

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN (YYPE)
NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

MURAT MİRİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAKİNA EĞİTİMİ ANABİLİM DALI

OTOMOTİV EĞİTİMİ

KONYA, 2010

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN (YYPE)
NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Murat MİRİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAKİNA EĞİTİMİ ANABİLİM DALI
OTOMOTİV EĞİTİMİ

KONYA, 2010

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN (YYPE)
NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

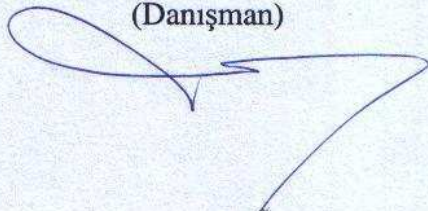
Murat MİRİK
YÜKSEK LİSANS TEZİ

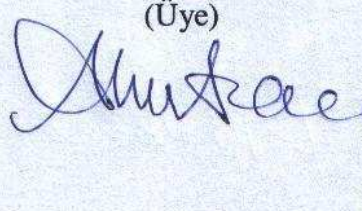
MAKİNA EĞİTİMİ ANABİLİM DALI
OTOMOTİV EĞİTİMİ

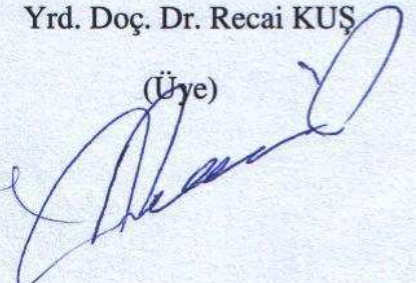
KONYA, 2010

Bu tez 03/03/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Necmettin TARAKÇIOĞLU Prof. Dr. Ahmet AVCI Yrd. Doç. Dr. Recai KUŞ

(Danışman)


(Üye)


(Üye)


ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN (YYPE) NANOKOMPOZİT MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Murat MİRİK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Makina Eğitimi Anabilim Dalı

Otomotiv Eğitimi

Danışman: Prof. Dr. Necmettin TARAĞÇIOĞLU

2. Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ömer Sinan ŞAHİN

2010, 81 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Necmettin TARAĞÇIOĞLU

Prof. Dr. Ahmet AVCI

Yrd. Doç. Dr. Recai KUŞ

Bu çalışmada Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler (ÇDNT) ile takviye edilmiş Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) kullanılmış, mekanik özellikleri incelenmiştir.

Numuneler, Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin %0, %1, %3 ve %5 ağırlık oranlarında Yüksek Yoğunluklu Polietilen ile karıştırılıp ekstrüzyon makinasında granül hale getirilmiştir. Bu numuneler daha sonra ASTM D638 ve ASTM D6110 standartlarına uygun olarak deneylere tabi tutularak mekanik özellikleri ve darbe dayanımları ölçülmüştür. Ayrıca Yüksek Yoğunluklu Polietilen ve içerisindeki Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Termogravimetrik analizleri (TGA) yapılmıştır.

Bu çalışmanın sonucunda, plastik enjeksiyonla üretilen numunelerden çekme dayanımında, saf YYPE'de 25,175 MPa, %1 ÇDNT takviyeli YYPE'de 27,630 MPa, %3 ÇDNT takviyeli YYPE'de 28,403 MPa, %5 ÇDNT takviyeli YYPE'de 27,815 MPa değerleri elde edilmiştir. Darbe dayanımında, saf YYPE'de 39,984 KJ/m², %1 ÇDNT takviyeli YYPE'de 38,248 KJ/m², %3 ÇDNT takviyeli YYPE'de 32,397 KJ/m², %5 ÇDNT takviyeli YYPE'de 25,887 KJ/m² değerleri elde edilmiştir. TGA incelemelerinin sonucunda kompozit malzeme içerisindeki ÇDNT oranı arttıkça kütle kaybı sıcaklığı ve erime noktası sıcaklığının arttığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp, Yüksek Yoğunluklu Polietilen, Nanokompozit, Çekme, Darbe

ABSTRACT

Masters Thesis

THE INVESTIGATION OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES REINFORCED HIGH DENSITY POLYETHYLENE (HDPE) NANOCOMPOSITE MATERIALS

Murat MİRİK

Selçuk University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Machine Education Branch

Automotive Education

Advisor: Prof. Dr. Necmettin TARAKÇIOĞLU

2. Avdisor: Assoc. Prof. Dr. Ömer Sinan ŞAHİN

2010, 81 Pages

Jury: Prof. Dr. Necmettin TARAKÇIOĞLU

Prof. Dr. Ahmet AVCI

Assoc. Prof. Dr. Recai KUŞ

In this study, Multi-Wall Carbon Nanotubes (MWNT) reinforced High Density Polyethylene (HDPE) used, mechanical properties were investigated.

Samples, according to the weight %0, %1, %3, and %5 High Density Polyethylene in the Multi-Wall Carbon Nanotubes mixed with granules extrusion machine has been made. The samples then in accordance with ASTM D638 and ASTM D6110 standards will be subjected to experiments were measured mechanical properties and impact resistance. Also in High Density Polyethylene and within the Multi-Wall Carbon Nanotubes have been made Thermogravimetric Analysis (TGA).

As a result of this work, plastic injection produced on tensile strength of samples of pure HDPE 25.175 MPa, %1 MWNT reinforced HDPE 27.630 MPa, %3 MWNT reinforced HDPE 28.403 MPa, %5 MWNT reinforced HDPE 27.815 MPa values were obtained. Impact resistance pure HDPE 39.984 KJ/m², %1 MWNT reinforced HDPE 38.248 KJ/m², %3 MWNT reinforced HDPE 32.397 KJ/m², %5 MWNT reinforced HDPE 25.887 KJ/m² values were obtained. TGA results of review within the composite material increased MWNT rate of mass loss and melting point temperature has been observed that the increase in temperature.

Key Words: Multi Wall Carbon Nanotubes, High Density Polyethylene, Nanocomposite, Tensile, Impact

ÖNSÖZ

Plastik malzemelerden üretilen takviyeli kompozit malzemeler endüstriyel ve gündelik olarak kullanımının giderek artması bunların işletme şartlarındaki davranışlarının araştırılmasını zorunlu kılmaktadır. Kompozit malzemelerden imal edilen makine elemanları ve otomotiv parçalarının maliyetinin düşüklüğü, bakım masraflarının azlığı, montaj ve demontajındaki kolaylıklar sebebi ile büyük güçler iletmeyen ve zorlanmaların çok büyük olmadığı sistemlerde giderek yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde birçok alanda kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Kompozit malzemeler kullanılarak yukarıda belirtilen avantajlardan dolayı özellikle yüksek mukavemet değerleri, üretim kolaylığı ve düşük maliyette olduğu için herhangi bir negatif etki yapmamasından dolayı metal malzemelere göre büyük avantaj sağlamaktadır. Takviyeli kompozit malzemelerde en sık karşılaşılan sorun metallere kadar mukavemet değerlerine sahip olamamalarıdır. Bu durum özellikle belirli kuvvetlerin etkisinde kalan malzemelerde meydana gelmektedir ve metallere kadar yüksek yüklerde çalıştırılmamaktadır. Tüm bu nedenlerden dolayı nano boyutta fiber partikül takviye edilmiş kompozit malzemelerin daha iyi sonuçlar verdiği ve mekanik özelliklerinin incelenmesi endüstriyel uygulamalarda optimum maliyet ve dizayn açısından büyük önem arz etmektedir. (Menceloğlu ve Kırca 2008)

Karbon nanotüp takviyeli plastik malzemelerin hayatımızın birçok alanında olduğu gibi makine ve otomotiv uygulamalarında giderek çok daha yaygın biçimde ve hatta bazı durumlarda metallere yerine kullanılmaya başlanması bu malzemelerin kullanım şartlarındaki davranışlarının bilinmesini zorunlu kılmaktadır. Bu çalışmanın amacı Çok Duvarlı Karbon Nanotüp takviyeli Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) malzemenin deney numunelerinin mekanik özellikleri belirlemektir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tamamlanmasında yüksek lisansa başladığım ilk günden beri desteğini aralıksız gördüğüm, her zaman şükranlarımı sunacağım saygıdeğer Sayın Prof. Dr. Necmettin TARAKÇIOĞLU hocama, her zaman beni güler yüzüyle karşılayıp her türlü bilgilerini benimle paylaşıp destek olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Ömer Sinan ŞAHİN hocama en içten dileklerle teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Yüksek lisansa beraber başladığım Yaşar KARACAER, Arş. Gör. Mustafa TAŞYÜREK ve Arş. Gör. M. Turan DEMİRCİ dostlarıma her zaman yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

PETKİM Petrokimya Holding AŞ. İnsan Kaynakları yöneticisi Hasan Ulvi SÜER, Kalite Kontrol ve Teknik Servis Müdürü Dr. Rahim İŞLER, Kalite Kontrol ve Teknik Servis yöneticisi Feridun ŞENOL, AR-GE yöneticisi Erol ERBAY, AR-GE mühendisi Fusun GÜNER, AR-GE teknisyenleri Nazan UÇAK ve Mehmet UÇAK'a bizleri en iyi şekilde ağırladıkları için ve çalışmalarımızda bize çok büyük destek verdikleri için her birisine ayrı ayrı teşekkür ederim.

KONLAZER firması yetkililerine yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

KOMPEN A.Ş. Kalite Kontrol Müdürü Oğuz OĞUZ'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

ABM Özkan Otomotiv Plastik San. ve Tic.'te Abdullah ÖZKAN ve Mustafa ÖZKAN'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Beni bu yaşa getirip, her zaman manevi desteklerini esirgemeyen, benim için türlü zorluklara göğüs geren ve benim başarılı olmam için ellerinden geleni en iyi şekilde yapan babama, anneme ve ablama vefalarından dolayı bir ömür boyu teşekkürlerimi, borçlarımın en büyüğü olarak bilirim.

SEMBOL VE KISALTMALAR

KNT	:	Karbon Nanotüp
ÇDNT	:	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
TDNT	:	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
YYPE	:	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
AYPE	:	Alçak Yoğunluklu Polietilen
LAYPE	:	Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen
PP	:	Polipropilen
ASTM	:	American Society for Testing and Materials
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	:	Transmisyon Elektron Mikroskobu
XRD	:	X-Işını Difraksiyon spektroskopisi
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
DTG	:	Türev Termogravimetrik Analiz
OxPE	:	Okside Polietilen
PE-g-MA	:	Maleik Anhidrit Aşılı Polietilen
POSS	:	Polihebral Oligomerik Silsesquioxane
MMK	:	Metal Matrisli Kompozitler
SMK	:	Seramik Matrisli Kompozitler

PMK	:	Plastik Matrisli Kompozitler
T_C	:	Kristalleşme sıcaklığı
n	:	Polimerleşme Derecesi
MFI	:	Erime Akış İndeksi
DPT	:	Devlet Planlama Teşkilatı
CVD	:	Kimyasal Buhar Biriktirme
F_{max}	:	Maksimum Çekme Kuvveti
σ_{max}	:	Maksimum Çekme Gerilmesi
W	:	Genişlik
T	:	Kalınlık
B	:	Başlangıç Boyu ile Çentik Arası Uzaklık
A	:	Çentikten Sonraki Genişlik

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
TEŞEKKÜR	vi
SEMBOL VE KISALTMALAR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
3. KOMPOZİT MALZEMELER	6
3.1. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması	7
3.2. Kompozit Malzemelerin Bileşenleri	8
3.2.1. Matris Malzemeleri	8
3.2.1.1. Metal Matrisli Kompozitler (MMK)	8
3.2.1.2. Seramik Matrisli Kompozitler (SMK)	9
3.2.1.3. Plastik Matrisli Kompozitler (PMK)	9
3.2.1.3.1. Termoset Matrisler	9
3.2.1.3.2. Termoplastik Matrisler	9
3.2.2. Takviye Malzemeleri	10

3.2.2.1. Elyafar	10
3.2.2.1.1. Karbon elyafları	10
3.2.2.1.2. Aramid elyafları	10
3.2.2.1.3. Organik elyaflar	11
3.2.2.1.4. Boron elyaflar	11
3.2.2.1.5. Cam elyaflar	11
3.3. Polimer Nanokompozitler	12
3.3.1. Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri	12
4. KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN	16
4.1. Polietilen	16
4.1.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilen	18
4.2. Nano	22
4.2.1. Karbon Nanotüpler	24
4.2.2. Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri	31
4.2.2.1. Elektrik ark boşalımı ile karbon nanotüp üretimi	31
4.2.2.2. Lazerle Buharlaştırma ile Karbon Nanotüp Üretimi	33
4.2.2.3. Kimyasal Buhar Çökeltimi (CVD) ile Karbon Nanotüp Üretimi	35
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
5.1. Giriş	40
5.2. Numunelerin Hazırlanması	42
5.3. Deney Numunesi Hazırlanması	46

5.3.1. Levhadan Numune Üretimi	46
5.3.2. Plastik Enjeksiyonla Numune Üretimi	48
5.4. Deneyler	50
5.4.1. Çekme Deneyi	50
5.4.2. Darbe Deneyi (CHARPY)	56
5.4.3. Sertlik Deneyi (SHORE D)	61
5.4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)	63
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	68
7. KAYNAKLAR	70

1. GİRİŞ

Petrokimya sanayi, nafta, LPG, gaz yağı gibi petrol ürünleri veya doğal gazla dayalı temel girdileri kullanarak plastikler, lastik ve elyaf hammaddeleri ve diğer organik ara malları üreten ve ambalaj, elektronik, otomotiv, inşaat, tekstil ve tarım gibi birçok sektöre girdi sağlayan bir sanayi koludur.

Yirminci yüzyılın ikinci yarısından itibaren gelişmeye başlayan petrokimya sanayi, geniş ürün yelpazesi ve uygulama alanı sayesinde son elli yılda modern ekonominin temel taşlarından biri haline gelmiştir. Tüketicilerin kullandığı binlerce petrokimya ürünü, insan hayatının vazgeçilmez bir parçası olmuş ve bu sanayideki gelişmeler yaşam standardını önemli oranda yükseltmiştir.

Petrokimya sanayinin günümüzde sahip olduğu 500 milyar \$'lık pazar değeri, dünya kimya pazarının yaklaşık %30'unu, dünya toplam ticaret hacminin ise yaklaşık %8'ni oluşturmaktadır.

Olefinler birçok petrokimyasal ürünün yapı taşları olup, olefin pazarındaki gelişmeler petrokimya sanayinin genel performansını yansıtmaları açısından büyük önem taşımaktadır. En önemli olefin olan etilen, petrokimya sanayinde en fazla üretilen temel petrokimyasaldır.

2003 yılında yaklaşık 98 milyon ton olan dünya etilen talebinin 2007 yılında yaklaşık 116 milyon tona ulaşması beklenmektedir. 2010 yılına kadar olan dönemde etilenin yıllık talep büyümesi ortalama %4-4,5 civarında tahmin edilmektedir ve bu talebi karşılamak için yılda 4-5 milyon ton yeni etilen kapasitesine ihtiyaç duyulacaktır.

Türkiye petrokimyasal ürünler pazarı henüz doygunluğa erişmemiştir. Türkiye'de kişi başına termoplastik tüketimi 29 kg civarında iken, bu oran gelişmiş ülkelerde 75-100 kg arasında değişmektedir. (<http://www.petkim.com.tr> 2009)

Teknolojide yaşanan hızlı gelişmeler, nano teknolojinin doğmasına yol açtı ve çağımızın en öncelikli konularından biri oldu. Nanoparçacıklar, ince filmler ve nanotüpler olarak elde edilen malzemeler, gösterdikleri çok ilginç fiziksel özellikler ve boyutların çok küçülmesi nedeniyle teknolojide çok büyük bir kullanım alanı sunmaktadırlar. Nanoteknolojinin en önemli konularından biri karbon nanotüpleridir.

Nanoteknolojinin özü, moleküler boyutta çalışarak, moleküler yapısı yenilenmiş büyük yapılar elde etmektir. Malzemelerin nanometrik boyuttaki özellikleri, aynı malzemenin makro boyuttaki özelliklerine göre değişiklik göstermektedir.

Nanokompozitler bir ya da iki bileşenden oluşan matris içinde dağılmış nanometre boyutunda partiküller içeren materyallerdir. Polimerik nanokompozitler genelde %1–3 oranında nanopartikül içermektedir ve tek bileşen ve tek faz gibi davranan materyallerdir. Polimerik nanokompozitler saydamlık, düşük yoğunluk, yanıcılığı azaltma, düşük geçirgenlik, mekanik özelliklerinin gelişimi gibi özellikler içerir.

Nanokompozitler, son birkaç yıldır oldukça büyük ilgi gören bir konudur. Nanokompozit oluşumlarının gelişmiş yanma geciktirici özellikleri, arttırılmış eğilme modülleri ve ısıl şekil değiştirme sıcaklıkları ile düşük geçirgenlik özellikleri avantaj sağlamaktadır. Polimer içinde nanopartiküllerin dağılımı ile veya polimerin işlenmesi esnasında dolgu partiküllerinin kimyasal olarak oluşturulması ile elde edilirler.

Bu tez çalışmasında, kompozit malzeme teknolojileri alanında son yıllardaki en önemli araştırma konularından biri olan nanokompozitlerin, günlük hayatta yoğun kullanıma sahip bir malzeme türü olan plastikler alanındaki uygulamaları incelenmiştir. Plastik malzemelere ve konvansiyonel kompozitlere göre üstün fiziksel performansa sahip yeni bir malzeme grubu olarak polimer nanokompozitlerin keşfinden bu yana, bu malzemelerin plastik endüstrisindeki önemi ve kullanımı hızla artmaktadır.

Bu çalışmada, poliolefin grubu polimerlerden olan Yüksek Yoğunluklu Polietilenin Çok Duvarlı Karbon Nanotüp kullanılarak farklı bileşimlerde hazırlanması ve elde edilen ürünlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Yüzyılımızın malzemesi olan plastik malzemeler (Müller 1995) içerisinde bulunan termoplastik hammaddeler çeşitli yöntemlerle ürünlere dönüştürülürken nihai ürünün gerçek maliyetlerini azaltmak gerekse kalitesini (ısı, mekanik ve elektriksel özelliklerini) iyileştirmek için şekillendirme esnasında ana plastiğe bir takım dolgu maddeleri de ilave edilirler (Osman ve ark. 2004, Kwon ve ark. 2002). Bu dolgu maddelerinden birisi de nano parçacık takviyeli kompozit malzemelerdir. Yapılan çalışmalarda polimer zincirinin nano parçacıklara tutunup, bu parçacıklara sarılan polimer zincirinin nano boyutlarda mekanik özelliklerinin artması esas alınmıştır. Karbon nanotüplerin çok iyi mekanik özelliklerinden dolayı polimer zincirinin bu karbon nanotüplerle beraber bir kompozit yapı meydana getirerek mekanik özelliklerinin artması düşünülmüştür.

Zou ve ark. (2003), Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerle Yüksek Yoğunluklu Polietilen nanokompozitlerinin mekanik özelliklerini araştırmıştır. Buradaki çalışmalarında mekanik özelliklerini iyileştirmek için SiO₂ ve Çok Duvarlı Karbon Nanotüp karışımı kullanmışlardır ve %1'lik bir karışımda kompozitler üzerinde olumlu etkisi olduğunu görmüşlerdir. TGA incelemelerinde ise %2'lik bir karışımda Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler ile Yüksek Yoğunluklu Polietilen içerisindeki konsantrasyonda sabitlendiğini ve karışım yapılırken vida hızının yüksek olmasının kompozitin dolgu malzemesinin nispeten daha iyi olacağı sonucuna varmışlardır.

Tang ve ark. (2003), Çok Duvarlı Karbon Nanotüp takviyeli Yüksek Yoğunluklu Polietilen kompozit filmlerinin eritme işlemi kullanarak mekanik özelliklerini incelemiştir. Malzemeyi eritip karıştırdıktan sonra ufak parçalarda kesip çift vidalı ekstruder ile karıştırıp kalıplamışlardır ve küçük punç testi ile kompozit film içeriğindeki Çok Duvarlı Karbon Nanotüp oranının artmasıyla sertliğinin, akma mukavemetinin ve kırılma tokluğunun arttığını gözlemlemiştir.

Mc Nally ve ark. (2005), Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerle polietilen nanokompozitlerin mekanik özelliklerini, elektriksel iletkenliklerini ve lineer viskoelastik davranışlarını araştırmışlardır. Nanokompozitlerdeki gerilme direnci ve kopmada Çok Duvarlı Karbon Nanotüp ilavesi ile azaltılmış, nanokompozitlerin mekanik özelliklerin azalmasını elektrik iletkenliği önemli bir artış ile eşlik ederken, polietilen için mekanik takviye için polietilen Çok Duvarlı Karbon Nanotüp kompozit dolgu matris arayüzey etkileşimleri değil dolgu süzülme olduğunu vurgulamışlardır. Kristalleşme sıcaklığı (T_c) ve PE fraksiyonu da (FC) Çok Duvarlı Karbon Nanotüp bileşen tarafından modifiye etmişlerdir.

