KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GRAFEN OKSİT VE İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT ESASLI UYUMLAŞTIRILMIŞ PET/ PBT KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MİRAY GÖZDE ATILGAN

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GRAFEN OKSİT VE İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT ESASLI UYUMLAŞTIRILMIŞ PET/ PBT KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MİRAY GÖZDE ATILGAN

Doç.Dr. Ayşe AYTAÇ		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Dr. Öğr. Üyesi Merve DANDAN DOĞANCI		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Dr. Öğr. Üyesi Sema ALLI		
Jüri Üyesi,	**Düzce Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 01.02.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bilgisini bana sabırla aktaran, her konuda bana destek olan ve bu projede yer almam için bana güvenen değerli hocam Doç.Dr. Ayşe Aytaç'a üzerimdeki emeklerinden dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni büyüten, bu yaşıma getiren, okutan, her zaman her koşulda bana destek olup sevgisini eksik etmeyen, başarılı olacağıma her zaman inanan sevgili annem ve babama bana duydukları sonsuz güven ve destekleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tanıdığım günden itibaren bana her konuda destek olan, sabırla anlayışla her zaman yanımda olan kendisine duyduğum sevgiyi asla kelimelerle anlatamayacağım değerli eşim Akın Atılgan' a ve beni her zaman kızları gibi gören ve manevi desteğini asla eksik etmeyen Atılgan ailesine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Birlikte çalıştığım proje arkadaşım ve geleceğin başarılı akademisyen adayı olan doktora öğrencisi Bedriye Üçpınar Durmaz'a bana her türlü konuda destek verip, sabırla bildiği herşeyi anlatıp öğrenmemi sağladığı için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansa başlamamda beni teşvik eden değerli yöneticim Feridun Özbay' a, her türlü bilgisi ve tecrübesiyle ufkumu genişleten, pratikte ve teoride beni her zaman destekleyip yanımda olan, her zaman bilimle ilerlememi sağlayan değerli yöneticim Cem Özkan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman ve her koşulda yanımda olan kardeşlerim Hilal Nakbay Akkaya ve Pınar Avcı' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım

Bu çalışmayı 119M009 No'lu 1002 Hızlı Destek Projesi kapsamında desteklediği için Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2021 Miray Gözde ATILGAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 4
1.1. Polimerler 4
1.2. Polietilen Teraftalat (PET) 4
1.3. Polibütilen Teraftalat (PBT) 6
1.4. PET/ PBT Karışımları ve Uyumlaştırılması 8
1.5. Grafen, Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit 9
1.6. Joncryl 11
1.7. Literatürde PET/ PBT Karışımları İle İlgili Yapılmış Çalışmalar 12
1.8. Kullanılan Malzeme Üretim Yöntemleri 15
1.8.1. Ekstrüzyon 15
1.8.2. Enjeksiyonlu kalıplama 17
1.9. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri 18
1.9.1. Çekme testi 18
1.9.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 20
1.9.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 21
1.9.4. Dinamik mekanik analiz (DMA) 21
1.9.5. Termogravimetrik analiz (TGA) 23
1.9.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) 23
1.9.7. Isıl iletkenlik 24
1.9.8. Elektriksel iletkenlik 24
2. MALZEMELER VE METOD 26
2.1. Malzemeler 26
2.2. Nanokompozitlerin Hazırlanması 27
2.3. Kompozitlerin Üretilmesi 28
2.4. Karakterizasyon 29
2.4.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 29
2.4.2. Çekme testi 29
2.4.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) 30
2.4.4. Dinamik mekanik analiz (DMA) 31
2.4.5. Termogravimetrik analiz (TGA) 31
2.4.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) 32
2.4.7. Isıl iletkenlik 32
2.4.8. Elektriksel iletkenlik 32
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 34
3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları 34
3.2. Çekme Testi Analiz Sonuçları 37
3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analiz Sonuçları 43

3.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Sonuçları 48
3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları 54
3.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi Sonuçları 57
3.7. Isıl İletkenlik Analiz Sonuçları 60
3.8. Elektriksel İletkenlik Analiz Sonuçları 61
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 63
KAYNAKLAR 66
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 72
ÖZGEÇMİŞ 73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Poli (etilen tereftalat) sentezi 5
Şekil 1.2. PBT' nin DMT- esaslı yol ile sentezlenme aşamaları 7
Şekil 1.3. PBT' nin TPA-esaslı yol ile sentezlenmesi 7
Şekil 1.4. Joncryl' in kimyasal yapısı 12
Şekil 1.5. Ekstruder çeşitleri (a) Çift vidalı ekstruder, (b) Tek vidalı ekstruder 16
Şekil 1.6. Enjeksiyonlu kalıplama sürecinin basamakları 17
Şekil 1.7. Tipik bir çekme testi cihazı 18
Şekil 1.8. Çekme cihazının temel bileşenleri 19
Şekil 1.9. Polimerik malzemeler için tipik bir gerilim- gerinim eğrisi 20
Şekil 1.10. FTIR cihazının çalışma şeması 21
Şekil 1.11. Dinamik mekanik analiz cihazı tasarımı 22
Şekil 1.12. Tipik amorf bir polimer için DMA eğrileri 22
Şekil 1.13. TGA cihazının şematik görünümü 23
Şekil 1.14. SEM cihazının çalışma mekanizması 24
Şekil 1.15. Elektriksel iletkenliğe göre malzemelerin kullanım alanları ve dağılıma bağlı olarak perkolasyon eşiği (Spitalsky Z., ve diğ.2010) 25
Şekil 2.1. DSM Xplore mini ekstruder 28
Şekil 2.2. DSM Xplore enjeksiyonlu kalıplama cihazı 29
Şekil 2.3. Örnek bir FTIR cihazı gösterimi 29
Şekil 2.4. Çekme Testi Cihazı 30
Şekil 2.5. Kullanılan Mettler Toledo DSC 1 Cihazı 30
Şekil 2.6. Örnek Metravib DMA 50 Cihazı 31
Şekil 2.7. Örnek Mettler Toledo TGA 1 cihazı 32
Şekil 2.8. Hacimsel özdirenç ölçüm kiti 33
Şekil 3.1. GO, rGO ve Joncryl' in FTIR Spektrumları 34
Şekil 3.2. Uyumlaştırılmamış PET/PBT/GO nanokompozitlerinin FTIR spektrumları 35
Şekil 3.3. Uyumlaştırılmış PET/PBT/GO nanokompozitlerinin FTIR spektrumları 36
Şekil 3.4. Uyumlaştırılmamış PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin FTIR spektrumları 36
Şekil 3.5. Uyumlaştırılmamış PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin FTIR spektrumları 37
Şekil 3.6. PET/PBT/GO ve uyumlaştırıcı içeren PET/PBT/GO nanokompozitlerinin çekme dayanımı değerleri 38
Şekil 3.7. PET/PBT/rGO ve uyumlaştırıcı içeren PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin çekme dayanımı değerleri 39
Şekil 3.8. Kompozitlerin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri 40
Şekil 3.9. PET/PBT/GO ve uyumlaştırılmış PET/PBT/GO nanokompozitlerinin % kopma uzaması değerleri 41
Şekil 3.10. PET/PBT/rGO ve uyumlaştırılmış PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin % kopma uzaması değerleri 41

Şekil 3.11. Kompozitlerin karşılaştırmalı kopma uzaması değerleri 42
Şekil 3.12. Nanokompozitlerin karşılaştırmalı modül değerleri 43
Şekil 3.13. GO içeren nanokompozitlerin DSC eğrileri 44
Şekil 3.14. GO ve uyumlaştırılmış PET/PBT/GO içeren kompozitlerin DSC eğrileri..... 44
Şekil 3.15. rGO içeren kompozitlerin DSC eğrileri..... 45
Şekil 3.16. Uyumlaştırılmış PET/PBT/rGO içeren kompozitlerin DSC eğrileri..... 45
Şekil 3.17. %1 GO ve uyumlaştırıcı eklenen nanokompozitlerin depo modülü değerleri 49
Şekil 3.18. Artan oranlarda uyumlaştırıcı eklenen 3 GO kodlu nanokompozitlerin depo modülü değerleri 49
Şekil 3.19. Artan oranlarda uyumlaştırıcı eklenen 5 GO kodlu nanokompozitlerin depo modülü değerleri 50
Şekil 3.20. GO ve uyumlaştırıcı içeren tüm nanokompozitlerin karşılaştırmalı olarak depo modülü değerleri..... 50
Şekil 3.21. PET/PBT/GO nanokompozitlerinin sönümleme faktörü değerleri..... 51
Şekil 3.22. %1 rGO ve %1rGO-% 1 uyumlaştırıcı eklenen nanokompozitlerin depo modülü karşılaştırılması 52
Şekil 3.23. Artan oranlarda uyumlaştırıcı eklenen 3rGO kodlu nanokompozitlerinin depo modülü değerleri 52
Şekil 3.24. Artan oranlarda uyumlaştırıcı eklenen 5 rGO kodlu nanokompozitlerin depo modülü değerleri 53
Şekil 3.25. PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin depolama modülü eğrileri 53
Şekil 3.26. rGO ve rGO-J eklenen kompozitlerin sönümleme modülü (tan δ) değerleri 54
Şekil 3.27. Uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış PET/PBT/GO nanokompozitlerinin TGA eğrileri..... 55
Şekil 3.28. Uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin TGA eğrileri..... 55
Şekil 3.29. PET/PBT/GO ve uyumlaştırılmış PET/PBT/GO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (x1000)..... 58
Şekil 3.30. PET/PBT/rGO ve uyumlaştırılmış PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (x1000)..... 59
Şekil 3.31. PET/PBT/GO nanokompozitlerinin ısıl iletkenlik değerleri 60
Şekil 3.32. PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin ısıl iletkenlik değerleri 60
Şekil 3.33. Nanokompozitlerin karşılaştırmalı hacimsel özdirenç değerleri 61

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler 26
Tablo 2.2. Hazırlanan nanokompozitlerin kodları ve yüzde bileşimleri 27
Tablo 3.1. Kompozitlerin DSC sonuçları 47
Tablo 3.2. GO ve uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin TGA sonuçları 56
Tablo 3.3. rGO ve uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin TGA sonuçları 57
Tablo 3.4. Kompozitlerin hacimsel özdirenç değerleri 62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T	: Sıcaklık (°C)
tan δ	: Sönümleme faktörü
E’	: Depo modülü (Pa)
E’’	: Kayıp modülü (Pa)
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı (°C)
T_m	: Erime sıcaklığı (°C)
T_{cc}	: Soğuk kristalizasyon sıcaklığı (°C)
ΔH_{cc}	: Soğuk kristalizasyon entalpisini (J/g)
ΔH_f	: Erime entalpisi (J/g)
$\%X_c$	: Yüzde kristallenme
Td_5	: % 5 kütle kaybındaki bozunma sıcaklığı (°C)
Td_{10}	: % 10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklığı (°C)
T_{max}	: Maksimum bozunma sıcaklığı (°C)

Kısaltmalar

DMA	: Dynamic Mechanical Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)
DSC	: Differantial ScanningCalorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi)
GO	: Graphene Oxide (Grafen Oksit)
Joncryl	: Stiren Akrilik Temelli Joncryl
PBT	: Poli (bütilen tereftalat)
PET	: Poli (etilen tereftalat)
rGO	: Reduced Graphene Oxide (İndirgenmiş Grafen Oksit)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskop)
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
WAXD	: Wide Angle X-ray Diffraction (Geniş Açılı X-ışını Kırınımı)

GRAFEN OKSİT VE İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT ESASLI UYUMLAŞTIRILMIŞ PET/ PBT KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Polimerlerin karıştırılması ile daha iyi mekanik özelliklere sahip olan yeni polimerik malzemelerin elde edilmesi günümüzde çok sık olarak kullanılan bir yöntemdir. Bazı polimerlerin karışımları uyumlu olmadıkları için saf polimerlere göre daha düşük mekanik özellikler gösterebilirler. Polimerleri uyumlu hale getirmek için kullanılan ekonomik ve basit bir yol karışımda uygun uyumlaştırıcı kullanılmasıdır. Kullanılacak olan uyumlaştırıcıların polimerik malzeme ve kullanılan ek takviyeler ile bağ yapabilecek fonksiyonel gruplara sahip olması gerekmektedir. Bu çalışmada uyumlaştırıcı olarak Joncryl kullanılmıştır. Tez çalışmasında uyumlaştırılmış Poli (Etilen Teraftalat)/ (PET)/Poli (Bütilen Teraftalat) (PBT) karışımına farklı oranlarda Grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO) eklenerek kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesine çalışılmıştır. Nanokompozitler eriyik harmanlama ile ekstruderde üretilmiş ve enjeksiyon kalıplama ile kalıplanmıştır. Elde edilen kompozitlere fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), çekme testi, dinamik mekanik analiz (DMA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termogravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Kompozitlerin mekanik, kimyasal yapı, elektriksel ve ısıl özellikleri incelenmiştir. Yapılan incelemeler birlikte değerlendirildiği zaman, GO ve rGO'nun PET/PBT karışımlarının mekanik ve ısıl özelliklerini iyileştirdiği, Joncryl'in PET/PBT/GO ve PET/PBT/rGO kompozitleri için uygun bir uyumlaştırıcı olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Grafen Oksit, İndirgenmiş Grafen Oksit, Poli (Bütilen Teraftalat), Poli (Etilen Teraftalat), Uyumlaştırma.

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF GRAPHEN OXIDE AND REDUCED GRAPHEN OXIDE BASED COMPATIBILIZED PET / PBT COMPOSITES

ABSTRACT

Blending polymers to obtain new polymeric materials with better mechanical properties is a method used quite frequently today. Since the blending of some polymers is not compatible, they may show lower mechanical properties than pure polymers. An economical and simple way to make polymers compatible is to use a suitable compatibilizer in the blending. The compatibilizers to be used must have functional groups that can bond with the polymeric material and additional reinforcements used. In this study, Joncryl was used as a compatibilizer. In this thesis study, different proportions of Graphene Oxide (GO) and reduced Graphene Oxide (rGO) were added to the compatibilized Poly (Ethylene Terephthalate) / (PET) / Poly (Butylene Terephthalate) (PBT) blending to improve the properties of the composites. The nanocomposites were produced by melt-blending extrusion and moulded by injection moulding. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), tensile test, dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) analysis were performed on the obtained nanocomposites. Mechanical, chemical structure, electrical and thermal properties of the composites have been examined. When all examinations were evaluated together as a whole, it was seen that GO and rGO improved the mechanical and thermal properties of PET/PBT blend and that Joncryl was a suitable compatibilizer for PET/PBT/GO and PET/PBT/rGO composites.

Keywords: Graphene Oxide, Reduced Graphene Oxide, Poly (Butylene Terephthalate), Poly (Ethylene Terephthalate), Compatibilization.

GİRİŞ

Polimer karışımları, günümüzde bilimsel ve endüstriyel alanda çok büyük ilgi odağı haline gelmiştir. Yeni polimerik malzeme arayışında, polimerlerin harmanlanması, yeni polimerik yapıların sentezlenmesine gerek kalmadan, malzemeden istenen özelliklerin elde edilmesi için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. (M. Szostak, 2009).

Polimerlerin harmanlanması işlemi; özelliklerini geliştirmek, polimerlerin işlenmesini iyileştirmek ve maliyetlerini düşürmek için giderek önemli bir hale gelmektedir. İstenilen özelliklerde ve kalitede bir karışım elde etmek hem süreç hem de ürün tasarımına dikkat edilmesi gereken bir konudur. Elektriksel özelliklerini iyileştirme, ısıl kararlılığı geliştirme ve yüzey özelliklerini özelleştirme, harmanlama ile elde edilebilecek özelliklerden sadece birkaçıdır. En basit harmanlar, ekstrüderlerde polimerlerin eriyikten karıştırılmasıyla elde edilebilir. Daha karmaşık karışımlarda, istenen özellikleri elde etmek için özel vida tasarımları veya özelleştirilmiş ekipman gerekebilir. Nihai karışımın özellikleri yalnızca işleme bağlı değil aynı zamanda kullanılan polimerlerin ısıl, mekanik ve reolojik özelliklerine de bağlıdır. Çoğu polimer harmanı karışamaz, bu da küçük bileşenin ana bileşen içinde ayrı bir dağılmış faz veya alan oluşturmasıyla sonuçlanır (Berry A. Morris, 2016).

Poli (etilen tereftalat) PET ve poli (bütilen tereftalat) PBT uzun yıllardır kullanılan, istenen birçok özelliğe sahip mühendislik polimerleri olarak bilinmektedir (M. Szostak, 2009). Yarı kristalin bir termoplastik polyester olan PET mükemmel kimyasal dirence, iyi mekanik ve elektronik özelliklere sahiptir. PET'in kristallenebilir doğası iyi bilinmektedir. Tamamen amorf bir PET elde etmek için, genellikle eriyikten hızlı bir şekilde soğutma yapılırken, yüksek kristalinite istendiğinde yavaş soğutma yapılır. Böylece, soğutma hızına bağlı olarak farklı kristalinite değerlerine sahip PET elde edilebilir. Kristal yapısı ve kristalinite yüzdesi işleme koşulları tarafından kontrol edilir. PET lif, film, yiyecek kapları, tekstil, ambalaj, fotoğraf filmi üretimi ve elektrik yalıtımı gibi oldukça geniş bir uygulama alanına sahiptir (Müller A. J ve diğ.,1987).

Diger yandan, Poli (bütilen tereftalat) (PBT) ise otomotiv, elektrik ve elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan mükemmel mekanik özelliklere, aşınma ve kimyasal dirence ve yüksek kristalizasyon hızına sahip önemli bir termoplastik, yarı kristalin polimerdir (X.Y. Yao. ve diğ., 2010).

PET ve PBT'nin harmanlanması saf polimerlerden daha iyi özelliklere sahip bir karışım elde etmek ve bu iki polimerin saf haldeki bazı özelliklerini iyileştirmek için tercih edilen bir yöntemdir (Aravinthan G ve Kale DD., 2005). PET ve PBT'nin harmanlanması literatürde birçok kez çalışılmış ve elde edilen kompozitler, saf polimerlerle karşılaştırılmıştır (Yu YS ve Choi KJ., 1997). Bununla birlikte, nispeten daha düşük mekanik özelliklere sahip olan PET/PBT karışımının kullanım alanları sınırlı kalmaktadır. Bu eksikliği iyileştirmek ve malzemeye yeni kullanım alanları oluşturmak için karışıma çeşitli katkı maddeleri ve dolgu maddeleri eklenebilir. Son yıllarda karbon siyahı, karbon nanotüp ve grafen gibi çeşitli nano dolgular bu amaçla tercih edilmektedir (Xing L., ve diğ., 2018).

Nanodolgular arasında, grafen mükemmel termal, mekanik ve elektrik özelliklere, geniş yüzey alanına ve yüksek en boy oranına sahiptir (Allen, M. ve diğ., 2009). Bu nedenle, bir polimer karışımında kullanıldığında, grafen karışımın ısıl, mekanik ve elektriksel özelliklerini etkili bir şekilde iyileştirebilir. (Park, S. J. ve Ruoff, R. S, 2009 ve Stankovich, S. ve diğ., 2006). Kompozit özelliklerinin iyileşmesi, grafenin matris içerisinde arayüzey etkileşiminin iyi olmasına bağlıdır.

Arayüzey etkileşimini arttırmak amacıyla uyumlaştırıcı kullanılması hem ekonomik hem de güvenlidir bir yöntemdir. Uyumlaştırıcılar polimerler ve takviye ile bağ kurabilecek fonksiyonel gruplara sahip olmalıdır (Du J, Cheng H-M., 2012 ve Song N, ve diğ., 2014). Tez çalışmasında Joncry uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Joncryl fonksiyonel epoksi grupları içeren, doğrusal olmayan bir yapıda geniş kullanım alanına sahip oligomerik bir zincir uzatıcı ve bağlanma ajanıdır (Karslı N. G., 2014).

Tez çalışması, 5 ayrı bölümden oluşmaktadır. Ilk bölümde polimerler, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, uyumlaştırıcılar ve çalışmada kullanılan malzemeler hakkında bilgiler verilmiş; polimerlerin karıştırılması, karıştırılması sırasında kullanılan cihazlar ve yöntemler, elde edilen ürünlere uygulanacak olan

karakterizasyon yöntemleri hakkında detaylı bilgi verilmiştir. Bölüm 2'de daha önceden literatürde yapılmış olan çalışmalara yer verilip, tez çalışması ile ilgili yapılan literatür incelemesi sunulmuştur. Bölüm 3'de kullanılan malzemelerin özellikleri, örneklerin üretimi ve karakterizasyon koşulları paylaşılmıştır. Bölüm 4'de karakterizasyon testleri sonuçlarına göre bulunan bulgular ve tartışma kısmına yer verilmiş olup, bölüm 5'de ise sonuçlar ve öneriler verilmiştir.

Bu tez çalışmasında; grafen türü farklı nanokatkıların termoplastik polyester karışımı üzerinde etkileri incelenmiştir. Matris olarak PET/PBT karışımı kullanılırken, karışımlarının uyumlaştırılması için belirlenen oranlarda Joncryl uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmada PET/PBT karışımına uyumlaştırıcı, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) eklenerek elde edilen nanokompozitlerin mekanik, ısıl, kimyasal ve morfolojik özellikleri belirlenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Polimerler

Polimerler, günlük hayatımızın her alanında yaygın olarak kullanılan plastik, kauçuk, sentetik lif, boya ve yapıştırıcılar gibi ürünlerin temel maddesidir. Polimer çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. Monomer adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler. Polimerleri diğer klasik kimyasal maddelerden ayıran en önemli özellik, moleküllerinin büyüklüğüdür. Polimerler, kimya, tekstil, fizik, elektronik, otomotiv, uzay, askeri, sağlık, kozmetik, boya, biyokimya, biyoloji, nanoteknoloji olmak üzere birçok alanda çeşitli yapılarda kullanılabilmektedir (M. Saçak, 1998).

Polimerleri sınıflandırmanın birkaç yöntemi vardır. Bu yöntemlerden biri, ısıl işleme tepkilerini kullanma yaklaşımını benimseyerek, termoplastikler ve termosetler olarak sınıflamaktır. Termoplastikler, ısıtıldığında eriyen ve soğutulduğunda yeniden katılaşan polimerlerdir; termosetler ise ısıtıldığında erimeyen, ancak yeterince yüksek sıcaklıklarda geri dönüşü olmayan bir şekilde bozularak ayrışan polimerlerdir. Bu sistem, iki grup arasında faydalı bir kimyasal ayrım olması üstünlüğüne sahiptir. Termoplastikler, esasen doğrusal veya hafif dallı polimer molekülleri içerirken, termosetler, kapsamlı bir üç boyutlu kovalent kimyasal bağlanma ağından oluşan büyük ölçüde çapraz bağlı malzemelerdir (Nicholson J.W.,2006).

1.2. Poli (Etilen Teraftalat) (PET)

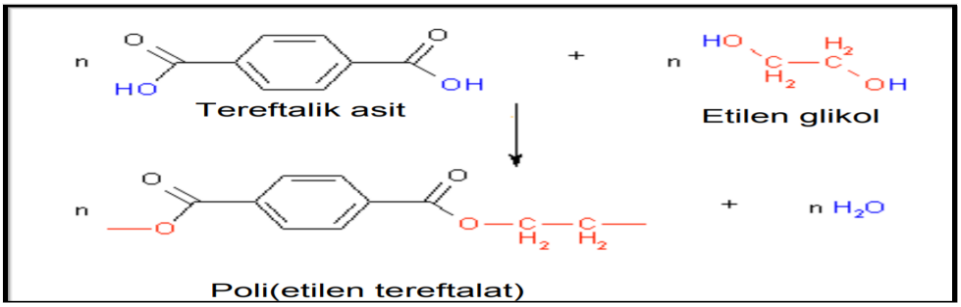
Poli (etilen tereftalat) (PET), yaygın olarak kullanılan termoplastik bir polyesterdir. Şişe, silikon, kalıp ve levha üretimi PET'in Avrupa'da ana uygulama alanları içine girer. Bu polyester, kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri nedeniyle bu uygulamalarda başarıyla kullanılır. PET geri dönüşümü, polimer geri dönüşümünün en başarılı ve yaygın örneklerinden birini temsil etmektedir (Torres N., 2000).

Calico Printer's Association of Manchester'ın çalışanları olan İngiliz kimyagerler John Rex Whinfield ve James Tennant Dickson, Wallace Carothers'ın ilk araştırmalarını ilerlettikten sonra PET sentezini başarıp, 1941'de patentini almışlardır (URL-1).

PET polar bir kimyasal yapıya sahiptir ve polar olduğundan moleküller arası çekim kuvveti büyüktür. PET molekülleri lineer ve ağ olmaksızın oluşmaktadır. PET moleküllerinin lineer olması ve ağ oluşturmaması, 80 °C'de bile formunu bozmamasına ve kırılmaya karşı dayanıklı olmasına olanak sağlar. Darbeye karşı dayanıklılığı azdır. Kayma ve kaynak olma özelliği iyidir. Yumuşamaya başladığı sıcaklık aşağı yukarı 70 ile 80 °C arasındadır. Erime noktası kristalizasyon derecesi ve polimerizasyon derecesine bağlı olarak 235 ve 260 °C arasındadır (URL-2).

PET uygulamalarını elyaf, şişeler ve endüstriyel kullanım olmak üzere üç ana kategoriye ayrılabilir. İçecek, yiyecek ve diğer sıvı kapları gibi sentetik liflerde; film, plastik ve mühendislik reçineleri gibi ısıyla şekillendirme uygulamalarında kullanılabilinir. PET'in yaygın olarak kullanıldığı iki uygulama pet şişeler ve kumaşlardır (JI Li-na, 2013).

PET elde etmek için monoetilen glikol ve saflaştırılmış tereftalik asit veya dimetil tereftalat hammaddeleri kullanılır. Tüm hammaddelerde yüksek saflık gereklidir. Tepkimenin ilk aşaması bis-hidroksietil tereftalatın oluşumudur. Bu malzemenin polimerizasyonu ile de PET oluşur. Polimerizasyonun derecesi, polimerizasyon koşullarının bir fonksiyonudur ve üretilen reçinenin özelliklerini önemli ölçüde etkiler. PET üretmek için monoetilen glikol ve saflaştırılmış tereftalik asit kullanmak günümüzde en çok kullanılan süreçtir (JI Li-na, 2013). Şekil 1.1.' de PET sentezi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.1. Poli (etilen tereftalat) sentezi.

1.3. Poli (Bütilen Teraftalat) (PBT)

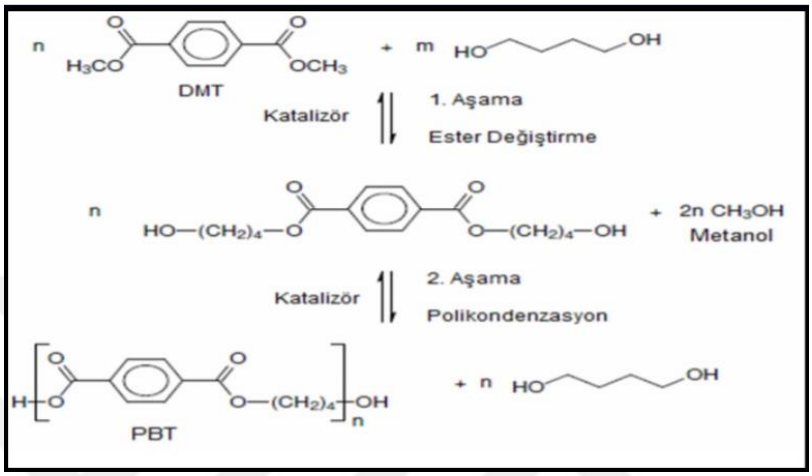
Bir mühendislik plastiği olarak bilinen poli (bütilen tereftalat) (PBT) iyi boyutsal kararlılık, dayanıklılık direnci, mekanik, elektrik özellikler ve kimyasal direnç gösterir. Elektronik cihazlarda, otomobillerde, mekanik ekipmanlarda ve diğer çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılır (X. Han ve diğ.,2014) (F. Xin ve diğ., 2017) (S. R. Kumar ve diğ., 2015).

