

**T.C.  
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PBMA/h-BN VE PBMA/FONKSİYONELİZE BN  
NANOKOMPOZİTLERİNİN TERMAL VE KİNETİK  
ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MEHMET DOĞAN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI  
Prof. Dr. Zafer ŞERBETÇİ**

**BİNGÖL-2022**



T.C.  
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**PBMA/h-BN VE PBMA/FONKSİYONELİZE BN  
NANOKOMPOZİTLERİNİN TERMAL VE KİNETİK  
ÖZELLİKLERİ**

Prof. Dr. Zafer ŞERBETÇİ danışmanlığında, Mehmet DOĞAN tarafından hazırlanan bu çalışma 06/09/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından KİMYA Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Aydın TÜRKYILMAZ *İmza* :  
Üye : Doç. Dr. Mahmut TOPRAK *İmza* :  
Üye : Prof. Dr. Zafer ŞERBETÇİ *İmza* :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun ...../...../..... tarih ve ...../.....  
nolu kararı ile onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Zafer ŞİAR**  
Enstitü Müdürü

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimime başladığım ilk günden itibaren bilgi, birikim ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, değerli bilgi ve görüşleri ile tez çalışmam esnasında desteğini her zaman yanımda hissettiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zafer ŞERBETÇİ'ye, bu zorlu yolculukta her zaman yanımda olan aileme, saygı ve sevgilerimle teşekkürlerimi sunuyorum.

**Mehmet DOĞAN**  
**Bingöl, 2022**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Nanoteknoloji.....	1
1.2. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları.....	2
1.3. Nano malzemeler.....	4
1.4. Nanokompozitler.....	6
1.4.1. Polimerik Nanokompozitler.....	7
1.4.2. Polimerik Nanokompozitlerin Elde Edilme Yöntemleri.....	8
1.4.2.1. Yerinde (İn-situ) Polimerizasyon Yöntemi.....	8
1.4.2.2. Çözelti Ortamında Etkileştirme Yöntemi.....	9
1.4.2.3. Eritme Yöntemi.....	9
1.5. Karbon Nanotüp.....	10
1.5.1. Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları.....	11
1.6. Bor Nitrür.....	12
1.6.1. Hegzagonal Bor Nitrürün Kullanım Alanları.....	13
1.7. Polimerik Nanokompozitlerin Karakterizasyonu.....	14
1.7.1. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi.....	14
1.7.2. X-ışını Kırınımı Difraksiyonu (XRD) Analizi.....	14
1.7.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	15
1.7.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi.....	16
1.7.5. Termal Gravimetrik (TGA) Analizi.....	16
1.7.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi.....	17

1.8. Literatür Özeti.....	17
1.9. Çalışmanın Amacı.....	20
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
2.1. Materyal.....	22
2.2. Yöntem.....	22
2.2.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Karboksillenmesi ve Klorinasyonu.....	22
2.2.2. Nano Bor Nitür'ün p-Fenilendiamin ile Modifikasyonu.....	22
2.2.3. Modifiye Nano Bor Nitür ile Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Fonksiyonilizasyonu.....	23
2.2.4. PBMA Nanokompozitlerinin Hazırlanması.....	23
2.3. Karakterizasyon.....	25
2.3.1. BET Yüzey Alanı Analizleri.....	25
2.3.2. FTIR-ATR Analizleri.....	25
2.3.3. TG Analizleri.....	27
2.3.4. DSC Analizleri.....	27
2.3.5. SEM Analizleri.....	27
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
3.1. Nanokompozit Sentezinde Kullanılan Dolgu Maddelerinin Karakterizasyonu.....	28
3.1.1. BET Yüzey Alanı Analizleri.....	28
3.1.2. FTIR-ATR Analizleri.....	29
3.1.3. TG Analizleri.....	30
3.1.4. SEM Analizleri.....	32
3.2. PBMA Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu.....	34
3.2.1 FTIR-ATR Analizleri.....	34
3.2.2 TG Analizleri.....	36
3.2.3 DSC Analizleri.....	38
3.2.4 SEM Analizleri.....	38
3.2.5 Termal Kinetik Analizleri.....	41
3.2.5.1 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Eşitliği.....	45
3.2.5.2 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) Eşitliği.....	49

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	52
4.1. Nanokompozit Sentezinde Kullanılan Dolgu Maddelerinin Karakterizasyonu.....	52
4.1.1. BET Yüzey Alanı Analizleri.....	52
4.1.2. FTIR-ATR Analizleri.....	53
4.1.3. TG Analizleri.....	55
4.1.4. SEM Analizleri.....	57
4.2. PBMA Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu.....	58
4.2.1. FTIR-ATR Analizleri.....	58
4.2.2. TG Analizleri.....	58
4.2.3. DSC Analizleri.....	60
4.2.4. SEM Analizleri.....	61
4.2.5. Termal Kinetik Analizleri.....	61
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	71

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	: Derece santigrat
K	: Kelvin
%	: Yüzde
°	: Derece
θ	: Teta
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
Å	: Angström
mL	: Mililitre
g	: Gram
mg	: Miligram
g/cm <sup>3</sup>	: Gram/Santimetre küp
m <sup>2</sup> /g	: Metrekare/Gram
cc/g	: Santimetre küp/Gram
s	: saat
dk	: Dakika
mA	: Miliamper
T <sub>max</sub>	: Maksimum kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık
T <sub>g</sub>	: Camsı geçiş sıcaklığı
T <sub>c</sub>	: Soğuk kristalleşme sıcaklığı
T <sub>m</sub>	: Erime sıcaklığı
Delta Y	: T sıcaklığında bozunan maddenin % cinsinden kütlesi
PBMA	: Poli(butil metakrilat)
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
BN	: Bor nitrür
h-BN	: Hegzagonal bor nitrür
c-BN	: Kübik bor nitrür

w-BN	:	Wurtzite bor nitrür
t-BN	:	Turbostratik bor nitrür
BET	:	Brunauer-Emmett-Teller İzotermi
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
AFM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
FTIR	:	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	:	X-Işını Difraktometresi
TGA	:	Termal Gravimetrik Analiz
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TMA	:	Termal Mekanik analiz
DMA	:	Dinamik Mekanik Analiz
N	:	Azot
B	:	Bor
HCl	:	Hidroklorik asit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	:	Sülfürik asit
NaNO <sub>2</sub>	:	Sodyum nitrit
SOCl <sub>2</sub>	:	Tiyonil klorür
THF	:	Tetrahidrofur
DMF	:	Dimetil formamid
Au-Pd	:	Altın-Paladyum
THF	:	Tetrahidrofur
DMF	:	Dimetil formamid
KAS	:	Kissinger-Akahira-Sunose
FWO	:	Flynn-Wall-Ozawa



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Nanoteknolojinin uygulama alanları.....	2
Şekil 1.2.	Nano malzemelerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 1.3.	Boyutlarına göre nano malzemelerin sınıflandırılması.....	6
Şekil 1.4.	Matriks türlerine göre nanokompozit türler.....	7
Şekil 1.5.	h-BN'nin tabakalı yapısı.....	13
Şekil 2.1.	(a)PBMA/BN (wt.%1), (b)PBMA/BN (wt.%2,5), (c)PBMA/BN (wt.%5), (d)PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> (wt.%1), (e)PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> (wt.%2,5), (f)PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> (wt.%5), (g)PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%1), (h)PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%2,5), (i)PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%5) nanokompozitlerinin görüntüleri.....	24
Şekil 3.1.	MWCNT, MWCNT-OH ve MWCNT-COCl örneklerine ait FTIR spektrumları.....	28
Şekil 3.2.	BN, BN-Ph-NH <sub>2</sub> ve BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT örneklerine ait FTIR spektrumları.....	29
Şekil 3.3.	MWCNT, MWCNT-OH ve MWCNT-COCl örneklerine ait TGA termogramları.....	30
Şekil 3.4.	BN, BN-Ph-NH <sub>2</sub> ve BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT örneklerine ait TGA termogramları.....	30
Şekil 3.5.	(a)MWCNT, (b)MWCNT-COOH, (c)MWCNT-COCl, (d)BN, (e)BN-Ph-NH <sub>2</sub> , (f) BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT örneklerinin SEM görüntüleri.....	33
Şekil 3.6.	Saf PBMA ve PBMA/BN nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları...	34
Şekil 3.7.	Saf PBMA ve PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları.....	35
Şekil 3.8.	Saf PBMA ve PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları.....	35

Şekil 3.9.	Saf PBMA ve PBMA/BN nanokompozitlerine ait TGA termogramları.....	36
Şekil 3.10.	Saf PBMA ve PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> nanokompozitlerine ait TGA termogramları.....	37
Şekil 3.11.	Saf PBMA ve PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT nanokompozitlerine ait TGA termogramları.....	37
Şekil 3.12.	(a)PBMA, (b)PBMA/BN (wt.%1), (c) PBMA/BN (wt.%2,5), (d) PBMA/BN (wt.%5) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	39
Şekil 3.13.	(a)PBMA, (b)PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> (wt.%1), (c) PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> (wt.%2,5), (d) PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> (wt.%5) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	40
Şekil 3.14.	(a)PBMA, (b)PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%1), (c) PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%2,5), (d) PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%5) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri..	40
Şekil 3.15.	Saf PBMA filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA termogramları.....	42
Şekil 3.16.	PBMA/BN (wt.%5) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA termogramları.....	42
Şekil 3.17.	PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> (wt.%5) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA termogramları.....	43
Şekil 3.18.	PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%1) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA termogramları.....	43
Şekil 3.19.	PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%2,5) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA termogramları.....	44
Şekil 3.20.	PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%5) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA termogramları.....	44
Şekil 3.21.	Saf PBMA filmine ait KAS eğrisi.....	45
Şekil 3.22.	PBMA/BN (wt.5%) nanokompozitine ait KAS eğrisi.....	46
Şekil 3.23.	PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> (wt.5%) nanokompozitine ait KAS eğrisi.....	46
Şekil 3.24.	PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.1%) nanokompozitine ait KAS eğrisi.....	47
Şekil 3.25.	PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.2,5%) nanokompozitine ait KAS eğrisi.....	47

Şekil 3.26.	PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.5%) nanokompozitine ait KAS eğrisi.....	48
Şekil 3.27.	Saf PBMA filmine ait FWO eğrisi.....	49
Şekil 3.28.	PBMA/BN (wt.5%) nanokompozitine ait FWO eğrisi.....	49
Şekil 3.29.	PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> (wt.5%) nanokompozitine ait FWO eğrisi.....	50
Şekil 3.30.	PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.1%) nanokompozitine ait FWO eğrisi.....	50
Şekil 3.31.	PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.2,5%) nanokompozitine ait FWO eğrisi.....	51
Şekil 3.32.	PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.5%) nanokompozitine ait FWO eğrisi.....	51

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Dolgu maddelerinin BET yüzey alanı değerleri.....	28
Tablo 3.2.	Dolgu maddelerine ait termal kararlılık parametreleri .....	32
Tablo 3.3.	Saf PBMA ve PBMA nanokompozitlerine ait termal kararlılık parametreleri.....	38
Tablo 4.1.	Saf PBMA ve PBMA nanokompozitlerinin KAS ve FWO eşitlikleri kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi (kJ/mol) ve $R^2$ değerleri.....	62

# PBMA/h-BN VE PBMA/FONKSİYONELİZE BN NANOKOMPOZİTLERİNİN TERMAL VE KİNETİK ÖZELLİKLERİ

## ÖZET

Modifikasyon işlemi bor nitrür ve çok duvarlı karbon nanotüplerin yüzeyini değiştirerek bu maddelerin farklı uygulama alanlarında kullanımları için oldukça önemlidir. Bu çalışmada öncelikle çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) karboksillenmesi ve klorinasyonu gerçekleştirilmiştir. Ardından nano bor nitrürün (BN) yüzeyi aminli bir bileşik ile modifiye edilmiştir. Modifikasyon işlemleri başarı ile gerçekleştirilen bu iki madde bir araya getirilerek fonksiyonelleştirilmiş modifiye bor nitrür ve karbon nanotüp bileşiği elde edilmiştir. Nanokompozit sentezinde, polimerin üstün özelliklerinin kullanılan dolgu maddesi ile iyileştirilmesi beklenen bir durumdur. Bu çalışmada matriks olarak poli(butil metakrilat) (PBMA) ve dolgu maddesi olarak nano bor nitrür, modifiye bor nitrür ve fonksiyonelleştirilmiş bor nitrür-karbon nanotüp bileşiği kullanılarak çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile PBMA nanokompozitleri hazırlanmıştır. Sentezlenen dolgu maddelerinin yüzey alanları Brunauer, Emmet ve Teller (BET) yüzey alanı ölçüm cihazı ile; sentezlenen dolgu maddelerinin ve PBMA nanokompozitlerinin fonksiyonel grupları ve yapısal karakterizasyonu Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR-ATR) cihazı, termal karakterizasyonu termal gravimetrik analiz (TGA) cihazı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Ayrıca sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile; ve termal bozunma kinetiklerinin Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO) eşitlikleri ile uyumluluğu ise farklı sıcaklıklarda termal kinetik analizleri gerçekleştirilerek incelenmiştir ve aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. Tüm bu karakterizasyon işlemleri ile gerçekleştirilen modifikasyon işlemleri ve polimer matriks ile dolgu maddesinin etkileşimi ile nanokompozit sentezi doğrulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Bor nitrür, karbon nanotüp, modifikasyon, çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile nanokompozit sentezi, termal kinetik özellikler.

# THERMAL AND KINETIC PROPERTIES OF PBMA/h-BN AND PBMA/FUNCTIONALIZED BN NANOCOMPOSITES

## ABSTRACT

The modification process is very important for the use of these materials in different application areas by changing the surface of boron nitride and multi-walled carbon nanotubes. In this study, firstly, carboxylation and chlorination of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were carried out. Then, the surface of nano boron nitride (BN) was modified with an amine compound. By combining these two materials, whose modification processes were carried out successfully, functionalized modified boron nitride and carbon nanotube compound were obtained. In nanocomposite synthesis, it is expected to improve the superior properties of the polymer with the filler used. In this study, PBMA nanocomposites were prepared by using poly(butyl methacrylate) (PBMA) as matrix and nano boron nitride, modified boron nitride and functionalized boron nitride-carbon nanotube compound as a filler, by interaction method in solution medium. Surface areas of the synthesized fillers were determined by Brunauer, Emmet and Teller (BET) surface area measurement device; The functional groups and structural characterization of the synthesized fillers and PBMA nanocomposites were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), thermal characterization by thermal gravimetric analysis (TGA) device and surface morphology by scanning electron microscope (SEM). In addition, the glass transition temperatures ( $T_g$ ) of the synthesized PBMA nanocomposites were determined by differential scanning calorimetry (DSC); and compatibility of thermal decomposition kinetics with Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Flynn-Wall-Ozawa (FWO) equations were investigated by performing thermal kinetic analyzes at different temperatures and activation energies were determined. The synthesis of nanocomposites was confirmed by the modification processes performed with all these characterization processes and the interaction of the polymer matrix and the filler.

**Keywords:** Boron nitride, carbon nanotube, modification, nanocomposite synthesis by solvent casting method, thermal kinetic properties.

# 1. GİRİŞ

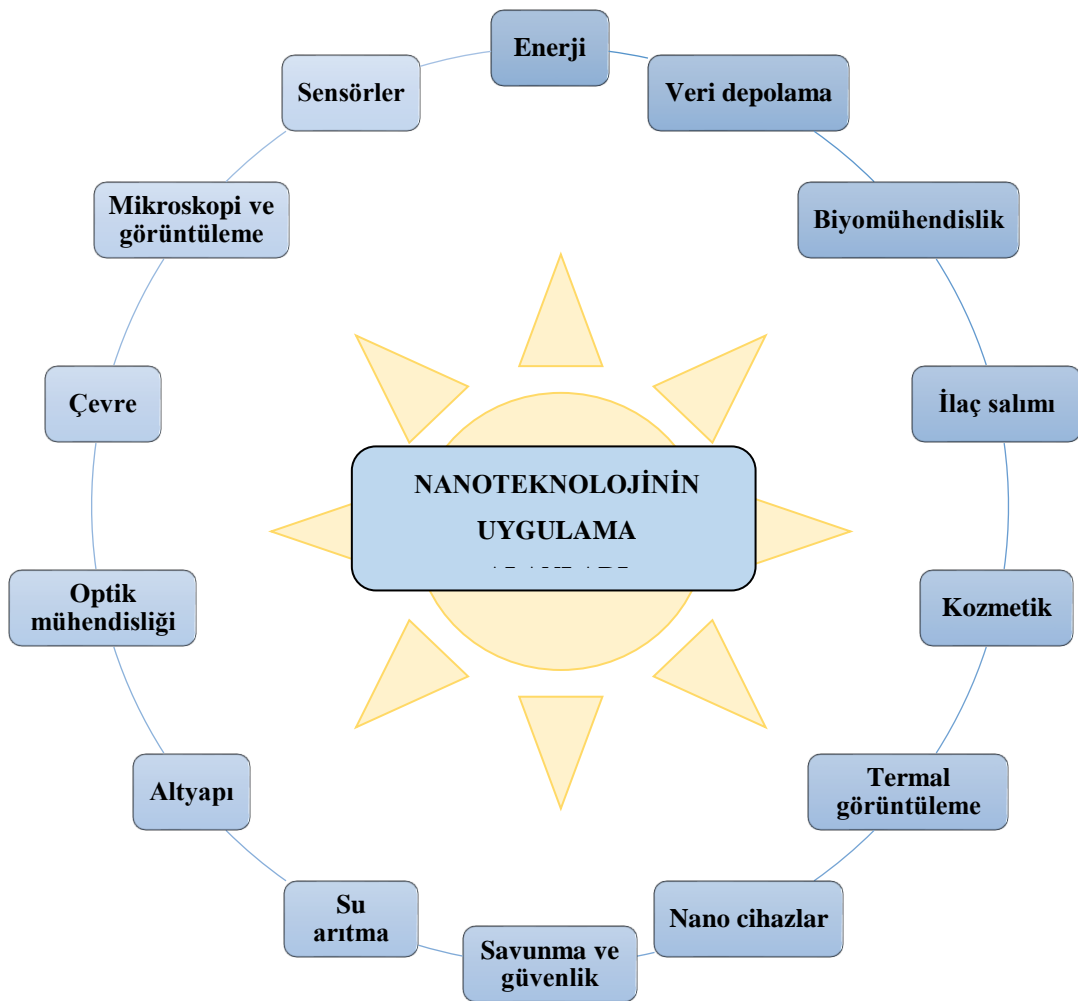
## 1.1. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, makro boyutlu malzemelerden farklı biyolojik, kimyasal, fiziksel, mekanik, optik ve termal özelliklere sahip nano malzemelerin sentezi, oluşması, karakterizasyonu ve bu üstün özellikli yapıların atomik ölçekte modellenmesi ile ilgilenen bir bilim dalıdır (Adams ve Barbante 2013). Nanoteknoloji, ilk olarak Nobel Ödüllü Richard P. Feynman'ın 1959 yılında California Teknoloji Enstitüsü'nde verilen ünlü "Altta Çok Yer Var" dersinde son 25 yıllık fizik, kimya ve biyoloji alanında maddeyi moleküller ve atomik düzeyde kontrol etme fikrini kanıtlayan gelişmeler ile birlikte tanıtılmıştır (Feynman 1960). Nanoteknoloji kavramı olarak Feynman tarafından ele alınmasına rağmen, terim olarak ilk defa Norio Taniguchi tarafından 1974 yılında "Temel Nano-Teknoloji Konseptleri" isimli makalede atom veya molekül ayırma, birleştirme ve bozma süreçleri olarak tanımlanmıştır.

"Nano" milyarda bir anlamına gelir, matematiksel olarak ifade etmek gerekirse 1 nanometre (nm)  $10^{-9}$  metreye karşılık gelmektedir ve bu nedenle nanoteknoloji, metrenin milyarda biri olarak ölçülen malzemelerle ilgilenir. Bir nanometre, bir insan saçının çapının 1/80.000'i veya yaklaşık on hidrojen atomu genişliğindedir. Nanoteknoloji, çok küçük malzemelerin bilimidir (Manjunatha 2016). Ayrıca nanoteknoloji, birkaç nanometreden mikron altı boyutlara kadar değişen ölçeklerde fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerin üretimi ve uygulanması ile ortaya çıkan nanoyapıların daha büyük sistemlere entegrasyonu ile ilgilenir (Bhushan 2004). Daha sonra nanoteknoloji; Drexler tarafından 1986 yılında yayımlanan ilk kitabı "Nanosistemler: Moleküler Mekanizmalar, Üretim ve Hesaplama"da yüksek hassasiyetli sistemler aracılığıyla ürünlerin ve yan ürünlerin molekül-molekül kontrolüne dayalı maddenin kontrolü ve ayrıca moleküler makineler de dahil olmak üzere moleküler üretim ürünleri ve süreçleri olarak anlatılırken (Drexler 1991), Whatmore ve Corbett tarafından başka türlü elde edilemeyecek işlevleri yerine getirmek veya yeni özellikler elde etmek için nanometre ölçeğinde yapılandırılmış hemen hemen her türlü malzeme veya cihazı içerir şeklinde tanımlanmıştır (Whatmore ve Corbett 1995).

## 1.2. Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Nanoteknoloji, nano boyutlu parçacıklar ve nano boyutlu malzemeler ile, bu malzemelerden elde edilen, yeni bir özellik kazandırılan veya var olan özellikleri iyileştirilen ürünlerle ilgilenen bir teknolojidir. Nanoteknoloji enerji, tıp, eczacılık, gıda, tarım, savunma, güvenlik, tekstil, kozmetik, biyomühendislik ve veri depolama endüstrileri olmak üzere geniş bir uygulama alanına sahiptir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Nanoteknolojinin uygulama alanları

Nanoteknoloji alanında, nano boyutlu parçacıklar ve nano boyutlu malzemelerin spesifik uygulamalarından bazıları şu şekilde sıralanabilir:



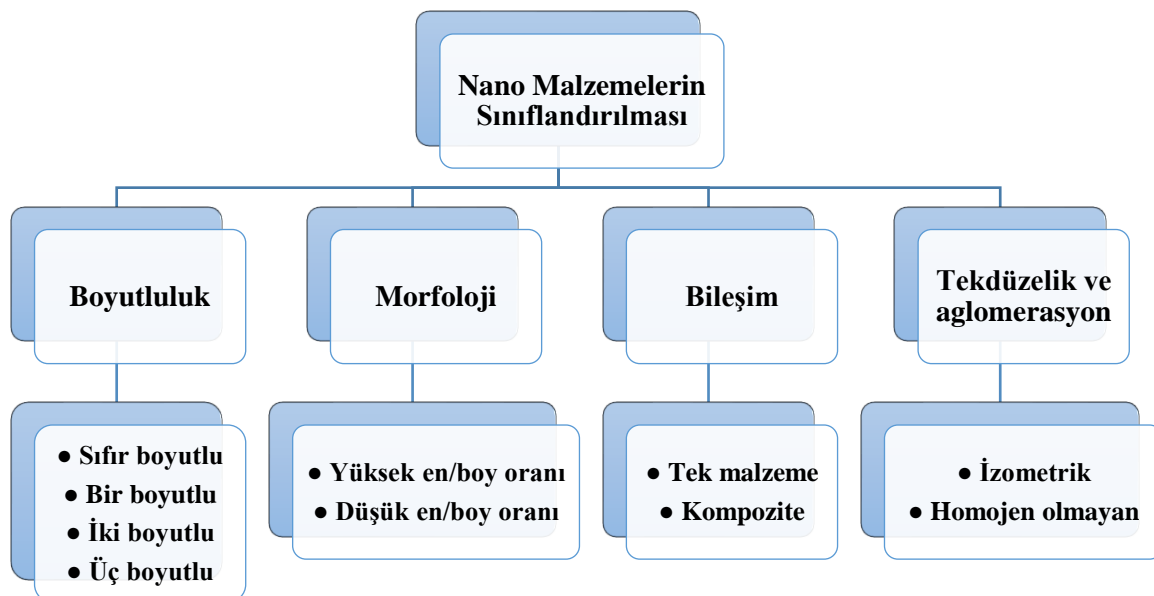
- Teknolojisi daha güçlü, daha hafif, biyouyumlu nano malzemelerin çok işlevli cihazların üretilmesine yardımcı olan birçok biyomedikal uygulaması bulunmaktadır. Buna ek olarak, nanopartiküller elektriksel olarak o kadar aktiftir ki zararlı bakteri ve mantarların büyümesini engellemek amacıyla da kullanılmaktadırlar.
- Gözlükler, ön camlar ve güneş gözlükleri için nano malzemeler ile koruyucu, çizilmeye karşı dayanıklı, yansıma önleyici, parlamayı azaltan ve buğulanmaya dayanıklı kaplamaların üretilmektedir.
- Nanoyapılı kaplamalar, cihazların korozyon olmadan daha uzun süre dayanmasını sağlayan vidalar, plakalar, çubuklar gibi insan vücudu implantları ve ilaç salım materyalleri nano parçacıklar veya nano malzemelerden üretilmektedir.
- Arıtma sistemlerinde, nano gümüş partikülleri hava ve suyu sterilize etmek amacıyla kullanılmaktadır.
- Aşınmaya karşı gösterdiği direnç ve termal bariyer özellikleri sayesinde nano malzemelerin; yüksek sıcaklık sensörleri, pil teknolojisi, geliştirilmiş ekranlar ve aşınmaya dayanıklı lastikler gibi farklı uygulamaları da bulunmaktadır.
- Çimento nanokompozitinin geleneksel çimentoya göre çok daha güçlü olması sebebiyle, nano malzemeler altyapı sistemlerinde de kullanılmaktadır.
- Alaşım eklene nanokompozitler, artan mukavemet özellikleri sebebiyle özellikle savunma sanayi uygulamalarında kullanılmaktadır.
- Tekstil sektöründe, suyu itebilen kumaşlar, buruşmayan ve leke tutmayan iplikler, yazın serin-kışın sıcak kalabilen kumaşlar ve antibakteriyel ürünler nano malzemeler kullanılarak üretilmektedir.
- Nanoteknoloji ve nanopartiküller, cilt katmanlarının derinlerine inerek cildi harekete geçirmek amacıyla kozmetik sektöründe de kullanılmaktadır. Örneğin, nano çinko oksit ile üretilmiş güneş koruyucu kremler daha güçlü UV koruma sağlamaktadır.
- Kendi kendini temizleme yeteneğine sahip titanyum nano tozları güneş pili uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca, bazı selenid nano bileşiklerin fotovoltaik uygulamaları bulunmaktadır.
- Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) gibi birçok yüksek çözünürlüklü mikroskop ve nano problemler, malzeme bilimi ve yüzey bilimi alanında yüzeyler ve ara yüzeylerin görüntülenmesi amacıyla bilimsel araştırma ve üretim teknolojisi için kullanılmaktadır (Singh 2019).

### 1.3. Nano malzemeler

Nanoteknoloji, son birkaç yılda dünya çapında hızla büyüyen, geniş ve disiplinler arası bir araştırma ve geliştirme faaliyeti alanı olmuştur. Nano malzemeler, nanobilim ve nanoteknolojinin temel taşlarıdır. Nano malzemeler, yeni malzemelerin ve ürünlerin oluşturulma yöntemlerinde ve yapısında ve işlevselliklerin çeşitliliğinde devrim yaratma potansiyeline sahiptir. Bu potansiyeli ile nano malzemeler, gelecekte kesinlikle artacak olan önemli bir ticari etkiye sahip olacaktır (Alagarasi 2011).

Nano malzemelerin temelini 1-100 nm boyut aralığına sahip olan partiküller oluşturmaktadır ve bu partiküller kontrol edilebilir boyut aralıkları, artan yüzey/hacim oranı ve yüzey morfolojileri sayesinde üstün özelliklere sahiplerdir (Ateş ve Bahçeci 2015).