Zhang ve ark. (2006), eritme işlem tekniği ile hazırlanmış Tek Duvarlı Karbon Nanotüp takviyeli Yüksek Yoğunluklu Polietilen kompozitlerinin morfolojilerinin incelemiştir. Toz polimer üzerine tek duvarlı karbon nanotüpleri püskürtürerek nispeten homojen bir dağılım elde etmeyi düşünmüşler ve böylece çekme dayanımı ve başlangıçtaki modül polimer matris içerisinde artan Tek Duvarlı Karbon Nanotüp oranına bağlı olarak arttığına ve ağırlıkça %2,6 oranındaki takviye edilen Tek Duvarlı Karbon Nanotüp ile sırasıyla %65 ve %50 arttığını bulmuşlardır.

Xue ve ark. (2006), Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerle takviyelendirilmiş Çok Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen ve Yüksek Yoğunluklu Polietilen karışımı kompozitlerin tribolojik davranışlarını incelemiştir. Çok Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen içerisine %20 oranında Yüksek Yoğunluklu Polietilen ilave edilmiş, aşınma direncinin etkileri araştırmışlar ve ağırlıkça %2'lik Karbon Nanotüp takviyesi ile malzemenin daha iyi aşınma direnci verdiğini gözlemlemiştir. 100Cr6 ve X5CrNi18 malzemelerinde aşınmaya tabi tuttukları kompozit malzemede farklı aşınma değerli bulmuşlardır.

Xiao ve ark. (2007), Çok Duvarlı Karbon Nanotüp takviyeli Alçak Yoğunluklu Polietilen kompozitlerin mekanik özelliklerini ve reolojik özelliklerini incelemiştir. Çalışmalarında ağırlıkça %10 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp takviye edildiğinde sırasıyla Elastisite modülü ve çekme direncinin sırasıyla %85 ve %46 arttığı görülmüştür. Ancak, Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin yüksek gerilme modülü özelliğine nanotüplerin eğilme ve bükülme özelliklerinden dolayı kompozitte yararlanılamamış olduğunu vurgulamışlardır.

Kanagaraj ve ark. (2007), Karbon Nanotüp Takviyeli Yüksek Yoğunluklu Polietilen nanokompozit malzemelerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir ve nanokompozit içerisindeki karbon nanotüp artışı mekanik özelliklerini iyileştirdiğini, Karbon Nanotüp ile polimer arasındaki yük transferi etkisi karbon nanotüp oranının artması ile yükseldiğini, hacimsel aşınma oranı ve tokluğun doğrusal bir özellik gösterdiğini ve Karbon Nanotüp Yüksek Yoğunluklu Polietilen kompozitinde erime noktası ve oksitlenme sıcaklığına eklenen Karbon Nanotüpün etkili olmadığını ama kompozitin kristallenmesini arttırdığını görmüşlerdir.

Brian ve ark. (2009), Karbon Nanotüp takviyeli Yüksek Yoğunluklu Polietilen kompozitlerin aşınma davranışını incelemişlerdir. Ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranında Karbon Nanotüpleri ekstrüzyonla karıştırılarak aşınma testi için kalıplanmış numunelerin aşınma dirençleri incelenmişlerdir ve aşınma direncinde Karbon Nanotüp içeriği arttığında aşınmaların azaldığını belirtmişlerdir.

3. KOMPOZİT MALZEMELER

Kompozit; Türk Dil Kurumu Büyük Türkçe Sözlüğe göre Fransızca “composite” kelimesinden gelen anlam olarak ta birinci anlamı karma, ikinci anlamı olarak değişik tarzları bir arada taşıyan (<http://tdkterim.gov.tr> 2009) demektir. Kompozit malzeme ise bu tanıma göre karma malzeme ve ya değişik tarzları bir arada taşıyan malzeme demektir. Diğer deyişlerde kompozit malzeme, iki veya daha fazla bileşenden meydana gelen yapay bir malzemedir (Tarakçıoğlu 1992). Konvansiyonel malzemelerde malzeme kombinasyonu sınırlı iken kompozit malzemelerde sonsuz sayıda kombinasyon imkanı mevcuttur. Bu da kompozit malzemeleri diğerlerinden ayıran en önemli özelliklerden birisidir (Erkendirci 2006).

İlk modern sentetik plastiklerin 1900'lerin başında geliştirilmesinin ardından, 1930'ların sonunda plastik malzemelerin özellikleri diğer malzeme çeşitleri ile boy ölçüşür düzeyde gelişmeye başlamıştır. Kolay biçim verilebilir olması, metallere oranla düşük yoğunlukta olması, üstün yüzey kalitesi ve korozyona karşı dayanımı plastiğin yükselmesindeki en önemli özelliklerdir. Birçok üstün özelliğinin yanı sıra sertlik ve dayanıklılık özelliklerin düşük olması plastik malzemelerin güçlendirilmesi için çalışmalar yapılmasına neden olmuştur. Bu eksikliğin giderilmesi amacıyla 1950'lilerde polimer esaslı kompozit malzemeler geliştirilmiştir (<http://www.turkcadcam.net> 2009).

Yeni gelişen bir malzeme, modern kompozit olarak adlandırabilmesi için aşağıda kriterleri taşımalıdır;

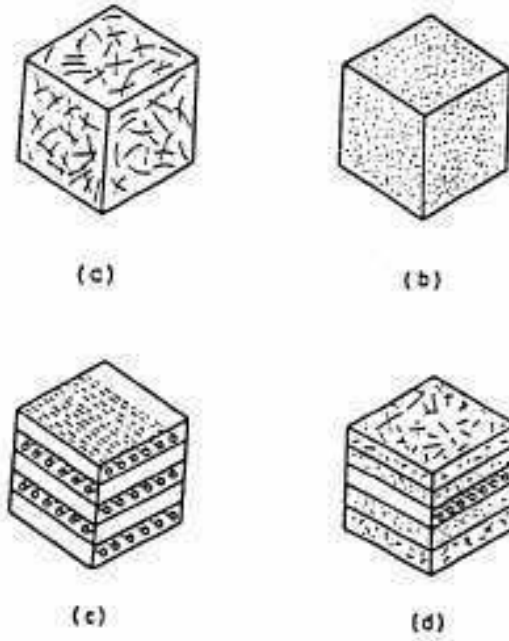
a) En az iki veya daha fazla fiziksel ve mekanik özelliği ayrı olan malzemelerin birleştirilmiş ve farklı ara yüzeye sahip olmaları,

b) Herhangi bir ferdi bileşenle elde edilemeyen mekanik özelliklerin gerçekleştirilmesi,

c) Optimum özellikler elde edebilmek için bir malzemenin diğer malzeme içerisine kontrollü bir şekilde dağıtılmasıyla iki ayrı malzeme karıştırılarak kompozit bir malzeme oluşturulması gerekmektedir (Yüce 2007).

3.1. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Yapılarında çok sayıda farklı malzeme kullanılabilen kompozitlerin gruplandırılmasında kesin sınırlar çizmek mümkün olamamakla birlikte, yapıdaki malzemelerin formuna göre bir sınıflama yapmak mümkündür. Bu sınıflama Şekil 3.1.'de verilmektedir (Armatlı Kayrak 1999).



Şekil 3.1. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.

- a) Elyafli Kompozitler
- b) Parçacıklı Kompozitler
- c) Tabakalı Kompozitler
- d) Karma Kompozitler

3.2. Kompozit Malzemelerin Bileşenleri

Kompozit malzemeler matris adı verilen bir ana bileşenle, yüksek mukavemete ve yüksek elastiklik modülüne sahip olan takviye edici (elyaf, parçacık, vs.) olarak adlandırılan yapısal bileşenlerden oluşurlar. Matrisler, kompozit malzemeler içerisinde takviye elemanları olan elyafları bir arada tutmaya yarar, yani bağlayıcı olarak görev yaparlar. Matrisin amacı; desteklemek, korumak ve gerilmeyi transfer etmektir. Matrislerin yoğunlukları, rijitlikleri, mukavemetleri elyaflara göre daha düşüktür. Bununla birlikte elyaflarla birleştiklerinde daha mukavemetli ve daha iyi rijitlik özelliği olan bir malzeme ortaya çıkar (Kara 2006).

3.2.1. Matris Malzemeleri

Kompozit malzemelerde matris malzemeleri metal matrisli kompozitler, seramik matrisli kompozitler ve plastik matrisli kompozitler olarak üç ana başlık altında toplayabiliriz.

3.2.1.1. Metal Matrisli Kompozitler (MMK)

Bu gruptaki kompozitler, genellikle alüminyum, bakır, magnezyum, titanyum gibi hafif metal ve alaşımların matris işlevleriyle; karbon, boron ve diğer bazı metal elyaf, parçacık, plakacık, whisker yapısında takviye fazını oluşturmasından meydana gelmektedir (Turhan 2007).

3.2.1.2. Seramik Matrisli Kompozitler (SMK)

Seramik matris malzemelerinin (Al_2S_3 , Ni_3N_4 , SiC gibi), seramik veya metal parça, plaka, kristal veya elyaf olarak takviyesiyle oluşturulan, üstün ısı dayanım ve mukavemete sahip malzemeler gurubudur (Turhan 2007).

3.2.1.3. Plastik Matrisli Kompozitler (PMK)

Plastikler hafif olması ve kolay işlenebilmelerinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahiptir. Kompozitlerde plastik esaslı matrisler termoset ve termoplastik matrisler şeklinde iki tür olarak bulunmaktadır (Kara 2006).

3.2.1.3.1. Termoset Matrisler

Termosetler, monomerler arasında olduğu gibi, makro molekülleri arasında da kovalent bağ bulunan plastiklerdir. Aralarındaki bağların kovalent bağ olmasından dolayı kalıp içinde ağlaştırılıp imalatı tamamlandıktan sonra, ısıtılarak tekrar şekillendirilmeleri imkânsızdır. Bunun sonucu olarak da sıcaklığın artmasıyla mukavemet değerinde de azalma olmaz (Turhan 2007).

3.2.1.3.2. Termoplastik Matrisler

Termoplastikler, makro molekülleri arasında sadece Van der Wals bağı bulunan lastiklerdir. Bunlar ya lineer dizilmişlerdir ya da dallanmış durumdadırlar. Aralarındaki bağların Van der Wals bağı olmasından dolayı sıcaklığın artmasıyla mukavemet değerlerinin de azalacağı bilinmelidir. Bu sebeple plastiklerin kullanım sıcaklıklarının üst sınırları metallere göre düşüktür.

3.2.2. Takviye Malzemeleri

Elyafar kompozit malzemenin mekanik özelliklerini belirleyen ve yük tasıma mekanizmasını sağlayan en önemli bileşenidir. Elyafar bazı teknik literatürde lif olarak da adlandırılırlar. Takviye elemanı olarak kullanılan başlıca lif çeşitleri şunlardır:

3.2.2.1. Karbon elyafları

En basit haliyle karbon elyafı yapay ipek malzemenin ısı ile ayrıştırılmasıyla elde edilmektedir. işlem, ihtiyaç duyulan karbon yapısını oluşturmak için yüksek kontrollü asama ve gerilimleri kapsamaktadır. Günümüzde yapay ipek (rayon) yerine, büyük ölçüde polyacrylonitrilc (PAN) kullanılmaktadır (Turhan 2007).

3.2.2.2. Aramid elyafları

Aramid elyafı termoplastik polimerden üretilen bir lif türüdür. Aramid ismini 1960'ların ilk yıllarında ticari olarak üretilen aromatic polyamide elyaflarından almaktadır. Ancak, yüksek performanslı olanları para-phenylcneterephthalamide türevleridir. Bu elyaflar 3450 MPa mukavemet ve 132 GPa elastiklik modülüne kadar ulaşabilirler. En çok bilinen aramid elyafı Kevlar 49'dur (Baykara 1998, Wright 2000).

3.2.2.3. Organik elyaflar

Yeni ve potansiyel olarak oldukça önemli elyaflardır. Bunlar arasında en çok tanınan, Du-pont firmasının 1970'li yıllarda geliştirip piyasaya sunduğu kevlar türleridir. Kevlar dışında Hollanda'da ENKA firmasının ürettiği twaron, Japonya'da Teijin firmasının ürettiği HM-50 ve ABD'de Allied firmasının ürettiği yüksek mukavemetli ve yüksek modüllü polietilen diğer organik elyaflardır (ASM International 1989).

3.2.2.4. Boron elyaflar

Boron elyaflar, yüksek mukavemetli düşük maliyetli kompozitlerde kullanılmak üzere 1960'larda geliştirilmiş takviye liflerindedir. Boron epoksi kompozitler, mükemmel mekanik özellikleri, performansı iyileştirici katkılarla olan düşük etkileşimi sayesinde, spor ekipmanları endüstrisi ve metal-matris kompozitlerde (MMK) karbon liflerine tercih edilebilmektedir (Baykara 1998, Wright 2000).

3.2.2.5. Cam elyaflar

Elyaf takviyeli organik bağlayıcı kompozitlerin ilk uygulamaları cam elyaf takviyeli plastiklerdir. Reçine matrisli karma malzemelerde en yaygın kullanılan ve en ucuz takviye türü, cam elyaftır. Cam elyaf takviyeli kompozitlerin geçmişte ve günümüzde geniş kullanım alanı bulunmasının ana sebepleri düşük maliyeti, kolay elde edilebilirliği, üretim kolaylığı ve yüksek mukavemeti olarak gösterilebilir (Wright 2000, Reinhart ve Clements 1989).

3.3. Polimer Nanokompozitler

Polimer nanokompozit olarak adlandırılan malzeme grubu ise; polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik yada anorganik, doğal yada sentetik ikinci bir faz veya katkı (tanecik, elyaf, tabaka vs.) maddesi gibi yapılar içeren plastik kompozitleri tanımlamakta ve ayrıca nano dolgulu polimer kompozitler yada anorganik-organik hibrit malzemeler olarak da adlandırılmaktadır (Le Baron ve ark. 1999).

Polimer nanokompozitler konusunda ilk çalışmalara 1987 yılında Toyota Araştırma Laboratuvarlarında başlanmış ve geliştirilen Naylon-6/doğal kil (montmorillonit) nanokompozitinin, poliamid (PA) ve konvansiyonel dolgularla hazırlanan PA kompozitlere göre birçok fiziksel üstünlükleri olduğu saptanmıştır. 1989 yılında bu çalışmanın sonuçlarının yayınlanmasından sonra tüm dünyada polimer nanokompozit çalışmaları hızla yaygınlaşmış ve farklı yapıdaki polimerlerin ve dolgu maddelerinin nanokompozit yapısı ve özelliklerine etkilerinin araştırılması yönünde büyük bir ivme kazanmıştır (Okada ve ark. 1987).

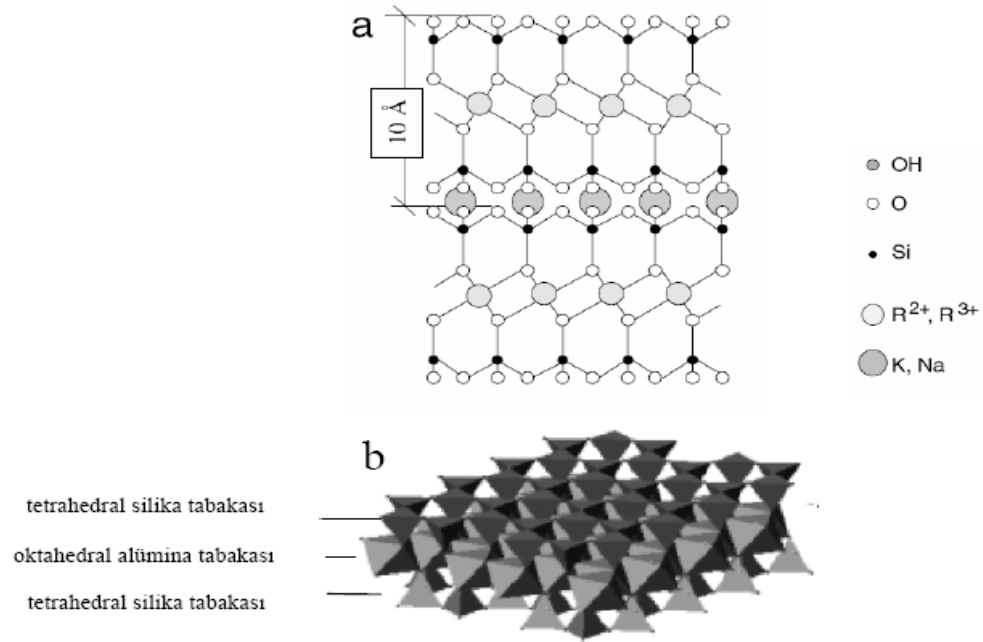
3.3.1. Polimer Nanokompozitlerin Bileşenleri

Termoplastik ya da termoset polimerlerin nano boyutlu dolgu maddeleri ile harmanlanarak hazırlanan nanokompozitler başlıca üç ana bileşenden oluşur. Bunlar; asıl malzeme matrisini oluşturan polimer, nano boyutlu katkı maddesi ve bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasında ara yüzey etkileşimleri sağlamak ya da bu etkileşimleri arttırmak amacıyla kullanılan uyumlaştırıcılardır (Durmuş 2006).

Polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan nano boyutlu dolgu maddeleri farklı türde, yapıda ve geometride olabilmektedir. Bunlardan en çok kullanılanlar doğal ve sentetik killer, karbon malzemeler (nano boyutlu karbon siyahı, tek ya da çok duvarlı karbon nanotüpler, exfoliated grafit tabakaları vs.), nano

boyutlu çeşitli metallere, metal tuzları ve metal oksitler, amorf silika, polihedral silisyum bileşikleri (silsesquioxane vs.) ve selüloz lifleri olarak sıralanabilir (Alexandre ve Dubois 2000).

Nano dolgunun şekli ve dağılımı, malzemenin izotropik ya da anizotropik karakterini belirler. Nano boyutlu dolgu maddelerinin en karakteristik özelliği, yüksek yüzey alanları nedeniyle (örneğin; kil için 750-800 m²/g) kompozit malzemede, polimer ile dolgu arasındaki ara yüzey etkileşimlerini arttırmalarıdır. Böylece nanokompozit malzemelerde, az miktarda (ağırlıkça % 3-5) nano dolgu ile çok daha fazla konvansiyonel dolgu maddesi (ağırlıkça % 20-40) kullanılarak dahi ulaşılamayan üstün fiziksel özellikler sağlanmış olur. Özellikle simektit (smectite) grubu tabakalı killer, nano boyutlu tabaka yapısı ve bazı fiziksel özelliklerinin uygunluğu nedeniyle polimer nanokompozit üretiminde en yoğun kullanıma sahip malzeme grubudur. Tabakalı yapıdaki killer doğada hidrofilik ve turbostatik birimler halinde bulunur ve endüstriyel kullanımları çok uzun zamandan beri bilinmektedir. Bu grup killerin en çok kullanıldığı uygulama alanları, başta seramik endüstrisi olmak üzere, su bazlı sistemler için reolojik katkı (kıvamlaştırıcı), iyon değiştirici, katalizör, organik bileşikler için adsorban, yağ sanayi için ağartıcı, kozmetik katkısı, kağıt kaplama bileşeni, hayvan gıda katkısı, kedi toprağı, metal döküm kumu, zirai amaçlı katkı vb. olarak sayılabilir (Murray 1991).

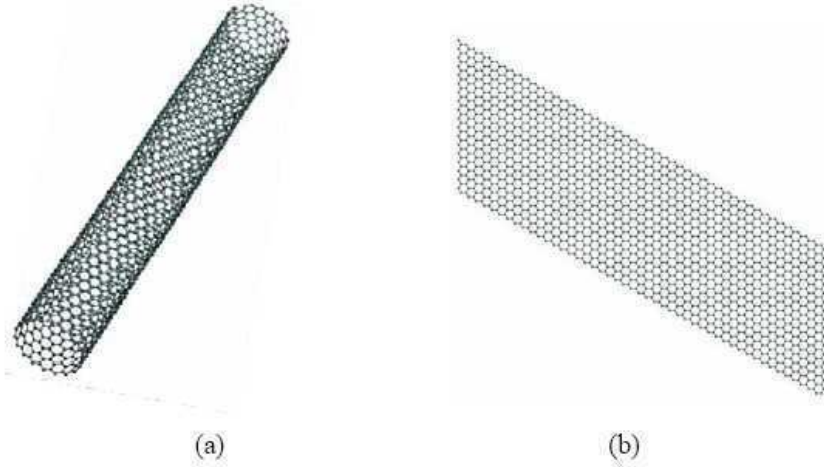


Şekil 3.2. Simektit grubu, 2:1 yapıli killerin (a) atomik yapılarının ve (b) kristal yapılarının gösterimi (Gierse ve Van Oss 2002).

Simektit grubu Montmorillonit dışında vermikülit (Tjong ve Meng 2003, Tjang ve Meng 2003), hektorit (Walls ve ark. 2003, Sandi ve ark. 2005), attapulgit (Shen ve ark. 2005), laponit (Loyens ve ark. 2005, Dundigalla ve ark. 2005) gibi killer ve şişme özelliği göstermeyen 1:1 yapıli kaolinit de (Cabeda ve ark. 2004, Tunney ve Detellier 1996) nanokompozit hazırlama amaçlı kullanılmışlardır. Doğal kilin yapısına benzer olarak sentezlenen tabakalı alümino-silikatlar (Chastek ve ark. 2005), hidroksiapatit (Fang ve ark. 2006), mika (Lin ve ark. 2002) ve tabakalı çift hidroksit (LDH, layered double hydroxide) (Li ve ark. 2003, Lee ve ark. 2006) gibi sentetik killer de nanokompozitlerin üretiminde kullanılan diğer nano boyutlu dolgu maddeleridir.