PBT'in genel olarak kristalizasyon derecesi yaklaşık % 35- 40 civarında olup, camsı geçiş sıcaklığı (T_g)değeri 50- 60 °C arasındayken, erime sıcaklığı (T_m)ise 222- 232 °C arasındadır. PBT; iyi sürtünme özellikleri ve aşınma direnci, iyi hava şartlarına direnç, yüksek rijitlik ve sertlik, yüksek boyut kararlılığı, çevresel stresten çatlamaya karşı dayanıklılık gibi faydalı özelliklere sahiptir. Bu özellikler sayesinde; otomotiv sektörü, elektrikli sistem aksanları, ateşleme sistemi parçaları, sensörler, lamba fiksasyonları, konektörler, bobinler, soketler ve anahtarlar gibi kullanım alanları, PBT' nin kullanım alanlarından yalnızca birkaçıdır (URL-3)

PBT, elli yıldan uzun bir süre önce araştırılmaya başlanmıştır ve ilk olarak lif uygulamalarında çalışılmıştır. PBT'den daha önce geliştirilmiş PET'in kalıplanabilme zorluğu bulunması, daha kolay kalıplanabilir olan PBT'nin geliştirilmesine zemin hazırlamıştır.

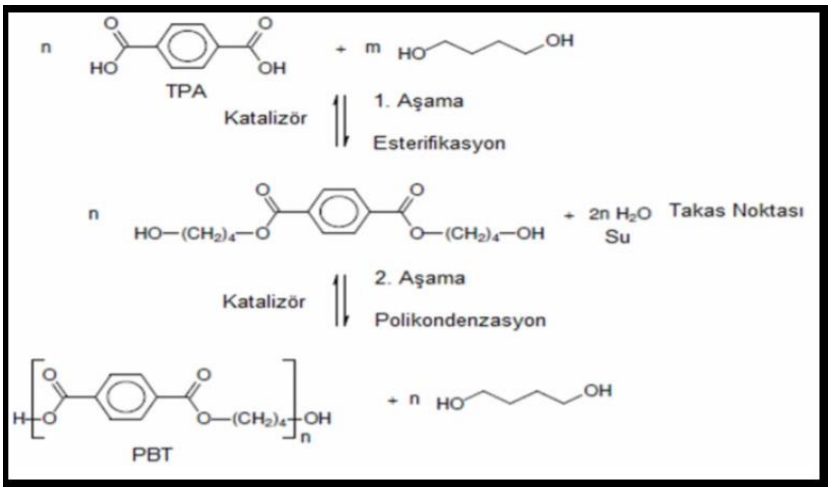
PBT, dimetil tereftalat (DMT) veya saflaştırılmış tereftalik asit (PTA) ile 1,4-bütandiol (BDO)'un polikondenzasyon tepkimesi ile üretilmektedir (Deopuno B.L., 2008). PBT keşfi, Whinfield ve Dickons'ın zamanına yani 1941'e kadar uzanmaktadır. Geçmişi, iniş çıkışlarla dolu olan polimer tekstil elyafı olarak geliştirilmiştir. Daha sonra yüksek oranda kristalleşebilen enjeksiyon kalıplama polimeri ve mühendislik reçinesi olarak da kullanılmaya başlanmıştır. Çok uzun bir süre boyunca PBT küçük üretim kapasiteleri ve BDO sıkıntısı yüzünden oldukça pahalı bir polyester olmuştur. BDO, ilk olarak 2. Dünya savaşı sırasında Almanya'da IG Farbenindustrie'de W.J. Reppe tarafından ticarileştirilmiş ve IG firmasının PerlonU adlı eriyikten çekme poliüretan elyafının üretiminde kullanılmıştır (McIntyre J.E, 2005). PBT polimerinin sentezlenme aşamaları PET polimerinin sentezlenme aşamalarına benzemektedir (Deopuno B.L., 2008). PBT'nin sentezlenmesinde BDO ile DMT'nin veya BDO ile

PTA'nın polikondenzasyon tepkimelerini içeren iki yol kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi PBT ilave BDO varlığında, DMT'nin polimerizasyon tepkimesi ile üretilmektedir (Devroede J., 2007). Şekil 1.2.'de PBT' nin DMT-esaslı yol ile sentez aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 1.2. PBT' nin DMT- esaslı yol ile sentezlenme aşamaları.

Diğer polialkilen tereftalatların aksine PBT'nin ikinci üretim yöntemi saflaştırılmış PTA kullanılarak gerçekleştirilmektedir. PBT'nin sentezlenmesi sırasında kullanılan PTA esaslı yol DMT esaslı yola çok benzemektedir (Devroede J., 2007). Şekil 1.3. PBT'nin TPA-esaslı yol ile sentezlenmesi verilmiştir.



Şekil 1.3. PBT' nin TPA-esaslı yol ile sentezlenmesi.

1.4. PET/ PBT Karışımları ve Uyumlaştırılması

PET ve PBT, önemli ticari termoplastik polyesterlerin iki üyesidir. PET ile karşılaştırıldığında, PBT hızlı kristalleşme hızı ve iyi kalıplanabilirlik üstünlüklerine sahipken, PET'in ısı sapma sıcaklığı ve sertliği PBT' den üstündür. Harmanlama, kapsamlı özelliklere sahip bir karışım elde etmek için PET ve PBT arasında saf polimerlere göre bazı özelliklerin iyileştirilme potansiyelini sunar (Feng W. ve diğ., 2008).

PET, kalıplanmış ürünlerin, liflerin ve filmlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. PBT, esas olarak enjeksiyon kalıplama ve ilgili uygulamalar için kullanılır. PET reçineleri, daha yüksek bir ısı sapma sıcaklığı ve daha fazla sertlik istendiği yerlerde kullanılır. Bununla birlikte, düşük eriyik dayanımı ve yavaş kristalleşme hızı nedeniyle PET'in işlenmesi zordur. PBT reçineleri, hızlı kristalleşme hızı ve iyi kalıplanabilirlik üstünlüğüne sahiptir. Genel olarak, mekanik özellikler ve kimyasal direnç özellikleri hem PET hem de PBT için karşılaştırılabilir. PET ve PBT reçinelerinin önemli bir eksikliği ise kırılganlıklarıdır (Kroschwitz, J. I., 1987) (Harper, C. A., 1975) (Mascia, L., 1989).

PET/PBT karışımı, amorf bölgede tüm karışım bileşimi ile karışabilir ve eşkristaller yerine ayrı kristaller oluşturur (Avramova N., 1995) (Aravinthan G ve Kale DD., 2005) (Yu YS ve Choi KJ., 1997). PET/PBT harmanlarının erime sıcaklığının üzerinde ester-değişim (transesterifikasyon) reaksiyonlarına maruz kaldığı, ilk aşamada blok kopolimerlerin ve sonunda rastgele kopolimerlerin oluşumuna yol açtığı iyi bilinmektedir. Transesterifikasyonun pratikte önemi iki yolla açıklanabilir. İlk olarak, doğrudan işleme yoluyla polimer karışımlarının uyumluluğunu geliştirme olasılığı sağlarken, ikinci olarak, kullanılan saf polyester yapılarına sahip yeni kopolimerlerin hazırlanmasına olanak verir.

Mishra ve Deopura, yaptıkları çalışmada termodinamik değerlendirmelerle PET ve PBT karışımlarının teorik uyumluluğunu tahmin edebilmişlerdir. Başka bir çalışmada, PET'in amorf fazda PBT ile uyumlu olmasına rağmen, eşkristaller yerine ayrı kristaller oluşturduğu iddia edilmiştir. Bu nedenle, bu harmanlar, bileşime ve işleme koşullarına

bağlı olarak PET veya PBT'den önemli ölçüde farklı özellikler verebilir (Mishra, S. P.; Deopura, B. L., 1985).

Stein ve arkadaşları, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), IR spektroskopisi ve geniş açılı X-ışını kırınımı (WAXD) tekniklerini kullanarak PET / PBT karışımlarının karışabilirliğini ve morfolojisini incelemiştir. DSC çalışmaları, PBT ve PET'in eriyik karışımlarında ayrı ayrı kristallendiğini ve bir fazın diğerinin kristalizasyon sürecini geliştirdiğini göstermiştir. IR spektroskopisi, 917 ve 848 cm^{-1} bantların yoğunluğundaki değişikliği göstererek, harmanlardaki her bileşen için ayrı bir kristallenme oranı göstermiştir. PET/PBT eriyik karışımlarının WAXD çalışmaları, işlenmemiş homopolimerlerin kırınım özelliklerini göstermektedir. (Stein, R. S., 1978).

Avramova, amorf fazda PET ve PBT segmentlerinin karışabilirliğini gösteren tek bir T_g bildirmiştir. PET/PBT karışımları yalnızca bir kristallenme piki sergilemiş, ancak iki kristalli tür için ayrı erime noktaları göstermiştir. Diğer bileşenin mevcudiyetiyle bağlantılı olarak bir bileşenin erime noktasında bir miktar azalma, amorf fazda uyumluluğa işaret etmiştir (Avramova, N., 1995).

Porter ve Wang, karıştırma süreleri ekstrüzyonda olduğu gibi kısa olduğunda PET/PBT karışımlarındaki karışabilirliğin transesterifikasyonun bir sonucu olmadığını öne sürmüştür (Porter, R. S. ve Wang, L.H., 2019).

Yeni polimerik malzeme arayışında, polimerlerin harmanlanması, yeni yapıları sentezlemek zorunda kalmadan yeni istenen özellik kombinasyonlarının elde edilmesi için bir yöntemdir ve bu karışımlar üzerinde defalarca çalışılmıştır. PET ve PBT, birçok istenen özelliğe sahip mühendislik plastikleri olarak yıllardır bilinmektedir. PET/ PBT karışımları, birçok iyi kimyasal, mekanik ve termal özellik sergiledikleri için özellikle ilgi çekicidir. PET/ PBT karışımlarına olan büyük ilgi, pratik sonuçlardan kaynaklanmaktadır (Marek Szostak, 2004).

1.5. Grafen, Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit

Karbon atomunun bal peteği örgülü yapılarından bir tanesi olan grafen, olağanüstü elektronik, termal ve mekanik özellikleri nedeniyle son zamanlarda büyük önem kazanmıştır. Bu benzersiz özellikler onu ve türevlerini kompozit malzemelerin

elektriksel, termal ve mekanik özelliklerini iyileştirmek için inorganik dolgu maddeleri olarak bir seçim haline getirmektedir. Bu özellikleri sayesinde, bir polimer kompozitte grafen, çok düşük miktarlardaki yüklemelerde bile elektriksel ve mekanik özelliklerde matris malzemesinin performansını etkili bir şekilde artırabilir. Grafen nano tabakaların hazırlanması için; kimyasal ve mekanik pul pul dökülme, alkali metallerin ara katmanı ve genleşmesi gibi çeşitli etkili teknikler geliştirilmiştir (Hao-Bin Zhang ve diğ., 2010) (Dong R.S. ve diğ., 2016).

Grafen oksit (GO) ise grafene göre yapısında daha fazla fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu fonksiyonel gruplar arayüzeyde etkileşimi artırarak dolgunun matris içindeki dağılımını iyileştirebilmektedir. Ancak bu oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığı GO'yu yalıtkan yapmaktadır. GO'nun elektriksel ve ısıl iletkenliğini arttırmak için indirgeme işlemi yapılır ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edililir (Du J, Cheng H-M., 2012). GO'yu İndirgemek için hidrazin, dimetil hidrazin, hidrokinon, sodyum borhidrür ($NaBH_4$), askorbik asit, amino asit, sodyum hidroksit (NaOH), hidroik asit, vitamin C, sodyum bisülfit ($NaHSO_3$) gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır (TİYEK ve diğerleri, 2016).

Grafenin güçlendirilmiş kompozitlerde üstün bir dolgu maddesi olma potansiyeline sahip olduğu uzun zamandır bilinmektedir. Bu amaçla, grafenin polimer matrislerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bu tür araştırmalar pek çok yönde ilerlemiş olsa da, en yaygın amaçlar; ya polimer-grafen lifleri gibi yüksek mukavemetli ve performanslı kompozitler üretmek, ya da çok düşük grafen yükleme seviyelerinde belirgin bir şekilde güçlendirilmiş kompozitler üretmektir. Diğer bir hedef ise ana takviyenin karbon lifleri gibi nispeten büyük dolgu maddelerinden kaynaklandığı kompozitler gibi bir dizi uygulama için önemli olmasıdır. Bununla birlikte, bir nano dolgu ekleyerek matrisin sertliğinde ve dayanımında nispeten küçük artışlar elde etmek, nihai kompozit özelliklerinde önemsiz olmayan artışlara yol açabilir. Bu, hem maliyet nedeniyle hem de diğer matris özelliklerinin önemli ölçüde değişmesini önlemek için çok düşük yükleme seviyelerinde gerçekleştirilmelidir. Tipik olarak, polimer/grafen nanokompozitler, polimerizasyon, çözeltiden harmanlama veya eriyikten karıştırma ile birleştirme yoluyla kovalent veya kovalent olmayan şekilde modifiye edilmiş grafen kullanılarak

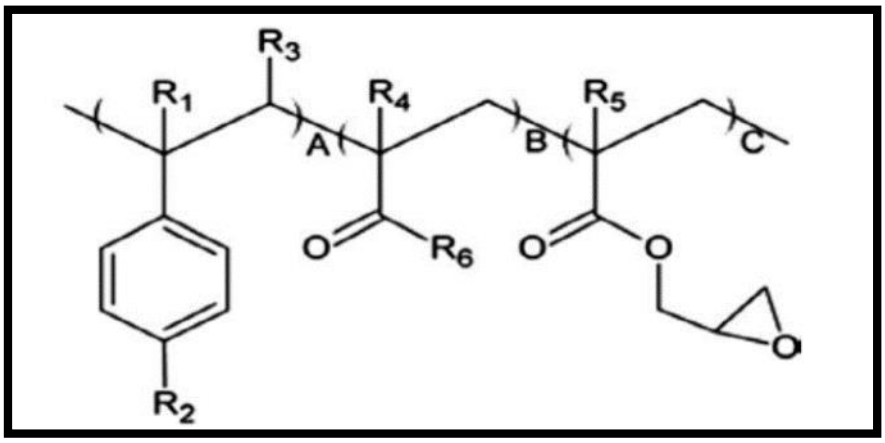
veya bu üretim tekniklerinin bir kombinasyonu ile üretilir. Endüstriyel bakış açısından bakıldığında ise, eriyikten harmanlama, yüksek miktarlarda çözücü kullanılmadığı ve bir polimer üretim tesisinde özel bir hat geliştirilmesi gerektirmediği için tek pratik yaklaşımdır (Istrate ve diğ., 2014).

Oana M. Istrate ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, grafenin PET'in güçlendirilmesi için oldukça yararlı olabilceğini düşünmüş ve grafen yüzeyi ile PET zincirlerinde bulunan aromatik gruplar arasında etkileşimleri araştırmışlardır. Erimiş halde harmanlama yoluyla PET matrisine son derece düşük hacimli pul pul grafen fraksiyonlarının dağıtılmasıyla, önemli ölçüde geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip malzemelerin oluşturulduğunu göstermişlerdir (Istrate ve diğ., 2014).

Grafen katkılı kompozitler, elektrik iletimi, UV koruması, radyasyon koruması, antimikrobiyal ve alev geciktirici özellik dahil olmak üzere farklı alanlarda kullanılma potansiyeli göstermiştir (Deshan Cheng ve diğ., 2019). Grafenin uygulama alanlarına; kompozit malzemeler, gaz sensörleri, biyolojik sensörler, alan etkili transistörler, hidrojen depolama aygıtları, şeffaf dokunmatik alanlar, ışık panelleri ve lityum bataryaları örnek olarak verilebilir (Tiyek ve diğ., 2016)

1.6. Joncryl

Joncryl, yüksek miktarda epoksi fonksiyonel grubu içeren çok yönlü oligomerik bir zincir uzatıcı/uyumlaştırıcıdır. İçeriğindeki fonksiyonel grupları sayesinde polikondenzasyon ile üretilen termoplastik polimerlerle tepkime verebilir. Geri dönüşüm işlemlerinde yüksek kalitede geridönüşüm polimerleri elde etmek amacıylada kullanılabilir. Polimer zincirlerini birbirine baglayarak onların hidroksil, karboksil ve amino fonsiyonel uçları ile tepkimeye girebilir. Bu sayede molekül ağırlığının ve bağıl viskozitenin artmasını saglar [URL-4]. Isıl kararlığı yüksek olan Joncryl, ekstrüzyon süreci için uygundur. Joncryl'in kimyasal yapısı Şekil 1.4.' te verilmiştir. Yapıda R_1-R_5 hidrojen (H), metil (CH_3), alkil grupları ya da tümünü içeren grupları ifade ederken, R_6 bir alkil grubunu ifade eder. Ayrıca A ve B indisleri 1-20 aralığında C indisi ise 1- 12 aralığında bir değer alabilir (Karslı N.G., 2014, URL-5).



Şekil 1.4. Joncryl' in kimyasal yapısı.

1.7. Literatürde PET/ PBT Karışımları İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Bu tez çalışmasında, hem uyumlaştırılmamış hemde Joncryl ile uyumlaştırılmış PET/PBT karışımlarına farklı oranlarda eklenen GO ve rGO'nun etkileri incelenmiştir. Ayrıca artan oranlarda uyumlaştırıcı kullanılmasının etkiside degerlendirilmiştir. Bu bölümde ise literatürde PET, PBT ve PET/PBT ile ilgili yapılmış çalışmalar incelenmiş ve aşağıda özetlenmiştir.

Aravinthan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; ticari kalitede farklı oranlarda PET ve PBT, çift vidalı bir ekstruder kullanılarak eriyikten karıştırma yöntemi ile harmanlanmış ve karışımların mekanik, termal, elektriksel ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada farklı oranlarda elde edilen PET/PBT karışımlarının elektriksel, mekanik, ısıl ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Çekme testi sonuçlarına göre tüm karışımlarda, PET veya PBT'ninkinden daha yüksek darbe dayanımı özelliği elde edildiği gözlenmiştir. Diğer mekanik özelliklerde karışımları için benzer eğilimler göstermiştir. PBT eklenmesinin PET'in işlenebilirliğini arttırdığı görülmüş olup, DSC verileri, her iki fazın varlığını göstermiştir. Tüm harmanlar için, sadece tek bir camsı geçiş sıcaklığı gözlenmiştir. Bir fazın erime özelliklerinin, diğerinin varlığından etkilendiği görülmüştür. Bu çalışmaya göre; tüm PET / PBT karışımlarının darbe dayanımı, PET ve PBT'ninkinden daha yüksek olup, PET ve PBT'nin tüm bileşim aralığında karışabilir olduğu görülmüştür. PET ve PBT'nin amorf fazının karışabilirliği, tek bir Tg ile sonuçlanıp, PET bakımından zengin karışımların lifsel bir doğası olduğu sonucuna varılmıştır (G. Aravinthan ve diğ., 2005).

Yu ve arkadaşları, aynı oranda PET/PBT'yi farklı karıştırma hızlarında eriyikten karıştırma ile bir karıştırıcıda harmanlamış ve farklı özelliklerde karışımlar elde etmişlerdir. Elde ettikleri karışımların kristallenme davranışları ve camsı geçiş sıcaklıklarını DSC ile incelemişlerdir. Karışımların aynı orandaki bileşimlerin benzer Tg sergilemelerine ragmen kristallenme özelliklerinin farklı olabileceğini görmüşlerdir. Bazıları tek bir kristallenme zirvesi sergilerken bazıları deneysel koşullara bağlı olarak çok sayıda kristallenme zirvesi göstermiştir. Çalışmanın sonucunda; PBT varlığında PET'in saf PET'e göre kristallenmesinin daha hızlı olduğu, saf PET'e göre çok daha düşük bir sıcaklıkta kristallenme zirvesine ulaştığı görülmüştür. Uzun süreli ısıl işlem sırasında, transesterifikasyon gerçekleştiğini ve bununda kristallenme tepe noktasının ısıl işlemden önceki harmanın sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklığa yükselmesine neden olduğu görülmüştür. Yüksek hızda karıştırılan 50/50 PET/PBT bileşeninden oluşan karışım, çoklu kristallenme zirveleri sergilerken; bu, durumda harmanın daha homojen bir yapıda olduğunu ancak amorf fazda bulunan PET ve PBT zincirleri arasında daha yüksek bir dolanma seviyesi gerçekleştiği için PET bileşeninin kendi kristallerini oluşturmasını engellendiğini belirtmişlerdir. (Yishan Yu ve diğ., 1997)

Collona ve arkadaşları indirgenmiş grafen oksit varlığında, siklik bütilen teraftalatın poli (bütilen teraftalat)'a dönüştülmesi tepkimesini gerçekleştirerek nanokompozitler hazırlamışlardır. rGO'nun varlığı elde edilen kompozitin kristallenmesini etkilemiş olup kristallenme pikini değiştirdiğini gözlemlemişlerdir. Kristallenme piki yüksek sıcaklıkta gözlenirken, kiristallenme hızında da artış olduğu bilgisi elde edilmiştir. Bunun nedenini ise rGO'nun aşırı çekirdeklenme etkisi olarak göstermişlerdir. Sonuç olarak ise elde edilen kompozitin rGO ile çift yönlü etkileşimde bulunarak aralarında güçlü bir arayüzey etkileşimi oluşturduğunu görülmüştür (Collona, 2017).

Liu ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada yerinde eriyik polikondensasyon tepkimesi sırasında GO'nun eşzamanlı dağılımı ve ısıyla indirgenmesi yoluyla polyester/rGO kompozitleri üretmek için yeni bir strateji bildirmişlerdir. Saf grafiti GO hazırlamak için ilk olarak güçlü bir oksidan asit kullanılarak oksitlemişler ve ardından GO tabakaları etilen glikol (EG) içine dağıtmışlardır. Burada EG içinde homojen bir GO dispersiyonu ultrasonikasyonla elde etmişlerdir. Son olarak

polyester/rGO kompozitlerini, tereftalik asit (PTA) ve iyi dağılmış GO içeren etilen glikolün yerinde polimerizasyonu yoluyla hazırlamışlardır. Hazırlanan kompozitleri karakterize etmek için Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopi (FTIR), termogravimetrik analiz (TGA), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve sedimantasyon analizlerini kullanmışlardır. PET zincirlerinin GO'dan grafene termo-indirgenmesi ile birlikte, polimerizasyonu sırasında GO tabakalarına başarılı bir şekilde aşılanmış olabileceği göstermişlerdir. PET matrisinde, GO tabakalarının homojen bir dağılımını taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi sonuçlarında göstermişlerdir. Ayrıca, PET'in kopma dayanımında ve kopmada uzamasında önemli bir gelişme elde edilmiştir. Bu nedenle, çalışmalarının polyester/rGO kompozitlerinin hazırlanması ve grafenin işlevselleştirilmesi için yeni bir yol sağlandığını belirtmişlerdir (Kai Liu ve diğ., 2011).

Uçpınar ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, farklı uyumlaştırıcıların ağırlıkça %1 indirgenmiş grafen oksit (rGO) ile güçlendirilmiş PET/PBT nanokompozitlerin özellikleri üzerindeki etkilerine odaklanmışlardır. Numuneler eriyikten karıştırma ve enjeksiyonlu kalıplama yöntemleriyle hazırlanmıştır. Joncryl ve glisidil izooktil çok yüzlü oligomerik silseskioksan (GPOSS), farklı yükleme seviyelerinde (% 0.5-% 4) uyumlaştırıcılar olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada nanokompozitlerin yapısal, termal, mekanik, morfolojik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. FTIR sonuçları, GPOSS eklendiğinde önemli bir etkileşimin gözlemlenmediğini göstermiştir. Öte yandan, Joncryl içeren nanokompozitlerde daha belirgin değişiklikler gözlemlenmiştir. Isıl analiz sonuçları, uyumlaştırıcı ilavesinin küçük değişikliklere neden olduğunu, rGO ilavesinin ise karışımın ısıl kararlılığını önemli ölçüde etkilemediğini göstermiştir. Nano kompozitlerin camsı geçiş sıcaklığının GPOSS ilavesiyle önemli ölçüde azaldığı belirlenirken, çekme testi ile uyumlaştırıcıların PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin mekanik performansını iyileştirdiğini gözlemlemişlerdir (Bedriye Ü.D ve diğ., 2020)

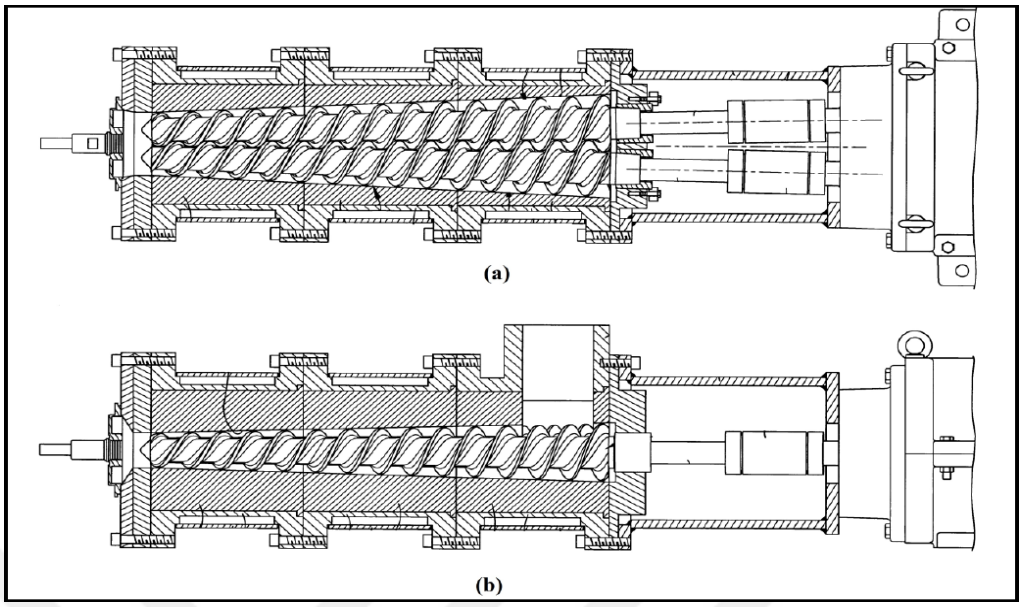
1.8. Kullanılan Malzeme Üretim Yöntemleri

1.8.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, enine kesitsel profil malzemeleri oluşturmak için kullanılan bir işleme sürecidir. Bu sürecin diğer imalat süreçleri üzerinde iki önemli avantajı vardır. Bunlar, çok karmaşık enine kesitli malzeme oluşturma yeteneği ve basınçlı-kayma gerilmeleri ile karşılaşan malzemelerin kırılgan olmasıdır.

Bir ekstruder, basıncı kademeli olarak artırmak ve bileşenleri genişlemenin gerçekleştiği bir kalıp boyunca ilerletmek için bir kovana yerleştirilmiş bir veya iki tane dönen Arşimet vidasından oluşur. Kovanda meydana gelen termo-mekanik işlemler, başlangıçta granüler formda bulunan polimer ve katkıların karışmasına katkıda bulunurken, kalıptaki genleşme son ürünün şekillendirilmesinden sorumludur. Vida profilleri ve boyutları, vida hızı, kalıp boyutu ve şekli, sıcaklık, basınç, nem içeriği (veya diğer plastikleştirici maddeler) işlemi kontrol etmek için en önemli parametrelerdir. Yüksek çalışma sıcaklıkları (200 ^{0}C'ye kadar), basınç değerleri (10 MPa'nın üzerinde) ve yüksek kesme oranları ile sıcak eriyik ekstrüzyonu olarak da bilinen polimerlerin ekstrüzyonla işlenmesi, endüstride yaygın olarak kullanılan bir işlemdir (Martial S. ve diğ., 2010).

