

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİMDALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**FARKLI UYUMLAŞTIRICILARIN İNDİRGENMİŞ GRAFEN
OKSİT TAKVİYELİ POLİ(ETİLEN TERAFTALAT) /
POLİ(BÜTİLEN TERAFTALAT) NANOKOMPOZİTLERİNİN
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

CANAN ÖZTÜRK

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

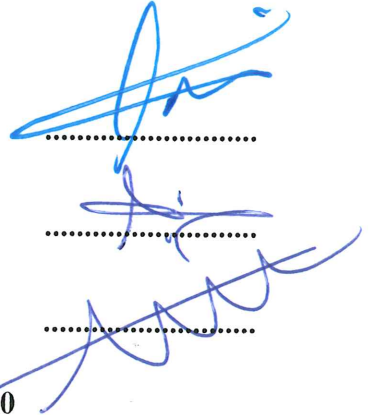
YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI UYUMLAŞTIRICILARIN İNDİRGENMİŞ GRAFEN
OKSİT TAKVİYELİ POLİ(ETİLEN TERAFTALAT) /
POLİ(BÜTİLEN TERAFTALAT) NANOKOMPOZİTLERİNİN
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

CANAN ÖZTÜRK

Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi İkrime Orkan UÇAR
Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi
Doç. Dr. Mehmet KODAL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 16.01.2020



ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamın her aşamasında beni dinleyen, anlayan, bilgisiyle ve hayat tecrübeleriyle her daim yol göstericim olan desteğini her zaman hissettiğim kıymetli hocam, Sayın Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ'a, sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Kendisine duyduğum sevgiyi ve saygıyı kelimelerle ifade edemeyeceğim hayat arkadaşım ve can yoldaşım, sevgili eşim Melih ÖZTÜRK, hayatıma girdiği, günden bugüne benim için yaptığı tüm fedakârlıklar, yardımlar ve bana karşı gösterdiği sonsuz sabrı için teşekkür ederim.

Tez dönemimde dünyaya gelen ve bize en güzel hediye olan biricik oğlum Aybars ÖZTÜRK, sayende bu hayatta ki en güzel en değerli duygulardan biri olan anne olmayı tatmış oldum. Bunun için sana çok teşekkür ederim.

Kilometrelerce uzakta olsalar bile manevi desteğini esirgemeyen canım annem, babam ve kardeşlerime YILIKYILMAZ ailesine çok teşekkür ederim.

Manevi desteğini esirgemeyen bana inanan ÖZTÜRK ve ARTİK ailesine teşekkür ederim.

Sorduğum soruları hiçbir zaman cevapsız bırakmayan ve yardımlarını esirgemeyen iyi ki tanıdım dediğim başta Bedriye ÜÇPINAR olmak üzere Hülya Sema KÖKER, Ezgi BİÇER, Sema SAMATYA YILMAZ, Tuba ÜNÜGÜL ve polimer laboratuvarında birlikte çalıştığım tüm arkadaşlarıma bilgilerini ve desteklerini sağladıkları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak - 2020

Canan ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	ix
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	4
1.1. Polietilen Teraftlat (PET)	4
1.2. Polibütülen Tereftalat (PBT).....	5
1.3. PET ve PBT Uyumu	7
1.4. Grafen	10
1.5. Uyumlaştırıcılar	12
1.5.1. Joncryl	12
1.5.2. 1,4 Fenilen Bis(2-oksazolin) (PBO).....	12
1.5.3. Glisidil isooktil polihedral oligomerik silseskioksan (GPOSS).....	13
1.6. Literatürde PET, PBT Karışımları İle İlgili Çalışmalar	13
1.7. PET, PBT Karışımı İçin Kullanılan Üretim Teknikleri	17
1.7.1. Ekstrüzyon.....	17
1.7.2. Enjeksiyonlu kalıplama	18
1.8. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri.....	19
1.8.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	19
1.8.2. Çekme testi	20
1.8.3. Dinamik mekanik analiz (DMA).....	21
1.8.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	22
1.8.5. Termogravimetrik analiz (TGA)	23
1.8.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	23
1.8.7. İletkenlik ölçümleri	24
1.8.7.1. Isıl iletkenlik	24
1.8.7.2. Elektriksel iletkenlik	25
2. MALZEMELER VE METOD.....	26
2.1. Malzemeler	26
2.2. Nanokompozitlerin Hazırlanması.....	27
2.3. Yöntem	27
2.4. Karakterizasyon.....	29
2.4.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	29
2.4.2. Çekme testi	29
2.4.3. Dinamik mekanik analiz (DMA).....	30
2.4.4. Termogravimetrik analiz (TGA)	30
2.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre.....	31
2.4.6. Taramalı elektron mikroskobu	31
2.4.7. Isıl iletkenlik testi	32

2.4.8. Elektriksel iletkenlik testi	32
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	34
3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi	34
3.2. Çekme Testi Sonuçları	37
3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analiz Sonuçları	45
3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları	46
3.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Sonuçları	50
3.6. Elektriksel İletkenlik	54
3.7. Isıl İletkenlik	57
3.8. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi	57
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	61
EKLER	67
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	69
ÖZGEÇMİŞ	70



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Polietilen Tereftalat Sentezi	5
Şekil 1.2.	Grafitten rGO sentez mekanizması	11
Şekil 1.3.	Joncryl'in kimyasal yapısı.....	12
Şekil 1.4.	PBO'nun kimyasal yapısı.....	12
Şekil 1.5.	GPOSS'un kimyasal yapısı	13
Şekil 1.6.	Çift vidalı ekstrüder ve kısımları.....	17
Şekil 1.7.	Enjeksiyon cihazı ve kısımları.....	18
Şekil 1.8.	Kimyasal bağların hareketleri.....	19
Şekil 1.9.	Polimerik malzemeler için tipik bir gerilim-uzama eğrisi.....	20
Şekil 1.10.	Gerilim-Gerinim eğrisi	21
Şekil 1.11.	Tipik amorf bir polimer için viskoelastik spektrum	21
Şekil 1.12.	DSC termogramından elde edilen termal geçişler.....	22
Şekil 1.13.	TGA cihazının şematik görünümü	23
Şekil 1.14.	SEM cihazının çalışma mekanizması.....	24
Şekil 1.15.	İletken kompozitlerin kullanım alanları (A) ve perkolasyon teorisinin ve kompozitlerin iletken ağının şematik gösterimi (B).....	25
Şekil 2.1.	Laboratuvar ölçekli mini-ekstruder	28
Şekil 2.2.	DSM Xplore 12 cc Injection Molding marka enjeksiyonlu kalıplama cihazı.....	28
Şekil 2.3.	Kullanılan FTIR cihazının genel görünümü.....	29
Şekil 2.4.	Çekme cihazının genel görünümü	29
Şekil 2.5.	Metravib DMA cihazı genel görünümü	30
Şekil 2.6.	Mettler Toledo TGA 1 test cihazı.....	30
Şekil 2.7.	Mettler Toledo DSC 1 cihazı.....	31
Şekil 2.8.	Isıl iletkenlik ölçüm cihazı	32
Şekil 2.9.	Elektriksel iletkenlik ölçümlerinin gerçekleştirildiği düzenek.....	32
Şekil 3.1.	rGO FTIR spektrumu	34
Şekil 3.2.	GPOSS içeren kompozitin karşılaştırmalı FTIR spektrumu	35
Şekil 3.3.	Joncryl içeren kompozitin karşılaştırmalı FTIR spektrumu	36
Şekil 3.4.	GPOSS içeren kompozitin karşılaştırmalı FTIR spektrumu.....	36
Şekil 3.5.	GPOSS içeren kompozitlerin çekme dayanımı değerleri.....	37
Şekil 3.6.	Joncryl içeren kompozitlerin çekme dayanımı değerleri.....	38
Şekil 3.7.	PBO içeren kompozitlerin çekme dayanımı değerleri.....	38
Şekil 3.9.	GPOSS içeren 70PET/30PBT %1 rGO kompozitlerinin kopma uzama değerleri	40
Şekil 3.10.	Joncryl içeren kompozitlerin kopma uzama değerleri.....	40
Şekil 3.11.	PBO içeren kompozitlerin kopma uzaması değerleri	41
Şekil 3.12.	Kompozitlerin karşılaştırılmalı kopma uzaması değerleri	42
Şekil 3.13.	GPOSS içeren kompozitlerin modül değerleri	43
Şekil 3.14.	Joncryl içeren kompozitlerin modül değerleri.....	43
Şekil 3.15.	PBO içeren kompozitlerin kopma uzaması değerleri.....	44
Şekil 3.16.	Kompozitlerin karşılaştırılmalı modül değerleri	44
Şekil 3.17.	GPOSS içeren kompozitlerin TGA eğrileri.....	48

Şekil 3.18.	JONCRYL içeren kompozitlerin TGA eğrileri	48
Şekil 3.19.	PBO içeren kompozitlerin TGA eğrileri	49
Şekil 3.20.	Uyumlaştırıcı içeren 70 PET-30 PBT kompozitlerinin TGA eğrileri.....	49
Şekil 3.21.	GPOSS içeren PET/PBT kompozitlerinin depo modülü değerleri	50
Şekil 3.22.	Joncryl içeren PET/PBT kompozitlerinin depo modülü değerleri.....	51
Şekil 3.23.	PBO içeren PET/PBT kompozitlerinin depo modülü değerleri	51
Şekil 3.24.	GPOSS içeren PET/PBT kompozitlerinin sönümleme faktörleri	52
Şekil 3.25.	JONCRYL içeren PET/PBT kompozitlerinin sönümleme faktörleri.....	53
Şekil 3.26.	PBO içeren PET/PBT kompozitlerinin sönümleme faktörleri	54
Şekil 3.27.	GPOSS içeren PET/PBT kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri.....	55
Şekil 3.28.	Joncryl içeren PET/PBT kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri.....	55
Şekil 3.29.	PBO içeren PET/PBT kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri	56
Şekil 3.30.	Isıl iletkenlikleri.....	57
Şekil 3.31.	Kompozitlerin SEM mikrografı (x1500).....	58
Şekil A.1.	Farklı oranlarda uyumlaştırıcı içeren 70PET-30PBT kompozit malzemenin karşılaştırmalı DSC eğrileri	68

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler	26
Tablo 3.1. Örneklerin DSC sonuçları	45
Tablo 3.2. Uyumlaştırıcı içeren PET/PBT rGO kompozitlerinin TGA sonuçları	47
Tablo 3.3. 70PET/30PBT ve nanokompozitlerin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri	56



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E'	: Depo modülü, (Pa)
E''	: Kayıp modülü, (Pa)
T	: Sıcaklık, (°C)
Tan δ	: Sönümlenme faktörü
Tcc	: Soğuk kristalizasyon sıcaklığı, (°C)
Tendset	: Bozunmanın son erdiği sıcaklık, (°C)
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı, (°C)
Tm	: Erime sıcaklığı, (°C)
Tmax	: Bozunma hızının max. olduğu sıcaklık, (°C)
Tonset	: Bozunmanın başladığı sıcaklık, (°C)
Xc	: Kristalinite, (%)
ΔH_c	: Kristalizasyon entalpisi, (J/g)
ΔH_f	: Erime entalpisi, (J/g)

Kısaltmalar

DMA	: Dinamical Mechanical Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
FTIR	: Fourier Transforms Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GPOSS	: Glisidil İsooktil Polihedral Oligomerik Silseskioksan
JONCRYL	: Stiren Akrilik Temelli Joncryl
PBO	: 1,4 Fenilen bis (2-oksazolin)
PBT	: Poli (bütilen teraftalat)
PET	: Poli (etilen teraftalat)
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)

FARKLI UYUMLAŞTIRICILARIN İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT TAKVİYELİ POLİ (ETİLEN TERAFTALAT) / POLİ (BÜTİLEN TERAFTALAT) NANOKOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

ÖZET

İki veya daha fazla polimerin harmanlanması ile istenen özelliklere sahip yeni polimerik malzemelerin elde edilmesi günümüzde kullanılan yararlı bir yöntemdir. Ancak, çoğu polimer karışımı uyumlu olmadığından karışımın istenilen özelliklere ulaşması için uyumlaştırıcılar kullanılır. Polimer matris içinde uyumlaştırıcı kullanılması ekonomik ve basit bir yöntemdir. Uyumlaştırıcılar polimerler ve takviye ile bağ kurabilecek fonksiyonel gruplara sahip olmalıdır. Bu tez çalışmasında Poli(etilen teraftalat)(PET)/Poli(bütülen teraftalat)(PBT) (70/30) karışımına %1 oranında indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve üç farklı uyumlaştırıcı eklenmiştir. Çalışmada, stiren akrilik temelli Joncryl, 1,4 fenilen bisoksazolin (PBO) ve glisidil isooktil polihedral oligomerik silseskioksan (GPOSS) uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Seçilen uyumlaştırıcılar, %0,5 , %1 ,%2 ve %4 oranında kompozitlere eklenmiştir. Nanokompozitler eriyik harmanlama yöntemi ile ekstruderde hazırlanmış ve enjeksiyon kalıplama yöntemi ile kalıplanmıştır. Hazırlanan kompozitlerin mekanik, ısıl, kimyasal, elektriksel ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Bunun için çekme testi, dinamik mekanik analiz (DMA) diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yapılmıştır. Çekme testi sonuçlarına göre en yüksek çekme dayanımı, uyumlaştırıcı olarak GPOSS'un ağırlıkça %1 eklendiği durumda elde edilmiştir. TGA sonuçları, PET/PBT/rGO nanokompozitinin ısıl özelliklerine uyumlaştırıcıların eklenmesinin belirgin bir değişim sağlamadığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: İndirgenmiş Grafen Oksit, Poli(bütülen teraftalat), Poli(etilen teraftalat), Uyumlaştırma.

THE EFFECT OF DIFFERENT COMPATILIZER ON THE PROPERTIES OF REDUCED GRAPHENE OXIDE REINFORCED POLY (ETHYLENE TERAFTALATE) / POLY (BUTYLENED TERAFTALATE) NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

Blending of two or more polymers to obtain novel polymeric materials with the desired properties is a useful method in these days. However, since most polymer mixtures are incompatible, compatibilizer are used to achieve the desired properties for the blend. The use of a compatibilizer in the polymer matrix is an economical and simple method. The compatibilizers should have functional groups capable of bonding with polymers and reinforcing agents. In this thesis, 1wt.% reduced graphene oxide (rGO) and three different compatibilizers were added to the Poly (ethylene terephthalate)/Poly (butylene terephthalate) (PET/PBT-70/30) blends. Joncryl based on styrene acrylic, 1,4 phenylene bisoxazoline (PBO) and glycidyl isooctyl polyhedral oligomeric silsesoxane (GPOSS) were selected as the compatibilizers. The compatibilizers were added to the composites at the range of 0,5-4,0 wt.%. Nanocomposites were prepared by extruder and molded by injection molding method. Mechanical, thermal, chemical, electrical and morphological properties of the prepared composites were investigated. For this purpose, tensile test, dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis were realized. According to the tensile test results, the highest tensile strength value was observed when 1wt.% GPOSS was added to the PET/PBT/1rGO. TGA results showed that there was no significant change in the thermal properties of PET / PBT / Graphene nanocomposite with the addition of compatibilizer.

Keywords: Reduced Graphene Oxide, Poly(butylene terephthalate), Poly (ethylene terephthalate), Compatibilization.

GİRİŞ

Poli (etilen tereftalat) (PET) ve poli (bütilen tereftalat) (PBT) çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılan ticari termoplastik polyesterlerdir. PBT yüksek kristalizasyon hızı ve iyi kalıplanabilme özelliklerine sahiptir ve genel olarak enjeksiyon kalıplama uygulamalarında kullanılmaktadır. PET ise yüksek ısı eğilme sıcaklığı, sertliği ve ekonomik olmasından dolayı kalıplanmış ürün, elyaf ve film üretiminde tercih edilmektedir. Fakat PET'in işlenmesi, düşük erime gücü ve yavaş kristalleşme hızı nedeniyle zordur (Aravinthan, 2005, Rajakumur, 2011).

Polimer harmanlama istenilen özelliklerde yeni polimerik malzemelerin üretilmesi için alternatif bir yöntemdir. Literatürde yapılan çalışmalarda, PET ve PBT'in harmanlanması ile üstün özelliklere sahip yeni bir polimerik malzeme elde etmek için çalışılmıştır. PET ve PBT'nin amorf fazda karışabilir oldukları bilinmektedir (Aravinthan, 2005, Wang, 2008). Amorf fazda karışabilir olan PET/PBT karışımının eksiklikleri nispeten düşük mekanik özelliklere sahip olması ve diğer birçok polimer gibi yalıtkan olmalarıdır. Bu eksiklikleri gidermek için matris içinde grafen ve grafen türevleri gibi nano katkıları kullanılabilir.

Grafen, polimer kompozitlerinin mekanik, elektriksel, termal özelliklerini düşük yükleme oranlarında bile artırabilen potansiyele sahip bir nano dolgudur. Grafen oksit (GO) ise grafen ile karşılaştırıldığında yapısında daha fazla fonksiyonel gruplar bulundurmaktadır. Bu fonksiyonel gruplar matris ile GO arasındaki etkileşimi artırarak dolgunun matris içindeki dağılımını iyileştirebilmektedir. Ancak bu oksijen içeren fonksiyonel gruplar nedeniyle GO yalıtandır. GO'yu elektriksel ve ısı olarak iletken hale getirmek için indirgeme işlemi ile indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilmektedir (Du, 2012).

Kompozit üretiminde kompozit özelliklerinde iyileşmelerin görülebilmesi için grafenin matris içinde ara yüzey etkileşiminin iyi olması gerekmektedir. Grafen dağılımı ve matrisle arayüzey etkileşimi, kompozitten istenilen özellikleri sağlayabilmek için kilit faktörlerdir. Polimer matris ile takviye arasındaki ara yüzey

etkileşimini artırmak için yapıya uyumlaştırıcı eklenmesi kolay ve ekonomik bir yöntemdir. Uyumlaştırıcılar polimer ya da takviye ile bağ kurabilecek fonksiyonel gruplara sahip olmalıdır (Du, 2012 , Frenz, 2008, Song, 2014).

Uyumlaştırıcı ilavesi çoğu durumda ek bir fonksiyonelleştirme adımı gerektirmeden uygulanan basit ve ekonomik bir yöntemdir. Burada ana fikir, arayüzey enerjisinin düşürülmesi sonucu yapışmanın artırılmasıdır. Uyumlaştırıcılar fonksiyonel gruplara sahip bifonksiyonel kimyasallardır. Uyumlaştırıcıların, köprüleme etkisi ile dolgu ile matris arasındaki etkileşimi iyileştirdiği düşünülmektedir (Mittal and Chaudhry 2015; Diez-Pascual ve diğ., 2009).

PET/PBT karışımlarında kullanılacak uyumlaştırıcılar polimerler ve nano katkı ile bağ kurabilecek fonksiyonel gruplara sahip olmalıdır. PET ve PBT zincir sonlarında hidroksil ve karboksil gruplarını içerirler. Tez çalışmasında, literatürden PET/PBT karışımı için kullanılabilir uyumlaştırıcı çeşitleri araştırılmıştır. rGO/PET/PBT kompozitleri için multifonksiyonel epoksi oligomer (Joncryl), glisidil isooktil polihedral oligomerik silseskioksan (GPOSS) ve 1,4 fenilen bisoksazolin (PBO) uyumlaştırıcı olarak belirlenmiştir. Termoplastik PET karışımlarının uyumlaştırılmasında epoksi içeren bileşikler, maleik anhidrid ve metakrilatlar kullanılmaktadır. Epoksi grubunun, hidroksil ve karboksil gruplarının her ikisi ile ve GO yüzeyindeki oksijenli gruplar ile reaksiyon verebilmesi beklenmektedir. Bu nedenle, Joncryl bu çalışmada uyumlaştırıcı olarak seçilmiştir.

Joncryl yapısında epoksi fonksiyonel grupları bulunduran bir zincir uzatıcıdır ve polikondenzasyon polimerleri için kullanılmaktadır. Multifonksiyonel epoksilerin ve Joncryl'in hem PET hem de PBT için zincir uzatıcı ve uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı çalışmalarda literatürde bulunmaktadır (Karlı N.G., 2014).

Bu çalışma için tercih edilen bir diğer uyumlaştırıcı epoksi fonksiyonel grupları içeren GPOSS'dur. POSS, nanodolgununun polimer yapısına eklenmesi ile malzemenin mekanik ve ısıl dayanım gibi özelliklerinin geliştirilebileceği düşünülmüştür.

Epoksi temelli uyumlaştırıcıların yanında, bisoksazolinler de polikondenzasyon polimerleri için etkin zincir uzatıcıları ve pek çok karışım için de reaktif uyumlaştırıcılardır. Bu nedenle, PBO uyumlaştırıcı olarak seçilmiştir. PBO

polikondenzasyon polimerleri için zincir uzatıcılık görevini, karboksil uç gruplarını birbirine bağlayarak yerine getirir.

Tez çalışmasının, birinci bölümünde çalışma kapsamında kullanılan malzemeler, üretim teknikleri, kullanılan karakterizasyon teknikleri ve literatürde yapılan çalışmalar verilmiştir.

Bölüm 2’de tez çalışmasında kullanılan malzemelerin özellikleri, üretim koşulları ve karakterizasyon sırasında kullanılacak deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Bölüm 3’te ise deneysel bulgular verilerek tartışılmıştır. Son bölümde sonuçlar özetlenmiş ve öneriler sunulmuştur.



1. GENEL BİLGİLER

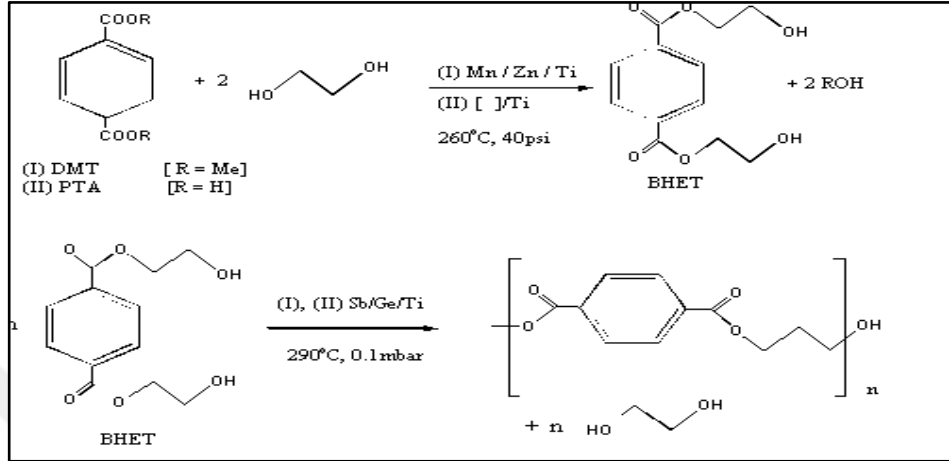
1.1. Polietilen Teraftlat (PET)

Poli(etilen teraftalat) (PET), sentetik poliesterler sınıfının temel polimerlerinden biridir ve endüstriyel uygulamalarda önemli bir yer tutar. İlk olarak J. R. Whinfield ve J. T. Dickson tarafından 1941’de sentezlenen PET, piyasaya ilk defa 1952’de E. I. DuPont de Nemours firması tarafından Mylar ticari adıyla sürülmüştür. Dünyada 70 milyon ton/yıl üretimi yapılan PET, küresel plastik endüstrisinde önemli bir yer tutmaktadır (Whinfield J, 1941). Önceleri lif olarak üretilen PET, 1970’lerde şişe üretiminde kullanılmıştır. İlerleyen yıllar içerisinde tekstil ürünlerinden, endüstriyel liflere, köpüklere, filmlere ve içecek kaplarına kadar pek çok çeşitli uygulama alanları kazanmıştır. Bu uygulamalar arasında en büyük grubu hala lifler oluştururken; PET temelli filmler, en küçük grubu oluştururlar (Fu, 2015).

Poli (etilen tereftalat) (PET), yüksek mekanik ve termal özellikleri, sıvı ve gazlara düşük geçirgenliği ve yüksek kimyasal direncinden dolayı birçok endüstriyel ve günlük uygulamalar için en yaygın kullanılan polyesterdir. PET, kondenzasyon polimerizasyonu ile petrol bazlı monomerlerden üretilir. PET poliester sınıfına ait, termoplastik ve geri dönüştürülebilir bir polimerdir. İyi kimyasal, fiziksel, mekanik ve bariyer (oksijen ve karbondioksit) özellikleri sayesinde yiyecek ve içecek kapları, lif ve film üretiminde kullanılır. PET’in tekstil, ambalaj, fotoğraf filmi, audio videoteyp üretimi, elektrik yalıtımı gibi oldukça geniş bir uygulama alanı vardır (Torres, 2000, Welle, 2011).

PET geri dönüşümlü bir termoplastik polyesterdir. Nem, CO₂ ve O₂ geçirgenliği nedeniyle şişe, elyaf ve film üretiminde yaygın olarak kullanılır. Ancak, her yıl doğal olarak büyük miktarda PET atığı ortaya çıkmaktadır. Bu durumda PET’in çok çeşitli alanlarda kullanımı ve düşük maliyetli olmasının sonucudur (Ahmad, ve diğ., 2012).

Polietilen tereftalatın eldesi: Polietilen tereftalat, tereftalik asit veya dimetil tereftalat'ın monoetilen glikol ile reaksiyonu ile elde edilen bir polimerdir. Bu reaksiyon sıcaklık, katalizörler ve vakum altında gerçekleşen bir reaksiyon olup iki aşamalıdır. PET'in sentez basamakları Şekil 1.1' de gösterildiği gibidir (Otton, 1988).



Şekil 1.1. Polietilen Tereftalat Sentezi

1.2. Polibütilen Tereftalat (PBT)

Poliesterler, zincirlerinde ester grupları içeren doğrusal polimerik moleküllerdir ve bir diasit ile bir diol'ün kondenzasyon tepkimesi ile üretilirler. İlk ticari poliesterler alkid reçineleridir ve I. Dünya Savaşı'ndan sonra alkid reçineleri yüzey kaplaması olarak kullanılmışlardır. Daha sonra 1942 yılına kadar, Carothers tarafından başka poliesterler de sentezlenmeye çalışılsa da ilk yüksek molekül kütleli poliester olan Poli(etilen tereftalat) (PET), II. Dünya Savaşı başlarında İngiltere'de J. Rex Whinfiel ve W. Dickson tarafından sentezlenmiştir. Bu grup daha sonra da PBT'yi sentezlemiştir. Ancak PBT'nin ticarileştirilmesi II. Dünya Savaşı'nın sonuna kadar mümkün olmamıştır.

PBT, endüstriyel öneme sahip yarı kristalin bir termoplastik poliesterdir. Kalıplama yöntemiyle şekillenen PBT'nin özellikleri lif halindeki PBT'nin özelliklerinden daha iyidir. PBT'nin mühendislik plastikleri pazarında yıllık üretim miktarı 800.000 tonu aşmıştır. PBT, PET ile karşılaştırıldığında üstün gelen iyi özelliklerini, yüksek sayılabilecek kristallenme hızına borçludur. PET'den daha hızlı kristallenebilen PBT'nin kristallenebilmesi için çekirdeklenme ajanına ihtiyacı yoktur. Bu hızlı kristallenebilme özelliği PBT'yi enjeksiyonla kalıplama yöntemi için üstün kılar.

PBT'nin erime sıcaklığı PET'e göre düşüktür, bu nedenle düşük sıcaklıklarda kalıplanabilir, hızlı işlenebilir ve üretilebilir. Bunların yanı sıra, PBT'nin özellikleri poliamitlerle karşılaştırıldığında, PBT'nin bazı üstünlüklere sahip olduğu görülür. Bunlardan en önemlisi nem çekme özelliğinin poliamitlere göre çok düşük olmasıdır. Poliamitlerin fiziksel özellikleri nem içeriklerine bağlıken PBT'de böyle bir eksiklik görülmez (Thomas ve Visakh, 2011).