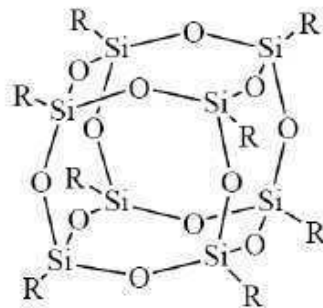
Karbon nanotüp ve grafitin (Şekil 3.3.) polimer fazı içinde dağıtılması ile elde edilen polimer/karbon nanokompozitleri, özellikle bazı polimerlerin, elektriksel ve mekanik özelliklerinin değiştirilmesi için hazırlanmaktadır. Bu alanda, özellikle polikarbonat/karbon nanotüp nanokompozitleri konusunda yapılan çalışmalar dikkat

çekmektedir (McNally ve ark. 2005, Potschke ve ark. 2005). Karbon nanotüp sentezindeki zorluklar ve yüksek maliyet faktörleri, doğal olarak, bu tür nanokompozit malzemelerin üretim ve ticarileşme hızı önünde halen en büyük engeller olarak belirmektedir.



Şekil 3.3. (a) Karbon nanotüp ve (b) grafit yapısı (www.ewels.info 2009)

Polimer nanokompozit eldesinde nano dolgu olarak kullanılan diğer bir silisyum bileşiği de, kübik geometrik yapısı (Şekil 3.4.) ve reaktif gruplar ihtiva eden yüzeyleri ile polihedral silsesquioxane'dır. Genellikle sol-gel reaksiyonları ile sentezlenen silsesquioxane'ın polimerlerle harmanlanması çözelti veya eriyik fazında gerçekleştirilir yada silsesquioxane bileşiği sentezlenirken eşzamanlı olarak polimerizasyon reaksiyonu da ilerler ve iç içe geçen ağ yapıda (IPN, interpenetrating network) nanokompozitler elde edilir (Zhao ve Schiraldi 2005, Zheng ve ark. 2001).



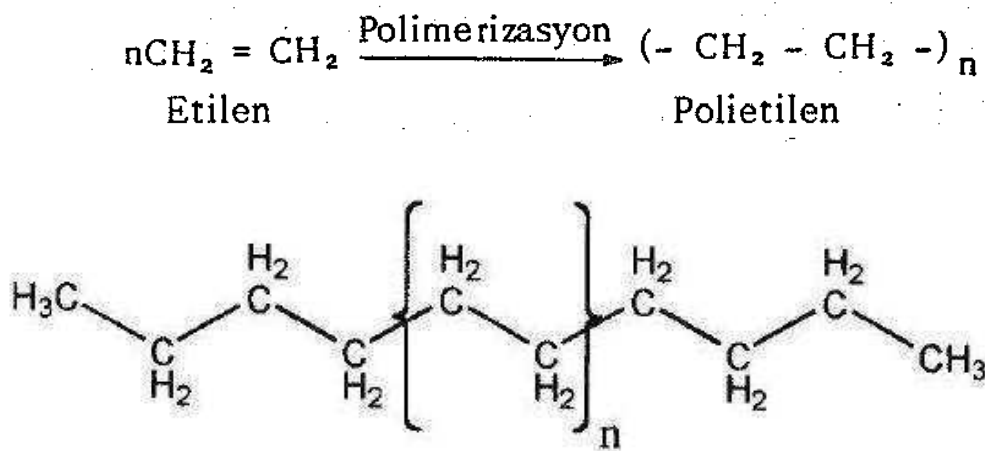
Şekil 3.4. Polihedral oligomerik silsesquioxane (POSS) molekülü

4. KARBON NANOTÜP TAKVİYELİ YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN

Bu çalışmada Yüksek Yoğunluklu Polietilen, Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler ile takviye edilip mekanik özelliklerinin belirlenmesi için hazırlandı. Öncelikle Yüksek Yoğunluklu Polietilen ve Karbon Nanotüpler hakkında bilgiler verilmiştir.

4.1. Polietilen

En basit şekliyle polietilen molekülü, zincir sonu metil grubuyla sonlandırılmış bir çift hidrojen atomuyla kovalent bağ ile birleşen çift sayıdaki karbon atomlarının birbirleriyle bağlanmasıyla oluşan bir polimer moleküldür. Kimyasal olarak polietilen plastiği, formülü “ $C_{2n}H_{4n+2}$ ” olan aklanlardan meydana gelir. Bu formüldeki “n” polimerleşme derecesi olarak adlandırılır. Polietilen moleküllerinde organik bileşiklerde olduğu gibi tanımlayıcı bir molekül yoktur. Tipik olarak polietilen molekülü 100 ile 250000 arasındaki monomerin birleşmesiyle oluşur. Düşük molekül ağırlıklı polietilenler 8 ile 100 arası monomer içerir. Bu tip düşük molekül ağırlığına sahip polietilenin yapısı mumsudur ve genellikle plastik özellik taşımamaktadır (Manap 2007).



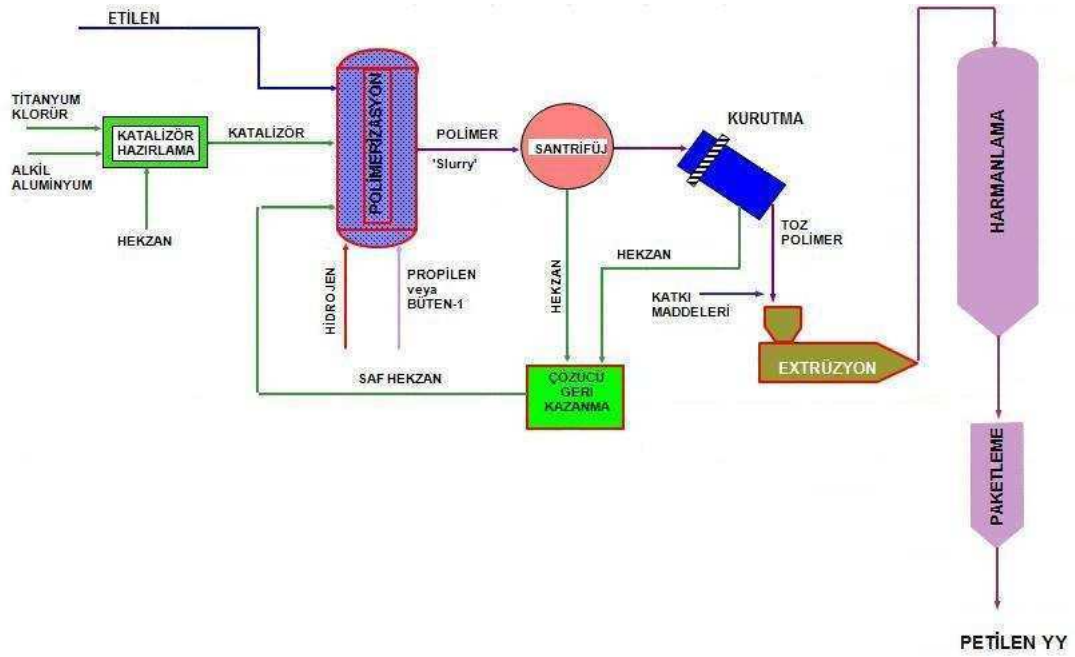
Şekil 4 .1. Polietilen malzemesinin kimyasal yapısı (şematik)

Polietilen termoplastik ailesinin en eski polimerlerinden biri olup önceleri sadece alçak yoğunluklu üretilirken gelişim göstermiş ve yüksek yoğunluklu, lineer, orta yoğunluklu olmak üzere üç yeni polietilen türü aileye eklenmiştir. Her dört polietilen türünde de monomer etilen olup, polimer molekülünün değişik yapıları bu üç yeni türün ortaya çıkmasına neden olmuştur. Polimer molekülünü meydana getiren zincir şeklindeki makro moleküllerin değişik dallanma durumları polietilenin çeşitliliğini sağlar. Örneğin lineer alçak yoğunluklu polietilende dallanma yok denecek kadar az, yüksek yoğunlukluda biraz fazla, orta yoğunluklu polietilende ise daha fazladır. Alçak yoğunluklu polietilende ise dallanma maksimum düzeyde olup dallanmanın uzun ve kısa oluşu da polimer özelliklerini etkiler. Bu dört cins polietilen de sanayinin temel polimerik malzemeleri olup çok farklı kullanım sahaları mevcuttur. Polietilenlerin genel karakteristik özellikleri şöyledir:

- a) Sağlamdır,
- b) Asit, baz ve çözücülere dayanıklıdır,
- c) Dielektrik özellikleri üstündür,
- d) Çevre şartlarına dayanıklıdır,
- e) Kolay işlenebilirler.

Polimer zincirindeki dallanmalar kristalliğin derecesini tayin eder. Lineer ve yüksek yoğunluklu polietilende dallanma çok az olup molekül yapısı doğrusaldır. Dallanmanın az olduğu molekül yapılarında kristalinite genellikle daha fazladır. Polimer içindeki kristallik arttıkça sertlik artar, mekanik ve kimyasal özellikler iyileşir ve sıvı ile gazlara karşı dayanıklılık artar.

Polimerleri en iyi tanımlayan özelliği o polimerin ortalama molekül ağırlığıdır. Ortalama molekül ağırlığı, yaklaşık olarak erime indeksiyle belirlenir. Erime indeksi molekül ağırlığıyla ters orantılıdır. Yüksek molekül ağırlıklı PE'lerin sertliği ve sağlamlığı daha fazla, erime akış indeksleri (MFI) daha düşüktür. Genellikle bütün polimerler için geçerli olan kurala göre, yüksek molekül ağırlığı düşük erime akış indeksi ile eşdeğerdir (DPT 2001).



Şekil 4.4. YYPE üretim şeması (Petkim 2009)

YYPE günümüzde birkaç yöntemle elde edilebilmektedir.

- Radikal polimerizasyon yönteminde, yüksek basınç uygulanır.
- Koordinasyon polimerizasyonunda, alçak basınç ve 50-75°C sıcaklıkta katalitik sentez yapılır.

Katalizör olarak heptanda çözülmüş, titan tetraklorid ve alüminyum alkil kullanılır. Polimerizasyon ısısı soğutularak giderilir. Ele geçen polimer formu toz veya granüldür. Sıvı ortamdan süzülerek alındıktan sonra kurutularak ambalajlanır.

YYPE sentezinde diğer yol olan, "metal oksit katalizörlü polimerizasyon"da etilen gazı parafinde çözülür, 60-200°C sıcaklıkta, 35 atm basınç altında, belirli bir sürede işlem tamamlanır. Soğutma ve çözücü buharlaştırılmasından sonra ürün elde edilir.

"Doğrusal (linear) polietilen" de denilen YYPE %90 oranında kristal haldedir. Ana zincir en az 200 karbon atomludur. ASTM standartlarında Tip III ve

Tip IV olarak tanımlanan YYPE'in bağıl yoğunluğu 0.940 g/cm^3 ve daha yukarı olarak verilmiştir. (YYPE, PETKİM kapasitesi 96.000 ton/yıldır).

YYPE, görünüm olarak AYPE'e benzese de ondan çok daha sert, molekül kütlesi 150000-400000 dolaylarında bir polimerdir. Suya, kimyasal maddelere direnci iyidir. Işık ve açık hava koşullarına AYPE'de olduğu gibi dayanıklı değildir. Özel dolgularla bu direnç artırılabilir. Mekanik özellikler çok iyi olup, özellikle darbe ve çekme dayanımları yüksektir. Bazı dolgu maddeleriyle de özellikler daha da iyileştirilir. Normalde çekme dayanımı $225\text{-}350 \text{ kgf/cm}^2$ civarındadır. Sıcaklık dayanımı 100°C 'nin üzerindedir (<http://tr.wikipedia.org/wiki/HDPE> 2009).

YYPE yüksek kristalleşmeye sahip termoplastiktir. -80°C ile 80°C arası sıcaklıklarda kullanılabilir. YYPE'nin mikroyapısında amorf ve kristal olmak üzere iki faz bulunur. Bu her iki faz malzemenin makroskobik cevabını belirlemede önemli rol oynar. Oda sıcaklığında kauçuk gibi olan amorf faz, herhangi bir ayrılma olmaksızın kristal fazın belli miktarlarda hareket etmesine ve değişmesine müsaade eder. Bu deformasyon biçimi plastik olarak isimlendirilir, büyük miktarda toparlanabilir olan bu davranış moleküler zincirde herhangi bir kopma meydana gelmeden oluşur. Bu özellik yarıkristal polimerlerin yüksek tokluğa sahip olmasını sağlar (Shepherd ve ark. 2006).

YYPE'nin yavaş soğutulması durumundaki kristalleşme oranı hızlı soğutulmasına göre daha yüksektir. Bu nedenle soğutma süreci malzemenin başlangıçtaki özelliklerinde önemli değişikliklere neden olur. Ekstrüzyon ya da enjeksiyon kalıplama sürecinde polimer eriyiğinin akışı değişik yönlere ve bunun sonucun olarak anizotropik yapının oluşmasına neden olur. Bu durum mekanik özelliklerde büyük farklılıklar ortaya çıkarır. Moleküler oryantasyon; katılığın, mukavemetin, tokluğun ve çatlak direncinin artışına neden olur (Düşünceli ve Çolak 2007).

Yarıkristal polimerlerin mikroyapısı oldukça karmaşıktır. YYPE'nin fiziksel özellikleri birbiriyle ilişkili üç temel değişkene bağlıdır; yoğunluk, moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımı. Çekme mukavemeti, rijitlik, yumuşama sıcaklığı ve kimyasal direnç yoğunlukla artar. Düşük sıcaklıktaki darbe mukavemeti, uzama, geçirgenlik ve çatlak direnci yoğunluğun artmasıyla azalır. Birçok ticari YYPE

granül 50000 ile 250000 (g/mol) moleküler ağırlığı arasında değişmektedir. Moleküler ağırlığı arttırarak çekme mukavemeti (akma ve kopma), uzama, tokluk, gerilme çatlak direnci, sünme direnci, kimyasal direnci, geçirimsizliği iyileştirilir. YYPE değişik moleküler ağırlık dağılımında elde edilebilir. Dar aralıkta olması durumunda; düşük sıcaklık etkisi, tokluk, gerilme çatlak direnci ve yumuşama sıcaklığı artar. Geniş moleküler dağılımında düşük erime viskozitesi, yüksek enjeksiyon ve sünme direnci kazanılır. Çekme mukavemeti ve uzama özelliği moleküler ağırlık dağılımından etkilenmez (Bartczak 2005).

Yarıkristal polimerlerin özellikleri, sadece kimyasal özelliklerine değil maruz kaldığı ısı işlemlere göre morfolojik ve kristalleşme yapısına bağlı olarak da değişir. Bu nedenle üretim prosesi şartları nihai ürün özellikleri üzerinde son derece etkilidir (Zhang 1996).

Yarıkristal polimerlerin mekanik özellikleri kristaller arasındaki moleküler bağlar aracılığı ile sağlanır. Zincir düzenlemeleri ve bağ molekülleri mekanik özellikler üzerinde etkili iki temel etkidir. Eğer moleküler bağlar kovalent bağlardan oluşmuyorsa kristaller zayıf Van der Waals veya hidrojen bağlarıyla bir arada tutulur. Zayıf Van der Waals bağları kolay bir şekilde kaymalara ve ayrışmalara müsaade eder. Yarıkristal polimerlerin büyük deformasyon çekmeleri (drawing), amorf faz içerisinde kristal fazın çekme yönünde oryantasyonuna neden olmaktadır, moleküler yapının yeniden düzenlenmesini, diğer bir ifade ile pekleşmeyi (deformasyon sertleşmesini, strain hardening) doğurmaktadır. Diğer taraftan küçük gerinim seviyelerinde (akma noktası altında) polimer morfolojisinde belirgin bir değişme gözlenmemektedir (Seguela 2005).

Yarıkristal polimerlerdeki elastik deformasyon mekanizması zincir moleküllerinin kararlı düzendeki halinden uzamaya zorlanmasıyla ilgilidir. Uygulanan gerilmeye malzemenin göstermiş olduğu tepki, zincirlerdeki güçlü kovalent bağların uzama ve bükülmesiyle meydana gelir ayrıca komşu moleküller arasında çok zayıf ikincil dirençler veya Van der Waals bağlarının da etkileri vardır. Elastik davranış üzerindeki en önemli etki şüphesiz ki elastiklik modülüdür. Yarıkristal polimerler iki farklı fazdan meydana geldiğinden dolayı elastiklik modülü kompozit malzeme gibi düşünülerek, iki fazın çeşitli kombinasyonda bileşiminden hesaplanabilir (William ve Callister 2003).

4.2. Nano

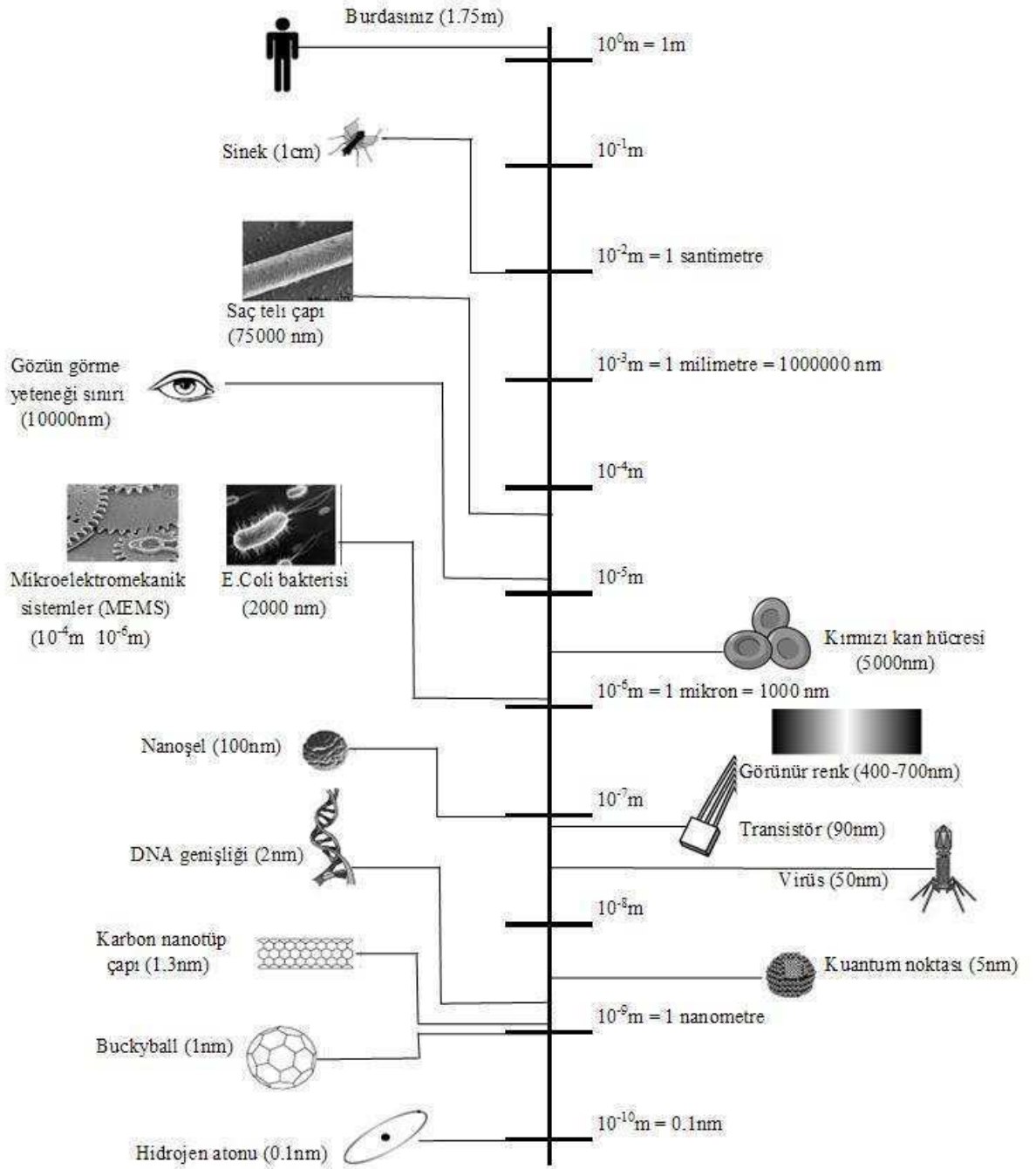
Karbon nanotüplere geçmeden önce “nano” kelimesinin ne anlama geldiğine bakmak daha doğru olacaktır.

Nano(n), Yunanca ‘cüce’ demektir. Nano ile tanımlanan ifadeler, herhangi bir ölçünün milyarda birini gösterir. Örneğin; nanometre, metrenin milyarda birini (1nm =1/1000000000 m) ifade etmektedir (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Nano> 2009).