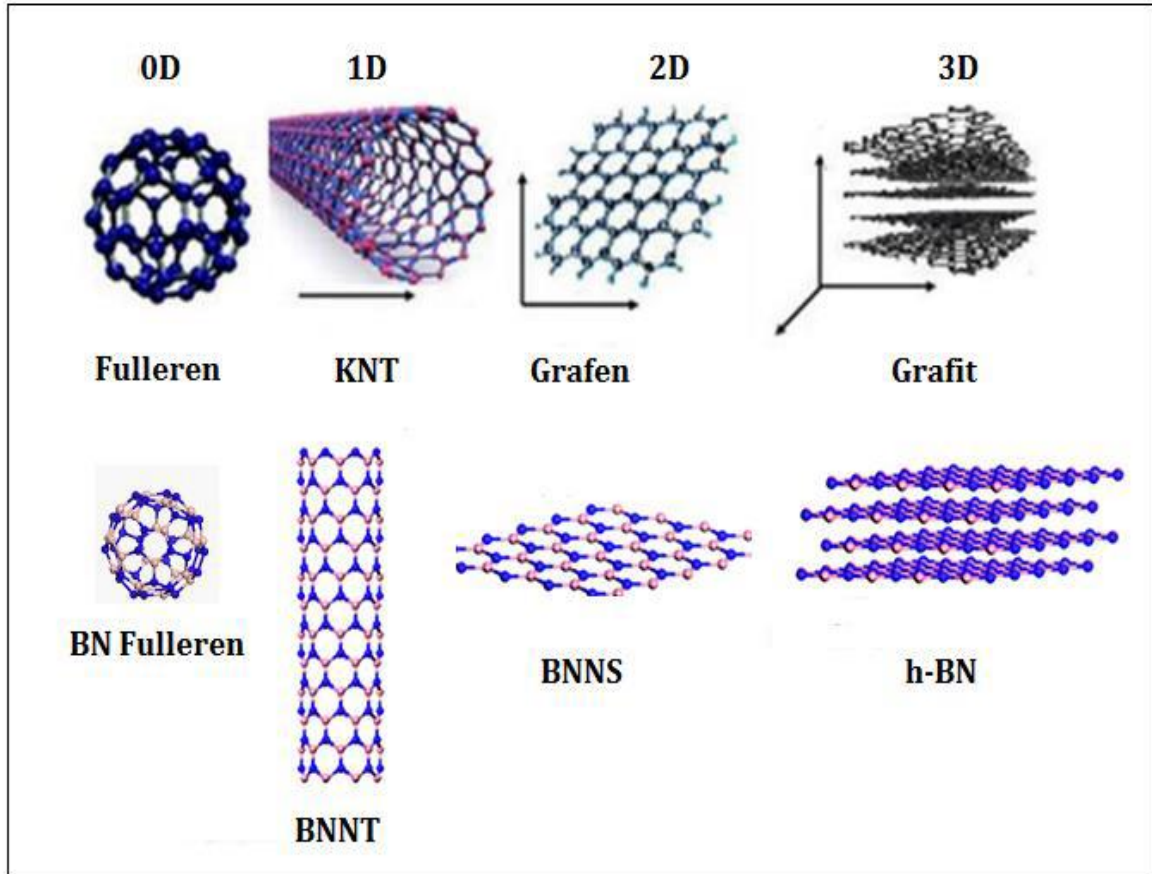
Nano malzemeler, boyutlarına, morfolojilerine, bileşimlerine ve tekdüzeliği ve aglomerasyon durumlarına göre farklı şekilde sınıflandırılabilirler ve bu sınıflandırma Şekil 1.2’de özetlenmektedir (Buzea 2016).



Şekil 1.2. Nano malzemelerin sınıflandırılması

Nano malzemeler boyutlarına göre Şekil 1.3'te olduğu gibi, sıfır boyutlu (0D), bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) olmak üzere 4 şekilde sınıflandırılmaktadır. Sıfır boyutlu (0D) nano malzemelere örnek olarak nano tozlar, nano partiküller, metal karbidler ve fullerenler; bir boyutlu (1D) nano malzemelere örnek olarak nanotüpler, fiberler, filamentler, whiskerler, spiraller, kayışlar, yaylar, kolonlar, iğneler; iki boyutlu (2D) nano malzemelere örnek olarak grafen gibi ultra ince üst üste veya gömülmüş tabakalar, ve üç boyutlu (3D) nano malzemelere örnek olarak ise grafit veya hegzagonal bor nitrür gibi eşdeğer nano boyutlarda partiküllerden oluşan nano faz malzemeler verilmektedir (<http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/nanomalzemelerin-snflandrlmas.html>).

Nanoteknoloji ile ilgili bilim yeni olmakla birlikte, nano boyutlu malzemeler, yaşam olduğu sürece Dünya'da var olmuştur. Örneğin, kemikler veya yumuşakça kabukları gibi biyomalzemelerin olağanüstü mekanik performansının, kalsiyum bileşiğinin nanokristallerinin varlığından kaynaklandığı kanıtlanmıştır (Atkinson 2004). Nano malzemelerin boyutları ve yapılarındaki değişim sayesinde nanoteknoloji alanında yapılan araştırma, uygulama ve çalışmalara olan ilgi artmaktadır. Özellikle son yıllarda, nanopartiküllerin biyolojik, kimyasal, fiziksel, optik, manyetik, elektronik ve katalitik özellikleri arasındaki güçlü etkileşimleri sayesinde bilim insanlarının bu alandaki araştırmalarında nano malzemeler odak noktası haline gelmiştir. Nano malzemeler, bu ölçekte ortaya çıkan eşsiz özellikleri ile elektronik, tıp ve diğer alanlarda büyük etki potansiyeline sahiptir.



Şekil 1.3. Boyutlarına göre nano malzemelerin sınıflandırılması (Kesen 2020)

#### 1.4. Nanokompozitler

Nanokompozitler, nanoteknoloji alanındaki en önemli araştırma konularından birisidir. En az bir boyutu nano ölçekli olan nanokompozitler, kompozit malzemeler gibi iki veya daha fazla malzemenin bir arada kullanılmasıyla oluşturulan ve elde edilmesinde kullanılan malzemelerden farklı özelliklere sahip yeni ürünlerdir. Sentezinde kullanılan dolgu maddesinin nano boyutlu olması sebebiyle nanokompozitler, termal, optik, mekanik ve elektronik özellikleri ile eşsiz özelliklere sahiptir.

Bir nanokompozit malzemenin yapısında matriks ve dolgu maddesi olmak üzere en az iki bileşen bulunmaktadır. Nanokompozit sentezi, nano boyutlu dolgu maddesinin bir matriks içerisinde homojen bir şekilde dağılmasıyla gerçekleşmektedir (Adeosun 2012). Bazı durumlarda, matriks ve dolgu maddesi arasında etkileşimi arttırmak için uyumlaştırıcılar da kullanılmaktadır.

Nanokompozit sentezinde matris olarak genellikle polimer, metal ve seramik malzemeler kullanılmaktadır ve kullanılan matris türüne göre nanokompozit türleri Şekil 1.4'te verilmektedir. Dolgu maddesi olarak ise en az bir boyutu 100 nm'nin altında metal, seramik, polimerik ve inorganik maddeler kullanılabilir.



Şekil 1.4. Matris türlerine göre nanokompozit türleri

#### 1.4.1. Polimerik Nanokompozitler

Polimer nanokompozitler, bir veya daha fazla boyutu nanometre ölçeğinde (<100 nm) olan malzemelerin çok düşük oranlarda (%1-5) bir polimer matrise dahil edilmesiyle elde edilirler. Polimer matrise dahil edilen bu nanomalzemeler, nano partiküller, nano dolgular veya nano takviyeler olarak adlandırılabilirler. Dolgu maddesi olarak kullanan bu nanomalzemeler, polimerin özelliklerini olumlu yönde etkileyerek saf polimere kıyasla nanokompozitlerin gelişmiş sertlik, mukavemet, bariyer özellikleri, termal kararlılık ve alev geciktiriciliğe sahip olmasını sağlamaktadır (Alexandre ve Dubois 2000).

Polimer nanokompozitleri ile ilgili ilk çalışma 1987 yılında Toyota araştırma grubu tarafından Naylon-6/montmorillonit nanokompozitlerinin hazırlanması ile gerçekleştirilmiştir (Okada 1987). Bu öncü çalışmanın ardından üstün özellikli nanokompozitlerin elde edilmesi tüm dünyada ilgi çekmeye başlamış ve farklı yapıdaki polimerler ile dolgu maddeleri etkileştirilerek nanokompozitlerin özelliklerinin araştırılması büyük bir ivme kazanmıştır.

Polimer matriksin içerisinde nano boyutlu dolgu maddesinin dağılmasıyla farklı yöntemlerle elde edilebilen nanokompozit malzemelerin özellikleri, yalnızca malzemeye bağlı değildir. Matriks olarak kullanılan polimerin cinsi ve nano yapıları dolgu maddesinin şekli, boyutu, esnekliği, spesifik yüzey alanı ve yüzey özellikleri nanokompozit ürünün özelliklerini etkileyen en temel parametrelerdir (Chazeau 2003). Ayrıca nanokompozitin elde edilme yöntemi de nanokompozitin özelliklerini etkileyebilmektedir (Kamel 2007).

#### **1.4.2. Polimerik Nanokompozitlerin Elde Edilme Yöntemleri**

Polimerik nanokompozitler, yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi, çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ve eritme yöntemi olmak üzere başlıca 3 yöntem ile sentezlenebilmektedir.

##### **1.4.2.1. Yerinde (İn-situ) Polimerizasyon Yöntemi**

Yerinde (in-situ) polimerizasyon yönteminde, öncelikle monomer veya monomerlerin uygun şartlarda ve reaksiyon ortamında nano dolgu maddesinin arasına difüze olmasıyla polimerizasyon gerçekleşmektedir. Bu yöntem genellikle, radikalik katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimetil metakrilat, polistiren, poliakrilatlar gibi polimerlerin, kondenzasyon reaksiyonları ile elde edilen poliesterlerin ve halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen poliamidlerin nanokompozitlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, polimerizasyon reaksiyonu sıcaklık ve radyasyon ile veya uygun bir başlatıcıyla başlatılabilmektedir. Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi ilk olarak Naylon-6/kil nanokompozitlerinin sentezinde kullanılmıştır. Kil tabakaları arasına difüze olan monomerin uygun reaksiyon şartlarında polimerizasyonu sağlanmıştır ve polimerin, zincir büyüme reaksiyonları sırasında kil tabakalarını zorlayarak açması ile kil

tabakalarının polimer matrisi içinde homojen dağılmasıyla Naylon-6/kil nanokompozitleri elde edilmiştir (Beyer 2002).

#### **1.4.2.2. Çözelti Ortamında Etkileştirme Yöntemi**

Çözelti ortamında etkileştirme yönteminde, polimer polar bir çözücü içerisinde çözülerek polimer çözeltisi hazırlanmaktadır. Aynı çözücü içerisinde, nano dolgu maddesinin homojen bir biçimde dağılması sağlanarak polimer çözeltisi ile dolgu maddesi etkileştirilmektedir. Daha sonra uygun sıcaklıkta veya vakum altında çözücünün uzaklaştırılmasıyla nanokompozitler elde edilmektedir. Bu yöntemde çözücü seçimi, çözücünün viskozitesi, hazırlanan polimer çözeltisinin konsantrasyonu, polimer ile nano dolgu maddesini karıştırma hızı ve karıştırma süresi elde edilen nanokompozitin özelliklerini etkileyen parametrelerdir. Ancak bu yöntemde, çok fazla organik çözücü kullanılabilmesi nedeniyle büyük ölçekli üretimler için ekonomik değildir ve bu yöntemin endüstride kullanılması zordur (Varghese, 2003).

#### **1.4.2.3. Eritme Yöntemi**

Eritme yönteminde, polimer ile nano dolgu maddesi doğrudan birleştirilerek eritme sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklık değerinde karıştırılmasıyla nanokompozit elde edilmektedir. Bu sentez işlemi, tek vidalı veya çift vidalı ekstruder sistemler ile enjeksiyon sistemlerinde gerçekleştirilmektedir. Bu sistemler, polimerik nanokompozitleri şekillendirebildiği ve çok kolay bir şekilde malzeme hazırlamaya imkan verdiği için endüstride ve ticari proseslerde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yöntemde ekstruderin vida tipi, ekstruderda kalma süresi, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı nanokompozitin özelliklerini etkileyen parametrelerdir. Eritme yönteminde çözücü kullanılmaması hem ekonomik hem de çevre açısından temiz bir özelliktir. Ancak bu yöntemde, yüksek molekül ağırlıklına sahip polimerler ve nano dolgu maddesi derişiminin yüksek olduğu nanokompozitler için homojen bir dağılımın sağlanması zor olduğundan bu özelliklere sahip nanokompozitlerin sentezinde kullanılması zordur (Özden 2004, Arı 2009).

### 1.5. Karbon Nanotüp

Karbon nanotüpler, 1990'lı yılların başında ark deşarj yöntemiyle fullerenlerin sentezlenmesi esnasında yanlılıkla elde edilmişlerdir ve Iijima tarafından bilim dünyası ile tanıştırılmışlardır (Iijima 1991). Karbon nanotüpler, karbon atomlarının geometrik kafes olarak bal peteğine benzer bir şekilde oluşturduğu düzlemsel yapının silindirik formda yuvarlanması ile oluşmuş eşsiz yapılardır. Kısaca karbon nanotüpler, görsel olarak bir tüpe yuvarlanmış altıgen dizi şeklinde birbirine  $sp^2$  etkileşimi ile bağlanan karbon atomlarından oluşmuş iki boyutlu grafit levhası olarak düşünülebilirler. Bu grafit tabakasının oluşturduğu altıgen geometri yapıda her bir karbon atomunun en yakın konumda 3 komşusu bulunmaktadır. Karbon nanotüpler bu oluşum şekillerine bağlı olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Bir grafit levhasının sarılmasıyla “tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT)”, eş eksenli olarak tek duvarlı karbon nanotüplerin iç içe geçmesiyle ise “çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT)” oluşmaktadır (Örs 2009, Thostensona 2001).

Tek duvarlı karbon nanotüplerin, çapları 0,4 ile 2-3 nm arasında ve uzunlukları tipik olarak  $\mu\text{m}$  aralığında değişmektedir. Tek duvarlı karbon nanotüpler genellikle bir araya gelebilir ve demetler (ipler) oluşturabilirler. Tek duvarlı karbon nanotüpler silindir şeklinde sarılmasına bağlı olarak koltuk, kiral ve zikzak olmak üzere üç farklı formda bulunmaktadır (Eatemadi 2014).

Katman sayısına bağlı olarak, çok duvarlı karbon nanotüplerin iç çapları 0,4 nm'den birkaç nm'ye kadar, dış çapları ise karakteristik olarak 2 nm'den 20-30 nm'ye kadar değişmektedir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin her iki ucu da genellikle kapalıdır ve uçları kubbe şeklindeki yarı fulleren molekülleri ile örtülüdür ve eksenel boyutları 1  $\mu\text{m}$ 'den birkaç cm'ye kadar farklılık göstermektedir. Yarı fulleren moleküllerinin rolü, tüpün iki ucundan kapanmasına yardımcı olmaktır. Çok duvarlı karbon nanotüpler, Rus Bebek modeli ve Parşömen modeli olmak üzere iki farklı formda bulunmaktadır. Rus Bebek modeli, bir karbon nanotüp, içinde başka bir nanotüp içerdiğinde ve dış nanotüp, daha ince nanotüpten daha büyük bir çapa sahip olduğunda gerçekleşirken; Parşömen modeli, aynı rulo halindeki bir kağıt rulusunda olduğu gibi tek bir grafen levha kendi etrafına defalarca sarıldığında gerçekleşmektedir (Eatemadi 2014).



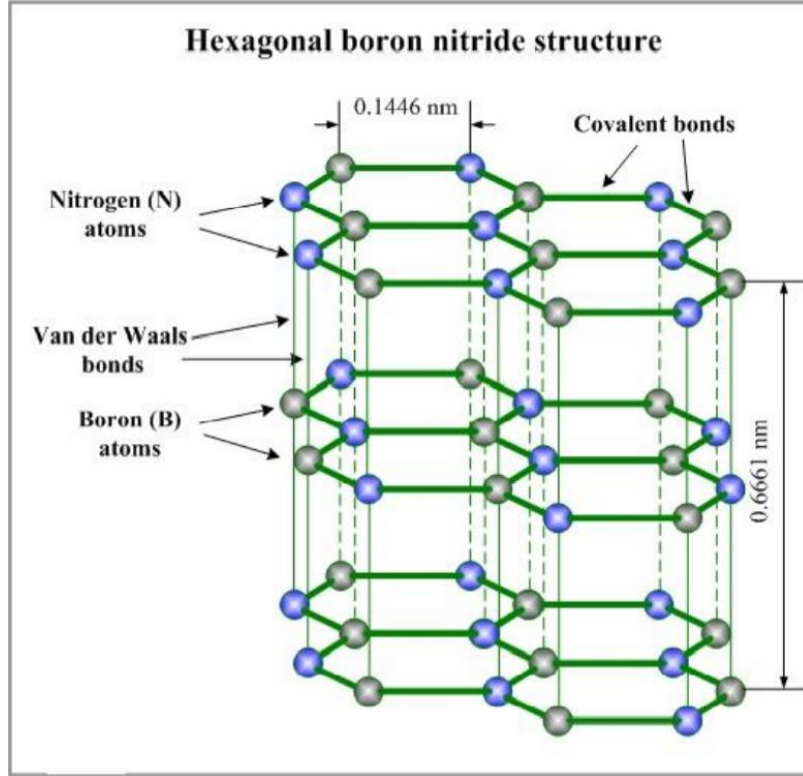
### 1.5.1. Karbon Nanotüplerin Kullanım Alanları

Karbon nanotüplerin mekanik direnci, doğadaki en güçlü bağlardan birine, yani C-C  $sp^3$  etkileşimine bağlıdır ve esneklikleri ise, kırılmadan veya hasar görmeden tekrar tekrar 90 °'ye kadar bükülmesine izin vermektedir. Bu iki eşsiz mekanik özelliği sayesinde karbon nanotüpler, kevlar, standart karbon fiberler ve cam fiberlerin yerini alarak yüksek performanslı kompozit malzemelerde fiberlerin güçlendirilmesi ve taramalı tünelleme mikroskopları için sonda olarak uygulama alanı bulmaktadır. Karbon nanotüpler, grafitte olduğu kadar iyi iletken özelliğe sahip olmasalar bile geometrilerine bağlı olarak metalik veya yarı iletken davranış sergilemektedirler ve yarı metaller veya sıfır boşluklu yarı iletkenler olarak adlandırılmaktadırlar. Özellikle karbon nanotüplerin iletken özellikleri, N ve B atomları ile doping yapılarak değiştirilebilmektedir ve bazı durumlarda karbon nanotüpler balistik iletkenler gibi davranabilmektedirler. Karbon nanotüpler iletkenlik özellikleri ile mikrodan nano elektroniğe geçişe izin vererek silikonun yerini alan nano kablolar veya kuantum kabloları, biri iletken ve biri yarı iletken olan iki kaynaşmış NT tarafından yapılan nanodiyotlar, ultra yüksek çözünürlüklü plazma ekranları üretmek için elektron tabancaları olarak uygulama alanı bulmaktadır. Karbon nanotüplerin yüksek yüzey/ağırlık oranlarıyla birlikte, silindir geometrisindeki şekilleri nedeniyle güçlü kılcallıkları, karbon nanotüpleri gaz absorpsiyonu ve dolayısıyla yakıt pili uygulamaları için ideal hale getirmektedir. Floresans, bir madde bir ışık dalga boyunu emdiğinde ve farklı bir dalga yaydığına meydana gelmektedir. Karbon nanotüpler yakın kızılötesi spektrumda ışığı emer ve yayarlar. Karbon nanotüplerin floresans özelliklerinin potansiyel bir uygulaması olarak, insan vücudundaki belirli hedefleri tespit etmek için kullanılacak optik biyosensörler kullanılmaktadır. Karbon nanotüplerin yüksek yapısal mükemmelliği, hafifliği ve kimyasal eylemsizliği, uzay aracı uygulamaları için, karbon nanotüpleri kompozit malzemelerden daha ilgi çekici kılmaktadır. Sonuç olarak, üstün özellikleri nedeniyle karbon nanotüplerin, elektron alan yayıcılar, tarama mikroskoplarının problemleri, hidrojen depolama malzemeleri, pil elektrotları, ekstrem koşullar için kompozit malzemeler olarak birçok uygulama alanında kullanılması düşünülmektedir (Bellucci 2005).

## 1.6. Bor Nitrür

Bor nitrür (BN), eşit sayıda bor (B) ve azot (N) atomundan oluşan kimyasal bir bileşiktir. Bor nitrür bileşikleri, grafit benzeri hegzagonal bor nitrür (h-BN), elmas benzeri kübik bor nitrür (c-BN), wurtzite bor nitrür (w-BN) ve turbostratik (t-BN) gibi karbon kafeslerine benzer farklı kristal yapılara sahiptir. Kübik bor nitrür (c-BN) hariç diğer kristal yapıları doğada doğal olarak bulunmaz ancak sentetik olarak üretilmektedir.

Bor nitrür nano tabakanın kristal yapısı, bor ve azot atomlarının bir düzlemde altıgen şeklinde atomik boyutlu petek kafesi şeklinde dizilmesiyle oluşmaktadır. Bu yapı, bağ uzunluğu ve ara tabaka mesafesi gibi yapısal özellikleriyle grafene benzediğinden “beyaz grafen” olarak da bilinmektedir. Hegzagonal bor nitrür (h-BN) ise grafit benzeri doğal olarak katmanlı yapılardan oluşmaktadır ve h-BN katmanları 0,33 nm tabaka aralığına sahip bir biçimde Van der Waals kuvvetleri tarafından komşu bor ve azot atomları tabakaları arasında birbirine bağlanmaktadır. h-BN,  $a_0=b_0=2.50-2.51 \text{ \AA}$  ve  $c_0=2.66-2.67 \text{ \AA}$  kafes sabitlerine sahip tabakalı hegzagonal bazal düzlemlerle sonuçlanan  $sp^2$  hibritleşmesine sahiptir ve AB Bernal istiflemesini gösteren grafitin aksine, AA şeklinde istiflenmiştir. h-BN yapısında bir düzlemin B atomları, alttaki düzlemin N atomunun hemen üzerindedir ve her bir bor atomu üç azot atomuna ya da her azot atomu üç bor atomuna bağlanmaktadır (Lin 2012). Hegzagonal bor nitrürün (h-BN) kristal yapısı Şekil 1.5’te şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.5. h-BN'nin tabakalı yapısı

### 1.6.1. Hegzagonal Bor Nitrürün Kullanım Alanları

Tabakalı h-BN,  $2,1 \text{ g/cm}^3$  düşük yoğunluğa sahiptir. Bor ve azot atomları arasında elektronegatiflik anlamında fark vardır ve bu nedenle bor nitrür bağı doğal şartlarda az miktarda iyoniktir. h-BN tabakaları grafene benzer şekildedir fakat B-N atomları arasında var olan daha güçlü bağ ile mekanik ve termal uygulamalarda daha üstün özellikler kazanmaktadır. h-BN yapısında B atomlarından N atomlarına önemli bir yük aktarımı olduğu için, kısmen iyonik  $sp^2$  hibridize B-N bağları, optik ve elektronik uygulamalarında h-BN'ye farklı özellikler kazandırmaktadır. İletken olan grafitin aksine h-BN,  $\text{SiO}_2$ 'ye benzer dielektrik özelliklere sahip elektriksel olarak yalıtkan bir malzemedir. Bu yalıtkan özelliği ile h-BN, ısıtılmış fosforik asit hariç asitler, çözücüler ve oksitleyicilerde kimyasal olarak inert olduğundan yüksek kimyasal dirence sahiptir ve bu özelliği h-BN'yi ideal bir dolgu ve inert bir kaplama malzemesi olarak düşündürmektedir. Ayrıca, h-BN havada  $\sim 850$  °C'ye kadar oksidasyona karşı dirençli bir malzeme olduğundan özellikle metalleri oksidasyona karşı korumak amacıyla yüksek sıcaklık uygulamaları için bariyer özelliğine sahip mükemmel bir malzemedir (Zeng 2010, Pakdel 2012, Liu 2013).

Hegzagonal bor nitrür (h-BN), mükemmel yapısı ve eşsiz özellikleri ile farklı uygulama alanlarında kullanılabilir işlevlere sahiptir. Üstün optik özelliği ve yüksek termal, elektriksel ve mekaniksel özellikleri nano yapıları hegzagonal bor nitrürün nanoteknoloji alanında sıklıkla kullanımına olanak sağlamaktadır. h-BN nano yapıları, endüstride ultraviyole ışık yayıcılar gibi optoelektronik cihazlarda, saydam cisimler halinde mikrodalga sistemlerinde, kimyasal olarak inert süper hidrofobik filmlerde, korozyon önleyici olarak kaplama malzemelerinde, ultra ince sert uçlar olarak tarama probu mikroskopisinde, kozmetiklerde ve polimerik veya seramik nanokompozitlerin sentezinde nano dolgu maddesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, biyouyumlu olması sebebiyle h-BN, biyomedikal malzemelerde de kullanılmaktadır (Wang 2013).

## **1.7. Polimerik Nanokompozitlerin Karakterizasyonu**

Polimer matriks içerisinde nano boyutlu dolgu maddesinin homojen dağılmasıyla elde edilen polimerik nanokompozitlerin karakterizasyonu, nanokompozitlerin fiziksel veya kimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi açısından oldukça önemlidir. Polimerik nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu genellikle Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını Kırınımı Spektroskopisi (XRD), yüzey özellikleri ve morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile, termal özellikleri Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Termal Mekanik Analiz (TMA) ve Dinamik Mekanik Analiz (DMA) cihazları ile belirlenebilmektedir.

### **1.7.1. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR) Analizi**

Kızılötesi spektroskopisi, bir numuneden kızılötesi radyasyon (IR) geçirilmesiyle moleküler titreşimlerin incelendiği titreşimsel spektroskopik bir analiz tekniğidir. Kızılötesi radyasyonun bir kısmı numune tarafından emilir ve geri kalanı ise iletilmektedir. Analiz sonunda elde edilen ve numunenin parmak izi olarak kabul edilen spektrum, kızılötesi radyasyonun moleküler absorpsiyonunu ve iletimini göstermektedir. Kızılötesi spektroskopisi, aslında bir nanokompozit numunesinin kimyasal bağ yapılarına, kimyasal bağ uzunluklarına ve kimyasal bağ açılara bağlı olarak karakteristik bir frekansta

titreşmesi ile spektrum elde edilen bir yapısal karakterizasyon yöntemidir (Brundle 1992, Swann ve Patwardhan 2011).

### 1.7.2. X-ışını Kırınımı Difraksiyonu (XRD) Analizi

X-ışını kırınım spektroskopisi, ultraviyole ışınlarından daha kuvvetli fakat gamma ışınlarından daha zayıf enerjili X-ışınları ile malzemelerin kristal kafes aralıklarının belirlenmesi, kristal boyutu ve mükemmelliği, lamelli polimerlerin lamel kalınlığı ve lameller arası bölgesi, yarı kristal polimerlerin kristalleşme derecesi ve amorf polimerlerin zincirlerin yapısını belirleyebilen bir analiz yöntemidir (Işık 2005, Campbell 2000).

X-ışınları, vakum altında yüksek enerjili elektronlarla metal bir hedefi bombalayarak üretilmektedir. Üretilen bu ışınlar tek bir parçacıkla etkileşime girdiğinde, gelen ışın her tarafa saçılmaktadır ancak katı bir malzeme ile etkileşime girdiklerinde saçılan ışınlar kırınım sağlamak için birbirlerini güçlendirerek birkaç yönde bir araya gelebilmektedirler. Malzemenin düzenliliğine bağlı olarak oluşan X-ışını kırınım tepeleri Eşitlik 1.1'de verilen Bragg Yasası ile tanımlanmaktadır.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte, n kırınım zirvesinin sırasını temsil eden bir tam sayı,  $\lambda$  X-ışınının dalga boyu, d atomların düzlemler arası aralığı ve  $\theta$  saçılma açısıdır (Birkholz 2006).

### 1.7.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu, polimerik nanokompozitlerin yüzey morfolojisinin büyütülmüş görüntüler yardımıyla incelendiği bir karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntem ile SEM görüntüleri, monoenerjetik bir elektron demetinin mercekle yardımıyla numune yüzeyinin taranması ve numuneden yayılan elektronların yüzeyin bir görüntüsünü oluşturmak için bir dedektör (ikincil elektron dedektörleri, geri saçılan elektron dedektörleri ve X-ışını dedektörleri) yardımıyla toplanması ile oluşturulmaktadır. Yüzey morfolojisinin görüntülemesi genel olarak, en iyi çözünürlüğü sağlayan ikincil elektronlar ile elde edilmektedir. Ayrıca, topografik bilgilerin toplanması veya mikroskobik bileşim

varyasyonlarını çözmek için atom numarasına dayalı kontrast için geri saçılan elektronlar kullanılmaktadır (<http://www.mee-inc.com/sem.html>).