Yarı kristalin özellikteki PBT'nin kristalizasyon derecesi yaklaşık %35-40 civarındadır. Ayrıca Tg değeri yaklaşık 50-60 °C arasındayken, erime sıcaklığı ise 222-232 °C aralığındadır. PBT'nin genel karakteristik özellikleri poliamitlerle, PET arasında yer almaktadır. Düşük üretim maliyeti ve mükemmel kimyasal direnci gibi öne çıkan fiziksel özellikleri sayesinde, PBT, poliamitler için en önemli rakiptir. PBT yüksek dayanım, düşük sıcaklıklarda yüksek tokluk, düşük nem çekme, birçok organik çözücüye karşı iyi direnç gösterme, iyi aşınma direnci ve kolay işlenebilme gibi önemli ve faydalı özelliklere sahiptir. PBT'nin mekanik özellikleri (çekme dayanımı ve modül gibi) diğer mühendislik polimerleri ile karşılaştırılabilir düzeyde olmakla birlikte PA 6,6'dan az miktarda düşük ancak polikarbonattan (PC) yüksektir.

PBT'nin en önemli özelliklerinden biride iyi bir elektriksel yalıtkan polimer olmasıdır ve bu özellik geniş bir sıcaklık-nem aralığında değişmemektedir. Bu da PBT'yi elektrik ve elektronik cihazların üretiminde kullanılmak üzere güvenilir ve uygun bir malzeme yapmaktadır (Thomas ve Visakh, 2011).

PBT, yukarıda bahsedilen özellikleri sayesinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Elektronik ve iletişim cihazları, bilgisayarlar, televizyonlar, ev aletleri, aydınlatma sistemleri, medikal aletler, PBT'nin kullanım alanlarından yalnızca birkaçıdır (Thomas ve Visakh, 2011).

Saf PBT'nin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve kullanım alanını genişletmek amacıyla elyaf takviyeli PBT matrisli kompozitler hazırlanabilir. Hazırlanan PBT matrisli kompozitlerde, karbon elyaf (KE) tercih edilen bir takviye malzemesi türüdür ve yüksek dayanım ve düşük yoğunluk özellikleri sebebiyle kompozite cam elyaftan daha iyi özellikler kazandırır. Ancak KE takviyeli PBT matrisli kompozitlerde en önemli nokta, yapı içinde yeterli elyaf teması sağlandığında, karbon elyafın PBT matrise iletkenlik kazandırmasıdır (Thomas ve Visakh, 2011), (Chen ve diğ., 2013).

Poli (bütilen tereftalat) (PBT), yüksek performanslı yarı kristalli bir reçinedir ve tüm mühendislik termoplastiklerinin en sert ve çok yönlü olanıdır (Campo, E. Alfredo, 2006).

1.3. PET ve PBT Uyumu

Genel olarak, mekanik ve kimyasal direnç özellikleri PET ve PBT için karşılaştırılabilir durumdadır. PET ve PBT'nin eksiklikleri kırılganlıklarıdır. Yüksek performanslı uygulamalar için iki veya daha fazla polimerin harmanlanması, istenen özelliklere sahip yeni malzemeler elde etmek için yararlı bir yöntemdir. Ticari termoplastik polyesterler olan PET ve PBT çeşitli mühendislik uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar. Mühendislik bileşenleri, otomotiv parçaları ve lif üretimi gibi geniş bir alana hitap eden PBT, yüksek kristalizasyon hızı, düşük eriyik viskozitesi, iyi işlenebilirlik ve kalıplanabilirlik, elektriksel özelliklere sahiptir (Rajakumar and Nanthini 2011; Colonna et al. 2017). PET ise, yarı kristalin bir termoplastik olup iyi mekanik özellikleri, yüksek kimyasal direnci, ısıl eğilme sıcaklığı ve ekonomik oluşu ile öne çıkmaktadır. PET bu özellikleri sayesinde gıda ambalajı, tekstil lifi, film ve otomotiv, elektronik parçaları gibi kalıplanmış malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Fakat PET'in işlenmesi düşük erime dayanımı ve yavaş kristallenme hızı nedeniyle zordur (Aravinthan and Kale 2005; Rajakumar ve Nanthini 2011; Szostak 2004).

PET ve PBT'nin harmanlanması bu iki polimerin eksikliklerinin giderilmesi ve yeni özelliklerde bir malzeme elde edilmesi amacıyla literatürde birçok kez çalışılmış ve saf polimerlere göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir (Amramova 1995; Aravinthan ve Kale 2005; Szostak 2004). Amorf fazda uyumlu olan PET ve PBT karışımının nispeten düşük mekanik özellikleri, kırılganlığı ve yalıtkan olması kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır (Aravinthan ve Kale 2005). Bu eksiklikleri iyileştirmek ve malzemeye yeni kullanım alanları kazandırmak için yapıya çeşitli katkı ve dolgular eklenebilir. Son yıllarda karbon karası, karbon nanotüp ve grafen gibi çeşitli nano dolgular sıklıkla tercih edilmektedir (Xing ve diğ., 2018).

Grafen (Gr) ve türevleri farklı nano dolgular içinde üstün özellikleri ve yapısı ile dikkat çekmektedirler. İki boyutlu bir malzeme olan grafen, kovalent bağlı karbon atomlarının altıgen bir kafes içerisinde sp² hibritleşmesi yaparak bir araya gelmeleri

sonucu oluşur (Du ve Cheng 2012). Gr'nin, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) olarak iki farklı yapısından bahsedilebilir. GO yapısında oksijen temelli fonksiyonel gruplar içerir ve dolayısıyla GO'in polimer matris ile etkileşimi ve dağılımı daha iyidir. Fakat bu fonksiyonel gruplar GO'ü elektrıksel ve ısıl olarak ıalıtkan hale getirebilmektedirler. Daha iletken bir grafen türevi elde etmek için GO çeşitli yöntemler ile indirgenerek hidrofobik özellikli rGO üretilmektedir. Gr geniş spesifik yüzey alanı, iki boyutlu geometrisi, iyi mekanik, ısıl özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Polimer kompozitlerin mekanik, elektrıksel ve ısıl özelliklerini düşük yükleme oranlarında bile iyileştirdiği görülmüştür (Allen, Tung, ve Kaner 2010; Du ve Cheng 2012). Ancak, polimerik kompozitlerin son özellikleri, matris ve takviye malzemesinin özelliklerinin yanında matris ve takviye fazı arasındaki arayüzey etkileşimlerinden ve rGO'in matris içindeki homojen dağılımından da önemli ölçüde etkilenmektedir (Alexandrescu et al. 2017). Dolgu ile matris arasında güçlü bir etkileşim olduğu durumlarda dışarıdan kompozite uygulanan kuvvet etkili bir şekilde dolguya aktarılabilir ve böylece kompozitin mekanik özellikleri iyileşebilir. Ayrıca dolgu ve matrisin uyumlaşması ile birlikte, dağılımın da homojenleşmesi beklenir (Xing ve diğ., 2018).

Farklı polyester matrislere özellikle de PET yapısına Gr türevlerinin eklenmesi ile ilgili çeşitli çalışmalar mevcuttur (Awad and Khalaf 2018; Istrate, 2017; Xing ve diğerleri, 2018). Xing ve ark. yaptıkları çalışmada GO karboksil grubu ile fonksiyonelleştirildikten sonra yüzeyine PET aşılannmıştır. Ardından bu fonksiyonelleştirilmiş GO, PET matrisine eklenmiştir. Çalışmada, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelendiğinde GO'in matris içinde topaklandığı görülmüştür (Xing ve diğerleri, 2018). Genel olarak literatür incelendiğinde, rGO ve polimer matrisler arasında zayıf bir etkileşim olduğu bilinmektedir. Eklenen dolgu ile matris arasındaki arayüzey etkileşimini iyileştirmek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu işlemler dolguların ve matrisin fonksiyonelleştirilmesini, çeşitli plazma, radyasyon uygulamalarını ve uyumlaştırma ilavesini içermektedir (Alexandrescu ve diğ., 2017; Awad ve Khalaf 2018; Xing ve diğ., 2018).

Uyumlaştırıcı ilavesi çoğu durumda ek bir fonksiyonelleştirme adımı gerektirmeyen, basit ve ekonomik bir yöntemdir. Burada ana fikir arayüzey enerjisinin düşmesi sonucu yapışmanın artmasıdır. Uyumlaştırıcılar fonksiyonel gruplara sahip

bifonksiyonel kimyasallardır ve köprüleme etkisi ile dolgu ile matris arasındaki etkileşimi iyileştirdiği düşünülmektedir (Mittal ve Chaudhry 2015; Diez-Pascual ve diğ., 2009).

Mishra ve Deopura, PET ve PBT karışımlarının termodinamik olarak düşündüklerinde teorik olarak uyumlu olmalarını öngörmüştür. Başka bir çalışmada ise, PET'in amorf fazda PBT ile uyumlu olmasına rağmen, kristal fazda ayrı kristaller oluşturduğunu savunmuşlardır. Bu nedenle, PET/PBT karışımları için bileşim ve işleme koşullarına bağlı olarak, PET veya PBT'den önemli ölçüde farklı özellikler sağlanabileceği belirtilmiştir (Mishra, S. P., Deopura, B. L,1985).

Stein ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, diferansiyel kalorimetri (DSC), IR spektroskopisi ve geniş açılı X-ışını difraksiyonu (WAXD) teknikleri kullanılarak PET/PBT harmanlarının karıştırılabilirliği ve morfolojisi üzerine çalıştılar. IR spektrumları 917 ve 848 cm^{-1} bantlarında yoğunluk değişimi göstererek, karışımlardaki her bileşen için ayrı bir kristalleşme hızı göstermiştir. PET / PBT eriyik karışımlarının WAXD çalışmaları, homopolimerlerin kırınım karakteristiklerini göstermiştir. Elde edilen pik konumlarında herhangi bir kayma veya yeni kırınım piki gözlenmemiştir (Stein, R. S., Khambatta ve diğ., 1978).

Avramova, amorf fazdaki PET ve PBT yapılarının karışabilirliğini gösteren tek bir camsı geçiş sıcaklığı (T_g) elde etmiştir. PET/PBT karışımları, iki kristalli tür için sadece bir kristalleşme piki ve iki ayrı erime noktası sergilemiştir. Polimerlerin erime noktasının birbirine yaklaşması, karışımın uyumlu olduğunu gösterdi. Avramova ayrıca PET/PBT karışımları için yapılan mikroskobik analiz ile her iki türün de çekirdeklenme ile kristallendiğini göstermiştir. Çalışmada, yükleme olanı düşük bileşenin, ana bileşenin kürecikleri içinde hariç tutulduğunda, bu konumda kristalleşebileceği sonucuna varmıştır (Avramova, 1995).

Jin ve Tao, PET/PBT karışımlarının 275 $^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklıkta ve 10^3 s^{-1} kayma oranında karışımın reolojik özelliklerini raporlamışlardır. Tüm harmanlar için sıfır kayma viskozitesi ve yüksek kayma oranı bölgesinde kayma inceltme davranışı gözlemlenmiştir. Daha düşük bir PBT derişimi içinde ağ tipi bir morfoloji

belirlemişlerdir. Ayrıca, çalışmalarında, %50 PBT içeren karışımın, ani elastik etki kaybı nedeniyle elyaf eğirme için uygun olmadığını savundular (Jin, H.-F., Tao, 1991).

Polimer ester ailesindeki karışımlar için etkileyici bir özellik, tekrar reaksiyon veya transesterifikasyon olarak da adlandırılan yeniden reaksiyon potansiyelidir. Porter ve Wang, PET/PBT karışımlarındaki karışabilirliğin, karıştırma sürelerinin ekstrüzyondaki kadar kısa olduğu durumlarda transesterifikasyonun bir sonucu olmadığını ileri sürmüşlerdir. Yüksek sıcaklıkta uzun bir süre boyunca eriyik halde karıştırmanın, transesterifikasyonla rastgele bir kopolimere yol açabileceği bilinmektedir (Porter, Wang, 1992). Literatürde, PET / PBT karışımları için bileşim ile özelliklerin sistematik olarak değişimi hakkındaki verilerde bulunmaktadır.

1.4. Grafen

Polimerlerin yaygın kullanımı çok yönlü yapıları ve hafiflikleri, işlenebilirlik, imalat kolaylığı ve düşük maliyet gibi özellikleri ile iç içedir. Bununla birlikte, polimerlerin teknik uygulamaları düşük ısı, elektrik ve mekanik özellikler nedeniyle sınırlı kalmıştır. Bu bakımdan, polimerlerin fiziksel özellikleri, matristeki donatı veya ikinci faz kullanılarak modifiye edilmiştir. Nanopartiküller (grafit, grafen, karbon nanotüp (CNT), karbon nanofilber) geleneksel dolgu maddelerine kıyasla polimerler için başarılı takviye maddeleridir (Kausar, 2016).

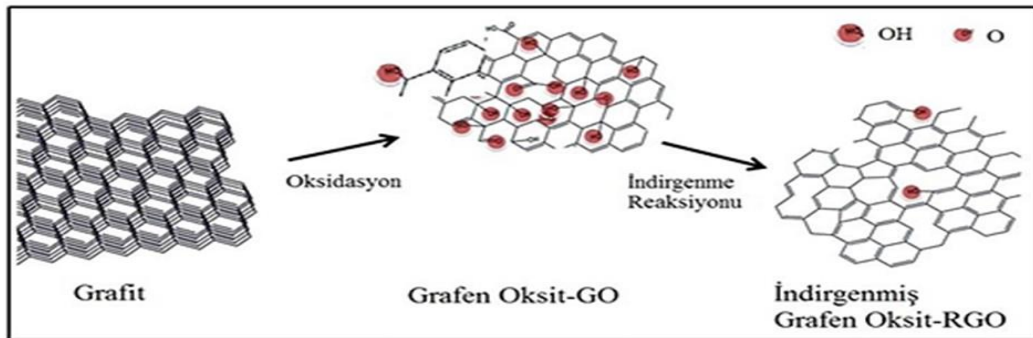
Grafen, sp² karbon atomlarından oluşan, tek atom kalınlığında, iki boyutlu bir tabakadır petek yapıda düzenlenmiştir. Grafen mükemmel elektronik, ısı, mekanik özellikler, geniş yüzey alanı ve yüksek en boy oranına sahiptir. Bu nedenle bir kompozitte grafen, elektriksel, mekanik, ısı ve gaz bariyeri özellikleri gibi bazı özellikleri çok düşük miktarlarda kullanılsa bile kompozitdeki polimer matrisin performansını etkili bir şekilde artırabilir (Kausar, 2016).

Grafenin uygulama alanlarına kompozit malzemeler, gaz sensörleri, biyolojik sensörler, alan etkili transistörler, hidrojen depolama aygıtları, şeffaf dokunmatik ekranlar, ışık panelleri ve lityum iyon bataryaları gibi örnekler verilebilir. Fonksiyonellik kazandırılmış grafen türlerinin geliştirilmesi ile özellikle kompozit alanındaki grafen kullanımı hızla artış göstermektedir (TİYEK ve diğ., 2016).

Esneklik ve iletkenlik özellikleri grafenin, lif, iplik ve kumaş gibi esnek, giyilebilir, elektronik tekstil alanında kullanılabilir olduğunu göstermektedir. İletken esnek yüzeylerin kullanım alanları incelendiğinde çok geniş bir yelpaze olduğu görülmektedir. Bunlar daha çok bilgi aktarma, iletişim sağlama, ısıtma, belirli bir işlevi yerine getirme, etkiye tepki verme, insanların ve hassas elektronik cihazların elektromanyetik dalgalara ve elektrostatik boşalmalara karşı korunması vb. gibi geliştirilmiş ürünlerde kullanılmaktadır.

Malzemenin mekanik ve optik özelliklerinin iyi olması direkt olarak ürünlere de yansımaktadır. Çok işlevli kumaşlar, medikal tekstiller ve giyilebilir elektronik tekstillerin elde edilmesinde grafen alternatif bir malzeme haline gelmiştir. Grafen ve türevlerinin, polimer içerisinde kullanımı ile üretilen liflerin, ipliklerin veya kumaşların mukavemetlerini arttırdığı gibi iletkenlik özellikleri de arttırılabilmektedir (TİYEK ve diğ., 2016).

Grafen, kimyasal, ısı, ultraviyole veya mikrodalga yöntemleri ile elde edilebilmektedir. Kimyasal yöntem, düşük maliyetli ve büyük miktarlarda grafen elde etmenin en etkili yollarından biridir. Kimyasal yöntemde, grafitte oksidasyon işlemi ile fonksiyonel gruplar kazandırılmakta ve böylece hidrofilik özellikli grafen oksit (GO) sentezlenmektedir. Elde edilen GO'nun indirgeyiciler ile reaksiyonu sonucunda hidrofobik özellikli indirgenmiş grafen oksit (RGO) elde edilmektedir. İndirgeme işleminde hidrazin, dimetil hidrazin, hidrokinon, sodyum borhidrür (NaBH_4), askorbik asit, amino asit, sodyum hidroksit (NaOH), hidroik asit, sodyum bisülfid (NaHSO_3) gibi indirgeyiciler kullanılmaktadır (TİYEK ve diğ., 2016). Şekil 1.2'de Grafitten RGO sentez mekanizması verilmiştir.

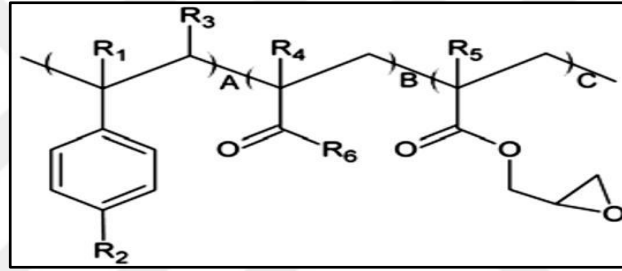


Şekil 1.2. Grafitten rGO sentez mekanizması

1.5. Uyumlaştırıcılar

1.5.1. Joncryl

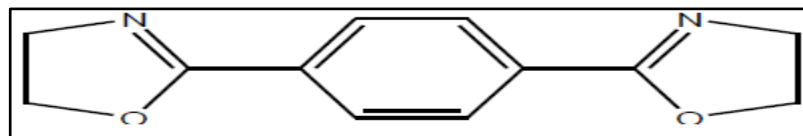
Joncryl, yüksek miktarda epoksi fonksiyonel grubu içeren çok yönlü oligomerik bir zincir uzatıcı/uyumlaştırıcıdır. İçeriğindeki fonksiyonel grupları sayesinde polikondenzasyon ile üretilen termoplastik polimerlerle tepkime verebilir. Isıl kararlılığı yüksek (320⁰C) olan Joncryl, ekstrüzyon süreci için uygundur. Joncryl'in kimyasal yapısı Şekil 1.3'de gösterilmiştir. Yapıda R1-R5 hidrojen (H), metil (CH₃), alkil grupları ya da tümünü içeren grupları ifade ederken, R6 bir alkil grubunu ifade eder. Ayrıca A ve B indisleri 1-20 aralığında C indisi ise 1-12 aralığında bir değer alabilir (URL 1, Karşlı N.G., 2014).



Şekil 1.3. Joncryl'in kimyasal yapısı

1.5.2. 1,4 Fenilen Bis(2-oksazolin) (PBO)

Uzun süredir bilinen 2-oksazolinler, -N=C-O- dizisini içeren basit siklik imino eterlerdir. Tüm siklik imino eter türleri, yüksek reaktiviteleri sebebiyle birçok kullanım alanına sahiptirler. Örneğin, organik asitler, fenoller, tioller veya anilinler ile tepkimeye giren bir tepkime maddesi olarak kullanılabilirler (Abiras HW etc. 2016). Ayrıca PBO, polikondenzasyon ile üretilen termoplastikler için etkin bir zincir uzatıcı ve reaktif bir uyumlaştırıcıdır. Bu işlevlerini yukarıda belirtilen fenol, tiol gibi grupların yanında polimerin amin ya da karboksilik asit uç gruplarını bağlayarak gerçekleştirir (Karşlı N.G., 2014, Böhme F. 2007). PBO'nun kimyasal yapısı Şekil 1.4'te verilmiştir.

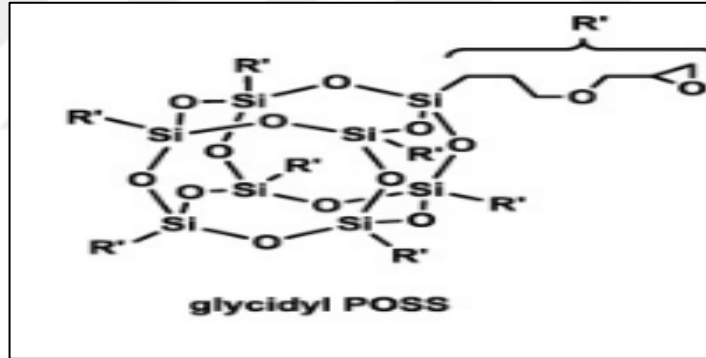


Şekil 1.4. PBO'nun kimyasal yapısı

1.5.3. Glisidil isooktil polihedral oligomerik silseskioksan (GPOSS)

Polihebral oligomerik silseskioksanlar (POSS) organik/inorganik hibrit bir yapıdadır. Kimyasal formülü $(RSiO_{1.5})_n$ şeklinde gösterilir. Ayrıca $-Si - O-$ kafes benzeri iskelete sahipler. POSS molekülleri reaktif ve/veya reaktif olmayan organik yan gruplarla işlevsellik sağlarlar. POSS ve polimerler arasında organik yan gruplar uyumluluğu kontrol eder. Ayrıca inorganik yapı moleküler takviye ile polimer de ısı kararlılık, daha iyi alev direnci vb. özellikler sağlayabilir (Yılmaz, 2014). Literatürde POSS moleküllerin çeşitli polimer karışımları için uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır.

Epoksi fonksiyonel grupları içeren glisidil isooktil polihedral oligomerik silseskioksan (GPOSS)'dır. POSS nano dolgusunun polimer karışımına eklenmesi ile karışımın mekanik ve ısı dayanımı gibi özelliklerinin geliştirilebileceği düşünülmüştür. GPOSS'un kimyasal yapısı Şekil 1.5'de verilmiştir.



Şekil 1.5. GPOSS'un kimyasal yapısı

1.6. Literatürde PET, PBT Karışımları İle İlgili Çalışmalar

Bu tez çalışmasında PET/PBT/rGO nanokompozitlerine farklı uyumlaştırıcı türlerinin ve miktarının etkileri incelenmiştir. Literatür incelemesi sonucu belirlenen üç farklı uyumlaştırıcı karışımda dört farklı oranda kullanılmıştır. Bu bölümde, literatürde bulunan grafen takviyeli PET, PBT ve karışımları ile ilgili çalışmalar incelenmiş ve aşağıda özetlenmiştir.

Ghadami ve diğ. yaptıkları çalışmada, PET/poli (etilen 2,6-naftalat) (PEN) karışımlarına grafen ekleyerek eriyik halde ekstruder de eriyikten karıştırma ile nanokompozit üretmişlerdir. Daha sonra üretilen nanokompozitlerin ısı ve mekanik

özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında nanokompozitlere, termal analiz ve çekme testleri yapılmıştır. PET/PEN kompozitini 50/50 oranında karıştırıldığında kristalinitenin, tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. Düşük konsantrasyonlarda bile PET'e grafen katılmasıyla, numunelerin kristalliği artarken, PEN nanokompoziti bunun tersi davranış göstermiş ve kristalinite grafen ilavesi ile azalmıştır. Sonrasında PET/PEN kompozit oranını (75/25) olarak hazırlamışlar ve mekanik deneyler sonucunda PET oranı fazla olduğunda modül değerinde azalma, PEN oranı fazla olduğunda modül değerinde artış gözlenmiştir. Bu durumun PEN molekülünün rijit yapısından kaynaklı olduğu düşünülmüştür (Ghadami ve diğ., 2015).

Zhang ve arkadaşları, Grafen nanotabakaları, bozulmamış grafitin tamamen oksidasyonu, ardından termal eksfoliasyonu ve indirgeme ile hazırlamışlardır. Çalışmalarında, PET/grafen nanokompozitler eriyik halde karıştırılmıştır. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile inceleme sonucu, grafen nanotabakalarının PET matrisinde düzgün bir dağılım sergilediği görülmüştür. Grafenin eklenmesi ile PET'in elektrik iletkenliğinin büyük ölçüde geliştiği görülmüştür. Elektriksel olarak yalıtkan olan PET %0,47 yüklemde düşük perkolasyon eşiği ile yarı iletken duruma geçmiştir. %3,0 grafen yüklemesi ile yüksek bir elektriksel iletkenlik değeri (2,11 S/m) elde edilmiştir. Düşük perkolasyon eşiği ve üstün elektriksel iletkenlik yüksek en boy oranına, geniş spesifik yüzey alanına ve PET matrisinde grafen nanotabakaların homojen dağılımına bağlanmıştır (Zhang ve diğ., 2010).

Szostak tarafından yapılan bir çalışmada ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yoluyla PET/PBT karışımlarını hazırlamıştır. Çalışmada PET/PBT karışımının ısı ve mekanik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. PET/PBT karışımlarının ısı davranışı, darbe dayanımı ve kristalizasyonu incelenmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçlarında çift erime piki ve bir kristallenme piki gözlenmiştir. Poli (etilen tereftalat)/poli (butilen tereftalat) harmanları iki yöntemle hazırlanmıştır. Bunlar; sadece enjeksiyonla kalıplama ve ekstrüzyon makinesinde karıştırma ile enjeksiyonla kalıplama şeklindedir. Karışımların hazırlanmasının, mekanik özellikler ve özellikle darbe dayanımı üzerinde en büyük etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. DSC çalışması genellikle çift erime endotermelerini ve bir kristalizasyon ekzotermi gösterir. Çalışmada, PET ve PBT'nin sadece enjeksiyonlu kalıplama sırasında karıştırılmasının,

PET/PBT karışımları için darbeye direnç ve beklenen derecede iyileşme için yeterli olmadığını göstermektedir. Elde edilen PET/PBT karışımlarının gelişmiş özellikler sağlayabilmesi için önce ekstrüzyon makinesinde karıştırılması sonra enjeksiyonla kalıplanması gerekir sonucuna ulaşılmıştır (Szostak, 2004).

Aravinthan ve Kale tarafından yapılan çalışmada ise ticari olarak elde edilen PET (intrinsik viskozite 0,80 dL/g) ve PBT (intrinsik viskozite 1,00 dL/g) karışımları çift vidalı ekstruderde eriyik halde karışım haline getirilmiştir. Karışımların mekanik, ısıl, elektriksel ve reolojik özellikleri üzerine çalışılmıştır. Karışımlar, PET ve PBT'den daha yüksek darbe özellikleri göstermiştir. 50:50 karışım kompozisyonu en yüksek darbe dayanımı değerini göstermiştir. Diğer mekanik özellikler bu bileşim için benzer eğilimler göstermiştir. Diferansiyel tarama kalorimetrisi verileri sonucunda her iki faz karıştığında sadece tek bir camsı geçiş sıcaklığı gözlenmiştir. Fazların erime özelliklerinin diğer fazın varlığından etkilendiği çalışmada bildirilmiştir (Aravinthan, 2005).

Colonna ve diğerleri halka açılımı polimerizasyon yöntemiyle siklik bütülen tereftalatın poli (bütülen tereftalat) içine dönüştürülmesi (pCBT) reaksiyonunu grafen oksit (rGO) varlığında gerçekleştirerek polimer nanokompozitleri hazırlamışlardır. rGO nanopartiküllerinin eklenmesi ile pCBT'nin kristallenmesi etkilenmiş ve kristallenme pikini değiştirmiştir. Kristallenme piki yüksek sıcaklıkla elde edilirken kristallenme hızını da artmıştır. Bunun nedeni, rGO'nun aşırı çekirdeklenme etkisi olarak gösterilmiştir. Ayrıca, birleştirilmiş diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) deneyleri ve geniş açılı X-ışını kırınım (WAXS) kristal formdaki pCBT lamellerinin erime sıcaklığını 250 °C olarak göstermiş ve bu değer pCBT'nin denge erime sıcaklığına yakın bir değerdir. Sonuç olarak, WAXS incelemesi pCBT kristallerinin rGO nanopartikülleri ile çift yönlü etkileşimde bulunarak aralarında güçlü bir arayüzey etkileşimi oluşturduğunu desteklemiştir (Colonna, 2018).