Nano kelime anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nanoyapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10-9 metre) karşılık gelmektedirler. Bu boyutlarda sistemlerin fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla farklı özellikler gözlemlenmektedir. Nanobilim ve nanoteknoloji olarak nitelendirilen bu farklılıklar yaklaşık 10 seneden beri dünya ülkelerinin sivil-askeri bilim ve teknoloji stratejilerini belirler hale gelmiştir (Tübitak 2004).

“Nano” sözcük olarak, bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelir. Bir nanometreyse, metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir. İnsan saç telinin çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılır. Bir başka deyişle, bir nanometre içine yan yana ancak 2-3 atom dizilebilir; yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturur (Aydınlı ve Dana 2005).

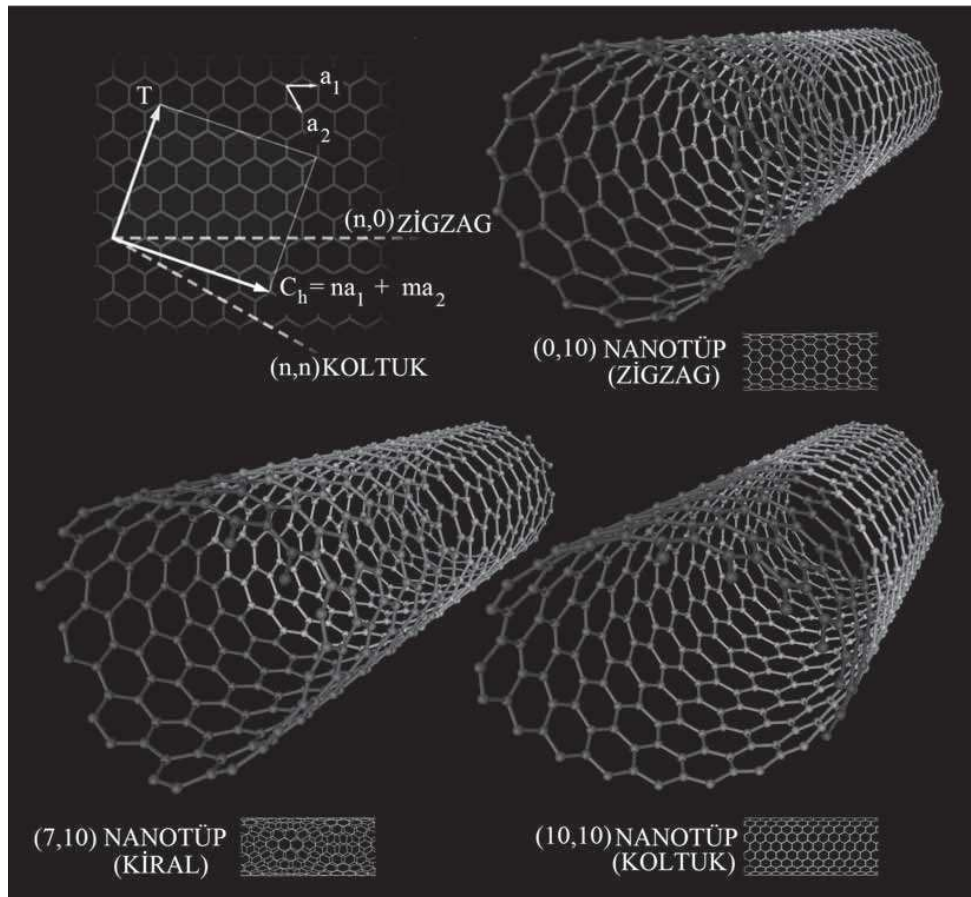
Nanoteknoloji, günümüzde tekstil, inşaat, ilaç, otomotiv, elektronik, bilişim ve iletişim, tıp ve farmakoloji gibi hemen hemen her alanda hızla gelişmektedir. Günümüzde hemen her konuşma veya yazıda, nanoteknoloji metrenin bir milyarda biri yani nanometre (nm) büyüklüğünde boyutlarla uğraşan yeni bir teknoloji olarak tanımlanmaktadır (Denizci 2008).



Şekil 4.5. Boyut karşılaştırmaları (Booker ve Boyson 2005).

4.2.1. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüp (KNT), nanoteknoloji için bir diğer yapıtaşdır. KNT 2 boyutunda nano ölçeğindedir. Nanometre çaplarında saf karbon molekülü birkaç telden ve bir kümes teli levhasını andıran, birbirilerine bağlı birçok mikron uzunluktan oluşmaktadır (Şekil 4.6.). Tek duvarlı karbon nanotüp (TDKN), nanometre boyutunda içi boş bir silindir oluşturacak şekilde yuvarlanmış, tek atom katmanlı kalın bir grafit levhasından (buna grafen de denilir) oluşur. Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKN), iç içe geçmiş birkaç eşmerkezli karbon tüpten oluşmaktadır (Sharifzadeh 2006).



Şekil 4.6. Üç Tip Tek Duvarlı Karbon Nano Tüpün Üç Boyutlu Modeli (Sharifzadeh 2006)

Çok duvarlı formda olan karbon nanotüpler, ilk olarak 1991'de Tskuba, Japonya'daki NEC Temel Araştırma Laboratuvarından Sumio Iijima tarafından teşhis edilmişlerdir. Daha sonra, 1993'de tek duvarlı nanotüpler birbirlerinden bağımsız olarak hem NEC'de hem de Kaliforniya'daki IBM Araştırma Merkezi'nde keşfedilmişlerdir (Menceloğlu 2008).

Günümüzde nanotüpler üretmek için birkaç yöntem geliştirilmektedir. Tipik olarak, nanotüplerin üretimi bir karbon kaynağı, bazı katalizörler ve enerji gerektirmektedir. Bugün için, yüksek miktarlarda nanotüp üretiminde en verimli yöntem, küçük katalizör parçacığı tipik olarak demir ya da demir/molibdenim- ve sıcak, CH_4 , C_2H_4 gibi karbon içeren bir gaz ortamından oluşan, sıcak kimyasal buhar biriktirme yöntemidir (CVD). Metal parçacığı, karbon içeren gazların dekompozisyonunu katalize eder ve karbon, katalizör parçacığında çözünür. Katalizör parçacığı, karbonla aşırı doygun hale geldiğinde, geride kalan fazladan karbonlar, tüpler oluşturmak üzere yeniden biçim alırlar. Farklı özellikleri nedeniyle nanotüpler, nanoteknolojinin en heyecan uyandıran ve en fazla gelecek vaat eden keşfi olarak görülürler. Şekillerine ve boyutlarına bağlı olarak, karbon nanotüplerin elektronik özellikleri metalik ya da yarıiletken olabilir. Metalik özellikler KNT'leri bakırdan daha iletken yapabilir ya da elmastan daha iyi ısı iletmelerini sağlayabilir. Yarı-iletkenlik özellikleri onları daha güçlü, küçük ve hızlı bilgisayar çipleri üretimi için uygun adaylar yapmaktadır. Ancak, nanotüpleri üretmek için kullanılan sentetik yöntemler, birbirlerine ip gibi yapışan yarı-iletken ve metalik nanotüpler üretmektedir (Menceloğlu 2008).

2001 yılında IBM'deki bilim insanları, yapıcı yıkım adını verdikleri bir teknik geliştirdiler ve metalik nanotüpleri elektrikselsel bir şok dalgasıyla tahrip ederek, yalnızca yarı-iletken özelliklere sahip olan ve transistör yapımı için ihtiyaç duyulan karbon nanotüpleri üretmeyi başardılar. Karbon nanotüpleri bilgisayar çipleri üretmek için kullanma fikri, elektronik endüstrisini Moore Kanunu'ndan da öteye götürmektedir. Moore Kanunu'na göre, çiplere sıkıştırılabilen transistörlerin sayısı her 18 ayda bir ikiye katlanmaktadır. Ancak, birçok bilim insanı, 10-20 sene içinde silikonun fiziksel sınırına erişeceğini ve böylece bir çipe transistör ekleme kapasitesinin dolacağını düşünmektedir. Nano transistörlerin gelişi ise, elektronik

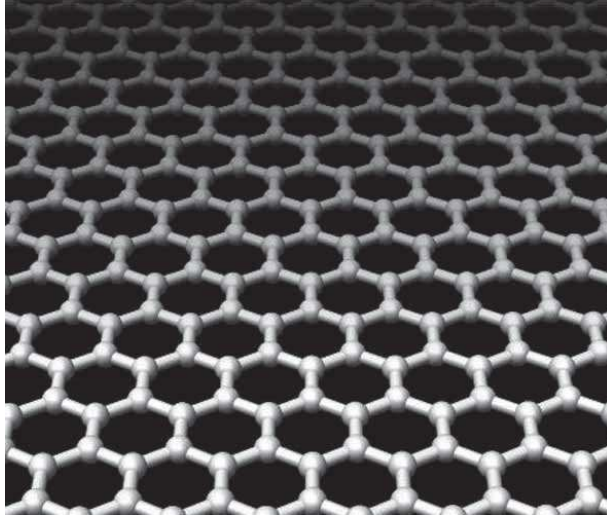
endüstrisine, silikonun fiziksel sınırlarının ötesine geçmesi için bir fırsat tanımaktadır (Sharifzadeh 2006).

C-C kovalent bağlanmaları ve kesintisiz hegzagonal ağ yapıları nedeniyle, KNT'ler bilinen en güçlü ve en esnek malzemelerdendir. Şu anda bu yeni özellik, atomik mikroskopide, örneğin AKM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ucu üretmek için kullanılmaktadır. KNT'lere dayalı uçlar çok güçlüdür, geleneksel silikon ve tungsten uçlar gibi kolayca aşınmazlar ve şaşırtıcı oranlarda çözünürlük sağlarlar (Sharifzadeh 2006).

Günümüzde tek-duvarlı karbon nano tüpler, verimli ve çok-amaçlı sensörlerin üretiminde kullanılmaktadırlar. TDNT'ler yalnızca tek moleküler katman kalınlığında olduklarından, her atom yüzeyde bulunmaktadır ve bu nedenle de bu nanotüplerden imal edilmiş olan sensörler, sıvı ve gaz ortamlarında, çeşitli kimyasallara karşı olağanüstü yüksek hassasiyete sahiptirler (Menceloğlu 2008).

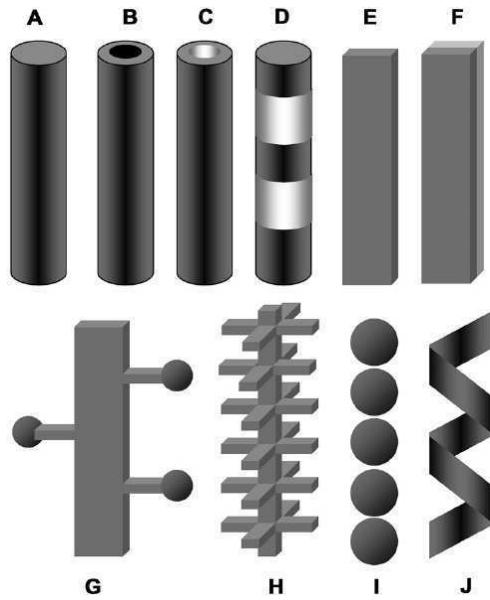
Mevcut olan ve tasarlanan bazı diğer KNT uygulamaları, veri depolama aygıtları, kondansatörler, yassı panel ekranlar, ısı eşanjörleri, çok güçlü kompozitler, filtre membranları, uzay giysileri, biyosensörler, yakıt pilleri, çipler üzerinde laboratuvarlar ve çok daha fazlasını içermektedir (Sharifzadeh 2006)

Grafen tek atom kalınlığında yalnızca karbon-karbon bağlarından oluşan, bal peteği yapısında sıkıca paketlenmiş düzlemsel bir yapıdır. Dünyada bilinen en sağlam malzemedir. Grafen adı grafit ten gelmektedir. Grafit çok katmanlı grafen yapısıdır. Grafen yapısında Karbon-Karbon bağ yaklaşık olarak 1.42 Å uzunluğundadır. Grafen karbon nanotüplerin, grafitin ve fullerenin temel yapı taşıdır. Grafen aynı zamanda sonsuz büyüklükteki bir aromatik organik kimyasal olarak da düşünülebilir (Menceloğlu 2008).



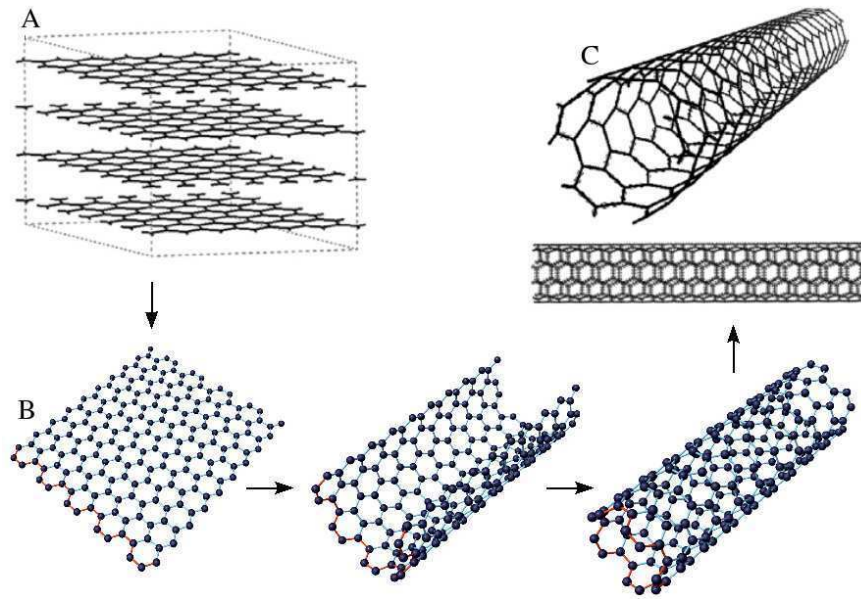
Şekil 4.7. Grafen Yapısı (<http://en.wikipedia.org> 2009)

Nanomalzemeler, en az bir boyutu 100 nm'nin altında olan maddesel sistemlerdir (Kuchibhatla ve ark. 2007). Şekil 4.8.'den de görüldüğü üzere nanomalzemeler çok farklı biçimlerde olabilmektedir.



Şekil 4.8. Nanomalzemeler. (A) nanotel ve nanoçubuklar, (B) nuve-kabuk yapıları, (C) nanotüpler, (D) heteroyapılar, (E) nanokuşaklar, (F) nanoşeritler, (G) dendritler, (H) hiyerarşik nanoyapılar, (I) nanotanecik dizilimleri, (J) nanosarmallar (Kuchibhatla ve ark. 2007)

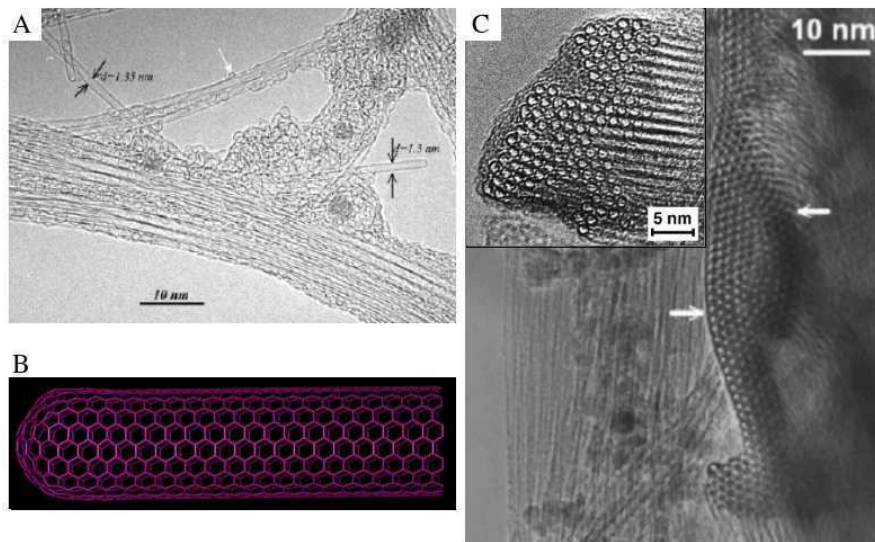
KNT'ler, diğer tüm nanomalzemeler içerisinde belki de en büyük öneme sahip olanlardır. KNT, en basit manada, nanometre çaplı, μm boylu borusal yapılardır (Dresselhaus ve ark. 2004, Charlier ve ark. 2007). Diğer bir ifade ile KNT'ler, yapısal açıdan bakıldığında, tek ya da daha çok grafen (grafitin tek bir katmanı) levhadan yapılı, içi boş bir silindir gibi hayal edilebilir. (Şekil 4.9.) (Kuchibhatla ve ark. 2007). Söz konusu silindirin çapı 0.4 nm'den (Dresselhaus ve ark. 2004, Kuchibhatla ve ark. 2007) 100 nm ya da daha yüksek değerlere kadar çıkabilir (Maultzsch 2004, Kuchibhatla ve ark. 2007). Bununla birlikte Dresselhaus ve ark. 15 nm'nin üstündeki çaplara sahip borusal yapıların "karbon nanolif" olarak sınıflandırılmasını önermiştir (Dresselhaus ve ark. 2004). Üretim yöntemi ve şartlarına bağlı olarak çok farklı olabilen KNT'lerin boyları ise yüzlerce μm 'den cm mertebesine kadar çıkabilir (Dai 2002).



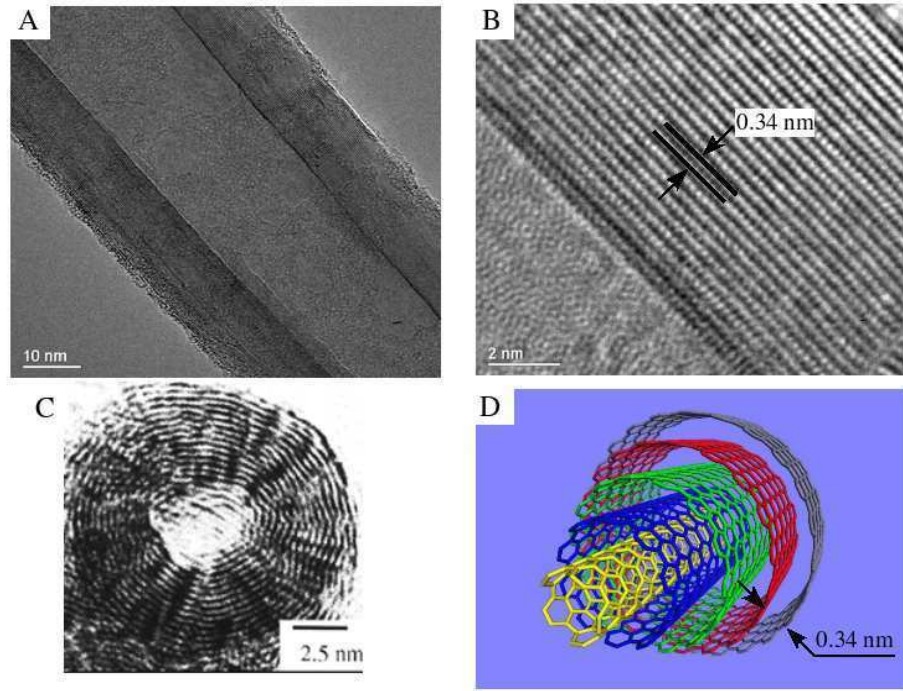
Şekil 4.9. Grafite (A), grafen levha (B) ve karbon nanotüp (C) (Kuchibhatla ve ark. 2007, <http://www.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp>).