#### **1.7.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi**

Geçirimli elektron mikroskobu, atomik boyut seviyelerinde incelenecek çok ince bir numunenin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronlar yardımıyla 1-100 nm aralığında numunenin yapısal bilgileri hakkında veri toplayan bir karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntem ile polimerik nanokompozitlerde, polimer matriks içerisine katılan en az bir boyutu nano dolgu maddesinin homojen dağılıp dağılmadığı belirlenebilmektedir. TEM'in çalışma prensibi, bir elektron kaynağı tarafından üretilen ve yüksek vakumda hareket eden monoenerjetik elektronların elektromanyetik mercekler yardımıyla numuneye odaklanması, numuneye gelen elektronların bir bölümünün numunenin yoğunluğuna bağlı olarak saçılması ve saçılmayan elektronların mikroskobun altına yerleştirilmiş bir floresan ekrana ulaşarak görüntü elde edilmesine dayanmaktadır. Bu yöntem ile elde edilen numunenin görüntüsü, numunenin farklı bölgelerinin yoğunluklarına göre değişen karanlıkta görüntülenen aslında bir gölge görüntüdür (Ruska 1987, <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/>).

#### **1.7.5. Termal Gravimetrik (TGA) Analizi**

Termal gravimetrik analiz, bir malzemenin termal stabilitesini kontrol edilebilen bir atmosferde, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı meydana gelen kütle kaybı olarak belirleyebilen bir termal karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntem ile, belirli bir sıcaklık aralığında fiziksel veya kimyasal bağların kopmasına ve uçucu bileşenlerin sistemden ayrılmasına bağlı olarak meydana gelen kütle kayıpları belirlenebilmektedir. TGA analizi, genel olarak bazı kimyasal tepkimelerin mekanizmasının ve termodinamiğinin belirlenmesini sağlamaktadır. Özellikle polimerik nanokompozitlerde bozunma her bir polimer için karakteristik olduğundan, bu yöntem ile polimerin bozunma mekanizması aydınlatılabilmektedir (Skoog 1998).

### 1.7.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Diferansiyel taramalı kalorimetri, bir malzemenin ve referansın sıcaklığını artırmak için gereken ısı miktarındaki farkın sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü termoanalitik bir karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntemde uygulanan temel prensip, numune faz geçişi gibi fiziksel bir değişime uğradığında, bu geçişi sağlayacak ısı miktarının, referansı aynı sıcaklıkta tutmak için gereken ısıdan daha fazla veya daha az olacağıdır. Bir malzemenin geçişleri endotermik veya ekzotermik olabilir. Örneğin katı bir malzemenin eritilmesi, numuneye daha fazla ısı akışı gerektiren endotermik bir işlemdir. Kristalizasyon ise numunenin sıcaklığını yükseltmek için daha az ısı gerektiren ekzotermik bir işlemdir. Referans ve numune arasındaki ısı akışındaki farkı gözlemleyerek, belirli faz geçişleri için gereken enerji miktarını ölçmek mümkündür. Bu yöntem ile camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), soğuk kristalleşme sıcaklığı ( $T_c$ ) ve erime sıcaklığı ( $T_m$ ) belirlenebilmektedir (İlyasoğlu ve Özçelik 2011, Açık 2014).

### 1.8. Literatür Özeti

Monomer olarak adlandırılan organik bileşiklerin tekrarlanmasıyla oluşan yüksek molekül ağırlıklı yapılara polimer adı verilir. Aynı ya da farklı birçok atomik grubun düzenli veya düzensiz biçimde Van der Waals bağları, hidrojen bağları ve primer kovalent bağ kuvvetleri ile bağlanarak oluşturduğu dallanmış, uzun zincirli ve yüksek molekül kütlesine sahip bileşiklerdir (Baysal 1981, Lee 2006). Poli(butilmetakrilat) (PBMA), kaplamalarda ve kemik çimentosunda, kontrollü ilaç salınım sistemleri gibi biyomedikal malzemelerde sıklıkla kullanılan bir polimerdir. Ancak, düşük camsı geçiş sıcaklığı ve nispeten zayıf mekanik özellikleri nedeniyle PBMA nadiren tek başına kullanılır. Bu nedenle PBMA, farklı dolgu maddeleri ile nanokompozit sentezinde bir polimer matrisi olarak kullanılabilir (Yang ve Hu 2006).

Hafiflik, kolay kalıplama ve düşük maliyet gibi olumlu özelliklerine rağmen, polimerlerin düşük erime sıcaklığı, düşük mukavemet ve zamana bağlı sıvı benzeri akış özelliği gösterme gibi bazı sınırlamaları vardır. Iijima (1991) tarafından yapısal ve biyomedikal uygulamalar, enerji depolama ve sensörler için yeni bir fonksiyonel malzeme sınıfı olarak ortaya çıkan karbon nanotüplerin keşfi polimerlerin mekanik, elektriksel ve diğer önemli

özelliklerinin iyileştirilmesi için yeni bir kapıyı açmıştır (Montezeri ve Naghdabadi, 2009). Polimer matriksine takviye olarak karbon nanotüplerin ilave edilmesini inceleyen ilk çalışma 1999'da Shaffer ve Windle tarafından yapılmıştır. Poli(vinil alkol) ve karbon nanotüplerle nanokompozitlerin termomekanik ve elektriksel özelliklerini incelemişler ve nanokompozitlerin oda sıcaklığındaki sertliğinin nispeten düşük olduğunu, ancak yüksek sıcaklıklarda oldukça yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Ek olarak, bu nanokompozitler, diğer fiber dolgulu sistemlerde gözlemlenen aynı sızma davranışını göstermiştir. Nanotüplerin, özellikle yüksek sıcaklıklarda kullanılmak üzere bir polimer değiştirici olarak kullanılabilmesi sonucuna varmışlardır (Shaffer ve Windle, 1999). Literatürde hem nano karbon hem de bor nitrür nano yapıların polimerler ve farklı malzemelerin özelliklerini iyileştirmek için dolgu maddesi olarak kullanıldığı görülmektedir. Bor nitrür nano yapıların uygulamaları karşılık gelen nano karbon sistemlerinin uygulamalarına oldukça benzer olmasına rağmen bor nitrür nano yapılar bu tür uygulamalarda sahip olduğu üstün özelliklerden dolayı farklı davranışlar sergileyebilmektedir. Örneğin, bor nitrür/polimer kompozit veya nanokompozitleri, siyah renkli karbon/polimer kompozit veya nanokompozitleri ile karşılaştırıldığında beyaz renkte ya da şeffaf görünmektedirler (Alharbi 2018). Ayrıca polimerlerin elektriksel izolasyonu, polimer matriksine nano yapıları karbon ilavesi ile bozulabilirken bor nitrür ilavesi polimerlerin parçalanma voltajlarını iyileştirebilmektedir (Bresnehan 2013).

Vassiliou ve arkadaşları, yerinde polimerizasyon tekniği ile değişen nanopartikül konsantrasyonuna sahip bir seri PET/asit ile muamele edilmiş MWCNT nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Elde edilen nanokompozitlerine TEM mikrografları, MWCNT'lerin PET matriksi içinde dağılımının homojen olduğunu, nispeten bazı küçük aglomerasyonların daha yüksek dolgu içeriklerinde bir arada bulunduğunu doğrulamıştır. Ayrıca nanokompozitlerine termogravimetrik eğrilerden, hazırlanan numunelerde 320 °C'ye (<0.5) kadar kayda değer bir kütle kaybı meydana gelmediğinden, iyi bir termostabilite sergilediği sonucuna varmışlardır. Nanokompozitlerin bozunma kinetiğine ait aktivasyon enerjisi değerlerini ( $E_a$ ) Flynn, Ozawa, Wall (FOW), Friedman ve Kissinger yöntemleri ile hesaplamışlar ve saf PET'in 223,5 kJ/mol olan aktivasyon enerjisi değerinin, ağırlıkça %1 dolgu maddesi içeren PET/MWCNT nanokompozitinde arttığı, bunun da MWCNT'lerin polimer matriksin ayrışması üzerinde stabilize edici bir etkiye sahip olduğunu gösterdiği sonucuna varmışlardır (Vassiliou 2010). Cheng ve arkadaşları



yaptıkları bir çalışmada, farklı MWCNT içeriklerine sahip çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT)/polipropilen (PP) nanokompozitlerini eritme yöntemiyle hazırlanmışlar ve termal bozunma kinetiklerini incelemişlerdir. MWCNT/PP nanokompozitlerinde, MWCNT'lerin PP'nin termal kararlılığı üzerindeki etkisi termogravimetrik (TG) analiz ile farklı ısıtma hızlarında incelenmiştir. TG sonuçlarına dayanarak, MWCNT/PP nanokompozitlerinin termal bozunmasında gerekli aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi için Ozawa'nın yöntemi kullanılmıştır ve sonuçları doğrulamak için Kissinger yöntemi de uygulanmıştır. Ozawa yöntemiyle termal ayrışmanın aktivasyon enerjileri, Kissinger yöntemiyle elde edilenlerle oldukça benzer bulunmuştur. Her iki yöntem de, MWCNT'lerin varlığının, artan ayrışma aktivasyon enerjisi nedeniyle PP'nin termal stabilitesini etkili bir şekilde geliştirdiğini doğrulamıştır (Cheng 2014). Nayak ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada nano dolgu maddeleri olarak çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve karbon nanofiber (CNF) kullanarak in-situ polimerizasyon tekniği ile poliimid (PI) nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Bu çalışmada, nanokompozitlerin termal stabilitesini incelemişler ve nano dolguların türü, konsantrasyonu ve PI matriksi içerisindeki fonksiyonelliklerini tartışmışlardır. PI matriksi içerisine ağırlıkça %3 MWCNT ve CNF ilavesi ile termal bozunma sıcaklığında sırasıyla 16 °C ve 18 °C'lik artış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, nanokompozitlerin termal bozunma kinetiğini Kissinger-Akahira-Sunose, Flynn-Wall-Ozawa ve Kim-Park yöntemleri ile incelemişlerdir. Sonuçlar, bu modellerin deneysel verilerle iyi bir şekilde uyumlu olduğunu göstermektedir. Nano dolgu yüklemesindeki artışla birlikte hesaplanan aktivasyon enerjisinin arttığı ve PI/CNF nanokompozitlerinin benzer yüklemelerinde PI/MWCNT nanokompozitlerine göre daha yüksek aktivasyon enerjisi sergiledikleri bulunmuştur (Nayak 2017).

Yang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, polimerizasyon yöntemi ile PBMA-organokil (MMT) nanokompozitlerini hazırlamışlar ve reolojik özelliklerini incelemişlerdir (Yang 2006). Suhailath ve arkadaşları, samaryum katkılı titanyum dioksit nanoparçacıklarının elektriksel iletkenlik özelliklerini ve poli(butilmetakrilat)'ın mekanik özellikleri üzerine etkisini araştırdılar. Kompozitlerin sıcaklığa bağlı iletkenliği sadece frekansla değil aynı zamanda nanotaneceklerin konsantrasyonu ile artmıştır. İletkenlik verilerinden elde edilen aktivasyon enerjisi, PBMA/Sm-TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerin sıcaklığının artmasıyla azalmıştır. Nanokompozitlerin gerilme mukavemeti, saf PBMA'ninkinden çok daha büyüktü ve mekaniksel mukavemet Sm katkılı metal oksit partiküllerinin

konsantrasyonundaki artışla artarken, dolgu partiküllerinin dahil edilmesiyle azalmıştır (Suhailath 2017). Suhailath ve arkadaşları, neodim katkılı titanyum dioksit (Nd-TiO<sub>2</sub>)/PBMA bazlı nanokompozitlerini, farklı Nd-TiO<sub>2</sub> konsantrasyonları ile butil metakrilat monomerinin in situ polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Nanokompozitlerin UV ve FTIR spektroskopisinin sonuçları, nanopartiküllerin PBMA matrisi ile etkileşimini göstermiştir. TEM analizi ile ortalama boyutu 10-25 nm olarak belirlenen küresel şekilli nanopartiküllerin homojen dağılımları ve polimer matrisi etkileşimi SEM ve XRD çalışmaları ile doğrulanmıştır. Nanopartiküllerin eklenmesiyle kompozitlerin termal stabilitesi ve camısı geçiş sıcaklığı önemli ölçüde artmış ve nanokompozitlerin AC iletkenliği ve dielektrik özelliklerinin saf PBMA'dan daha yüksek olduğu bulunmuştur ve maksimum elektriksel özellikler ağırlıkça %7 nanokompozit için gözlenmiştir (Suhailath 2018b). Suhailath ve arkadaşları, PBMA zincirleri arasına neodim oksit (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanopartikülleri ilave ederek gelişmiş elektriksel ve mekanik özelliklere sahip PBMA nanokompozitlerini geliştirmeyi amaçlamışlardır. Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinin yüklemesi ile güçlendirilmiş PBMA nanokompozitlerinin morfolojik, termal ve yapısal özellikleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile incelemiştirler. Gerçekleştirilen karakterizasyonlar sonucunda, PBMA termal stabilitesinin neodim oksit ilavesi ile arttığı; ölçülen gerilme mukavemeti ve kopma uzaması gibi mekanik özelliklerinin ve dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp tanjantı (tan δ) gibi elektriksel özelliklerinin nanopartikül ilavesi ile iyileştiği sonucuna ulaşmışlardır (Suhailath 2020).

### 1.9. Çalışmanın Amacı

Kompozit veya nanokompozit uygulamalarında matris içerisinde nano dolgu maddelerinin homojen bir şekilde disperse edilmesi, polimere üstün özellikler kazandırdığı için nano dolgu maddelerinin endüstride daha yaygın ve daha etkin kullanılması son zamanlarda yapılan çalışmalarda oldukça dikkat çekmektedir. Polimerik nanokompozitlerin biyolojik, kimyasal, fiziksel, mekanik, optik ve termal özelliklerini iyileştirmenin en temel yöntemlerinden birisi de matris ve nano dolgu maddesi arasındaki ara yüzey etkileşimlerini arttırmaktır. Nano bor nitrür, mükemmel kimyasal inertlik, yüksek termal kararlılık ve gelişmiş mekanik özelliklerinden dolayı polimerik nanokompozitlerin sentezinde polimer matrisin özelliklerini geliştirmek için

kullanılabilen alternatif bir malzemedir. Literatürde nano bor nitrür, polimerik nanokompozitlerin bazı özelliklerini iyileştirmiş olmasına rağmen istenen iyileşmeler henüz arzu edilen seviyede değildir. Bu nedenle, nano bor nitrürün farklı farklı yöntemler ve fonksiyonel yapılarla kovalent olarak modifiye edilmesiyle matris ile dolgu maddesi arasındaki etkileşim artırılabilir.

Bu çalışmada, ülkemizin zengin bor kaynaklarının etkin bir şekilde değerlendirilmesi amacıyla nano bor nitrürün, son yıllarda üstün özellikleri ile teknolojinin her alanında kullanılan karbon nanotüpler ile fonksiyonelleştirilerek etkin bir dolgu maddesi sentezi amaçlanmıştır. Ayrıca çözelti ortamında etkileştirme yöntemi ile PBMA nanokompozitleri sentezlenerek termal kararlılığı ve termal kinetik fonksiyonları araştırılmıştır. Elde edilen modifiye bor nitrür, modifiye karbon nanotüp, fonksiyonelleştirilmiş bor nitrür-karbon nanotüp kompleksi, PBMA ve PBMA nanokompozitleri FTIR-ATR, DTA/TG, DSC ve SEM cihazları ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda termal kinetik analizleri gerçekleştirilerek nanokompozitlerin termal bozunma kinetiklerinin Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO) eşitlikleri ile uyumluluğu incelenmiş ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Materyal

Bu çalışmada nanokompozit sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan materyalin hazırlanmasında hegzagonal nano bor nitrür (BN) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) (% 92 saflıkta) Nanografi firmasından; p-fenilendiamin, sodyum nitrit, tiyonil klorür, ve dimetilformamid, toluen, sülfürik asit ve matriks olarak kullanılan Poli(bütül metakrilat) (PBMA) Sigma Aldrich firmasından; nitrik asit Carlo Erba firmasından satın alınmıştır. Çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta temin edilmiştir.

### 2.2. Yöntem

#### 2.2.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Karboksillenmesi ve Klorinasyonu

Öncelikle çok duvarlı karbon nanotüplerin karboksillenmesi amacıyla 1 g. MWCNT reaksiyon balonuna alınarak üzerine 3:1 oranında sülfürik asit ve nitrik asit yavaş yavaş ilave edilmiştir. Bu karışım 3 saat ultrasonik banyoda tutulmuştur ve sonra distile su ile seyreltilerek pH'sı saf suyun pH'sına eşitleninceye dek süzölmüştür. Süzöntü 24 saat vakumlu etüvde kurutulmuştur. Daha sonra 1 g. karboksillenmiş MWCNT tartılarak reaksiyon balonuna alınarak 2 mL tiyonil klorür ve 20 mL dimetilformamid ilave edilmiştir ve geri soğutucu altında 60 °C'de 36 saat karıştırılmıştır. Sürenin sonunda örnek süzölerek toluen ile yıkanmıştır ve 80 °C'de etüvde 4 saat bekletildikten sonra vakumlu etüvde 24 saat süresince kurutulmuştur (Eicson 2012, Sainsbury 2012). Elde edilen örnek MWCNT-COCl olarak isimlendirilmiştir.

#### 2.2.2. Nano Bor Nitrür'ün p-Fenilendiamin ile Modifikasyonu

Hegzagonal nano bor nitrürün modifikasyonu amacıyla 1,6 g. p-fenilendiamin 20 mL su içerisinde çözölerek üzerine yavaş yavaş 30 dakika süresince 0,5 M HCl çözeltisinden 11 mL ilave edilmiştir. Sonra sıcaklık buz banyosu ile 5 °C'nin altına düşürölerek üzerine

1,02 g. sodyum nitrit saf su içerisinde çözülerek eklenmiştir. Daha sonra bor nitür, 20 mL su içerisinde ultrasonik banyoda disperse edilerek reaksiyon balonuna eklenmiştir. Ardından 1,2 g demir tozu ve 0,5 M HCl çözeltisinden 50 mL ilave edildikten sonra 2 saat karıştırılmıştır. Belirli sürenin sonunda karışım önce saf su ile sonra metanol ile yıkanmıştır. Yıkanan karışım 24 saat süresince vakumlu etüvde kurutulduktan sonra 4 saat Soxhlet düzeneğinde etanol ile yıkanmıştır ve yeniden 24 saat süresince vakumlu etüvde kurutulmuştur (Le 2013). Elde edilen örnek BN-Ph-NH<sub>2</sub> olarak isimlendirilmiştir.

### **2.2.3. Modifiye Nano Bor Nitür ile Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Fonksiyonilasyonu**

Modifiye bor nitür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi için; 1 g. BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve 1 g. MWCNT-COCl tartılarak reaksiyon balonuna alınmıştır ve üzerine 100 mL THF ilave edilerek 8 saat süresince 60 °C’de karıştırılmıştır. Belirli sürenin sonunda karışımın çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılmıştır ve 24 saat süresince vakumlu etüvde kurutulmuştur (Erickson 2012, Sainsbury 2012). Elde edilen örnek BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT olarak isimlendirilmiştir.

### **2.2.4. PBMA Nanokompozitlerinin Hazırlanması**

PBMA nanokompozitlerinin çözücü uzaklaştırma yöntemi ile sentezlenmesinde çözücü olarak PBMA’nın tamamen çözünebileceği THF kullanılmıştır. Temel olarak bu yöntemde, BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT hazırlanan çözelti ortamında tamamen disperse edilerek, çözücüsünde çözünmüş polimer ile etkileştirilmiştir ve daha sonra ortamdaki çözücü uzaklaştırılarak nanokompozit elde edilmiştir. Dolgu maddesi olarak ayrı ayrı kullanılan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT’in farklı yüzdeleri (kütlece % 1, 2,5 ve 5) 50 mL THF içerisinde ilk önce 10 dakika süresince homojenizatöre ve daha sonra 2 saat ultrasonik banyoya tabi tutulmuştur. Aynı esnada, matriks olarak kullanılan PBMA 50 mL THF içerisinde 2 saat süresince çalkalanarak çözülmüştür. 2 saat sürenin sonunda disperse olan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT süspansiyonları ile çözünmüş PBMA çözeltileri birleştirilerek 24 saat süresince birlikte magnetik karıştırıcıda karıştırılarak etkileştirilmiştir. Daha sonra nanokompozit çözeltileri teflon petri kabına alınarak 50 °C etüvde 24 saat kurutulmuştur. Böylelikle 3 farklı dolgu maddesi grubundan

farklı dolgu maddesi yüzdelere sahip 9 adet nanokompozit malzeme elde edilmiştir. Elde edilen nanokompozit filmlere ait görseller Şekil 2.1’de verilmiştir.



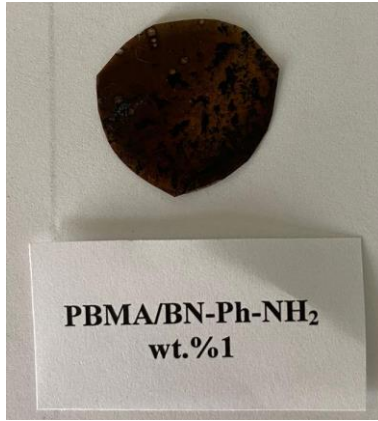
(a)



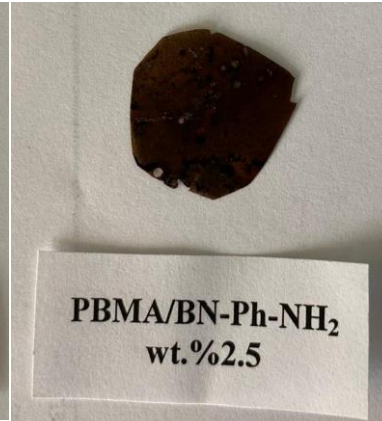
(b)



(c)



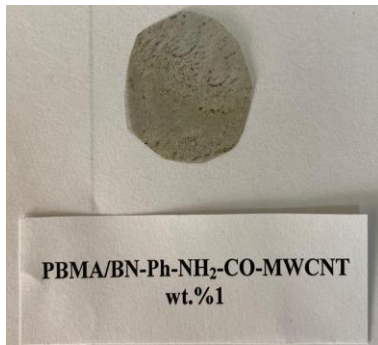
(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)

Şekil 2.1. (a) PBMA/BN (wt.%1), (b) PBMA/BN (wt.%2,5), (c) PBMA/BN (wt.%5), (d) PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> (wt.%1), (e) PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> (wt.%2,5), (f) PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> (wt.%5), (g) PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%1), (h) PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%2,5), (i) PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%5) nanokompozitlerinin görüntüleri

### 2.3. Karakterizasyon

MWCNT ve MWCNT'nin karboksillenmesi ve klorinasyonu ile elde edilen MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl ile PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan olan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin ve çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA ve BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin yapısal karakterizasyonu FTIR-ATR, termal özellikleri TGA ve DSC, yüzey morfolojileri ise SEM cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 2.3.1. BET Yüzey Alanı Analizleri

MWCNT ve MWCNT'nin karboksillenmesi ve klorinasyonu ile elde edilen MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl ile PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan olan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin ve çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA ve BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin yüzey alanı tayinleri NOVA 2200e (Quantachrome Instruments) BET yüzey alanı tayin cihazı ile 77 K'de ve saf N<sub>2</sub> gazının adsorbat olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, ölçümden önce tüm örnekler 105 °C'de 24 saat boyunca degaz işlemine tabi tutulmuştur.

#### 2.3.2. FTIR-ATR Analizleri

MWCNT ve MWCNT'nin karboksillenmesi ve klorinasyonu ile elde edilen MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl ile PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan olan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin ve çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA ve BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin FTIR-ATR analizleri Perkin Elmer Spektrum 100 spektrofotometresi ile dolgu maddeleri için

4000-400  $\text{cm}^{-1}$  ve nanokompozitler için ise 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  aralığında geçirgenlik modunda gerçekleştirilmiştir.

### 2.3.3. TG Analizleri

MWCNT ve MWCNT'nin karboksillenmesi ve klorinasyonu ile elde edilen MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl ile PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan olan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin ve çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA ve BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin termogravimetrik analizleri Perkin Elmer Diamond simultane DTA/TG analiz cihazı kullanılarak dakikada 10 °C'lik sıcaklık artışları ile 30-600 °C sıcaklık aralığında ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca TGA cihazı kullanılarak bazı örneklerin dakikada 5, 10, 15, 20 °C'lik sıcaklık artışları ile 30-600 °C sıcaklık aralığında termal davranışları incelenerek kinetik verileri hesaplanmıştır.