Awad ve Khalaf çalışmalarında, PET/grafen tozu kompozitlerinin hazırlanması için eriyikten karıştırma yöntemini kullanmışlar. Grafen tozu PET'e takviye olarak ağırlıkça % 0,1 , 0,5 , 1 ve % 2 oranında eklenmiştir. Fourier dönüşümü kızılötesi spektrumları (FTIR) incelendiğinde PET ve fonksiyonelleştirilmiş grafen arasındaki çapraz bağlanma derecesi, karbonil indeksleri ile incelenmiş ve çapraz bağlanmanın

arttığı tespit edilmiştir. PET'e ağırlıkça %2 grafen ilave edildiğinde ısıl ve kimyasal özelliklerinin arttığı gözlenmiştir. Termal gravimetrik analiz (TGA) sonuçları, grafen ilavesinin en yüksek olduğu durumda en iyi sonucu göstermiştir. Bu durum da grafen kompozitlerin ısıl kararlılığı, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallik sıcaklığı noktasında iyileşme gözlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) mikrograflarında saf PET ile saf grafen arasında yüksek uyum gözlenmiştir. (Awad ve Khalaf, 2017)

Grafit nanopartikül (GNP) takviyeli PET/polipropilen (PP) (ağırlıkça 70/30) harmanları eriyikten harmanlama yöntemi ile ekstrüzyon işlemi ile üretilmiştir. Dolgu maddesi konsantrasyonu ağırlıkça yüzde 0-5,98 (%) (0-7 phr) arasında değiştirilmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin, alev geciktiricilik, ısıl iletkenlik, ısıl davranış, morfoloji ve kimyasal yapı analizi yapılarak karakterizasyonu verilmiştir. Etkili ısıl iletkenliğin, GNP'ler tarafından oluşturulan birbirine bağlı ısı iletim köprüleri tarafından oluştuğu ve GNP yüklemesi ile doğrusal olarak değiştiği bulunmuştur. Nanokompozitlerin ısıl iletkenliğinin yaklaşık %80 arttığı, yani takviye edilmemiş PET/PP karışımı için 1,2 W / mK'den, ağırlıkça % 5,98 (7 phr) takviyeli PET/PP için 1,9 W/m.K'ye yükseldiği bulunmuştur. Diferansiyel tarama kalorimetrisi sonuçları, GNP'lerin eklenmesinin kristallenme sıcaklıklarını arttırdığını, ancak PET/PP/GNP nanokompozitlerinin kristallik derecesini azalttığını göstermiştir. Bunun yanında, kompozitlerin erime sıcaklığının etkilenmediği görülmüştür (Inuwa ve diğ., 2014).

Liu ve diğ. grafenin polimer matrisine eklenmesi ile üretilen kompozitlerin mekanik ve elektriksel iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. Burada polyester/indirgenmiş grafen üretmek için yeni bir yöntem sunmuşlardır. Grafen oksitin (GO) eşzamanlı dağılımı ve ısıl indirgenmesi yoluyla kompozitleri yerinde eriyik polikondansasyonu yöntemiyle polyester ile birleştirmişlerdir. FTIR, TGA, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve sedimantasyon deneyleri kompozitlerin karakterizasyonu için yapılmıştır. PET zincirleri polimerizasyon sırasında GO tabakalarına başarılı bir şekilde aşılmuştur. TGA ve XPS sonuçları, PET'in GO üzerine yaklaşık %60-80'inin bağlandığını göstermiştir. SEM analizi ile GO tabakalarının homojen bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir. Ayrıca, PET'in gerilme mukavemetinde ve kopmada uzama değerlerinde önemli oranda bir iyileşme elde edilmiştir (Liu ve diğ., 2011)

1.7. PET, PBT Karışımı İçin Kullanılan Üretim Teknikleri

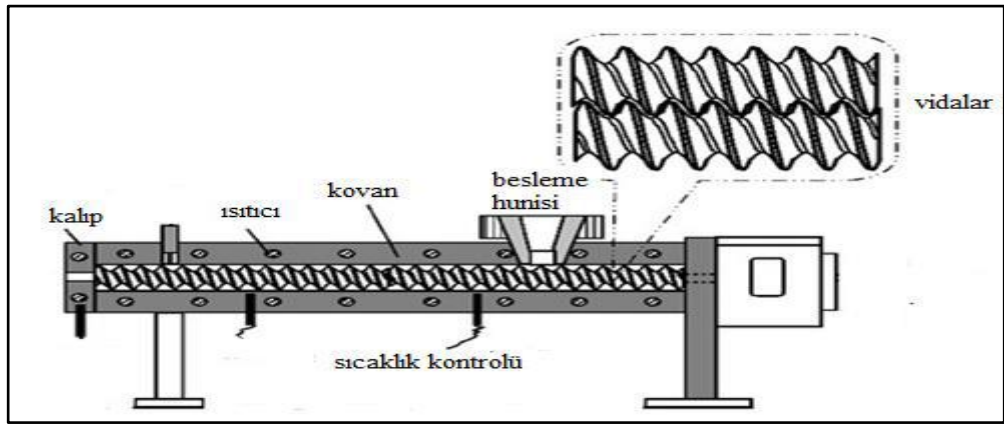
Bu bölümde, tez çalışmasında kullanılan ekstrüzyonla eriyikten karıştırma ve enjeksiyonla kalıplama üretim teknikleri anlatılmıştır.

1.7.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, yeterli basınç ve sıcaklık altında akışkan hale getirilmiş polimerik malzemenin, ekstrüder adı verilen cihazlar ile basınç altında bir kalıptan (die), sürekli geçirilerek şekillendirilmesi işlemidir. Bu işleme yöntemi, eriyikten harmanlama ve/veya şekillendirme amacıyla kullanılmaktadır. Süreç esnasında uygulanacak basınç ve sıcaklık değerleri; kullanılacak malzemenin akış özelliklerine ve kalıbın geometrisine bağlı olarak değişebilmektedir (Levy S.1989).

Malzeme kovanda ilerlerken polimerik malzeme, katı tarafından uygulanan taşıma basıncı ve artan vida çapı ile sıkıştırılır. Eriyik akışı daha sonra başka bir tabakadaki moleküller üzerinde akarken bir tabakadaki moleküller sürtünmeye veya dirence neden olur ve böylece ısının üretilmesi ile polimerin erimesi sağlanır.

Bir ekstrüder; besleme hunisi, vida, kovan ve uç kısımdaki kalıp olmak üzere dört ana kısımdan oluşur. Şekil 1.6'da çift vidalı ekstrüder ve kısımları gösterilmektedir.



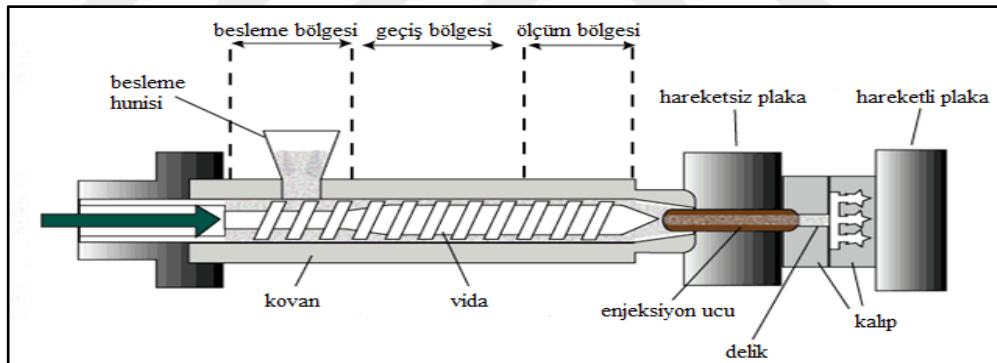
Şekil 1.6. Çift vidalı ekstrüder ve kısımları

Polimer besleme hunisine genelde granül veya toz halinde konur. Besleme hunisinden kovan girişine geçen polimer, vida yardımıyla kovan boyunca taşınarak kalıba doğru hareket ettirilir. Bu sırada kovan etrafındaki elektrikli ısıtıcılar, polimerin erimesini sağlarlar ve şekillendirilebilir hale getirirler. Ayrıca polimerin viskoz akışı sırasında

aldığı enerji de polimerin ısınmasına katkıda bulunur. Erimiş polimer ekstrüder kalıbına, vidanın itmesi nedeniyle belli bir basınç altında gelir ve kalıp geometrisinde dışarı çıkar. Kovan içerisinde bulunan vida, polimeri kovan girişinden kalıba doğru taşıyan elemandır. Düzgün kalınlıkta bir örnek elde etmek için tutarlı akış hızı sağlanmalıdır. Ölçüm bölgesinin işlevi, titreşimli akışı azaltmak ve kalıp boşluğu boyunca eşit bir dağıtım hızı sağlamaktır (Levy, 1989, Chung, 2010).

1.7.2. Enjeksiyonlu kalıplama

Termoplastiklerin, bazı elastomer malzemelerin ve makine donanımlarında değişiklikler yapılmak kaydı ile bazı termoset malzemelerin yüksek basınç altında bir kalıp yardımıyla şekillendirilmesi işlemine enjeksiyon ile kalıplama denir (Xanthos, 2005). Bu aşamada termoplastik malzemelerin sıcaklıkla yumuşayıp soğutulduklarında sertleşmesi gözlenir. Bu yöntem ile karmaşık geometrideki parçalar üretilebilir (Xanthos, 2005) Şekil 1.7’de şematik olarak bir enjeksiyon cihazı ve kısımları gösterilmektedir.



Şekil 1.7. Enjeksiyon cihazı ve kısımları

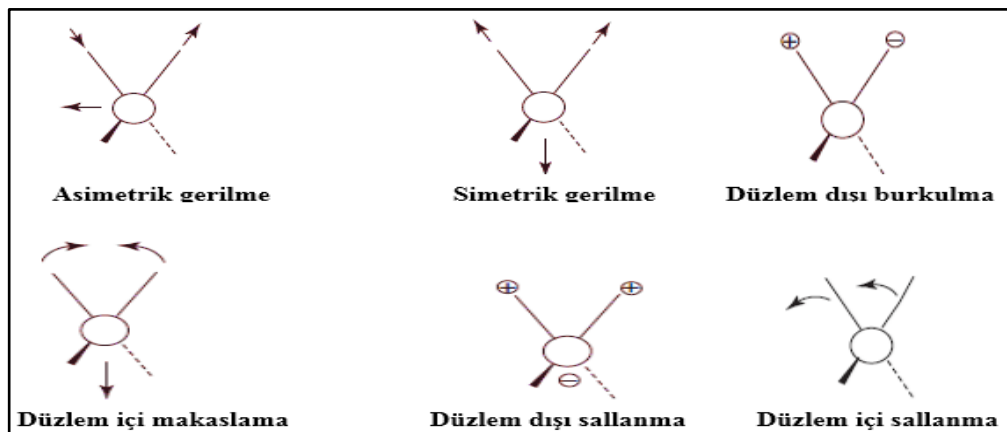
Enjeksiyon makinaları, sıkıştırma ünitesi ve enjeksiyon ünitesi olmak üzere iki kısımdan oluşur. Enjeksiyon ünitesi, malzemenin kovan içine beslendiği bir besleme hunisi ve erimenin gerçekleştiği vidalı ekstruder kısımdan oluşur. Sıkıştırma ünitesi ise kalıbın açılıp kapanmasını sağlayan bir pistonun olduğu kısımdır. Enjeksiyon ünitesinde basınç ve sıcaklık yardımıyla eriyik hale getirilen malzeme ileri geri hareket eder ve piston görevi gören vidalar yardımıyla sıkıştırma ünitesine enjekte edilir. Eriyik ile dolan kalıp kapanır ve malzeme katılaşmaya kadar beklenir. Ardından kalıp açılır ve şekli verilen ürün kalıptan çıkarılır (Allen, 2012, Vegt, 2002).

1.8. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

1.8.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Kızılötesi spektroskopisi (IR), bir molekülün atomlarının titreşimlerine dayanan ve yapısal analizlerde kullanılan bir tekniktir. Bu analiz ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak, malzemenin yapısındaki fonksiyonel gruplar ve bunların konsantrasyonları, yapının alifatik veya aromatik oluşu gibi özellikler belirlenebilir. (Smith, 2011, Villarreal ve diğ., 2013). FTIR'ın temel prensibi, analiz edilen maddenin kızılötesi ışınlarına maruz bırakılması sonucu, atom ya da moleküllerin bağlarında meydana gelen hareketlerin ve değişikliklerin saptanmasıdır (Villarreal ve diğ., 2013).

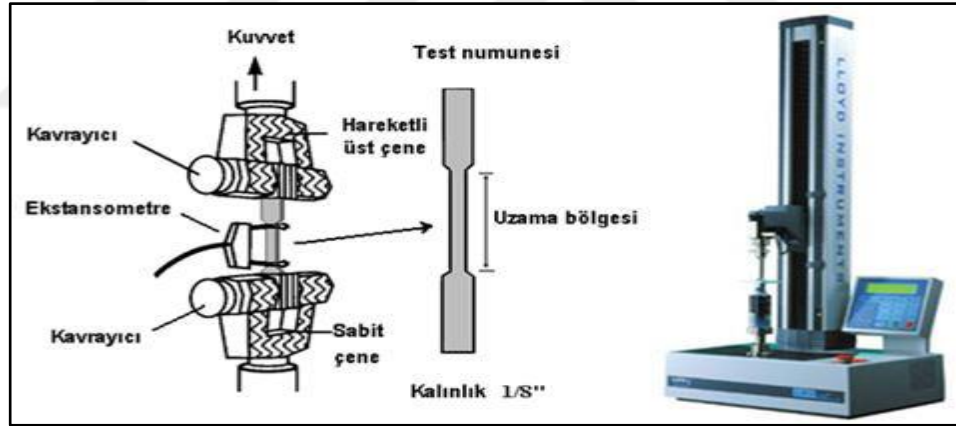
FTIR analizinde, kaynaktan elde edilen ışın demeti spektral kodlamanın yapıldığı interferometre vasıtası ile örnek üzerine aktarılır. Işın demeti örneğin özelliğine göre yansıtılır veya absorplanır. Örnekten geçen ışın demeti detektöre ulaşır ve sinyaller ölçülür. Ölçülen sinyaller sayısallaştırılarak bilgisayara gönderilir (URL-2). Bir spektrumda gözlenen sinyal ve pikler molekülün yapısına bağlı olan spesifik frekansta numunenin absorbe ettiği enerjiye karşılık gelir. Bir sinyali saptamak için, ışınlama sırasında moleküller elektrik dipollerini değiştirmelidirler. Bu da atomlar ve kimyasal bağlar arasındaki spesifik hareketlerin üretilmesi anlamına gelir. Titreşim olarak adlandırılan bu hareketler bağ uzunluğunda (gerilme) veya bağ açısında (eğilme) olan değişiklikleri içerir. Gerilme titreşimleri asimetric veya simetric olabilirken; eğilme titreşimleri makaslama (scissoring), düzlem içi sallanma (rocking), burkulma (twisting) gibi çeşitli şekillerde olabilmektedir (Villarreal ve diğ., 2013). Bu titreşimler Şekil 1.8'de verilmiştir.



Şekil 1.8. Kimyasal bağların hareketleri

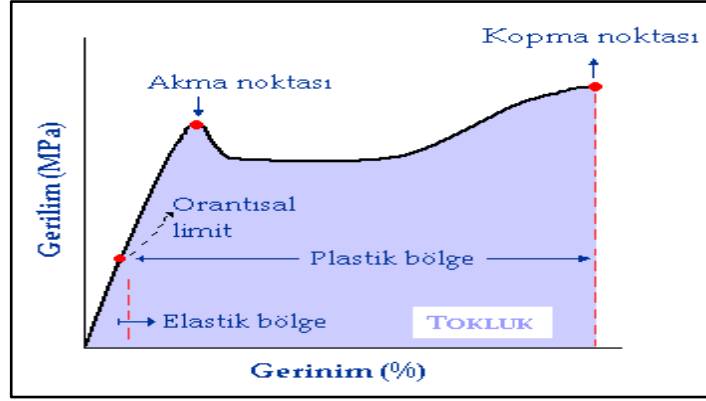
1.8.2. Çekme testi

Çekme testi malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir test yöntemidir. Çekme cihazları genel olarak sabit bir alt çene, hareketli bir üst çene ve uzamanın ölçüldüğü ekstansometreden oluşmaktadır. Bununla birlikte, her iki çenenin hareketli olduğu test cihazları da bulunmaktadır. Çekme testi esnasında, belirli standartlara göre hazırlanmış papyon örnekler (dogbone) sabit hızla çekme deformasyonu uygulanmaktadır ve bu esnada malzemenin deformasyona karşı koyduğu gerilme, uzamanın bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Orantısal limitin altındaki değerlerde kuvvet uygulanması durumunda, uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında malzeme ilk haline geri dönmektedir. Bu olaya elastik deformasyon denmektedir. Uygulanan kuvvet orantısal limitten daha yüksek bir değere ulaştığında ise, plastik deformasyon (kalıcı deformasyon) meydana gelmektedir ve uygulanan kuvvet ortadan kaldırıldığında malzeme ilk haline geri dönememektedir. Şekil 1.9’da örnek bir çekme testi ve cihazı gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Çekme testi ve cihazı

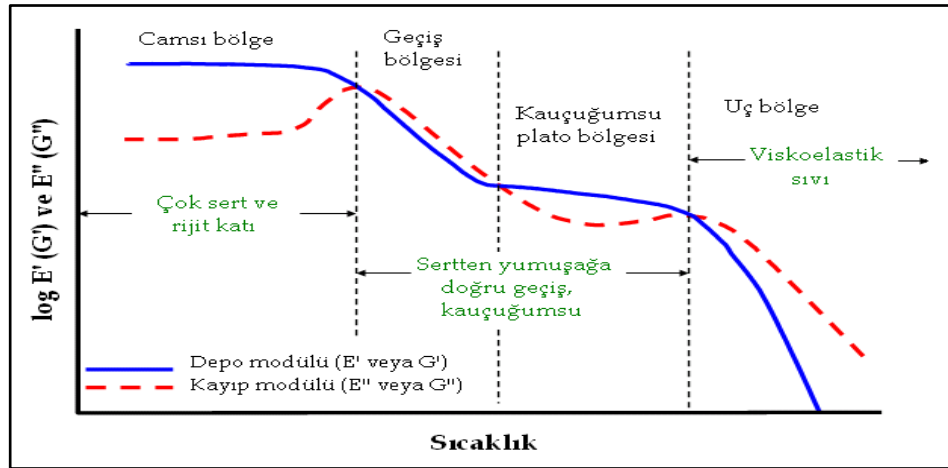
Elastik bölgedeki eğrinin eğiminden yola çıkılarak elde edilen değere elastisite modülü (Young’s modülü) denmektedir. Akma gerilmesi ise, polimer zincirleri arasında kayma hareketinin meydana geldiği ve kalıcı deformasyonun başladığı değerdir. Test sırasında ölçülen en yüksek gerilim değerine çekme dayanımı adı verilmektedir. Malzemenin koptuğu anda ölçülen gerilime, kopma gerilmesi, uzama miktarına ise kopma anındaki uzama denilmektedir. Elde edilen eğrinin altında kalan alan ise malzemenin tokluğunu ifade etmektedir (Nielsen ve diğ., 1994, Ward, 2004). Şekil 1.10.’da örnek bir gerilim-gerinim eğrisi gösterilmektedir.



Şekil 1.10. Gerilim-Gerinim eğrisi

1.8.3. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Polimerler, hem viskoz hem elastik davranış gösterirler. Viskoelastik davranışı ölçmek için kullanılan yöntemlerden biri olan dinamik mekanik analiz tekniği, belirlenmiş bir geometriye sahip numuneye sinüsoidal deformasyon uygulanarak gerçekleştirilir. Numune gerilim kontrollü teste ya da gerinim kontrollü teste tutulur. Örneğin, bilinen bir gerilim altında, numune belirli bir ölçüde deformasyon gösterir. DMA yönteminde bu sinüsoidal bir şekilde uygulanır ve numunenin ne kadar deformasyon göstereceği belirlenir. Deformasyon malzemeye göre değişkenlik gösterir (Ward, 2004, Lin, 2003). Şekil 1.11’de tipik amorf bir polimer için DMA eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Tipik amorf bir polimer için DMA eğrileri

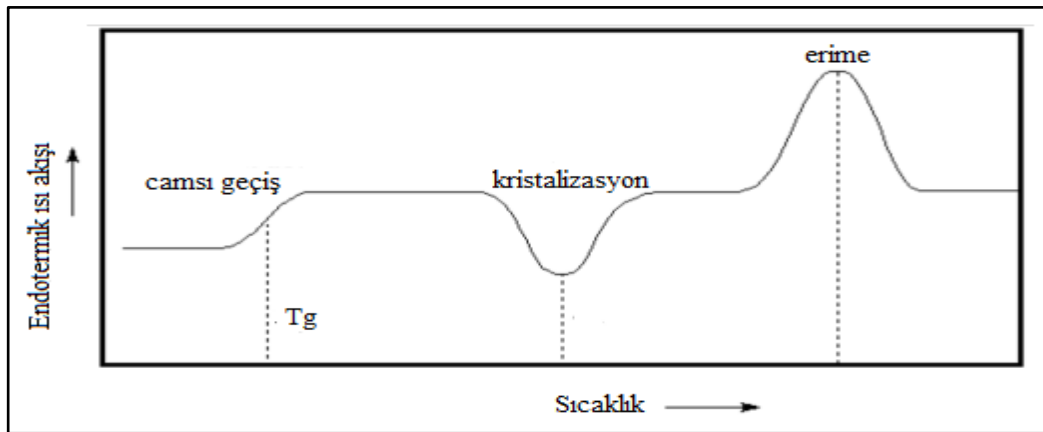
DMA ile modül, sertlik ve sönümlenme özellikleri gibi mekanik özellikler ölçülebildiği gibi, camı geçiş sıcaklığı ve diğer geçişler, kristallik ve çapraz bağ etkileri gibi ısı özellikleri de ölçülebilmektedir (Ward, 2004, Lin, 2003).

DMA’da malzemeye sinüsoidal bir deformasyon uygulanır ve malzemenin verdiği tepki ölçülür. Deformasyon ve verilen tepki arasındaki faz açısı ya da faz kayması, belirlenir. Yüksek ve düşük oranlardaki modül özelliklerinin belirlenmesinde, polimerlerin erime sürecinde kullanılan frekans taramasında malzemenin tepkisi sabit bir sıcaklık ve genlikte, artan frekansa bağlı olarak ölçülür. Dinamik sıcaklık testinde sabit bir frekans ve genlikte sıcaklık doğrusal olarak artırılırken, basamaklı sıcaklık-frekans aralığı taramasında, sıcaklık basamaklı olarak arttırılarak sabit bir genlik ve bir frekans aralığında çalışılır.

1.8.4. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, kontrollü bir sıcaklık programını, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen ısıl bir yöntemdir. DSC’de referansın ve örneğin yerleştirildiği iki mini fırın bölmesi vardır. Referans bölmesine boş kap, örnek bölmesine ise örneğin içine yerleştirildiği örnek kabı yerleştirilir. Ardından iki bölmeye de istenilen hızda ısıtma veya soğutma işlemi uygulanır.

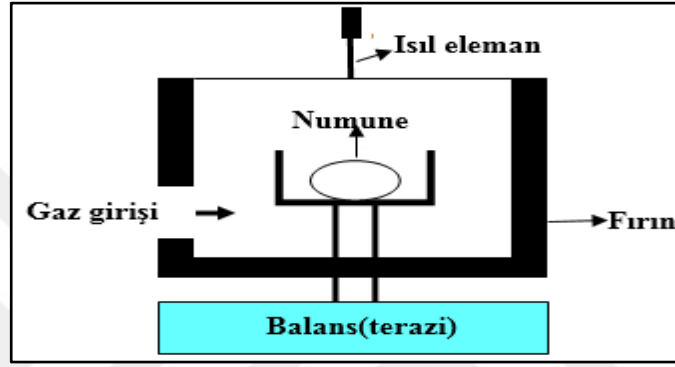
Örnek ve referans madde arasında ortaya çıkan sıcaklık farkı, örneğin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilmeye çalışılır (Brown, 1988, Wunderlich, 2005). DSC yardımıyla yapılan ısıl analiz sonucunda; malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sıcaklığı (T_c), erime entalpisi (ΔH), yüzde kristallenme miktarı ($\%X_c$) gibi özellikleri hesaplanabilmektedir. Şekil 1.12’de DSC termogramından elde edilen ısıl geçişler verilmiştir (Wunderlich, 2005, Hatakeyama, 2004).



Şekil 1.12. DSC termogramından elde edilen ısıl geçişler

1.8.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), çok çeşitli malzemeleri karakterize etmek için kullanılan ısı analiz yöntemlerinden biridir. TGA cihazının temel bileşenleri Şekil 1.13'de gösterilmiştir. TGA, kontrollü bir atmosferde ve kontrollü bir ısıtma hızında tutulan bir malzemenin kütlesinin sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir. Alüminyum bir kroze içindeki numune, cihazın hassas terazine yerleştirilir ve istenilen sıcaklık aralığında analiz gerçekleştirilir.

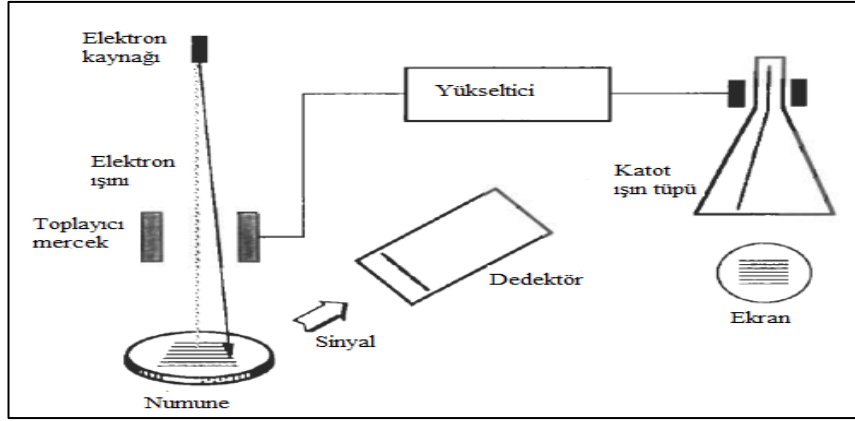


Şekil 1.13. TGA cihazının şematik görünümü

Ticari TGA'lar için sıcaklık aralıkları, genellikle ortam sıcaklığından 1000 °C'ye kadar veya daha fazladır. Bu sıcaklık aralığı da polimer uygulamaları için yeterli bir üst sınırdır. Ölçüm sırasında polimerler genelde kütle kaybı gösterirler. Ancak zaman zaman, oksitleyici bir atmosferdeki yavaş ısıtma hızlarında, bozunmadan önce kütle artışı da gözlemlenebilir (Menczel, 2009, Sichina, 2000). TGA ile malzemenin ısıl ve oksidatif kararlılığı, nem ve uçucu madde içeriği, çok bileşenli malzemelerin veya harmanların bileşen analizi ve ayrışma kinetiği ile ilgili bilgiler elde edilebilir (Sichina, 2000).

1.8.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), incelenecek örneğin yüzeyinin elektron ışınları ile taranması yoluyla yüksek çözünürlükte yüzey görüntülerinin elde edildiği güçlü bir görüntüleme tekniğidir. Şekil 1.14'de SEM cihazının çalışma prensibi verilmiştir. SEM cihazının başlıca kısımları; elektron tabancası, optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemidir (Wunderlich, 2005).