Plastik endüstrisinde, birçok farklı ekstruder çeşidi olmasına rağmen en çok kullanılan ekstruder çeşidi vidalı ekstruderlerdir. Vidalı ekstruderlerde tek ve çift vidalı olmak üzere ikiye ayrılır (Şekil 1.5.). Vidalı ekstruderlerde, vidanın dönüşüne göre, aynı veya ters, vidanın konumuna göre iç içe geçmiş, ayrı ya da kısmi iç içe geçmiş olmak üzere üçe ayrılır. Vidalı ekstruderlerde de vidanın görevi bir silindir içinde dönerek, cihaza beslenen karışımın sıkıştırılıp ısıtılması ve eritilmesidir. Eriyen polimer karışımı viskoz akışkan hale geçer. Bu esnada vidanın sürekli dönme hareketi sebebiyle kayma kuvvetine maruz kalır. Vida erimiş karışımı kafa bölgesine doğru aktarırken aynı zamanda da sürekli karışım sağlar. Kafa bölgesine gelen malzeme plastik kafa geometrisine göre şekillendirilir ve hemen ardından soğutularak katılaştırılır.



Şekil 1.5. Ekstruder çeşitleri (a) Çift vidalı ekstruder, (b) Tek vidalı ekstruder.

Ekstruder cihazında kullanılan vidalar üç farklı bölgeden oluşmaktadırlar. Besleme bölgesi, besleme hunisinin altında polimeri alır ve erimenin başlaması için içten ısıtmalı kovana doğru iletilmesini sağlar. Basınçlandırma bölgesi ise polimerin eriyik haline geldiği kısımdır. Polimer eriyiğinin ekstruderin geri kalanına iletilmesi ve kalıba doğru geçişinin sağlanması için gerekli olan basınç kuvveti dozajlama ünitesi tarafından sağlanır. Birçok endüstriyel uygulamada, katkı ve dolgu maddeleri ile polimer karışımlarının hazırlanması için farklı vida tasarımları bulunmaktadır (Ebewele R. O, 2000).

Polimer endüstrisi tüpler, çerçeveler, plastik levhalar ve filmler gibi birçok farklı öğeyi üretmek için yüksek hacimli bir üretim süreci olarak onlarca yıldır ekstrüzyon sürecini kullanmaktadır. Ayrıca nişastalı malzemeler ve protein bazlı polimerlerin karıştırılmasında da gıda endüstrisinde uzun zamandır kullanılmaktadır. Muhtemelen makarna üretiminde evrensel olarak en iyi bilinen işleme yöntemi ekstrüzyon işlemidir (Sharma SK ve diğ., 2000).

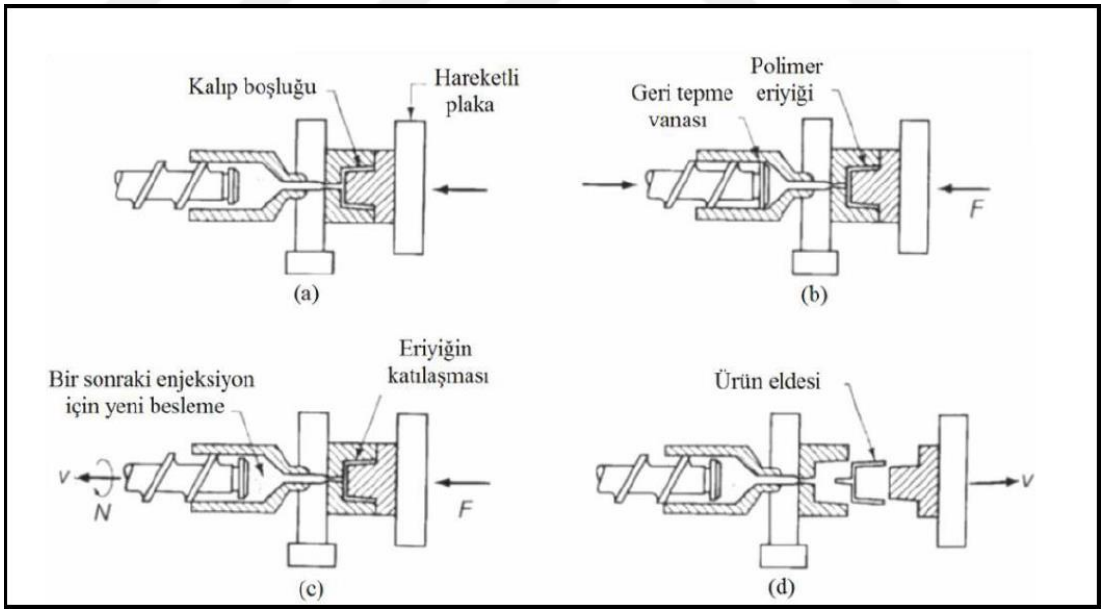
Ekstrüderde kalma süresi, organik çözücülerin olmaması, kolay ölçek büyütme ve sürekli bir işlem olarak çalışma olanağı ekstrüzyonun en çok bahsedilen avantajlarındandır. Yüksek kesme kuvvetleri ve sıcaklıklar, bu uygulamalar için

ekstrüzyonun ana dezavantajlarıdır. Ekstrüzyonla elde edilen ürünler daha sonra tabletler veya kapsüller halinde işlenebilir (Lee S. T., 2000).

1.8.2. Enjeksiyonlu Kalıplama

Enjeksiyonlu kalıplama, bazı termoset malzemelerin ve termoplastiklerin bir kalıp yardımı ile yüksek basınç altında şekil alması işlemine verilen isimdir. Enjeksiyonlu kalıplama cihazı iki bölümden oluşur; enjeksiyon ve kalıplama ünitesi. Enjeksiyon ünitesi malzemenin eritildiği ve kalıbın içine aktarıldığı kısım olup; enjeksiyon basıncı ile kalıbın açılması ve kapanmasını sağlayan kısım ise kapatma ünitesini oluşturur (Xanthos M., 2005)

Enjeksiyonlu kalıplamanın işlem basamakları Şekil 1.6.' da verildiği gibi ilk olarak granül veya tozların eriyinceye kadar ısıtılması, eriyiğin istenilen şekildeki kalıba enjekte edilip, katılaşıncaya kadar beklenmesi ve son olarak kalıbın açılıp ürünün çıkartılmasıyla sona erer (Turan D., 2012).



Şekil 1.6. Enjeksiyonlu kalıplama sürecinin basamakları.

Şekil 1.6.' da (a) Eriyik hale getirilen malzemenin vidada ilerlemesini,

(b) Kalıbın dolmasını,

(c) Kalıbın soğutulması ve vidanın geri giderek yeni beslemenin gerçekleşmesini,

(d) Yeni beslemenin vidada eriyik hale getirilerek vidada ilerlemesi ve kalıbın açılması ile ürün eldesini göstermektedir (Yıldız S., 2012).

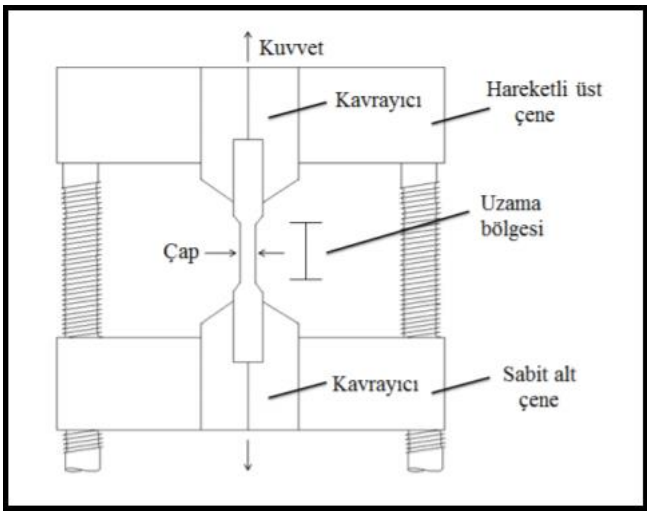
1.9. Çalışmada Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

1.9.1. Çekme Testi

Çekme testi, bir numunenin kopana dek tek eksende çekme kuvvetlerine maruz bırakıldığı temel bir malzeme bilimi testidir. Testten elde edilen sonuçlar herhangi bir uygulama için malzeme seçimi, kalite kontrol ve malzemenin diğer kuvvetler altında nasıl davranacağını tahmin etmek için kullanılır. Malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan en önemli testlerden biridir. Çekme testi için kullanılan cihazlar genel olarak hareketli bir üst çene, sabit bir alt çene ve ekstansometre adı verilen uzamanın ölçüldüğü bir kısımdan oluşmaktadır. Şekil 1.7.'de tipik bir çekme testi cihazı, Şekil 1.8.' de ise çekme cihazının kısımları gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Tipik bir çekme testi cihazı.

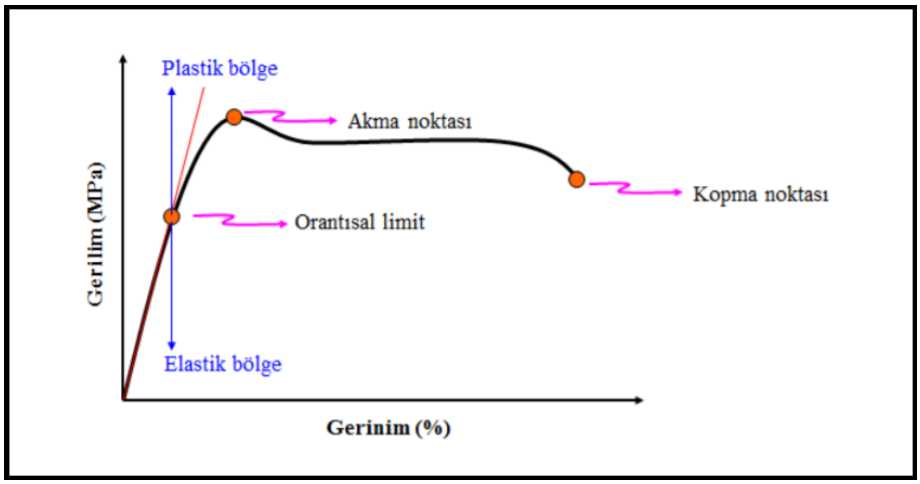


Şekil 1.8. Çekme cihazının temel bileşenleri.

Standartlara göre hazırlanmış papyon (dog bone) şeklinde örnek, çekme testi cihazında iki çene arasına yerleştirilir. Daha sonra, örnek sabit deformasyon hızında çekilirken, deformasyona karşı gösterdiği direnç cihazda ölçülür. Gerilmeye karşı uzama verisi cihaz tarafından kayıt edilir. Bu deney sonucunda, malzemenin hangi yüklemede ne kadar uzadığı ve hangi yüklemede koptuğu gibi verilere ulaşılır (Saçak M., 2005).

Çekme testi sonucunda malzemelerin kopma dayanımı, kopma anındaki uzama değeri ve elastik modülü gibi önemli mekanik özellikleri elde edilir. Ayrıca çekme testi sırasında gerilimin uzama miktarına karşı grafiğe geçirilmesi ile de malzemenin karakterini yansıtan gerilim-gerinim eğrileri elde edilebilir (Dizdar Z., 2012).

Çekme testi sonucunda elde edilen gerilim-gerinim eğrisi altında kalan alan, malzemenin kırılması için gerekli olan enerji ile doğru orantılıdır ve malzemenin tokluğunun bir ölçüsüdür. Malzeme küçük gerilimlere maruz kaldığı sürece elastikiyet özelliğini korur ve şekil değişimleri kalıcı değildir. Elastik bölgeden sonra yük uygulanmaya devam edilirse malzeme plastik deformasyona uğrayacağı bölgeye geçiş yapar. Bu bölgeden sonra oluşan şekil değişimleri kalıcı hale gelir (Brostow W., 2005). Şekil 1.9.' da polimerik malzemeler için tipik bir gerilim- gerinim egrisi verilmiştir.



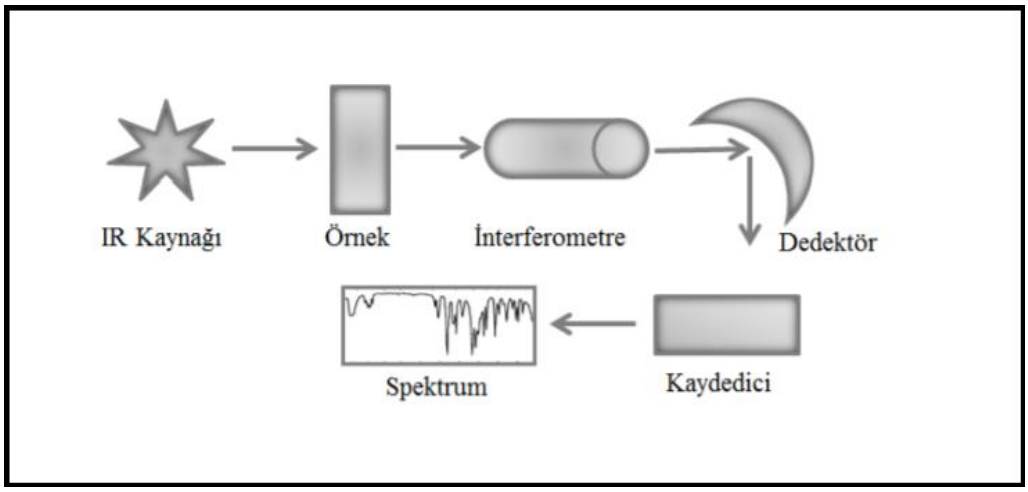
Şekil 1.9. Polimerik malzemeler için tipik bir gerilim- gerinim eğrisi.

1.9.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Malzeme içindeki fonksiyonel grupların türlerini tanımlamada kullanılan fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), en etkin spektrofotmetrik analiz yöntemlerinden biridir (Bower D., 2002).

Malzemelerin içindeki molekülleri oluşturan atomlar sürekli olarak hareket halinde bulunurlar. Bu hareketler de titreşimleri meydana getirir. Titreşim hareketleri ise bağlardaki hareketlerin oluşmasını sağlar. Kızılötesi ışınlar moleküllerin titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Işıma şiddeti zamanın bir fonksiyonu olarak alınır ve her dalga boyunda ayrı ayrı tarama gerekmeyip yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilir. FTIR analizinde, kaynaktan elde edilen ışın demeti spektral kodlamanın yapıldığı interferometre vasıtası ile örnek üzerine aktarılır. Işın demeti örneğin özelliğine göre yansıtılır veya absorblanır. Örnekten geçen ışın demeti detektöre ulaşır ve sinyaller ölçülür. Ölçülen sinyaller sayısallaştırılarak bilgisayara gönderilir [Cheremisinoff N., 1996, URL-6]. Şekil 1.10.'da FTIR cihazının çalışma prensibi gösterilmiştir.

Bu yöntem ile kimyasal yapı analizi yapılarak, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapılarındaki bağların durumları, yapıdaki fonksiyonel gruplar, yapının aromatik veya alifatik olup olmadığı gibi özellikler belirlenebilir (Cheremisinoff N., 1996).



Şekil 1.10. FTIR cihazının çalışma şeması.

1.9.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), bir numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gereken ısı miktarındaki farkın, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü termoanalitik bir tekniktir. Hem numune hem de referans, deney boyunca neredeyse aynı sıcaklıkta tutulur. Genel olarak, bir DSC analizi için sıcaklık programı, numune tutucu sıcaklığı, zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal artacak şekilde tasarlanır. Referans numune, taranacak sıcaklık aralığı üzerinde iyi tanımlanmış ısı kapasitesine sahip olmalıdır (URL-7). Cihazda örnek ve referans numunelerinin yerleştirildiği iki ayrı mini fırın vardır. Referans bölmesine boş, örnek bölmesine dolu kap yerleştirilip; iki bölmeye de istenilen hızlarda ısıtma ve soğutma işlemi uygulanır. Referans ve örnek arasındaki sıcaklık farkı örneğin bulunduğu fırına daha fazla ısı aktarımını sağlayarak giderilmeye çalışılır.

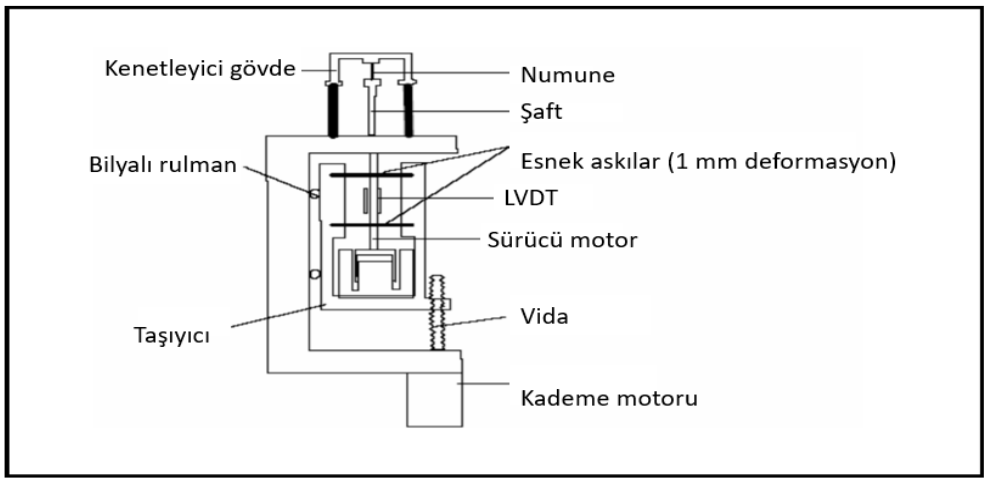
DSC ile analiz edilen malzemelerin; camsı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklığı (T_c), erime sıcaklığı (T_m), erime entalpisi (ΔH), kristallenme yüzdesi($\%X_c$) gibi özellikler hesaplanabilir (Wunderlich B., 2005).

1.9.4. Dinamik mekanik analiz (DMA)

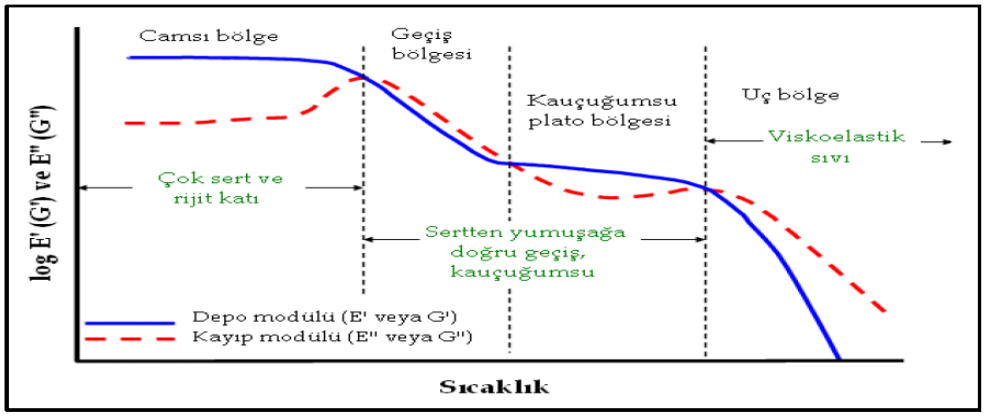
Dinamik mekanik analiz yöntemi özellikle başta polimerler olmak üzere malzemelerin ısıl ve mekanik özellikleri hakkında bilgi sağlamak için kullanılan bir analiz yöntemidir. Polimerlerin reolojik ve ısıl özellikleri hakkında bilgi verir; malzemelerin mekanik özelliklerini sıcaklık, frekans ve zamanın fonksiyonu olarak bu yöntemle

belirlenebilir. Ayrıca belli bir sıcaklığa tabi tutulan numunenin mekanik tepkisini periyodik stress altında incelendiği ısıl bir analitik yöntemdir. DMA, malzemeye salınımlı bir kuvvet uygulandıktan sonra malzemenin bu kuvvete karşı verdiği cevabı analiz eder. Polimerler hem viskoz hem elastik davranış sergilerler, dinamik mekanik analiz tekniği polimerlerin viskoelastik davranışını belirlemek için kullanılan yöntemlerden biridir. (Yılmaz K., 2008).

DMA ile depolama-kayıp modülleri, sertlik, sönümleme, camsı geçiş sıcaklığı ve çapraz bağ etkileri gibi özellikler ölçülebilir. Şekil 1.11.' de tipik dinamik mekanik analiz cihazı tasarımı gösterilirken; Şekil 1.12.' de tipik amorf bir polimer için DMA eğrisi gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Dinamik mekanik analiz cihazı tasarımı.

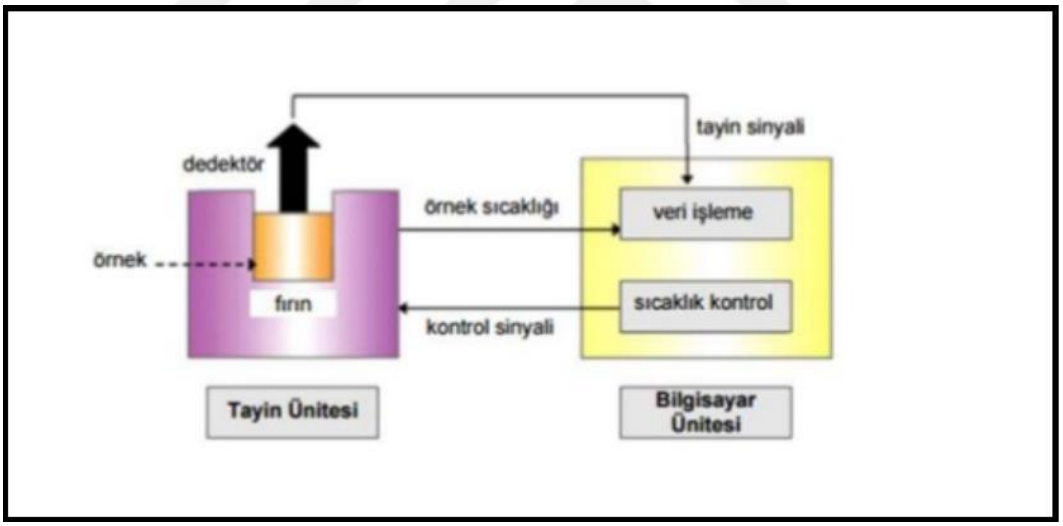


Şekil 1.12. Tipik amorf bir polimer için DMA eğrileri.

1.9.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), incelenecek olan numunenin belirli şartlarda ve sabit hızlarda ısıtıldığı zaman aralığının, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği analiz yöntemi olarak bilinmektedir. TGA'da numunede meydana gelen ağırlık değişimleri sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülebilir (Wunderlich B., 2005) (Nairn J., 2003) (Jha A.,1998).

TGA'da numune kabına yerleştirilen numuneye ısı verilmesi ile numunede ağırlık kaybı başlar. Sıcaklık değişimi ile birlikte aynı zamanda sistem ağırlık kaybını kayıt altına alır ve bütün veriler bilgisayarda kayıt edilir. Bu yöntemin amacı; polimerlerin termal kararlıklarının belirlenmesi, kompozisyon analizi ve bozunma sıcaklıklarına göre polimerlerin tanımlanmasıdır (Özkan C., 2013). Şekil 1.13.'de TGA cihazının şematik gösterimi verilmiştir.

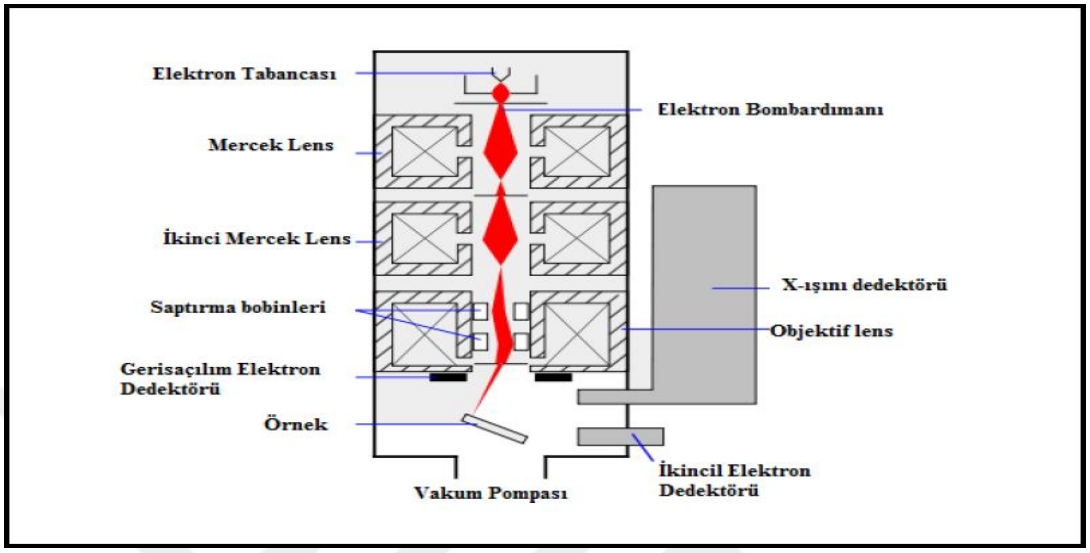


Şekil 1.13. TGA cihazının şematik görünümü.

1.9.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Elektron mikroskoplarından biri olan taramalı elektron mikroskobu (SEM), incelenecek olan numunenin yüzeyinin elektron ışınları ile taranması yöntemiyle yüksek çözünürlükte yüzey görüntüleri elde etmeye yarayan bir cihazdır. SEM ile örnekleri inceleyebilmek için örneklerin mutlaka iletken olmaları gerekmektedir. Elektriği iletmeyen malzemelerin SEM görüntülerini alabilmek için genellikle örnekler altın ve poladyum gibi iletken malzemeler ile kapladıktan sonra görüntüleri

alınır (Turan D., 2012). SEM cihazının çalışma mekanizması Şekil 1.14.'te gösterilmiştir.



Şekil 1.14. SEM cihazının çalışma mekanizması.

1.9.7. Isıl iletkenlik

Isı enerjisi, fononlar, elektronlar ve ya elektromanyetik dalgalar ile katı üzerinden iletilir. Isının çoğunluğu metallerde elektrik taşıyıcılar ile taşırken, izolatörlerde baskın taşıyıcılar fanonlardır. Isıl iletkenlik ölçümü, katılarda kafes kusurlarını belirlemek için kullanılan en iyi yöntemlerden biridir. Isıl iletkenliği tanımlamak için aşağıdaki gösterilen denklem (1.1) kullanılmaktadır.

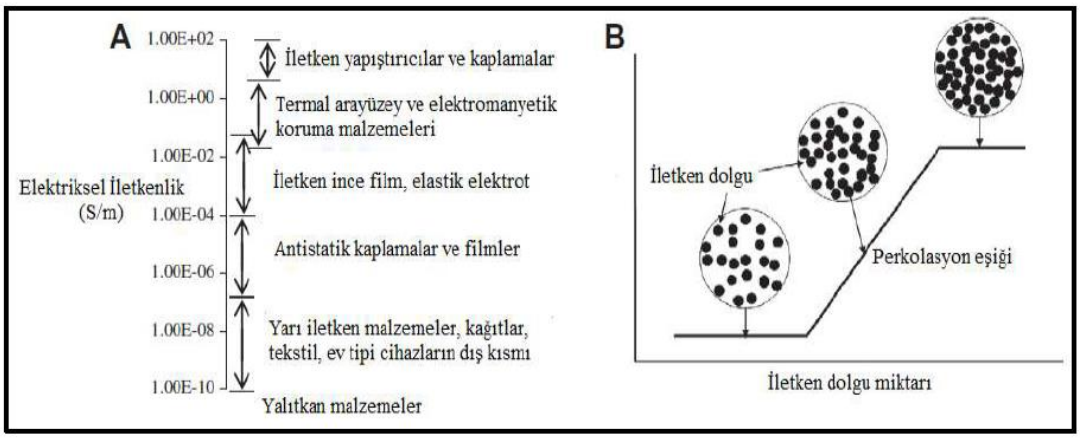
$$\kappa = \frac{\vec{Q}}{\vec{VT}} \qquad (1.1)$$

Denklem (1.1)' de Q ısı akış hızı, T ise mutlak sıcaklıktır (Savage ve dig., 2004).

1.9.8. Elektriksel iletkenlik

Elektriksel iletkenlik bir iletken malzemeye uygulanan elektriksel alan etkisinde yük taşıyıcılarının uzak mesafeli hareketleri sonucu oluşur. Malzemeler 10^{-6}- 10^{2} S/m aralığında yarı iletken iken; 10^{2}-10^{8} aralığında ise iletken olarak değerlendirilirler. PET ve PBT elektriksel olarak yalıtkan polimerlerdir. PET'in elektriksel iletkenliği

literatürde $2{,}10^{-13}$ S/m olarak verilmiştir (Visakh P., 2018). Şekil 1.15.'de elektriksel iletkenlik değerlerine bağlı olarak malzemelerin kullanım alanları gösterilmiştir.



