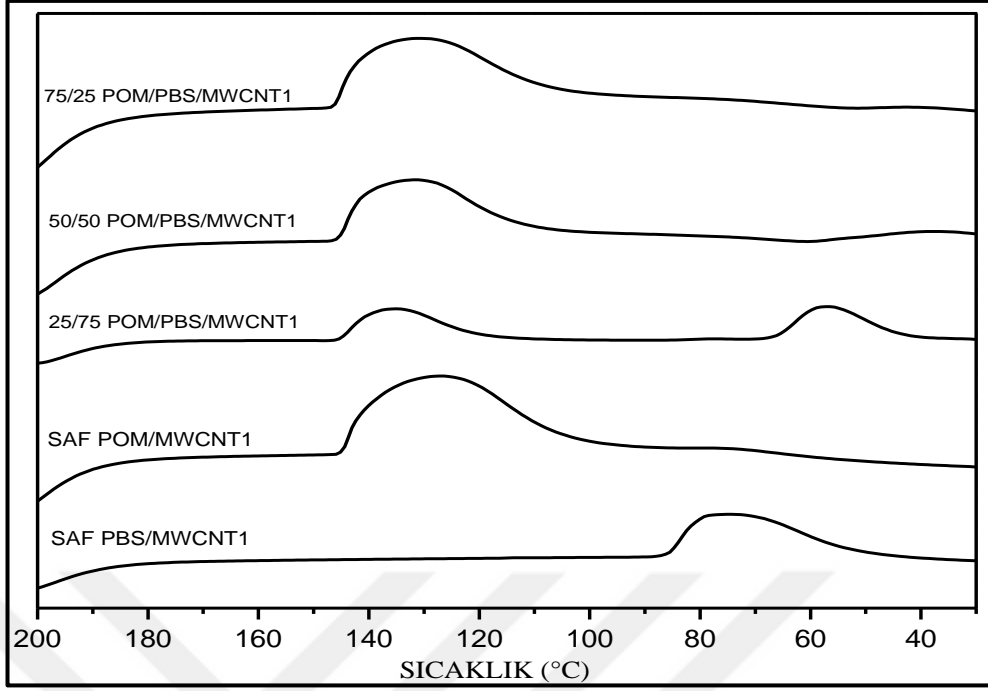
Şekil A.12. POM/MWCNT0,5 ve PBS/MWCNT0,5 miktarına göre POM/PBS/MWCNT0,5 nanokompozitlerin 50°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil A.13. POM/MWCNT1 ve PBS/MWCNT1 miktarına göre POM/PBS/MWCNT1 nanokompozitlerin 15°C/dak soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil A.14. POM/MWCNT1 ve PBS/MWCNT1 miktarına göre POM/PBS/MWCNT1 nanokompozitlerin 25°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları



Şekil A.15. POM/MWCNT1 ve PBS/MWCNT1 miktarına göre POM/PBS/MWCNT1 nanokompozitlerin 50°C/dk soğutma hızında elde edilmiş DSC termogramları

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise eğitimini Ankara’da tamamlamıştır. 2012 yılında Kocaeli Üniversitesi Köseköy Meslek Yüksekokulu Kimya Teknolojisi bölümünden 2014 yılında bölüm birincisi ve okul ikincisi dereceleriyle mezun olmuştur. 2014-2018 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünde lisans eğitimini tamamlamıştır. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğretimine başlamıştır. 2019 Haziran ayından itibaren Kale Balata Otomotiv Sanayi ve Ticaret A.Ş.’de AR-GE bölümünde kimya mühendisi olarak görev almaktadır.