Şekil 1.14. SEM cihazının çalışma mekanizması

SEM cihazı ile görüntü eldesi, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetlerinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektronlar ve numunedeki atomlar arasında oluşan etkileşimlerin uygun algılayıcılar vasıtasıyla toplanması ve sinyal yükselticiden geçirilerek ekrana aktarılması yoluyla elde edilmektedir. SEM cihazı ile elde edilen görüntülerin kalitesinin yüksek olması için incelenecek örneklerin elektriği iletmeleri gerekmektedir. Elektriği iletmeyen örneklerin yüzeyleri, analizden önce iletken malzemeler (altın, paladyum, vb.) ile kaplama işlemine tabii tutulmaktadır (Liu ve diğ., 2010).

1.8.7. İletkenlik ölçümleri

1.8.7.1. Isıl iletkenlik

Isı enerjisi, kafes dalgaları (fononlar), elektrik taşıyıcılar (elektronlar) veya elektromanyetik dalgalar yoluyla katı üzerinden iletilir. Metallerde elektrik taşıyıcılar ısının çoğunluğunu taşıırken, izolatörlerde kafes dalgaları baskın ısı taşıyıcısıdır. Isıl iletkenlik ölçümleri katılarda kafes kusurlarını belirlemek için en iyi yöntemlerden biri olarak bilinmektedir. Isıl iletkenliği tanımlamak için aşağıdaki gösterilen Denklem (1.1) kullanılmaktadır.

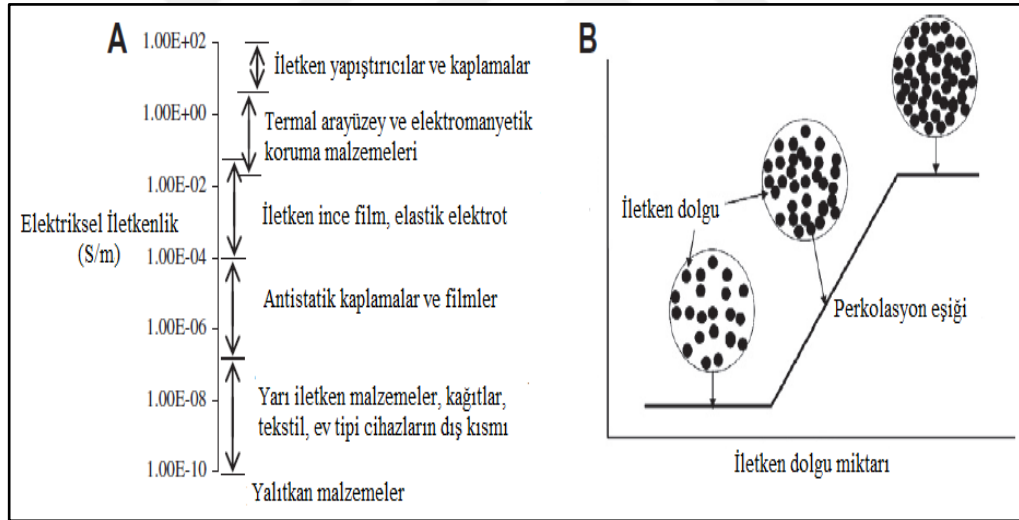
$$\kappa = \frac{\vec{Q}}{\vec{VT}} \quad (1.1)$$

Denklem (1.1)'de Q ısı akış hızını, T mutlak sıcaklığı ifade etmektedir (Savage ve diğ., 2004).

1.8.7.2. Elektriksel iletkenlik

Elektronların iletimi, ısının katı halde aktarıldığı iki ana yoldan biri olduğundan, elektrik iletkenliği hakkında bilgi sahibi olmak önemlidir. Malzemeler, 10^{-6} - 10^2 S/m aralığında yarı iletken, 10^2 - 10^8 aralığında ise iletken olarak değerlendirilmektedir. PBT, elektriksel olarak yalıtkan bir polimerdir (10^{-13} S/m) ve bu özelliğini geniş bir sıcaklık ve nem aralığında korumaktadır (Fakirov ve Radusch, 2002). PET'in ise iletkenliği $2,10^{-13}$ S/m'dir (Visakh, 2018).

PET ve PBT elektrik ve elektronik cihazların üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Tez çalışmasında PET/PBT karışımına %1 oranında indirgenmiş grafen oksit ekleyerek farklı uyumlaştırıcıların etkisini incelenmiştir. Bu nedenle üretilen nanokompozitlerin elektriksel iletkenliklerinin belirlenmesi önem taşımaktadır. Şekil 1.15'de iletken polimerlerin elektriksel iletkenlik değerlerine bağlı olarak kullanım alanları gösterilmektedir (Ma ve diğ., 2010).



Şekil 1.15. İletken kompozitlerin kullanım alanları (A) ve perkolasyon teorisinin ve kompozitlerin iletken ağıının şematik gösterimi (B)

2. MALZEMELER VE METOD

2.1. Malzemeler

Tez kapsamında kullanılan kimyasallar farklı firmalardan istenilen özelliklere göre temin edilmiştir. Kimyasalların satın alındığı firmalar ve kimyasalların özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

KÖKSAN PET ve Plastik Ambalaj Sanayi ve Tic. A.Ş firmasından 25038-59-9 kodu ile PET alınmıştır. PBT, Eurotech firmasından Tecodur PB70 NL kodu ile sağlanmıştır. rGO, Hazerfen Kimya Malzeme ve Enerji Tek. San A.Ş’den, uyumlaştırıcı olarak kullanılan PBO ise, Santa Cruz Biotechnology firmasından temin edilmiştir. Çalışmada uyumlaştırıcı olarak kullanılan stiren akrilik temelli Joncryn, Joncryn® ADR-4300 koduyla BASF’tan, Hybrid Plastik’ten EP0419 kodu ile (GPOSS) alınmıştır.

Tablo 2.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler

Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Özellikleri
PET	KÖKSAN PET ve Plastik Ambalaj Sanayi ve Tic. A.Ş 25038-59-9	Molekül formülü: $(C_{10}H_8O_4)_n$ İşleme sıcaklık aralığı: 260 – 280°C
PBT	Tecodur PB70 NL Eurotech	Molekül formülü: $(C_{12}H_{12}O_4)_n$ İşleme sıcaklık aralığı: 240 – 260°C
rGO	Hazerfen Kimya Malzeme ve Enerji Tek. San A.Ş	Faz: Nanotoz Yoğunluk:0.05-0.1(g/cm ³) Özgül yüzey alanı:200-250(m ² /g)
Joncryn	Joncryn® ADR-4300- BASF	Molekül ağırlığı: 5500 g·mol ⁻¹ , Eşdeğer epoksi ağırlığı: 445 g·mol ⁻¹ İşleme sıcaklık aralığı: 170-330°C
PBO	Santa Cruz Biotechnology	Molekül formülü: $(C_{12}H_{12}N_2O_2)$ Molekül ağırlığı:216,24 g.mol-1 Tm: 246°C
GPOSS	Hybrid Plastik EP0419	Molekül formülü: $(C_6H_{130}O_{14}Si_8)$ R grubu: Epoksi

2.2. Nanokompozitlerin Hazırlanması

Bu tez çalışmasında PET/PBT (70/30) karışımı ve %1 rGO içeren PET/PBT kompoziti kontrol bileşimleri olarak kullanıldı. 70PET/30PBT/1.0 rGO karışımına üç farklı uyumlaştırıcı, dört farklı oranda eklenerek nanokompozitler hazırlandı. Uyumlaştırıcı olarak PBO, JONCRYL ve GPOSS seçildi. Uyumlaştırıcılar karışıma %0,5 , 1,0 , 2,0 ve 4,0 oranında eklendi. Tablo 2.2 de hazırlanan nanokompozitlerin kodları ve yüzde bileşimleri verilmiştir. Çalışmada seçilen süreç koşullarında %4 joncryl içeren karışım akışkanlığın artması nedeniyle kalıplanamamış, maksimum %3 joncryl içeren kompozit üretilmiştir.

Tablo 2.2. Hazırlanan nanokompozitlerin kodları ve yüzde bileşimleri

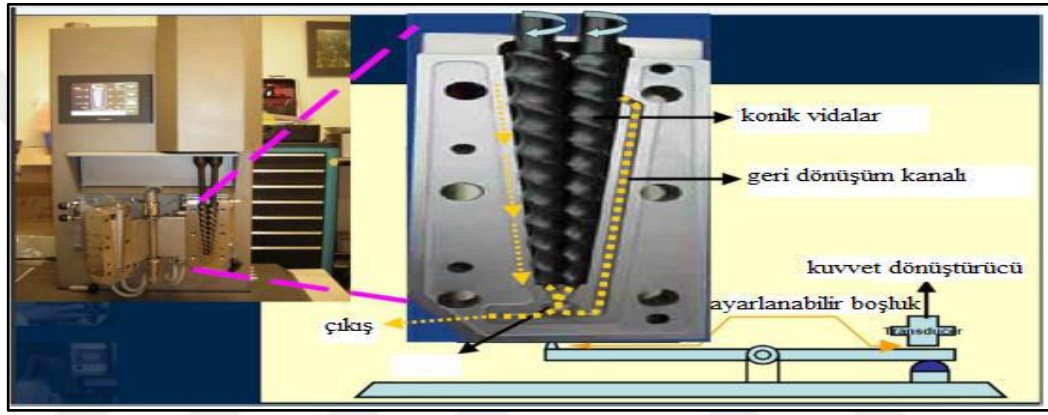
Bileşen	% Bileşim
PET/ PBT	70/30
(PET/PBT) / rGO	99(70/30)/1,0
(PET/PBT)/ rGO / PBO	98,5(70/30)/1,0/ 0,5
(PET/PBT) / rGO / PBO	98(70/30)/1,0/ 1,0
(PET/PBT) / rGO / PBO	97(70/30)/1,0/ 2,0
(PET/PBT) / rGO / PBO	95(70/30)/1,0/ 4,0
(PET/PBT)/ rGO / JONCRYL	98,5(70/30)/1,0/ 0,5
(PET/PBT) / rGO / JONCRYL	98(70/30)/1,0/ 1,0
(PET/PBT) / rGo/ JONCRYL	97(70/30)/1,0/ 2,0
(PET/PBT) / rGO / JONCRYL	95(70/30)/1,0/ 3,0
(PET/PBT)/ rGO / GPOSS	98,5(70/30)/1,0/ 0,5
(PET/PBT) / rGO / GPOSS	98(70/30)/1,0/ 1,0
(PET/PBT) / rGO / GPOSS	97(70/30)/1,0/ 2,0
(PET/PBT) / rGO / GPOSS	95(70/30)/1,0/ 4,0

2.3. Yöntem

Çalışmada test örneği hazırlamak için DSM Xplore 15 ml micro-compounder marka aynı yöne dönen çift vidalı dikey yönlü mini ekstrüder kullanılmıştır (Şekil 2.1).

Kovan hacmi 15 cm³ olan ekstruder, hem kesikli hem de sürekli olarak işletilebilmektedir. Ekstrudere beslenen ham maddeler belirlenen sıcaklık ve vida hızında belirli süre karıştırıldıktan sonra bir vana yardımıyla kafa kısmına yönlendirilir.

Kompozitler, laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstruder de eriyik harmanlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Ekstruder kovan sıcaklığı 260°C, vida hızı 100 rpm ve karıştırma süresi 3 dk olarak belirlenmiştir. Kovan içinde polimerin karıştırılması esnasında termo-oksidatif bozunmayı en aza indirmek için ortama argon gazı beslenmiştir.



Şekil 2.1. Laboratuvar ölçekli mini-ekstruder

Enjeksiyonlu kalıplama işlemi için DSM Xplore 12 cc Injection Molding cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.2). Eriyik olarak elde edilen karışım, 260°C'lik ve 10 bar'lık enjeksiyon basıncına sahip bir laboratuvar ölçekli enjeksiyon kalıplama makinesinde kalıplanmıştır.



Şekil 2.2. DSM Xplore 12 cc Injection Molding marka enjeksiyonlu kalıplama cihazı

2.4. Karakterizasyon

2.4.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

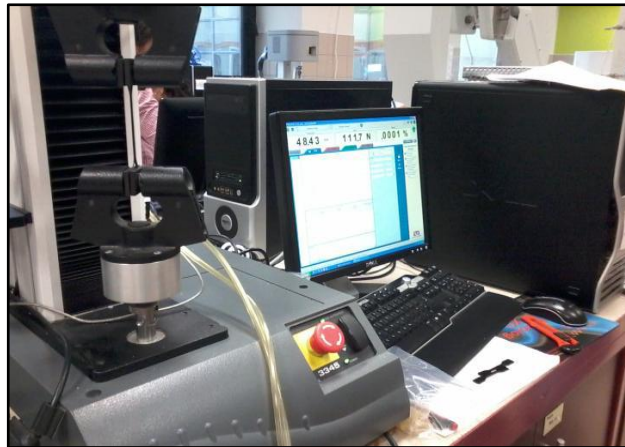
FTIR analizleri Perkin Elmer Spectrum 100 model infrared spektroskopisi (Şekil 2.3) ile yapılmıştır. Örnekler için 650-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığının taranmasıyla spektrumlar elde edilmiş ve kimyasal etkileşimler incelenmiştir.



Şekil 2.3. Kullanılan FTIR cihazının genel görünümü

2.4.2. Çekme testi

Üretilen numunelerin çekme testleri ISO 527 standardına göre üniversal test cihazında (Şekil 2.4) 5 mm/dk çekme hızında ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Her bir bileşim için beş numune test edilmiştir. Test sonuçları ortalama değer alınarak raporlanmıştır. Şekil 2.4'te çekme cihazının genel görünümü verilmiştir.



Şekil 2.4. Çekme cihazının genel görünümü

2.4.3. Dinamik mekanik analiz (DMA)

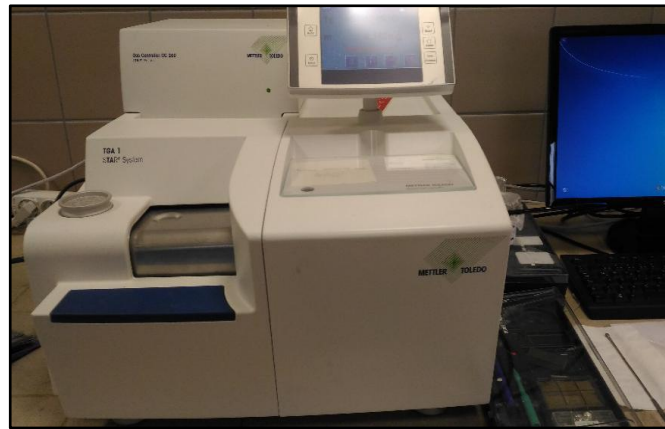
Numunelerin DMA testleri gerilim modunda, Metravib DMA50 cihazı (Şekil 2.5) kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler 25 °C'den 200 °C'ye 5 °C/dk ısıtma hızıyla, 1 Hz frekansla kuvvet uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan analiz sonucunda her bir örnek için kompozitlerin depolama modülü (E') ve tan delta (tan δ) değerleri belirlenmiştir.



Şekil 2.5. Metravib DMA cihazı genel görünümü

2.4.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

Kompozitlerin ısıl bozunma sıcaklıkları, Metter Toledo TGA 1 cihazı (Şekil 2.6) kullanılarak belirlenmiştir. Analizler, 25 °C ila 750 °C arasında 10°C/dak. sıcaklık artışı ile azot ortamında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.6. Mettler Toledo TGA 1 test cihazı

2.4.5. Diferansiyel taramalı kalorimetre

Diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri, Mettler Toledo DSC 1 cihazı (Şekil 2.7) kullanılarak azot atmosferinde yapılmıştır. Analizler üç aşamada uygulanmıştır.

25°C'den 260°C'ye kadar 10°C/dk hızla ısıtma, 260°C den 25°C ye kadar aynı hızla soğutma ve sonrasında 25°C den 260°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma yapılmıştır. Cihaz verilerinden, her bir numune için erime noktası (T_m), camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve entalpi (ΔH) değerleri belirlenirken, % kristalinite (% X_c) değeri hesaplanmıştır.



Şekil 2.7. Mettler Toledo DSC 1 cihazı

Örneklerin % kristalinite değerleri Denklem 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{w \times \Delta H_{100}} \quad (2.1)$$

ΔH_m, numunedeki erime entalpisini, ΔH_c kristallenme entalpisini, ΔH_m⁰ ise referans alınan polimerin tek bir kristalinin erime entalpisini ve ω_f ağırlık fraksiyonunu göstermektedir. PET için ΔH_m⁰ değeri literatürden 12,56x10⁴ (J/kg), PBT için 14,34 x 10⁴ (J/kg) olarak alınmıştır (Bastioli, 1990).

2.4.6. Taramalı elektron mikroskobu

Seçilen kompozitlerin morfolojik analizleri Quanta 400F Field Emission SEM cihazı kullanılarak, hizmet alımı yolu ile ODTÜ Merkezi Laboratuvarı tarafından yapılmıştır. Analiz numunenin çekme testi sonucu oluşan kopma yüzeyinden gerçekleştirilmiştir.

2.4.7. Isıl iletkenlik testi

Bu test Sakarya Üniversitesi Makine Mühendisliği'nden hizmet alımı yolu ile gerçekleştirilmiştir. Isıl iletkenlik testi için TPS 2500 S Sıcak Disk Termal Sabitleri Analizörü cihazı kullanılmıştır. Bu test sonucunda üretilmiş olan malzemelerin ısıl iletkenlik katsayıları belirlenmiştir. Kullanılan cihazın görseli Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Isıl iletkenlik ölçüm cihazı

2.4.8. Elektriksel iletkenlik testi

Elektriksel iletkenlik ölçümleri LCR meter (Sourcetronic ST2826A, Almanya) cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.9). Ölçüm oda sıcaklığında yapılmıştır. Çekme kalıbından elde edilen numunenin kulakçık kısmından kare numuneler elde edilmiş ve ölçümü gerçekleştirmeden önce numune gümüş pasta ile boyanmıştır. Farklı frekans taramasındaki elektriksel iletkenlik değerleri elde kaydedilmiştir.



Şekil 2.9. Elektriksel iletkenlik ölçümlerinin gerçekleştirildiği düzenek

$$E'(\text{gerçek}) = \frac{c_p d}{E_0 A} \quad (2.2)$$

$$\sigma_{AC} = 2\pi f E' E_0 \tan \delta \quad (2.3)$$

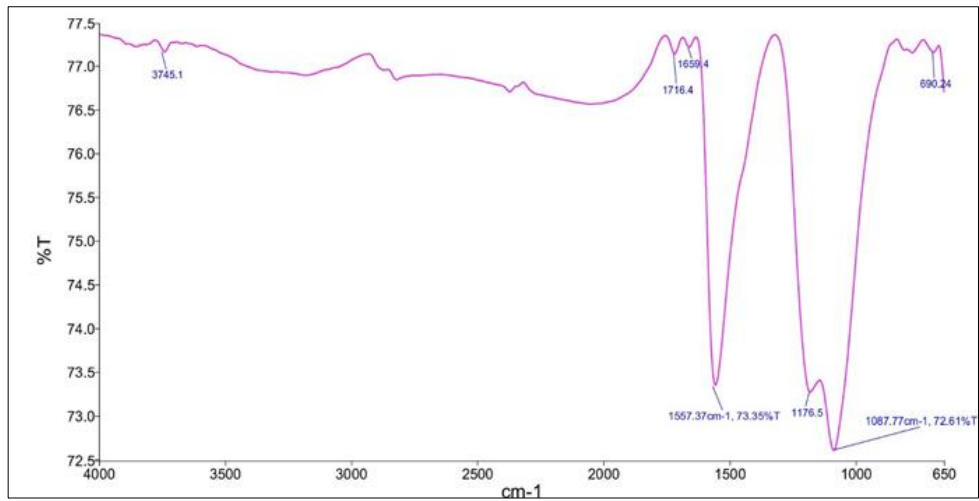
Denklem (2.2)'de A, örnek yüzeyinin alanını (m²); d, örneğin kalınlığını (m); c_p, cihazda ölçülen değer ve ε₀'da sabit bir değerdir, 8,85x10⁻¹² F/m alınmıştır. Denklem (2.3)'de ise f, frekansı (Hz); tan δ değeri cihazdan okunan "D" ile eşdeğerdir. σ_{AC}, alternatif akımdaki elektriksel iletkenliği ifade etmektedir.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

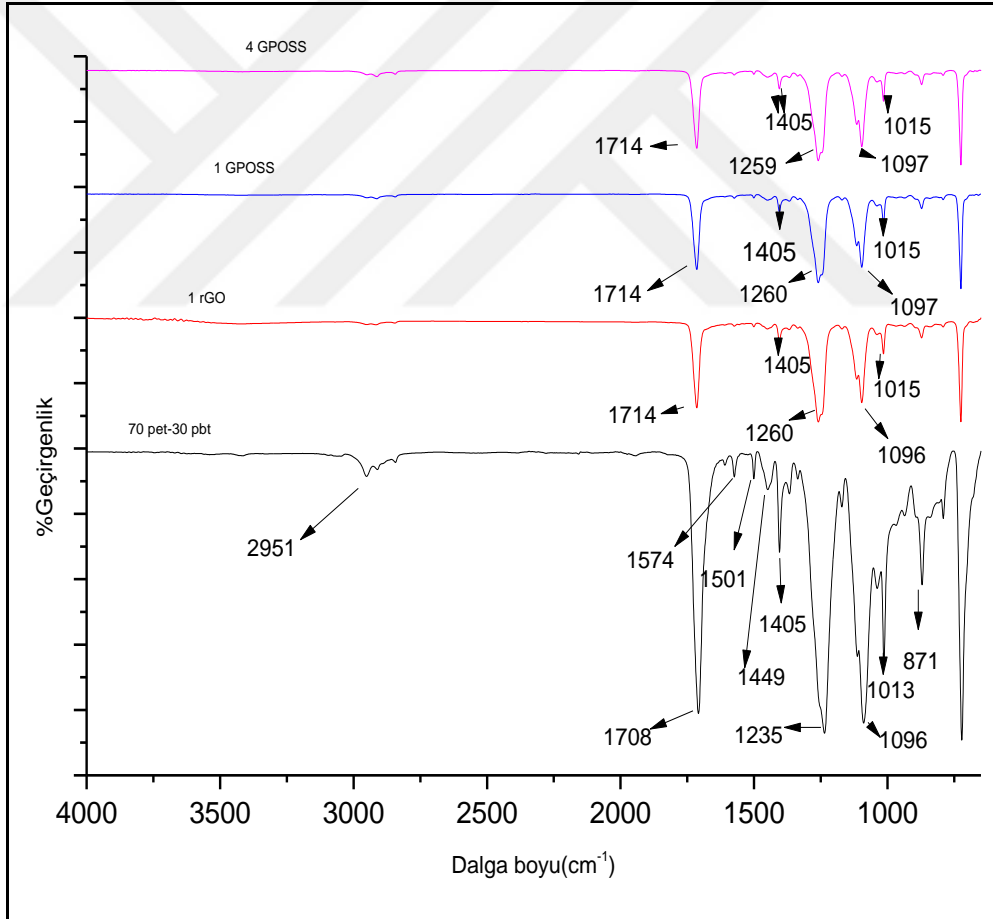
3.1. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

Tez çalışmasında kullanılan saf PET/PBT, indirgenmiş grafen oksit takviyeli kompozitler ve uyumlaştırıcıların eklendiği kompozitlerin yapısal özellikleri, FTIR yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir. Şekil 3.1’de indirgenmiş grafen oksitin FTIR spektrumu verilmiştir. FTIR spektrumu incelendiğinde, rGO’ya ait pikler sırasıyla 3422 cm^{-1} O-H gerilme titreşimi, $2959\text{-}2846\text{ cm}^{-1}$ C-H, 1706 cm^{-1} ve 1501 cm^{-1} ’de karbonil ve karboksil gruplarından gelen C=O gerilmeleri, 1238 cm^{-1} epoksi (C-O) ve 1089 cm^{-1} ’de alkoksi (C-O) gerilmelerini göstermektedir (Tiyek, 2016, Liu, 2011). Tiyek ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada rGO’nun FT-IR spektrumunda sadece 3437 cm^{-1} ’de (–OH) ve 1624 cm^{-1} ’de (C=C) bağı görülmüş ve indirgeme işleminden sonra GO’ye ait diğer piklerin kaybolduğu raporlanmıştır. Çünkü indirgenme reaksiyonları ile GO yapısındaki bağ yapılarının koptuğu, (–O) içeren fonksiyonel grupların uzaklaştığı belirlenmiştir (Tiyek, 2016). Yine literatürde yapılan bir diğer çalışmada GO’in ısı indirgenme işleminden sonra oksitli grupların pik şiddetlerinde düşüşler olduğu görülmüştür. Bu durum indirgenmenin kanıtı olarak raporlanmıştır (Liu, 2011) Bu tez çalışmasında kullanılan ısı indirgenmiş grafen oksitte ise literatüre göre daha fazla fonksiyonel grup olduğu görülmektedir.

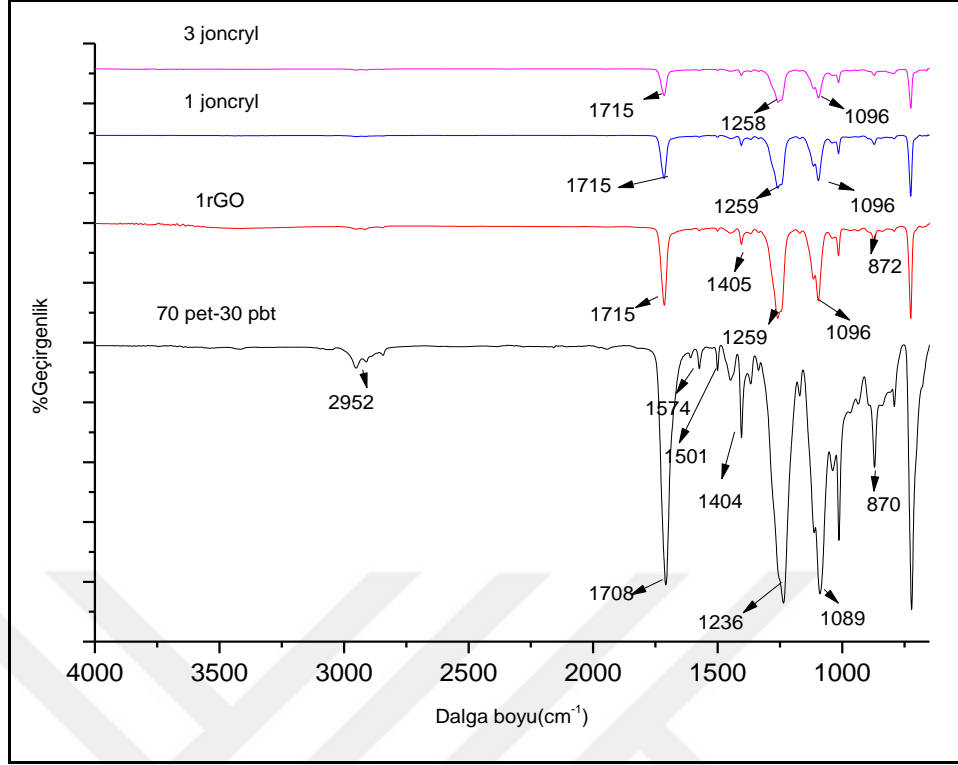


Şekil 3.1. rGO FTIR spektrum

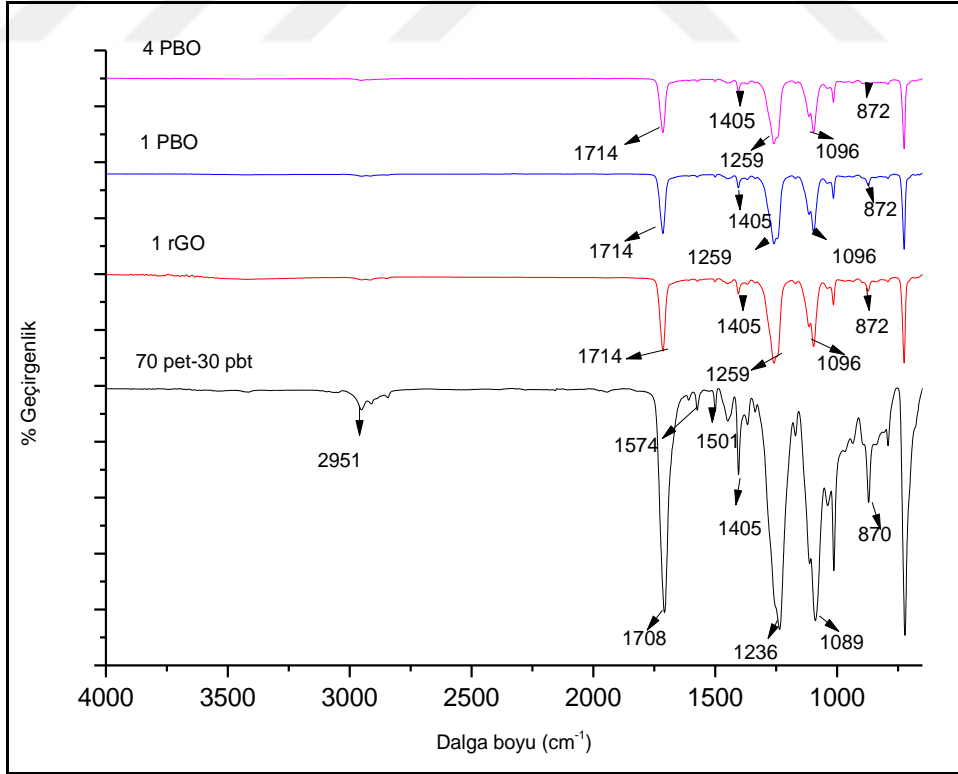
Şekil 3.2, 3.3 ve 3.4 uyumlaştırıcı eklenmiş kompozitlerin FTIR spektrumları PET/PBT karışımı ve PET/PBT/rGO kompoziti ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 3.2, 3.3 ve 3.4'te verilen FTIR spektrumları incelendiğinde PET/PBT karışımında 2951 cm^{-1} arasında görülen pik C-H gerilme frekansına karşılık geldiği görülmektedir. Karışıma ağırlıkça %1 oranında rGO eklenmesi ile bu pikin kaybolduğu gözlenmiştir. Ayrıca, rGO eklenmesi ile 1708 cm^{-1} ve 1501 cm^{-1} deki karbonil ve karboksil gruplarından gelen C=O gerilmeleri ait piklerin şiddetlerinin azaldığı görülmüştür. Uyumlaştırıcı eklenmiş kompozitler genel olarak PET/PBT/Grafen kompoziti ile aynı pikleri göstermiştir. Sadece uyumlaştırıcı olarak Joncryl kullanıldığı durumda PET/PBT karışımına ait 1236 cm^{-1} 'deki C-O gerilmesine ait pikin şiddeti anlamlı bir şekilde azalmış ve yüksek dalga boylarına kayma olmuştur.