### 2.3.4. DSC Analizleri

Matriks olarak kullanılan saf PBMA, dolgu maddesi olarak kullanılan olan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla T<sub>g</sub> analizleri Perkin Elmer Diamond DSC 400 analiz cihazı kullanılarak dakikada 5 °C'lik sıcaklık artışları ile 30-200 °C sıcaklık aralığında ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

### 2.3.5. SEM Analizleri

MWCNT ve MWCNT'nin karboksillenmesi ve klorinasyonu ile elde edilen MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl ile PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan olan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin ve çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA ve BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin SEM



görüntüleri, Zeiss EVO LS 10 model cihaz ile incelenmiştir. Tüm malzemeler SEM görüntüsü alınmadan önce örneklerin yüzeyi 20 mA akım altında ve 60 saniye süresince Au-Pd ile kaplanarak iletken hale getirilmiştir.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA, dolgu maddesi olarak kullanılan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT ile bu dolgu maddeleri ile sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin yapısal karakterizasyonu FTIR-ATR, termal özellikleri TGA ve DSC, yüzey morfolojileri ise SEM cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

#### 3.1. Nanokompozit Sentezinde Kullanılan Dolgu Maddelerinin Karakterizasyonu

##### 3.1.1. BET Yüzey Alanı Analizleri

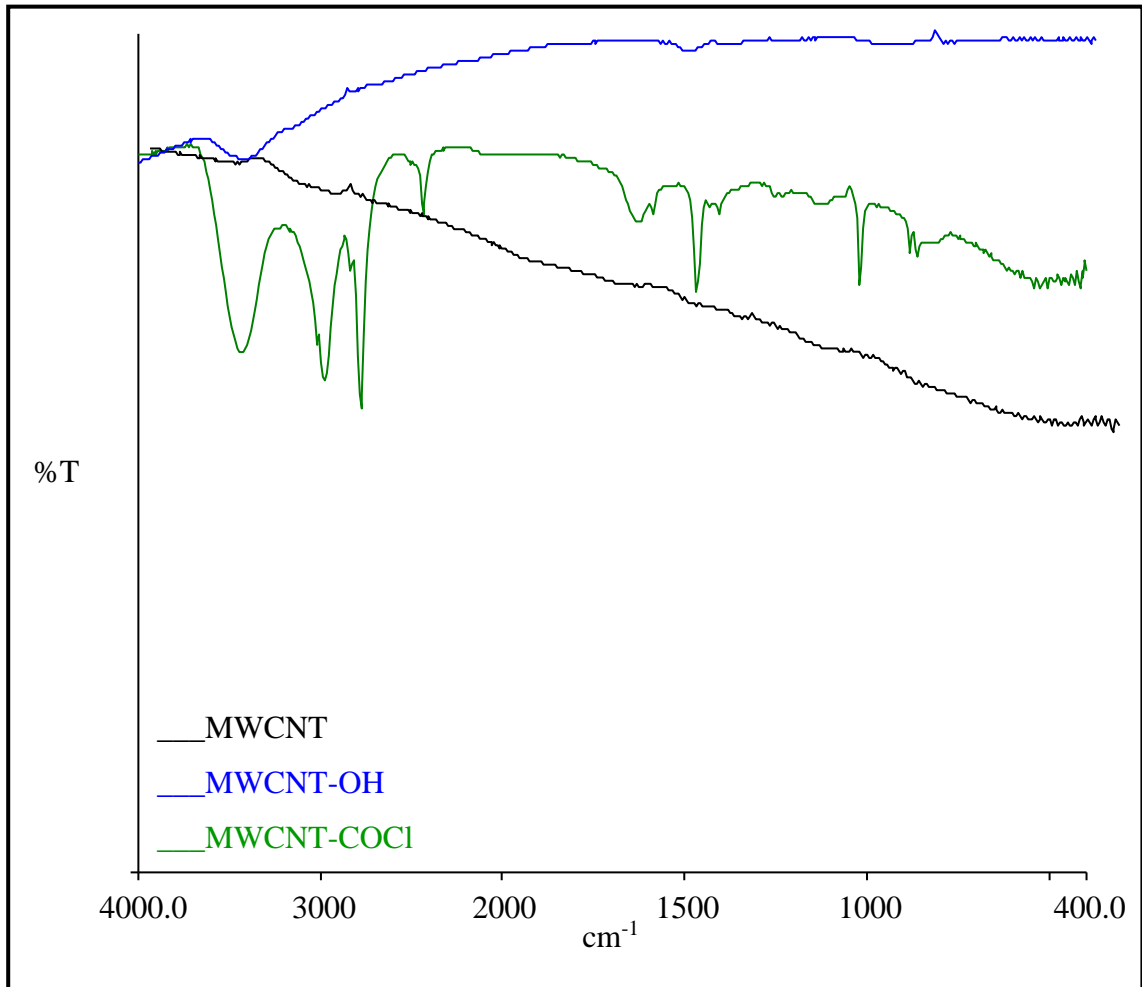
MWCNT ve MWCNT'nin karboksillenmesi ve klorinasyonu ile elde edilen MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl ile PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan olan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin yüzey alanları 77 K'de gerçekleştirilen N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden BET (Brunauer-Emmett-Teller) denklemi ile gözenek boyutu dağılımları DFT (Density Functional Theory) metodu ve mikro gözenek hacimleri t-plot metodu ile hesaplanmış ve tüm örneklere ait BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı değerleri Tablo 3.1'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Dolgu maddelerinin BET yüzey alanı değerleri

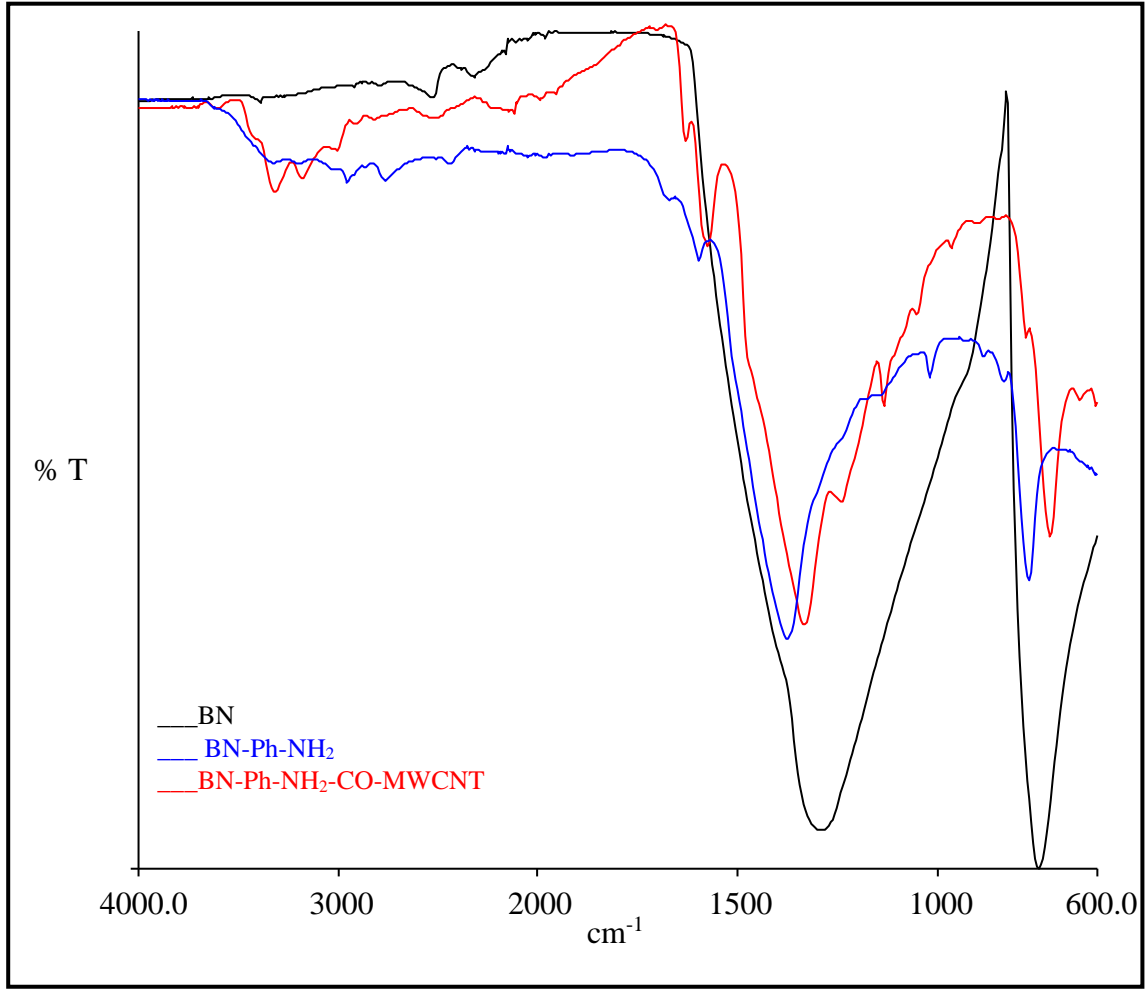
Örnekler	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Toplam gözenek hacmi (cc/g)	DFT gözenek hacmi (cc/g)	Mikro gözenek hacmi (cc/g)	Mezo gözenek hacmi (cc/g)	Makro gözenek hacmi (cc/g)
MWCNT	269	0,578	0,489	—	0,489	0,089
MWCNT-COOH	199	1,328	0,945	—	0,945	0,383
MWCNT-COCl	104	0,533	0,423	—	0,423	0,110
BN	21	0,035	0,030	—	0,030	0,005
BN-Ph-NH <sub>2</sub>	3	0,009	0,004	—	0,004	0,005
BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT	23	0,143	0,096	—	0,096	0,047

### 3.1.2. FTIR-ATR Analizleri

MWCNT ve MWCNT'nin karboksillenmesi ve klorinasyonu ile elde edilen MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 3.1'de ve PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 3.2'de verilmiştir.



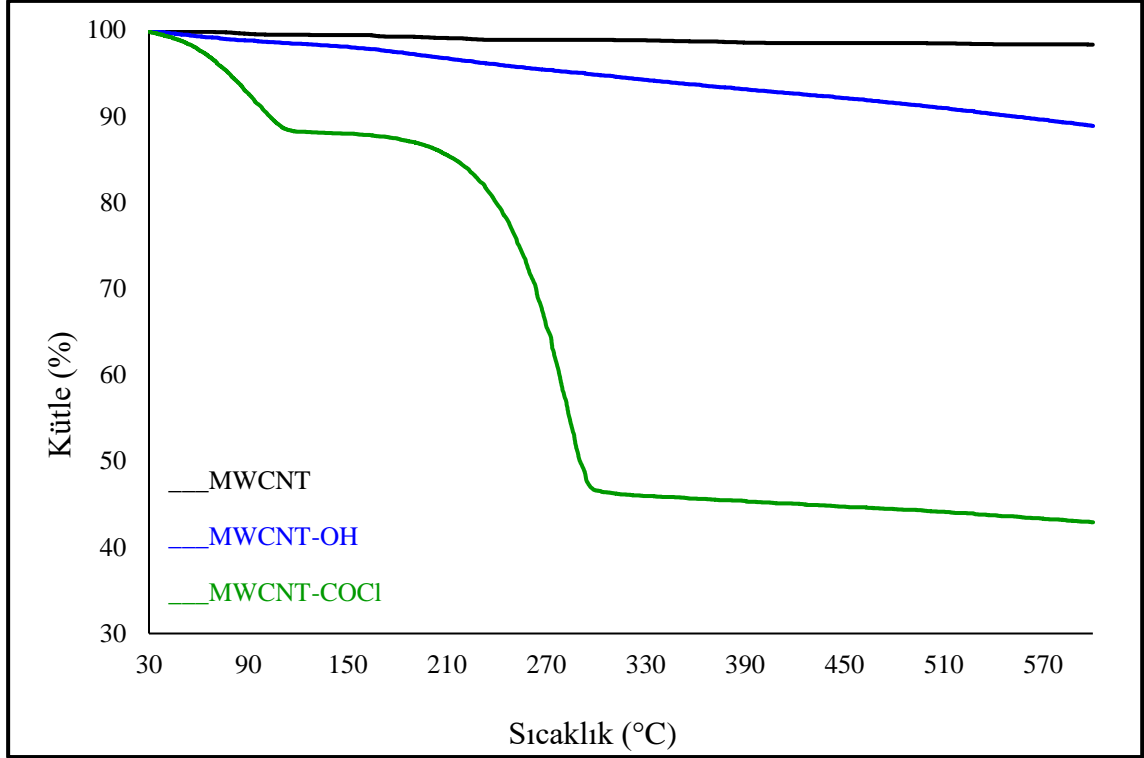
Şekil 3.1. MWCNT, MWCNT-OH ve MWCNT-COCl örneklerine ait FTIR spektrumları



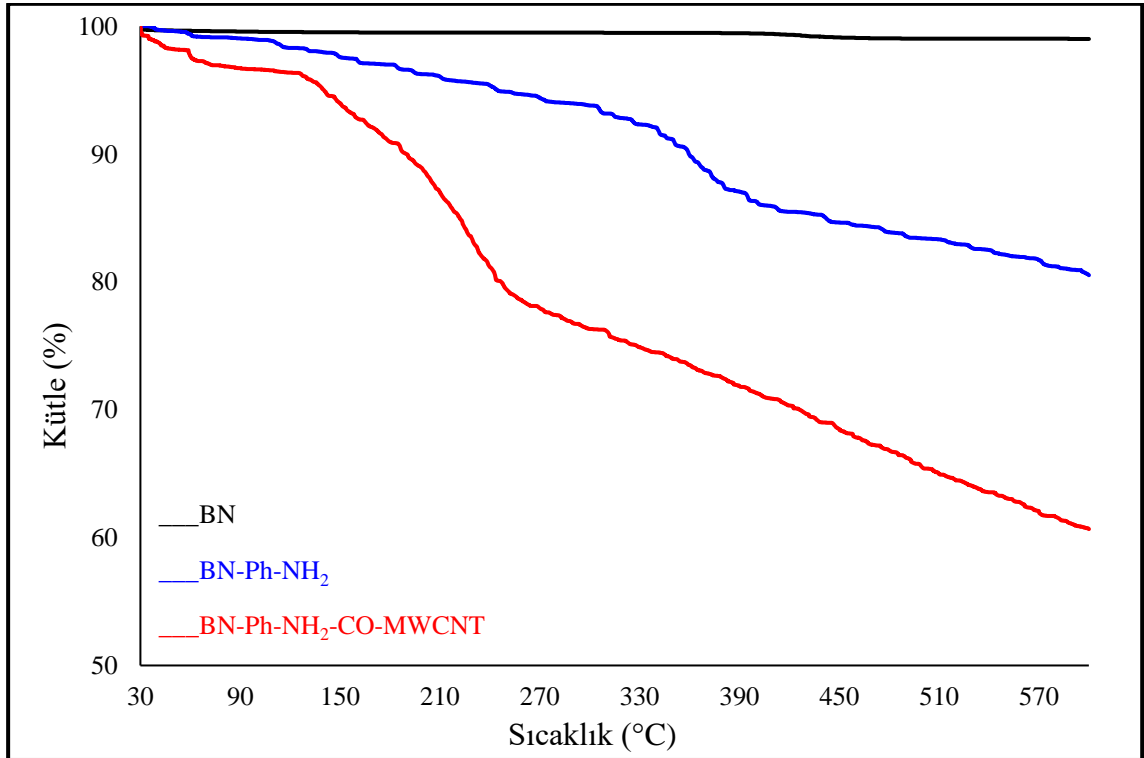
Şekil 3.2. BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerine ait FTIR spektrumları

### 3.1.3. TG Analizleri

MWCNT ve MWCNT'nin karboksillenmesi ve klorinasyonu ile elde edilen MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl örneklerinin termal gravimetrik analiz termogramları Şekil 3.3'te ve PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin termal gravimetrik analiz termogramları Şekil 3.4'te verilmiştir. Ayrıca TGA termogramlarından elde edilen veriler Tablo 3.2'de belirtilmiştir. Tabloda belirtilen  $T_{max}$  değerleri kütle kaybının gerçekleştiği maksimum sıcaklık değerlerini ve % rezidü miktarı ise analiz sonunda 600 °C'de kalan madde miktarını ifade etmektedir.



Şekil 3.3. MWCNT, MWCNT-OH ve MWCNT-COCl örneklerine ait TGA termogramları



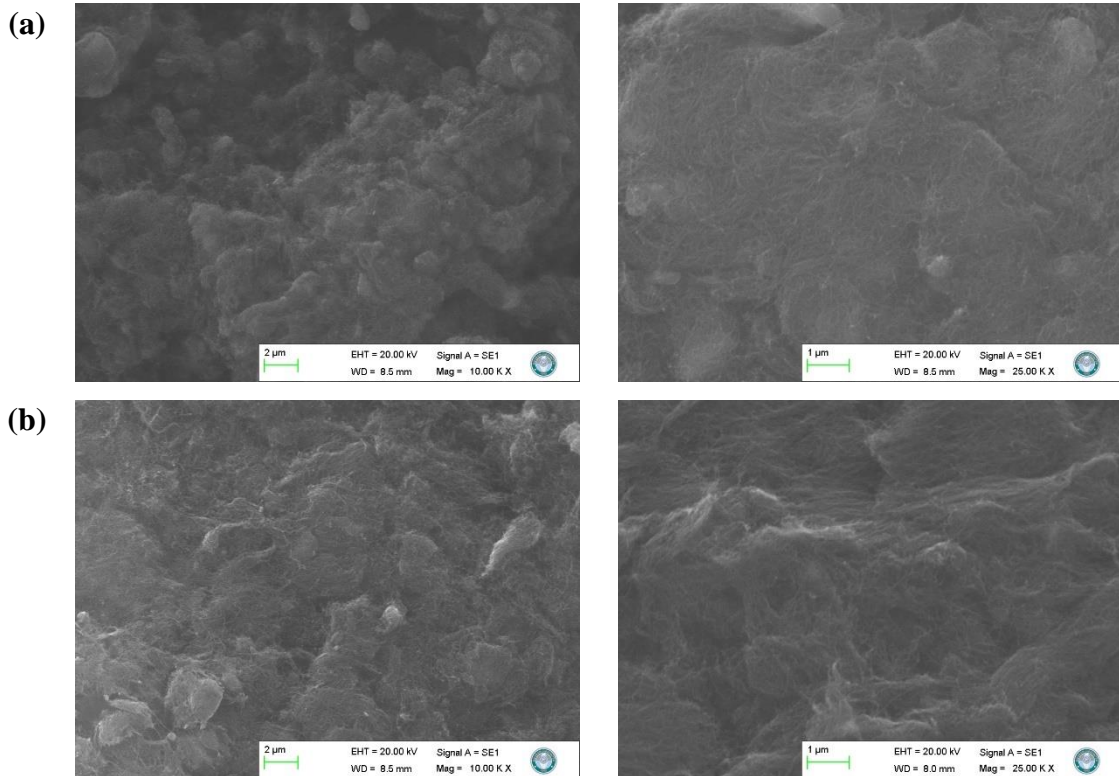
Şekil 3.4. BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerine ait TGA termogramları

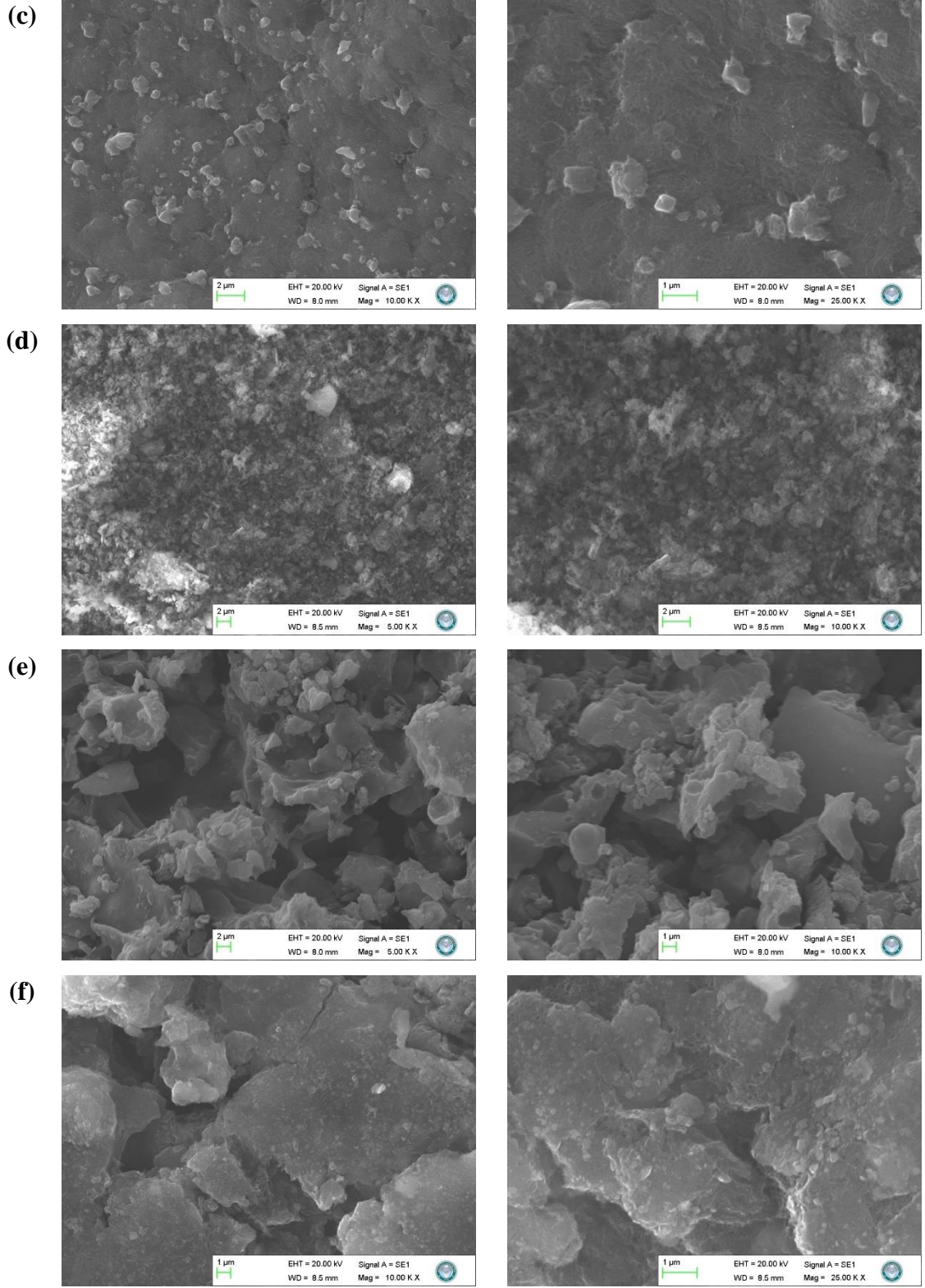
Tablo 3.2. Dolgu maddelerine ait termal kararlılık parametreleri

Örnekler	T <sub>max1</sub> (°C)	Delta Y <sub>1</sub> (%)	T <sub>max2</sub> (°C)	Delta Y <sub>2</sub> (%)	Rezidü (%)
MWCNT	—	—	376	1,3	98,4
MWCNT-COOH	73	1,4	227	6,0	88,9
MWCNT-COCl	93	11,9	283	43,0	42,9
BN	—	—	427	0,6	99,1
BN-Ph-NH <sub>2</sub>	161	4,0	373	14,6	80,5
BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT	60	2,0	243	35,4	60,7

### 3.1.4. SEM Analizleri

MWCNT ve MWCNT'nin karboksillenmesi ve klorinasyonu ile elde edilen MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl örnekleri ile PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 3.5'te verilmiştir.



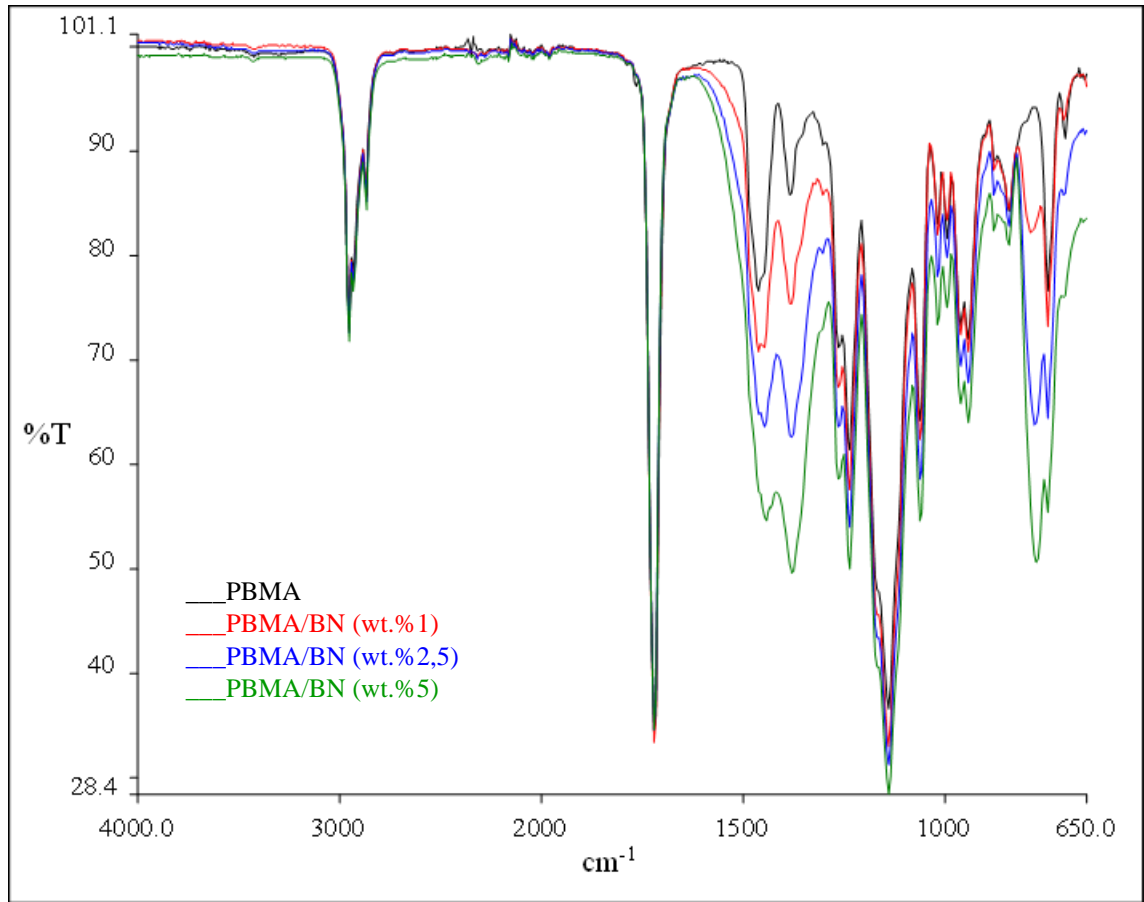


Şekil 3.5. (a) MWCNT, (b) MWCNT-COOH, (c) MWCNT-COCl, (d) BN, (e) BN-Ph-NH<sub>2</sub>, (f) BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin SEM görüntüleri

## 3.2. PBMA Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

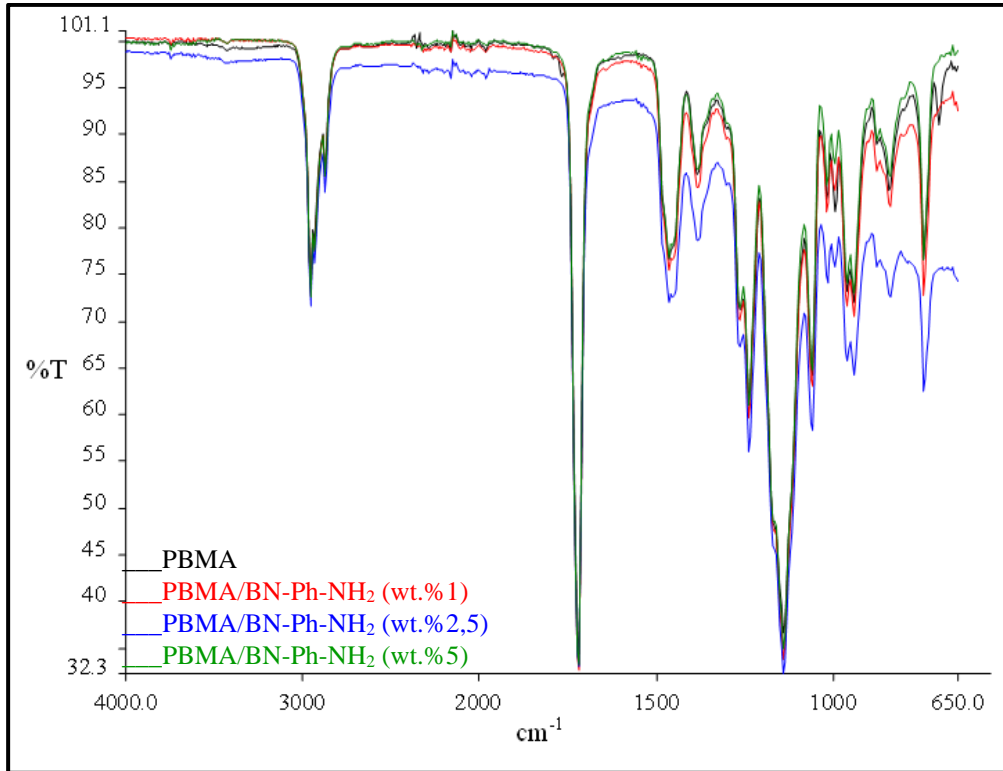
### 3.2.1. FTIR-ATR Analizleri

Çalışmada matrisi olarak kullanılan saf PBMA ve BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile farklı oranlarla (kütlece %1, %2,5 ve %5) sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8’de verilmiştir. Saf PBMA ve nanokompozitlere ait değişimlerin gerçekleştiği bantlar belirtilen şekiller üzerinde işaretlenmiştir.