Şekil 1.15.Elektriksel iletkenliğe göre malzemelerin kullanım alanları ve dağılıma bağlı olarak perkolasyon eşiği (Spitalsky Z., ve diğ.2010).

2. MALZEMELER VE METOD

Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan malzemelerin özellikleri, malzemelerin üretim yöntemleri ve üretilen malzemelerin karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar anlatılmıştır.

2.1. Malzemeler

PET, 25038-59-9 kodu ile Köksan PET ve Plastik Ambalaj Sanayi ve Ticaret A.Ş firmasından temin edilmiştir. Eurotech Mühendislik Plastik firmasından ise Tecodur PB70 NL kodu ile PBT alınmıştır. GO ve rGO, Hazarfen Kimya Malzeme ve Enerji Tek. Sanayi A.Ş' den, uyumlaştırıcı olarak kullanılan Joncryl ise BASF'den sağlanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler.

Malzeme	**Ticari adı ve firma**	**Özellikleri**
rGO	Hazerfen Kimya Malzeme ve Enerji Tek. San. A. Ş.	Nanotoz Yoğunluk; 0.05- 0.1(gr/cm^3) Özgül Yüzey Alanı: 200-250 (m^2 /g)
GO	Hazerfen Kimya Malzeme ve Enerji Tek. San. A. Ş.	Nanotoz Özgül yüzey alanı: 120-140 (m^2 / g)
PET	Köksan PET ve Plastic Ambalaj Sanayi ve Ticaret A.Ş.	Molekül formülü: $(C_{10}H_8O_4)_n$ İşleme sıcaklık aralığı: 260 - 280 ^{0}C
PBT	Eurotech Mühendislik Plastik Tecodur PB70 NL	Molekül formülü: $(C_{12}H_{12}O_4)n$ İşleme sıcaklık aralığı: 240 - 260 ^{0}C
Joncryl	Joncryl® ADR-4300- BASF	Molekül ağırlığı: 5500 g· mol-1, Eşdeğer epoksi ağırlığı: 445 g· mol-1 İşleme sıcaklık aralığı: 170-330 ^{0}C

2.2. Nanokompozitlerin Hazırlanması

Tez çalışmasında; PET/PBT (70/30) karışımı ve belirlenen oranlarda rGO ve GO içeren PET/PBT kompozitleri üretilmiştir. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan Joncryl, hem GO'lu kompozitlere hem de rGO'lu kompozitlere %1, 3 ve 5 oranlarında kullanılarak toplamda 16 farklı kompozit ve birde kontrol numunesi olarak PET/PBT (70/30) karışımı elde edildi. Tablo 2.2.' de hazırlanan kompozitlerin kodları ve yüzde bileşimleri verilmiştir.

Tablo 2.2. Hazırlanan nanokompozitlerin kodları ve yüzde bileşimleri.

Örnek kodu	**Bileşenler**	**% Bileşim**
PET/PBT	PET/ PBT	70/30
1 GO	PET/ PBT/ GO	99(70/30) / 1.0
3 GO	PET/ PBT/ GO	97 (70/30) / 3.0
5 GO	PET/ PBT/ GO	95 (70/30) / 5.0
1 GO- 1 J	PET/ PBT/ GO/Joncryl	98 (70/30) / 1.0 / 1.0
3 GO- 1 J	PET/ PBT/ GO/Joncryl	96 (70/30) / 3.0 / 1.0
3 GO- 3 J	PET/ PBT/ GO/Joncryl	94 (70/30) / 3.0 / 3.0
5 GO- 1 J	PET/ PBT/ GO/Joncryl	94 (70/30) / 5.0 / 1.0
5 GO- 5 J	PET/ PBT/ GO/Joncryl	90 (70/30) / 5.0 / 5.0
1 rGO	PET/ PBT/ rGO	99(70/30) / 1.0
3 rGO	PET/ PBT/ rGO	97 (70/30) / 3.0
5 rGO	PET/ PBT/ rGO	95 (70/30) / 5.0
1 rGO- 1 J	PET/ PBT/ rGO/Joncryl	98 (70/30) / 1.0 / 1.0
3 rGO- 1 J	PET/ PBT/ rGO/Joncryl	96 (70/30) / 3.0 / 1.0
3 rGO- 3 J	PET/ PBT/ rGO/Joncryl	94 (70/30) / 3.0 / 3.0
5 rGO- 1 J	PET/ PBT/ rGO/Joncryl	94 (70/30) / 5.0 / 1.0
5 rGO- 5 J	PET/ PBT/ rGO/Joncryl	90 (70/30) / 5.0 / 5.0

2.3. Kompozitlerin Üretilmesi

Kompozit örneklerininin hazırlanması; “DSM Xplore” markalı aynı yönde dönen çift vidalı konik laboratuvar ölçekli mini ekstruder ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1.). Polimerler üretimden önce vakumlu etüvde 110 C’de 12 saat kurutulmuştur. Örneklerin üretimi için önceden belirli miktarda ve kompozisyonda katı fazda karıştırılan malzemeler (dry-blend) ekstrüzyon koşullarına ayarlanmış mini-ekstruder’e üstten besleme hunisi yardımı ile beslenmiştir. Kompozitler eriyik harmanlama yöntemi ile; kovan sıcaklığı 260 °C, vida hızı 100 rpm ve karıştırma süresi 3 dk olan süreç koşulları kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 2.1. DSM Xplore mini ekstruder.

Test örneklerinin kalıplanması işlemi DSM Xplore markalı enjeksiyonlu kalıplama cihazında yapılmıştır (Şekil 2.2.). Ekstrüzyon karışım süresi sonunda elde edilen eriyik enjeksiyon makinesinde 260 °C eriyik sıcaklığı ve 10 bar kalıplama basıncında oda sıcaklığındaki kalıba basılarak papyon (dog-bone) numuneleri elde edilmiştir.

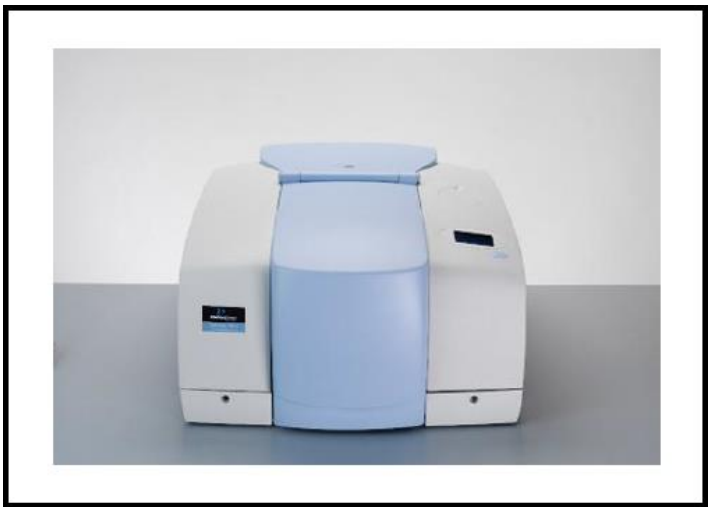


Şekil 2.2. DSM Xplore enjeksiyonlu kalıplama cihazı.

2.4. Karakterizasyon

2.4.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Elde edilen kompozitlerin kimyasal yapılarını incelemek amacıyla örneklere FTIR analizleri yapılmıştır. FTIR analizleri "Perkin Elmer Spektrum 100" markalı cihaz ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.3.). Örnekler için 650-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığının taranmasıyla spektrumlar elde edilmiş ve kimyasal etkileşimler incelenmiştir.



Şekil 2.3. Örnek bir FTIR cihazı gösterimi.

2.4.2. Çekme testi

Elde edilen kompozitlerin çekme testleri ISO 527 standardına uygun olarak universal test cihazında, 5 mm/ dk çekme hızında yapılmıştır. Her bir kompozitten 5 numune test edilerek ve ortalama değer hesaplanarak raporlanmıştır. Şekil 2.4.'de kullanılan

çekme testi cihazı gösterilmiştir. Bu test sonucunda kompozitlerin çekme dayanımı, kopma uzaması ve modül değerleri elde edilmiştir.



Şekil 2.4. Çekme Testi Cihazı.

2.4.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri birbirini takip eden 3 farklı aşamada Şekil 2.5.'te gösterilen Mettler Toledo DSC 1 cihazı kullanılarak azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Ilk aşama 25 °C den 260° C' ye 10 °C/dk hız ile ısıtma, ikinci aşama aynı hız ile 260°C' den 25°C' ye soğutma ve üçüncü aşama olarak tekrar 25°C' den 260°C'ye ısıtma uygulanmıştır. Uygulama sonunda cihazdan alınan termogramlardan her bir kompozit için camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime noktası (T_m), entalpi (ΔH) değerleri belirlenmiş ve % kristalinite (% X_c) değerleri hesaplanmıştır. Örneklerin % kristalinite değerleri Denklem 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Xc(\%) = \frac{\Delta Hm - \Delta Hc}{w \times \Delta H100} \quad (2.1)$$

Eşitlikte w kompozit içindeki PET'in kütlece fraksiyonunu (%w), ΔHm erime entalpisini, ΔHc soğuk kristalizasyon entalpisini, ΔH_{100} ise %100 kristalin PET'in erime entalpisini göstermektedir. PET için ΔH_{100} değeri 140 j/g'dır (Xing vd., 2018).



Şekil 2.5. Kullanılan Mettler Toledo DSC 1 Cihazı.

2.4.4. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Kompozitlerin dinamik mekanik analiz testleri Şekil 2.6.' da gösterilen Metravib DMA50 cihazı ile gerilim modunda 25°C' den 200° C' ye 5°C /dk ısıtma hızında 1 hz frekans altında kuvvet uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan DMA analizleri sonucunda üretilen kompozitlerin depolama modülleri (E') ve tan δ değerleri elde edilmiştir.



Şekil 2.6. Örnek Metravib DMA 50 Cihazı.

2.4.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Kompozitlerin ısıl kararlılıkları Şekil 2.7.' de gösterilen Mettler Toledo TGA 1 cihazı ile 25 °C' den 750 °C' ye 10 °C /dk sıcaklık artışı ile azot ortamında belirlenmiştir. TGA analizi ile kompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları, bitiş bozunma sıcaklıkları ve kalıntı yüzdeleri belirlenmiştir.



Şekil 2.7. Örnek Mettler Toledo TGA 1 cihazı.

2.4.6. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Seçilen kompozitlerin morfolojik analizleri Quanta 400F Field Emmision SEM cihazı kullanılarak, ODTÜ Merkezi laboratuvarından hizmet alımı yöntemi ile yapılmıştır. Numuneler çekme testi sonucu oluşan kopma yüzeylerinden seçilerek analiz edilmiştir.

2.4.7. Isıl İletkenlik

Numunelerin ısıl transfer katsayıları Sabancı Üniversitesi Tümleştirilmiş Üretim Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde hizmet alımı yolu ile yaptırılmıştır. Ölçümler, Thermal Constants Analyser (TCA) Cihazı (HotDisk, TPS2500S) cihazı ile TS EN ISO 22007 standardına göre 24 °C' de gerçekleştirilmiştir**.**

2.4.8. Elektriksel iletkenlik

Elektriksel özellikleri belirlemek için seçili numunelerin hacimsel özdirenç ölçümleri Yalova Üniversitesi Polimer Malzeme Mühendisliği bölümü tarafından hizmet alımı yöntemi ile yapılmıştır. Kompozitler 260°C' de 2 MPa basınç altında kalıplanarak filmler üretilmiştir. Üretilen filmlerin kalınlıkları, Asimeto kalınlık ölçer ile belirlenmiştir. Keithley 6517B ve Keithley 8009 cihazları kullanılarak hacimsel özdirenç değerleri ölçülmüştür. Her bir örnek için en az 5 ölçüm yapılmış ve ortalamaları hesaplanmıştır. Ölçümde kullanılan sistem Şekil 2.8.' de verilmiştir.



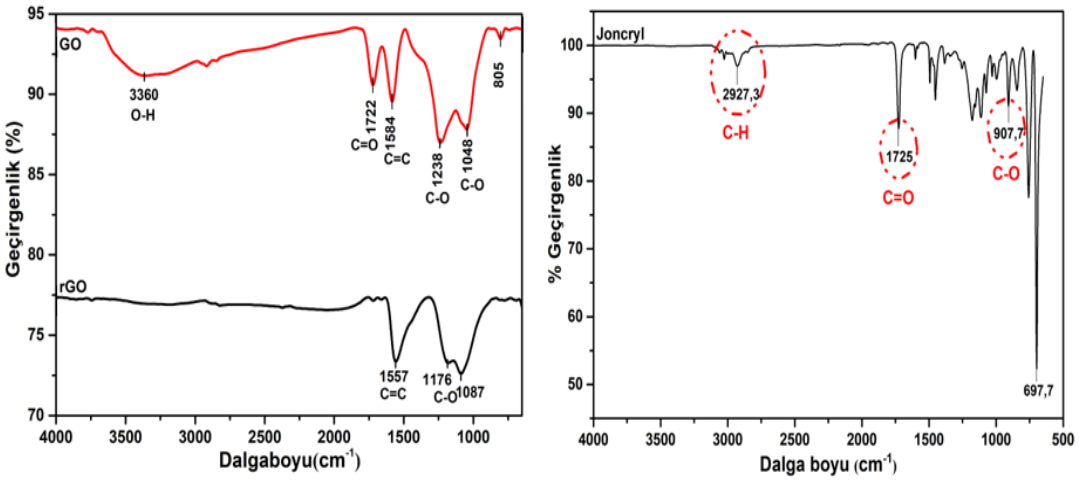
Şekil 2.8. Hacimsel özdirenç ölçüm kiti.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Sonuçları

PET/PBT matrisi ve katkılar arasındaki arayüzey etkileşimleri fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleşebilir. Katkı ve matris arasında oluşan kimyasal bağlar arayüzey etkileşimi açısından önemlidir. Tez çalışmasında PET/PBT matrisi ile katkılar arasındaki etkileşimleri ve kimyasal bir bağlanma olup olmadığını incelemek amacıyla FTIR analizi yapılmıştır.

Kullanılan nano katkıların ve uyumlaştırıcı Joncryl'in FTIR spektrumları Şekil 3.1.'de verilmiştir. GO spektrumunda 3360, 1722, 1584, 1238 ve 1048 cm^{-1}'de görülen pikler sırasıyla O-H, C=O (karbonil), C=C (alkenil), epoksi ve alkoksi C-O gerilme titreşimlerini göstermektedir (URL_8). rGO spektrumu incelendiğinde ise indirgenme sonucu GO yüzeyindeki fonksiyonel grupların kaybolduğu ve daha az pik olduğu görülmektedir. rGO yapısında 1557 cm^{-1}' de grafen tabakalarının C=C piki, 1179-1080 cm^{-1}'de ise zayıf C-O piki mevcuttur (L. L. Liu vd., 2015). Joncryl'in FTIR spektrumu incelendiğinde ise; 1725 cm^{-1} ve 907 cm^{-1}'de gözlenen pikler sırasıyla karboksil (C=O) ve epoksi grubunun (C-O-C) titreşimlerini göstermektedir (Ghanbari vd., 2013).

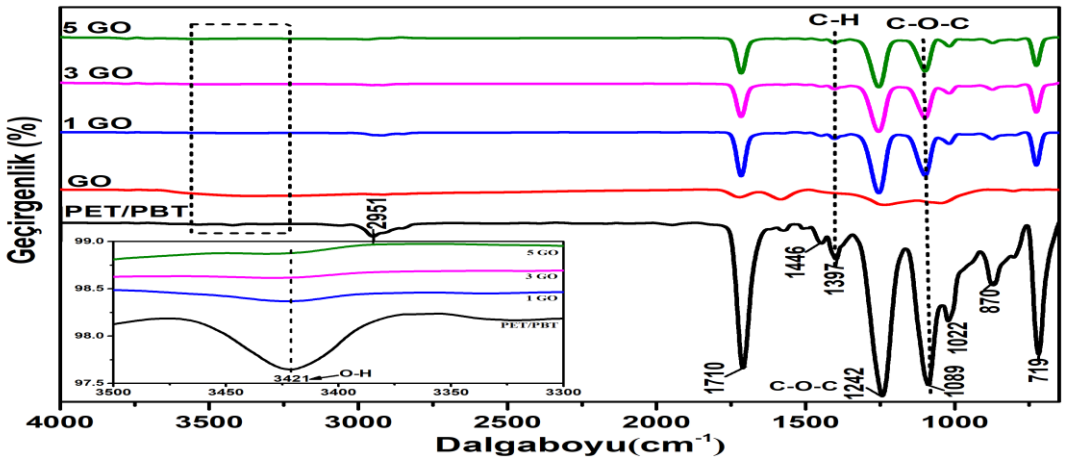


Şekil 3.1. GO, rGO ve Joncryl' in FTIR Spektrumları.

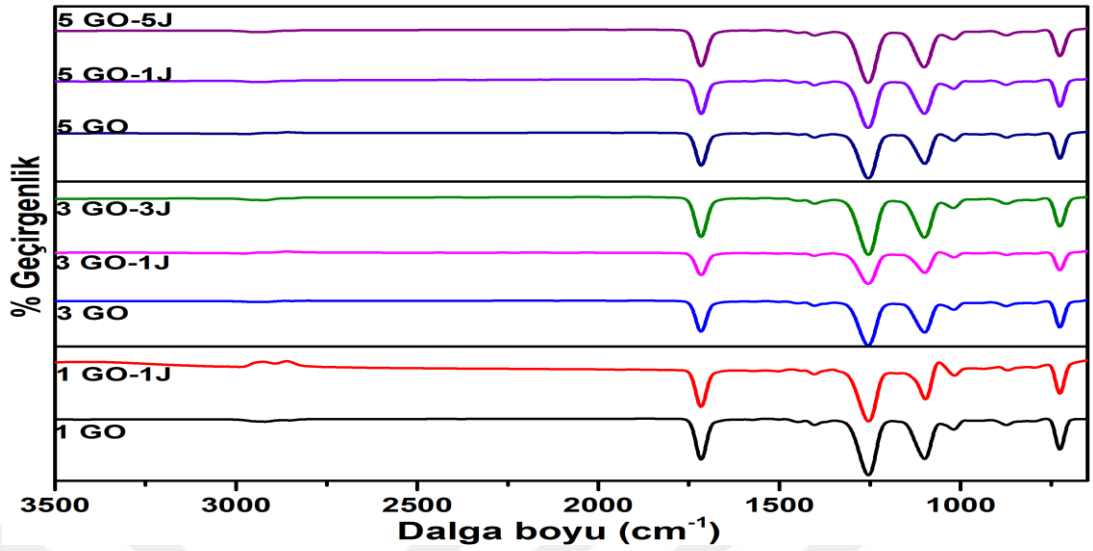
Şekil 3.2.'de PET/PBT karışımı ve uyumlaştırılmamış PET/PBT/GO nanokompozitlerinin FTIR spektrumu verilmiştir. PET/PBT'de 3421 cm^{-1}'deki geniş

pik -OH grubu gerilme titreşimi, 1710 cm^{-1}'deki pik karbonil veya karboksil grubunun C-O gerilme titreşimi, 1242 ve 1089 cm^{-1}'de gözlenen pikler ise teraftalat grubunun (C-C-O) gerilme titreşimlerini göstermektedir. 719 cm^{-1}'de görülen pik ise aromatik halkada bulunan C-H bağlarının düzlem dışı eğilme titreşimlerine işaret etmektedir. (Dos Santos Pereira vd., 2017; F. Wang vd., 2008; Xing vd., 2018). Bunlar polyesterlerin karakteristik pikleridir ve nanokompozitlerle karşılaştırıldığında bazı değişimler görülmektedir. -OH pik yüksekliğinin artan GO miktarı ile azaldığı görülmektedir. Bu durumun, PET/PBT'nin yapısındaki hidroksil grubu ile GO'nun epoksi ve karbonil grupları arasındaki olası etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun dışında PET/PBT matrisine ait diğer piklerde bazı kaymalar ve yüksekliklerinde azalmalar olsa da GO miktarının artması ile yapıda belirgin bir kimyasal değişiklik olmadığı söylenebilir.

Şekil 3.3. ise uyumlaştırılmamış ve Joncryl ile uyumlaştırılmış PET/PBT/GO nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Nanokompozitlere Joncryl ilave edilmesi ile yapıda FTIR analizi ile gözlenebilecek belirgin kimyasal bir değişim olmamıştır. Bunun yanında Joncryl yapısında gözlenen 907 cm^{-1}'deki epoksi piki nanokompozitlerde gözlenmemiştir. Epoksi grupları hem karboksil hem de hidroksil grupları ile tepkimeye girebildiğinden tüketilmesi, epoksi ve PET/PBT, GO fonksiyonel grupları arasındaki kimyasal tepkimelere bağlı olabilir (Bikiaris ve Karayannidis, 1996; Ghanbari vd., 2013).

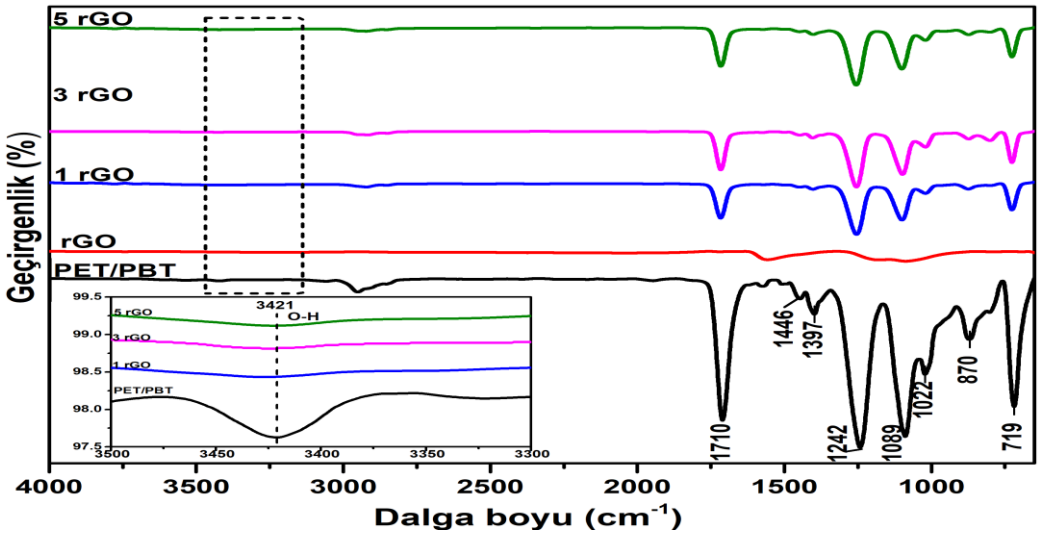


Şekil 3.2. Uyumlaştırılmamış PET/PBT/GO nanokompozitlerinin FTIR spektrumları.

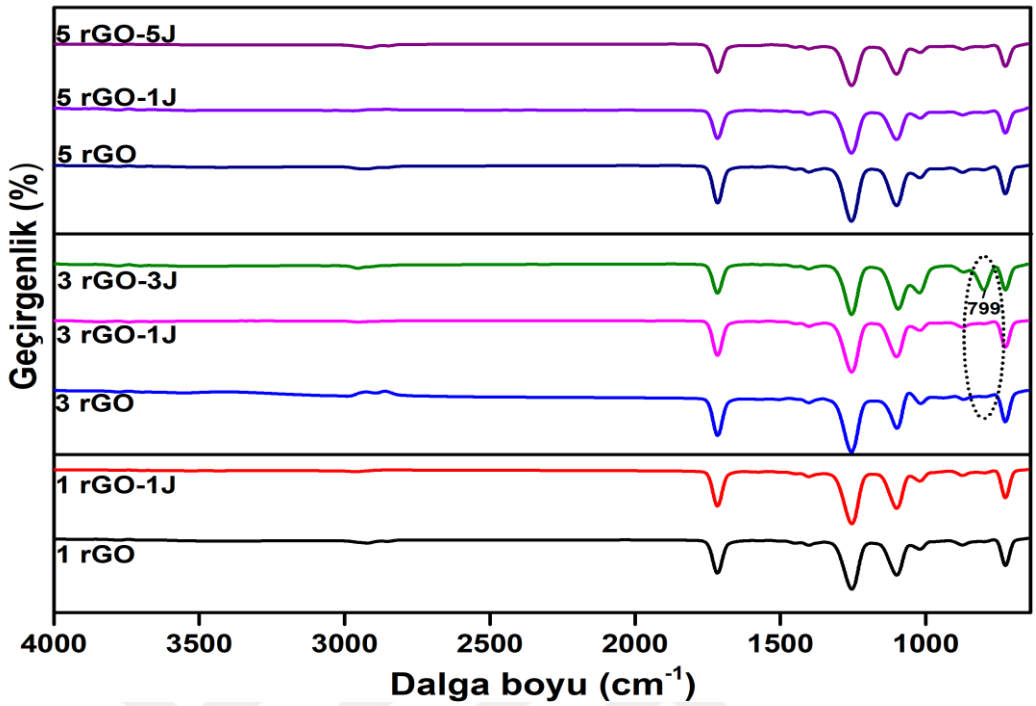


Şekil 3.3. Uyumlaştırılmış PET/PBT/GO nanokompozitlerinin FTIR spektrumları.

Uyumlaştırıcı içermeyen PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 3.4.'te görülmektedir. rGO eklendiğinde de GO eklendiğinde olduğu gibi PET/PBT yapısındaki -OH piki kaybolmuştur. Joncryl içeren PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin FTIR spektrumları (Şekil 3.5.) incelendiğinde ise, Joncryl eklenmesi ile 1 rGO ve 5 rGO örneklerinde önemli bir değişim olmadığı söylenebilir. Diğer yandan 3 rGO-3 J spektrumunda 799 cm^{-1}'de belirgin bir pik oluşmuştur. Bu pik Joncryl'in epoksi grupları ile PET/PBT yapısındaki hidroksil ve karboksil grupları arasındaki muhtemel esterleşme ve eterleşme reaksiyonları sonucu oluşan C-O gerilme titreşimini göstermektedir (Bikiaris ve Karayannidis, 1996).



Şekil 3.4. Uyumlaştırılmamış PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin FTIR spektrumları.



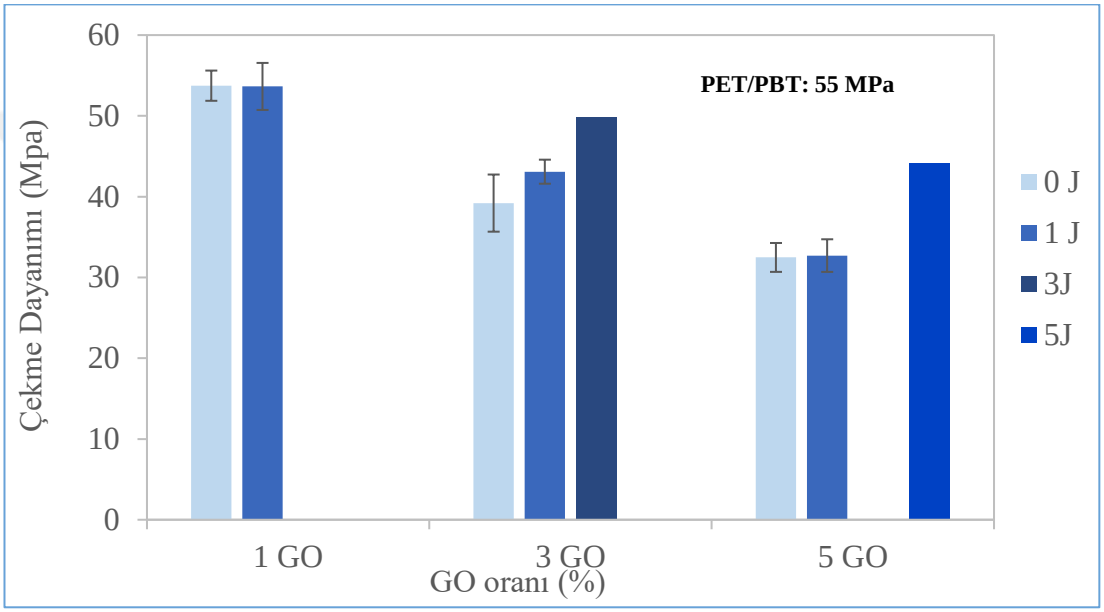
Şekil 3.5. Uyumlaştırılmamış PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin FTIR spektrumları.