Şekil 3.2. GPOSS içeren kompozitin karşılaştırmalı FTIR spektrumu



Şekil 3.3. Joncryl içeren kompozitin karşılaştırmalı FTIR spektrumu

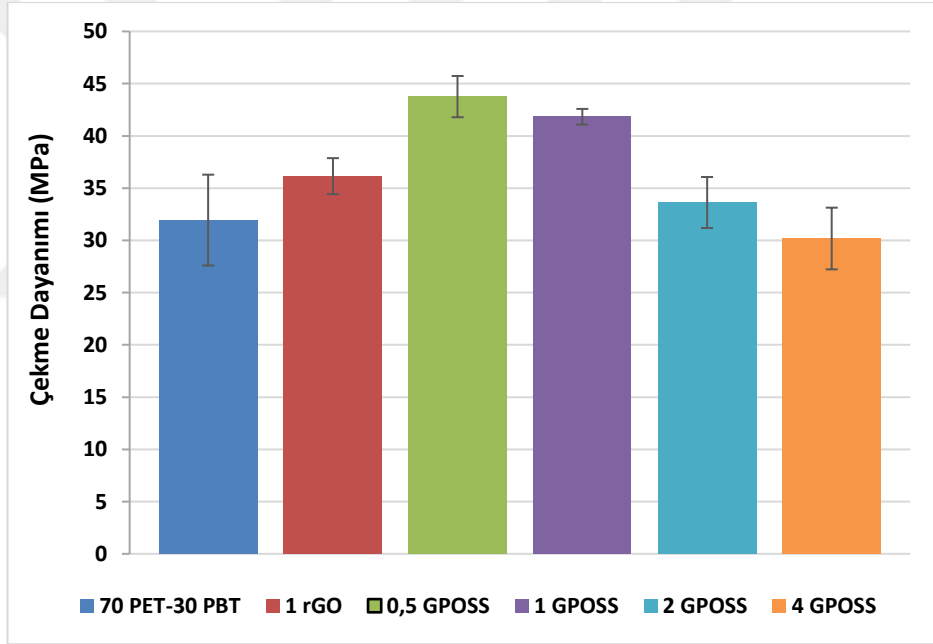


Şekil 3.4. PBO içeren kompozitin karşılaştırmalı FTIR spektrumu

3.2. Çekme Testi Sonuçları

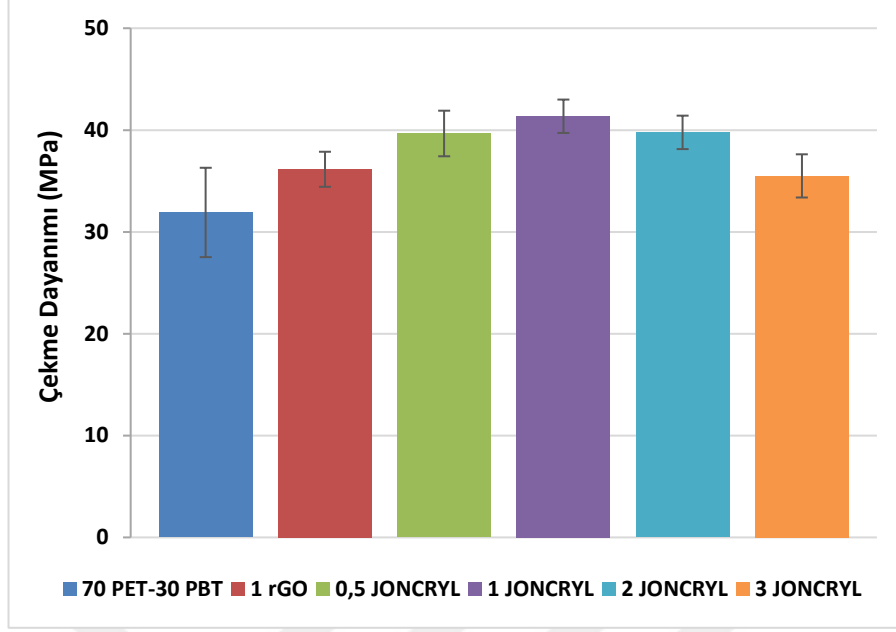
Uyumlaştırıcı türlerinin, üretilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla çekme testi yapılmış ve kompozitlerin çekme dayanımı sonuçları Şekil 3.5, 3.6, 3.7' de elde edilen uyumlaştırıcı türüne göre verilmiştir.

70PET/30PBT karışımının çekme dayanımı 32 MPa olarak belirlenmiştir. %1 rGO ilavesi ile çekme dayanımı % 13 artış göstermiştir. Uyumlaştırıcı olarak 0,5 GPOSS ilavesi ile rGO eklenmiş nanokompozite göre % 17, 70PET/30PBT göre %37 artış sağlanmıştır. En yüksek çekme dayanımı değeri % 0.5 GPOSS eklendiğinde (43.7 MPa) gözlenmiştir. Ancak GPOSS miktarı arttıkça kompozitlerin çekme dayanımı değerlerinin düştüğü belirlenmiştir.



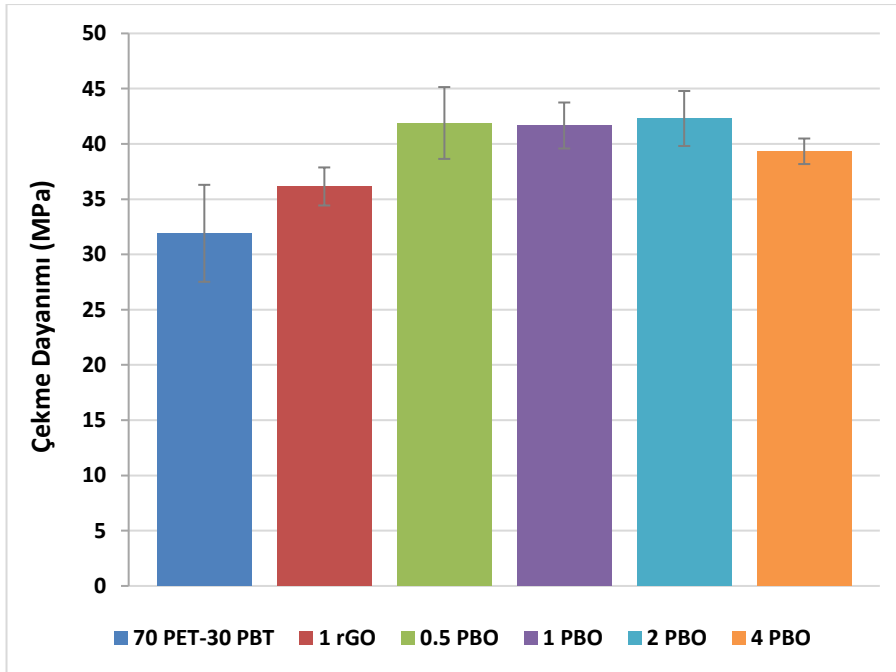
Şekil 3.5. GPOSS içeren kompozitlerin çekme dayanımı değerleri

0,5 Joncryl uyumlaştırıcı ilavesi ile PET/PBT/rGO kompozitene göre %15 artış 70PET/30PBT göre %28 artış gözlenmiştir. Uyumlaştırıcı olarak joncryl kullanılan kompozitlerde, en yüksek çekme dayanımı %1 Joncryl eklendiği durumda elde edilmiştir. Ancak Joncryl miktarı arttıkça kompozitlerin çekme dayanımlarının düştüğü gözlenmiştir. SEM analizinde görülen Joncryl miktarı arttıkça oluşan tabakalaşmanın dayanım değerlerindeki düşüşün nedeni olabileceği düşünülmektedir.



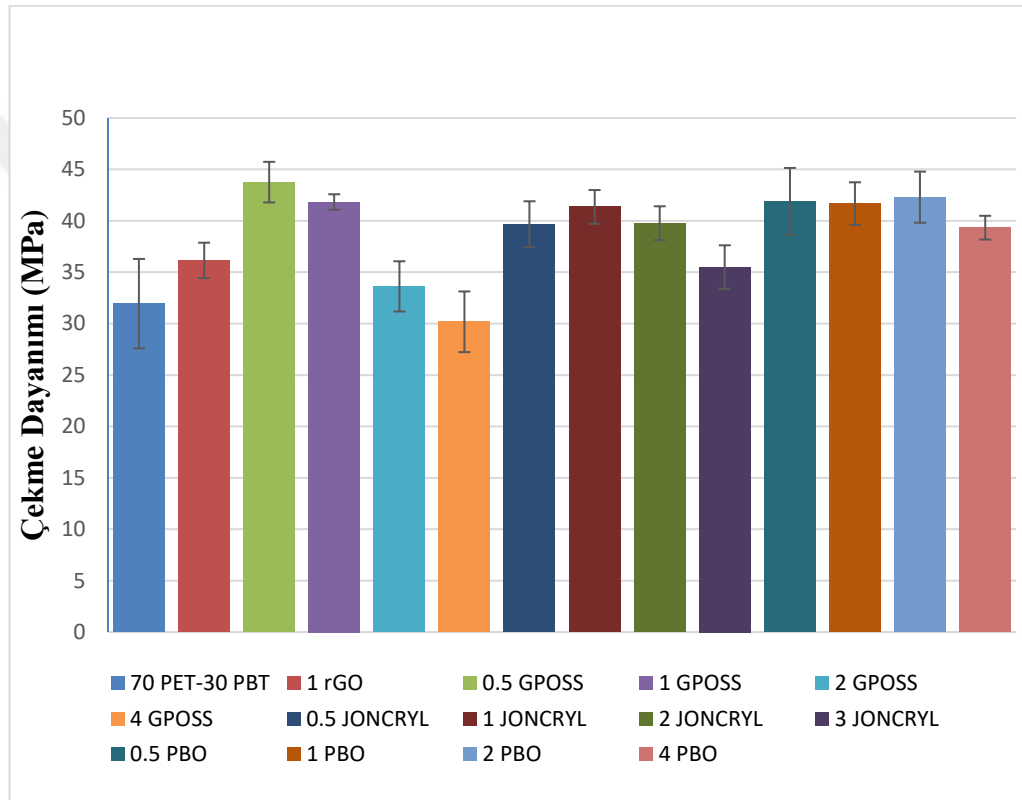
Şekil 3.6. Joncryl içeren kompozitlerin çekme dayanımı değerleri

Uyumlaştırıcı olarak PBO kullanıldığı nanokompozitlerde PBO ekleme miktarının, kompozitlerin çekme dayanımı değerlerinde belirgin bir fark yaratmadığı görülmektedir (Şekil 3.7). Kompozitlerin çekme dayanımında PBO %0,5, %1 eklendiğinde %15, %2 eklendiğinde ise %17'lik bir artış gözlemlenmiştir. Eklenen PBO miktarı arttıkça kompozitlerin çekme dayanımında düşüş gözlenmiştir.



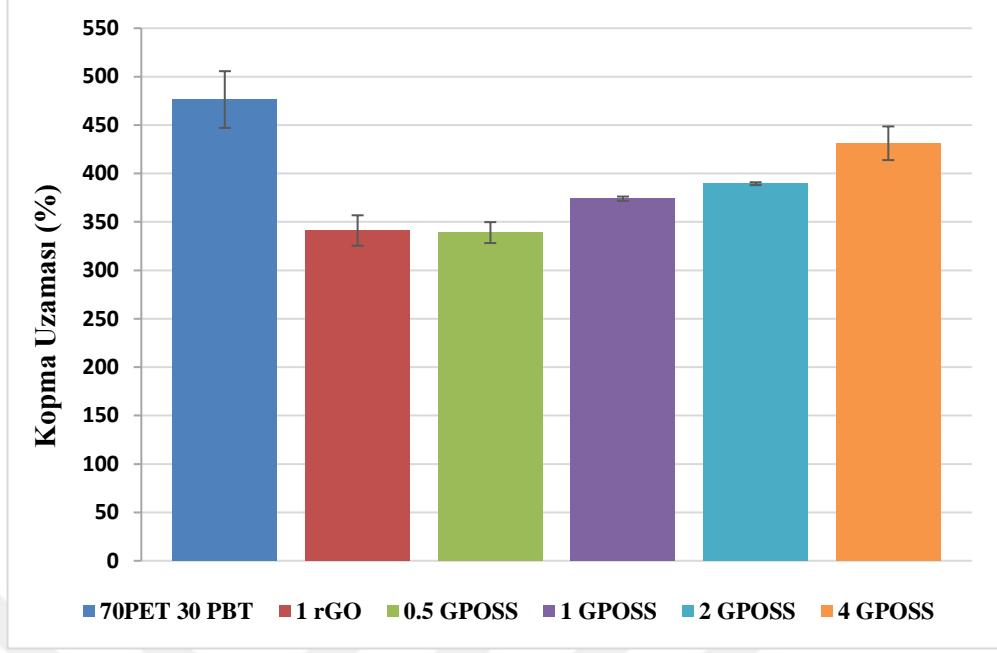
Şekil 3.7. PBO içeren kompozitlerin çekme dayanımı değerleri

Uyumlaştırıcı türü ve miktarının PET/PBT/rGO kompozitlerinin çekme dayanımı değerleri üzerine etkisi Şekil 3.8 'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Uyumlaştırıcı türünün çekme dayanımı üzerine etkisi incelendiğinde en yüksek çekme dayanımı değerini %0,5 GPOSS (43.7 MPa) kullanılan kompozitte elde edilmiştir. GPOSS miktarı arttıkça çekme dayanımı doğrusal olarak azalmıştır. Joncryl miktarı % 0,5 ve % 1 oranındayken artış gözlenmiş ancak miktar arttıkça çekme dayanımı azalmıştır. PBO % 0,5 , 1, 2 oranındayken birbirine yakın değerler vermiştir. % 4 PBO oranında çekme dayanımında azalma görülmüştür.



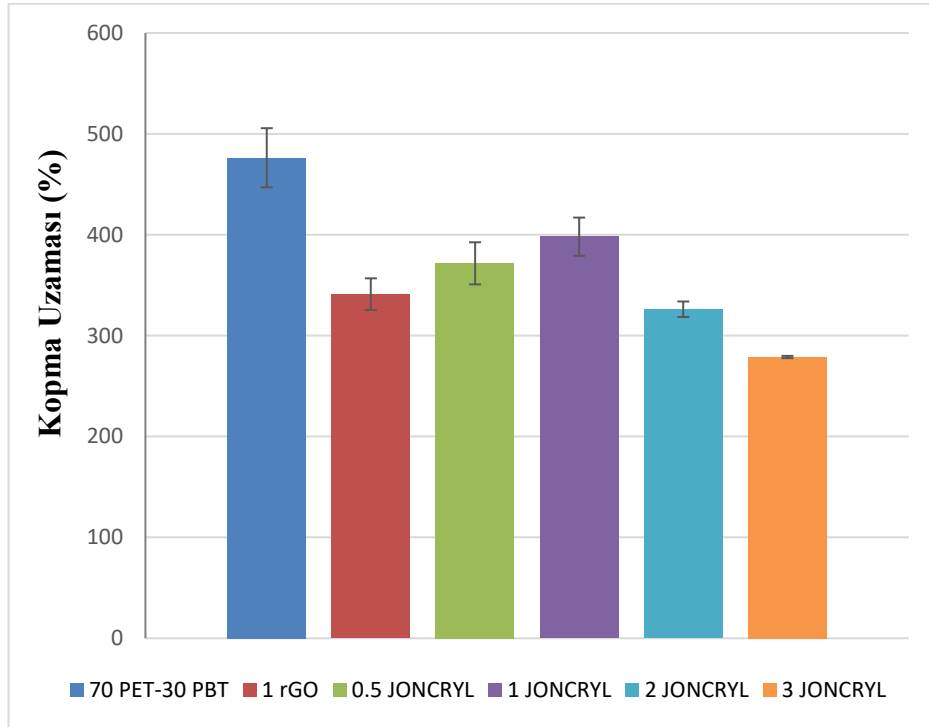
Şekil 3.8. Kompozitlerin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri

Şekil 3.9'da farklı oranlarda GPOSS eklendiği durumdaki kopma uzama değerleri verilmiştir. Kopma uzaması değerleri karşılaştırıldığında matrisin uzaması %476 iken rGO eklenmesi ile %28'lik bir düşüş olmuştur. Kompozite %0,5 oranında GPOSS ilavesi ile bu oran aynı kalmış ancak uyumlaştırıcı miktarını artırınca kopma uzaması miktarı da artmıştır. En yüksek kopma uzaması değeri %4 GPOSS eklendiğinde gözlenmiştir.



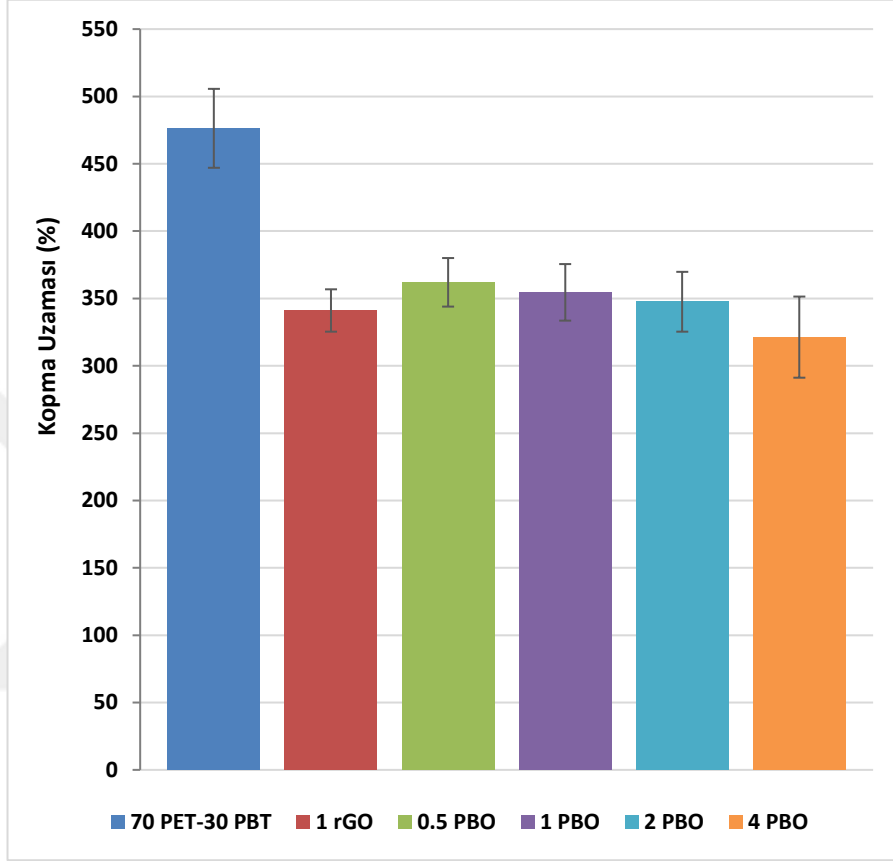
Şekil 3.9. GPOSS içeren 70PET/30PBT %1 rGO kompozitlerinin kopma uzama değerleri

Joncryl'in kopma uzaması üzerine etkisi Şekil 3.10'da verilmiştir. Şekil 3.10 incelendiğinde, en yüksek kopma uzaması değerinin % 1 yükleme oranında olduğu ve PET/PBT/rGO'ya göre % 17'lik bir artış sağlandığı görülmektedir. Ancak, Joncryl miktarı arttıkça kopma uzaması değerleri azalmıştır.



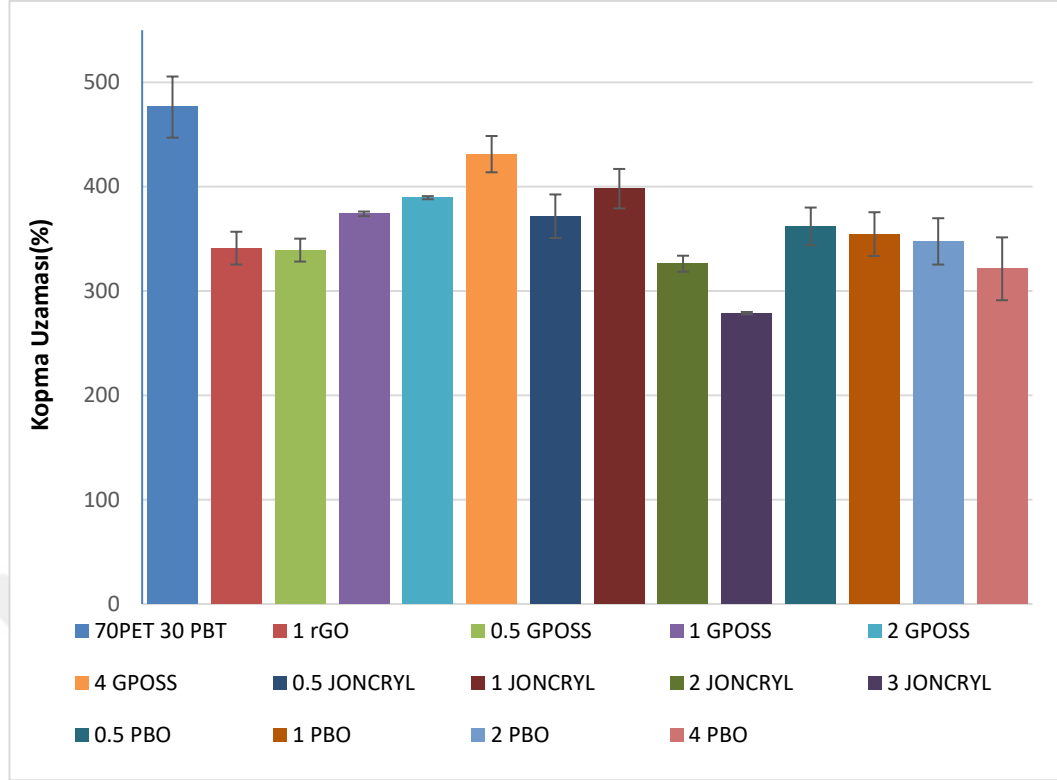
Şekil 3.10. Joncryl içeren kompozitlerin kopma uzama değerleri

Şekil 3.11 'de PBO'nun farklı oranlarda kullanılmasının, kopma uzaması üzerine etkisi verilmiştir. PET/PBT/rGO kompozitinin kopma uzamasında en yüksek artışı % 0,5 PBO yükleme oranında %362 olarak elde edilmiştir. % 4 PBO içeren kompozitte ise kopma uzaması değeri %321'e düşmüştür.



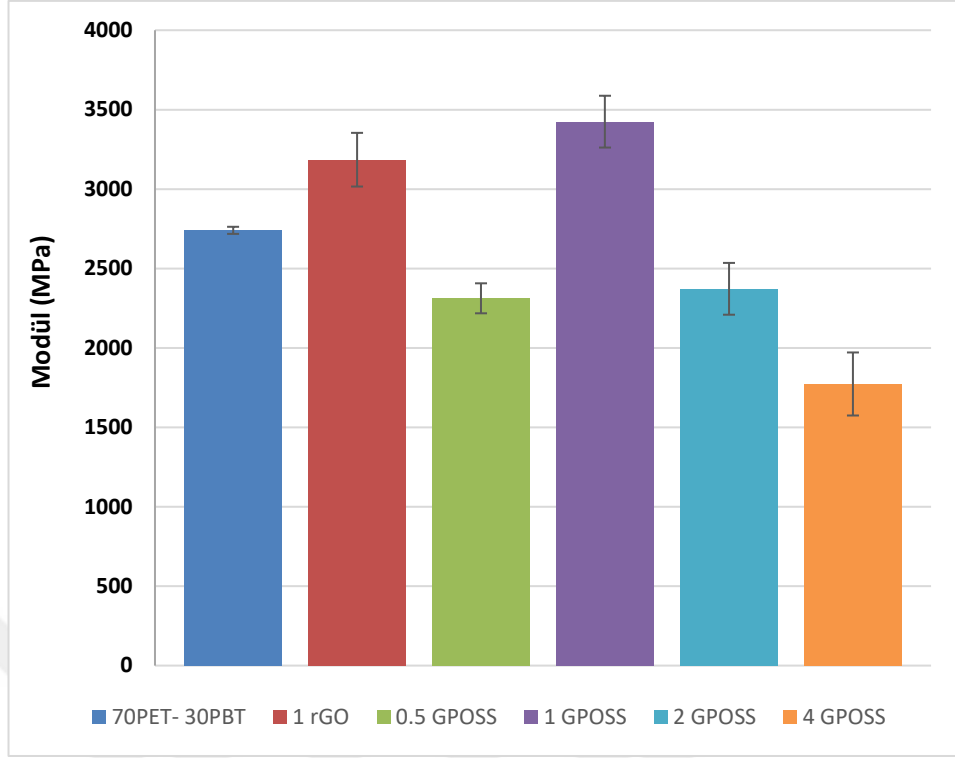
Şekil 3.11. PBO içeren kompozitlerin kopma uzaması değerleri

Uyumlaştırıcı türü ve miktarının PET/PBT/rGO kompozitlerinin kopma uzaması değerleri üzerine etkisi Şekil 3.12'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Uyumlaştırıcı türünün kopma uzaması üzerine etkisi incelendiğinde, her uyumlaştırıcı türü için en yüksek kopma uzamasının farklı yükleme oranlarında elde edildiği görülmüştür. GPOSS için % 4, Joncryl % 1 ve PBO için % 0,5 yükleme oranında en yüksek kopma uzaması sağlanmıştır. Joncryl ve PBO miktarının artması ile kopma uzaması azalırken, GPOSS miktarı arttıkça kopma uzaması artmıştır. Tüm uyumlaştırıcı tür ve miktarları arasında GPOSS en iyi sonucu vermiştir ve en yüksek kopma uzaması değeri % 4 GPOSS eklendiği durumda gözlenmiştir. Bu sonuçtan, GPOSS'un PET/PBT'nin arayüzey etkileşimini artırdığı söylenebilir.