KNT'ler genelde kendisini oluşturan grafen duvar sayısına göre sınıflandırılır. Nihai nanotüp yapısı, grafen borusu biçimli TDNT'dir (Şekil 4.10.). TDNT'ler, 1-2 nm aralığında değişen (Ajayan ve ark. 1999, Maultzsch 2004) ve Gauss dağılımı gösteren çap değerlerine sahiptir (Maultzsch 2004). TDNT'ler, kendisini oluşturan

grafen silindirin tüp eksenine göre yönlenimine bağlı olarak üç farklı türde olabilir: "Koltuk", "zigzag" ve "kiral" nanotüpler (Chen ve ark. 2000). TDNT'ler çoğu kez altıgen-paketlenmiş kristalli demetler (halatlar) halinde bulunurlar (Dresselhaus 2004, Maultzsch 2004). Bu demetler birbirlerine Van der Waals kuvvetleri ile tutunurlar (Sinnott and Andrews 2001) ve 100-500 TDNT içerebilirler (Gao ve ark. 1998) ÇDNT, ikiden fazla grafen çepere sahip nanotüplerdir (Şekil 4.11.). ÇDNT'lerin iç çapları 0.4 nm'ye kadar inebilmekle beraber (Qin ve ark. 2000) 5 nm civarındadır (Maultzsch 2004). Dış çapları ise daha önce de belirtildiği üzere 15 nm mertebesindedir (Dresselhaus ve ark. 2004). Kuramsal hesaplamalarla ÇDNT'lerde duvarlar arası mesafenin 0.339 nm olacağını tahmin edilmiştir (Mauron 2003). XRD ve TEM analizlerinde ise grafen duvarların birbirlerine olan uzaklıkları 0.34-0.39 nm aralığında ölçülmüştür (Sun ve ark. 1996, Chen ve ark. 2000, Sinnott ve Andrews 2001, Mauron 2003). Ayrıca hesaplamalar ÇDNT'lerde komşu duvarlar arası etkileşimlerin az olduğuna ve dolayısı ile duvarların birbirlerinden bağımsız dönme ve öteleme hareketleri yapabileceğine işaret etmektedir (Sun ve ark. 1996, Kuchibhatla ve ark. 2007)

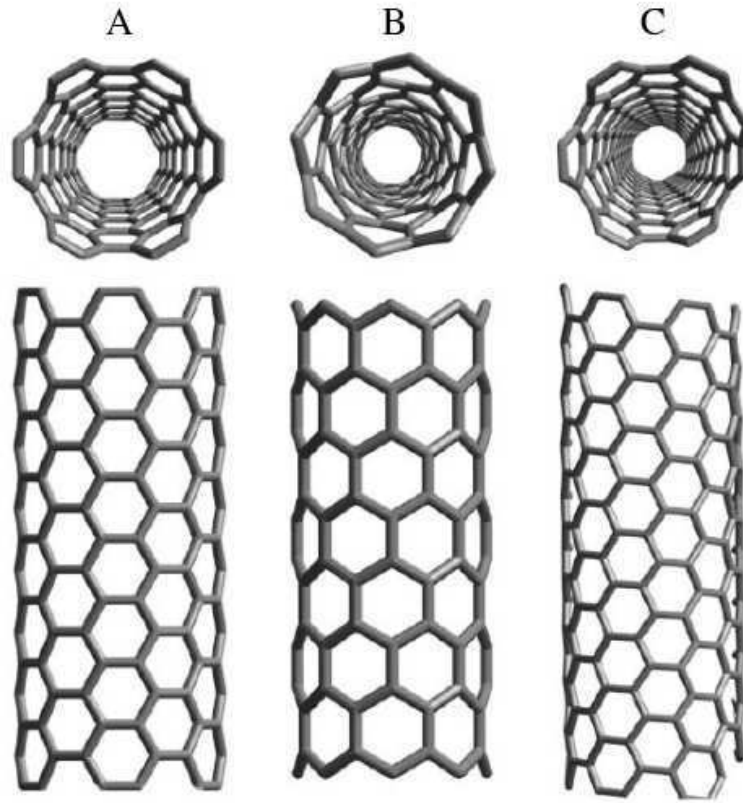


Şekil 4.10. Tek duvarlı karbon nanotüp. (A) Çeşitli yanürünlerle beraber TDNT'lerin TEM görüntüsü, (B) TDNT'nin şematik yapısı, (C) TDNT demetleri (Colomer ve ark. 2002, Eklund ve ark. 2002, Terrones 2003, <http://cohesion.rice.edu/naturalsciences/smalley/> 2007)



Şekil 4.11. Çok duvarlı karbon nanotüp. (A) yanal TEM görüntüsü, (B) yüksek çözünürlüklü yanal TEM görüntüsü, (C) TEM ön kesit görüntüsü, (D) ÇDNT'nin şematik yapısı (Kiselev ve Zakharov 2001, Miki-Yoshida ve ark. 2004, <http://www.thomas-swan.co.uk/2007>, <http://www.fibrils.com/2007>).

Üç tür KNT mevcuttur: Koltuk, zigzag ve kiral nanotüpler (Şekil 4.12.). TDNT'lere verilen koltuk ve zigzag adlandırmaları, söz konusu nanotüplerin kesit halkalarının görünüşünden türetilmiştir (Chen ve ark. 2000, Charlier ve ark. 2007). Koltuk ve zigzag nanotüplerin ayna görüntüleri asılları ile özdeş iken kiral TDNT'ler sarmal bir simetri göstermekte ve ayna görüntüleri kendileri ile çakışmamaktadır (Kuchibhatla ve ark. 2007).



Şekil 4.12. KNT türleri. (A) koltuk, (B) zigzag ve (C) kiral nanotüpler (Terrones 2003).

4.2.2. Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri

4.2.2.1. Elektrik ark boşalımı ile karbon nanotüp üretimi

Literatürde kabul edilen ilk KNT gözlemi Iijima ve Ando'nun elektrik ark boşalımı çalışmasıdır (Journet ve Bernier 1998, Ando ve ark. 2004). Elektrik ark boşalımı ile KNT sentezi bu sebeple uzun zamandır araştırılmaktadır. Sıradan bir elektrik ark yönteminde grafit elektrotlar arasında, inert helyum atmosferinde, 500 Torr basınçta DC ark oluşturulur. Tepkime boyunca aralarındaki mesafe ~1 mm'de tutulan elektrotlar su soğutmalı olup katot anottan daha geniştir. Elektrotlara 10-35 V potansiyel, ~60-100 A (150 A/cm^2) akım koşullarında elektrik verilerek ark

oluşturulur. Ark ortamında 4000 °C'nin üstüne çıkan sıcaklıklarda anot buharlaşarak katoda ve reaktör duvarlarına aktarılır (Journet ve Bernier 1998, Kingston ve Simard 2003). Plazma sıcaklığı burada en az 4000 °C'dir; hatta bazı yazarlar ~1 atm argon basıncı ve ~100 A akımda 5000-50000 °C değerlerini vermiştir (Borisenko ve ark. 2002). Anot, tükendikçe ark kararlılığını sağlamak için katoda doğru ilerletilmelidir. Bu tür bir işletimde iki tür ürün gözlenir (Journet ve Bernier 1998, Kingston ve Simard 2003):

- a) Katot üzerinde "katodik çökelti"
- b) Reaktör çeperlerinde "is"

Katodik çökelti, gri renkli katı bir kabukla çevrili yumuşak, siyah, mikroyapısı lifli bir merkez çökeltiden oluşur (Journet ve Bernier 1998). Burada, katodik depozitin merkez kısmı, esasen polikristalin grafit nanotanicikleri biçimindeki safsızlıklarla karışık halde ÇDNT'ler içerir. Katodik çökeltinin ÇDNT derişimi %20-50 dolaylarında olup (Sinnot ve Andrews 2001) nanotüpçe zengin iç kısmı toplam karbonlu ürünün %30-50 kadarını oluşturur. Ark yönteminin bu hali ile en yüksek KNT derişimi katodik çökeltidedir (Kingston ve Simard 2003). Dış kabuk ise kaynaşık nanotüpler-nanotanicikler ve amorf karbondan ibarettir (Journet ve Bernier 1998, Kingston ve Simard 2003). Yüksek nitelikli ÇDNT eldesi için atmosferin CH₄ ya da H₂ olması veya en azından bu gazları içermesi gerektiği bulunmuştur (Ando ve ark. 2004).

Ark yöntemindeki esas ilerlemeler 1990'ların son yarısında gerçekleşmiştir. Katalitik katkılar, atmosfer gazı, basınç akış hızı, elektrot malzemeleri ve boyutları, elektrik alan gücü gibi parametreler ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ne var ki ark yönteminin verimi ve sentezlenen ürünlerin özellikleri, reaktör ebadı ve geometrisi, soğutma aygıtları nedeni ile ortaya çıkan ısıl gradyenler ve üretim sistemine has diğer bazı parametrelere de bağlıdır. Çalışmalar arası bu farklılıklar yüksek nanotüp verimi için genel bir reçete oluşturmayı zorlaştırmaktadır (Journet ve ark. 1997). Ando ve ark. elektrotları birbirlerine göre 30°'lik açı yapacak biçimde konumlandırıp %4 Ni - %1 Y katalizörü ile ~1 - 1.2 g/min kadar yüksek üretim hızlarına ulaşmışlardır (Ando ve ark. 2000, Ando ve ark. 2001, Ando ve ark. 2004). Wang ve

ark., Ni-Y ikili katalizörünün farklı oranlarını denedikleri çalışmalarında, 500 Torr He basıncı ve 90 A koşullarında en yüksek verimi $1:4:95 = Y:Ni:C$ oranı ile elde etmişlerdir (Wang ve ark. 2002). 60 A ve 26 V koşullarında, He basıncı 150 - 700 Torr aralığında arttıkça katodik çökeltideki KNT veriminin de arttığı tespit edilmiştir (Zhang ve ark. 1997). Shi ve ark. 1/1 molar oranındaki grafit- YNi_2 karışımını anot ortasındaki deliğe doldurmuş ve farklı koşullarda ark boşalımı gerçekleştirmiştir. Çalışmada 40 A ve 500 Torr He koşullarında, reaktör çeperlerini bir "kumaş" gibi kaplayan ve %40 TDNT içeren bir is elde edilmiştir (Shi ve ark. 1999). Doherty ve Chang, karbon siyahı doldurdukları bir elektrodu anot olarak kullandıkları ark boşalımı deneyinde 100 μm kadar uzun KNT'ler sentezlemeyi başarmışlardır (Doherty ve Chang 2002).

Ark boşalımı tepkimesi, yüksek üretim hızı (Kingston ve Simard 2003) ve yüksek kristal nitelikli ürün eldesi gibi üstünlükleri ile KNT'ler alanında önemli bir yere sahiptir. Bununla birlikte ancak kesikli işletimle çalışabilme (Kingston ve Simard 2003), plazma sürecinin denetimindeki zorluklar (Sinnot ve Andrews 2001) ve ölçek büyütmenin neredeyse imkânsız olması (Kingston ve Simard 2003) gibi ciddi sorunlarla yüz yüzedir.

4.2.2.2. Lazerle Buharlaştırma ile Karbon Nanotüp Üretimi

Lazer yöntemi ile KNT'lerin üretildiği ilk çalışmalar, metalofulleren sentezi üzerine gerçekleştiren araştırmalardır. Bu çalışmalarda, bir grafit hedef bir yüksek sıcaklık fırınında pulslu Nd:YAG lazerle buharlaştırılması sonucunda karbonlu iste iyi nitelikli ÇDNT gözlemlendi. Böylece elde edilecek ÇDNT'lerin duvar sayısı 4-24 arası olup boyları 300 nm'yi bulabilir. Fırın sıcaklığı 1200 °C iken, kusur bulandırmayan kapalı uçlu nanotüpler oluşur. Eğer fırın sıcaklığı 900 °C 'ye inerse kusurlar artar ve 200 °C 'nin altında nanotüp oluşmaz (Journet ve Bernier 1998). Guo ve ark. aynı yöntemi grafit hedefi geçiş metal tezenleri ile katkılayarak TDNT üretimine uyarladı. Standart lazer yönteminde tepkime 1200 °C 'ye ısıtılmış bir fırında, genelde 100-250 sccm'lik argon olmak üzere bir inert gaz akışında ve sabit 500 Torr basınçta gerçekleştirilir. Burada 5 cm çapında bir kuvars borunun bir ucuna

gaz girişleri ile Brewster penceresi, diğer ucuna ise soğutmalı kolektör ile pompalama portu takılır (Journet ve Bernier 1998, Kingston ve Simard 2003). Grafit hedef metal katalizör katkılı olup en başarılı katalizör bileşiminin eşit orandaki %0.5-1.0 Co-Ni karışımı olduğu ispatlanmıştır. Bununla birlikte %0.6 Co ve % 0.2 Pt karışımı da çok başarılıdır. Asıl kuvarz borunun içerisine, lazer vurumu ile oluşan plazmayı hapsederek daha iyi bir sıcaklık gradyeni oluşturan ikinci bir boru konabilir. Sıradan bir lazer yönteminde, üç tür ürün elde edilir (Kingston ve Simard 2003):

- a) Esas ürün, su-soğutmalı kollektör ve ona yakın kuvarz boru çeperlerindeki kauçuğumsu kalın keçe-vari yapı; yüksek oranda TDNT içerir
- b) İkinci malzeme, hedef ve kuvarz boru çeperleri arasında uzanan, yine yüksek oranda TDNT içeren fakat az miktarda bulunan ağırsı üründür
- c) Sıradanlara ilave olarak kuvarz boru tabanında gevşek yapıli çökeltiler mevcuttur

Lazer yöntemindeki en önemli ilerleme ise, Thess ve ark. tarafından daha düzgün bir buharlaştırma etkisi ortaya koyabilmek için önerilen (Journet ve Bernier 1998), birincisinden belli bir faz kayması ile daha geç ateşlenen ikinci bir pulslu Nd:YAG lazer kullanımındır (Journet ve Bernier 1998, Kingston ve Simard 2003). İki lazer kullanımı daha düzgün bir buharlaşma sağlayarak ölçek büyötmeye yardımcı olur. Ayrıca ateşleme sürelerini ayarlayarak ikinci lazerin, birinci lazer tarafından yüzeyden kaldırılmış malzemeyi parçalaması, böylece de isteki amorf karbon oranının azaltılması mümkündür (Journet ve Bernier 1998, Kingston ve Simard 2003). Sıralanan modifikasyonlarla %60-90 oranında TDNT içerebilen bir ürün elde edilebilmektedir. Üretim hızları 50 mg/gün ile 1 g/gün arasında değişir (Kingston ve Simard 2003). Lazer yönteminde gözlenen safsızlıklar, ark yönteminde olduğu gibi, amorf ve grafitik tanecikler ile karbon kaplı tezgen tanecikleridir. Güncel bir çalışmada, Eklund ve ark. Thomas Jefferson Ulusal Hızlandırıcı Tesisi'ndeki pikosaniye-altı 1.7 kW'lık serbest elektron lazerini (FEL) kullanarak 1.5 g/h üretim hızına ulaştılar. Burada, bir yüksek sıcaklık fırınında konumlanmış hedef döndürölürken üzerine lazer vurdurulmuştur (Kingston ve Simard 2003). Lazer

yöntemi ile üretilen TDNT'lerin çap dağılımı olağanüstü bir birörneklik gösterir ve 5-20 nm çaplı halat-vari kristaller (demetler) halindedirler. Bu demetlerin boyu yüzlerce μm ve içerdikleri TDNT sayısı 100-500 olabilir. Kullanılan metal katalizöre göre nanotüp verimi çarpıcı biçimde değişebilir. Mesela, Ni/Co katalizör ikilisi, tek metal katalizör durumuna göre 10-100 kat yüksek verim sağlar. Yine Co/Pt ve Ni/Pt yüksek TDNT verimi sağlarken Pt tek başına yeterli etkinlik gösteremez (Journet ve Bernier 1998). Lazer yöntemi ile sentezlenen TDNT'lerin bir diğer özelliği amorf karbon tabakası ile kaplı olmaması, çok temiz olmasıdır (Journet ve Bernier 1998).

Fransa Odeillo'da bulunan güneş fırınında, güneş ışığı bir izleyici ayna tarafından toplanıp bir parabolik aynaya yansıtılır. Bu parabolik ayna güneş ışığını doğrudan bir hedef üzerine odaklayabilir. Uygun koşullarda hedef sıcaklığı 3000 K'i (Journet ve Bernier 1998) ve enerji girdisi 1600 W/cm^2 'yi bulabilir (Kingston ve Simard 2003). Bu güneş fırınında, grafit hedef kullanılıp süreç boyunca ortamdan helyum ya da argon akıtılırsa bu şekilde elde edilen iste fullerenler bulunur (Journet ve Bernier 1998). Bununla birlikte eğer hedef, içerisinde grafit tozu + katalizör karışımı bulunan bir grafit pota ise, katalizör, basınç ve akış koşullarına bağlı olarak TDNT ya da ÇDNT sentezlenebilir (Kingston ve Simard 2003).

4.2.2.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ile Karbon Nanotüp Üretimi

Ark boşalımı ve lazer yöntemleri ilkesel açıdan kesikli olup üretim kapasiteleri sınırlıdır. Denetimli sentez ve sürekli işletim bakımında bir çıkar yol olarak kimyasal buhar biriktirme (CVD) önerilmiştir. Ayrıca CVD yöntemi ark boşalımı ve lazer buharlaştırımına kıyasla daha basit ve düşük maliyetlidir (Ando ve ark. 2004). CVD süreci esasen, karbonca zengin gazların yüksek sıcaklıklarda metal katalizörleri varlığında pirolizi (İngilizce kökenli bir kelime olan pyrolysis; Organik bileşiklerin, alkanlara uygulandığında kraking adını alan, sıcaklıkla parçalanması (<http://tdkterim.gov.tr> 2009)) ve açığa çıkan parçalanma ürünlerinin KNT'ye dönüştürülmesidir (Kingston ve Simard 2003, Ando ve ark. 2004). Bu yöntem yıllardır karbon lifleri ve filamentlerinin üretimi için kullanılmasına rağmen (Kingston ve Simard 2003, Ando ve ark. 2004) KNT (ÇDNT biçiminde) sentezi ilk

olarak, 1993 yılındaki Ando ve ark. ile José-Jacamán ve ark. tarafından gerçekleştirilen iki ayrı çalışmada başarılmıştır. Endo ve ark. burada, benzeni 1100 °C sıcaklıkta ve demir varlığında piroliz ederek sonuca ulaşmış; José-Jacamán ve ark. ise asetileni demir katalizörlüğün 700 °C 'de parçalayarak sentezi gerçekleştirmiştir. CVD süreci ile ilk TDNT sentezi ise, 1996 yılında, karbon monoksitin Mo katalizör üzerindeki disproporsiyon tepkimesini kullanan Dai ve ark.'nın çalışması ile mümkün olmuştur (Ando ve ark. 2004). CVD sentezi iki biçimde gerçekleştirilebilir (Kingston ve Simard 2003):

- a) Heterojen katı-katalitik tepkimelerle
- b) Homojen gaz evre tepkimeleriyle

Katı-katalitik üretimde, bir destek malzeme üzerine çökeltilen katalizörler, bu hali ile bir fırın içerisindeki borusal reaktöre yerleştirilir. Yüksek sıcaklıkta (500-1100 °C) ve genelde atmosferik basınçta ortama karbonlu gazlar beslenir ve bu gaz molekülleri katalizör üzerinde parçalanarak yine burada KNT'lere dönüşür. Katı-katalitik yöntemde, en çok kullanılan destek ortamı metalik Si, Si ve SiO₂ esaslı çeşitli malzemelerdir. Yanı sıra grafit ve çeşitli metalik ince filmler de kullanılmıştır. CVD sürecinin en başarılı katalizörleri olarak ise Fe, Co ve Ni vazgeçilmez bir üstünlüğe sahip olup bunlardan en sık kullanılanı demirdir. Katı-katalitik yöntemin bir sakıncası, süreçte katalizörün denetimsiz piroliz tepkimeleri gerçirmiş hidrokarbon ürünleri ile kaplanıp etkinliğini kaybetmesidir. Birçok hidrokarbon bilindiği üzere 600-700 °C'yi aşan yüzeylerle temas ettiğinde pirolize olacaktır. Bu ise amorf safsızlıklar nedeni ile katalizörlerin etkinliklerini kaybetmesine yol açacaktır. Ayrıca katı-katalitik süreçler daha çok ÇDNT üretmeye meyillidir (Kingston ve Simard 2003). TDNT'leri başarı ile üretebilen gaz evre tepkime yaklaşımında ise, katı-katalitik sürecinkine benzer koşullar altındaki akış ortamına katalizör ve karbon kaynağı sisteme eşzamanlıca, buhar/gaz veya aerosol biçiminde beslenir. Bu hali ile tüm tepkime ya gaz evrede gerçekleşir ya da bileşenlerin kendi kendine çökelmelerini takiben vuku bulur (Kingston ve Simard 2003).

CVD'de en yaygın kullanıma sahip karbon kaynağı asetilendir ve yanı sıra metan, etilen, propilen ve bazı aromatik bileşikler de kabul görmüştür (Kingston ve

Simard 2003). Bunlara ilave olara çeşitli alkoller, kamfor ve naftalin gibi bileşikler de başarı ile kullanılmıştır (Ando ve ark. 2004). CVD yöntemini ilgi çekici kılan bir olgu, katalizör tanecik çapının ürün özelliklerine doğrudan etkimesidir. Örneğin katalizör boyutu birkaç nm mertebesinde iken TDNT; birkaç on nm iken ise ÇDNT sentezlenmektedir (Ando ve ark. 2004). Daha da önemlisi, katalizör çapı tekil nanotüp ölçeğine (birkaç ya da birkaç 10 nm) indirildiğinde nanotüp çapının katalizör boyutu ile orantılı hale gelmesidir (Kingston ve Simard 2003). Bu bakımdan katalizör tanecik boyutu üzerinden nanotüplerin çaplarını seçimli ve denetimli biçimde üretmek mümkündür (Ando ve ark. 2004). Tepkime sıcaklığı da ürün niteliklerini denetlemek için kullanılabilir. Nitekim sıcaklık 600-900 °C aralığında iken ÇDNT'ler, 900-1200 °C bölgesinde ise TDNT'ler sentezlenmektedir (Ando ve ark. 2004).