3.2. Çekme Testi Analiz Sonuçları

Uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış PET/PBT/GO-PET/PBT/rGO nanokompozitlerin mekanik özelliklerini incelemek için çekme testi yapılmıştır. Kompozitlerin çekme dayanımı, kopma uzaması ve modul sonuçları GO destekli PET/PBT, GO destekli uyumlaştırılmış PET/PBT, rGO destekli PET/PBT ve rGO destekli uyumlaştırılmış PET/PET nanokompozitler olarak gruplanarak Şekil 3.6.-12.'de sırasıyla verilmiştir.

Şekil 3.6.'da farklı oranlarda GO ve GO ile birlikte Joncryl içeren nanokompozitlerin çekme dayanımı değerleri verilmiştir. Kontrol numunesi olarak üretilen 70PET/30PBT karışımının çekme dayanımı 55MPa olarak belirlenmiştir. %1 GO ilavesi ile çekme dayanımı % 2.3, % 3 GO ilavesi ile %28,7, %5 GO ilavesi ile de %41 oranında azalmıştır. Bu değer 1GO ve 1GO-1J içeren nanokompozitlerde belirgin bir değişim göstermezken, GO ilavesi arttıkça kompozitlerin çekme dayanımlarının çok fazla (%41) azaldığı görülmüştür. Dayanım değerlerindeki bu azalma, GO ve PET/PBT matrisi arasındaki zayıf arayüzey etkileşimlerine ve GO'nun heterojen dağılıma işaret etmektedir. 3 GO ve 5 GO nanokompozitlerine %1 uyumlaştırı eklendiğinde ise çekme dayanımı değerleri çok az artış göstermiştir. Ancak, hala dayanım değerleri PET/PBT

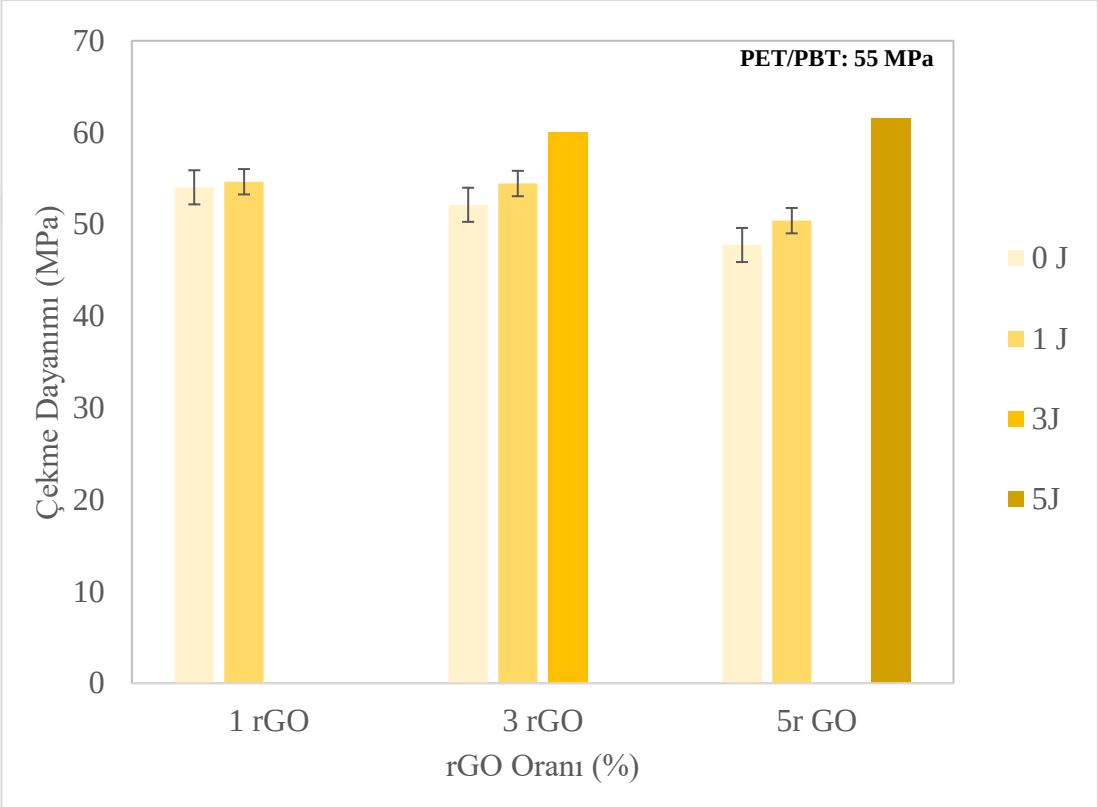
karışımı ve 1 GO örneklerine göre düşüktür. Uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin çekme dayanımlarının, uyumlaştırıcı içermeyen nanokompozitlerin çekme dayanımlarına göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca aynı oranda GO içeren numunelerde uyumlaştırıcı yükleme miktarı arttıkça çekme dayanımının arttığı da görülmüştür. Artan uyumlaştırıcı miktarı ile artan mekanik dayanım arayüzey etkileşiminin iyileştiğini göstermektedir.



Şekil 3.6. PET/PBT/GO ve uyumlaştırıcı içeren PET/PBT/GO nanokompozitlerinin çekme dayanımı değerleri.

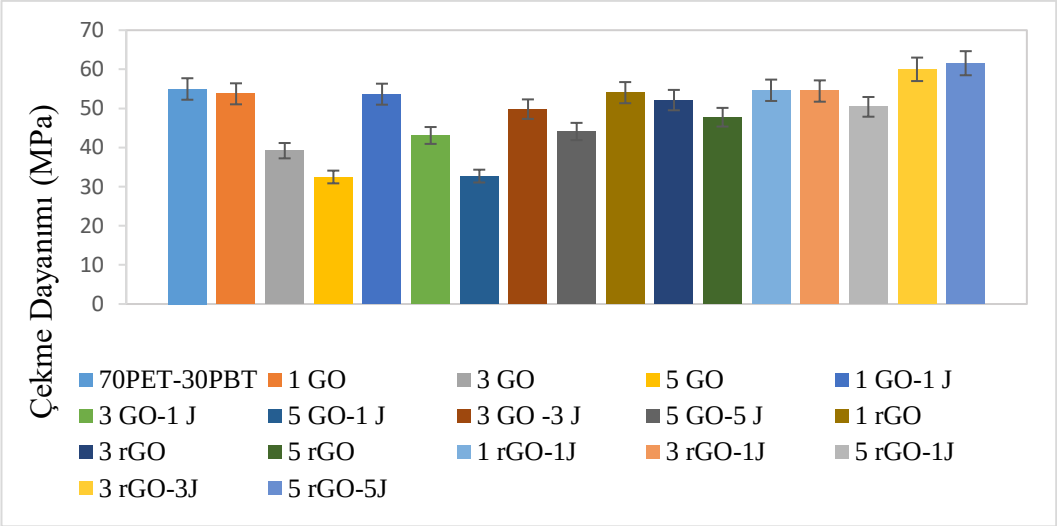
Şekil 3.7.'de rGO ve uyumlaştırıcı içeren nanokompozitler kendi aralarında gruplandırılmış ve 70PET/30PBT ile karşılaştırılmıştır. % 1 rGO ilavesi ile çekme dayanımı %1.7, % 3 rGO ilavesi ile %5.2, %5 rGO ilavesi ile de %13.1 azalış göstermiştir. rGO ilavesi arttıkça kompozitlerin çekme dayanımlarının azaldığı görülmüştür. Benzer olarak; Al-Jabareen ve ark. tarafından yapılan çalışmada PET'e grafen nanotabakaları (GNP) eklenmiş ve artan GNP miktarı ile kopmada uzama ve çekme dayanımı değerlerinin düştüğü raporlanmıştır (Al-Jabareen vd., 2012). Buna ek olarak PET/PBT/rGO nanokompozitleri PET/PBT/GO nanokompozitlerine göre daha iyi dayanım değerleri göstermiştir. rGO ilavesine ek olarak %1 uyumlaştırıcı eklenen nanokompozitlerin çekme dayanımlarında 70PET/30PBT karışımına göre çok fazla değişiklik görülmemiştir (Şekil 3.7.). Artan yükleme oranlarında uyumlaştırıcı

kullanılması çekme dayanımını değerlerini 3rGO-3J ve 5rGO-5J nanokompozitleri için sırasıyla 60 ve 61.5 MPa'ya yükseltmiştir. Bu durum, rGO ile PET/PBT matrisinin gelişmiş arayüzey yapışması sergilemesi ve rGO dağılımının iyileşmesinden kaynaklanmaktadır. 3rGO-3J örneğine ait FTIR sonuçları yapıda kimyasal bir etkileşim olduğunu desteklemiştir.



Şekil 3.7. PET/PBT/rGO ve uyumlaştırıcı içeren PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin çekme dayanımı değerleri.

Farklı oranlarda rGO ve GO içeren uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış tüm nanokompozitlerin çekme dayanımı değerleri Şekil 3.8.' de gösterilmiştir. 70PET/30PBT karışımına, artan oranlarda ilave edilen GO ve rGO'nun çekme dayanımını değerlerini azalttığı ve rGO kullanıldığında GO'ya göre daha az azalma gözlendiği belirlenmiştir. GO ve rGO ile birlikte uyumlaştırıcı kullanıldığında, uyumlaştırıcı kullanılmayan nanokompozitlere göre çekme dayanımında az miktarda artış sağladığı ve en yüksek çekme dayanımı değerinin 5rGO-5J (61.5 MPa) kodlu nanokompozitte elde edildiği görülmüştür (Şekil 3.8.).

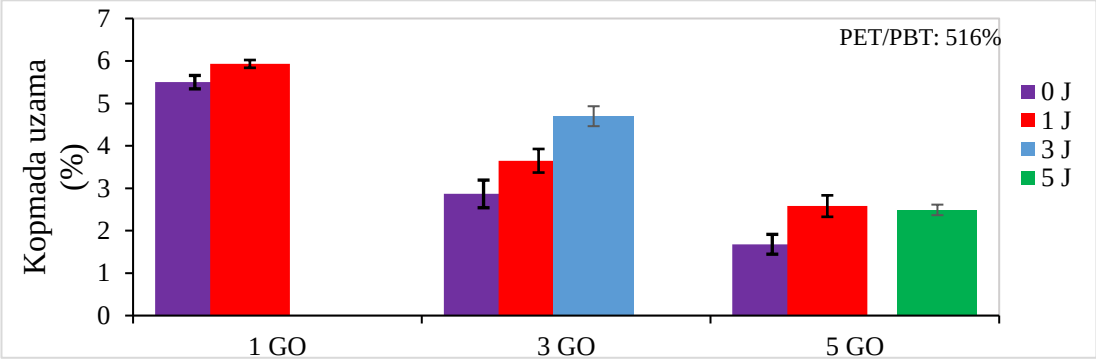


Şekil 3.8. Kompozitlerin karşılaştırmalı çekme dayanımı değerleri.

Şekil 3.9.' da PET/PBT/GO ve uyumlaştırıcı içeren PET/PBT/GO nanokompozitlerinin kopmada uzama değerleri verilmiştir. PET/PBT karışımı çekme testi sırasında sünek davranış sergilemiştir ve maksimum stres değerinde bir boyun oluşumundan sonra akma davranışı sergileyerek, koptuğu ana kadar %516 uzamıştır. Karışıma nano katkılar eklendiğinde kopmada uzama değerinde çok büyük bir azalma gözlenmiştir. Bu, bir nano katkının polimer matrise eklenmesiyle genellikle gözlemlenen bir davranıştır. Polimer karışımına katkı olmadan deformasyon uygulandığında, dolaşık halde bulunan polimer zincirleri çekilir ve çözülme işlemi gerçekleşir. Bu esnada deformasyon enerjisi emilir, bu da plastik deformasyona neden olur. Yapıya nano katkılar eklendiğinde ise polimer zincirlerinin hareketleri kısıtlanır ve zincir çözülmesi tam olarak gerçekleşemez. Sonuç olarak da kırılgan bir yapı gözlenir (Aoyama vd., 2020; Zhang vd., 2017).

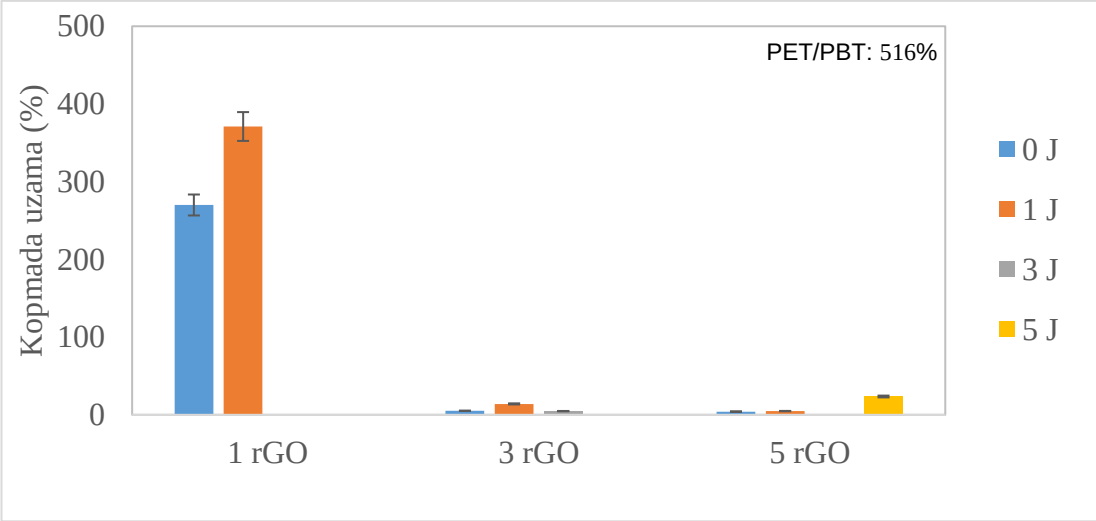
PET/PBT/GO nanokompozitlerinde artan miktarlarda GO ilavesi kopmada uzama değerlerinde azalmaya sebep olduğu görülmüştür. GO içeren nanokompozitlerin %1,5-%5,5 aralığında kopmada uzama sergiledikleri görülmektedir. %1 Uyumlaştırıcı kullanılan nanokompozitlerde ise; kullanılmayan kompozitlere göre daha yüksek oranda kopmada uzama degeri elde edilmiştir (Şekil 3.9.). Bu sonuçtan Joncryl' in PET/PBT arayüzey etkileşimini arttırdığı söylenebilir. PET/PBT/GO nanokompozitlerde artan oranda Joncryl ilavesinin belli bir orana kadar (%3), uyumlaştırıcı olmayan kompozitlerle kıyaslandığı zaman; kopmada uzama

değerini arttırdığı, % 3 orandan daha fazla Joncryl ilavesinde ise çok fazla etkilemediği gözlenmiştir (Şekil 3.9.).



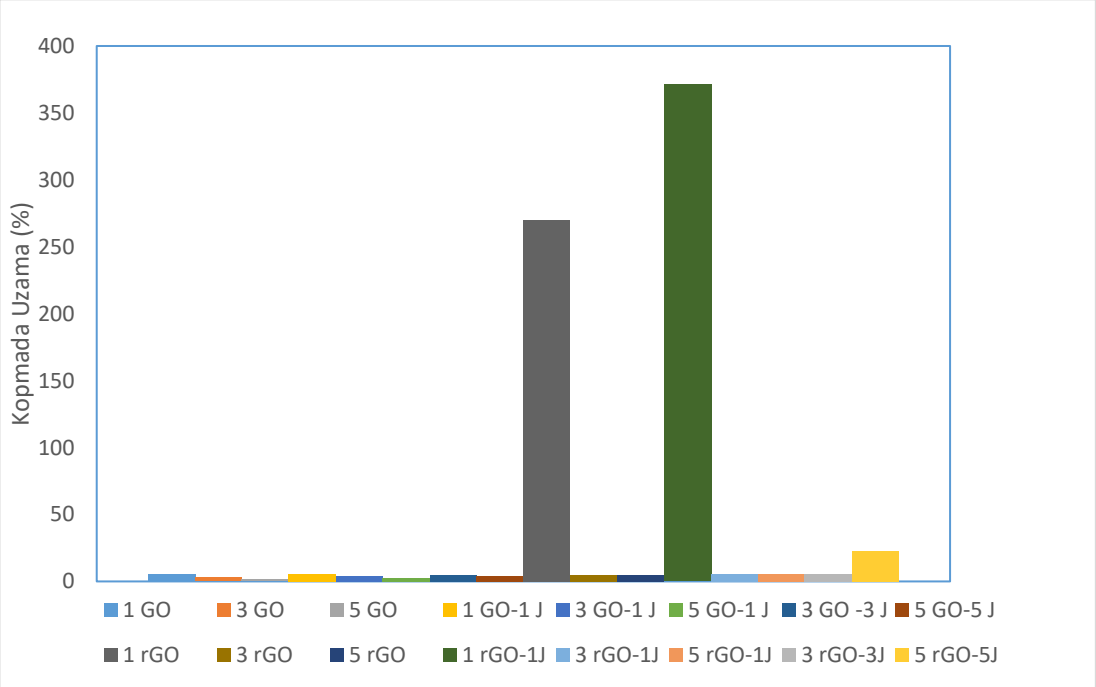
Şekil 3.9. PET/PBT/GO ve uyumlaştırılmış PET/PBT/GO nanokompozitlerinin % kopma uzaması değerleri.

Şekil 3.10.' da ise PET/PBT/rGO ve PET/PBT/rGO/J nanokompozitlerine ait kopmada uzama değerleri verilmiştir. GO eklendiği duruma benzer olarak rGO eklenmesi ile de PET/PBT karışımı daha kırılgan bir davranış sergilemiştir. PET/PBT karışımına %1 rGO eklendiğinde kopmada uzama değeri yaklaşık %48 düşmüştür. 70PET/30PBT karışımına artan oranlarda eklenen rGO miktarı, kopma uzamasında azalmaya neden olduğu görülmüştür (Şekil 3.10.). 1rGO'nun uzama değeri 3rGO ve 5rGO'ya ve tüm GO içeren nanokompozitlere göre çok daha yüksektir. 1rGO'ya %1 Joncryl eklendiğinde de uzama değeri %33 artış göstermiştir.



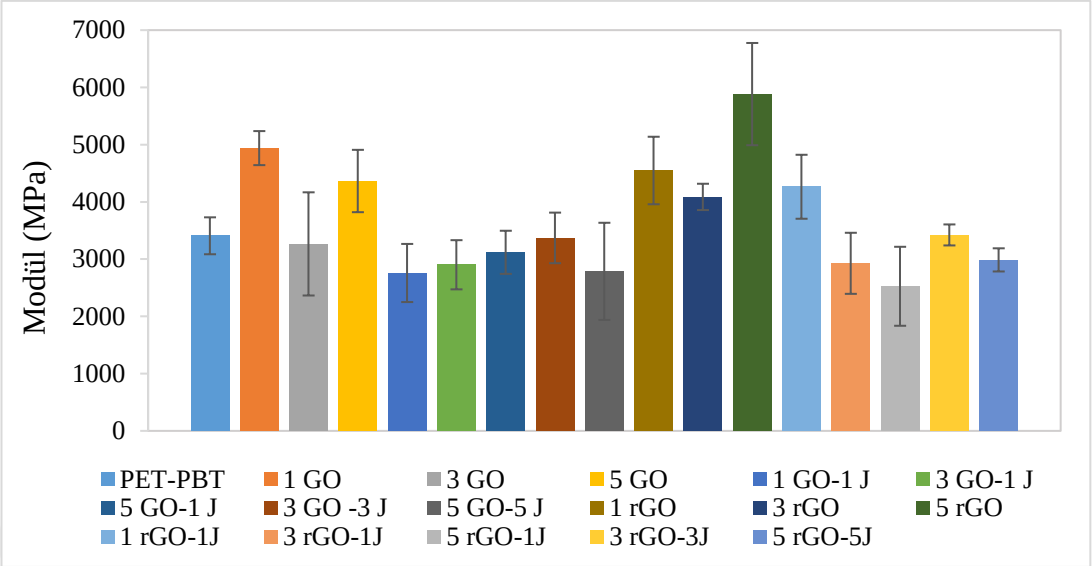
Şekil 3.10. PET/PBT/rGO ve uyumlaştırılmış PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin % kopma uzaması değerleri.

Farklı oranlarda rGO ve GO içeren uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış tüm nanokompozitlerin kopmada uzaması üzerine etkisi Şekil 3.11.' de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Genel olarak bakıldığında ise rGO içeren tüm nanokompozitler GO içerenlerle kıyaslandığında daha yüksek uzama sergilemişlerdir. Benzer bir sonuç Soares ve ark. tarafından polipropilen/GO-rGO nanokompozitleri için raporlanmıştır (Soares vd., 2020). En fazla % kopmada uzama degeri ise %1rGO-1J ilavesinde sonrasında ise 1 rGO numunesinde (%270.3) gözlenmiştir.



Şekil 3.11. Kompozitlerin karşılaştırmalı kopma uzaması değerleri.

Şekil 3.12.' de elde edilen nanokompozitlerin karşılaştırmalı olarak modül değerleri verilmiştir. 70PET/30PBT karışımının modül değeri 3407 MPa'dır. Karışıma eklenen % 1 oranında GO modül değerinde %45' lik bir artışa sebep olmuştur. %3 GO yükleme oranında bir düşüş gözlenirken %5 GO yükleme oranında tekrar bir miktar artış gözlenmiştir. Karışıma eklenen %5 oranında rGO PET/PBT'nin modül değerini %72 oranında arttırarak en yüksek modül değeri elde edilmiştir. Uyumlaştırıcı kullanılan kompozitlerin, kullanılmayan kompozitlere göre daha düşük modul değerine sahip olduğu ve artan oranlarda uyumlaştırıcı ilavesi ile modül değerlerinde düşüş olduğu görülmüştür (Şekil 3.10.). Genel olarak rGO kullanılan kompozitlerde daha yüksek modül degeri elde edilmiştir.



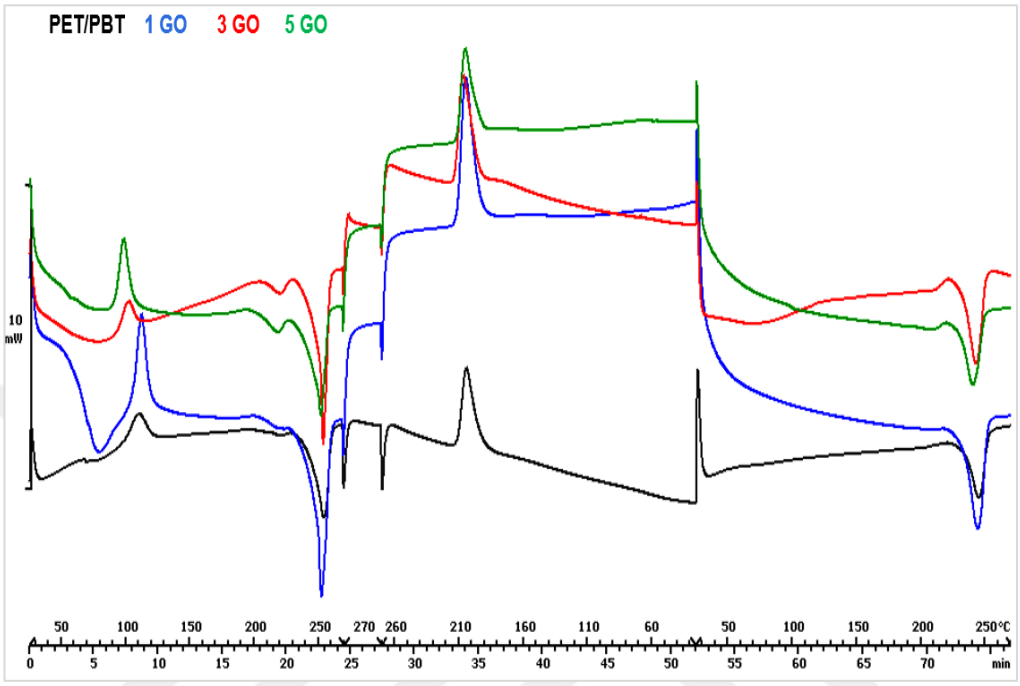
Şekil 3.12. Nanokompozitlerin karşılaştırmalı modül değerleri.

3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analiz Sonuçları

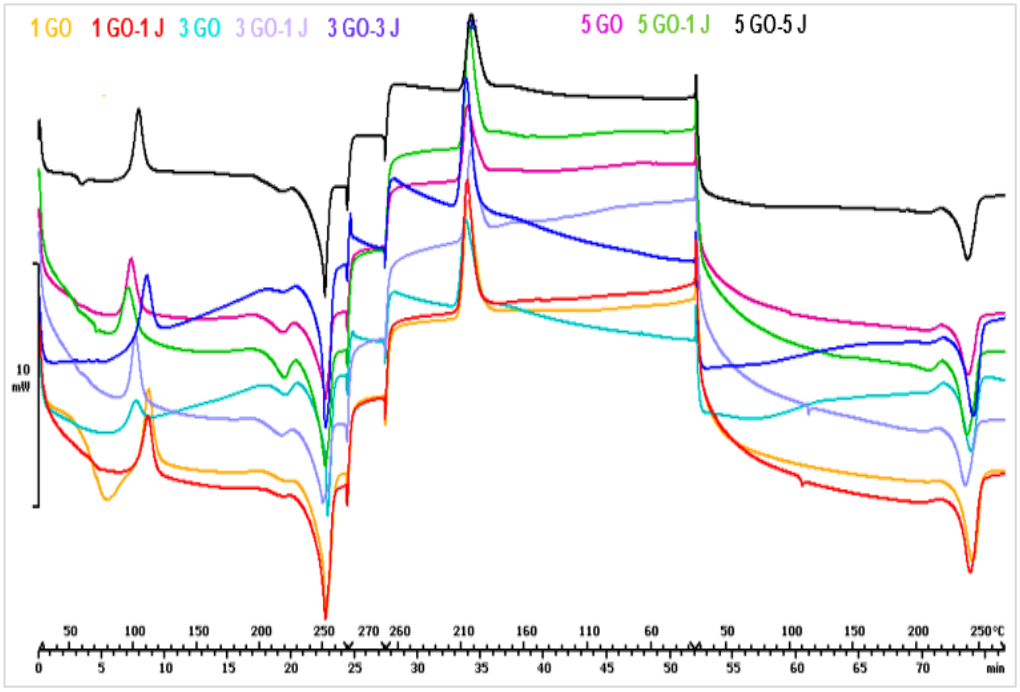
Uyumlaştırıcısız ve uyumlaştırıcılı PET/PBT/GO-PET/PBT/rGO nanokompozitlerin ısıl özellikleri belirlemek amacı ile DSC ölçümleri yapılmıştır. Malzemelerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), soğuk kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}), kristalizasyon entalpisi (ΔH_{cc}), erime entalpisi (ΔH_f) ölçümler sonucunda belirlenmiştir. Kristalinite dereceleri Denklem 2.1 kullanılarak hesaplanmıştır. DSC ölçümleri sonucu elde edilen eğriler Şekil 3.13., 3.14., 3.15. ve 3.16.' da verilmiş, eğrilerden elde edilen veriler ise Tablo 3.1.'de özetlenmiştir.