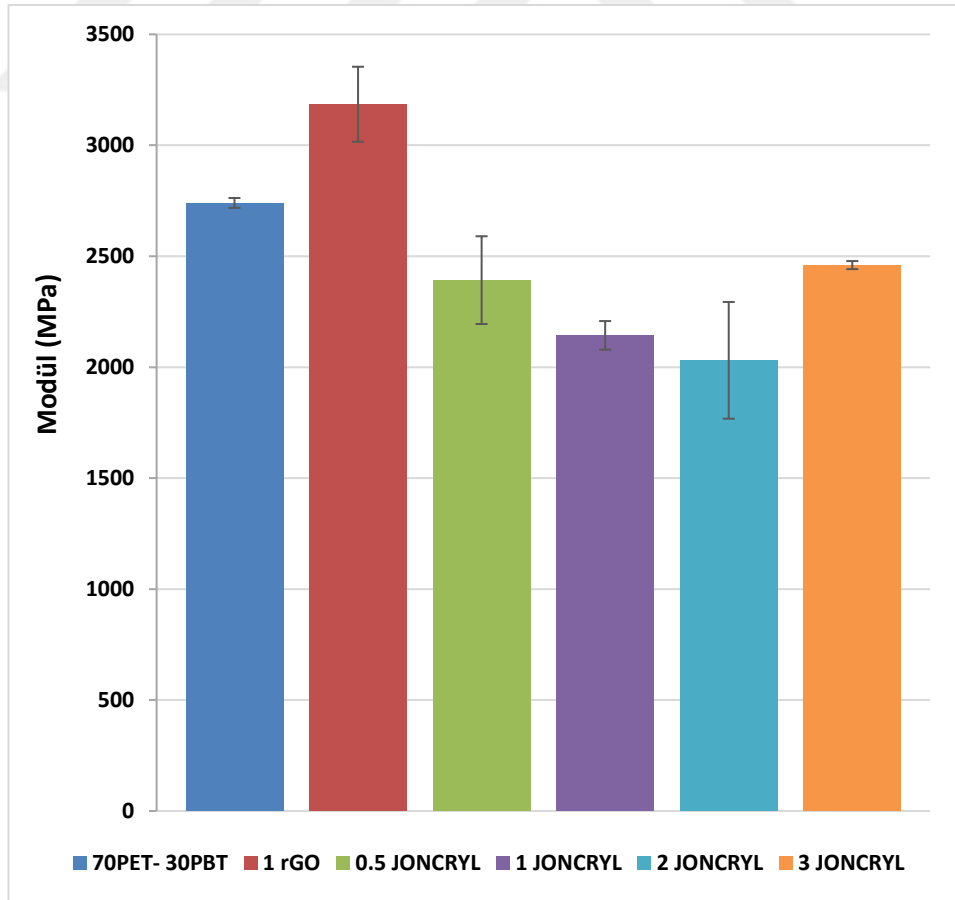


Şekil 3.12. Kompozitlerin karşılaştırılmalı kopma uzaması değerleri

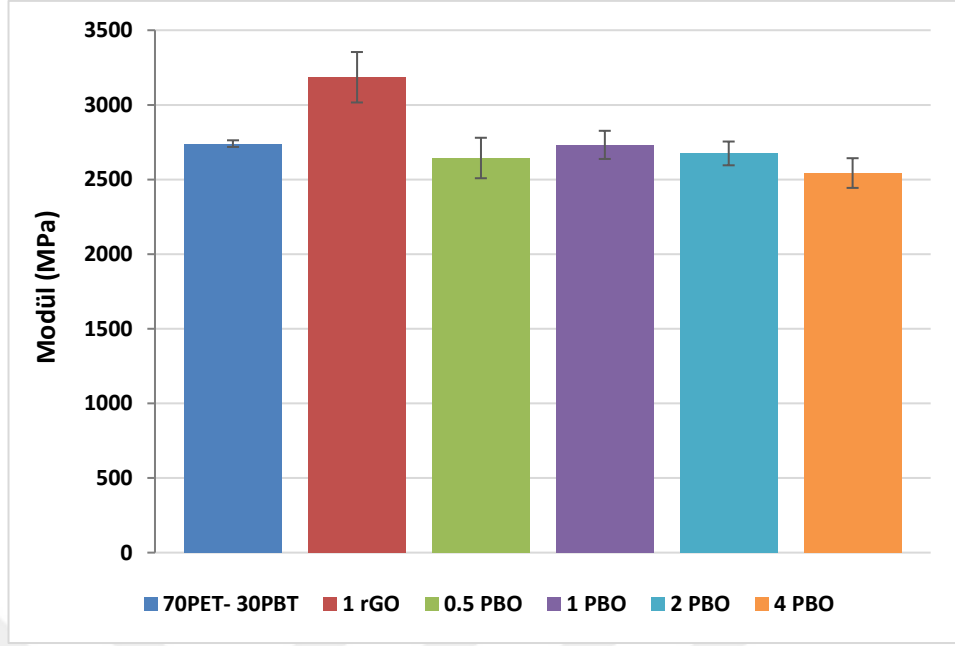
Şekil 3.13, 3.14 ve 3.15’de PET/PBT/rGO kompozitine farklı oranlarda eklenen uyumlaştırıcıların modül değerleri üzerine etkileri verilmiştir. 70PET-30PBT karışımının modül değeri 2740 Mpa’dır. Karışıma %1 rGO ilavesi ile modül değerinde %17’lik bir artış gözlenmiştir. PET/PBT/rGO kompozitine GPOSS eklendiğinde en yüksek modül değeri %1 GPOSS kullanıldığında elde edilmiştir. %2 ve %4 de yükleme oranında ise belirgin bir artış sağlanmamıştır. Artan GPOSS oranlarında modül değerleri düşmüştür. Joncryl yükleme oranının modül değerleri üzerine etkisi Şekil 3.14’de verilmiştir. Artan oranda joncryl ilavesi ile genel olarak modül değerlerinde bir düşüş görülmüştür. Şekil 3.15’te PBO yükleme oranının modül değerleri üzerine etkisi verilmiştir. PBO içeren kompozitlerin modül değerleri ise 70PET/30PBT karışımına yakın değerler vermiştir. PBO içeren kompozitlerde en yüksek modül değeri %1 PBO içeren kompozitte elde edilmiştir.



Şekil 3.13. GPOSS içeren kompozitlerin modül değerleri

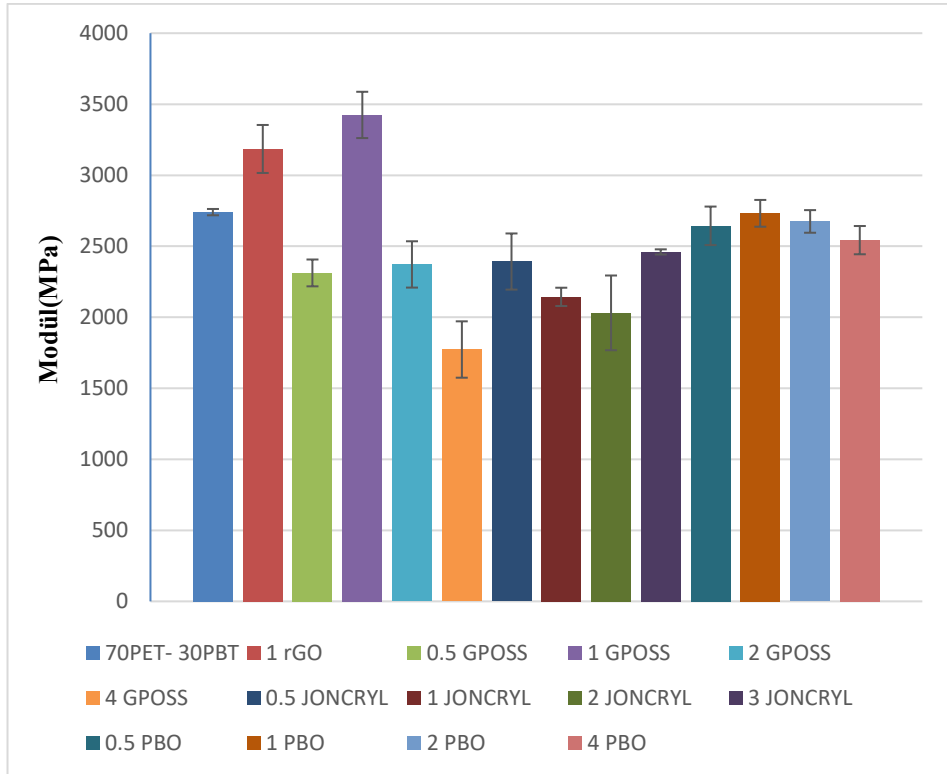


Şekil 3.14. Joncryl içeren kompozitlerin modül değerleri



Şekil 3.15. PBO içeren kompozitlerin kopma uzaması değerleri

Uyumlaştırıcı türü ve miktarının PET/PBT uyumlaştırıcı kompozitlerinin modülü üzerine etkisi Şekil 3.16’da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Uyumlaştırıcı türünün modül üzerine etkisi incelendiğinde, uyumlaştırıcı tür ve miktarları arasında en yüksek modül değerini % 1 GPOSS ilavesi ile sağlandığı görülmektedir.



Şekil 3.16. Kompozitlerin karşılaştırmalı modül değerleri

3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analiz Sonuçları

Farklı uyumlaştırıcı türleri ve miktarları kullanılarak üretilen kompozitlerin ısı özelliklerini belirlemek amacı ile DSC ölçümleri yapılmıştır. Malzemelerin camı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), soğuk kristalizasyon sıcaklığı (T_c), kristalizasyon entalpisi (ΔH_c) ve erime entalpileri (ΔH_f) ölçümler sonucu belirlenmiştir. Kristalinite derecesi (% X_c) Denklem 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır. DSC eğrileri Şekil A.1’de, DSC eğrilerinden elde edilen veriler ise Tablo 3.1’de listelenmiştir.

Tablo 3.1. Örneklerin DSC sonuçları

Numune	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (j/g)	ΔH_f (j/g)	%Kristalinite
SAF PET	81,3	161,1	236,7	11,2	29,1	14,3
SAF PBT	57,4	182,6	227,6	-	31,7	21,7
70PET/30PBT	69,6	108,5	253,4	14,9	30,6	17,9
PET/PBT/rGO	62,8	117,2	244,5	29,5	36,8	8,4
0,5 GPOSS	55,9	108,6	249,8	20,8	27,9	8,2
1 GPOSS	52,7	105,9	250,1	19,6	27,2	8,8
2 GPOSS	49,2	98,9	251,8	15,4	25,3	11,5
4 GPOSS	53,0	99,1	253,2	19,3	27,5	9,7
0,5 JONCRYL	72,7	125,3	251,3	22,0	34,3	14,2
1 JONCRYL	65,7	117,7	249,7	24,2	28,6	5,1
2 JONCRYL	58,4	118,5	243,2	20,5	26,7	7,3
3 JONCRYL	72,2	111,7	248,9	8,2	13,0	5,7
0,5 PBO	65,2	110,5	253,3	24,9	33,7	10,2
1.0 PBO	65,1	102,2	252,6	20,8	29,6	10,2
2.0 PBO	58,4	101,3	251,2	20,9	29,4	9,9
4.0 PBO	53,5	103,0	248,9	26,3	32,4	7,3

PET/PBT karışımının camsı geçiş sıcaklığı 69,6 °C olarak belirlenmiştir. PET/PBT karışımına, rGO ilavesi ile Tg değeri 7 °C kadar azalmıştır. En düşük Tg değeri 49,2 °C olarak %2 GPOSS içeren kompozitte görülmüştür. Genel olarak artan uyumlaştırıcı miktarı ile Tg değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. En yüksek Tg değeri joncryl içeren kompozitlerde gözlenmiştir.

Szostak tarafından yapılan bir çalışmada PET'e artan oranlarda PBT eklenmesi ile PET/PBT karışımının Tc kristallenme sıcaklığının düştüğü görülmüştür. Bu durum çalışmada, PBT'nin, PET'e eklenmesi ile kristallenme sıcaklığı düşürülerek kristallenme hızı ve % kristalinitesi artırılabilir şeklinde açıklanmıştır (Szostak, 2004). Bu çalışmada da PET'e PBT eklenmesi ile elde edilen karışımın Tc değerinin (108,5 °C) saf polimerlerden daha düşük bir değerde olduğu ve PET'e göre yüzde kristalinitesinin arttığı görülmüştür. Karışımın soğuk kristalizasyon sıcaklığı (Tc) ve entalpisi (ΔH_c), rGO eklenmesi ile biraz artmıştır. Yani rGO kristalizasyon sürecinde azda olsa bir yavaşlamaya neden olmuştur. Yine bununla birlikte % kristalinite değeri de 1 rGO kompozitine göre daha düşük değerde elde edilmiştir. 1 rGO kompozitine %0,5 Joncryl ilavesi ile kristalinite biraz artmış ancak Joncryl içeren tüm kompozitlerin kristalinite değerlerinin karışıma göre daha düşük değerler verdiği görülmüştür.

%0,5 GPOSS ilavesi ile kristalinite PET/PBT karışımına göre düşmüştür. Ancak GPOSS miktarı arttıkça kristalinite de artış gözlenmiştir. Çekme dayanımındaki artış bu durumu desteklemektedir.

Kompozite PBO katılması Tg'yi artırmış ancak karışım değerine ulaşılmamıştır. PBO içeren kompozitlerde en düşük Tg %4 PBO içeren kompozitte (53,5 °C) görülmüştür. 1rGO kompozitine PBO eklenmesi ise Tc ve ΔH_c değerlerini düşürmüş yani kristalizasyon sürecinin hızlanmasına katkı sağlamıştır. Genel olarak, Joncryl ve PBO kullanıldığında artan uyumlaştırıcı miktarı ile Tm değerleri de düşmüştür. GPOSS kullanıldığında ise artmıştır.

3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

Hazırlanan kompozitlerin ısı kararlılıkları TGA ile belirlenmiştir. Uyumlaştırıcı türü ve miktarının PET/PBT kompozitlerin ısı özelliklerini değerlendirmek amacıyla TGA

yapılmıştır. Numunelerin TGA eğrileri 3.17, 3.18, 3.19 'de gösterilmiş ve karakteristik bozunma sıcaklıkları Tablo 3.2 'de verilmiştir.

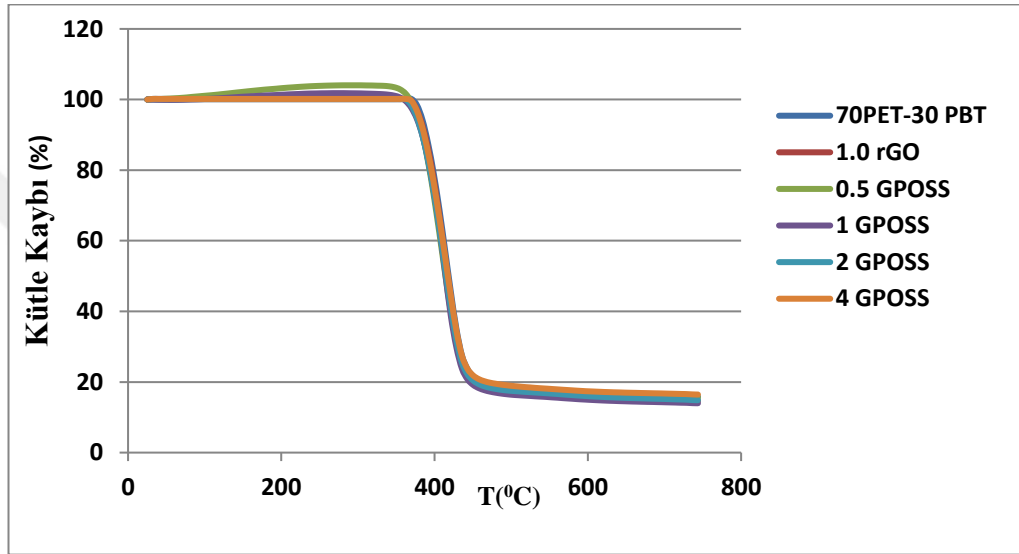
Tablo 3.2. Uyumlaştırıcı içeren PET/PBT/rGO kompozitlerinin TGA sonuçları

Numune	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _{max} (°C)	Kalıntı(°C) (%wt.)
SAF PET	425,9	464,6	447,76	20,9
SAF PBT	397,7	429,9	414,6	8,1
70PET/30PBT	385,1	439,1	415,3	15,8
PET/PBT/rGO	384,1	435,9	412,6	14,6
0,5 JONCRYL	388,5	438,7	412,1	15,0
1 JONCRYL	384,5	435,2	408,4	14,4
2 JONCRYL	377,2	433,5	408,4	6,7
3 JONCRYL	376,4	426,1	401,7	12,1
0,5 PBO	383,3	435,4	408,9	12,6
1 PBO	382,3	435,0	408,9	11,8
2 PBO	380,2	434,4	409,0	17,4
4 PBO	381,2	434,9	407,3	17,6
0,5 GPOSS	379,9	433,8	410,5	15,5
1 GPOSS	392,9	427,6	413,2	13,4
2 GPOSS	382,2	434,4	411,6	14,8
4 GPOSS	382,3	436,9	415,3	16,4

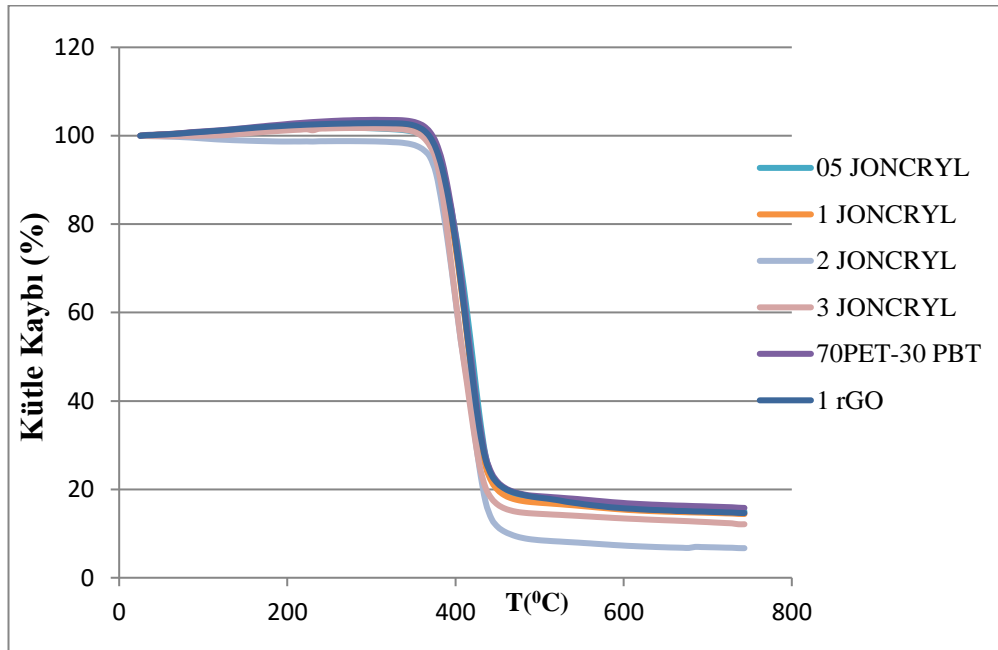
Saf PET yaklaşık 425 °C'da bozunmaya başlayıp %20,9 oranında kalıntı bırakırken saf PBT 398 °C'da bozunma başlayıp %8 kalıntı değeri göstermektedir. PET/PBT karışımında ise bozunma başlangıç sıcaklığı 385 °C'a düşmekte ve %15,8 oranında kalıntı elde edilmektedir. 70PET/30PBT karışımına rGO eklenmesi T_{onset}, T_{max} sıcaklıklarında ve kalıntı miktarlarında bir miktar düşüşe neden olmuştur.

Grafikler incelendiğinde tüm kompozitlerin azot atmosferinde tek basamaklı bozunma davranışı sergilediği görülmektedir. T_{onset} sıcaklığı PBO eklenmesi ile 5 °C, Joncryl eklenmesi ile 8 °C kadar azalmıştır. %1 oranında GPOSS eklendiğinde ise 392 °C'e kadar artmıştır. T_{endset} değeri saf PET ve PBT için sırasıyla 464,6 ve 429,9 °C'dir.

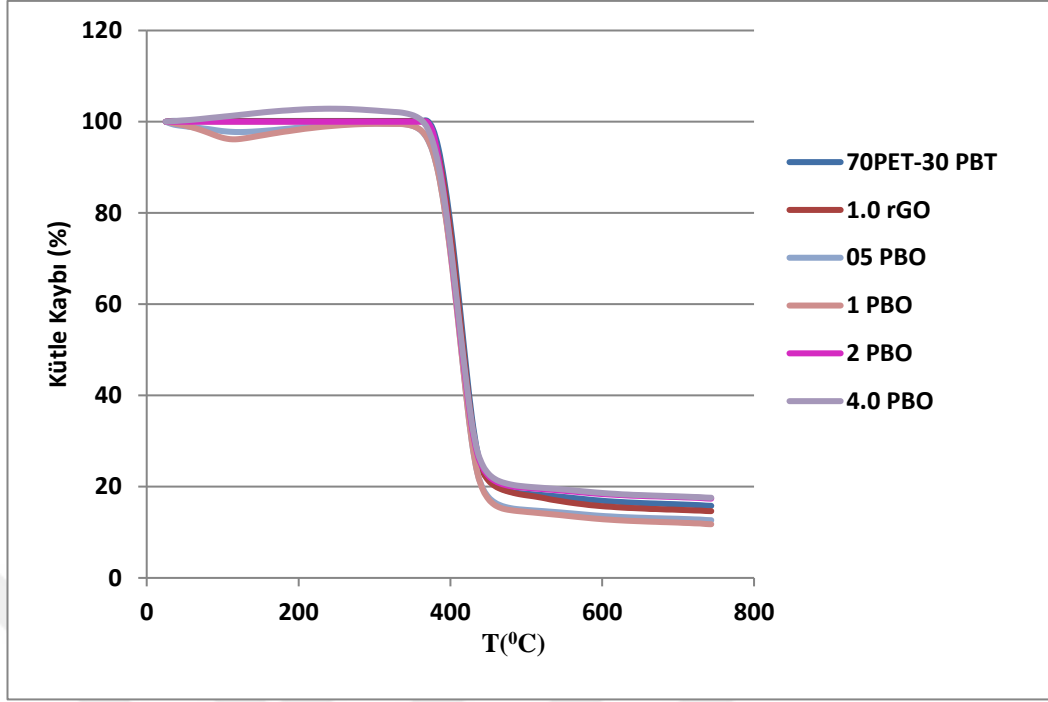
Karışımın T_{endset} değeri 439 °C olarak belirlenmiştir. Farklı oranlarda uyumlaştırıcılar karışıma katıldığında da genel olarak 1 rGO eklenmiş kompozitin T_{endset} değerine yakın değerler elde edilmiştir. GPOSS içeren kompozitlerin yüzde kalıntı değerleri çok fazla değişmemiştir. %0,5 ve 1 Joncryl içeren kompozitlerin kalıntı değerleri çok değişmezken %2 ve 3 Joncryl eklendiğinde kalıntı miktarında düşüş olmuştur. Kalıntı miktarları incelendiğinde %2-4 PBO içeren kompozitler en yüksek kalıntıyı vermişlerdir.