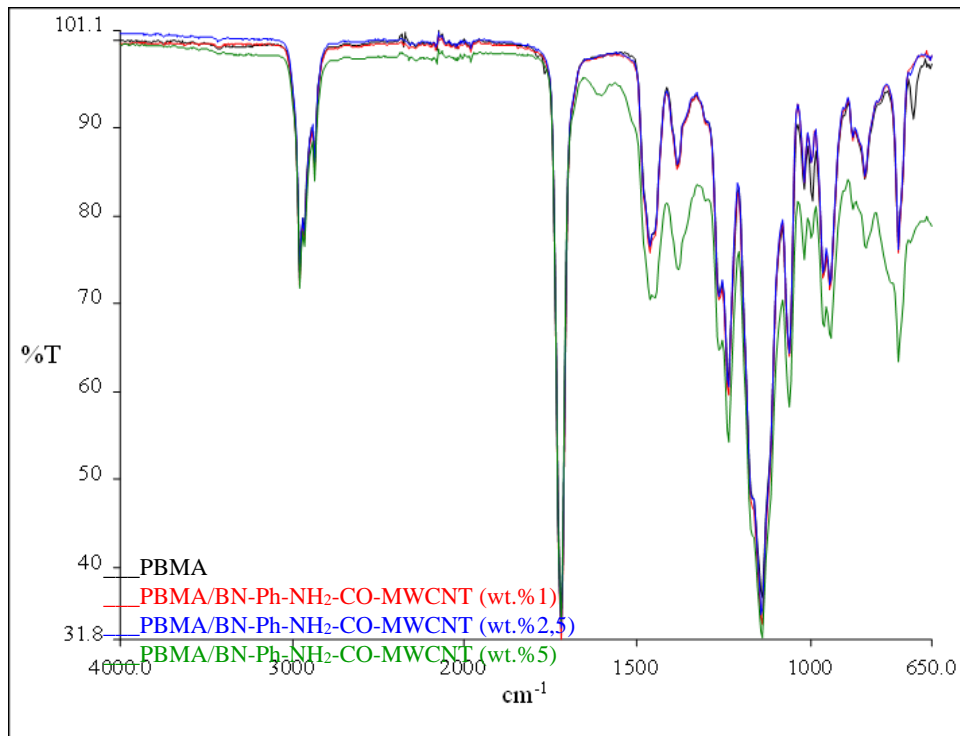


Şekil 3.6. Saf PBMA ve PBMA/BN nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları





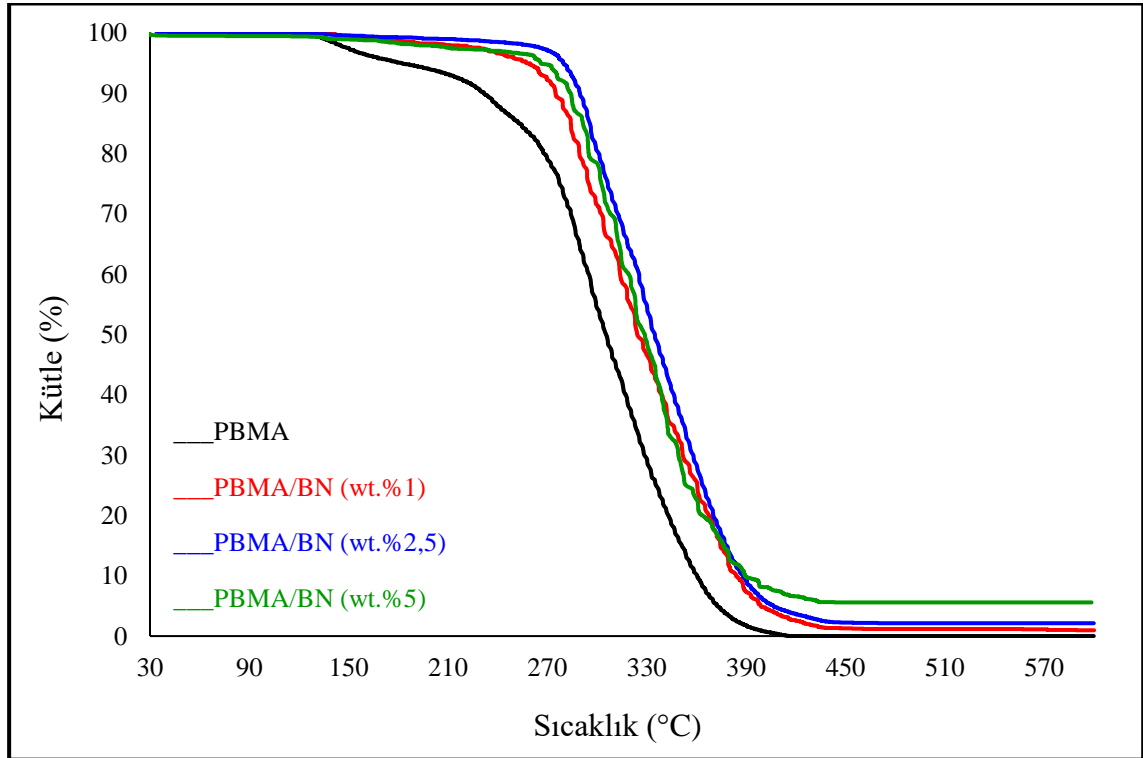
Şekil 3.7. Saf PBMA ve PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları



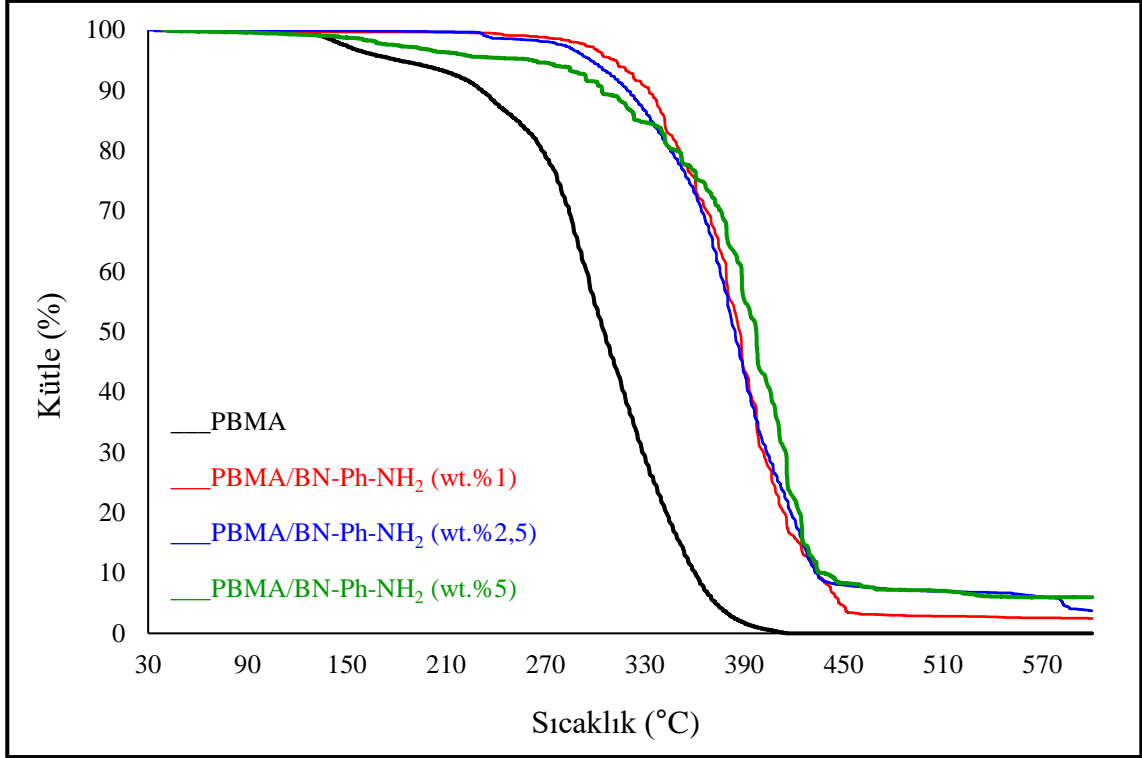
Şekil 3.8. Saf PBMA ve PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları

### 3.2.2. TG Analizleri

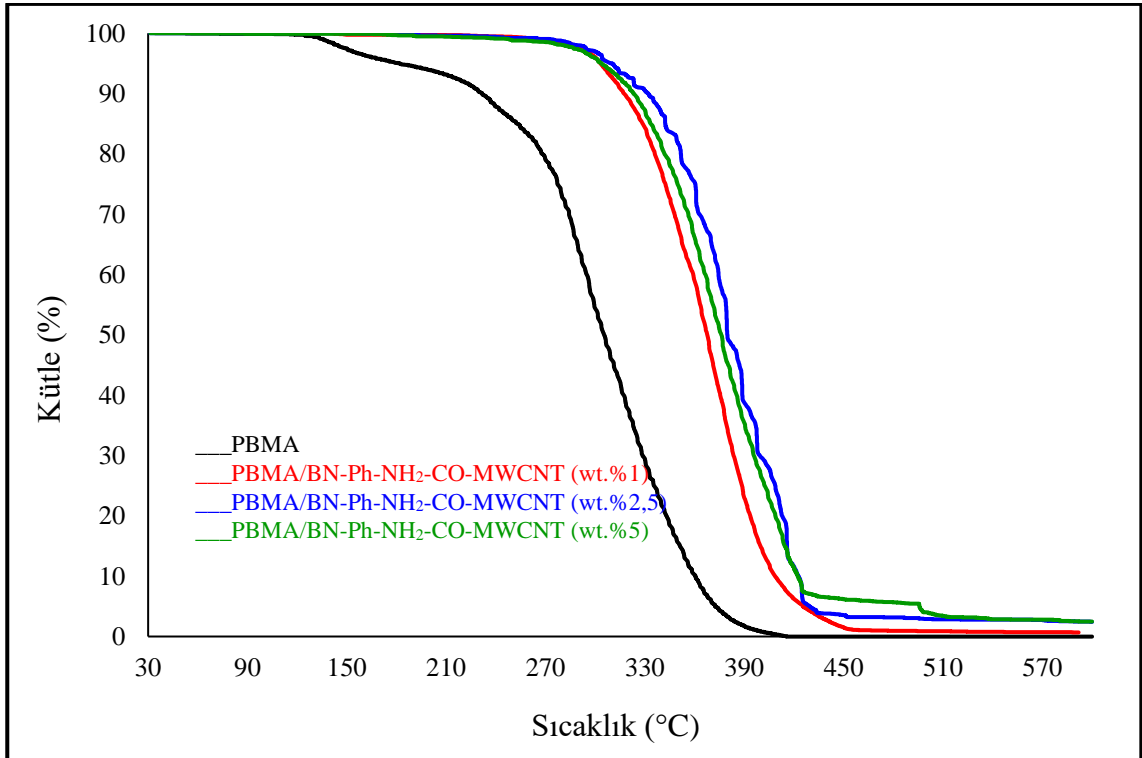
Çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA ve BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile farklı oranlarla (kütlece %1, %2,5 ve %5) sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin termal gravimetrik analiz termogramları sırasıyla Şekil 3.9, Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’de verilmiştir. Ayrıca TGA termogramlarından elde edilen veriler Tablo 3.3’te belirtilmiştir. Tabloda belirtilen T<sub>max</sub> değerleri kütle kaybının gerçekleştiği maksimum sıcaklık değerlerini, onset değerleri kütle kaybının gerçekleştiği basamağa ait başlangıç sıcaklık değerlerini, end değerleri kütle kaybının gerçekleştiği basamağa ait sonlanma sıcaklık değerlerini ve % rezidü miktarı ise analiz sonunda 600 °C’de kalan madde miktarını ifade etmektedir.



Şekil 3.9. Saf PBMA ve PBMA/BN nanokompozitlerine ait TGA termogramları



Şekil 3.10. Saf PBMA ve PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> nanokompozitlerine ait TGA termogramları



Şekil 3.11. Saf PBMA ve PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT nanokompozitlerine ait TGA termogramları

### 3.2.3. DSC Analizleri

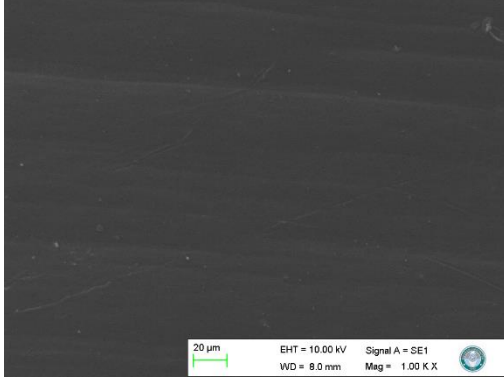
Çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA ve BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile farklı oranlarla (kütlece %1, %2,5 ve %5) sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin DSC termogramlarından elde edilen ve moleküler hareketin başlayarak polimerlerin ilk yumuşamaya başladığı sıcaklık olan camsı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) değerleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3. Saf PBMA ve PBMA nanokompozitlerine ait termal kararlılık parametreleri

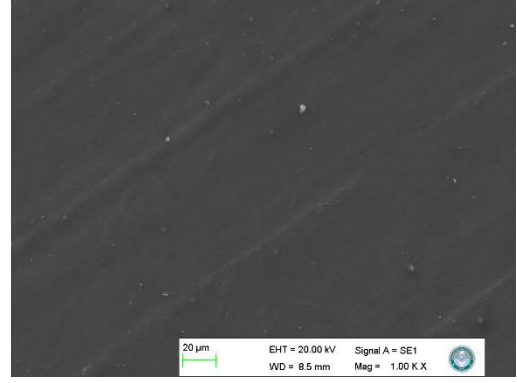
Örnekler	Onset (°C)	End (°C)	T <sub>max1</sub> (°C)	Delta Y <sub>1</sub> (%)	Onset (°C)	End (°C)	T <sub>max2</sub> (°C)	Delta Y <sub>2</sub> (%)	Rezidü (%)	T <sub>g</sub> (°C)
PBMA	135	157	142	5,6	262	350	286	94,9	0	29,4
PBMA/BN (wt.%1)	158	164	160	1,7	284	361	313	97,2	1,0	30,0
PBMA/BN (wt.%2,5)	170	200	195	1,6	285	356	294	97,2	2,1	34,8
PBMA/BN (wt.%5)	179	182	180	2,2	293	349	311	91,8	5,6	40,0
PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> (wt.%1)	—	—	—	—	356	420	398	96,8	2,5	32,3
PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> (wt.%2,5)	—	—	—	—	336	405	363	96,6	3,4	36,3
PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> (wt.%5)	—	—	—	—	377	420	403	92,7	6,0	41,3
PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%1)	—	—	—	—	334	400	363	99,2	0,7	36,6
PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%2,5)	—	—	—	—	351	416	381	97,2	2,5	37,9
PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%5)	—	—	—	—	335	413	384	94,0	5,4	37,6

### 3.2.4. SEM Analizleri

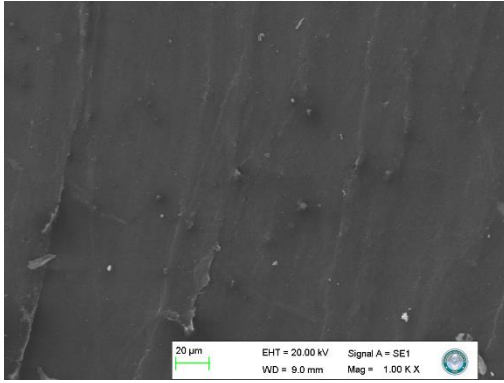
Çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA ve BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile farklı oranlarla (kütlece %1, %2,5 ve %5) sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te verilmiştir.



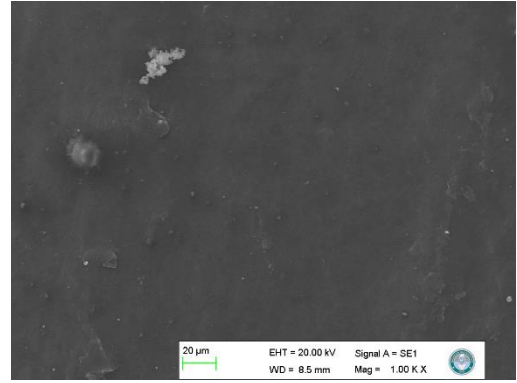
(a)



(b)

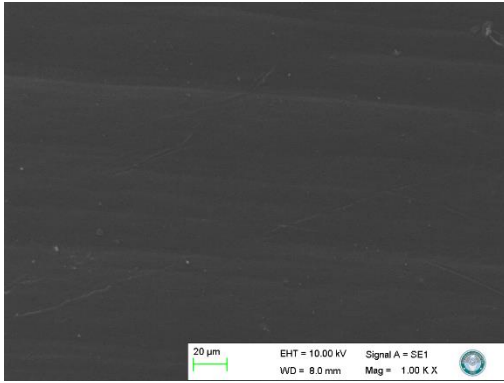


(c)

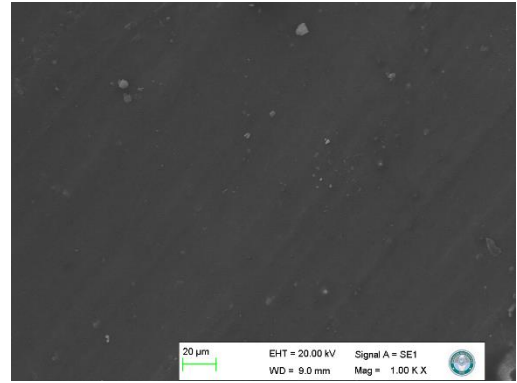


(d)

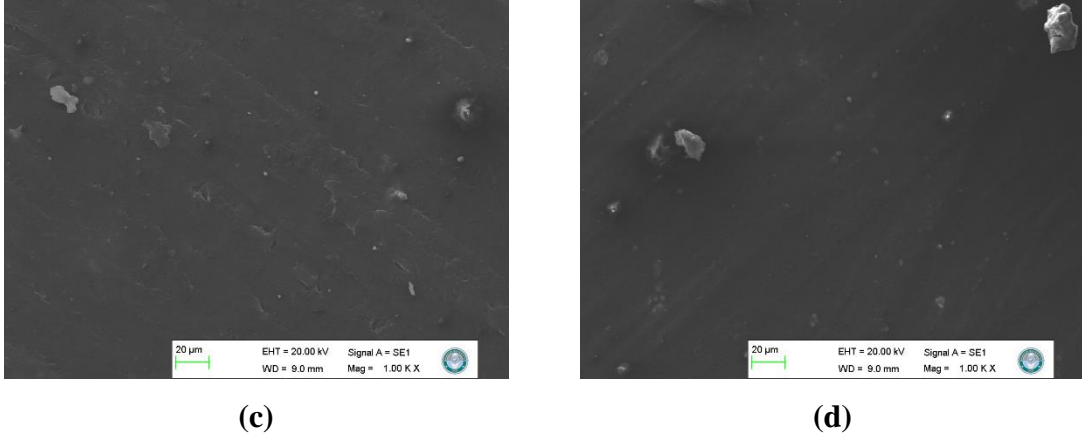
Şekil 3.12. (a) PBMA, (b) PBMA/BN (wt.%1), (c) PBMA/BN (wt.%2,5), (d) PBMA/BN (wt.%5) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri



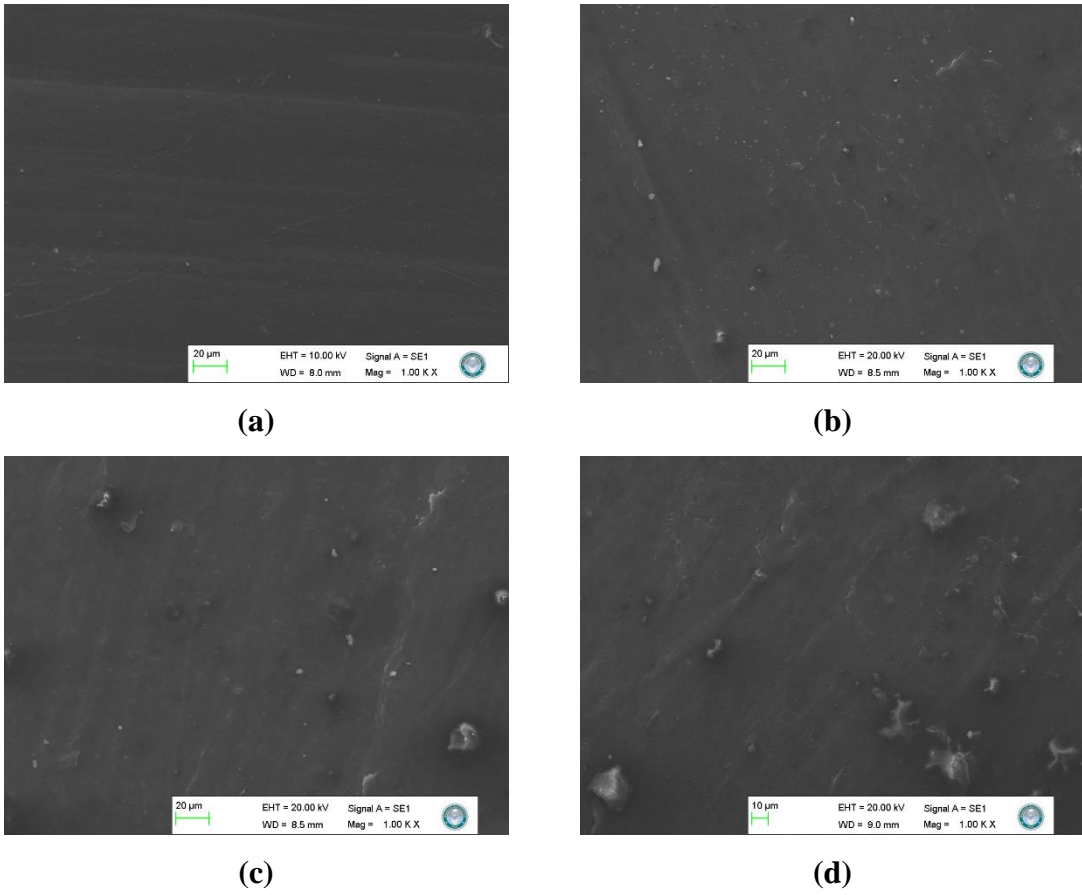
(a)



(b)



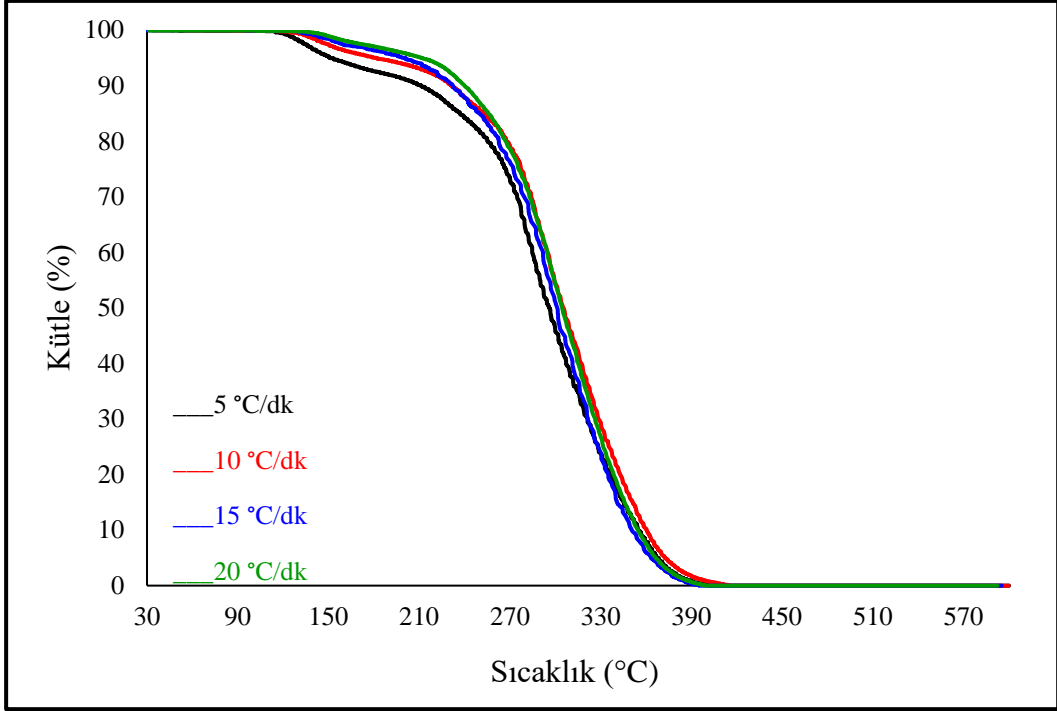
Şekil 3.13. (a) PBMA, (b) PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> (wt.%1), (c) PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> (wt.%2,5), (d) PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> (wt.%5) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri



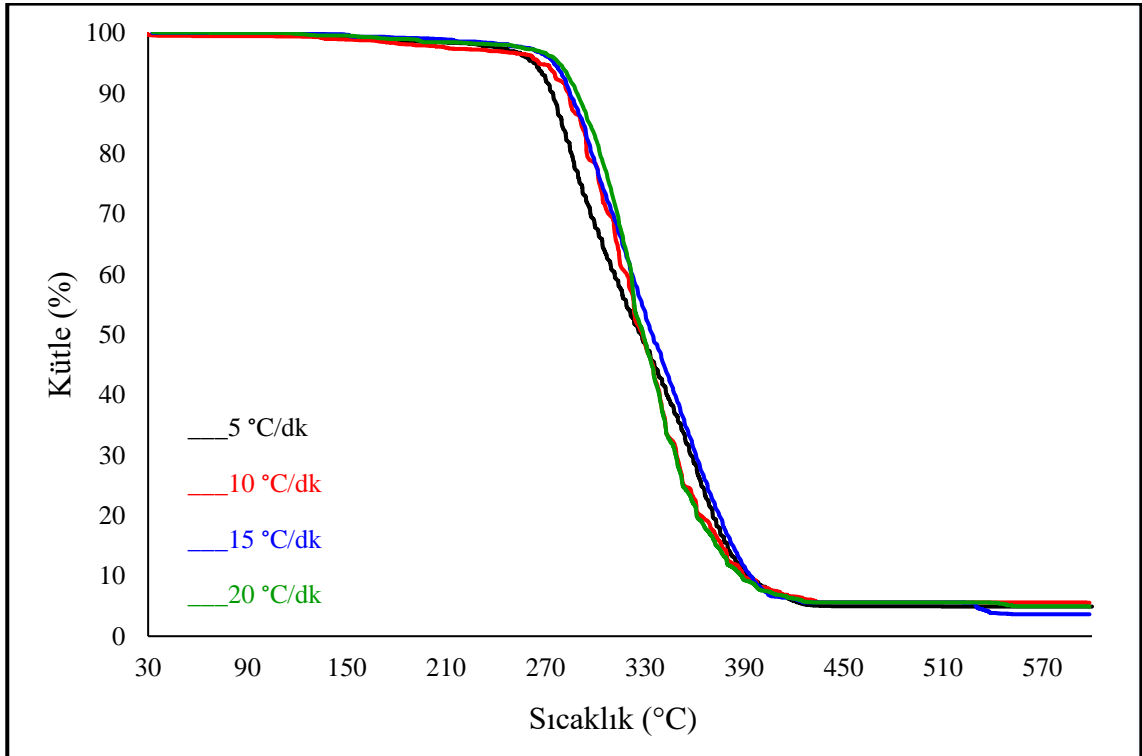
Şekil 3.14. (a) PBMA, (b) PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%1), (c) PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%2,5), (d) PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%5) nanokompozitlerinin SEM görüntüleri

### 3.2.5. Termal Kinetik Analizleri

Termal kinetik analiz, termal analiz yöntemleriyle bir malzemenin zamana bağlı kütle değişimi gibi sıcaklık ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkilerinin nicel olarak araştırılması amacıyla kullanılan en ideal termogravimetrik analiz yöntemidir. Bu yöntem ile malzemelerin kinetik parametrelerinin, ısıl kararlılıklarının ve kullanım ömürlerinin, polimerler için en iyi işleme koşullarının belirlenmesini, reaksiyon hızı ve mekanizmalarının belirlenmesini sağlamaktadır (Han, 2014). Çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA filminin; BN ve BN-Ph-NH<sub>2</sub> dolgu maddeleri ile elde edilen PBMA nanokompozitlerinden termal kararlılığı en iyi olan nanokompozitler ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddesi ile farklı oranlarla (kütlece %1, %2,5 ve %5) sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin termal kinetik analizleri 30-600 °C aralığında ve azot atmosferinde 5, 10, 15, 20 °C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen termal kinetik analizlerinden elde edilen verilere ait saf PBMA filminin grafiği Şekil 3.15, PBMA/BN (wt.%5) nanokompozitinin grafiği Şekil 3.16, PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> (wt.%5) nanokompozitinin grafiği Şekil 3.17, PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%1) nanokompozitinin grafiği Şekil 3.18, PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%2,5) nanokompozitinin grafiği Şekil 3.19 ve PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%5) nanokompozitinin grafiği Şekil 3.20'de verilmiş ve bu veriler ile malzemelerin termal bozunmalarının hangi fonksiyona uygun olduğunu belirlemek amacıyla Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO) denklemleri kullanılarak aktivasyon enerjileri (E<sub>a</sub>) hesaplanmıştır.