Tablo 3.1.'de verildiği gibi, saf PET ve PBT'nin T_g değerleri sırasıyla 81,3 ve 57,4 °C'dir ve PET/PBT karışımının bu iki değer arasında tek bir T_g değeri vardır. 70PET/30PBT karışımında camsı geçiş sıcaklığı 69.5 °C olarak belirlenmiştir. Karışım için gözlenen tek bir T_g degeri karışımın amorf fazda karışabilir olduğunu desteklemektedir. PET/PBT karışımı ilki PBT erimesini, ikincisi PET erimesini gösteren iki farklı erime piki sergilemiştir. Buna göre PET ve PBT' nin kristal bölgede karışmaz özellikte oldukları ve farklı kristalin yapılar oluşturdukları söylenebilir. Karışıma %1 GO ve %1 rGO eklendiğinde ise PBT'ye ait olan ilk T_m piki kaybolmuş ve örneklerde tek bir erime pik gözlenmiştir. %1 oranında eklenen nano katkılar polimerlerden birinin kristalleşmesini engellemiş ve tek tip ko-kristal oluşumuna neden olmuş olabilir (Ucpinar Durmaz vd., 2020). Eklenen nano katkı miktarı

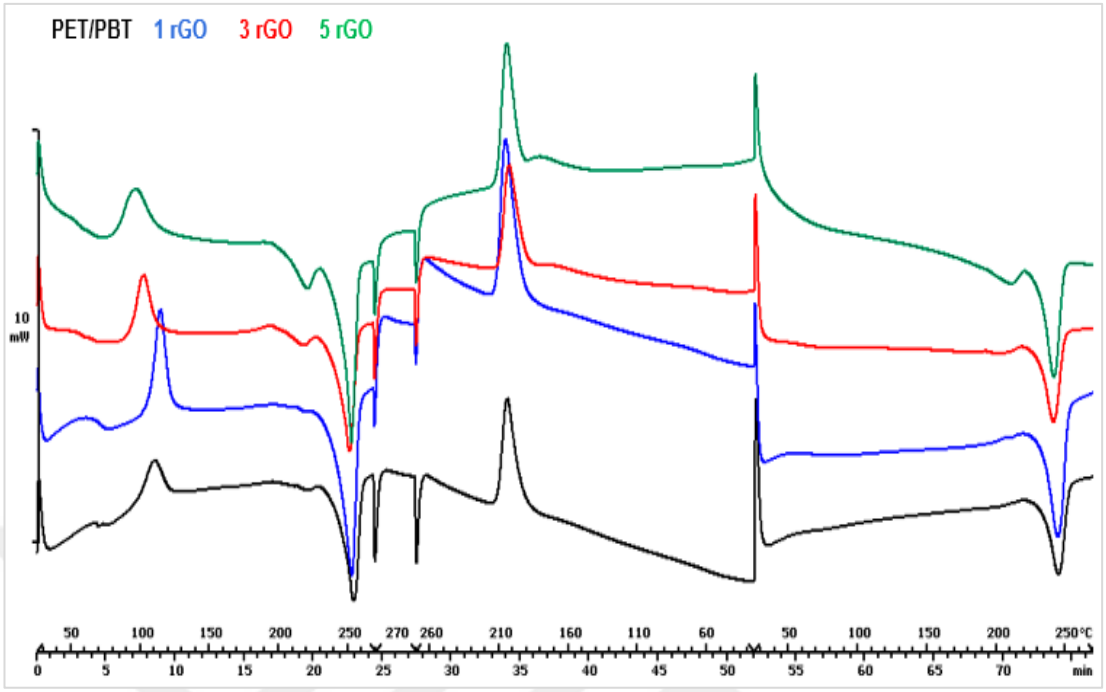
arttığında ise nanokompozitlerin yeniden çift erime davranışı sergiledikleri görülmektedir (Şekil 3.13. ve şekil 3.14.).



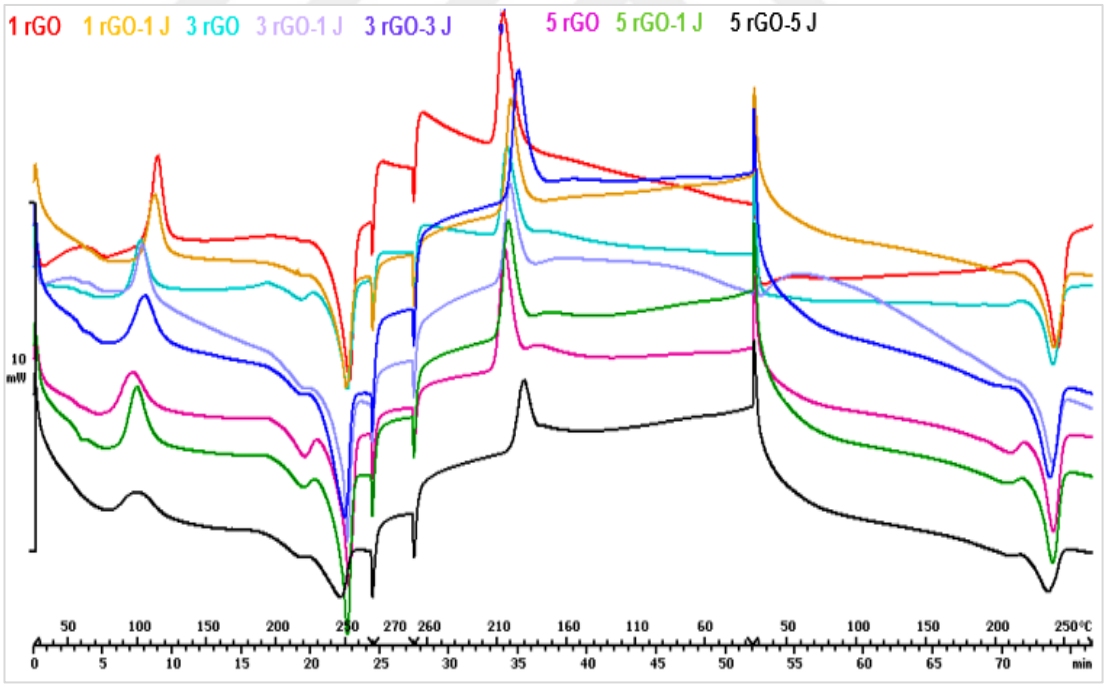
Şekil 3.13. GO içeren nanokompozitlerin DSC eğrileri.



Şekil 3.14. GO ve uyumlaştırılmış PET/PBT/GO içeren kompozitlerin DSC eğrileri.



Şekil 3.15. rGO içeren kompozitlerin DSC eğrileri.



Şekil 3.16. Uyumlaştırılmış PET/PBT/rGO içeren kompozitlerin DSC eğrileri.

70PET/30PBT karışımına eklenen GO ve rGO miktarı erime sıcaklıklarını çok fazla değiştirmediği, camsı geçiş sıcaklıklarını artan GO ve rGO ilavesiyle düşürdüğü gözlenmiştir. Bu sonuç, DMA ile elde edilen T_g değerlerinde de görülmektedir. Bunun nedeni grafen oksitin plaka yapısından dolayı zincirler arasında boşluk kalması ve

zincirlerin hareketlerinin daha kolay sağlanmasıdır. Uyumlaştırıcılı, PET/PBT/GO nanokompozitlerinde en düşük camsı geçiş sıcaklığı 3 GO kodlu kompozitde 58.9° C gözlemlenirken; uyumlaştırıcılı PET/PBT/GO nanokompozitlerinde en düşük T_g değeri 5 GO-1 J nanokompozitinde 56.9 °C olarak belirlenmiştir. Uyumlaştırıcısız PET/PBT/rGO nanokompozitlerinde en düşük camsı geçiş sıcaklığı 3 rGO nanokompozitinde 58.5 °C gözlemlenirken; uyumlaştırıcılı PET/PBT/rGO nanokompozitlerinde en düşük T_g değeri 5 GO-5 J kompozitinde 56.7 °C olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi nanokompozitlere Joncryl ilavesi ile de T_g'de genel bir düşüş söz konusudur. Joncryl dallanmış yapısından dolayı serbest hacmi artırarak T_g'nin düşmesine neden olabilir.

Örneklerin kristalizasyon davranışları değerlendirildiğinde saf PBT'nin soğuk kristalizasyon göstermediği, PET'in 158 °C'de kristallendiği görülmektedir. Ayrıca PBT'nin PET'e göre kristalinite derecesinin (%X_c) %70 daha yüksek olduğu görülmektedir. Harmanlama işlemi ile birlikte karışım 108 °C'de soğuk kristalizasyon davranışı göstermiştir. PBT ilavesi PET'in T_c değerini düşürüp kristalizasyon sürecini desteklemiştir. Bunun nedeni, PBT'nin kristalizasyon hızının PET'e göre daha yüksek olmasıdır. Benzer etkiler PET/PBT karışımları için farklı çalışmalarda görülmüştür (Aravinthan ve Kale, 2005; Avramova, 1995).

Yishan Yu and Kyung-Ju Choi tarafından yapılan bir çalışmada PET ve PBT ile oluşturulan kompozitler farklı karıştırma hızlarında eritilerek karıştırılmıştır. Kompozitlerin camsı geçiş ve kristalleşme davranışları DSC kullanılarak incelenmiştir. Kompozitlerin aynı bileşime sahip olması ve benzer T_g göstermesine rağmen kristallenme özelliklerinin farklı olabileceği gözlenmiştir. Bazıları tek bir kristallenme piki gösterirken bazıları deneysel koşullara bağlı olarak birden çok kristallenme evresi göstermiştir (Yishan Yu ve Kyung-Ju Choi, 1996). Karışımlara rGO ve GO ilavesi soğuk kristalizasyon sıcaklığını (T_c) bir miktar düşürmüştür. En düşük T_c değeri 5 GO-1J nanokompozitinde 95.9° C olarak okunmuştur. rGO ve GO içeren kompozitlere artarak eklenen Joncryl ilavesinin T_c değerlerini çok fazla değiştirmese de bir miktar düşürdüğü gözlenmiştir.

% Kristalinite değerlerini degerlendirildiğinde PET/PBT karışımına göre GO ve rGO ilavesi ile % kristalinite değerlerinin azaldığı görülmüştür. Bu durumu çekme dayanımı degerlerindeki azalma da desteklemektedir. Aynı oranda GO ve rGO içeren numunelere artarak eklenen uyumlaştırıcı ilavesi ise % kristalinite değerini bir miktar daha düşürmüştür. En düşük % kristalinite değeri 5 rGO-5J kompozitinde görülmüştür. 1 GO nanokompozitinin kristalinite derecesi PET/PBT'ye göre yaklaşık %37 daha düşük iken, 1 rGO nanokompozitinde ise %8'lik bir artış göstermiştir. Nano katkı oranları artırıldığında ise T_{cc} ve ΔH_{cc} değerleri giderek düşmüştür. Buna göre yüksek oranda eklenen nano katkılar PET/PBT matrisinin kristalizasyonunu kolaylaştırmışlar ve çekirdeklendirici ajan olarak davranmışlardır. Bununla birlikte nano katkı içeren örneklerin bir kısmının kristalinite derecelerinin matrise göre daha düşük olduğu görülmektedir. Katkılar kristalizasyon sürecini başlatma ve hızlandırma konusunda olumlu etki etse de kristalizasyon esnasında paketlenmeyi ve kristal büyümesini baskılamışlardır. Buna benzer bir eğilim Trusiano ve ark. tarafından polipropilen/grafen nano tabaka nanokompozitleri için gözlenmiştir (Trusiano vd., 2019).

Tablo 3.1. Kompozitlerin DSC sonuçları.

Numune	**T_g (°C)**	**T_c (°C)**	**T_{m1} (°C)**		**ΔH_{cc} (j/g)**	**ΔH_f (j/g)**	**Kristalinite (%)**
PET	81,3	158,7	251,9		11,2	29,1	12,8
PBT	57,4	-	227,6		-	43,28	21,9
70PET/30PBT	69,5	108,5	219,3	253,4	14,90	30,60	16,0
1 GO	68,1	112,10	-	252,1	29,30	39,10	10,1
3 GO	58,9	97,8	219,5	254,1	16,60	30,00	14,1
5 GO	66,8-	98,2	217,7	251,7	22,30	35,50	14,2
1 GO 1 J	75,4	111,6	-	255,2	16,60	36,50	15,7
3 GO 1 J	57,40	101,9	216,2	249,6	20,10	33,10	13,8
3 GO 3 J	61.8	108,1	217,7	253,2	26,60	35,00	9,1
5 GO 1 J	56,9	95,90	218,9	251,4	15,80	31,80	17,4
5 GO 5 J	59,1	104,2	216,4	251,5	21,00	32,80	13,4

Tablo 3.2.(Devam) Kompozitlerin DSC sonuçları.

1 RGO	72,0	114,4	-	253,1	21,60	38,50	17,4
3 RGO	58,5	102,04	217,3	251,3	19,30	29,00	10,2
5 RGO	69,3	96,30	220,2	252,5	19,40	35,40	17,2
1 RGO 1 J	66,1	110,10	-	251,6	20,90	36,00	15,7
3 RGO 1 J	65,1	103,40	218,1	251,4	19,30	37,00	18,8
3 RGO 3 J	61,1	104,70	216,1	249,4	16,40	27,60	12,2
5 RGO 1 J	57,1	99,40	218,4	251,2	21,00	28,50	8,1
5 RGO 5 J	56,7	100,70	220,7	249,8	14,00	17,20	7,4

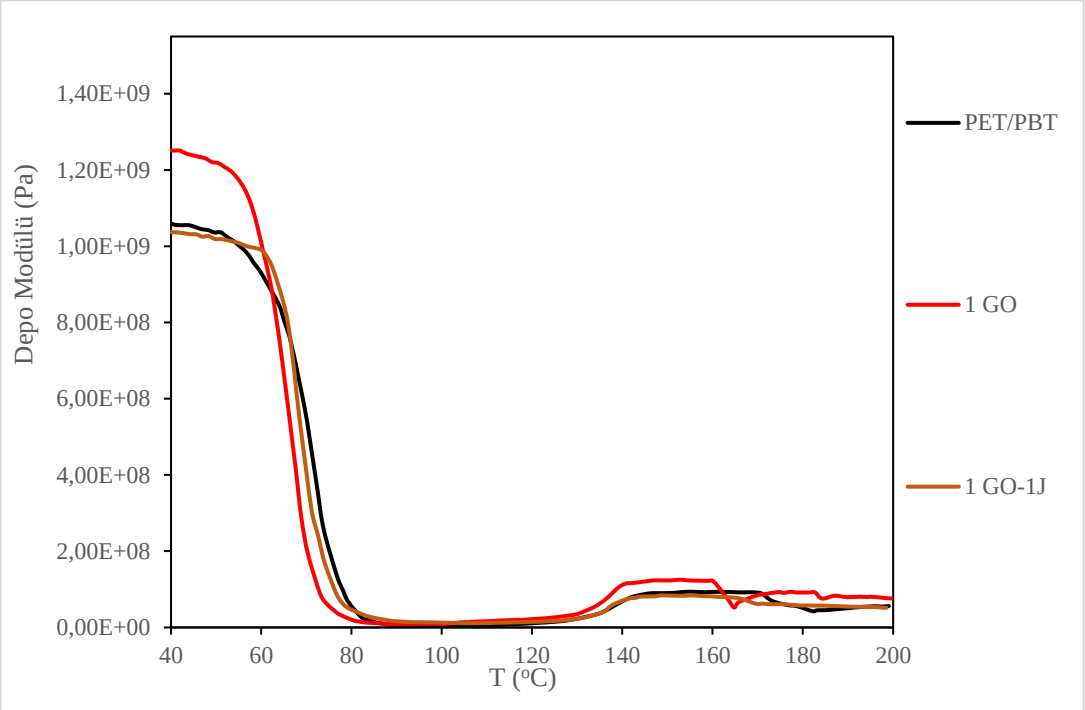
3.4. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Sonuçları

GO, rGO ve Joncryl yükleme miktarlarının PET/PBT matrisli nanokompozitlerinin depo modülü, kayıp modülü ve sönümleme modülü (tan δ) değerleri üzerine etkisini incelemek için nanokompozitlere dinamik mekanik analiz yapılmıştır. DMA'da sıcaklığın fonksiyonu olarak kompozitlerin depo modülü değerleri incelenmiştir. DMA sonucu elde edilen depo modülü-sıcaklık eğrileri kompozitlerin yük taşıma kapasitesi ve arayüzey uyumluluklarını vermektedir.

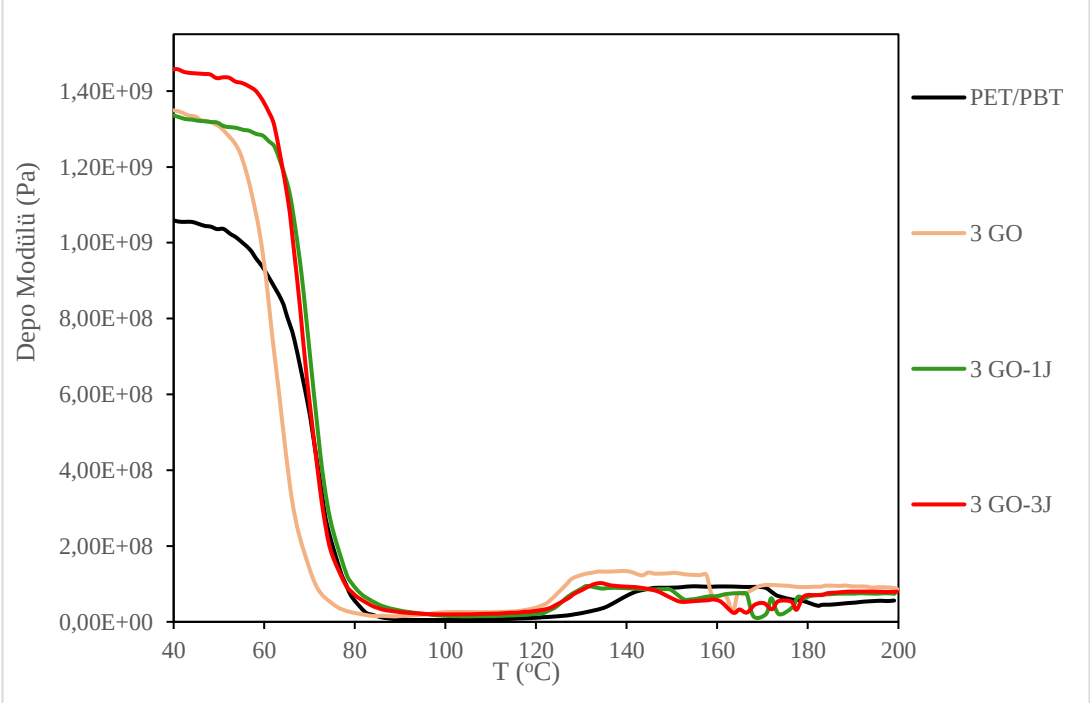
70PET/30PBT karışımının depo modülü değeri 1070 MPa olarak belirlenmiştir. GO ilavesinin 70PET/30PBT karışımına kıyasla depo modülü değerini arttırdığı gözlenmiştir. 5 GO nolu nanokompozitde depo modulu degeri 1340 MPa degerine yükselmiştir. 5 GO-5J kodlu nanokompozitde ise 1410 MPa'a yükselmiştir. 70PET/30PBT karışımına GO ile birlikte eklenen Joncryl miktarı % 1 olduğu zaman depo modülünü 60 ^{0}C'den önce azalırken, 60 ^{0}C'den sonra çok fazla değiştirmemiştir. %1' in üzerinde eklenen Joncryl miktarlarının ise; Joncryl olmayan kompozitlere göre depo modülünde artışa sebep olduğu görülmüştür (Şekil 3.17., 3.18., 3.19.).

Polimerlerin DMA sıcaklık taramalarında, sıcaklık yükseldikçe artan akışkanlığa bağlı olarak polimerin viskoz özellikleri artarken elastik özellikleri de azalır (Macosko C. ve diğ., 1994) (Brown M. E. ve diğ, 1988). Bu bakış açısı ile bakıldığı zaman Şekil

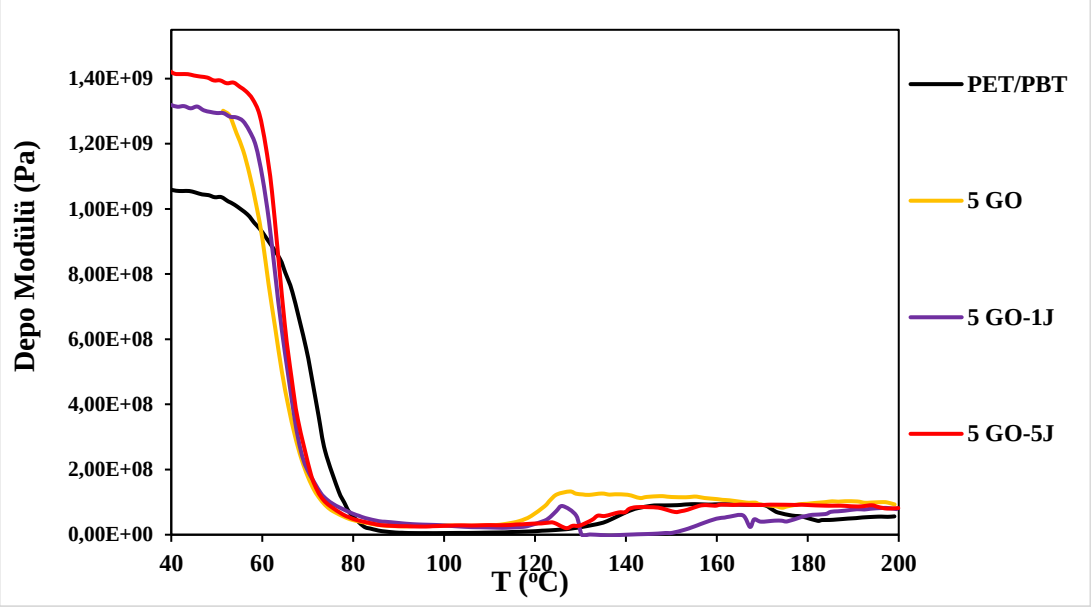
3.17.’ de sıcaklık artıkça elastik özelliğin de bir göstergesi olan depo modülünün azalış eğilimi sergilediği görülmektedir.



Şekil 3.17. %1 GO ve uyumlaştırıcı eklenen nanokompozitlerin depo modülü değerleri.

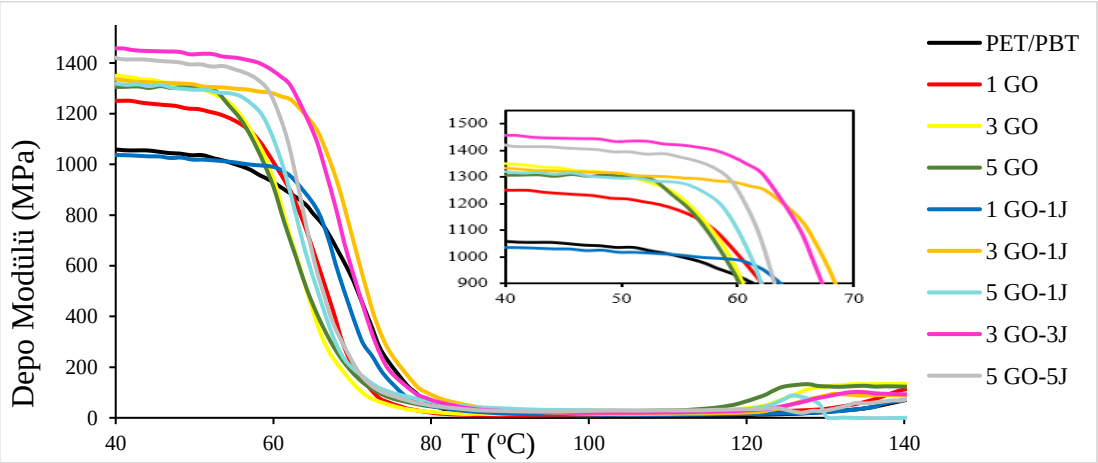


Şekil 3.18. Artan oranlarda uyumlaştırıcı eklenen 3 GO kodlu nanokompozitlerin depo modülü değerleri.



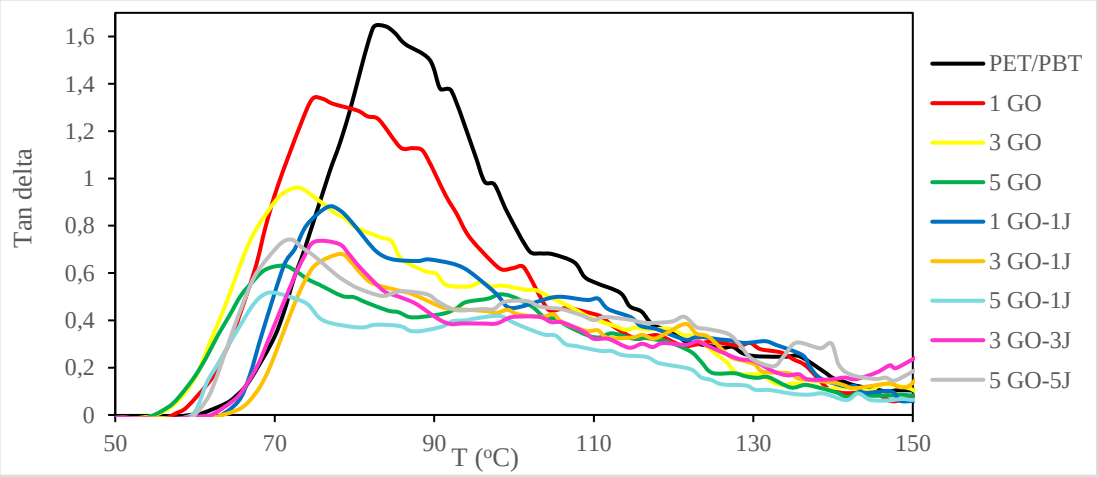
Şekil 3.19. Artan oranlarda uyumlaştırıcı eklenen 5 GO kodlu nanokompozitlerin depo modülü değerleri.

Şekil 3.20.'de uyumlaştırıcılı ve uyumlaştırıcısız tüm PET/PBT/GO nanokompozitlerinin depo modülleri verilmiştir. Bu grafikten de görüleceği üzere en yüksek depo modülü değeri 3 GO-3 J kodlu nanokompozitde görülmüştür. 3GO-3J örneği PET/PBT'ye göre %37, 3GO'ya göre %8 artarak GO içeren örnekler arasında en yüksek depolama modülünü sergilemiştir. En düşük depo modülü ise PET/PBT karışımı ile birlikte %1 GO-1 J nanokompozitinde görülmüştür. GO ilavesi depo modülünü arttırırken %1'in üzerindeki Joncryl ilavesinin daha fazla arttırdığı görülmüştür.



Şekil 3.20. GO ve uyumlaştırıcı içeren tüm nanokompozitlerin karşılaştırmalı olarak depo modülü değerleri.

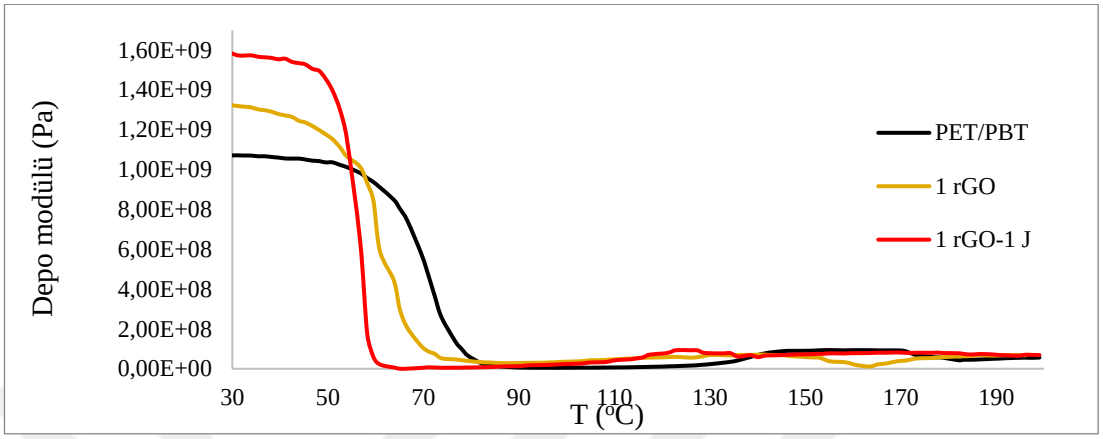
Kayıp modülün depo modülüne oranı sönümleme faktörü (tan δ) verir. Kompozitlerin sönümleme özellikleri, viskoz faz ile 51i rara faz arasındaki dengeyi sağlar. Grafikte tan δ eğrisinin altında kalan alan malzemenin deformasyon sırasında kayıp ettiği enerjiyi verir. Kompozit- matris arasında iyi 51i rara yüzey daha büyük bir stresi taşıyabilecek ve daha az enerji kaybına neden olacaktır. Ayrıca, arayüzey bağlanmasının zayıf olduğu kompozit malzemelerde daha fazla enerjiyi dağıtma eğiliminde olacak ve grafikte yüksek tan δ piki gözlenecektir (Bedriye Ü., 2018). Sönümleme faktörü eğrilerinin pik noktaları T_g değerini verirken pik yükseklikleri de dolaylı olarak arayüzey etkileşimi ile ilgili bilgi vermektedir. Pik yüksekliklerinin düşük olması daha iyi bir arayüzey yapışmasına işaret etmektedir (Jesuarockiam vd., 2019). Buradan yola çıkılarak uyumlaştırıcısız ve uyumlaştırıcılı PET/PBT/GO nanokompozitlerin sönümleme faktörü değerleri verildiği Şekil 3.21. incelenirse; en düşük tan δ değerini dolayısıyla en iyi ara yüzey etkileşimi 5 GO-1 J nanokompozitte görülmüştür. En yüksek pik yani en zayıf ara yüzey bağlanmasını ise 70PET/30PBT arkasından ise 1 GO eklenen kompozitte görülmüştür. PET/PBT karışımına eklenen artan GO miktarı tan δ pikini düşürmüş; kompozitlerde daha iyi ara yüzey bağlanmasına neden olmuştur.