KNT üretiminde kabul görmüş başlıca üretim yöntemleri, doğaları gereği oldukça farklı ürün ve süreç özellikleri gösterir. Bu özellikler, teknolojik manada bir sorun/eksiklik olabileceği gibi bazen de önemli bir fayda sağlayabilir (Mutlay 2007). Bu bakımdan, Tablo 4.1.'de, üç ana üretim yöntemi karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.1. En yaygın KNT üretim yöntemlerinin karşılaştırılması (Baddour ve Briens 2005, Balasubramanian ve Burghard 2005, <http://students.chem.tue.nl> 2007)

Yöntem	Elektrik Ark Boşalmı	Kimyasal Buhar Çökeltimi	Lazerle Buharlaştırma
Kâşif	Ebbesen ve Ajayan, 1992, NEC, Japonya	Endo, Shinshu Üni. Nagano, Japonya	Smalley, 1995 Rice Üniversitesi
Verim	%30–90	%20–100	Enfazla %70
Üretim	120 g/gün	50 kg/gün	50 g/gün
TDNT Sentezi	0.6–1.4 nm çaplı kısa tüpler	0.6–4 nm çaplı uzun tüpler	1–2 nm çaplı TDNT'ler 5–20 μ m çaplı demetler
ÇDNT Sentezi	İççapı 1–3 nm, dışçapı 10 nm çaplı kısa tüpler	10–240 nm arası çaplı uzun tüpler	Mümkün
Üstünlükler	Kolay, düşük maliyetli üstün nitelikli ürünler	Sınavi üretime, uygun, kolay, ucuz yüksek saflık, KNT'ler uzun boylu, basit süreç, TDNT çapı denetlenebilir,	Yüksek nitelikli ürün, bir örnek çap dağılımı, yüksek saflık
Sorunlar	Aşırı safsızlık, kısa KNT'ler, rastgele ürünler, ölçek büyütme zor	Kusurlu ürünler, esasen ÇDNT sentezi	Aşırı yüksek maliyet, ölçek büyütme çok zor

KNT üretimini araştırmak maksadı ile dünya çapında birçok araştırma grubu sayısız sentez yöntemi önermiştir. Geleneksel olmayan bu zgn üretim yöntemlerinden bazıları şoyledir:

- a)Ark meřalelerinde üretim (Kingston ve Simard 2003)
- b)Alevde sentez (Sinnot ve Andrews 2001)
- c)Grafit elektrotların erimiş LiCl, NaCl veya KCl tuzları içerisinde elektrolitik dönüşümü (Journet ve Bernier 1998, Sinnot ve Andrews 2001, Kingston ve Simard 2003)
- d)Bilyalı gtme (Kingston ve Simard 2003)
- e)Yüksek basınç ve sıcaklık altındaki saf su içerisinde amorf karbondan sentez (Sinnot ve Andrews 2001)
- f)Grafit yüzeylerinin iyon bombardımanı (Sinnot ve Andrews 2001)
- g)Co/Ni karışımda metalik potasyum varlığında heksaklorobenzenin dorudan indirgenmesi (Sinnot ve Andrews 2001)
- h)Karbonlu polimerlerin yüksek sıcaklık ve basınçta ısıl işlemi (Journet ve Bernier 1998, Sinnot ve Andrews 2001)
- i)Katı hal yer değiştirme (metathesis) tepkimeleri (Kingston ve Simard 2003)
- j)Refrakter metakararlı karbonlu bileşiklerin görece düşük sıcaklıklarda pirolizi (Journet ve Bernier 1998)

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Giriş

Bu bölüm, Yüksek Yoğunluklu Polietilen ile Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin bir kompozit malzeme haline getirilmesi, bu kompozit malzeme ile yapılabilecek deneyleri içermektedir.

Bu çalışmada kullanılan numuneler, Fibermax Composites şirketinden temin edilen Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler ile İzmir Aliğa'da bulunan PETKİM Petrokimya Holding A.Ş. Kalite Kontrol ve Teknik Servis Müdürlüğüne bağlı olan AR-GE tesislerinde yapılan çalışmalarla, yine PETKİM'den temin edilen F00556 Yüksek Yoğunluklu Polietilen ile birleştirilip granül hale getirildi. Fibermax Composites Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler ile F00556 Yüksek Yoğunluklu Polietilenin özellikleri Tablo 5.1. ve Tablo 5.2'de sunulmuştur.

Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler tüm karışımda ağırlıkça %0, %1, %3 ve %5 oranlarında Yüksek Yoğunluklu Polietilen ile mikser yardımı ile karıştırılıp ekstruder ile sıcak karışım yapıp daha sonra çıkan numune bir kesici makinada kesilerek istenilen hali almıştır.

Çekme ve darbe testleri uygulanacak numuneler sırasıyla ASTM D638 ve ASTM D6110 standartlarına uygun olarak istenilen ölçüler dahilinde iki farklı üretim yöntemiyle üretildi. Granüllerin bir kısmı sıcak preste basılarak levha haline getirildi ve bu levha üzerinden bir kesme kalıbıyla numuneler alındı. Granüllerin bir kısmı da plastik enjeksiyon makinesinde kalıplara basılarak numuneler üretildi. Bu numuneler ASTM D638 ve ASTM D6110 standartlarına uygun testlere tabi tutuldu. Sertlik ölçümleri ASTM D2240 standardına Termogravimetrik analizi (TGA) ise ASTM E1131 standardına uygun olarak yapıldı.

Tablo 5.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüpün fiziksel özellikleri

Toplu hacmi:	12 lt
Ortalama çapı:	10-40 nm
Uzunluk:	1-25 µm
Safılık ağırlığı:	En az % 93
Özgül yüzey alanı:	150-250 m ² /g

Tablo 5.2. F00556 Yüksek Yoğunluklu Polietilenin Özellikleri

	Birim	Değer	Metod (ASTM)
Temel özellikler			
Erime akış hızı	g/10 dak	0.04	D1238
Yoğunluk	g/cm ³	0.956	D1505
Fiziksel özellikleri			
Akmada gerilme dayanımı	Mpa	22.555	D638
Kopmada gerilme dayanımı	Mpa	29.420	D638
Kopmada uzama	%	>500	D638
İzod darbe dayanımı	KJ/cm ²	>29.42	D256
Olsen bükülmezlik dayanımı	Mpa	980.665	D747
Shore sertliği	D skalası	64	D2240
Baskıyla kırılma mukavemeti	Saat	400	D1693
Vicat yumuşama noktası	°C	124	D1525
Erime noktası	°C	131	D2117

5.2. Numunelerin Hazırlanması

Numuneler öncelikle Sartorius BP 310 S marka 0,001 g hassasiyetine sahip bir hassas terazide bir beher içerisinde hassas bir şekilde tartıldılar. Her bir numuneden 2500'er gramlık numuneler düşünöldü. Tartılan numune ağırlıkları ve hacimce Çok Duvarlı Karbon nanotüp oranları aşağıda Tablo 5.3.'te verilmiştir.

Tablo 5.3. Karışım ağırlıkları

ÇDNT'lerin yüzde ağırlık oranı	ÇDNT Ağırlığı	YYPE Ağırlığı
%0 ÇDNT	0 g	2500 g
%1 ÇDNT	25 g	2475 g
%3 ÇDNT	75 g	2425 g
%5 ÇDNT	125 g	2375 g



Resim 5.1. Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin hassas olarak tartılması

Petkim plastik işleme fabrikasında bulunan TYYSEN HENSCHEL marka HENSCHEL Mischer FM10C Type Almanya üretimi bir elektrikli çift karıştırıcı, bıçaklı bir mikser yardımı ile numunelerin hepi sırası ile 525 d/dk bir hızda oda sıcaklığında 10 dakika boyunca karıştırıldı. Karışımın sıcaklığı karışımdan önce 27°C'den başlayarak 10. Dakika sonunda 47 °C'ye ulaştığı görüldü.



Resim 5.2. Mikserin önden ve üstten görünüşü

Karışımı yapılan malzemeler daha sonra AR-GE tesislerinde bulunan BRABENDER markalı, PLASTI-CORDER PL2000 model, L/D oranı 18, çıkış hızı 50 rpm olan çift vidalı ekstruder tarafından sıcak karışıma alındı. 4 ısıtıcı bölgeye sahip olan ekstruder sırasıyla 170 °C, 190 °C, 200 °C ve 190 °C’lerde ısıtılarak ekstruder terk eden eriyik kompozit karışım su soğutmalı bir termostatlı üniteye bağlı bulunan su havuzundan geçirilerek sıcaklığı düşürüldü ve bir mekanik kırıcı tarafından kırılarak küçük parçalarda granüller elde edildi.

Ekstruder tork değerli farklı oranlardaki Çok duvarlı karbon nanotüpler ile beslendiğinde farklı değerler gösterdiği görüldü (Tablo 5.4.).

Tablo 5.4. Farklı malzemelere göre ekstruder çıkış tork değerleri

ÇDNT’lerin yüzde ağırlık oranı	Tork değerleri
%0 ÇDNT	70-72 Nm
%1 ÇDNT	64-65Nm
%3 ÇDNT	56,5-58 Nm
%5 ÇDNT	55-57 Nm



Resim 5.3. Çift vidalı ekstruder ve malzemenin çıkışı



Resim 5.4. Ekstruderden çıkan malzemenin soğutulduğu havuz

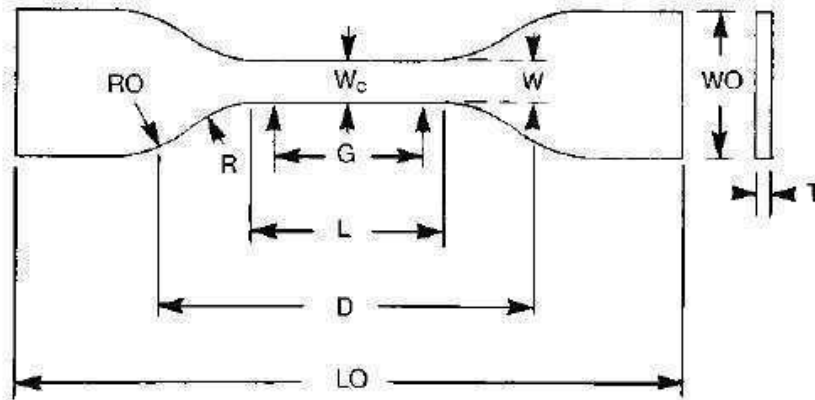


Resim 5.5. Kırıcı ünitesi

5.3. Deney Numunesi Hazırlanması

5.3.1. Levhadan Numune Üretimi

Granül halde hazırlanan numuneler sıcak preste $190\pm 3^{\circ}\text{C}$ ön ısıtmada 6 dakika basınçsız bir şekilde ısıtıldı. İkinci ısıtma 4 dakika süreyle 40 kg/cm^2 preslenerek sıcak presten alınan numuneler $27\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de 5 dakika boyunca 150 kg/cm^2 kalarak çıkarıldı. $150\times 150\times 3\text{ mm}$ boyutlarında levha haline gelerek ASTM D638 ve ASTM D6110 standartlarına uygun olarak bir kesme aparatında kesilerek deney numuneleri elde edildi.



$$W = 6 \pm 0,5 \text{ mm}$$

$$L = 33 \pm 0,5 \text{ mm}$$

$$W_0 = 19 \text{ mm}$$

$$L_0 = 115 \text{ mm}$$

$$G = 25 \text{ mm}$$

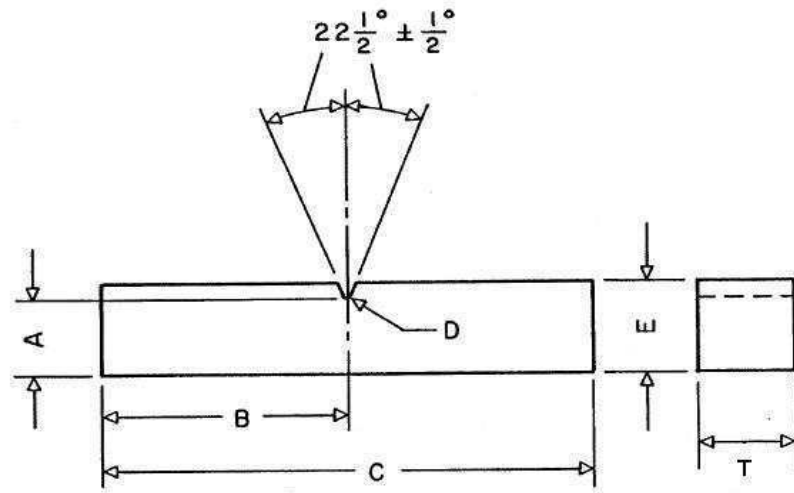
$$D = 65 \pm 5 \text{ mm}$$

$$R = 14 \pm 1 \text{ mm}$$

$$R_0 = 25 \pm 1 \text{ mm}$$

$$T = 3,2 \pm 0,4 : 7 \text{ mm}$$

Şekil 7.1. ASTM D638 Çekme deneyi malzeme ölçüleri



$$\begin{array}{lll}
 A = 10,16 \pm 0,05 \text{ mm} & B = 31,8 \pm 1 \text{ mm} & C = 63,5 \pm 2 \text{ mm} \\
 D = 0,25R \pm 0,05 \text{ mm} & E = 12,7 \pm 0,2 \text{ mm} & T = 3 : 12,7 \text{ mm}
 \end{array}$$

Şekil 7.2. ASTM D6110 darbe deneyi malzeme ölçüleri



Resim 5.6. Levhadan kesilen deney numuneleri

5.3.2. Plastik Enjeksiyonla Numune Üretimi

Granül halde hazırlanan numuneler ABM Özkan Plastik Otomotiv Plastik San. ve Tic. şirketinde Resim 5.7.'de görülen 1996 model Arburg Spritzgießmaschine markalı 270-E-50-210 tip Almanya üretimi plastik enjeksiyon makinesinde 40 MPa'lık bir basınçta 20 sn ütüleme sıcaklığında 30 sn soğutma sıcaklığında sırasıyla 200°C, 180°C, 180°C, 180°C'lik sıcaklıklarda ASTM D638 ve ASTM D6110 standartlarına uygun olarak hazırlanan plastik enjeksiyon kalıplarına basılarak Resim 5.8.'de görülen deney numuneleri elde edildi.



Resim 5.7. Plastik enjeksiyon makinesi



Resim 5.8. Plastik enjeksiyonla üretilen deney numuneleri

5.4. Deneyler

5.4.1. Çekme Deneyi

ASTM D638 standardına göre hazırlanan numunelerin çekme testleri, Resim 5.9'da görülen KOSGEB Konya Laboratuvarında Dartec marka M9000 model 600kN'luk Universal test cihazında 50 mm/dak çekme hızlarında yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 5.5, Tablo 5.6 ve Tablo 5.7'de ve Grafik 5.1, Grafik 5.2 ve Grafik 5.3'te verilmiştir.



Resim 5.9. Çekme test cihazı

Tablo 5.5. Sıcak presle üretilmiş levhaya ait numunelerin çekme testi sonuçları

NUMUNE		% 0 KNT %100 YYPE	% 1 KNT %99 YYPE	% 3 KNT % 97 YYPE	% 5 KNT % 95 YYPE
1	F_{\max} (N)	405.799	321.952	375.497	399.523
	Alan (mm^2)	18.266	14.382	16.293	15.37
	σ_{\max} (Mpa)	22.217	22.386	23.047	25.994
2	F_{\max} (N)	346.469	341.075	384.911	389.912
	Alan (mm^2)	15.455	14.740	16.38	16.2
	σ_{\max} (Mpa)	22.418	23.140	23.499	24.069
3	F_{\max} (N)	374.908	297.043	376.477	364.513
	Alan (mm^2)	16.551	17.094	15.736	15.07
	σ_{\max} (Mpa)	22.652	17.378	23.925	24.188
ORT	F_{\max} (N)	375.725	331.514	378.962	384.650
	Alan (mm^2)	16.757	14.561	16.136	15.547
	σ_{\max} (Mpa)	22.422	22.768	23.485	24.742
Saf YYPE'ye göre çekme gerilmesi % Değişim		% 0	% 1.54	% 4.74	% 10.35

Tablo 5.6. Plastik enjeksiyonla üretilmiş numunelere ait çekme testi sonuçları

NUMUNE		% 0 KNT % 100 YYPE	% 1 KNT % 99 YYPE	% 3 KNT % 97 YYPE	% 5 KNT % 95 YYPE
1	F_{max} (N)	622.330	639.296	652.338	628.606
	Alan (mm^2)	23.31	23.31	23.31	23.31
	σ_{max} (Mpa)	26.698	27.426	27.985	26.967
2	F_{max} (N)	592.224	663.126	682.543	646.062
	Alan (mm^2)	23.31	23.31	23.31	23.31
	σ_{max} (Mpa)	25.406	28.448	29.281	27.716
3	F_{max} (N)	577.219	635.373	660.674	667.735
	Alan (mm^2)	23.31	23.31	23.31	23.31
	σ_{max} (Mpa)	24.763	27.258	28.343	28.646
4	F_{max} (N)	567.413	640.276	658.615	639.786
	Alan (mm^2)	23.31	23.31	23.31	23.31
	σ_{max} (Mpa)	24.342	27.468	28.255	27.447
5	F_{max} (N)	574.964	642.238	656.163	659.693
	Alan (mm^2)	23.31	23.31	23.31	23.31
	σ_{max} (Mpa)	24.666	27.552	28.149	28.301
ORT	F_{max} (N)	586.830	644.062	662.067	648.376
	Alan (mm^2)	23.31	23.31	23.31	23.31
	σ_{max} (Mpa)	25.175	27.630	28.403	27.815
Saf YYPE'ye göre çekme gerilmesi % Değişim		% 0	% 9.75	% 12.82	% 10.49



Grafik 5.1. Sıcak presle üretilmiş levhaya ait numunelerin çekme testi sonuçlarının grafiği

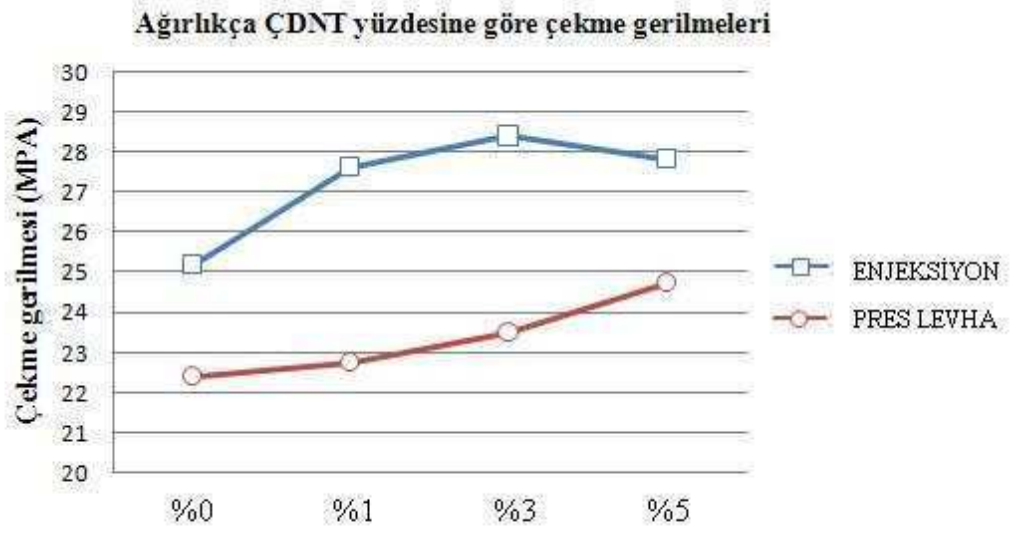


Grafik 5.2. Plastik enjeksiyonla üretilmiş numunelere ait çekme testi sonuçlarının grafiği

Tablo 5.7. Sıcak presle üretilmiş levhaya ait numuneler ile Plastik enjeksiyonla üretilmiş numunelere ait çekme testi sonuçlarının karşılaştırılması

NUMUNE		% 0 KNT % 100 YYPE	% 1 KNT % 99 YYPE	% 3 KNT % 97 YYPE	% 5 KNT % 95 YYPE
SICAK PRES LEVHA	F_{max} (N)	375.725	331.514	378.962	384.650
	Alan (mm ²)	16.757	14.561	16.136	15.547
	σ_{max} (Mpa)	22.422	22.768	23.485	24.742
Saf YYPE'ye göre çekme gerilmesi % Değişim		% 0	% 1.54	% 4.74	% 10.35

NUMUNE		% 0 KNT % 100 YYPE	% 1 KNT % 99 YYPE	% 3 KNT % 97 YYPE	% 5 KNT % 95 YYPE
ENJEKSİYON	F_{max} (N)	586.830	644.062	662.067	648.376
	Alan (mm ²)	23.31	23.31	23.31	23.31
	σ_{max} (Mpa)	25.175	27.630	28.403	27.815
Saf YYPE'ye göre çekme gerilmesi % Değişim		% 0	% 9.75	% 12.82	% 10.49



Grafik.5.3. Sıcak presle üretilmiş levhaya ait numuneler ile Plastik enjeksiyonla üretilmiş numunelere ait çekme testi sonuçlarının karşılaştırılması grafiği

5.4.2. Darbe Deneyi (CHARPY)

ASTM D6110 standardına göre hazırlanan numunelerin darbe testleri, Resim 5.10.'da görülen KOMPEN A.Ş. Ladik fabrikası Kalite Kontrol Laboratuvarında Ceast marka Resil Impactor model 6967 tip darbe test cihazında 2J'luk bir çekiç kullanılarak yapılmıştır. Deney sonuçları Tabo 5.8, Tablo 5.9 ve Tablo 5.10'de ve Grafik 5.4, Grafik 5.5 ve Garfik 5.6'te verilmiştir.