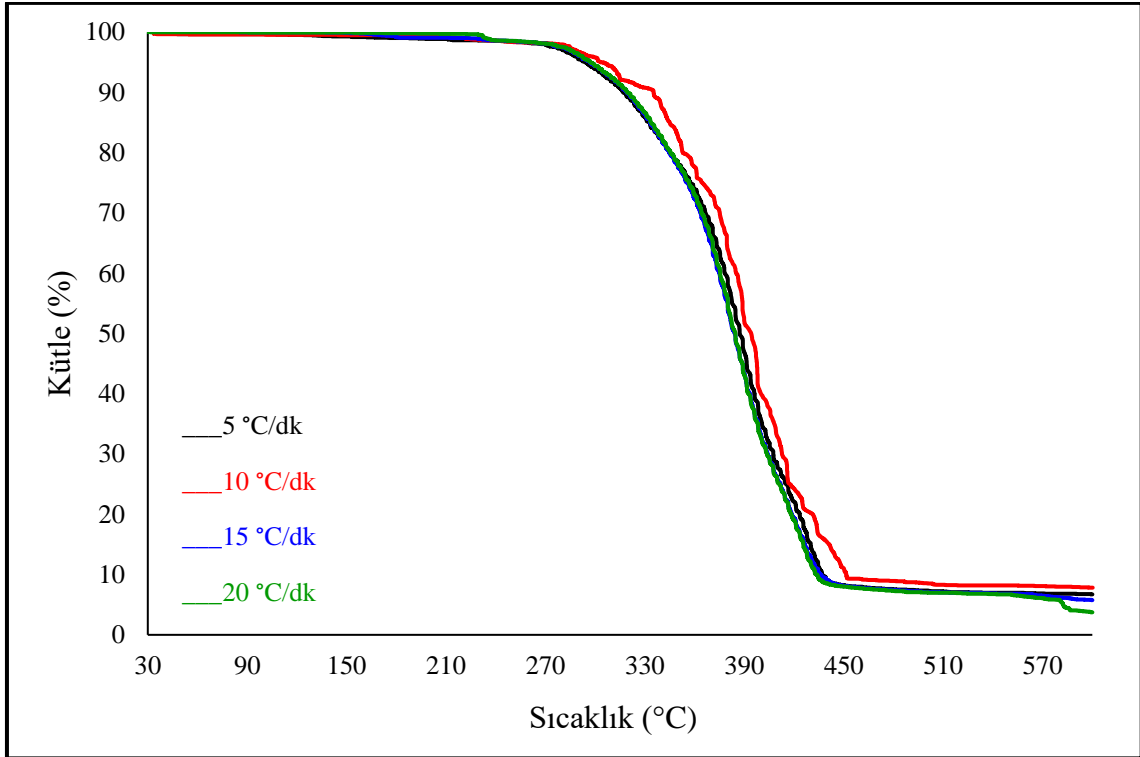


Şekil 3.15. Saf PBMA filminin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA termogramları

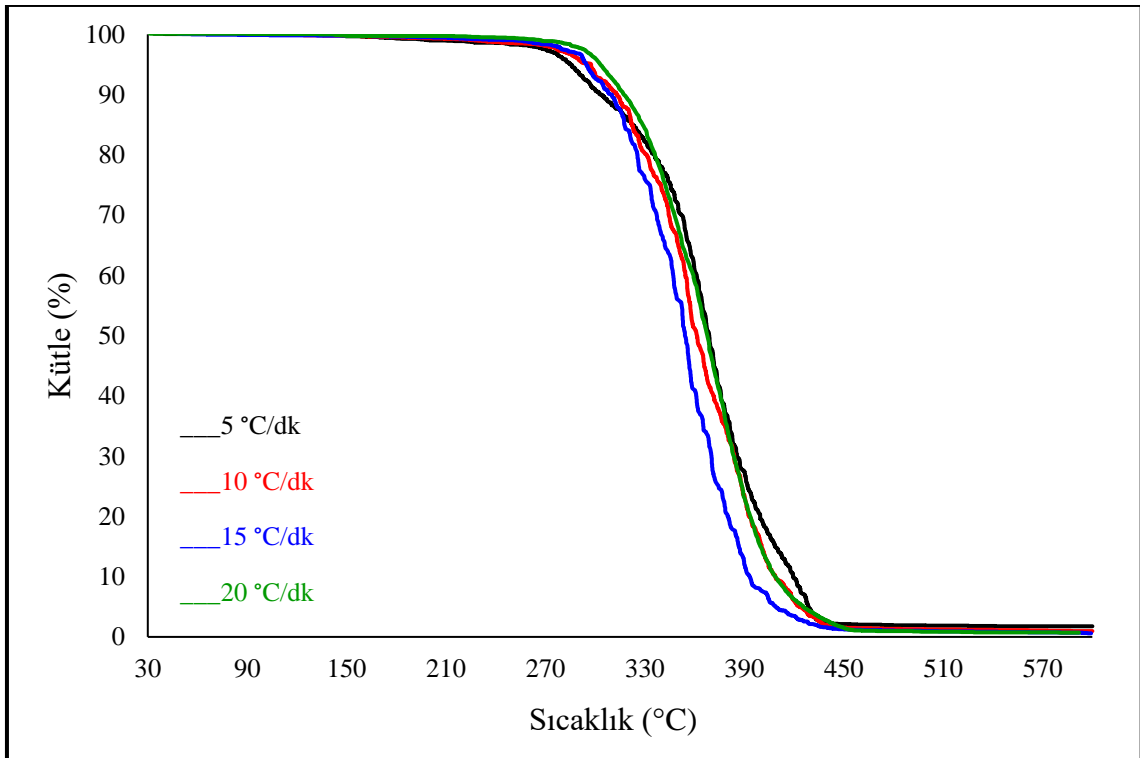


Şekil 3.16. PBMA/BN (wt.%5) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA termogramları

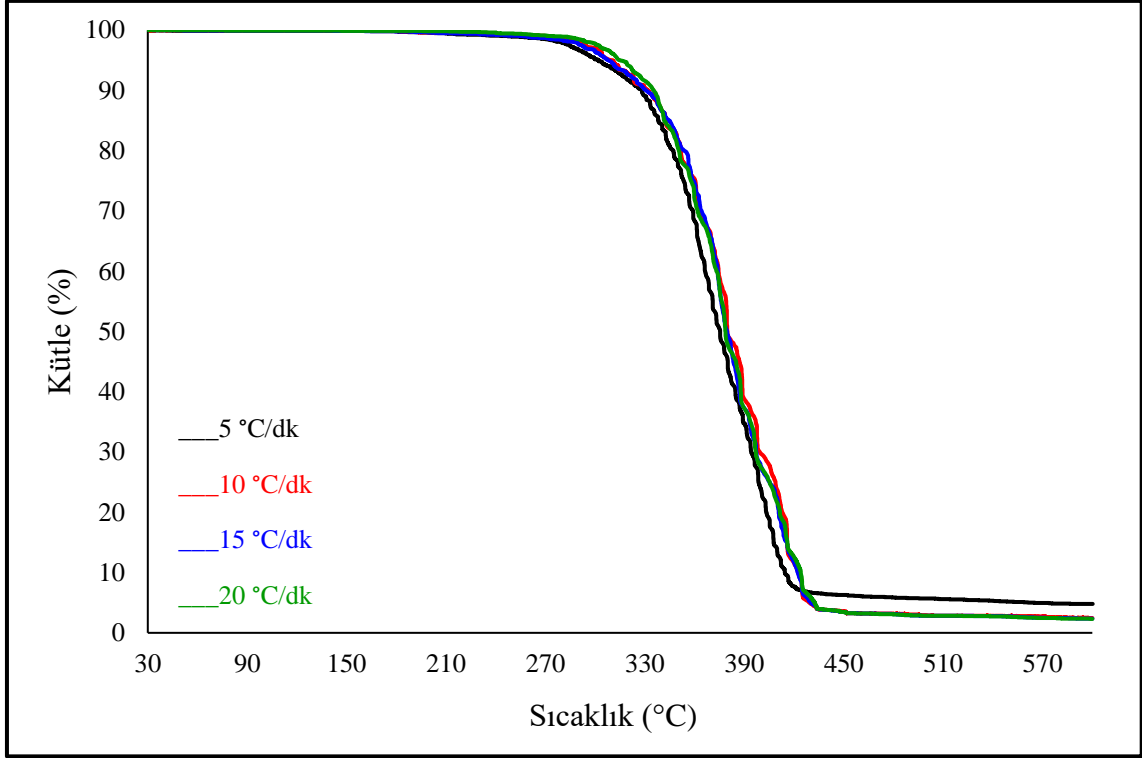




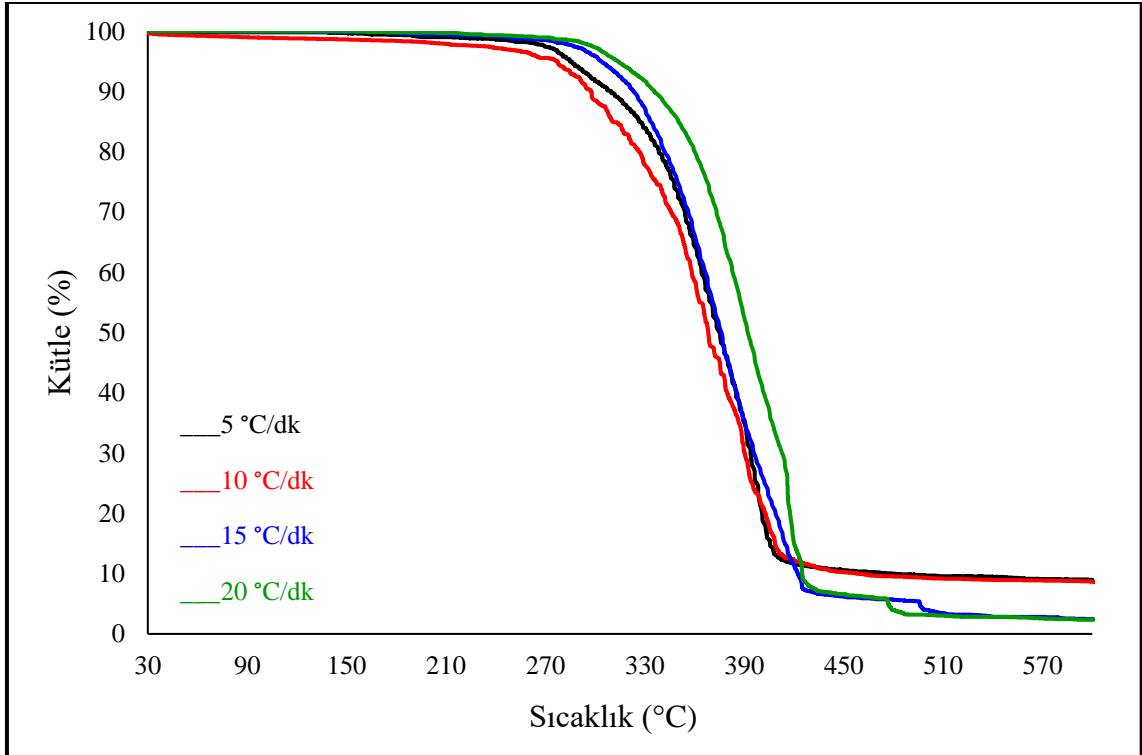
Şekil 3.17. PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> (wt.%5) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA termogramları



Şekil 3.18. PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%1) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA termogramları



Şekil 3.19. PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%2,5) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA termogramları



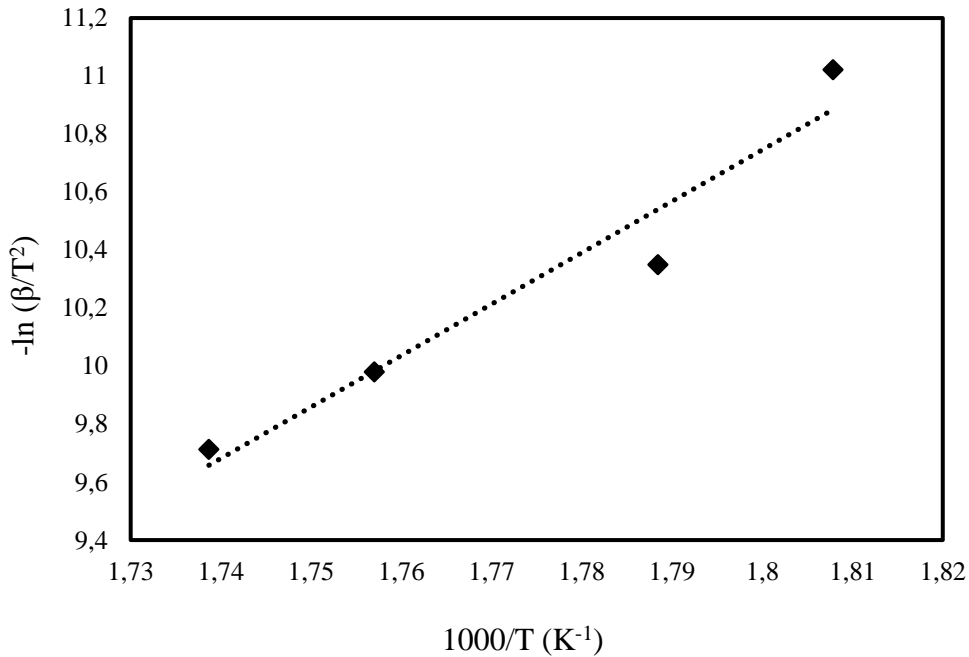
Şekil 3.20. PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%5) nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarında elde edilen TGA termogramları

### 3.2.5.1. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Eşitliği

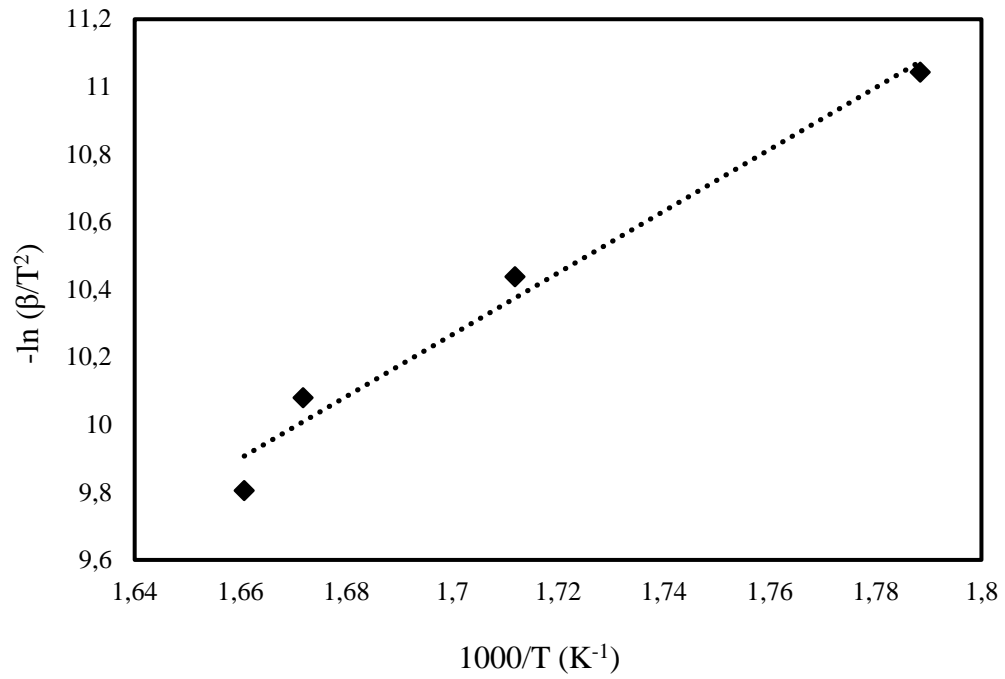
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi, aktivasyon enerjilerini hesaplamak için basit kullanımı nedeniyle oldukça sık kullanılan bir yöntemdir. Aşağıda verilen eşitliğe göre, Kissinger-Akahira-Sunose yöntemi ısıtma hızları ile aktivasyon enerjisi arasında bir ilişki önermektedir.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{E_a g(\alpha)} - \frac{E_a}{RT} \quad (3.1)$$

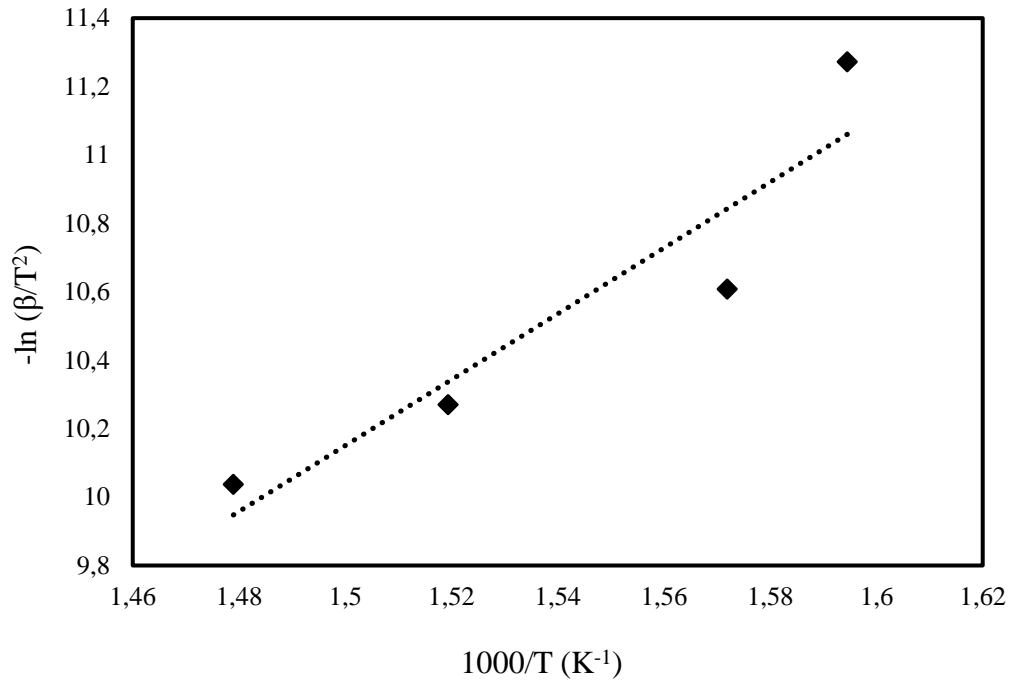
Eşitlik 3.1'e göre,  $\ln(\beta/T^2)$ 'ye karşı çizilen  $1/T$  grafiğinden elde edilen doğru denkleminin eğimi  $-E_a/R$ 'ye eşittir ve buradan belirli bir dekompozisyon aşamasının aktivasyon enerjisi hesaplanabilir (Aboulkas ve El Harfi 2008). Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen termal kinetik analizlerden elde edilen verilerin KAS eşitliğine uygulanarak elde edilen saf PBMA filminin grafiği Şekil 3.21, PBMA/BN (wt.%5) nanokompozitinin grafiği Şekil 3.22, PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> (wt.%5) nanokompozitinin grafiği Şekil 3.23, PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT nanokompozitinin farklı yüzdelere (wt.% 1, 2,5 ve 5) ait grafikler sırasıyla Şekil 3.24, Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da verilmiştir.



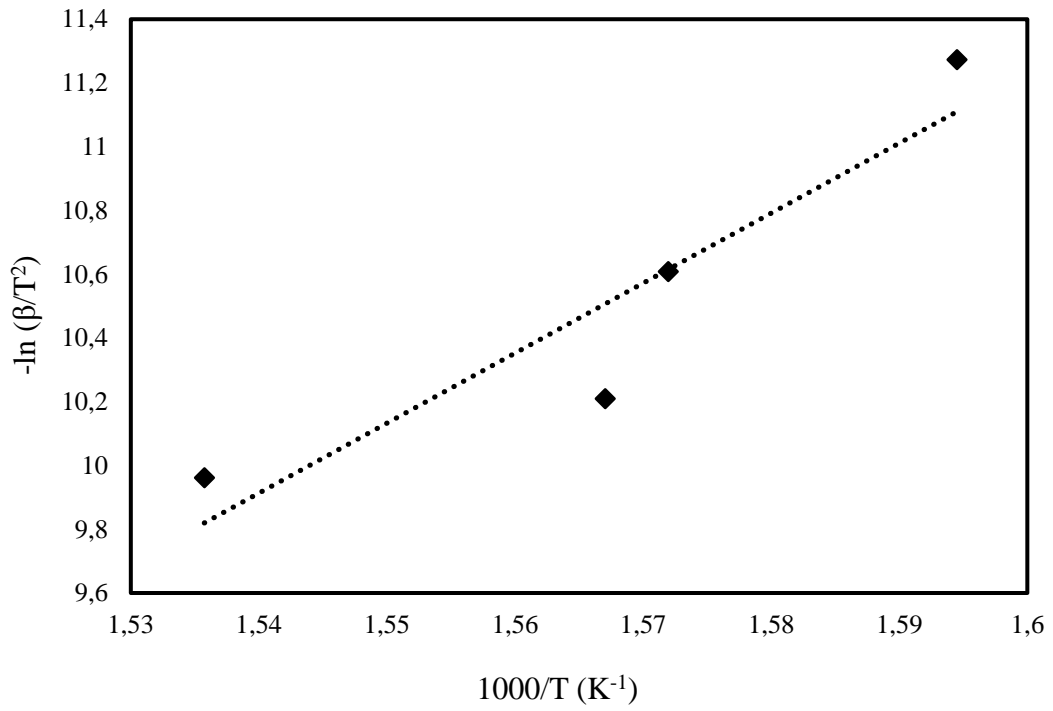
Şekil 3.21. Saf PBMA filmine ait KAS eğrisi



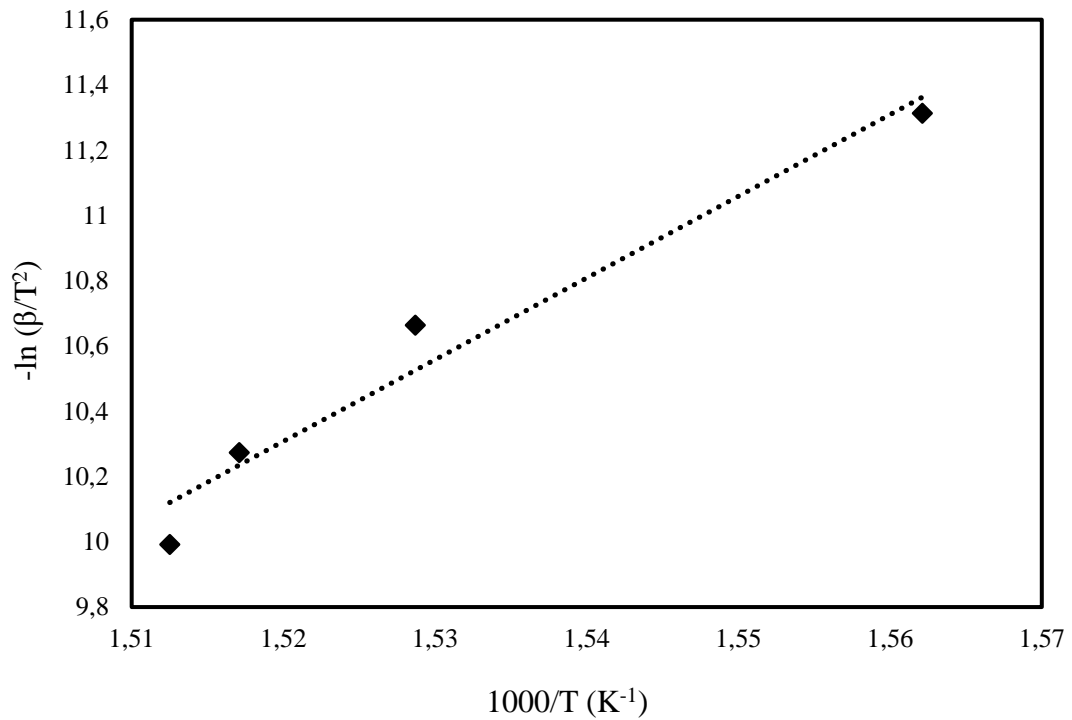
Şekil 3.22. PBMA/BN (wt.5%) nanokompozitine ait KAS eğrisi



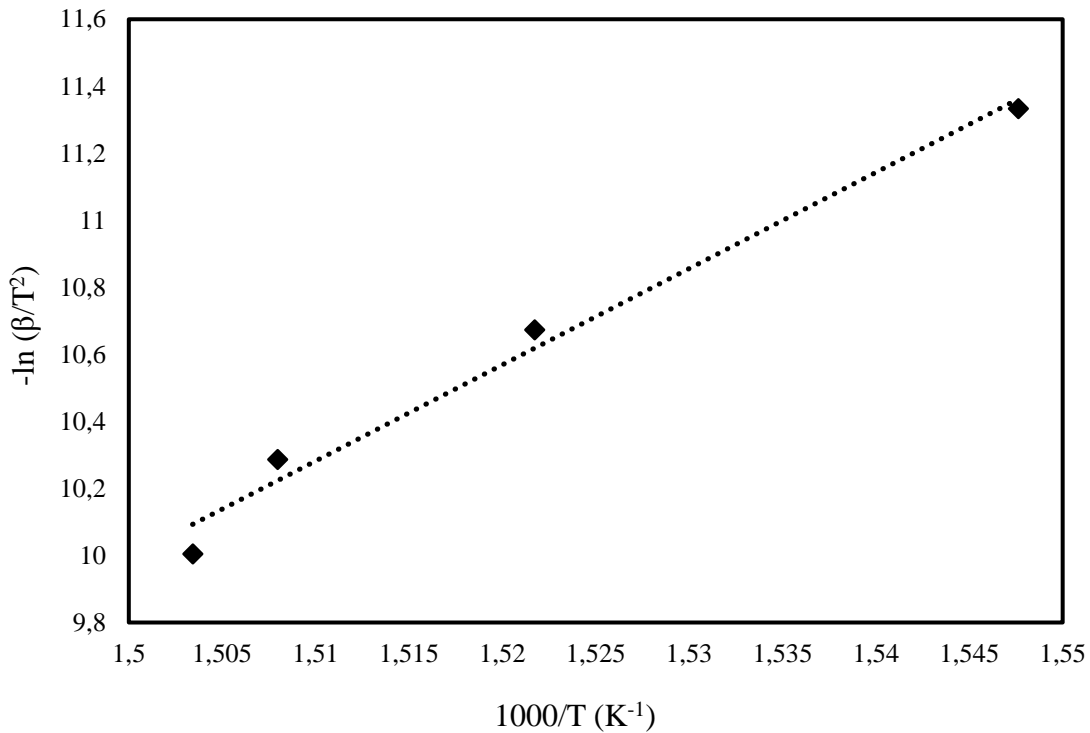
Şekil 3.23. PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> (wt.5%) nanokompozitine ait KAS eğrisi



Şekil 3.24. PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.1%) nanokompozitine ait KAS eğrisi



Şekil 3.25. PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.2,5%) nanokompozitine ait KAS eğrisi



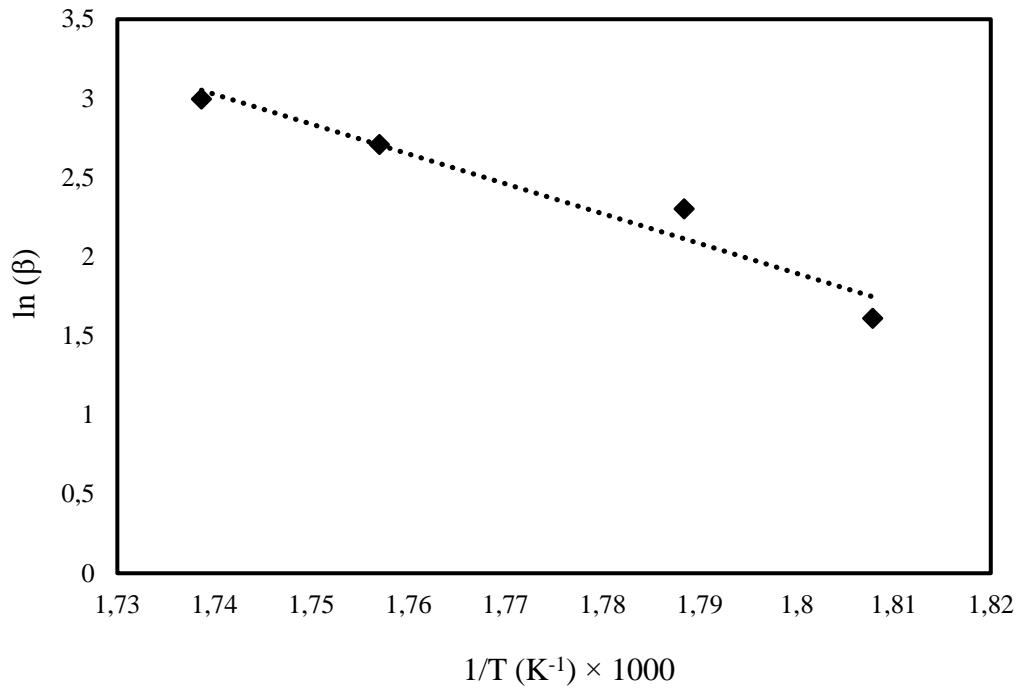
Şekil 3.26. PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.5%) nanokompozitine ait KAS eğrisi