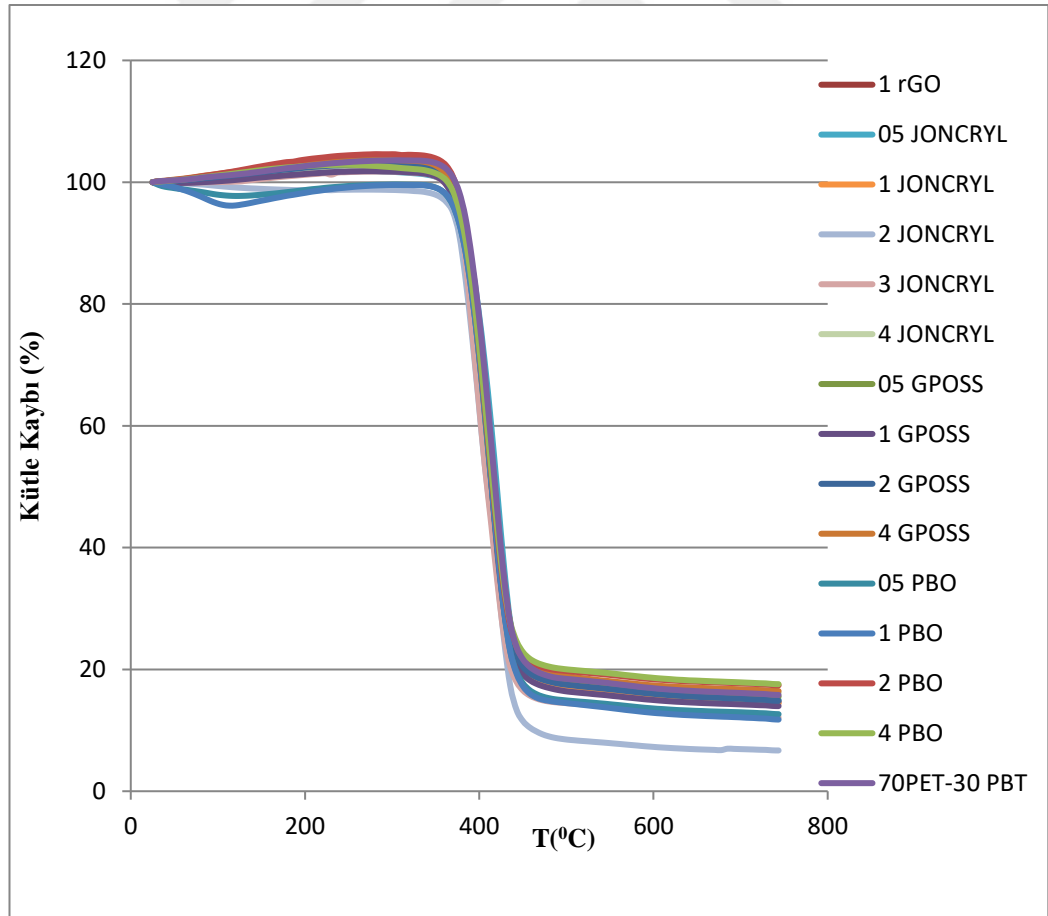
Şekil 3.17. GPOSS içeren kompozitlerin TGA eğrileri



Şekil 3.18. Joncryl içeren kompozitlerin TGA eğrileri



Şekil 3.19. PBO içeren kompozitlerin TGA eğrileri

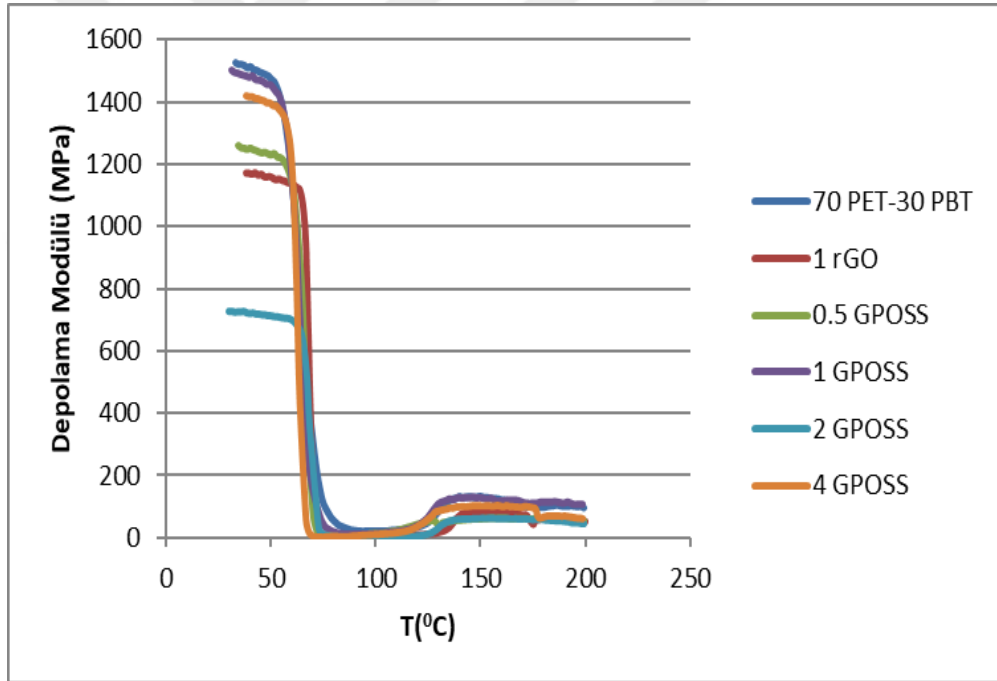


Şekil 3.20. Uyumlaştırıcı içeren 70 PET-30 PBT kompozitlerinin TGA eğrileri

3.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Sonuçları

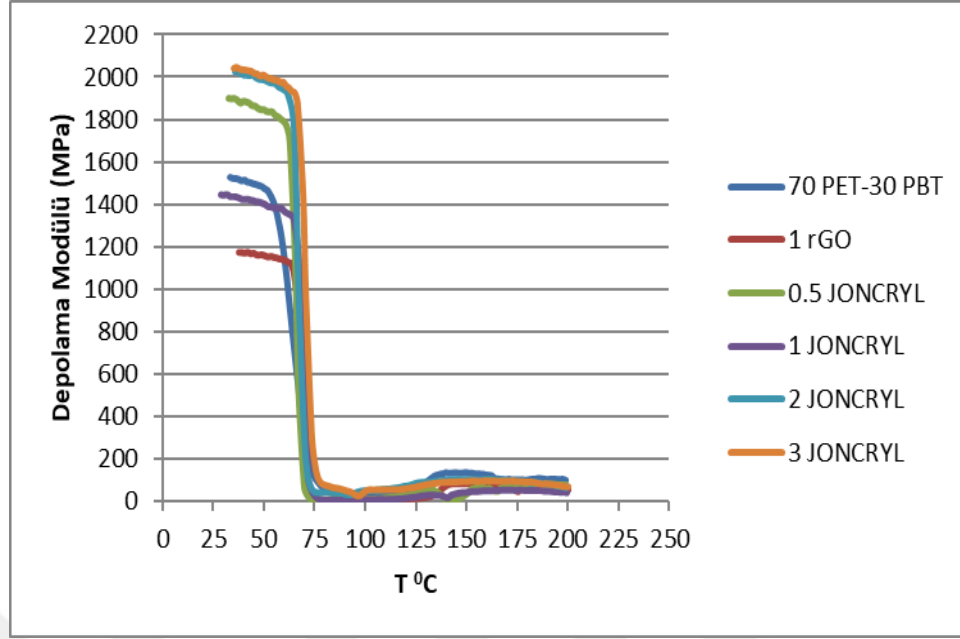
Uyumlaştırıcı türü ve miktarının PET/PBT kompozitlerinin depo modülü ve sönümlenme faktörü ($\tan\delta$) değerleri üzerine etkisini incelemek amacı ile DMA yapılmıştır. Kompozitlerin depo modülü değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 3.21, 3.22, 3.23’de verilmiştir. DMA sonucu elde edilen depo modülü-sıcaklık eğrisi, malzemelerin yük taşıma kapasitesi ve uyumlaştırıcı takviyeli kompozitlerin arayüzey uyumluluğu hakkında bilgi verir.

Şekil 3.21’de, en yüksek depo modülü değerini 70PET-30PBT karışımı göstermiştir. İçerisine %1 rGO eklendiğinde depo modülü düşmüştür. PET/PBT/rGO kompozitine ise GPOSS eklenmesi ile depo modülü artış göstermiştir. Ancak, en düşük depo modülü değerini %2 GPOSS kullanılan kompozit vermiştir.



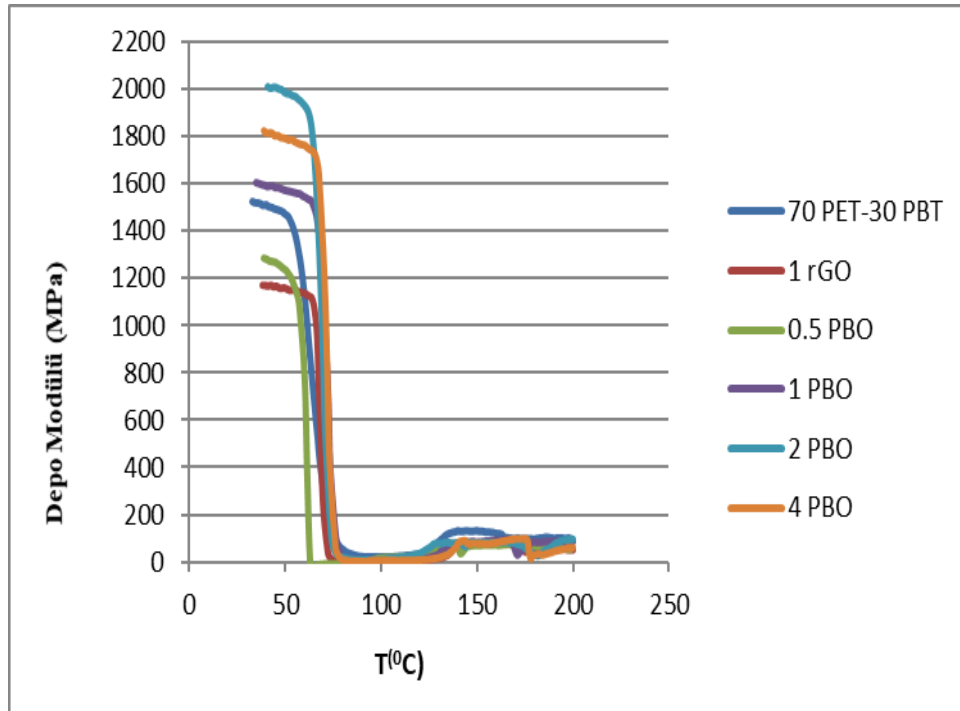
Şekil 3.21. GPOSS içeren PET/PBT kompozitlerinin depo modülü değerleri

Şekil 3.22’de Joncryl içeren kompozitlerin depo modülleri verilmiştir. Artan Joncryl oranı ile depo modülü de artmış ve en yüksek değeri %3 Joncryl vermiştir. Joncryl içeren kompozitlere ait sönümlenme faktörü sonuçları da bu durumu desteklemektedir.



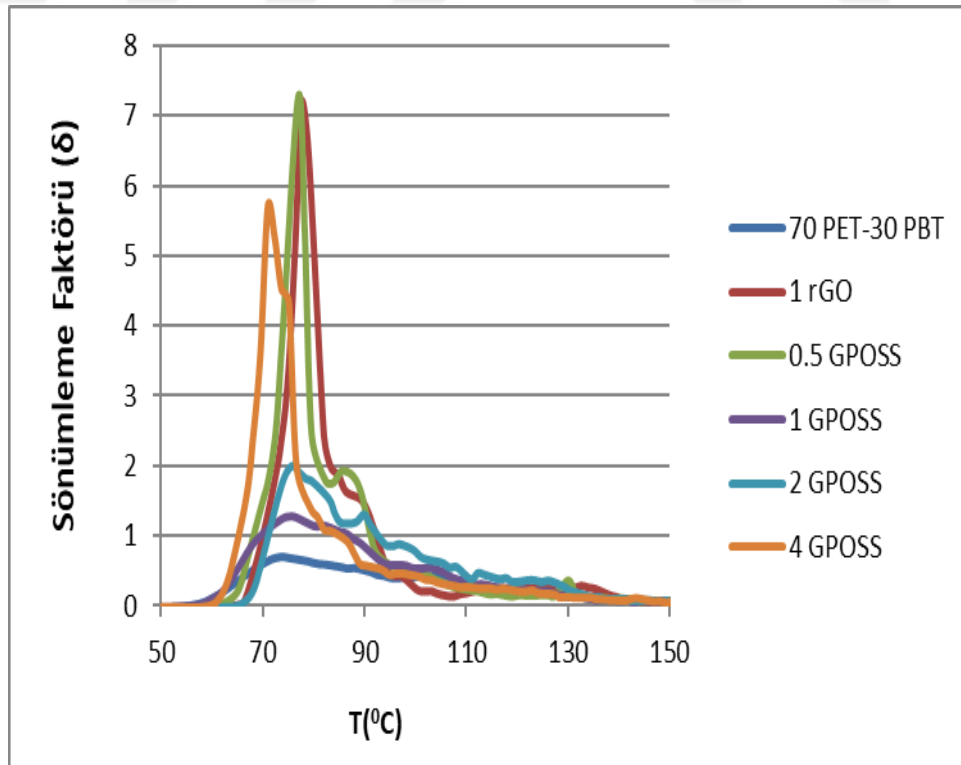
Şekil 3.22. Joncryl içeren PET/PBT kompozitlerinin depo modülü değerleri

Şekil 3.23 incelendiğinde, en yüksek depo modülü %2 PBO'dur. Artan PBO oranınca depo modülü artış göstermiş en düşük uyumu uyumlaştırıcı oranlarından %0,5 PBO değeri vermiştir. %4 PBO değerinde daha da yükselmesi beklenirken % 2 PBO'dan daha düşük bir değer vermiştir. Bu durum %4 PBO'in en uygun değerinin üstünde bir yükleme oranı olduğunu gösterebilir.



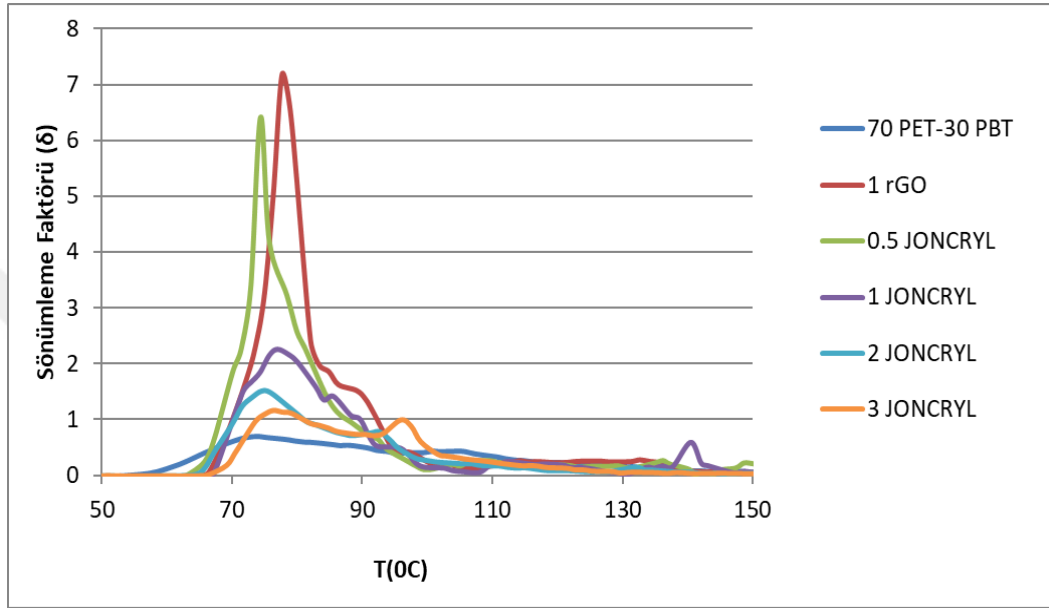
Şekil 3.23. PBO içeren PET/PBT kompozitlerinin depo modülü değerleri

Şekil 3.24-26 arasında farklı oranlarda eklenen uyumlaştırıcıların sönümlenme faktörü üzerine etkileri verilmiştir. Sönümlenme faktörü ($\tan \delta$), kayıp modülün depo modülüne oranlanması ile belirlenir. Sönümlenme faktörü eğrisinin altında kalan alan, malzemenin düşük uzamada uğradığı periyodik deformasyon sırasında absorpladığı enerjinin bir göstergesidir. Eğer takviye ile matris arasında kuvvetli bir ara yüzey etkileşimi olursa hareketsiz bir ara faz oluşur. Burada moleküler hareketlilik az olduğu için daha az enerji kaybı gözlenir. Böylece sönümlenme pikinin şiddeti zayıf ara yüzey etkileşimi olduğu duruma göre daha düşük olur (Mohanty, 2006, Paul, 2010). Şekil 3.24'te GPOSS'a ait tan delta değerleri incelendiğinde 70PET-30 PBT birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. İçerisine katılan rGO ile uyumsuzluk ortaya çıkmış ve tan delta değeri artmıştır. Eklenen uyumlaştırıcı oranlarına göre % 0,5 GPOSS da uyumsuzluk göstermiş kompozit malzemenin uyumlaştırılmasına yeterli olmamıştır. En iyi arayüzey uyumunu % 1 GPOSS sağlamıştır. Bu durum depo modülü ve çekme modülü sonuçları ile de örtüşmektedir. % 1'den sonra ise GPOSS miktarı arttıkça uyumsuzluğun arttığı gözlenmiştir.



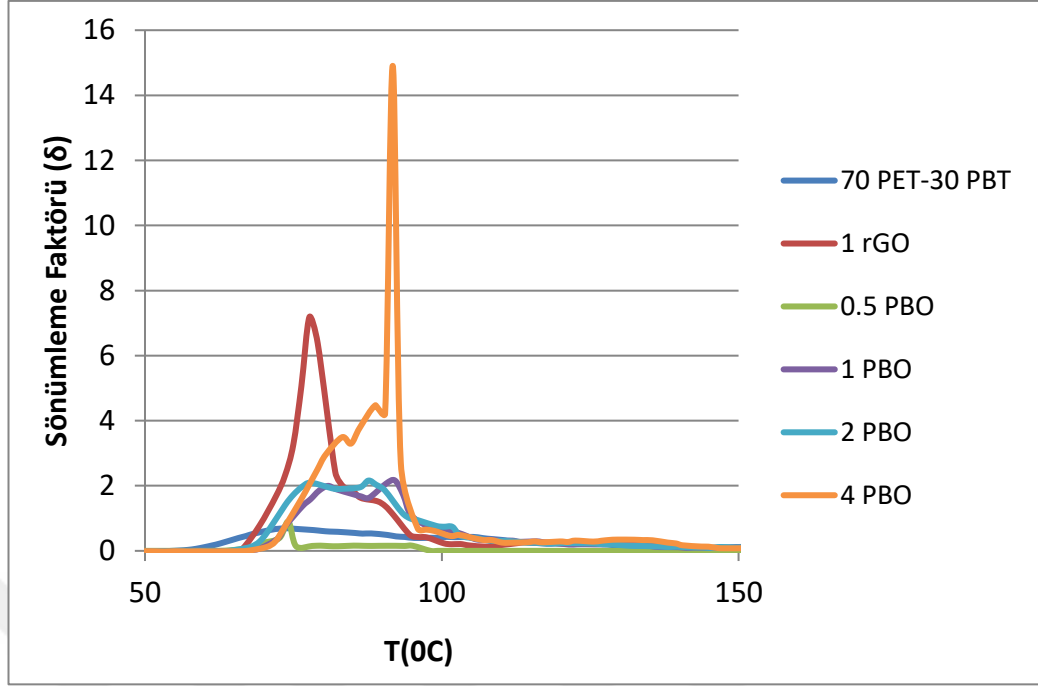
Şekil 3.24. GPOSS içeren PET/PBT kompozitlerinin sönümlenme faktörleri

Şekil 3.25'te Joncryl içeren kompozitlere ait tan delta değerleri incelendiğinde ise yine en yüksek tan delta değerini ve en yüksek uyumsuzluğu 1rGO kompoziti sergilemiştir. Yapıya Joncryl eklenmesi ile uyumlaştırıcı miktarı arttıkça malzemelerin birbirine uyumu artmıştır. En iyi uyumu %3 Joncryl sağlamıştır. Bu sonuçlar depo modülü ve çekme modülü değerleri ile de örtüşmektedir.



Şekil 3.25. JONCRYL içeren PET/PBT kompozitlerinin sönümlenme faktörleri

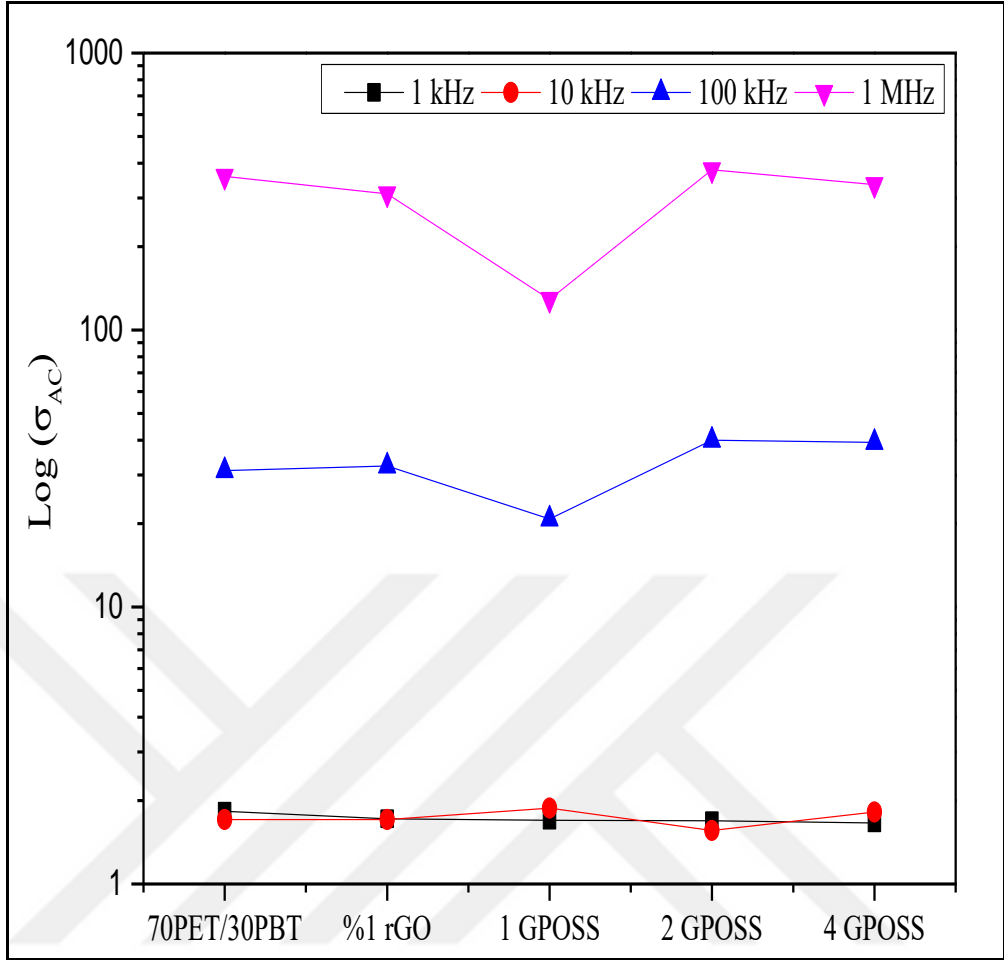
Şekil 3.26'da PBO'lu kompozitlere ait tan delta grafikleri görülmektedir. Grafik incelendiğinde en düşük tan delta değerini % 0,5 PBO sağlamıştır. Bu sonuç çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerini de desteklemektedir. Uyumlaştırıcı oranı arttıkça arada ki uyum bozulmuştur. En uyumsuz oran ağırlıkça % 4 PBO eklendiği durumda gözlenmiştir.



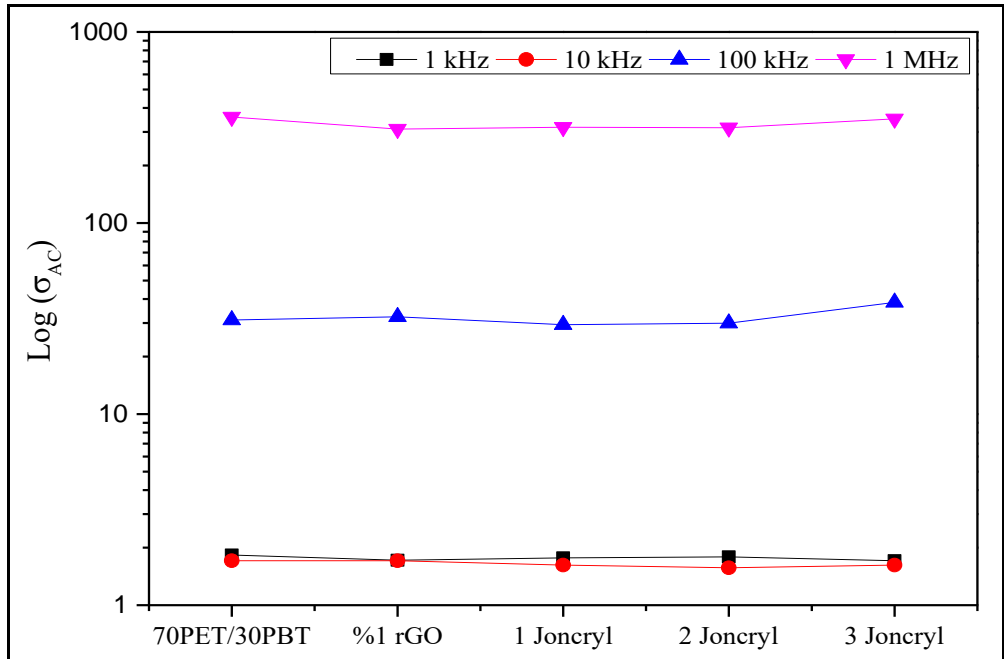
Şekil 3.26. PBO içeren PET/PBT kompozitlerinin sönümlenme faktörleri

3.6. Elektriksel İletkenlik

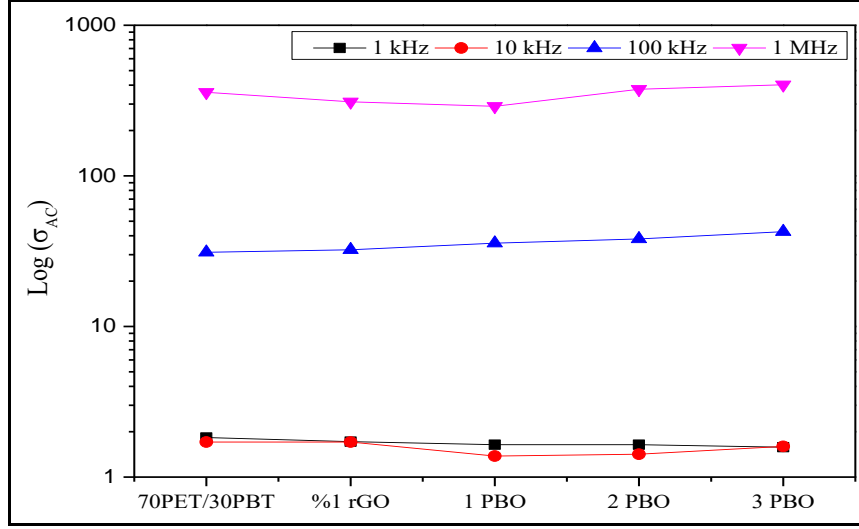
Elektriksel iletkenlik ölçümlerinde frekans taramasına yönelik bir analiz gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığındaki kompozitler alternatif akım altında analize tabi tutulmuştur. Farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik verilerinden 4 frekans değeri belirlenip analiz yapılmıştır. 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz ve 1 MHz frekanslardaki iletkenlik değerleri Tablo 3.3’de verilmiştir. Tablo incelendiğinde ilk göze çarpan artan yükleme oranlarıyla elektriksel iletkenlik değerlerinde iyileşme olduğudur. Aynı şekilde artan frekans değerleriyle de elektriksel iletkenlik değerlerinde sıçramalar gözlenmiştir. Yüksek frekanslarda elektriksel iletkenlik değerinde artış görüldü.



Şekil 3.27. GPOSS içeren PET/PBT kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri



Şekil 3.28. Joncryl içeren PET/PBT kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri



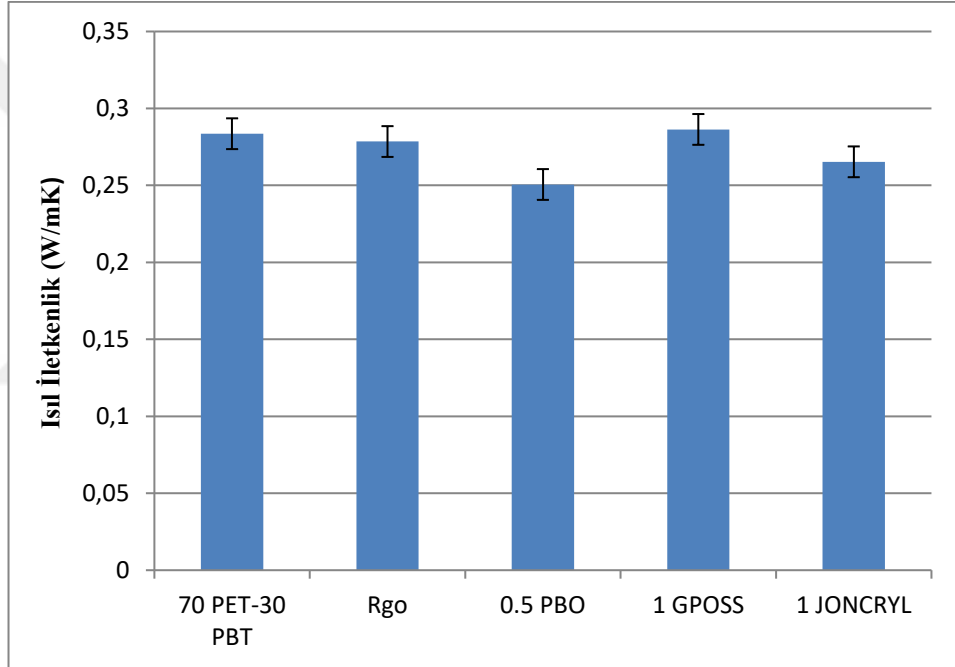
Şekil 3.29. PBO içeren PET/PBT kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri

Tablo 3.3. 70 PET/30 PBT ve nanokompozitlerin farklı frekanslardaki elektriksel iletkenlik değerleri

	$\sigma_{AC} \times 10^{-8}$ (S/m)			
	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
PET/PBT/rGO	1,72	1,71	32,30	310,00
1 Joncryl	1,77	1,62	29,35	317,28
2 Joncryl	1,79	1,57	29,92	315,20
3 Joncryl	1,71	1,62	38,42	350,75
1 GPOSS	1,70	1,88	20,80	129,00
2 GPOSS	1,69	1,56	40,01	379,00
4 GPOSS	1,66	1,82	39,30	335,00
1 PBO	1,64	1,38	35,76	289,64
2 PBO	1,64	1,42	38,16	376,15
3 PBO	1,58	1,60	42,62	402,81

3.7. Isıl İletkenlik

Üretilen kompozitlerin ısı iletkenlik değerleri Şekil 3.30’da verilmiştir. Saf PET/PBT karışımına indirgenmiş grafen oksit eklenildiğinde kompozitin ısı iletkenlik değeri 0,278 W/m.K’ dir. Farklı uyumlaştıcıların ilavesiyle iletkenlik değerleri değişmiş ağırlıkça % 0,5 PBO eklenildiğinde 0,250 W/Mk , % 1 GPOSS eklenildiğinde 0,286 W/Mk , % 1Joncryl ilavesinde 0,265 W/Mk’dır. Bu değerlere bakıldığında % 1 GPOSS kompozitle daha iyi bir ısı iletkenlik değeri göstermiştir. Bu gözlem, ısı iletkenliği oluşturan, birbirine bağlı tabakaların daha uyumlu olmasından kaynaklı olabileceği düşünölmektedir.