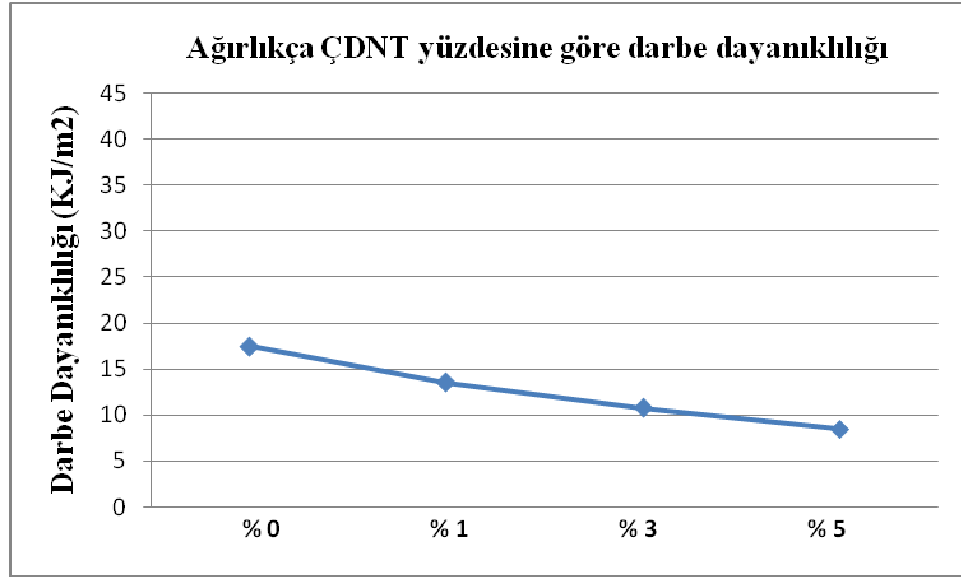
Resim 5.10. Darbe test cihazı

Tablo 5.8. Sıcak presle üretilmiş levhaya ait numunelerin darbe testi sonuçları

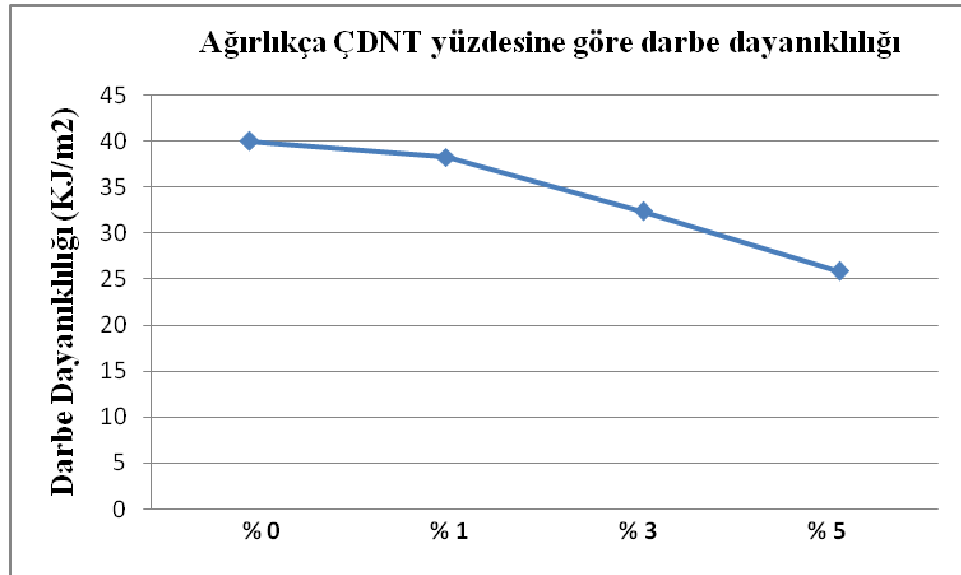
NUMUNE		% 0 KNT %100 YYPE	% 1 KNT %99 YYPE	% 3 KNT % 97 YYPE	% 5 KNT % 95 YYPE
1	Yutulmuş enerji (J)	0.566	0.406	0.297	0.234
	Alan (mm ²)	30	30	30	30
	Darbe Dayanıklılığı (KJ/m ²)	18.867	13.533	9.900	7.800
2	Yutulmuş enerji (J)	0.475	0.452	0.287	0.267
	Alan (mm ²)	30	30	30	30
	Darbe Dayanıklılığı (KJ/m ²)	15.833	15.067	9.567	8.900
3	Yutulmuş enerji (J)	0.53	0.36	0.385	0.263
	Alan (mm ²)	30	30	30	30
	Darbe Dayanıklılığı (KJ/m ²)	17.667	12.000	12.833	8.767
ORT	Yutulmuş enerji (J)	0.524	0.406	0.323	0.255
	Alan (mm ²)	30	30	30	30
	Darbe Dayanıklılığı (KJ/m ²)	17.456	13.533	10.767	8.489
Saf YYPE'ye göre % Değişim		% 0	% -22.47	% -38.32	% -51.37

Tablo 5.9. Plastik enjeksiyonla üretilmiş levhaya ait numunelerin darbe testi sonuçları

NUMUNE		% 0 KNT % 100YYPE	% 1 KNT %99 YYPE	% 3 KNT % 97YYPE	% 5 KNT % 95YYPE
1	Yutulan enerji (J)	1.995	1.937	1.282	1.382
	Alan (mm ²)	49.875	49.875	49.875	49.875
	Darbe Dayanıklılığı (KJ/m ²)	40.000	38.837	25.704	27.709
2	Yutulan enerji (J)	1.997	1.808	1.798	1.344
	Alan (mm ²)	49.875	49.875	49.875	49.875
	Darbe Dayanıklılığı (KJ/m ²)	40.040	36.251	36.050	26.947
3	Yutulan enerji (J)	1.993	1.965	1.635	1.235
	Alan (mm ²)	49.875	49.875	49.875	49.875
	Darbe Dayanıklılığı (KJ/m ²)	39.960	39.398	32.782	24.762
4	Yutulan enerji (J)	1.994	1.885	1.629	1.261
	Alan (mm ²)	49.875	49.875	49.875	49.875
	Darbe Dayanıklılığı (KJ/m ²)	39.980	37.794	32.662	25.283
5	Yutulan enerji (J)	1.992	1.943	1.735	1.231
	Alan (mm ²)	49.875	49.875	49.875	49.875
	Darbe Dayanıklılığı (KJ/m ²)	39.940	38.957	34.787	24.682
ORT	Yutulan enerji (J)	1.994	1.908	1.616	1.291
	Alan (mm ²)	49.875	49.875	49.875	49.875
	Darbe Dayanıklılığı (KJ/m ²)	39.984	38.248	32.397	25.877
Saf YYPE'ye göre % Değişim		% 0	% -4.34	% -18.98	%-35.28



Grafik 5.4. Sıcak presle üretilmiş levhaya ait numunelerin darbe testi sonuçlarının grafiği

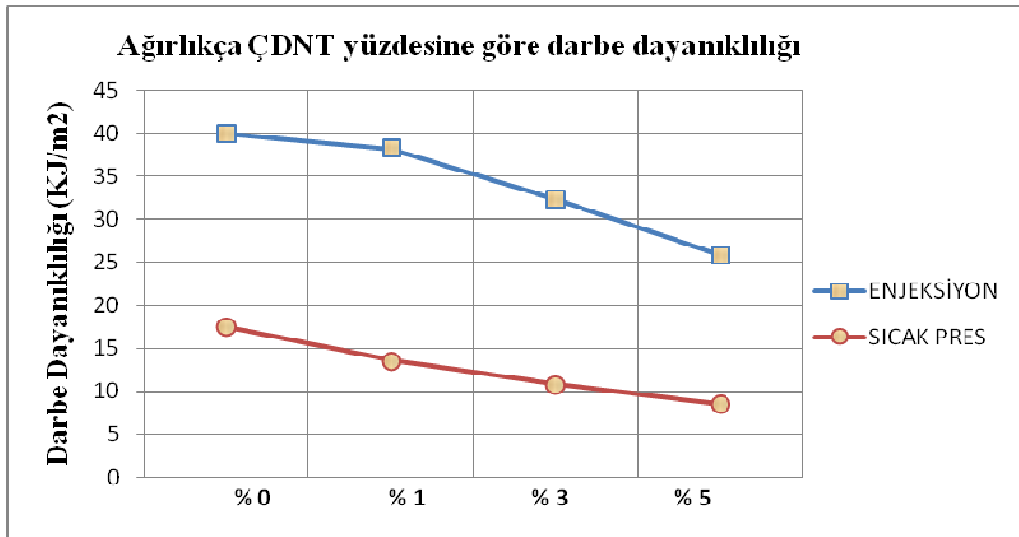


Grafik 5.5. Enjeksiyonla üretilmiş numunelerin darbe testi sonuçlarının grafiği

Tablo 5.10. Sıcak presle üretilmiş levhaya ait numuneler ile Plastik enjeksiyonla üretilmiş numunelere ait darbe testi sonuçlarının karşılaştırılması

NUMUNE		% 0 KNT %100YYPE	% 1 KNT %99 YYPE	% 3 KNT % 97YYPE	% 5 KNT % 95YYPE
ENJEKSİYON	Yutulmuş enerji (J)	1.994	1.908	1.616	1.291
	Alan (mm ²)	49.875	49.875	49.875	49.875
	Darbe Dayanıklılığı (KJ/m ²)	39.984	38.248	32.397	25.887
Saf YYPE'ye göre % Değişim		% 0	% -4.34	% -18.98	% -35.26

NUMUNE		% 0 KNT %100YYPE	% 1 KNT %99 YYPE	% 3 KNT % 97YYPE	% 5 KNT % 95YYPE
SICAK PRES LEVHA	Yutulmuş enerji (J)	0.524	0.406	0.323	0.255
	Alan (mm ²)	30	30	30	30
	Darbe Dayanıklılığı (KJ/m ²)	17.456	13.533	10.767	8.489
Saf YYPE'ye göre % Değişim		% 0	% -22.47	% -38.32	% -51.37



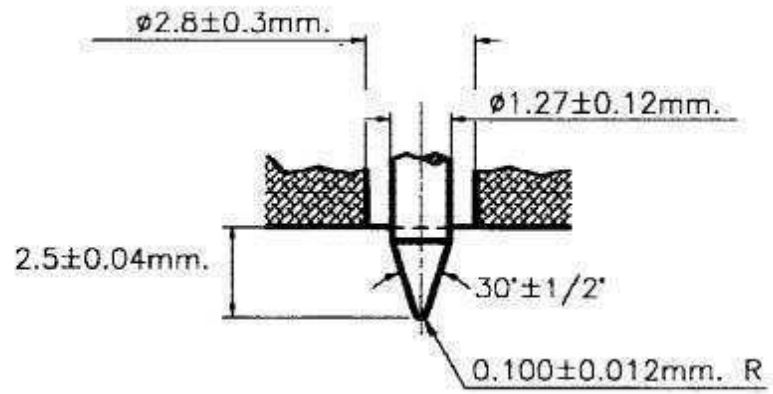
Grafik.5.6. Sıcak presle üretilmiş levhaya ait numuneler ile Plastik enjeksiyonla üretilmiş numunelere ait darbe testi sonuçlarının karşılaştırılması grafiği

5.4.3. Sertlik Deneyi (SHORE D)

ASTM D2240 standardına uygun olarak hazırlanan numunelerin sertlik testleri, Resim 5.11.'de görülen TÜMOSAN A.Ş. Konya traktör fabrikasında ZWICK Materialprfung cihazı kullanılarak 15 sn'lik batırma süresiyle sertlikler ölçülmüş, cihazın resmi Resim 5.11, batırıcı ucun şekli Şekil 5.3., sonuçları Tablo 5.11 ve Grafik 5.7.'de verilmiştir.



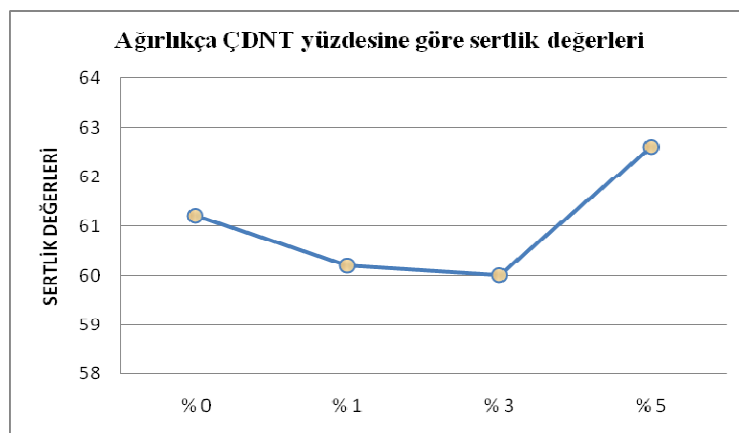
Resim 5.11. Sertlik lme test cihazı



Şekil 5.3. Shore D skalası batırıcı uç ölçüleri

Tablo 5.11. Shore D skalası sertlik deneyi sonuçları

NUMUNE	% 0 KNT %100YYPE	% 1 KNT %99 YYPE	% 3 KNT % 97YYPE	% 5 KNT % 95YYPE
1	60	58	59	62
2	62	60	61	62
3	62	60	61	63
4	61	62	60	63
5	61	61	59	63
ORT	61.2	60.2	60	62.6
DEĞİ M	0	% -1.63	% -1.96	% 2.29



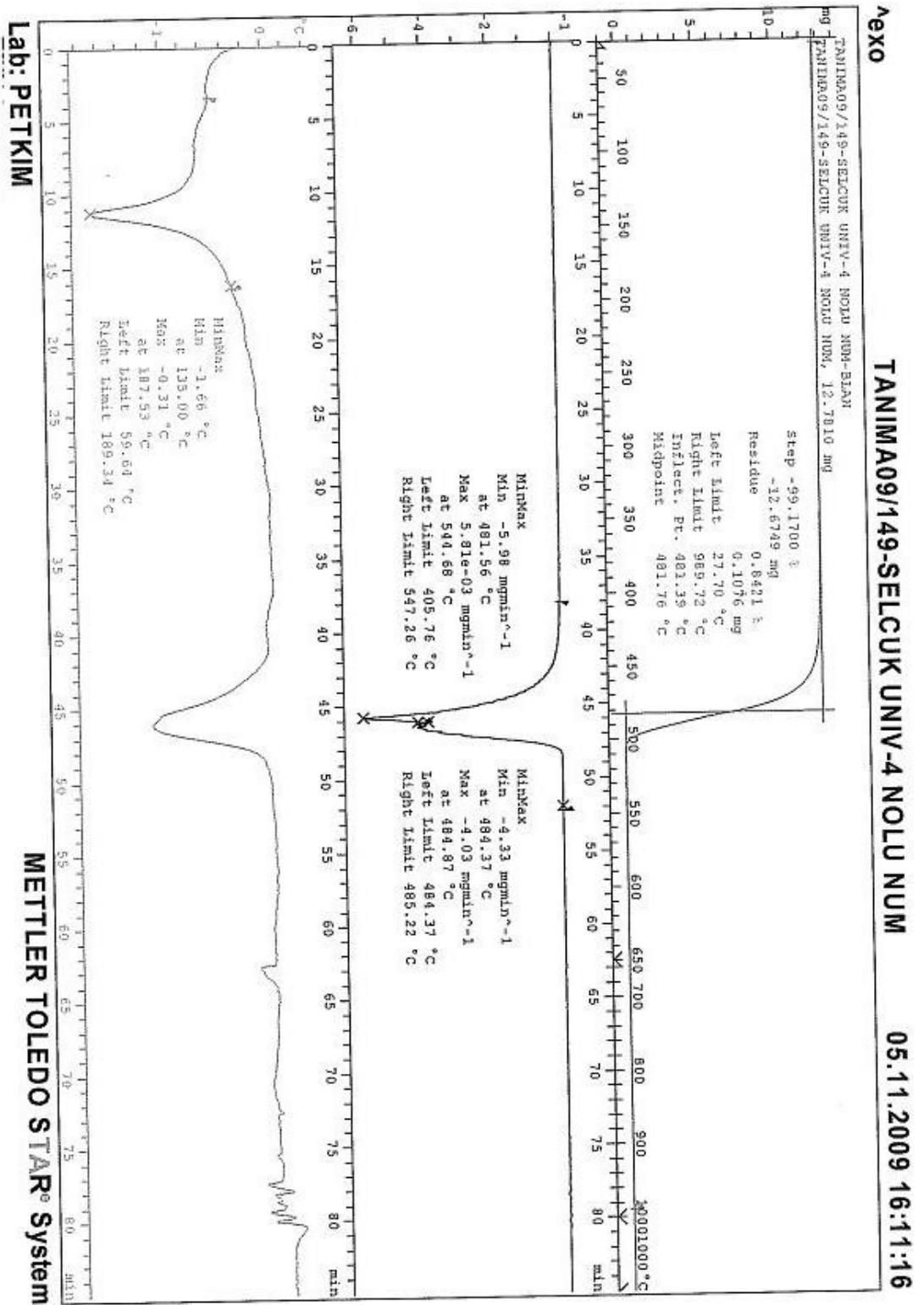
Grafik 5.7. Shore D skalası sertlik deneyi sonuçlarının grafiği

5.4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

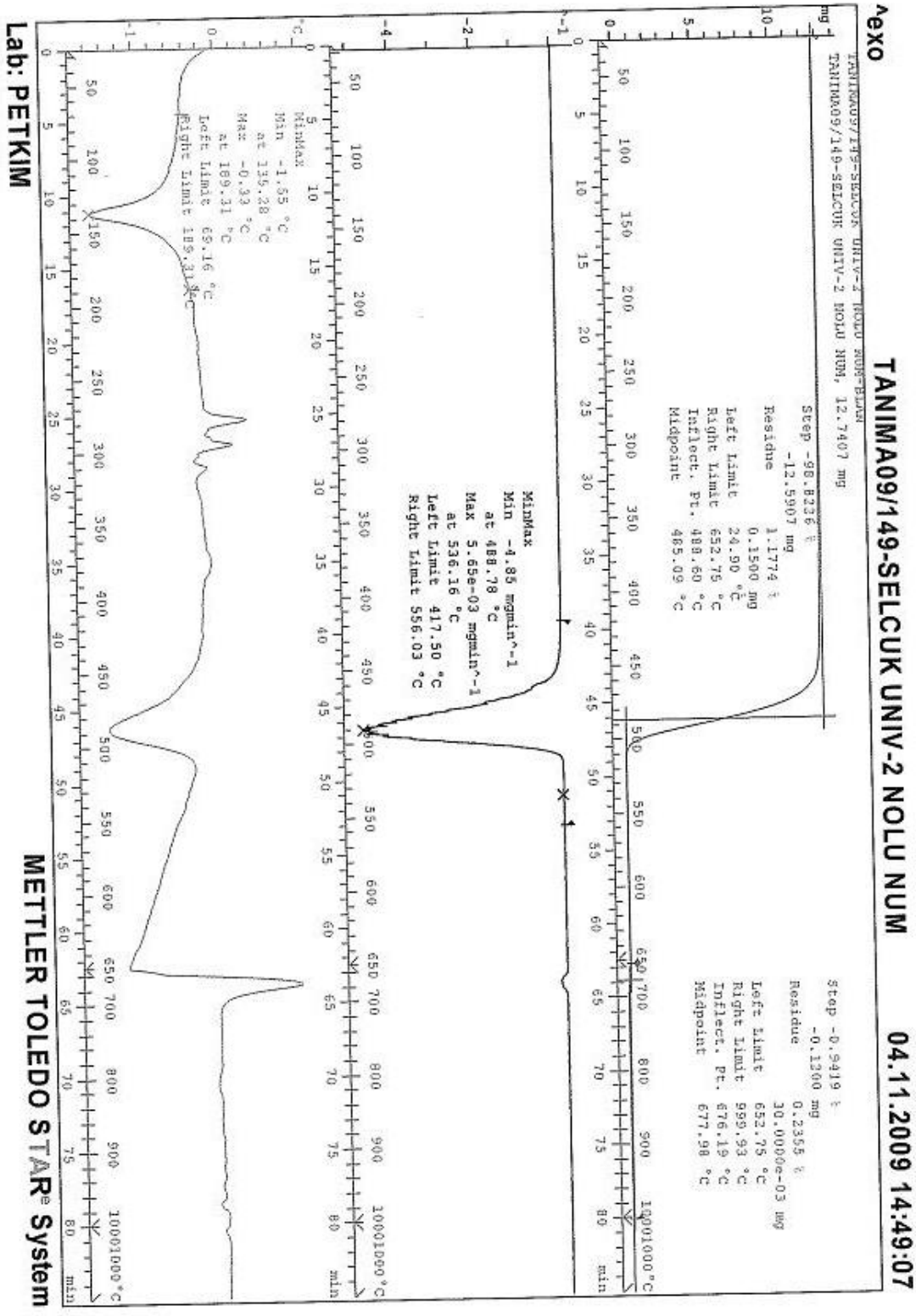
Termogravimetrik analizde, kontrollü bir hızla, uygun bir atmosferde ısıtılan maddenin kütesindeki değişimler çok hassas elektronik bir terazi ile ölçülür. Numune TGA cihazının terazisinde tartıldıktan sonra (5-20mg), numunenin özelliğine göre uygun gaz seçilerek, uygun bir sıcaklık programında ısıtılır. Genellikle polimer numuneleri için 1000°C'ye kadar 10°C/dak hızı ve 50ml/dak gaz akışı programlanır. 600°C'de azot atmosferinden havaya geçilir. Numune kütesindeki değişim miktarı, zaman ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Çizilen termogramlarda istenen sıcaklık aralığındaki ağırlık kaybı mg olarak hesaplanır. Eğrinin 1. ve 2. türevi alınabilir, eğriler arasında matematiksel işlemler yapılabilir.