### 3.2.5.2. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) Eşitliği

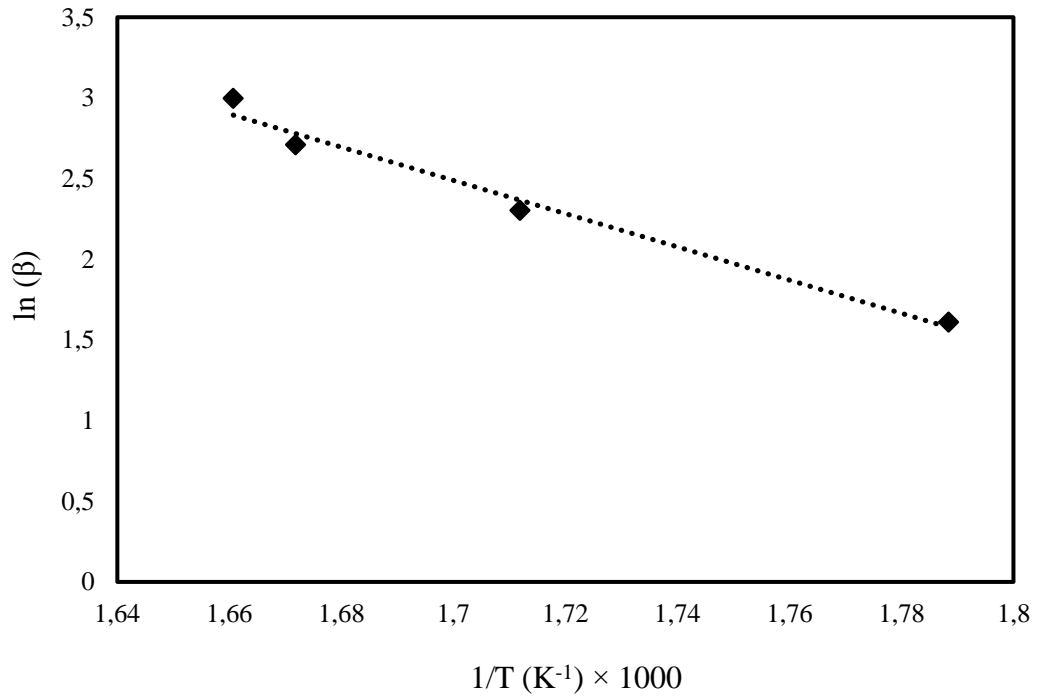
Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi, çoğu malzeme için izotermal olmayan kinetik parametrelerin hesaplanması için yaygın olarak kullanılan dikkate değer modelsiz yöntemlerden birisidir ve bu yönteme ait eşitlik 3.2’de verilmiştir.

$$\ln\beta = \ln \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 5,331 - 1,052 \frac{E_a}{RT} \quad (3.2)$$

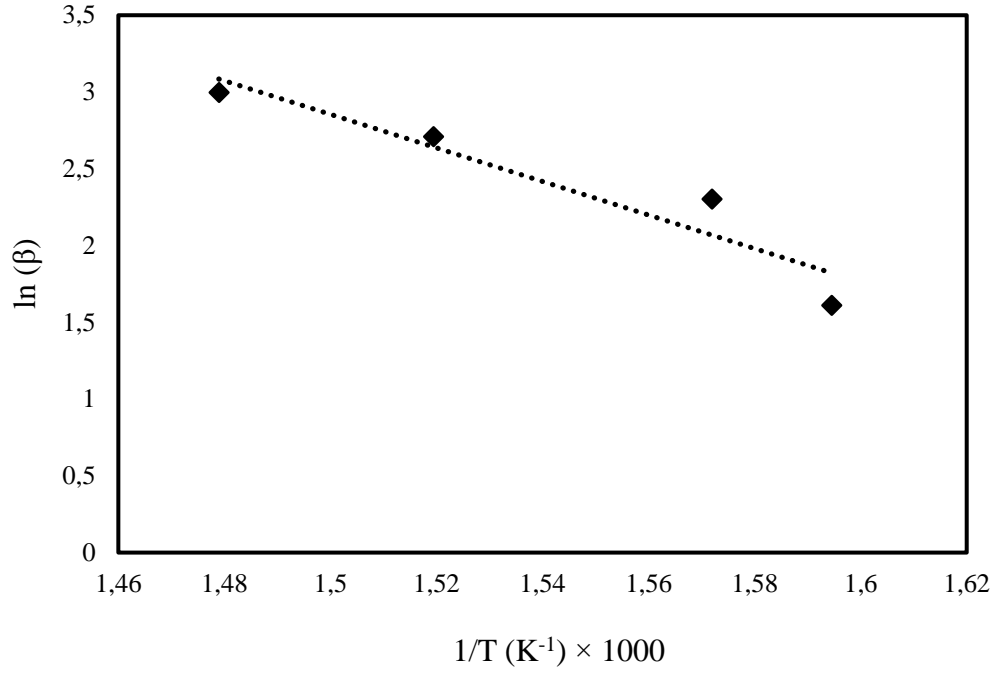
Eşitlik 3.2’e göre,  $\ln\beta$ ’ye karşı çizilen  $1/T$  grafiğinden elde edilen doğru denkleminin eğimi  $-1,052 E_a/R$ ’ye eşittir ve buradan aktivasyon enerjisi hesaplanabilir (Aboukhas ve El Harfi 2008). Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen termal kinetik analizlerden elde edilen verilerin FWO eşitliğine uygulanarak elde edilen saf PBMA filminin grafiği Şekil 3.27, PBMA/BN (wt.%5) nanokompozitinin grafiği Şekil 3.28, PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> (wt.%5) nanokompozitinin grafiği Şekil 3.29, PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT nanokompozitinin farklı yüzdelere (wt.%1, 2,5 ve 5) ait grafikler sırasıyla Şekil 3.30, Şekil 3.31 ve Şekil 3.32’de verilmiştir.



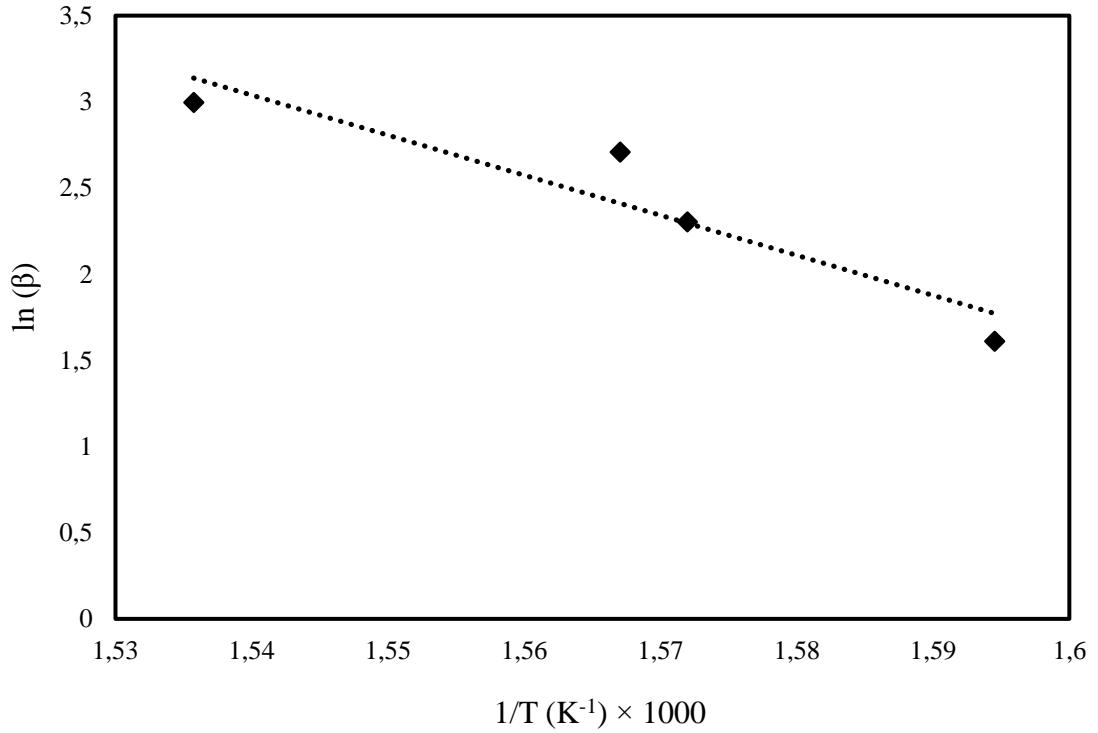
Şekil 3.27. Saf PBMA filmine ait FWO eğrisi



Şekil 3.28. PBMA/BN (wt.5%) nanokompozitine ait FWO eğrisi

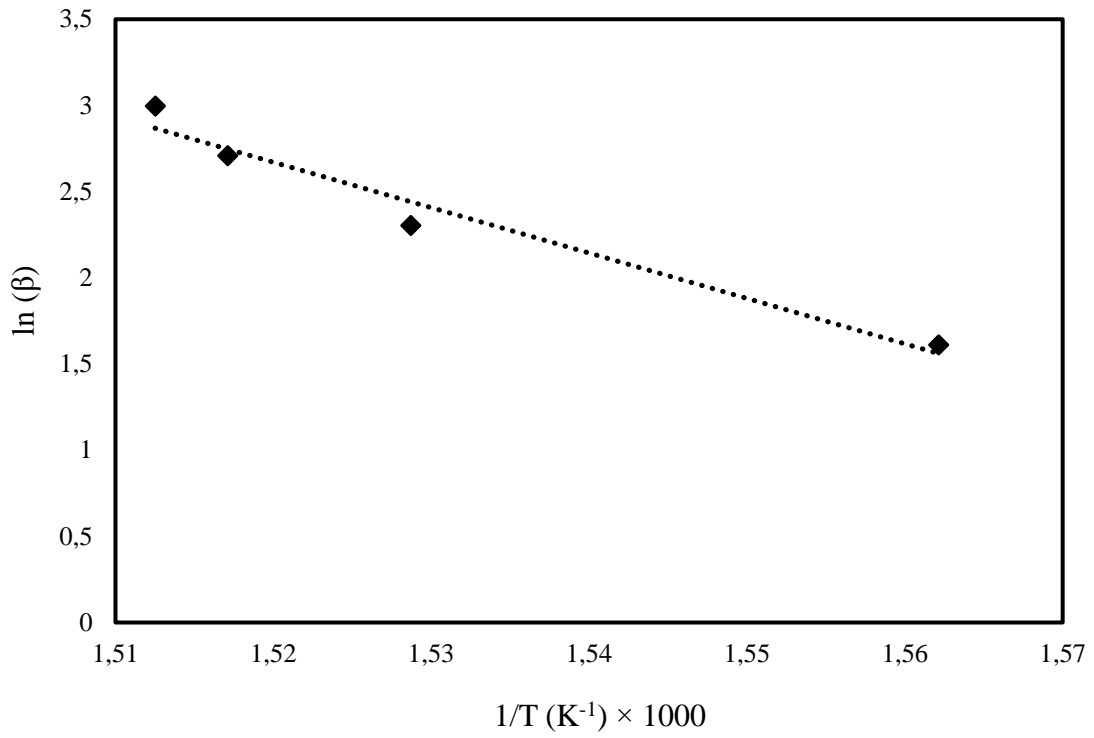


Şekil 3.29. PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> (wt.5%) nanokompozitine ait FWO eğrisi

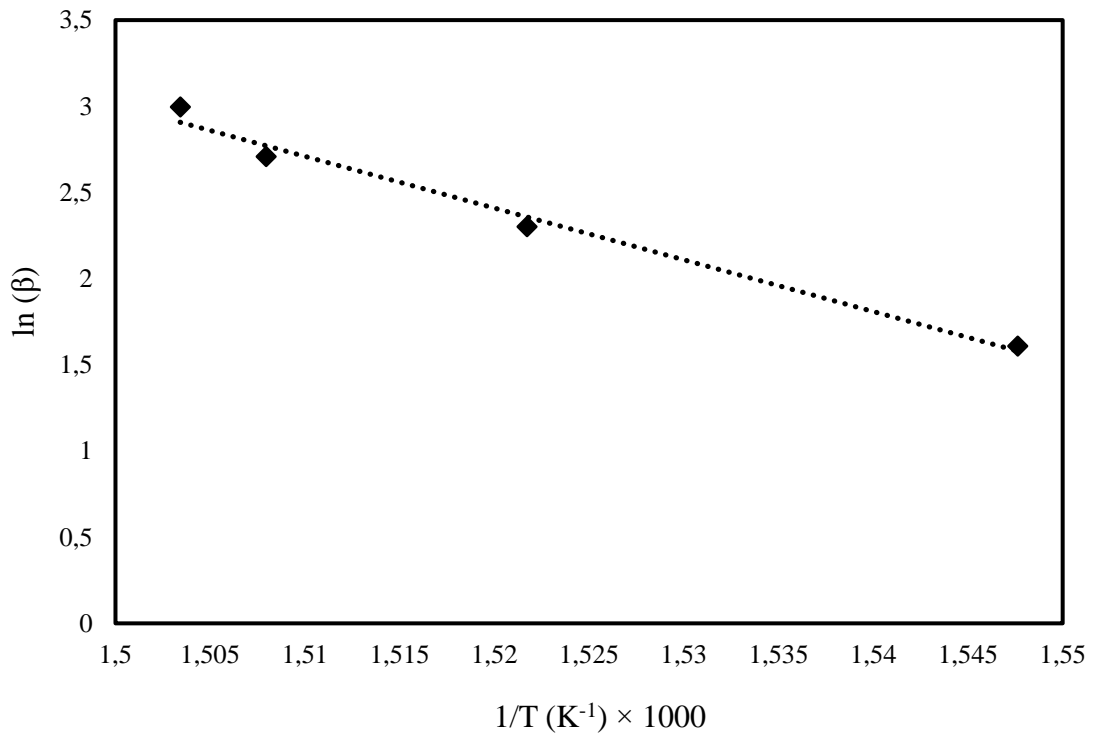


Şekil 3.30. PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.1%) nanokompozitine ait FWO eğrisi





Şekil 3.31. PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.2,5%) nanokompozitine ait FWO eğrisi



Şekil 3.32. PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.5%) nanokompozitine ait FWO eğrisi

## 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA, dolgu maddesi olarak kullanılan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT ile bu dolgu maddeleri ile sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin FTIR-ATR, TGA, DSC, SEM cihazları ve termal kinetik analizlerine ait karakterizasyonlarından elde edilen sonuçlar aşağıda ilgili bölümlerde tartışılarak açıklanmıştır.

### 4.1. Nanokompozit Sentezinde Kullanılan Dolgu Maddelerinin Karakterizasyonu

#### 4.1.1. BET Yüzey Alanı Analizleri

MWCNT, MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl ile PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan olan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminden elde edilen Brunauer–Emmett–Teller (BET) spesifik yüzey alanları ve mikro gözenek hacmi, mezo gözenek hacmi ve makro gözenek hacmi olarak ayrı ayrı belirtilen gözenek boyutu dağılımları Tablo 3.1’de özetlenmiştir. Tablo 3.1 incelendiğinde, tüm örneklerin mikro gözeneklere sahip olmadığı görülmektedir. Bu durum, örneklere ait izoterm eğrilerinin tip IV karakteristiğine sahip olması ve zengin mezo gözeneklerin varlığının göstergesi olan histerezis döngüsü sergilemeleri ile de uyumludur.

Karbon nanotüplerin duvar sayısı, tüplerin çapı, tüplerin uzunluğu, yüzeylerinin işlevselleştirmesi ve elde edilme yöntemine bağlı metal veya amorf karbon safsızlıkları gibi değişen özellikleri çok farklı yüzey alanları ile sonuçlanabilir (Peigney 2001, Chakraborty 2006). MWCNT, Bölüm 2’de ayrıntılı olarak açıklanan prosedürlere göre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> asit karışımları ile kimyasal olarak oksitlenmiştir ve sonrasında SOCl<sub>2</sub> ile klorinasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu işlemlerin amacı, MWCNT’nin sentezi esnasında ortamda var olabilen metalik katalizörlerin uzaklaştırılması ve nanotüplerin yüzeylerine karboksilik asit grupları ve karbonil grupları ekleyerek kimyasal modifikasyonunun

sağlanmasıdır. Tablo 3.1’de, MWCNT, MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl örnekleri için yüzey alanları sırasıyla 269, 199 ve 109 m<sup>2</sup>/g; toplam gözenek hacimleri sırasıyla 0,578, 1,328 ve 0,533 cc/g; makro gözenek hacimleri sırasıyla 0,089, 0,383 ve 0,110 cc/g ve mezo gözenek hacimleri ise sırasıyla 0,489, 0,945 ve 0,423 cc/g’dir. Karbon nanotüplerin karboksilasyon ve klorinasyon ile yüzey alanlarında meydana gelen bu azalma kimyasal modifikasyona bağlı fonksiyonel grupların yüzeydeki varlığına, MCNT’lerde bulunan safsızlıkların ve külün uzaklaştırılmasına ve asit karşımı ile muamelesi esnasında bazı kısa MWCNT’lerin çözülmesine atfedilebilir (Zhao 2014).

PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan olan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin yüzey alanları sırasıyla 21, 3 ve 23 m<sup>2</sup>/g; toplam gözenek hacimleri sırasıyla 0,035, 0,009 ve 0,143 cc/g; makro gözenek hacimleri sırasıyla 0,005, 0,005 ve 0,047 cc/g ve mezo gözenek hacimleri ise sırasıyla 0,030, 0,004 ve 0,096 cc/g’dir. Bor nitrürün p-fenilendiamin ile modifikasyonu sonucunda hem yüzey alanı hem de toplam gözenek hacmi, makro gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmi değerlerinin azalmasının sebebi, modifikasyon işlemi ile bor nitrürün yapısının deforme olarak kusurlu bir hal almasına atfedilebilir (Muthu 2016, Lale 2018). Ayrıca, modifiye bor nitrür ile fonksiyonelleştirilmiş MWCNT’nin birleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneğinin hem BET yüzey alanı hem de toplam gözenek hacmi, makro gözenek hacmi ve mezo gözenek hacmi olarak ayrı ayrı belirtilen gözenek boyutu dağılımları işlem görmemiş bor nitrürden daha yüksek, saf MWCNT’den ise çok düşüktür. Bu farklılaşmanın meydana geldiği sonuç, elde edilmesi beklenen modifiye nano bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonilasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin bir ifadesi olabilir.

#### 4.1.2. FTIR-ATR Analizleri

FTIR spektroskopisi, bir maddenin modifiye edilmesinde kimyasal grupları tanımlamak için kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. MWCNT, MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl örneklerinin FTIR spektrumları 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında KBr ile pelet hazırlanarak; PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan olan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin

fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin FTIR spektrumları 4000-600 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında ATR ile gerçekleştirilmiştir. MWCNT'ler genellikle siyah karakterleri nedeniyle güçlü bir absorban sergileyerek arka plan gürültüsünden ayırt edilemezler ve zayıf kızılötesi geçirgenliğine sahiptirler. Bu nedenle karbon nanotüplerin FTIR spektroskopisi analizleri KBr tozunda karbon nanotüplerin çok zayıf bir konsantrasyonunun dağıtılmasıyla hazırlanan KBr peletlerine ihtiyaç duyar (Branca 2004, Abuilawi 2010).

Şekil 3.1'de verilen MWCNT ve MWCNT'nin karboksillenmesi ve klorinasyonu ile elde edilen MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl örneklerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, işlem görmemiş MWCNT'nin herhangi bir fonksiyonel grup içermediği için çok belirgin bantlar göstermediği görülmektedir. Bunun nedeni, işlem görmemiş karbon nanotüplerin yapı olarak tamamen simetrik olması sebebiyle titreşimlerin dipolar momentleri değiştirememesi ve sonuç olarak keskin tepelerin bu tür organik bileşikler oluşturamamasıdır (Moradi ve Zare 2018). Saflaştırma ve işlevselleştirme işlemlerinden sonra asit karışımının ve tiyonil klorürün MWCNT'lerin yüzeyi üzerindeki etkisi FTIR spektrumlarında belirginleşmiştir. MWCNT-COOH örneğinin FTIR spektrumunda; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub>'ün oksidatif muamelesi sonucunda MWCNT'lerin yüzeyinde karboksil grupları ürettiği, ~3500 cm<sup>-1</sup> ve 1650 cm<sup>-1</sup>'de bulunan karboksilik grupların sırasıyla O-H gerilme ve C=O gerilme titreşimlerinin varlığı ile anlaşılmaktadır (Fraczek-Szczypta 2012). MWCNT-COCl örneğinin FTIR spektrumunda ise 1625 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenen bant karbon nanotüplerin yüzeyinde bulunan COCl grubunun C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, C=C, C-H ve C-O bantlarındaki ana pikler sırasıyla ~2980 cm<sup>-1</sup>, 2440 cm<sup>-1</sup>, 1470 cm<sup>-1</sup> ve 1030 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmektedir (Moradi ve Zare 2018).

BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin Şekil 3.2'de verilen FTIR spektrumları incelendiğinde, modifiye edilmemiş BN örneğinin yapısında 1300 cm<sup>-1</sup> ve 750 cm<sup>-1</sup>'de sırasıyla B-N düzlem içi gerilmesine ve düzlem dışı gerilmesine ait pikler bulunmaktadır (Joni 2011). Modifikasyon işlemi sırasında organik grupların BN yüzeyinde bağlanması beklenir. Bu nedenle, modifiye edilmiş BN (BN-Ph-NH<sub>2</sub>) örneğinin FTIR spektrumlarında modifikasyon işleminde kullanılan aromatik amine ait fonksiyonel grupların varlığı, amaçlanan modifikasyonun gerçekleştiğinin bir göstergesi olarak

alınabilir. BN-Ph-NH<sub>2</sub> örneğinin yapısında 1380 cm<sup>-1</sup> ve 770 cm<sup>-1</sup>'de bulunan bantlar, işlem görmemiş BN'nin B-N düzlem içi gerilmesine ve düzlem dışı gerilmesine ait temel titreşimlerin kaymasıyla oluşmuş formudur. Ayrıca, 3340 cm<sup>-1</sup> ve 3200 cm<sup>-1</sup> aralığında bulunan iki bantın varlığı, aromatik yapıdaki primer amine (-NH<sub>2</sub>) ait gerilme titreşimine atfedilebilir. p-fenilendiamin ile modifiye edilmiş bor nitrür ile karboksilasyon sonrası açillenerek fonksiyonelleştirilmiş MWCNT'nin birleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneğinin FTIR spektrumunda, BN-Ph-NH<sub>2</sub> örneğinde olduğu gibi primer aminin ikili gerilme titreşimlerine ait bantlar kaybolmuştur, bu durum fonksiyonelleştirilmiş BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT yapısının oluştuğunu doğrulamaktadır (Selek Özbudak 2021).

#### 4.1.3. TG Analizleri

Termogravimetrik analiz (TGA), artan sıcaklıkla bir numunenin ağırlığındaki değişiklikleri ölçmeyi sağlayan bir tekniktir. Bu teknik ile, malzemelerin nem içeriğinin ve uçucu türlerin varlığının belirlenmesi ve termal bozunmasının incelenmesi, birçok durumda bir malzeme için maksimum bozunma sıcaklığı sınırını belirleyebildiğinden büyük önem taşımaktadır. Ek olarak, modifikasyon gibi işlemler sonrasında fonksiyonel grupların belirlenmesi için termogravimetrik verilerin kullanılmasına da büyük önem verilmiştir (Abuilaui 2010).

Şekil 3.3'te verilen MWCNT ve MWCNT'nin karboksillenmesi ve klorinasyonu ile elde edilen MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl örneklerinin TGA termogramları incelendiğinde, işlem görmemiş MWCNT'nin 600 °C'de kalan madde miktarı %1,3 olduğundan termal olarak kararlı bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır (Selek Özbudak 2021). MWCNT 376 °C'de termal olarak tek basamakta bozunur ve bu bozunma basamağında sadece %1,3 madde kaybı gerçekleşmiştir. Ayrıca, MWCNT'lerin modifiye edilerek oksitleme işlemleriyle ortaya çıkan yüzey fonksiyonel gruplarının miktarını tahmin etmek için termogravimetrik analiz yapılabilir (Ryu ve Han 2014). MWCNT'nin karboksillenmesi ile elde edilen MWCNT-COOH örneğinde, oksijen içeren fonksiyonel gruplar, eşitlik 4.1'e göre daha yüksek sıcaklıklarda ayrışabilir (Ferreira 2016):



MWCNT-COOH örneğinin TG termogramından elde edilen ve Tablo 3.2’de verilen verilere göre, bu örneğin 2 basamakta bozunduğu, birinci bozunmanın 73 °C’de %1,4 madde kaybı ile gerçekleştiği ve maksimum bozunmanın gerçekleştiği ikinci basamağın ise 227 °C’de %6 madde kaybı ile gerçekleştiği anlaşılmaktadır. 600 °C’de kalan madde miktarı 88,9’dur. MWCNT klorinasyonu ile elde edilen MWCNT-COCl örneğinin TG termogramından, bu örneğin de karboksillenmiş MWCNT örneğinde olduğu gibi 2 basamakta bozunduğu, birinci bozunmanın 93 °C’de %11,9 madde kaybı ile gerçekleştiği ve maksimum bozunmanın gerçekleştiği ikinci basamağın ise 283 °C’de %43 madde kaybı ile gerçekleştiği anlaşılmaktadır. 600 °C’de bu örneğin yaklaşık %43’ü bozunmadan kalmıştır. Oda sıcaklığından 150 °C’ye kadar olan bölgedeki kütle kaybı, fizyosorplanmış suyun salınımı ile ilgilidir. 150 °C ile 300 °C aralığında karboksilik asitler, amid grupları ve fenolik grupların dehidrasyonu gözlemlenebilir (Kumar ve Gasem 2015).

Saf bor nitrür ve modifiye bor nitrür örnekleri, yüzeylerinde p-fenilendiamin modifikasyonunun belirlenmesi için termogravimetrik analizlerine tabi tutulmuştur. Çünkü, modifiye edilmiş bor nitrürün kütle kayıpları, partiküllerin yüzeylerinde organik moleküllerin varlığının bir göstergesi olarak kabul edilebilmektedir (Çamurlu 2016). PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan olan BN ve BN-Ph-NH<sub>2</sub> örneklerinin Şekil 3.4’te verilen TG termogramlarından elde edilen ve Tablo 3.2’de verilen verilere göre, BN-Ph-NH<sub>2</sub> örneğinin kütle kaybının 100 °C’nin altında başladığı ve 200 °C’ye kadar devam ettiği görülmektedir. p-fenilendiaminin erime sıcaklığının 138-143 °C aralığında olması bu sonucu desteklemektedir. Saf bor nitrür ise 100 °C civarında kütle kaybı göstermez, bu durum ise nem içermediğinin bir göstergesidir. Saf bor nitrür oldukça kararlı bir malzemedir ve 427 °C’de %0,6 madde kaybı ile 600 °C’de kalan madde miktarı %99,1’dir. BN-Ph-NH<sub>2</sub> örneğinin kütle kaybı iki aşamada gerçekleşir. İlk basamak 161 °C’de gerçekleşmiştir ve %4’lük bir madde kaybı olmuştur, ikinci basamak ise 373 °C’de gerçekleşmiştir ve %14,6’lık bir madde kaybı olmuştur. 600 °C’de kalan madde miktarı ise %80,5’tir. Modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT TG termogramı incelendiğinde ise, örneğin 2 basamakta bozunduğu, birinci bozunmanın 60 °C’de %2 madde kaybı ile gerçekleştiği sonucuna varılmıştır ki bu basamakta yapıda bulunan nem uzaklaşmaktadır. Maksimum bozunmanın gerçekleştiği ikinci basamağın ise 243 °C’de %35,4 madde kaybı ile gerçekleştiği anlaşılmaktadır. 600 °C’de bu örneğin yaklaşık

%60,7'si bozunmadan kalmıştır. İkinci basamakta gerçekleşen bu kütle kaybının, fonksiyonelleşmeyi sağlayan organo modifiyer moleküllerinin termal bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum, MWCNT ve bor nitür yüzeylerinde modifikasyon moleküllerinin varlığını gösterir ve modifikasyonunun gerçekten gerçekleştirdiği sonucuna varılabilir.

#### 4.1.4. SEM Analizleri

Şekil 3.5 hem işlem görmemiş MWCNT ve hem de MWCNT'nin karboksillenmesi ve klorinasyonu ile elde edilen MWCNT-COOH ve MWCNT-COCl örneklerinin SEM görüntülerini 5 KX ve 10 KX büyütme ölçeği ile göstermektedir. MWCNT'lerin  $H_2SO_4$  ve  $HNO_3$  karışımı ile oksidatif muamelesi, safsızlıkların giderilmesi ve aynı anda kimyasal grupların yüzeylerine dahil edilmesi için yararlı bir tekniktir. Şekil 3.5 (a)'da, işlem görmemiş MWCNT'nin morfolojisi uzun yapılı, homojen dağılmış karışık tüp demetleri olarak görülmüştür. Şekil 3.5 (b)'de verilen, karboksilleme için gerçekleştirilen asit muamelesinden sonra MWCNT örneklerinin uzunluk ve yapılarında herhangi bir değişiklik ve hasar meydana gelmediği gözlemlenmiştir ve bu durum, işlevselleştirme sürecinin sadece bu nano yapının yüzeylerini etkilediğini düşündürmüştür. Şekil 3.5 (c)'de verilen, açillenerek fonksiyonelleştirilmiş MWCNT örneklerinin yapılarında önemli değişiklikler olduğu gözlemlenebilir. SEM sonuçları, MWCNT'lerin pürüzsüz yüzeyinin açillenme işleminden sonra değiştiğini göstermiştir ve MWCNT-COCl örneğinin daha pürüzlü yüzey yapılarına sahip olduğu görülmüştür. MWCNT örneğinin yüzeyindeki pürüzlülük, tiyonil klorür ile fonksiyonelizasyonundan sonra MWCNT'lerin yüzeyine kimyasal fonksiyonel grupların bağlanması nedeniyle oluşan kusurlu bölgelerden kaynaklanıyor olabileceğini düşündürmüştür.