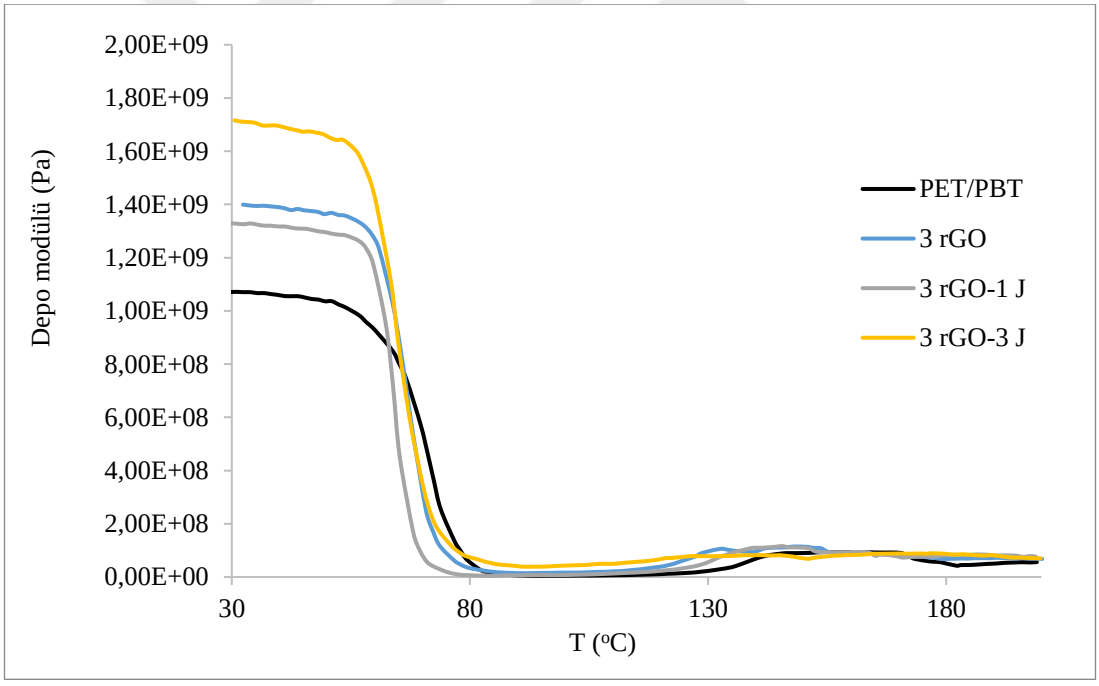
Şekil 3.21. PET/PBT/GO nanokompozitlerinin sönümleme faktörü değerleri.

Şekil 3.22.'de de görüldüğü gibi PET/PBT karışımına rGO eklenmesi de depo modülünde artışa sebep olmuştur. rGO ile aynı oranda Joncryl eklenmesi ise sadece rGO eklendiği kompozite kıyasla daha fazla artışa sebep olmuştur. PET/PBT

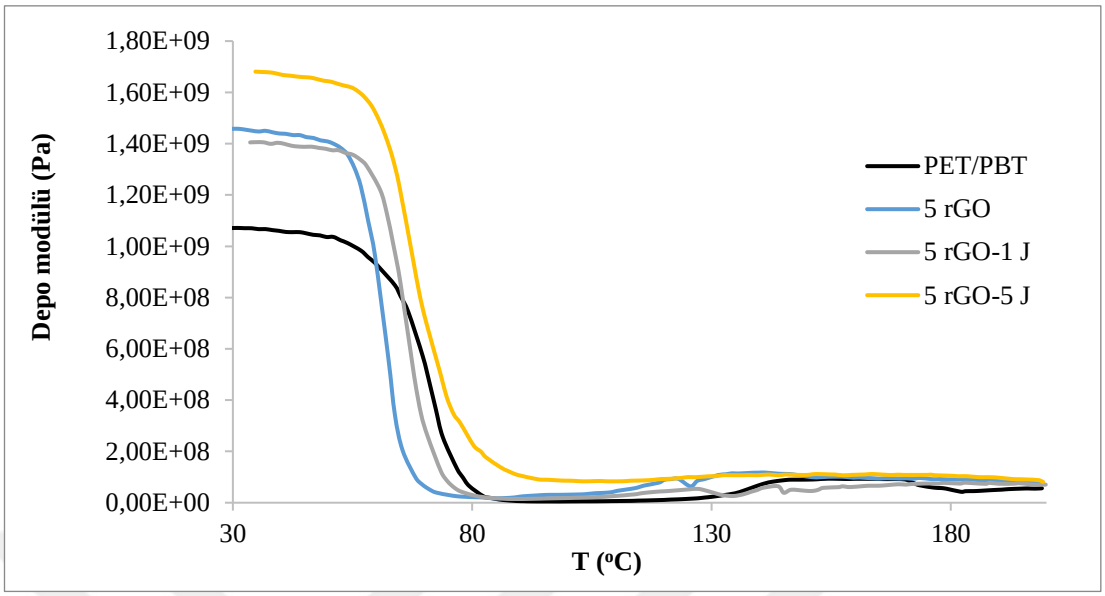
karışımlarına eklenen rGO da GO'dakine benzer davranışlar sergilemiştir. Eklenen rGO ve Joncryl miktarı arttıkça depo modülündeki artışı gözlenmiştir (Şekil 3.22.-24.).



Şekil 3.22. %1 rGO ve %1rGO-% 1 uyumlaştırıcı eklenen nanokompozitlerin depo modülü karşılaştırılması.

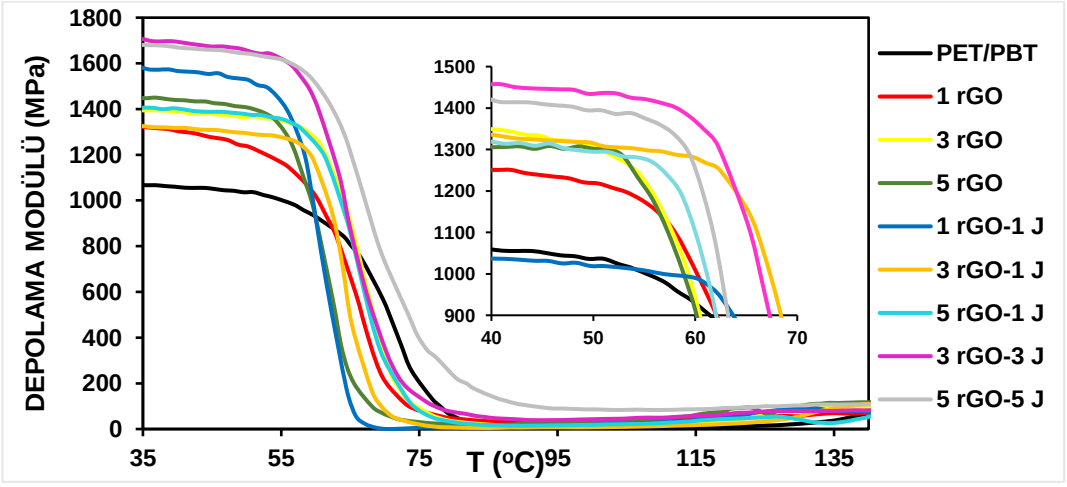


Şekil 3.23. Artan oranlarda uyumlaştırıcı eklenen 3rGO kodlu nanokompozitlerinin depo modülü değerleri.



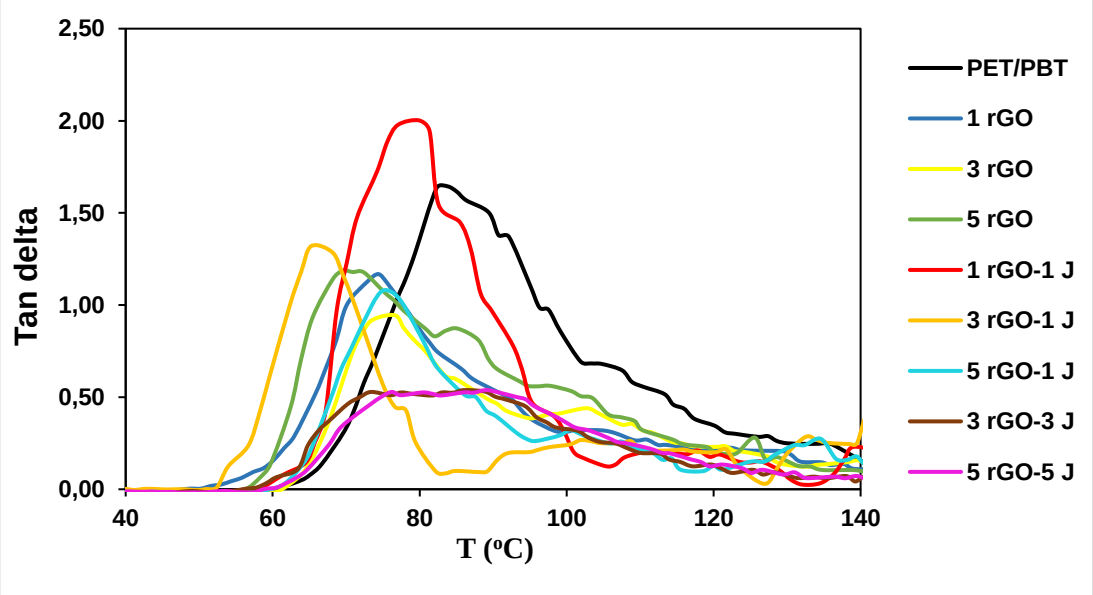
Şekil 3.24. Artan oranlarda uyumlaştırıcı eklenen 5 rGO kodlu nanokompozitlerin depo modülü değerleri.

Şekil 3.25.'de PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin depolama modülü eğrileri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Grafikler incelendiğinde camsı bölgede PET/PBT karışımının depolama modülünün hem GO hem de rGO eklendiği durumda belirgin bir artış sergilediği görülmektedir. Artan GO ve rGO miktarları depolama modülünü kademeli şekilde artırmıştır. Bu durum grafenlerin polimer zincirlerinin hareketliliğini kısıtlayarak sertliği artırdığını göstermektedir. Benzer etkiler grafen takviyeli polimer nanokompozitler için farklı çalışmalarda raporlanmıştır (Jang vd., 2014; Rashmi vd., 2018; Trusiano vd., 2019)



Şekil 3.25. PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin depolama modülü eğrileri.

Şekil 3.26.'da uyumlaştırıcısız ve uyumlaştırırcılı PET/PBT/rGO nanokompozitlerin sönümleme faktörleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. En düşük tan δ değerini dolayısıyla en iyi ara yüzey etkileşimi 5 rGO-5J kodlu nanokompozitde görülmüştür. En yüksek pik yani en zayıf ara yüzey bağlanmasını ise 1 rGO kodlu nanokompozitte görülmüştür. PET/PBT karışımına artarak eklenen rGO ve Joncryl miktarı tan δ pikini düşürmüş; kompozitlerde daha iyi ara yüzey bağlanmasına neden olmuştur.



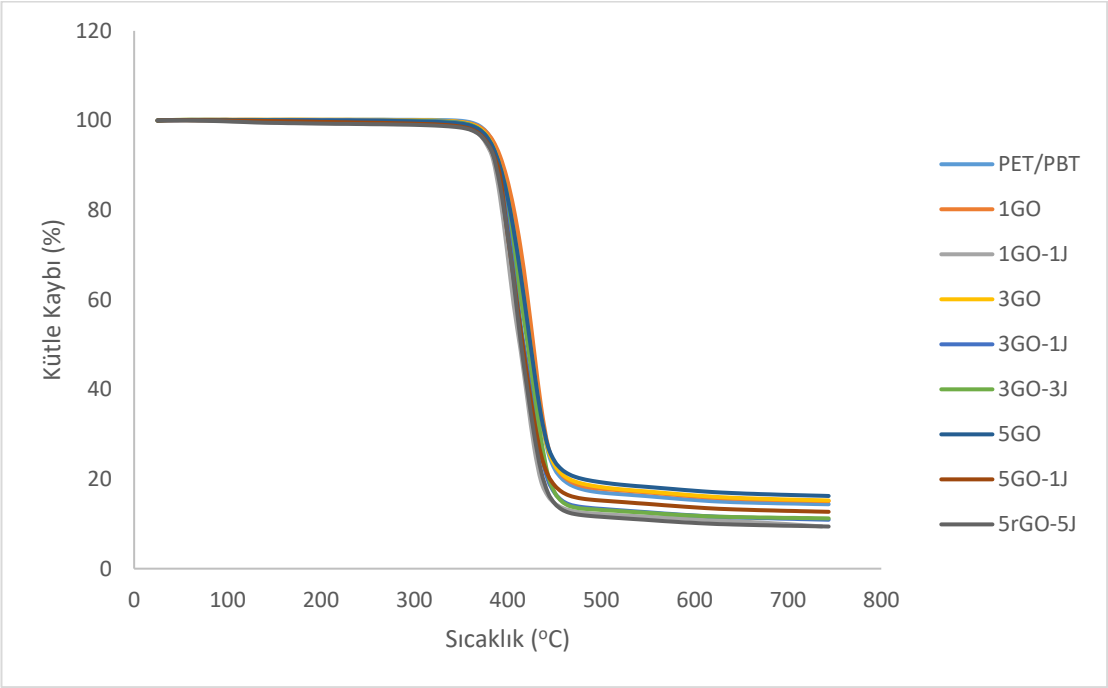
Şekil 3.26. rGO ve rGO-J eklenen kompozitlerin sönümleme modülü (tan δ) değerleri.

3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

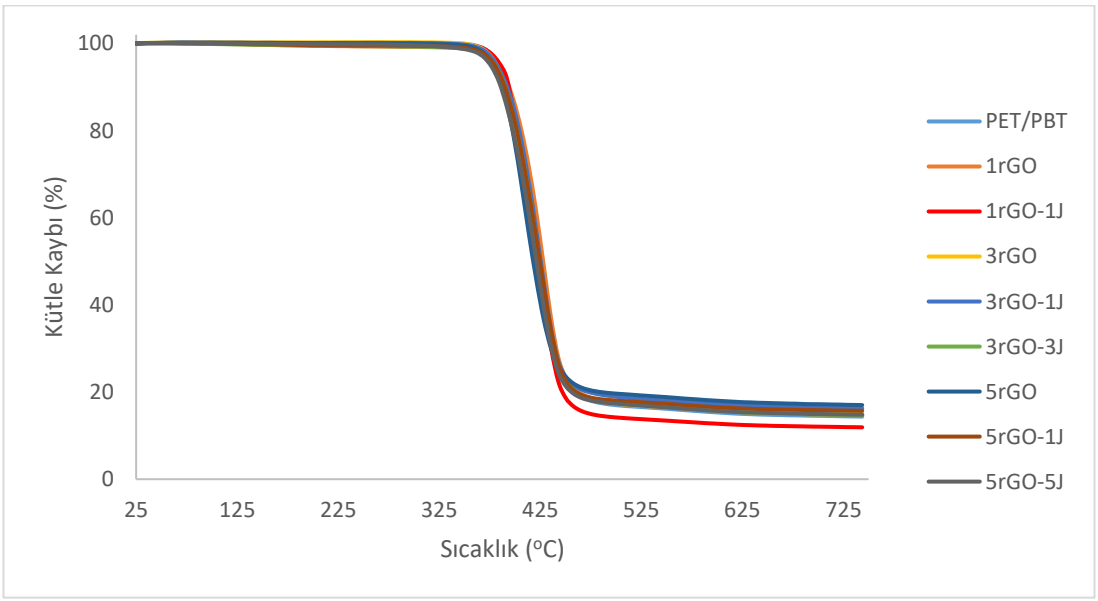
Elde edilen nanokompozitlerin ısıl kararlılıklarını belirlemek için TGA uygulanmıştır. GO, rGO ve Joncryl miktarlarının PET/ PBT karışımlarına ısıl etkileri TGA ile değerlendirilmiştir. TGA grafiklerinden %5 kütle kaybındaki (Td_5), %10 kütle kaybındaki (Td_{10}) bozunma sıcaklıkları, maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) ve kalıntı miktarları belirlenmiştir. Kompozitlerin TGA grafikleri Şekil 3.27. ve 3.28.'de verilmiş, karakteristik bozunma sıcaklıkları ise Tablo 3.2. ve Tablo 3.3.' te özetlenmiştir

Şekil 3.27. ve 3.28. incelendiği zaman tüm kompozitlerin tek basamaklı bozunma davranışı sergilediği görülmektedir. Hem PET hem de PBT ekstrüzyon sıcaklığının çok üstündeki sıcaklıklarda bozunmaya başlarken (T_{d5}), PET'in ısıl dayanımı PBT'den daha yüksektir. Saf PET' in %5 kütle kaybettiği andaki sıcaklık değeri 419 °C

civarında ve kalıntı miktarı %20.9 iken, saf PBT' nin 390 °C civarında olup %8.1 kalıntı bıraktığı gözlenir. PET/PBT karışımı ise %5 bozunma sıcaklığı 383°C'da gerçekleşerek, % 15.8 oranında kalıntı elde edilmektedir.



Şekil 3.27. Uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış PET/PBT/GO nanokompozitlerinin TGA eğrileri.



Şekil 3.28.Uyumlaştırılmış ve uyumlaştırılmamış PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin TGA eğrileri.

Tablo 3.3. GO ve uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin TGA sonuçları.

Örnek	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	T_{max} (°C)	Kalıntı (750°C, % ağırlık)
PET	419.7	426.8	447,7	20,9
PBT	390.6	396.6	415,3	8,1
PET/PBT	383.6	393.0	415.2	15.8
1 GO	385.3	394.75	426.9	15.1
1 GO-1J	383.5	392.74	407.3-426.8	9.4
3 GO	382.0	391.48	422.7	15.2
3 GO-1J	380.0	389.68	405.7-423.1	10.9
3GO-3J	382.0	390.41	409.45	11.2
5 GO	381.4	391.34	423.7	16.2
5 GO-1J	378.0	388.17	400.9-420.8	12.7
5 GO-5J	377.3	388.82	409.97	9.1

70PET/30PBT karışımlarına %1 oranında GO eklenmesi T_{d5} ve T_{d10} bozunma sıcaklıklarını ilk olarak az miktarda arttırmış olup, artan GO miktarı ile bir miktar daha azalttığı gözlenmiştir. 70PET/30PBT karışımlarına GO eklendikten sonra artarak eklenen Joncryl miktarı, GO içeren numunelere göre T_{d5} ve T_{d10} bozunma sıcaklıklarını daha fazla düşürdüğü gözlenmiştir. 1GO numunesinde en yüksek T_{max} gözlenirken en düşük T_{max} 5 GO-1 J numunesinde gözlenmiştir. Kalıntı miktarları artan GO miktarı ile arttığı görülmüştür. GO içeren numunelere Joncryl eklenmesi; Joncrly eklenmeyen numunelere göre daha düşük kalıntı miktarı gözlenmesine neden olurken; aynı miktarda GO içeren numunelerde artan oranda eklenen Joncryl miktarı kalıntı miktarının daha da azalmasına neden olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3.4. rGO ve uyumlaştırıcı içeren nanokompozitlerin TGA sonuçları.

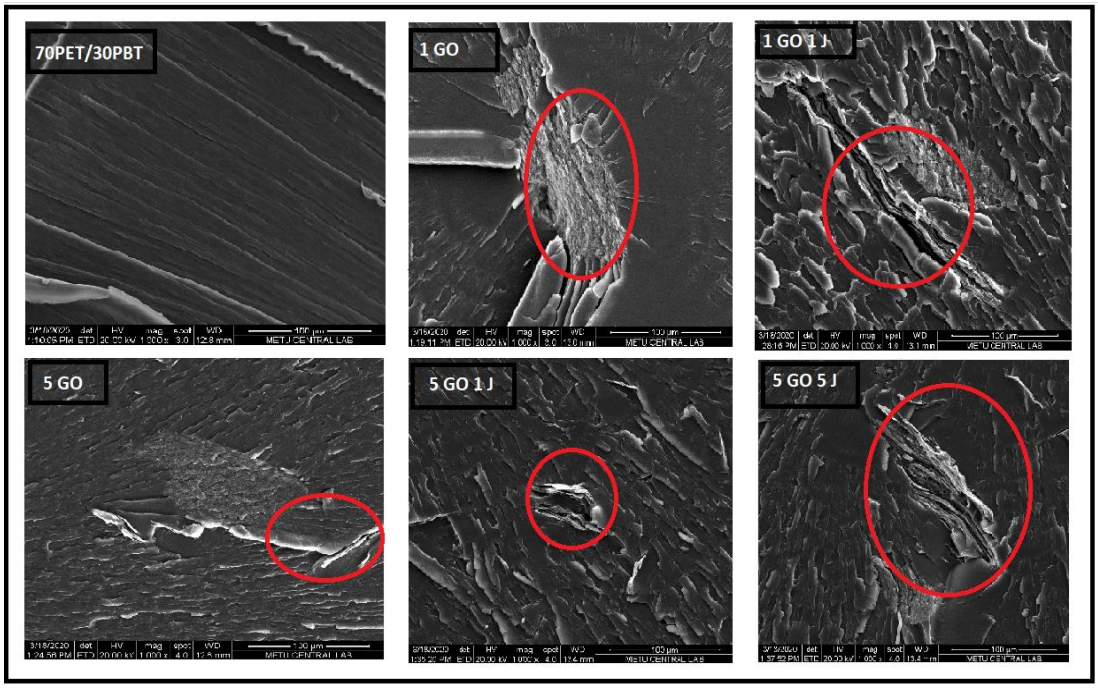
Örnek	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	T_{max} (°C)	Kalıntı (750°C, % ağırlık)
PET	419.7	426.8	447,7	20,9
PBT	390.6	396.6	415,3	8,1
PET/PBT	383.6	393.0	415.2	15.8
1 rGO	383.5	393.6	428.5	14.6
1 rGO-1J	385.1	394.1	406.8-426.9	11.9
3rGO	382.0	390.9	424.2	15.0
3 rGO-1J	382.4	391.9	424.3	16.3
3 rGO-3J	379.9	390.4	424.8	14.7
5 rGO	378.9	387.3	409.4	17.0
5 rGO-1J	379.3	389.8	424.2	15.7
5 rGO-5J	375.1	386.2	421.1	14.8

70PET/30PBT karışımlarına artan miktarda eklenen rGO miktarı ile T_{d5} ve T_{d10} bozunma sıcaklıklarının azaldığı gözlenmiştir. rGO içeren numuneye joncryl eklenmesi T_{d5} ve T_{d10} değerini rGO içeren numuneye göre; az miktarda arttırmış olup, artan Joncryl miktarı ile düşürdüğü gözlenmiştir. Aynı miktarda rGO içeren numunelere artan miktarda eklenen Joncryl miktarı T_{d5} ve T_{d10} değerlerinin bir miktar daha azalmasına neden olmuştur. Uçpinar ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada rGO içeren PET/PBT karışımlarına joncryl eklenmesinin T_{d5} değerini azalttığını ispatlamışlardır. İkincil bozunma adımını rGO içeren PET/PBT karışımlarında görüldüğünü gözlemleyip bu ikinci bozunma adımını yeni kimyasal yapıların ayrışmasına atfetmişlerdir (Uçpinar ve diğ, 2020). 1rGO numunesinde en yüksek T_{max} gözlenirken en düşük T_{max} 1 rGO-1 J numunesinde gözlenmiştir. Artan rGO miktarının kalıntı miktarını arttırdığı gözlenmiştir. Joncryl içeren numunelerde en fazla kalıntı miktarı 3rGO-1J numunesinde gözlenmiştir.

3.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi Sonuçları

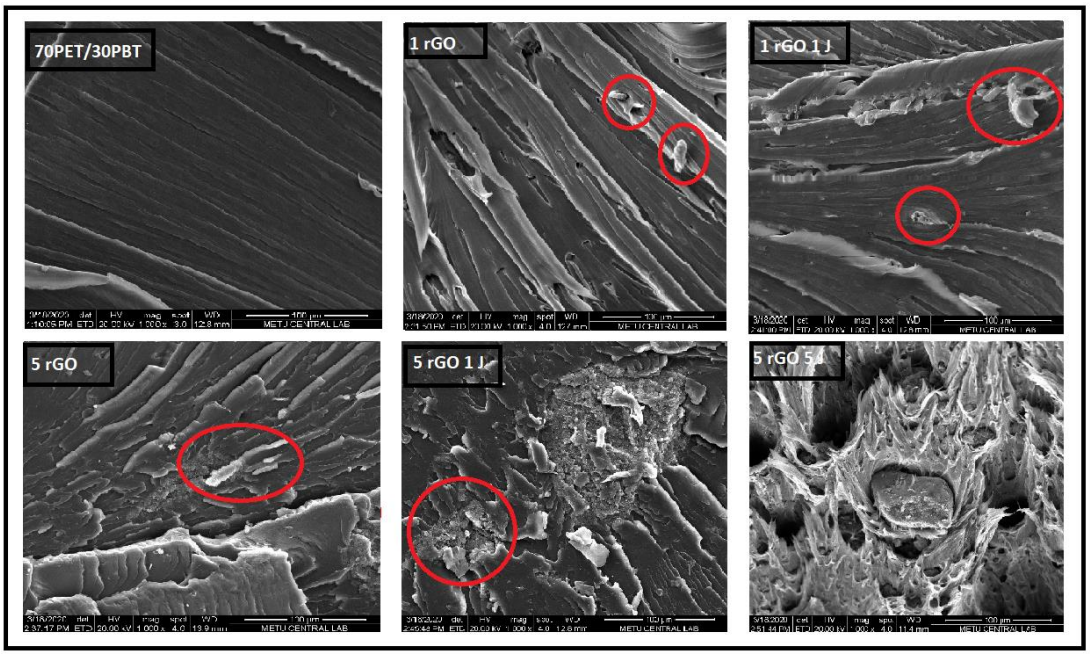
Kompozitlere ilk olarak çekme testi yapılmış, bu test sonucunda elde edilen kopma yüzeylerinin morfolojisi SEM ile incelenmiştir. SEM analizinin seçilen kompozitlere uygulanmış ve x1000 büyütmedeki sonuçları Şekil 3.29. ve 3.30.' da verilmiştir.