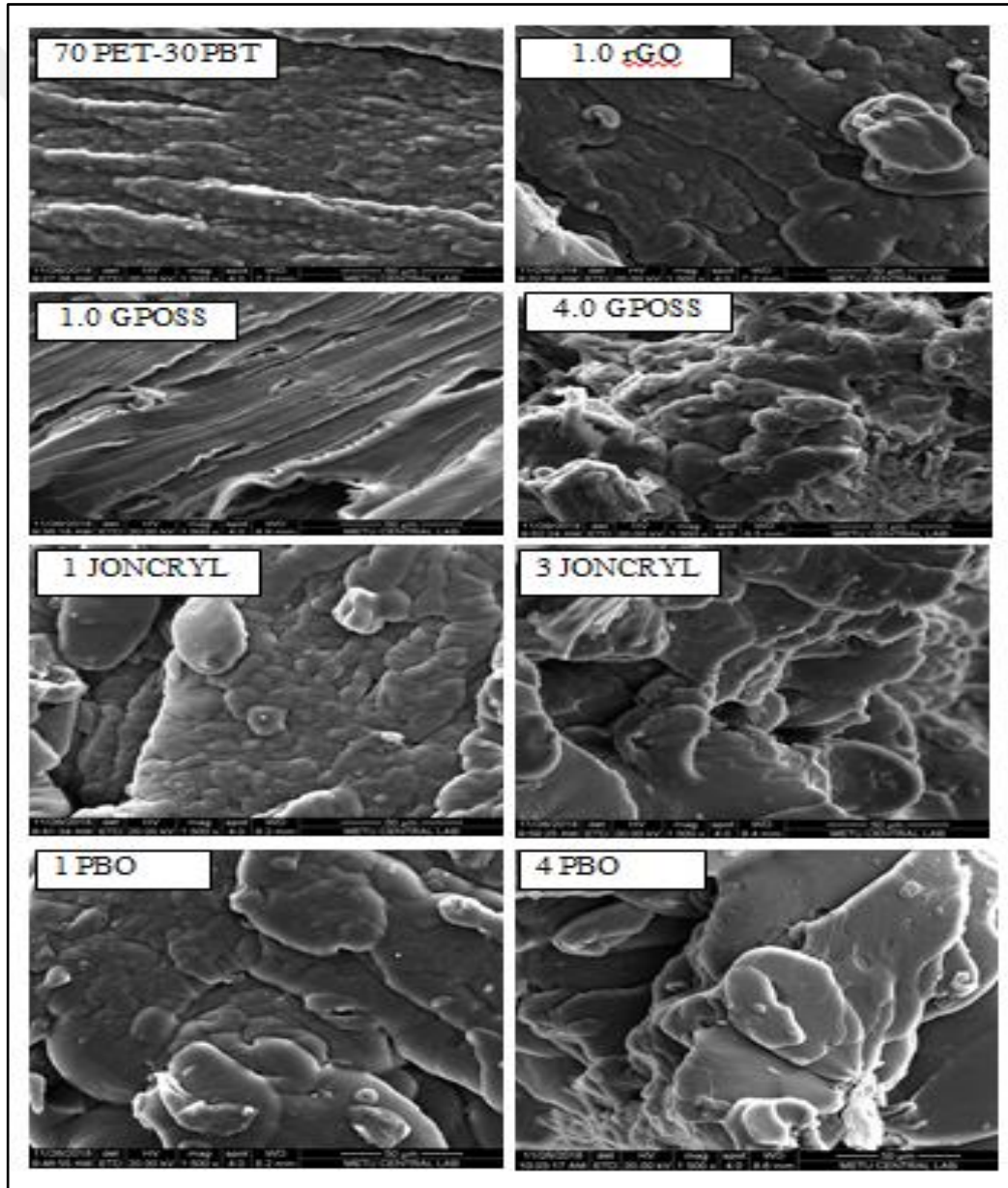
Şekil 3.30. PET/PBT karışımı ve nanokompozitlerin Isıl iletkenlik değerleri

3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Üretilen kompozitlere uygulanan çekme testleri sonucunda elde edilen kopma yüzeylerinin morfolojisi SEM ile incelenmiştir. SEM analizi belirlenen örneklere uygulanmış ve x1500 büyütmedeki sonuçların ve SEM mikrografları Şekil 3.31’de verilmiştir,

SEM görüntüleri incelendiğinde 70PET/30PBT’de çok belirgin bir faz ayrımının olmadığı görölmektedir. Bu polimerlerin yarı karışabilir oldukları söylenebilir.

Karışıma 1.0 rGO ilavesi ile yapıda tabakalaşma olmuştur. Katmanlar şeklinde faz ayrımlarının da olması rGO ile polimer matrisin uyumsuz olduğuna işaret etmektedir. DMA sonucunda tan delta pik yüksekliğinin artması da bu durumu doğrulamaktadır. % 1 GPOSS ilavesi kompozit karışımla daha iyi uyum sağlamıştır. Çekme sonuçları da bu durumu desteklemektedir. % 4 GPOSS ile ilave edilen oran arttıkça tabakalaşma gözlenmiştir. 1 Joncryl ilavesi ile daha bütün bir faz görüldü. 3 Joncryl; daha fazla faz ayrımı, tabakalı yapı gözlenmiştir. 1 PBO ilavesi ile daha bütün bir faz gözlenirken 4 PBO içeren yapıda belirgin bir değişim yoktur. Fakat daha fazla faz ayrımı olduğu söylenebilir.



Şekil 3.31. Kompozitlerin SEM mikrografı (x1500)

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 70PET/30PBT karışımına %1 oranında rGO ve 4 farklı oran da 3 farklı uyumlaştırıcı eklenmiştir. Uyumlaştırıcı olarak stiren akrilik temelli Joncryl, 1,4 fenilen bisoksazolin (PBO) ve glisidil isooktil polihedral oligomerik silseskioksan (GPOSS) kullanılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin mekanik, ısıl, elektriksel ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

PET/PBT kompozitlerine uygulanan FTIR spektrumları incelendiğinde PET/PBT karışımında 2951 cm^{-1} arasında görülen pik C-H bileşiğinin hidroksil gerilme frekansına karşılık gelen pikin %1 oranında rGO eklenmesi ile kaybolduğu görülmüştür. Tüm karışımlarda rGO eklenmesi ile 1708 cm^{-1} ve 1501 cm^{-1} deki karbonil ve karboksil gruplarından gelen C=O gerilmeleri ait piklerin şiddetlerinin azaldığı görülmüştür.

Çekme tepkimeleri sonucuna göre en yüksek çekme dayanımı ağırlıkça %1 GPOSS içeren nanokompozit vermiştir. Kopma da uzama değerleri için %4 GPOSS, %1 Joncryl ve %0,5 PBO yükleme oranlarında en yüksek kopma uzaması sağlanmıştır. Tüm oranlarda en yüksek kopma uzaması değeri % 4 GPOSS eklendiği durumda gözlenmiştir. Buradan GPOSS'un PET/PBT'nin arayüzey etkileşimini artırdığı söylenebilir. Uyumlaştırıcı türü ve miktarının PET/PBT uyumlaştırıcı kompozitlerinin modülü üzerine etkisi incelendiğinde, en yüksek modül değerini % 1 GPOSS ilavesi ile sağlanmıştır.

Kompozitlerin ısıl kararlılığını değerlendirmek amacı ile yapılan TGA sonuçları incelendiğinde, 70PET/30PBT karışımına rGO eklenmesinin Tonset, Tmax sıcaklıklarında ve kalıntı miktarlarında bir miktar düşüşe neden olduğu görülmüştür. Tüm kompozitlerin azot atmosferinde tek basamaklı bozunma davranışı sergilediği belirlenmiştir. Kullanılan uyumlaştırıcı türü ve miktarı değişikçe kalıntı miktarında da değişiklik gözlenmiştir.

Elektriksel iletkenlik sonuçları için 4 farklı frekans da iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Artan frekans değeriyle elektriksel iletkenlikte artış gözlenmiştir. Yalıtkan olan PBT/PET karışımına ağırlıkça %1 oranında Rgo katılması sonucunda malzeme yarı iletken hale gelmiştir. Bu çalışmaya göre de rGO miktarı arttıkça elektriksel iletkenlik oranının artacağı düşünülebilir. Bu çalışmanın devamında artan oranlarda rGO kullanılarak çalışılması faydalı olacaktır.

Isıl iletkenlik sonucuna göre indirgenmiş grafen oksit eklenen uyumlaştırıcılara göre iletkenlik değerleri değişiklik göstermiştir. Ağırlıkça % 1 GPOSS değeri eklendiğinde %33 elektriksel iletkenlik değeri arttırmıştır. 0,5 PBO eklendiğinde ise % 10 azalmıştır.

Farklı uyumlaştırıcıların kullanıldığı kompozitlerin SEM mikrografları incelendiğinde en iyi uyumu % 1 GPOSS vermiştir. GPOSS miktarı arttıkça da tabakalaşma görülmüştür. Joncryl ve PBO uyumlaştırıcıları kullanıldığında da belirgin bir fark olmayıp tabakalı bir yapı görülmektedir.

Bu çalışmanın sonuçları birlikte değerlendirildiğinde GPOSS un PET/PBT/Grafen kompozitleri için iyi bir uyumlaştırıcı olarak kullanılabilceği görülmüştür. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda PET/PBT'nin özellikleri daha fazla arttırmak için artan oranlarda rGO'nun GPOSS ile birlikte kullanılması ile yeni kompozitlerin üretildiği çalışmaların yapılması önerilir.

KAYNAKLAR

Alexandrescu L., Sönmez M., Georgescu M., Nituica M., Fikai A., Trusca R., Gurau D., Tudoroiu L., Polyamide/Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites with Functional Compatibilizers: Morpho-Structural and Physico-Mechanical Characterization, *Procedia Structural Integrity*, 2017, **5**, 675-682.

Al-Jabareen A., Al-Bustami H., Harel H., Marom G., Improving The Oxygen Barrier Properties of Polyethylene Terephthalate by Graphite Nanoplatelets, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.38302.

Allen K. A., Processing Thermoplastic Composites, *Springer*, 1st ed., Boston, 2012.

Allen M. J., Tung V.C., Kaner R. B., Honeycomb Carbon : A Review of Graphene, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 132-145.

Aravinthan G., Kale D. D., Blends of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Butylene Terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **98**, 75-82.

Avramova, N., Amorphous Poly (Ethylene Terephthalate)/ Poly (Butylene Terephthalate) Blends : Miscibility and Properties, *Polymer*, 1995, **36**(4), 801-808.

Awad S., Khalaf E., Improvement of the Chemical , Thermal , Mechanical and Morphological Properties of Polyethylene Terephthalate – Graphene. *Bulletin of Materials Science*, 2018, **41**(67), 1-6.

Bastioli C., Guanella I., Romano G., Effects of Water Sorption on the Physical Properties of PET, PBT, and Their Long Fibers Composites, *Polymer Composites*, DOI: 10.1002/pc.750110102

Böhme F., Jakisch L., Komber H., Wursche R., Multifunctional Coupling Agents. Part 4. Block Copolymers Based on Amino Terminated Polyamide-12 and Carboxy Terminated Poly(butylene terephthalate), *Polymer Degradation and Stability*, 2007, **92**, 2270-2277.

Brown M. E., Introduction Thermal Analysis, *Techniques and Applications*, 1st ed., Chapman and Hall, London, 1988.

Brundle R. C., Evans A. C., Wilson S., Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films, *Materials Characterization Series*, 1st ed., Elsevier, Oxford, 1992.

Campo, E. A., The Complete Part Design Handbook: For Injection Molding of Thermoplastics, *ScienceDirect*, DOI: 10.3139/9783446412927.001

Chen Y., Wang X., Wu D., Recycled Carbon Fiber Reinforced Poly (Butyleneterephthalate) Thermoplastic Composites: Fabrication, Crystallization Behaviors and Performance Evaluation, *Polymers for Advanced Technologies*, 2013, **24**(4), 364-375.

Chung C. L., *Extrusion of Polymers: Theory and Practice*, 2nd ed., Carl Hanser Verlag, Munich, 2010.

Colonna S., Pérez-Camargo R. A., Chen H., Liu G., Wang D., Müller J. A., Saracco G., Fina A., Super Nucleation and Orientation of Poly (Butylene Terephthalate) Crystals in Nanocomposites Containing Highly Reduced Graphene Oxide, *Macromolecules*, 2017, **50**(23), 9380-9393.

Diez-Pascual A. M., Naffakh M., Gomez M. A., Marco C., Ellis G., Gonzalez-Dominguez J.M., Anson A., Martínez M. T., Martínez-Rubi Y., Simard B., Ashrafi B., The Influence of a Compatibilizer on the Thermal and Dynamic Mechanical Properties of PEEK / Carbon Nanotube Composites, *Nanotechnology*, 2009, **20**(31), 07-14.

Du J., Cheng H-M., The Fabrication , Properties , and Uses of Graphene / Polymer Composites, *Macromoler Chemistry and Physics*, 2012, **213**(10-11), 1060-1077.

Fakirov S., *Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites*, 1st ed., Wiley, Weinheim, 2002.

Feng R., Guan G., Zhou W., Li C., Zhang D., Xiaoa Y., In Situ Synthesis of Poly(Ethylene Terephthalate)/Graphene Composites Using a Catalyst Supported on Graphite Oxide, *Journal of Materials Chemistry*, DOI: 10.1039/c0jm03600e

Fu Q., Solid State Polymerization, Processing and Properties of PEN/PET Blends, The University of Toledo the Doctor of Philosophy Degree, Engineering Science, Toledo, 2005, 1425.

Frenz, V., Scherzer, D., Villalobos, M., Multifunctional Polymers as Chain Extenders and Compatibilizers for Polycondensates and Biopolymers, *Antec*, 2008, **3**, 1682–1686.

Ghadami A., Ehsani M., Khonakdar H. A., Interrelationship of Thermal and Mechanical Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Poly(Ethylene 2,6-Naphthalate)/Graphene Nanocomposites, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2017, **23**(3), 210-218

Hadjer W. A., Lamia B., Lahcen B., Kaddour G., Monomer Synthesis 2.2'-(1,4-phenylene)-bis (2-oxazoline) Polymer Precursor and Their Application to the Synthesis of Copolymer, *Journal of Materials, Processes and Environment*, 2016, **4**(2), 91–94.

Hatakeyama T., Hatakeyama H., *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites*, 1st ed., Springer, Dordrecht, 2004.

Inuwa I. M., Hassan A., Shamsudin S. A., Thermal Properties, Structure and Morphology of Graphene Reinforced Polyethylene Terephthalate/Polypropylene Nanocomposites, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2014, **18**(2), 466-477.

Istrate O. M., Paton K. R., Khan U., O'Neill A., Bell A. P., Coleman J.N., Reinforcement in Melt-Processed Polymer-Graphene Composites at Extremely Low Graphene Loading Level, *Carbon*, 2014, **78**, 243–249.

Karslı N. G., Farklı Kaplama Malzemeleri ile Kaplanmış Karbon Elyaf Takviyeli Poliamit 6.6 ve Poli(Bütülen Teraftalat) Karmaların Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360885.

Kausar A., Performance of Polyaniline Doped Carbon Nanotube Composite, *American Journal of Polymer Science & Engineering*, 2017, **5**, 43-54.

Levy S., Carley J., *Plastics Extrusion Technology Handbook*, 2nd ed., Industrial Press, New York, 1989.

Li A., Zhang C., Zhan Y., Thermal Conductivity of Graphene-Polymer Composites: Mechanisms, Properties, and Applications, *Polymers*, DOI: 10.3390/polym9090437

Lin Y., *Polymer Viscoelasticity Basics, Molecular Theories and Experiments*, 1st ed., World Scientific, London, 2003.

Liu K., Chen L., Chen Y., Wu J., Zhang W., Chen F., Fu Q., Chem., Preparation of Polyester/Reduced Graphene Oxide Composites Via in Situ Melt Polycondensation and Simultaneous Thermo-Reduction of Graphene Oxide, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 8612-8617.

Liu J., Lou L., Yu W., Liao R., Li R., Zhou C., Long Chain Branching Polylactide: Structures and Properties, *Polymer*, 2010, **51**(22), 5186-5197.

Ma P. C., Siddiqui N. A., Marom G., Kim J. K., Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review, *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, 2010, **41**(10), 1345– 1367.

Menczel J. D., Prime R.B., *Thermal Analysis of Polymers Fundamentals and Applications*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., USA, 2009

Mishra S. P., Deopura B. L., Fibers From Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Butylene Terephthalate) Blends I. Mechanical Behavior, *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, **33**(3), 759-768.

Mittal V., Chaudhry A. U., Effect of Amphiphilic Compatibilizers on the Filler Dispersion and Properties of Polyethylene — Thermally Reduced Graphene Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132**(35), 1–11.

Mohanty S., Verma S. K., Nayak S. K., Dynamic Mechanical and Thermal Properties of MAPE Treated Jute/HDPE Composites, *Composites Science Technology*, 2006, **66**(3), 538-547

Müller A. J., Feijoo J. L., Alvarez M. E., Febles A. C., The Calorimetric and Mechanical Properties of Virgin and Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) from Beverage Bottles, *Polymer Engineering and Science*, 1987, **27**(11), 796–803

Nielsen L. E., Landel R. F., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 1st ed., Marcel Dekker, New York, 1994.

Osswald T. A., Brinkmann S., Oberbach K., Baur E., Schmachtenberg E., *International Plastics Handbook*, 1st ed., Hanser, Munich, 2006.

Otton J., Ratton S., Vasnev V. A., Markova G. D., Nametov K. M., Bakhmutov V. I., Komarova L. I., Vinogradova S. V., Korshak V. V., Investigation of The Formation of Poly(Ethylene Terephthalate) with Model Molecules: Kinetics and Mechanisms of The Catalytic Esterification and Alcoholysis Reactions. II. Catalysis by Metallic Derivatives (Monofunctional Reactants), *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1988, **26**(8), 2199-2224.

Paul S. A., Sinturel C., Joseph K., Mathew G. D. G., Pothan L. A., Thomas S., Dynamic Mechanical Analysis of Novel Composites from Commingled Polypropylene Fiber and Banana Fiber, *Polymer Engineering and Science*, 2010, **50**(2), 384-395.

Pospisil J., Klemchuck P P.. *Oxidation Inhibition in Organic Materials*, 2nd ed., CRC Press, New York, 1990.

Rajakumar P. R., Nanthini R., Thermal and Morphological Behaviours of Polybutylene Terephthalate/ Polyethylene Terephthalate Blend Nanocomposites. Rasayan, *Journal of Chemistry*, 2011, **4**(3), 567–579

Santos-Villarreal G., Elizalde L.E., Santiago-García J. L., Aguilar-Vega M., Step-Growth Polymerization, Editors: Saldivar-Guerra E., Vivaldo-Lima E., *Handbook of Polymer Synthesis Characterization and Processing*, 1st ed., John Wiley and Sons, Inc., USA, 335–435, 2013.

Savage T., Rao A. M., Thermal Properties of Nanomaterials and Nanocomposites, Editors: Tritt T.M., *Thermal Conductivity*, 3rd ed., Kluwe Academic/Plenum, New York, 262–282, 2004.

Sichina W.J., Characterization of Polymers Using TGA, Perkin Elmer Instruments, http://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/Characterization/DSCParts/TGA_Notes.pdf , (Ziyaret tarihi: 25 Aralık 2019).

Smith B.C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd ed., CRC Press, USA, 2011

Song N., Yang J., Ding P., Tang S., Liu Y., Shi L., Effect of Covalent-Functionalized Graphene Oxide with Polymer and Reactive Compatibilization on Thermal Properties of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(51), 19951-19960.

Stein R. S., Khambatta F. B., Warner F. P., Russel T., Escala A., Balizer E., X-Ray and Optical Studies of the Morphology of Polymer Blends, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 1978, **63**(1), 313-328.

Szostak M., Mechanical and Thermal Properties of PET/PBT Blends, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2004, **416** (1), 209-215.

Thomas S., Visakh, P. M., *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics*, 1st ed., Wiley, Canada, 2011

Tiyek İ., Dönmez U., Yıldırım B., Alma M. H., Ersoy M. S., Karataş Ş., Yazıcı M., Synthesis of Reduced Graphene Oxide by Chemical Method and Its Characterization, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2016, **20**(2), 349-357

Torres N., Robin J. J., Boutevin B., Study of Thermal and Mechanical Properties of Virgin and Recycled poly(Ethylene Terephthalate) Before and After Injection Molding, *European Polymer Journal*, 2000, **36**(10), 2075-2080

URL-1: http://www2.basf.us/additives/pdfs/4300_TDS.pdf, (Ziyaret tarihi: 25 Aralık 2019).

URL-2: http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_4_FTIR.pdf, (Ziyaret tarihi: 25 Aralık 2019).

Visakh P. M., Semkin A. O., *High Performance Polymers and Their Nanocomposites*, 1st ed., John Wiley & Sons Inc, USA, 2018.

Wang F., Meng X., Xu X., Wen B., Qian Z., Gao X., Ding Y., Zhang S., Yang M., Inhibited Transesterification of PET/PBT Blends Filled with Silica Nanoparticles During Melt Processing, *Polymer Degradation and Stability*, 2008, **93**(8), 1397-1404.

Ward I. M., Sweeney J., *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Sussex, 2004.

Welle F., Twenty Years of PET Bottle to Bottle Recycling—An overview, *Resources, Conservation and Recycling*, 2011, **55**(11), 865-875.

Whinfield J. R., Dickson J. T., Improvements Relating to the Manufacture of Highly Polymeric Substances, 1941, U. K. Patent No. 578,079., U. K. Patent and Trademark Office.

Wunderlich B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 2005.

Xanthos M., Todd D. B., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New Jersey, 2005.

Xing Li., Wang Yao., Wang S., Zhang Yu., Mao S., Wang G., Liu J., Huang L., Hao L., Belfiore L. A., Tang J., Effects of Modified Graphene Oxide on Thermal and Crystallization Properties of PET, *Polymers*, 2018, **10**(6), 613.

Yilmaz S., Yilmaz T., Effect of POSS and Chain Extender on Tensile and fracture Properties of Neat and Short Glass Fiber Reinforced Polyamide 6 Composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, **67**, 274–281.

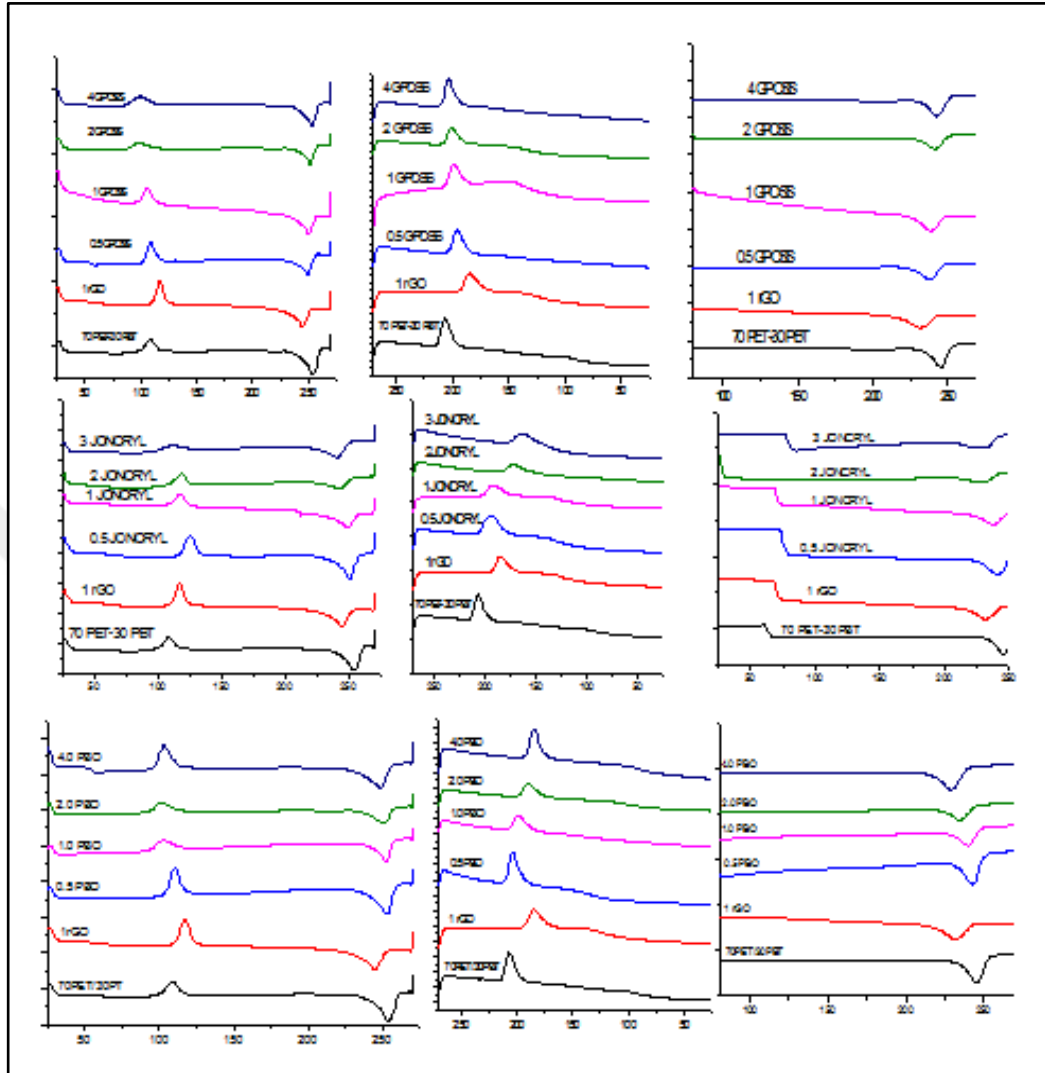
Zhang H. B., Zheng W. G., Yan Q., Yang Y., Wang J. W., Lu Z. H., Ji G. Y., Yu Z. Z., Electrically Conductive Polyethylene Terephthalate/Graphene Nanocomposites Prepared by Melt Compounding, *Polymer*, 2010, **51**(5), 1191-1196.





EKLER

Ek-A



Şekil A.1. Farklı oranlarda uyumlaştırıcı içeren 70PET-30PBT kompozit malzemenin karşılaştırmalı DSC eğrileri

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Öztürk C.**, Ucpinar B., Aytaç Joncryl İle Uyumlaştırılmış İndirgenmiş Grafen Oksit Takviyeli Poli(Etilen Teraftalat)/Poli(Bütülen Teraftalat) Kompozitlerinin Özelliklerinin İncelenmesi. *International Marmara Sciences Congress (Autumn)*, 1 - 03 Kasım 2019
- [2] Ucpinar B., **Öztürk C.**, Aytaç A., PBO (1,4 Fenilen Bisoksazolin) Uyumlaştırıcısının İndirgenmiş Grafen Oksit Takviyeli Poli(Etilen Teraftalat)/Poli(Bütülen Teraftalat) Kompozitlerinin Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, *2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2019)*, 28 - 29 Haziran 2019
- [3] **Öztürk C.**, Ucpinar B., Aytaç A., İndirgenmiş Grafen Oksit Takviyeli Poli (Etilen Teraftalat)/Poli (Bütülen Teraftalat) Nanokompozitlerine Uyumlaştırıcıların Etkisi, *International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2018)*, 22 - 23 November 2018

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Trabzon'da doğdu. 2009 yılında Eynesil Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde üniversite eğitime başladı. Lisans eğitimini 2014 yılında tamamladı ve 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir.