PBMA nanokompozitlerinin sentezinde dolgu maddesi olarak kullanılan olan BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve modifiye bor nitür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneklerinin sırasıyla Şekil 3.5 (d), (e) ve (f)'de verilen SEM görüntüleri değerlendirildiğinde; bor nitür nano parçacıklarının küresel morfolojisinde bazı nano parçacıkların aglomere olarak yığın halinde bulunduğunu ortaya koymaktadır. BN-Ph-NH<sub>2</sub> örneğinin SEM görüntülerinde ise, yapının p-fenilendiamin ile fonksiyonelize edilmesi ile saf bor nitürün yığın formunun azaldığı ve birbirlerinden

ayrıldıkları görülmüştür. Karboksillenme ve klorinasyon ile elde edilen MWCNT'lere modifiye bor nitrür nano parçacıklarının eklenmesi ile elde edilen fonksiyonelleştirilmiş BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT örneğinin her iki maddeden de farklı yeni bir morfolojik özellik sergilediği görülmüştür. Modifiye MWCNT içerisinde, modifiye bor nitrür nano parçacıklarının dağılması fonksiyonelleştirilmiş yeni yapının varlığını doğrulamıştır. Bu sonuçlar, mevcut BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları, FTIR ve TGA sonuçları ile de iyi bir uyum içerisinde (Naresh Muthu 2016).

## 4.2. PBMA Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

### 4.2.1. FTIR-ATR Analizleri

Çalışmada matris olarak kullanılan saf PBMA ve BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile farklı oranlarla (kütlece %1, %2,5 ve %5) sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de verilmiştir. Saf PBMA'nın FTIR spektrumu incelendiğinde, saf PBMA 2959 cm<sup>-1</sup> ve 2874 cm<sup>-1</sup>'de sırasıyla CH<sub>3</sub>'ün C-H gerilme titreşimine ve CH<sub>2</sub>'nin C-H eğilme titreşimine karşılık gelen yoğun absorpsiyon zirveleri göstermektedir (Fang ve Kennedy 2004). 1240 cm<sup>-1</sup> ve 1064 cm<sup>-1</sup>'de bulunan bantlar sırasıyla C-O gerilme titreşimine ve C-H sallanma titreşimine atfedilmektedir. Ayrıca, 1721 cm<sup>-1</sup> bandında bulunan güçlü pik metakrilatın ester grubunun C=O gerilmesine aittir. Şekil 3.6'da verilen PBMA/BN nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarında, dolgu maddesi olarak kullanılan bor nitrürün fonksiyonel grupları bulunmadığından çok belirgin değişiklikler gözlemlenmemiştir. Sadece, kütlece dolgu maddesi konsantrasyonu arttıkça bantlar daha belirgin gözlemlenmiştir.

Şekil 3.7'de verilen PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarında, saf PBMA'nın 1721 cm<sup>-1</sup> bandında bulunan metakrilatın ester grubunun C=O gerilmesine ait güçlü piki nanokompozitlerde 1724 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır. Ayrıca saf PBMA'da 1387 cm<sup>-1</sup> bandı nanokompozitlerde 1384 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır. Bu küçük bant kaymaları, PBMA ve modifiye arasındaki fiziksel etkileşimin bir göstergesidir.



Şekil 3.8’de verilen PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarında, saf PBMA’nın 1721 cm<sup>-1</sup> ve 1387 cm<sup>-1</sup> bandı nanokompozitlerde sırasıyla 1725 cm<sup>-1</sup> ve 1385 cm<sup>-1</sup>’e kaymıştır. Ayrıca, MWCNT-COCl örneğinin FTIR spektrumunda ise karbon nanotüplerin yüzeyinde bulunan COCl grubunun C=O gerilme titreşiminden kaynaklanan ve 1625 cm<sup>-1</sup>’de gözlemlenen bant özellikle PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%5) nanokompozitinde oldukça belirgindir ve 1598 cm<sup>-1</sup> bandına kaymıştır. Şekil 3.8’de gözlemlenen bant kaymaları ve yeni bantların varlığı, saf PBMA ile dolgu maddesi olarak modifiye bor nitrür ile çok duvarlı karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi ile elde edilen BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT kullanılarak elde edilen PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT nanokompozitlerinin arasında önemli etkileşimlerin meydana geldiğini göstermiştir. Bu etkileşimler, modifiye bor nitrür ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin PBMA’nın makromoleküler zinciri içinde başarılı bir şekilde dağıldığını doğrulamıştır.

#### 4.2.2. TG Analizleri

Çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA ve BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile farklı oranlarla (kütlece %1, %2,5 ve %5) sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin termal gravimetrik analiz termogramları sırasıyla Şekil 3.9, Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’de verilmiştir. Tablo 3.3’te verilen termal kararlılık parametreleri incelendiğinde, saf PBMA’nın iki basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci basamak ~140 °C’de gerçekleşir ve bu basamakta saf polimerin %5,6’sı bozunmuştur. İkinci basamak ise 286 °C’de gerçekleşmiştir ve bu basamakta da maddenin yaklaşık %95’i bozunmuştur. Maksimum bozunmanın gerçekleştiği bu basamak, PBMA’nın ana zincirinin bozunmasını düşündürmektedir. 600 °C’de, analiz sonunda saf PBMA’nın tamamının bozunduğu görülmüştür. Literatürden, saf PBMA’nın 2 basamakta bozunduğu bilinmektedir. Birinci basamakta PBMA’da bulunan zayıf vinil uç grupları ~250 °C civarında bozulmaya başlar, ikinci basamak ise maksimum kütle kaybının gerçekleştiği ~300 °C sıcaklıktır ve bu basamakta PBMA zincir yapısı tamamen bozunmaktadır. Saf PBMA örneğinde 400 °C’den sonra bozunmadan kalan herhangi bir madde olmadığı da bilinmektedir (Suhailath ve Ramesan 2018a, Suhailath ve Ramesan 2018b). TG eğrilerinden, PBMA/BN nanokompozitlerinin de saf PBMA’ya benzer şekilde bozunma davranışına sahip olduğu anlaşılmıştır. Kütlece %1, %2,5 ve %5 BN içeren PBMA/BN

nanokompozitlerinin ilk bozunma sıcaklığı değerleri sırasıyla 160 °C, 195 °C ve 180 °C olarak ve ikinci bozunma sıcaklığı değerleri sırasıyla 313 °C, 294 °C ve 311 °C olarak belirlenmiştir. Ayrıca, 600 °C’de kalan madde miktarları ise sırasıyla %2, %2,1 ve %5,6 olarak bulunmuştur ve bu durum PBMA matrisine ilave edilen kararlı BN miktarları ile orantılıdır.

BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT katkılı PBMA nanokompozitlerinin TG eğrilerinden, bu nanokompozitlerin tek basamakta bozunduğu ve termal stabilitelerinin saf PBMA’dan daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Kütlece %1, %2,5 ve %5 modifiye bor nitrid içeren PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> nanokompozitlerinin maksimum bozunma sıcaklığı değerleri sırasıyla 398 °C, 363 °C ve 403 °C olarak belirlenmiştir. Ayrıca, bu nanokompozitlere ait 600 °C’de kalan madde miktarları ise sırasıyla %2,5, %3,4 ve %6,0 olarak hesaplanmıştır. Kütlece %1, %2,5 ve %5 BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT içeren PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT nanokompozitlerinin maksimum bozunma sıcaklığı değerleri ise sırasıyla 363 °C, 381 °C ve 384 °C olarak belirlenmiştir ve bu nanokompozitlere ait 600 °C’de kalan madde miktarları ise sırasıyla %0,7, %2,5 ve %5,4 olarak bulunmuştur. BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT nano parçacıklarının ilave edilmesiyle PBMA’nın termal kararlılığında meydana gelen bu artış, dolgu maddeleri ile PBMA matrisi arasındaki etkili ara yüzey etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, kütlece dolgu maddesi içeriğindeki artışla birlikte rezidü miktarında gözlenen artış, saf PBMA ile karşılaştırıldığında nanokompozitlerin bozunma eğiliminin azaldığını göstermektedir. Bu durum, nano yapılı dolgu maddelerinin etkileşimi sonucunda saf polimerin engellenmiş segmental hareketliliğinden kaynaklanmaktadır (Suhailath ve Ramesan 2018b).

#### 4.2.3. DSC Analizleri

Çalışmada matris olarak kullanılan saf PBMA ve BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile farklı oranlarla (kütlece %1, %2,5 ve %5) sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin DSC termogramlarından elde edilen ve Tablo 3.3’te verilen camsı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) incelendiğinde, saf PBMA’nın T<sub>g</sub> değeri 29,4 °C olarak görülmüştür. Bu değer, literatürde 20 °C, 20,6 °C, 21,54 °C ve 24,64 °C olarak bulunan PBMA’ya ait camsı geçiş sıcaklıkları ile uyumludur (Suhailath 2016, Suhailath ve

Ramesan 2018a, Suhailath ve Ramesan 2020). Nanokompozitlerin  $T_g$  değerlerinin dolgu maddesinin ilave edilmesiyle saf PBMA'ya kıyasla artış gösterdiği görülmüştür. Bu durum, BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddelerinin PBMA matriksi ile güçlü bir etkileşim göstermesine atfedilir. Çünkü, dolgu maddelerinin polimer matriksi ile etkileşiminin, polimer zincirinin düzenini ve segmental hareketliliğini değiştirdiği ve bunun da  $T_g$  değerlerini değiştirdiği bilinmektedir (Džunuzović 2009). Tablo 3.3'te görüldüğü gibi, kütlece %1, %2,5 ve %5 BN içeren PBMA/BN nanokompozitlerinin  $T_g$  değerleri sırasıyla 30 °C, 34,8 °C ve 40 °C olarak; kütlece %1, %2,5 ve %5 BN-Ph-NH<sub>2</sub> içeren PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub> nanokompozitlerinin  $T_g$  değerleri sırasıyla 32,3 °C, 36,3 °C ve 41,3 °C olarak; kütlece %1, %2,5 ve %5 BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT içeren PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT nanokompozitlerinin  $T_g$  değerleri sırasıyla 36,6 °C, 37,9 °C ve 37,6 °C olarak bulunmuştur. Bir polimer matriksine, nano dolgu maddelerinin eklenmesi genellikle  $T_g$  değerlerini arttırmaktadır. Bunun nedeni, nano partiküllerin daha yüksek miktarlarda yüklenmesiyle partikül-partikül mesafesinin kısa olması ve bu durumun da hareketsiz polimer zincirinin artmasına ve dolayısıyla artan  $T_g$  değerlerine yol açmasıdır (Ramesan ve Santhi 2017).

#### 4.2.4. SEM Analizleri

Çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA ve BN, BN-Ph-NH<sub>2</sub> ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddeleri ile farklı oranlarla (kütlece %1, %2,5 ve %5) sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin sırasıyla Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te verilen SEM mikrografları incelendiğinde, saf PBMA filminin pürüzsüz ve homojen bir yüzey morfolojisi sergilediği görülmüştür. Farklı dolgu maddeleri kullanılarak hazırlanan PBMA nanokompozitlerinin SEM görüntülerinde ise, PBMA matriksinde nano partiküllerin homojen dağılımı görülmektedir ve bu dağılım dolgu maddeleri ile PBMA matriksi arasında gerçekleşen maksimum ara yüzey etkileşimini desteklemektedir. Ayrıca, PBMA matriksinde dolgu maddelerinin homojen dağılım oranının, kütlece %1, %2,5 ve %5 dolgu maddesi içeriğindeki artışla beraber azalma eğiliminde olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Çünkü, dolgu maddesi olarak kullanılan nano parçacıklar arası mesafe daha yüksek dolgu maddesi miktarlarının ilave edilmesinde daha azalır ve bu nedenle dolgu maddesi olarak kullanılan nano parçacıklar birbirleriyle aglomerasyon eğilimindedirler.

#### 4.2.5. Termal Kinetik Analizleri

Çalışmada matriks olarak kullanılan saf PBMA filminin; BN ve BN-Ph-NH<sub>2</sub> dolgu maddeleri ile elde edilen PBMA nanokompozitlerinden termal kararlılığı en iyi olan nanokompozitler ve BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT dolgu maddesi ile farklı oranlarla (kütlece %1, %2,5 ve %5) sentezlenen PBMA nanokompozitlerinin 30-600 °C aralığında ve azot atmosferinde 5, 10, 15, 20 °C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilen termal kinetik analizlerinden elde edilen veriler KAS ve FWO eşitlikleri kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır ve aktivasyon enerjileri ve regrasyon katsayıları (R<sup>2</sup>) Tablo 4.1’de verilmiştir. Tabloda verilen regrasyon değerleri KAS eşitliği için 0,86-0,98 aralığında ve FWO eşitliği için 0,88-0,99 aralığında hesaplanmıştır. Bu değerlere göre her iki eşitlik ile hesaplanan aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında, saf PBMA ve PBMA nanokompozitleri için aktivasyon enerjilerinin FWO eşitliği ile daha uyumlu olduğu anlaşılmıştır. KAS ve FWO yöntemlerine göre, BN ve BN-Ph-NH<sub>2</sub> dolgu maddeleri ile elde edilen PBMA nanokompozitlerinin aktivasyon enerjileri saf PBMA’dan daha düşüktür. BN ve BN-Ph-NH<sub>2</sub> ilavesi ile birlikte PBMA’nın kristalizasyonunun başlaması için gerekli olan enerji eşik değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Ancak BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT katkılı PBMA nanokompozitleri ile saf PBMA kıyaslandığında, nanokompozitlerin artan dolgu maddesi oranları ile birlikte daha yüksek aktivasyon enerjisi değerlerine sahip olduğu görülmüştür ve PBMA/BN-Ph-NH<sub>2</sub>-CO-MWCNT (wt.%5) nanokompozitinin aktivasyon enerjisi en yüksektir.

Tablo 4.1. Saf PBMA ve PBMA nanokompozitlerinin KAS ve FWO eşitlikleri kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi (kJ/mol) ve R<sup>2</sup> değerleri

Örnekler	KAS eşitliği		FWO eşitliği	
	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	R <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
PBMA	147,4	0,94	149,1	0,95
PBMA/BN (wt.%5)	76,0	0,98	81,4	0,98
PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> (wt.%5)	80,0	0,87	86,4	0,90
PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%1)	182,5	0,86	183,7	0,88
PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%2,5)	208,1	0,96	208,2	0,96
PBMA/BN-Ph-NH <sub>2</sub> -CO-MWCNT (wt.%5)	238,6	0,98	237,3	0,99

## KAYNAKLAR

Aboulkas, A and El Harfi, K. (2008). Study of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of moroccan tarfaya oil shale and its kerogen. *Oil Shale* 25(4): 426-443.

Abuilaui, F. A., Laoui, T., Al-Harhi, M., Atieh, M. A. (2010). Modification and functionalization of multiwalled carbon nanotube (MWCNT) via fischer esterification. *The Arabian Journal for Science and Engineering* 35(1C): 37-48.

Açık, E. (2014). *Poly(Lactic Acid) based nanocomposites: Mechanical, thermal and rheological properties and morphology*. Doktora Tezi The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University Ankara.

Adams, F. C. and Barbantei, C. (2013). Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86: 3-13.

Adeosun, S. O., Lawal, G. I., Balogun, S. A., Akpan, E. I. (2012). Review of green polymer nanocomposites. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 11(04): 385

Alagarasi, A. (2011) *Introduction to Nanomaterials*. Chapter 1: 76.

Alexandre, M. and Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering Reports*, 28: 1-63.

Alharbi, A. N. (2018) *Deformation of hexagonal boron nitride*. PhD Thesis The University of Manchester Faculty of Science and Engineering UK.

Arı, A. G. (2009). *Polimer nanokompozitlerin özelliklerine değişik nanopartiküllerin etkisinin incelenmesi*. Doktora Tezi İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İstanbul.

Ateş, H. and Bahçeci, E. (2015). Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* 3(2): 492-494.

Atkinson, W. I. (2004). Nanocosm-nanotechnology and the big changes coming from the inconceivably small. *AMACOM* 36-39.

Baysal, B. (1981). *Polimer Kimyası*. İTÜ Yayınları Cilt 1.

Bellucci, S. (2005). Carbon nanotubes: physics and applications. *Physica Status Solidi C* 2(1): 34-47.

Beyer, G. (2002). Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. *Plastics, Additives and Compounding* 4(10): 22-28.

Bhushan, B. (Ed.) (2004). *Handbook of Nanotechnology*. Springer.

Birkholz, M. (2006). Principles of X-ray Diffraction. in *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Weinheim, Wiley.

Branca, C., Fruster, F., Magazu, V., Mangione, A. (2004). Characterization of carbon nanotubes by TEM and Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* 108: 3469–3473.

Bresnehan, M. S. (2013). *Synthesis and characterization of hexagonal boron nitride for integration with graphene electronics*. PhD Thesis The Pennsylvania State University The Graduate School Department of Materials Science and Engineering.

Brundle, C. R., Evans, C. A., Wilson, S. (1992). *Encyclopedia of material characterization*. Stoneham: Butxetworch-Heinemann.

Buzea, C. and Pacheco, I. (2016). Nanomaterials and their Classification. *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials* 3-45.

Campbell, D., Pethrick, R. A., White, J. R. (2000). *Polymer characterization: Physical techniques*. Cheltenham: Chapman and Hall.

Chakraborty, S., Chattopadhyay, J., Peng, H., Chen, Z., Mukherjee, A., Arvidson, R. S., Hauge, R. H., Billups, W. E. (2006). Surface area measurement of functionalized single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* 110(49): 24812–24815.

Chazeau, L., Gauthier, C., Vigier, G., Cavallé, J. Y. (2003). *Relationships between microstructural aspects and mechanical properties of polymer-based nanocomposites*. In 'Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites' (ed.:Nalwa H.S.), American Scientific Publishers, Los Angeles).

Cheng, H. K. F., Chong, M. F., Liu E, Zhou K, Li L (2014). Thermal decomposition kinetics of multiwalled carbon nanotube/polypropylene nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 117(1): 63-71.

Çamurlu, H. E., Mathur, S., Arslan, O., Akarsu, E. (2016). Modification of hexagonal boron nitride nanoparticles with fluorosilane. *Ceramics International* 42(5):6312-6318.

Drexler, K. E., Peterson C, Pergamit, G. (1991). *Unbounding the Future*. William Morrow New York.

Džunuzović, E., Marinović-Cincović, M., Vuković, J., Jeremić, K., Nedeljković, J. M. (2009). Thermal properties of PMMA/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by in-situ bulk polymerization. *Polymer Composites* 30(6): 737-742.

Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., Abasi, M., Hanifehpour, Y., Joo, S. W. (2014). Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters* 9: 393.

Erickson, K. J. (2012). *Synthesis and functionalization of carbon and boron nitride nanomaterials and their applications*. PhD thesis University of Californi Berkele.

Ferreira, F. V., Cividanes, L. D. S., Brito, F. S., de Menezes, B. R. C., Franceschi, W., Simonetti, E. A. N., Thim, G. P. (2016). Functionalization of carbon nanotube and applications. *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology* 31-61.

Feynman, R. (1960). There's Plenty of Room at the Bottom (reprint from speech given at annual meeting of the West Coast section of the American Physical Society). *Engineering and Science* 23: 22-36.

Fraczek-Szczypta, A., Menaszek, E., Syeda, T. B., Misra, A., Alavijeh, M., Adu, J., Blazewicz, S. (2012). Effect of MWCNT surface and chemical modification on in vitro cellular response. *Journal of Nanoparticle Research* 14(10): 1181.

<http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/nanomalzemelerin-snflandrlmas.html>

<http://www.mee-inc.com/sem.html>

<http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/>

Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354: 56-58

Işık, F. (2005). *Nanocomposites based on blends of polyethylene*. Doktora Tezi The Graduate School of Natural and Applied Sciences Of Middle East Technical University Ankara.

İlyasoğlu, H. and Özcelik, B. (2011). Determination of seasonal changes in olive oil by using Differential Scanning Calorimetry heating thermogram. *Journal of the American Chemical Society* 88(7): 907-913.

Joni, I. M., Balgis, R., Ogi, T., Iwaki, T., Okuyama, K. (2011). Surface functionalization for dispersing and stabilizing hexagonal boron nitride nanoparticle by bead milling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 388(1-3): 49-58.

Kamel, S. (2007). Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites. A mini review, *eXPRESS Polymer Letters* 1(9): 546-575.

Kesen, F. (2020). *Sol-Jel yöntemi ile grafen ve bor nitrür nanotabaka ile katkılanmış TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilim Dalı, Mersin.

Kumar, A. M. and Gasem, Z. M. (2015). Effect of functionalization of carbon nanotubes on mechanical and electrochemical behavior of polyaniline nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology* 276:416-423.

Lale, A., Bernard, S., Demirci, U. B. (2018). Boron nitride for hydrogen storage. *ChemPlusChem* 83: 893-903.

Le, V. T., Ngo, C. L., Le, Q. T., Ngo, T. T., Nguyen, D. N., Vu, M. T. (2013). Surface modification and functionalization of carbon nanotube with some organic compounds. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 4(3) 035017.



Lin, Y., Bunker, C. E., Fernando, K. A. S., Jonnell, J. W. (2012). Aqueously dispersed silver nanoparticle-decorated boron nitride nanosheets for reusable, thermal oxidation-resistant surface enhanced Raman Spectroscopy (SERS) devices. *ACS Applied Materials & Interfaces* 4(2): 1110-1117.

Liu, Z., Gong, Y., Zhou, W., Ma, L., Yu, J., Idrobo, J., Jung, J., MacDonald, A. H., Vajtai, R., Lou, J., Ajayan, P. M. (2013). Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride. *Nature Communications* 4: 2541

Manjunatha, S. B., Biradar, D., Aladakatti, Y. R. (2016). Nanotechnology and its applications in agriculture: A review. *Journal of Farm Science* 29(1): 1-13.

Montazeri, A. and Naghdabadi, R. (2009). Study the effect of viscoelastic matrix model on the stability of CNT/polymer composites by multiscale modeling. *Polymer Composites* 30(11): 1545-1551.

Moradi, L. and Zare, M. (2018). Ultrasound-promoted green synthesis of 1,4-dihydropyridines using functionalized MWCNTs as a highly efficient heterogeneous catalyst. *Green Chemistry Letters and Reviews* 11(3): 197-208.

Muthu, R. N., Rajashabala, S., Kannan, R. (2016). Synthesis, characterization of hexagonal boron nitride nanoparticles decorated halloysite nanoclay composite and its application as hydrogen storage medium. *Renewable Energy* 90: 554-564.

Naresh, M. R., Rajashabala, S., Kannan, R. (2016). Hexagonal boron nitride (h-BN) nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) for hydrogen storage. *Renewable Energy* 85: 387-394.

Nayak, L., Rahaman, M., Khastgir, D., Chaki, T. K. (2017). Thermal degradation kinetics of polyimide nanocomposites from different carbon nanofillers: Applicability of different theoretical models. *Journal of Applied Polymer Science* 135(7): 45862.

Okada, A., Kawasumi, M., Kurauchi, T., Kamigaito, O. (1987). Synthesis and characterization of a Nylon 6-Clay hybrid. *ACS Division of Polymer Chemistry* 28(2): 447-450.

Örs, A. (2009). *Karbon nanotüplerin polimerler ile fonksiyonlaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü 5: 18-23

Özden, G. (2004). *Synthesis and characterization of polystyrene clay nanocomposites*. Yüksek Lisans Tezi The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University Ankara.

Pakdel, A., Zhi, C., Nakayama, T., Bando, Y., Golberg, D. (2012). A comprehensive analysis of the CVD growth of boron nitride nanotubes. *Nanotechnology* 23(21): 215601.

Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsá, R. R., Rousset, A. (2001). Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* 39(4): 507-514.

Ramesan, M. T. and Santhi, V. (2017). In situ synthesis, characterization, conductivity studies of polypyrrole/silver doped zinc oxide nanocomposites and their application for ammonia gas sensing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28(24): 18804-18814.

Ruska, E. (1987). The Development of the electron and of electron microscopy. *Bioscience Reports* 7: 607-629.

Ryu, J. and Han, M. (2014). Improvement of the mechanical and electrical properties of polyamide 6 nanocomposites by non-covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* 102:169-175.

Sainsbury, T., Satti, A., May, P., Wang, Z., McGovern, I., Gun'ko, Y.K., Coleman, J. (2012). Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets. *Journal of the American Chemical Society* 134(45): 18758-18771.

Selek Özbudak, A. (2021). *Bor nitür-karbon nanotüp yapılarının sentezi, karakterizasyonu ve hidrojen depolamada kullanımı*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.

Shaffer, M. S. P. and Windle, A. H. (1999). Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites. *Advanced Materials* 11(11): 937-941.

Singh, A., Dubey, S., Dubey, H. K. (2019). Nanotechnology: The future engineering. *International Journal of Advance and Innovative Research* 6(2): 230-234.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. (1998). *Principles of Instrumental Analysis*. 5<sup>th</sup> ed Saunders College Publishing London 798-808, 546-553.

Suhailath, K., Ramesan, M. T., Naufal, B., Periyat, P., Jasna, V. C., Jayakrishnan, P. (2016). Synthesis, characterisation and flame, thermal and electrical properties of poly (n-butyl methacrylate)/titanium dioxide nanocomposites. *Polymer Bulletin* 74(3): 671-688.

Suhailath, K. and Ramesan, M. T. (2017). Synthesis, characterisation and flame, thermal and electrical properties of poly (n-butyl methacrylate)/titanium dioxide nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28: 13797-13805.

Suhailath, K. and Ramesan, M. T. (2018a). Investigations on the structural, mechanical, thermal, and electrical properties of Ce-doped TiO<sub>2</sub>/poly(n-butyl methacrylate) nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135(4), 2159-2169.

Suhailath, K. and Ramesan, M. T. (2018b). Effect of neodymium-doped titanium dioxide nanoparticles on the structural, mechanical, and electrical properties of poly(butyl methacrylate) nanocomposites. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 25(1): 9-18.

Suhailath, K. and Ramesan, M. T. (2020) Effect of ceria nanoparticles on mechanical properties, thermal and dielectric properties of poly (butyl methacrylate) nanocomposites. *Polymer Composites*, 1-11.

Swann, G. and Patwardhan, S. (2011). Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for assessing biogenic silica sample purity in geochemical analysis and palaeoenvironmental research. *Climate of the Past* 7: 65-74.

Thostenson, E. T., Ren, Z., Chou, T. W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* 61: 1899-1912.

Varghese, S., Karger-Kocsis, J. (2003). Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer* 44: 4921-4927.

Vassilio, A. A., Chrissafis, K., Bikiaris, D. N. (2009). Thermal degradation kinetics of in situ prepared PET nanocomposites with acid-treated multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 100(3): 1063-1071.

Wang, X., Zhi, C., Weng, Q., Bando, Y., Golberg, D. (2013). Boron nitride nanosheets: novel syntheses and applications in polymeric composites. *Journal of Physics: Conference Series* 471(1): 012003.

Whatmore, R. W. and Corbett, J. (1995). Nanotechnology in the Marketplace. *Computing and Control Journal* 105-107.

Yang, I. K. and Hu, C. C. (2006). Preparation and rheological characterization of poly(nbutyl methacrylate)/montmorillonite composites. *European Polymer Journal* 42: 402-409.

Zeng, H., Zhi, C., Zhang, Z., Wei, X., Guo, W., Bando, Y., Golberg, D. (2010). White graphenes: boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping. *Nano Letters* 10(12): 5049-5055.

Zhao, L., Wang, Z. B., Sui, X. L., Yin, G. P. (2014). Effect of multiwalled carbon nanotubes with different specific surface areas on the stability of supported Pt catalysts. *Journal of Power Sources* 245: 637-643.