Şekil 3.29.'da PET/PBT karışımı ve PET/PBT/GO nanokompozitlerinin SEM (x1000) mikrografları görülmektedir. PET/PBT karışımının görüntüsü incelendiğinde herhangi bir faz ayrımı olmayan, sünek bir yapı olduğu görülmektedir. 70 PET/ 30 PBT'ye eklenen ağırlıkça % 1 GO'nun karışımı daha heterojen bir hale getirdiğini, yuvarlak içindeki kısımda topaklanma meydana geldiği ve çekme testinde bu topaklanma olan yerden kırılmanın meydana geldiği söylenebilir. Karışımın içindeki GO miktarı arttırılıp, ağırlıkça %5 oranında GO eklendiği zaman karışımın bir miktar daha pürüzsüz görülmesinin sağlandığı; fakat yine çekme testi sırasında yuvarlak içindeki kısımlardan kopmanın meydana geldiği görülmektedir. Karışıma eklenen GO ile birlikte % 1 uyumlaştırıcı kullanılan nanokompozitde, uyumlaştırıcı olmayan kompozite göre daha sünek bir görüntü elde edilmiş; % 5 uyumlaştırıcı eklendiği zaman heterojenlik devam etmesine ragmen daha pürüzsüz bir yapı elde edildiği görülmüştür. Çekme testi sonuçlarına göre de 5 GO-5 J'in 5 GO-1 J'e göre daha iyi sonuçlar vermesi bu durumu desteklemektedir. Şekil 3.29.'dan da görüldüğü gibi GO ile PET/PBT matrisinin ara yüzey etkileşimin zayıf olduğu, homojen bir karışım sağlayamadığı görülmektedir.



Şekil 3.29. PET/PBT/GO ve uyumlaştırılmış PET/PBT/GO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (x1000).

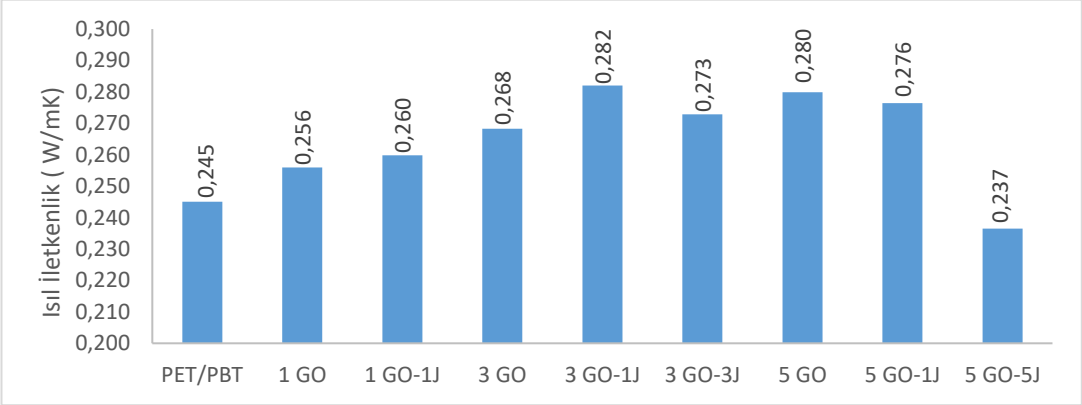
Şekil 3.30.'da PET/PBT karışımı ve PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin SEM (x1000) mikrografları verilmiştir. 70 PET/ 30 PBT'ye rGO eklendiğinde elde edilen kompozite çekme testi uygulandığında kopmanın meydana geldiği yerler, SEM görüntülerinde yuvarlak içine alınmıştır (Şekil 3.30.). % 1 rGO eklendiği SEM görüntüsünde yuvarlak alan içindeki kısım; matrisin çekilince rGO iyi etkileşim göstermediği için matristen ayrıldığını, yuvarlak kısımın etrafındaki alan da GO'ya göre daha sünek bir uzama olduğunu göstermektedir. Çekme testi sonuçlarından da % 1 rGO kompozitinin %1 GO kompozitine göre daha iyi sonuçlar vermesi de bu durumu desteklemektedir. 1 rGO-1 J kodlu nanokompozitde ise %1 rGO kompozitine göre daha homojen bir görüntü elde edilmesine rağmen rGO'nun matristen ayrıldığı ve boşluklar oluşturduğu görülmektedir. Ağırlıkça 5 rGO-5 J nanokompozitinde diğer tüm kompozitlerden daha farklı bir görüntü elde edilmiştir. Daha homojen ve daha sünek bir kırılma gözlenmiştir. Yapıdaki rGO tanelerinin yüzeylerinin pürüzlü olduğu ve bazı noktalarda matris ile aralarında etkileşimler olduğu açıktır. Joncryl ilavesi rGO ile PET/PBT arasındaki arayüzey etkileşimini iyileştirmiştir. Çekme testi sonuçları da bu durumu desteklemektedir.



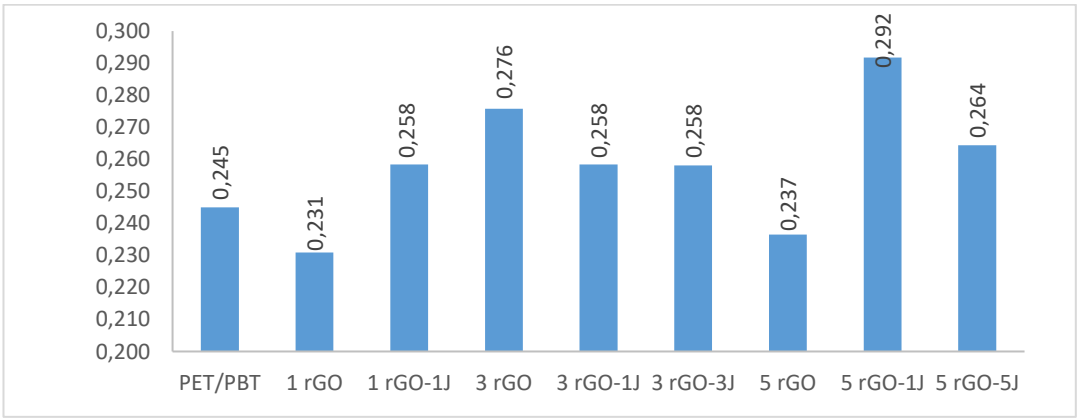
Şekil 3.30. PET/PBT/rGO ve uyumlaştırılmış PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (x1000).

3.7. Isıl İletkenlik Analiz Sonuçları

Üretilen kompozitlerin ısıl iletkenlik değerleri Şekil 3.31. ve 3.32.'de verilmiştir. 70PET/30PBT karışımının ısıl iletkenlik değeri 0,245 W/mK'dir. 70PET/30PBT karışımına farklı oranlarda GO, rGO ve Joncryl eklendiği zaman ısıl iletkenlik değerleri değişmiş, GO miktarı arttıkça ısıl iletkenlik değeri artmış, aynı oranda GO miktarı ile artan Joncryl miktarı iletkenlik değerinin düşmesine sebep olmuştur. rGO eklenmesi ise ısıl iletkenliği ağırlıkça %3 rGO oranına kadar arttırmış, %5 rGO'da bir düşüş yaşanmış sonrasında eklenen ağırlıkça % 1 oranında Joncryl ile arttırmış; Joncryl oranı arttıkça tekrar düşürmüştür. En fazla ısıl iletkenliğe sahip olan kompozitler 3 GO-1 J ve 5 rGO-1 J numuneleridir. En yüksek ısıl iletkenlik katsayısını 0.295 değeri ile 5rGO-1J'de %20 artış sergilemiştir. Bunun sebebi ise ısıl iletkenliği oluşturan birbirine bağlı tabakaların ağırlıkça %1 J uyumlaştırıcı sayesinde daha iyi oluşmasından kaynaklıdır.



Şekil 3.31. PET/PBT/GO nanokompozitlerinin ısıl iletkenlik değerleri.



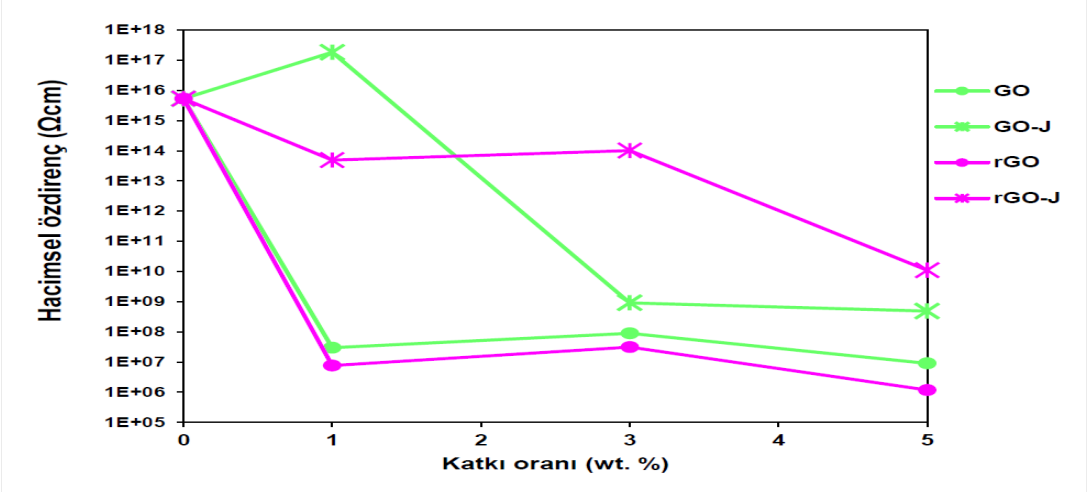
Şekil 3.32. PET/PBT/rGO nanokompozitlerinin ısıl iletkenlik değerleri.

3.8. Elektriksel İletkenlik Analiz Sonuçları

Elektriksel iletkenliğe sahip olan malzemeler kendi aralarında sınıflandırılırlar. Bir malzemenin elektriksel iletkenlik değerleri 10^{-2} S/cm' den yüksek ise iletken, 10^{-6} ile 10^{-2} S/cm arasında ise yarı iletken, 10^{-6}'dan düşükse yalıtkan olarak sınıflandırılır (Bal S., 2010).

Şekil 3.33.'de üretilen nanokompozitlerin hacimsel özdirenç değerlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Tablo 3.4.' te ise numunelerin hacimsel özdirenç değerleri verilmiştir. Şekil 3.33.'e göre; 70PET/30PBT karışımının hacimsel özdirenç değeri 5,3E+15 Ωcm olup yalıtkan sınıfına girmektedir. 70PET/30PBT karışımına artarak eklenen GO miktarı hacimsel özdirencin ve dolayısı ile elektriksel iletkenliğin artmasını sağlamıştır. Ağırlıkça eklenen % 5 GO ile bu değer 2,74E+06 Ωcm olup, % 5 GO ile birlikte %5 uyumlaştırıcı eklendiği zaman ise bu değerde tekrar azalış görülmüştür. 70PET/30PBT karışımına göre, karışıma artarak eklenen GO miktarının elektriksel iletkenliği arttıracağı, GO ile birlikte Joncryl ilavesinin elektriksel iletkenliği düşürdüğü görülmüştür.

Şekil 3.33. ve Tablo 3.4.' e göre 70PET/30PBT karışımına eklenen ağırlıkça rGO' da da benzer durum görülmüştür. Yarı iletkenliğe en çok yaklaşan numuneler ağırlıkça %5 GO ve %5 rGO eklenen kompozitlerdir.



Şekil 3.33. Nanokompozitlerin karşılaştırmalı hacimsel özdirenç değerleri.

Tablo 3.5. Kompozitlerin hacimsel özdirenç değerleri.

Numune	**Film Kalınlığı (mm)**	**Hacimsel Özdirenç (Ωcm)**
PET/PBT	0,29	5,3E+15
1GO	0,27	3,60E+07
3GO	0,23	9,49E+07
5GO	0,25	2,74E+06
1GO-1J	0,24	1,83E+17
3GO-3J	0,23	9,16E+08
5GO-5J	0,32	4,87E+08
1rGO	0,26	7,62E+06
3rGO	0,34	3,12E+07
5rGO	0,22	1,18E+06
1rGO-1J	0,35	4,88E+13
3rGO-3J	0,4	1,01E+14
5rGO-5J	0,24	1,10E+10

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında 70 PET/ 30 PBT karışımına farklı oranlarda GO, rGO ve uyumlaştırıcı eklenerek 17 farklı bileşimde nanokompozit üretilmiştir. Uyumlaştırıcı olarak Joncryl kullanılmıştır. Elde edilen kompozitlerin mekanik, ısıl, morfolojik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

FTIR sonuçlarına göre; nanokompozitlere Joncryl ilave edilmesi ile yapıda gözlenen belirgin kimyasal bir değişim olmadığı, PET/PBT karışımınında olan -OH pikinin hem rGO hem GO eklendiğinde kaybolduğu, OH pik yüksekliğinin artan GO miktarı ile azaldığı gözlenmiştir. GO ve rGO miktarının artması ile yapıda belirgin bir kimyasal değişiklik gözlenmemiştir

Çekme testi sonuçları değerlendirildiğinde, tüm oranlarda en yüksek çekme dayanımını ve en yüksek kopmada uzama veren kompozitin ağırlıkça 5 rGO- 5 J numunesinde elde edildiği görülmüştür. Buradan Joncryl'in arayüzey etkileşimini arttırdığı ve çekme dayanımı ile kopmada uzama değerlerini iyileştirdiği söylenebilir. Joncryl oranlarının nanokompozit üzerine etkisi incelendiği zaman en yüksek modül değerinin ağırlıkça %5 rGO içeren kompozitde elde edildiği, Joncryl ilavesinin modül değerini düşürdüğü gözlenmiştir.

Kompozitlerin ısıl özelliklerini incelemek için DSC analizi yapılmıştır. Tüm oranlardaki kompozitler incelendiği zaman kristalizasyon entalpilerinde (ΔH_{cc}) hepsinde bir miktar artış olduğu, en yüksek kristalinite oranlarının da ağırlıkça 1 GO-1 J, 5 GO-1 J, 5 rGO ve 3 rGO- 1 J kompozitlerinde görüldüğü belirlenmiştir.

Elde edilen kompozitlerin termomekanik özelliklerini incelemek amacı ile DMA yapılmıştır. DMA sonuçları değerlendirildiği zaman; rGO ve GO ilavesinin depo modülünü arttırdığı, rGO ve GO ile birlikte ağırlıkça % 1 Joncryl ilavesinde depo modülünü aynı oranda rGO ve GO içeren kompozitlere göre çok değiştirmediği; fakat ağırlıkça %1 oranından daha fazla Joncryl ilave edildiği zaman depo modülünün arttığı

gözlenmiştir. Arayüzey bağlanmasını değerlendirmek için sönümleme faktörleri incelendiği zaman en iyi arayüzey etkileşiminin 5 GO-1J ve 5 rGO-5J kompozitlerinde gözlenmiştir.

Elde edilen kompozitlerin ısıl kararlılıklarını belirlemek için TGA analizleri değerlendirilip, %5 kütle kaybındaki (Td_5), %10 kütle kaybındaki (Td_{10}) bozunma sıcaklıkları, maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) ve kalıntı miktarları belirlenmiştir. 70 PET/ 30 PBT karışımına GO ve rGO ilavesinin Td_5, Td_{10}, T_{max} değerlerini değiştirdiği, artan oranda ilave edilen GO ve rGO'nun kalıntı miktarını bir miktar arttırdığı, GO ve rGO ile birlikte artan oranda ilave edilen Joncryl'in kalıntı miktarını azalttığı görülmüştür. Tüm kompozitler azot atmosferinde tek basamaklı bozunma sergilemiştir.

Kompozitlerin SEM mikrografları incelendiği zaman; GO içeren kompozitlerde heterojen görünüm, tabakalaşma ve tabakalaşma olan yerlerde kopma meydana geldiği, GO'ya ek olarak Joncryl ilave edildiği zaman daha sünek bir görüntü elde edilmiştir. rGO içeren kompozitlerde daha sünek bir uzama olduğu, çekme esnasında rGO'nun matristen ayrılarak kopması sonucu boşluklar oluşturduğu gözlenmiştir.

Kompozitlerin ısıl iletkenlik sonuçları incelendiği zaman; 70 PET/ 30 PBT karışımına artarak eklenen GO miktarının ısıl iletkenliği arttırdığı, GO ile birlikte artarak eklenen Joncryl miktarının ısıl iletkenliği azalttığı gözlenmiştir. Artan rGO ilavesi ısıl iletkenliği; ağırlıkça %3 rGO oranına kadar arttığı, %5 rGO'da bir düşüş yaşandığı sonrasında eklenen ağırlıkça %1 oranında joncryl ile arttığı; Joncryl oranı arttıkça tekrar düştüğü gözlenmiştir.

Kompozitlerin elektriksel iletkenlik sonuçları incelendiği zaman; 70PET/30PBT karışımının yalıtkan sınıfına girdiği, artan GO ve rGO ilavesinde kompozitlerin yarı iletken sınıfına yaklaştığı, Joncryl ilavesi ile tekrar yalıtkan sınıfına girdiği görülmüştür.

Bu çalışmanın sonuçları birlikte değerlendirildiği zaman, GO ve rGO' nun PET/ PBT karışımlarının mekanik ve ısıl özelliklerini iyileştirdiği, Joncryl' in PET/PBT/GO ve PET/PBT/rGO kompozitleri için iyi bir uyumlaştırıcı olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

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

Aoyama S., Ismail I., Park Y. T., Macosko C. W., Ougizawa T., PET/ Graphene Compatibilization for Different Aspect Ratio Graphenes via Trimellitic Anhydride Functionalization, *ACS Omega*, DOI: 10.1021/acsomega.9b03288.

Aravinthan G, Kale DD. Blends of Poly (ethylene terephthalate) and Poly (butylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **98**, 75–82.

Avramova N., Amorphous Poly (ethylene terephthalate) / Poly (butylene terephthalate) Blends: Miscibility and Properties, *Polymer*, 1995, **36**(4), 801–8.

Bal S., Experimental Study of Mechanical and Electrical Properties of Carbon Nanofiber/ Epoxy Composites, *Materials & Design*, 2010, **31**, 2406-2413.

Berry A. M., Polymer Blending for Pacgaking Applications, *Multilayer Flexible Packaging*, 2016, **2**, 173-204.

Bikiaris D. N., Karayannidis G. P., Chain Extension of Polyesters PET and PBT with Two New Diimidodiepoxides II, *Journal of Polymer Science*, DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(199605)34:7<1337::AID-POLA22>3.0.CO;2-9.

Bower D. I., *An Introduction to Polymer Physics*, 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2002.

Brostow W., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 4th ed., John Wiley and Sons Inc., New Jersey, 2005.

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

Chen D., Bai X., Pan J., Ran J., Wu J, Bi S., Cai G., Wang X., Immobilizing Reduced Graphene Oxide on Polydopamine-templated PET Fabrics for UV Protection, *Materials Chemistry and Phsics*, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122371.

Cheremisinoff N. P., *Polymer Characterization Laboratory Techniques and Analysis*, 1st ed., Noyes Publications, New Jersey, 1996.

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

Deopuno B.L, Alogirusamy R, Joshi M., Gupto B., *Polyester and Polyamids*, 1st ed., Boca Raton, Washington, 2008.

Devroede J., Study of the THF Formation During the TPA-Based Sysnthesis of PBT, *Eindhoven University of Tech.*, DOI: 10.6100/IR630627.

Dizdar Z., Poli (laktik asit) Esaslı Filmlerin Isı ve Basınç Yardımıyla Kendine ve Etilen Vinil Alkol Kopolimerine Yapışma Davranışının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 301628.

Du J., Cheng H.M., The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/ Polymer Composites, *Macromolecular Chemistry and Physics* 2012, **213**, 1060–77.

Durmaz Ü.B., Öztürk C. Ö., Aytaç A., Reduced Graphene Oxide Reinforced PET/PBT Nanocomposites: Compatibilization and Characterization, *Polymer Engineering and Science*, DOI: doi.org/10.1002/pen.25498.

Ebewele R. O., *Polymer Science and Technology*, 1st ed., CRC Press LLC., New York, 2000.

Gashti M. P., Hajiraissi R, Morphological, Optical and Electromagnetic Characterization of Polybutylene Terephthalate/Silica Nanocomposites, *Fibers and Polymers*, 2013, **14**,1324-1331.

Ghanbari A., Heuzey M. C., Carreau P. J., Ton-That M. T., A Novel Approach to Control Thermal Degradation of PET/ Organoclay Nanocomposites and Improve Clay Exfoliation, *Polymer*, 2013, **54**(4), 1361–1369.

Han X., Zhao J., Liu S., Yuan Y., Flame Retardancy Mechanism of Poly (Butylene Terephthalate)/ Aluminum Diethylphosphinate Composites with an Epoxy Functional Polysiloxane, *RSC Advances*, 2014, **4**(32), 16551.

Harper C. A., *Handbook of Plastics and Elastomers*, 4th ed., McGraw Hill, New York, 1975.

Istrate O. M., Paton K. R., Khan U., O'Neill A., Bell A. P., Coleman J. N., Reinforcement in Melt-processed Polymer–graphene Composites at Extremely Low Graphene Loading Level, *Carbon*, 2014, **78**(7), 243- 249.

Jha A., Bhowmick A. K., Thermal Degradation and Ageing Behaviour of Novel Thermoplastic Elastomeric Nylon- 6 / Acrylate Rubber Reactive Blends, *Polymer Degrad. Stabil.*, 1998, **62**, 575-586.

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

Kroschwitz J. I., Polymers: An Encyclopedic Sourcebook of Engineering Properties, *British Polymer Journal*, DOI: 10.1002/pi.4980210317.

Kumar S. R., Dhanasekaran J., Mohan S. K., Epoxy Benzoxazine Based Ternary System of Improved Thermomechanical Behavior for Structural Composite Application, *RSC Advances*, 2015, **5**(5), 3709- 3719.

Lee S.T., *Foam Extrusion: Principles and Practice*, 2nd ed., Boca Raton: CRC Press, 2000.

Li-na J., Study on Preparation Process and Properties of Polyethylene Terephthalate (PET), *Applied Mechanics and Materials*, 2013, **312**, 406- 410.

Liu L. L., An M. Z., Yang P. X., Zhang J. Q., Few-layer Graphene Prepared via Microwave Digestion Reduction and its Electrochemical Performances in Lithium Ion Batteries, *International Journal of Electrochemical Science*, 2015, **10**(2), 1582–1594.

Macosko C. W., *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, 1st ed., Wiley-VCH, New York, 1994.

Mascia L., *Thermoplastics Materials Engineering*, 2nd ed., Springer, Berlin, 1989.

Mcintyre J.E, *Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyoefin*, 1st ed., CRC Press, UK, 2005.

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

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

Nairn J. A., *Polymer Characterization: Material Science and Engineering 5473*, 1st ed., University of Utah, Utah, 2003.

Nicholson J.W., *The Chemistry of Polymers*, 3rd ed., RCS Publishing, UK, 2006.

Özkan C., Ön Kaplanmış Karbon Elyaf Takviyeli Polikarbonat Karmalarının Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 2013, 335445.

Park S. J., Ruoff R. S., Chemical Methods for the Production of Graphenes, *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**, 217–224.

Pereira S., Dasilva A. P., Lima E. P., Paula S. A., Tommasini F. J., Processing and Characterization of PET Composites Reinforced with Geopolymer Concrete Waste, *Materials Research*, 2017, **20**, 411–420.

Porter R. S., Wang L. H., Compatibility and Transesterification in Binary Polymer Blends Polymer, *Polymer*, 1992, **33**(10), 2019- 2030.

Saçak M., *Polimer Kimyasına Giriş*, 1. baskı, A. Ü. F. F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara, 1998.

Saçak M., *Polimer Teknolojisi*, 1. baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 2005.

Sauceaua M., Fages J., Commona A., Nikitinea C., Rodier E., New Challenges in Polymer Foaming: A Review of Extrusion Processes Assisted by Supercritical Carbondioxide, *Progress in Polymer Science*, 2011, **36,** 749- 766.

Sharma S.K., Mulvaney S. J., Rizvi S. S. H., *Food Process Engineering: Theory and Laboratory Experiments*, 1st ed., John Wiley, New York, 1999.

Soares C., Santana J., Güven O., Moura E. A. B., A Comparison Between Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide as Reinforcement Agents in Polypropylene Nanocomposite Using Irradiated Polypropylene as Compatibilizer, *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*, DOI: 10.1007/978-3-030-36628-5_36.

Son D. R., Raghu A. V., Reddy K. R., Jeong H. M., Compatibility of Thermally Reduced Graphene with Polyesters, *Journal of Macromoleculer Science*, DOI: 10.1080/00222348.2016.1242529.

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

Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C., Carbon Nanotube – Polymer Composites: Chemistry, Processing, Mechanical and Electrical Properties, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**(3), 357–401.

Stankovich S., Dikin D. A., Dommett G. H. B., Kohlhaas K. M., Zimney E. J., Stach E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., Ruoff R. S., Graphene-based Composite Materials, *Nature*, 2006, **442**(7100), 282–286.

Stein R. S., Khambatta F. B., Warner F. P., Russel T., Escazla A., Balizer E. J, X-Ray and Optical Studies of the Morphology of Polymer Blends, *Journal of Polymer Science*: *Polym Symposia*, DOI: 10.1002/polc.5070630126.

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

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

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

Trusiano G., Matta S., Bianchi M., Rizzi L. G., Frache A. Evaluation of Nanocomposites Containing Graphene Nanoplatelets: Mechanical Properties and Combustion Behavior, *Polymer Engineering and Science*, 2019, **59**(10), 2062–2071.

Turan D., Organokil Esaslı Nanokompozit Endüstriyel Liflerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 301649.

URL-1: http://www.polyesterconverters.com, (Ziyaret tarihi: 11 Eylül 2020)

URL-2: https://tr.wikipedia.org/wiki/Polietilen_tereftalat, (Ziyaret tarihi: 11 Eylül 2020)

URL-3: https://www.resinex.com.tr/polimer-turleri/pbt.html, (Ziyaret Tarihi : 14 Eylül 2020)

URL-4: http://www.scienoc.com/chain_extender_sadr_4300.html, (Ziyaret tarihi: 24 Aralık 2019)

URL-5: http://www2.basf.us/additives/pdfs/4300_TDS.pdf, (Ziyaret tarihi: 25 Aralık 2019).

URL-6: http://www.bayar.edu.tr/besergil/IR_4_FTIR.pdf, (Ziyaret Tarihi: 10 Ekim 2017).

URL-7: https://tr.qaz.wiki/wiki/Differential_scanning_calorimetry, (Ziyaret tarihi: 11 Kasım 2020)

URL-8: www.hazerfen.com.tr, (Ziyaret tarihi: 25 Aralık 2020)

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

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

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

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

Xin F., Guo C., Chen Y., Zhang H., Qian L., A Novel Triazine- Rich Polymer Wrapped MMT: Synthesis, Characterization and its Application in Flame- Retardant Poly (butylene terephthalate), *RSC Adv.,* 2017, **7**(75), 47324- 47331.

Xing L., Wang Y., Wan, S., Zhang Y., Ma, S., Wang G., Liu J., Huang L., Hao L., Belfiore L. A., Tang, J., Effects of Modified Graphene Oxide on Thermal and Crystallization Properties of PET, *Polymers*, **10**(6), 613–627.

Yao X. Y., Tian X.Y., Zhang X., Zheng K., Zheng J., Wang R. X., Kang S.H., Cui P., *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plactics*, 1st ed., Woodhead Publishing, Cambridge, 2015.

Yıldız S., Poli (laktik asit)'in Silikon Kauçuk ile Toklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 323188.

Yılmaz K., Dynamic Mechanical Characterizations of Carbon Fiber - Polyurethane and Epoxy Composites, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008, 223194.

Yu Y.S., Choi K.J., Crystallization in Blends of Poly (ethylene terephthalate) and Poly (butylene terephthalate), *Polymer Engineering Science*, 1997, **37** (1), 91–95.

Zhang W., Wang K., Yan W., Guo W., Toughening Modification of Poly (butylene terephthalate)/ Poly (ethylene terephthalate) Blends by an Epoxy-Functionalized Elastomer, *Materials Research Express*, 2017, **4**(10), 105303.

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

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Atılgan M.G., Durmaz Ü.B., Aytaç A., Investigation of the Loading Rate of Graphene Oxide on the Properties of Compatibilized Graphene Oxide Poly Ethylene Terephthalate Poly Butylene Terephthalate Composites, *ICAT'20 International Conference on Advanced Technologies*, 10- 12 Ağustos 2020.

Atılgan M.G., Durmaz Ü.B., Aytaç A., Thermal and Mechanical Properties of Reduced Graphene Oxide Reinforced Poly (ethylene terephthalate) (PET)/ Poly (butylene terephthalate) (PBT) Nanocomposites, *ISCMP 2020*, 7-10 Ekim 2020.

ÖZGEÇMİŞ

Lise öğrenimini Kocaeli Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2010 yılında girdiği Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'nden 2015 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2017 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans eğitimine halen devam etmektedir.