TGA/SDTA cihazı, polimerlerin ve çeşitli organik/inorganik esaslı maddelerin nem, uçucu madde, kül analizinde ve maddenin erime, termal dekompozisyon, oksidasyon gibi her türlü termal davranışını incelemek suretiyle malzeme cinsi tayininde kullanılmaktadır. Dekompozisyon kinetiği polimerden polimere değiştiği için, polimerin pirolize olduğu sıcaklık aralığı, polimer ya da polimer karışımı hakkında teşhis olanağı sağlamaktadır. SDTA sinyali ile egzotermik ve endotermik piklerin izlenmesi, malzemenin erime ve bozunması hakkında ayrıca bilgi vermektedir.

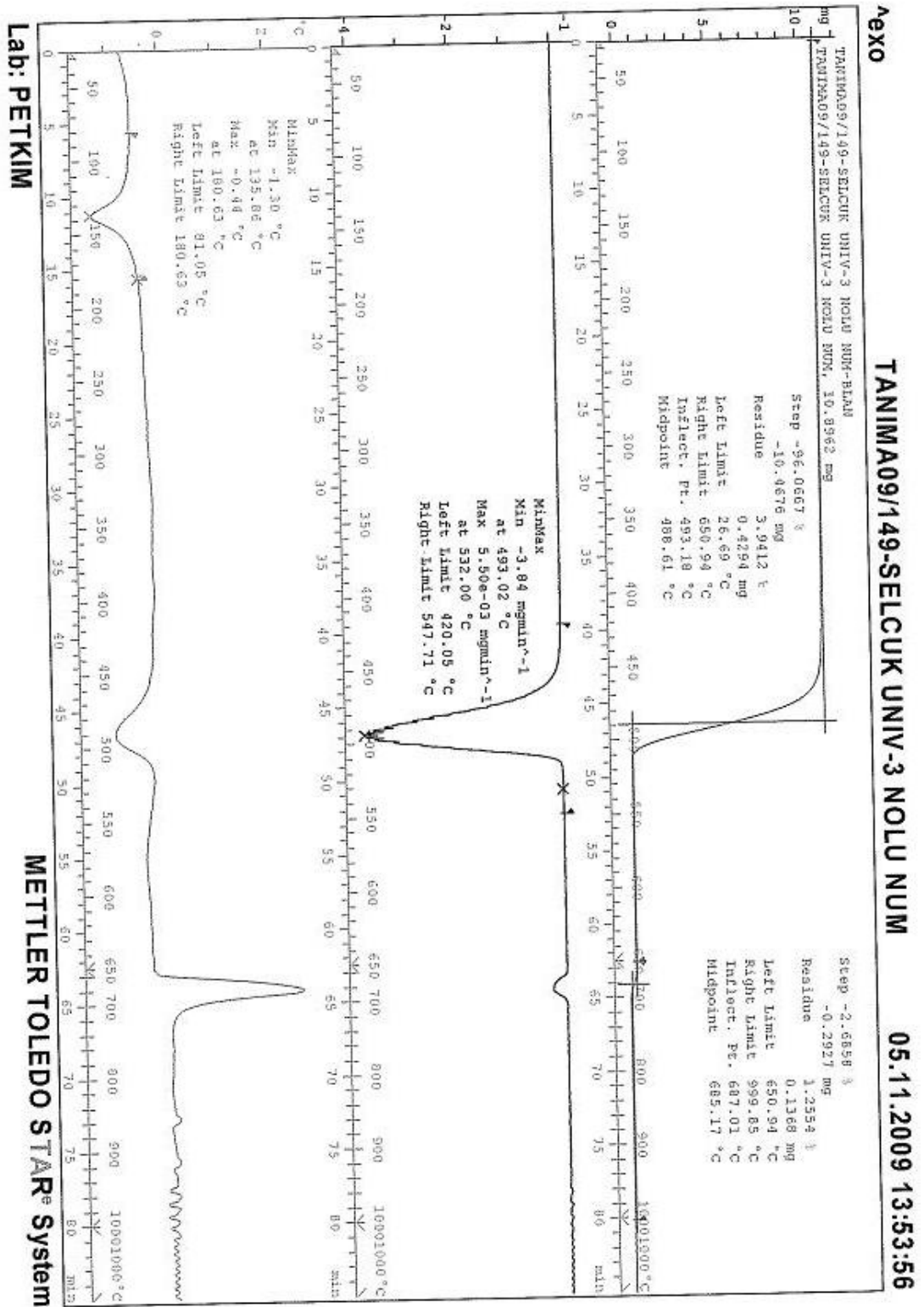
PETKİM Petrokimya Holding A.Ş. AR-GE Laboratuvarında ASTM E1131 standardına uygun olarak METTLER marka TGA/STGA 851 E cihazı ile 10°C/dak ısıtma hızı ile 1000°C'ye kadar çıkılmış, gaz olarak Azot ve atmosfer havası kullanılmış ve Grafik 5.8, Grafik 5.9, Grafik 5.10 ve Grafik 5.11'de sıcaklığa bağlı kütle kaybı (TGA), kütle kaybının birinci türevi olan kütle kaybı hızı (DTG), ve yine kütle kaybının ikinci türevi SDTA sonuçları verilmiştir.



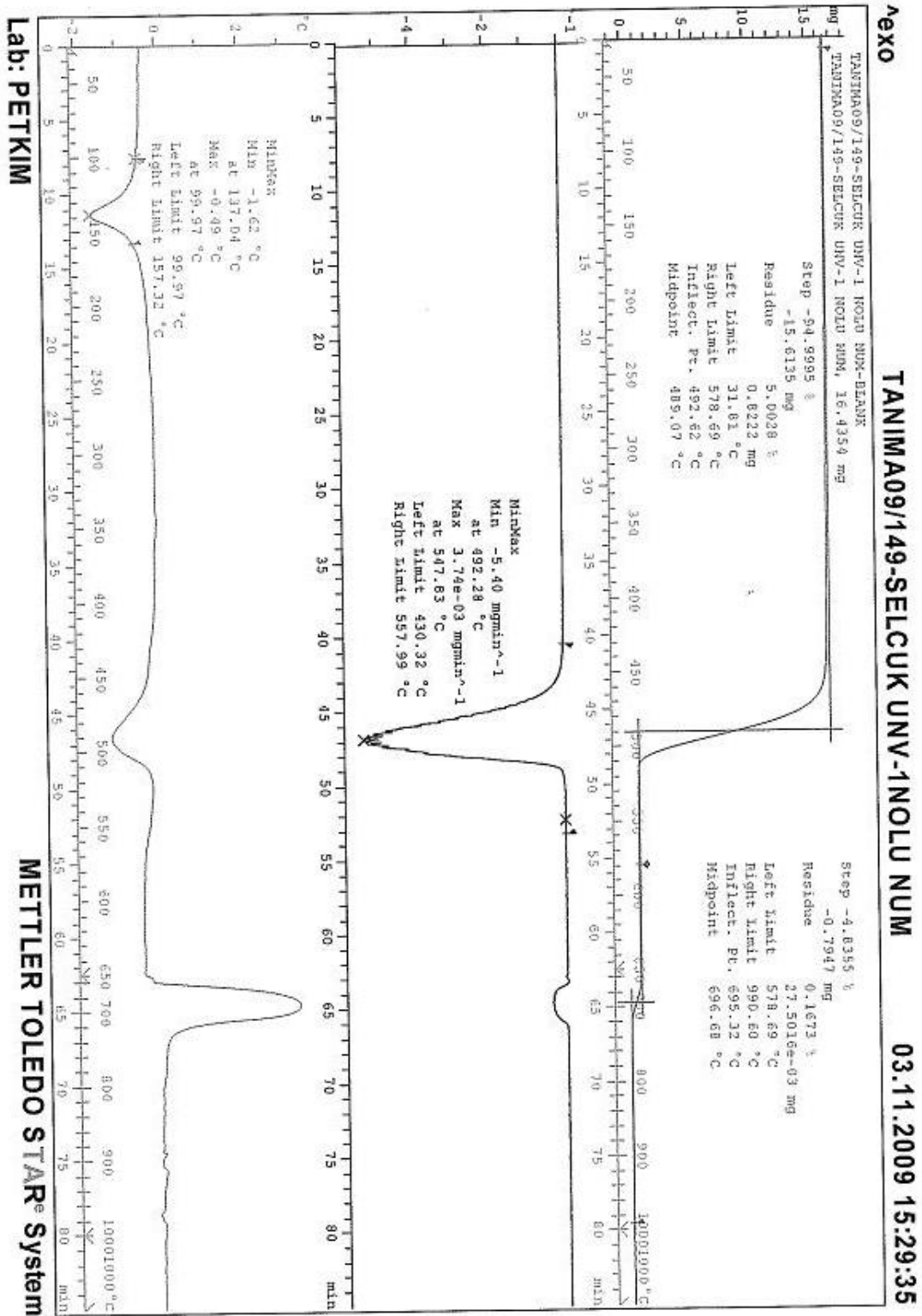
Grafik 5.8. %100 YYPE TGA, DTG ve SDTA grafikleri



Grafik 5.9. %99 YYPE - %1 ÇDNT TGA, DTG ve SDTA grafikleri



Grafik 5.10. %97 YYPE - %3 ÇDNT TGA, DTG ve SDTA grafikleri



Grafik 5.11. %95 YYPE - %5 ÇDNT TGA, DTG ve SDTA grafikleri

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Yüksek Yoğunluklu Polietilen (YYPE) içerisine ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranında katılan Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin (ÇDNT) granül hale getirilmesi, sonrasında sıcak presle levha ve plastik enjeksiyonla numunelerin üretim metotlarının, çekme ve darbe dayanımlarını nasıl değiştirdiği incelendi. Bununla beraber ortaya çıkan sonuçlar ve öneriler şunlardır:

- 1) Yüksek Yoğunluklu Polietilen ile Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin karışımlarında hiçbir kimyasal madde kullanılmadan doğrudan öncelikle mekanik karışımla karıştırıp ekstürüderde granül elde edilmiştir. Seri üretim için pratiklik ve avantaj sağlamasına çalışılmıştır.
- 2) Elde edilen granüllerden tezde anlatıldığı gibi, iki farklı metotla numuneler üretildi. Bunlar:
 - a) Hidrolik sıcak presle levha üretimi ve levhadan kesilen numuneler,
 - b) Plastik enjeksiyonla sıcak kalıpla üretilen numuneler kullanılmıştır.

Bu üretim metotları karşılaştırıldığında; hidrolik sıcak presle üretilen levhadan kesilen numunelerin çekme ve darbe dayanımları, plastik enjeksiyonla kalıplanan numunelerin çekme ve darbe dayanımlarından düşük çıktığı görülmüştür. Bunun nedeninin hidrolik sıcak presle üretilen levhanın içerisinde mikro boşluklar olduğu düşünülmekte ve bunun neticesinde ise çekme ve darbe dayanımları düşük çıktığı bulunmuştur.

- 3) Plastik enjeksiyonla kalıplanmış numunelerin çekme dayanımları arasında saf Yüksek Yoğunluklu Polietilene göre; ağırlıkça %1 ÇDNT katkısında %9.75, %3 ÇDNT katkısında %12.82 ve %5 ÇDNT katkısında ise %10.49'lük bir artış sağlanmıştır.

- 4) Literatürde çekme dayanımlarının sonuçlarına bakıldığında; ağırlıkça %2 ile %4 arası ÇDNT katkısının en iyi sonuçları verdiği görülmüş, bu çalışmada da ağırlıkça %3'lük ÇDNT katkısının çekme dayanımında en yüksek sonucu ($\sigma_{max.} = 28,403$ MPa) verdiği bulunarak literatüre uygunluk göstermiştir.
- 5) Kompozit içerisindeki ağırlıkça ÇDNT oranı arttıkça darbe dayanımının düşmesi, malzememizi daha tok ve kırılğan bir yapıya dönüştürmüştür. Darbe dayanımında, saf Yüksek Yoğunluklu Polietilene göre; %1 ÇDNT katkısında %4.34, %3 ÇDNT katkısında %18.98, %5 ÇDNT katkısında %35.26'lık düşüş sağlanmıştır. Bu sonuçlara göre en iyi darbe dayanımı saf YYPE'in değeridir (39,984 KJ/m²).
- 6) Sertlik deneyindeki sonuçlar birbirine çok yakın çıktığı, bunun nedeninin ise karışımın yüzdelerinin çok düşük olmasından dolayı olduğunu düşünüldü.
- 7) TGA analizinde ağırlıkça ÇDNT oranı arttıkça kompozitin kütle kaybı bozulma sıcaklığı artmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak, kütle kaybı hızının en düşük değeri %3 oranındaki ÇDNT katkısındaki kütle kaybı hızı değeridir. Bu da ağırlıkça ÇDNT oranının artması malzemenin sıcaklıkla kütle kaybı erime hızını düşürdüğü ve erime noktası sıcaklığını yükselttiği görülmüştür.
- 8) Yüksek Yoğunluklu Polietilen içerisine ÇDNT'lerin daha homojen dağılması için çalışmalar yapılarak çekme ve darbe dayanımları daha yüksek değerlere ulaşabilir.
- 9) Darbe numunelerinin kırılma yüzeylerinin mikro yapısı incelenerek ÇDNT'lerin kırılma özelliklerine nasıl bir etkiye yol açmış olabilecekleri ve yorulma, aşınma özellikleri incelenebilir.

7. KAYNAKLAR

Ajayan P.M., Charlier J.-C., Rinzler A.G.. Carbon nanotubes: From macromolecules to nanotechnology, PNAS December 7, vol. 96 no. 25 14199-14200, 1999

Alexandre, M., Dubois, P., Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, Materials Science and Engineering R:Reports A Review Journal, 28, 1-63, 2000

Akkurt, S., Plastik Malzeme Bilgisi, Birsen Yayınevi, İstanbul, 1991

Ando Y., Zhao X., Hirahara K., Suenaga K., Bandow S., Iijima S. Mass production of single-wall carbon nanotubes by the arc plasma jet method. Chem. Phys. Lett., 323: 580–5, 2000

Ando Y., Zhao X., Hirahara K., Suenaga K., Bandow S, Iijima S.. Arc plasma jet method producing single-wall carbon nanotubes. Diamond Relat. Mater., 10: 1185–9, 2001

Ando Y., Zhao X., Sugai T., Kumar M. Growing carbon nanotubes, Materials Today, October, pp.22-29, 2004

Armatlı Kayrak, M. Havacılık Kompozitleri ve Mukavemet-Maliyet Analizleri, Anadolu Üniversitesi Yayınları No: 1101, Eskişehir, 1999

ASM International, Composite Engineered Materials Handbook, Volume 1, Metals, Ohio, USA, 1989

ASTM Standard D638-03, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, Annual Book of ASTM Standards Volume 08.01, 2003

ASTM Standard D6110-04, Standard Test Methods for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics, Annual Book of ASTM Standards Volume 08.03, 2004

ASTM Standard D2240-03, Standard Test Methods for Rubber Property-Durometer Hardness, Annual Book of ASTM Standards Volume 09.01, 2003

ASTM Standard E1131-03, Standard Test Methods for Compositional Analysis by Thermogravimetry, Annual Book of ASTM Standards Volume 14.02, 2003

Aydınlı, A., Dana, A., Türkiye’de Nanoteknoloji, Bilim ve Teknik dergisi, Yeni Ufuklara Ağustos ayı eki, Ankara, 2005

Baddour C.E. and Briens C. Carbon Nanotube Synthesis: A Review, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Volume 3, Review R3, 2005

Balasubramanian K. and Burghard M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes, Small, 1, No. 2, 180-192, 2005

Bartczak, Z., Effect of Chain Entanglements on Plastic Deformation Behavior of Linear Polyethylene, Macromolecules 38, 7702-7713, 2005

Baykara, T., İleri Malzemeler, Ulusal Bilim ve Teknolojiler Politikaları İçin Değerlendirmeler, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, Gebze, 1998

Borisenko D.N., Kolesnikov N.N., Kulanov M.P., Kveder V.V. Growth of Carbon Nanotubes (CNTs) In Electric-Arc Discharge In Argon, *International Journal of Nanoscience*, Vol. 1, Nos. 3 & 4 235-246, 2002

Booker, R., Boysen, E., *Nanotechnology For Dummies*, Wiley Publishing Inc., Indianapolis, 2005

Brian B. Johnson, Michael H. Santare, John E. Novotny, Suresh G. Advani, *Wear behavior of Carbon Nanotube/High Density Polyethylene Composites*, *Mechanics of Materials*, 2009

Cabeda, L., Gimenez, E., Lagaron, J.M., Gavara, R., Saura, J.J., *Development of EVOH-Kaolinite Nanocomposites*, *Polymer*, 45, 5233–5238., 2004

Charlier J.-C., Blase X., Roche S.. *Electronic and transport properties of nanotubes*, *Reviews of Modern Physics*, Volume 79, April-June 2007

Chastek, T.T., Que, E.L., Shorec, J.S., Lowy, R.J., Macosko, C., Stein, A., *Hexadecyl-Functionalized Lamellar Mesostructured Silicates and Aluminosilicates Designed for Polymer–Clay Nanocomposites, Part I. Clay Synthesis and Structure*, *Polymer*, 46, 4421–4430, 2005

Chen P., Lin J., and Tan K.L.. *Carbon Nanotubes: A Future Material of Life*, *Life*, 49: 105-108, IUBMB, 2000

Colomer J.-F., Henrard L., Lambin Ph., Van Tendeloo G.. *Electron diffraction and microscopy of single-wall carbon nanotube bundles produced by different methods*, *Eur. Phys. J. B* 27, 111-118, 2002

Dai H.. *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*, *Surface Science* 500 218-241, 2002

Denizci, Ö. M., Bilişim Çağında Nanoteknoloji Olgusu ve İletişim Sürecine Yansımaları, Doktora tezi, İstanbul, 2008

DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Plastik Ürünleri Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 2001

Dundigalla, A., Lin-Gibson, S., Ferreiro, V., Malwitz, M.M., Schmidt, G., Unusual Multilayered Structures in Poly(ethylene oxide)/Laponite Nanocomposite Films, *Macromolecular Rapid Communications*, 26(3), 143-149, 2005

Durmuş, A., Poliolefin Nanokompozitlerin Hazırlanması, Doktora tezi, İstanbul, 2006

Düşünceli, N., Çolak, Ö. Ü., İmalat Yöntemlerinin Yüksek Yoğunluklu Polietilen'in (YYPE) Tek Eksenli Çekme Davranışı Üzerindeki Etkisi, 8. Uluslar Arası Kırılma Konferansı Bildiriler Kitabı, İstanbul, 2007

Doherty S.P. And Chang R.P.H. Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes From Carbon Black, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, No. 13, 23 September 2002

Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A. Unusual Properties And Structure of Carbon Nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34:247-78, 2004

Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes, *Physics Reports* 409, 47-99, 2005

Erkendirci, Ö. F., Tel Takviyeli Termoplastik Kompozitlerde Kırılma Davranışlarının İncelenmesi, Doktora tezi, Konya, 2006

Eklund P.C., Pradhan B.K., Kim U.J., Xiong Q., Fischer J.E., Friedman A.D., Holloway B.C. Jordan K., Smith M.W.. LargeScale Production of SingleWalled Carbon Nanotubes Using Ultrafast Pulses from a Free Electron Laser, Nano Lett., Vol. 2, No. 6, 2002

Fang, L.M., Leng, Y., Gao, P., Processing and Mechanical Properties of HA/UHMWPE Nanocomposites, Biomaterials, 27 (20), 3701-3707, 2006

Gao G., Çağın T. and Goddard W.A.III.. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes, Nanotechnology 9 184-191, 1998

Giese, R.F., Van Oss, C.J., Colloid and Surface Properties of Clay and Related Minerals, Marcel Dekker, NY, ISBN: 0-8247-9527-X, 2002

<http://cohesion.rice.edu/naturalsciences/smalley>

http://en.wikipedia.org/wiki/carbon_nanotubes

<http://students.chem.tue.nl>

<http://tdkterim.gov.tr/bts/?kategori=verilst&kelime=kompozit&ayn=tam>

<http://tdkterim.gov.tr/bts/?kategori=verilst&kelime=piroliz&ayn=tam>

<http://tr.wikipedia.org/wiki/HDPE>

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Nano>

<http://www.ewels.info/img/science/nano.html>

<http://www.fibrils.com>

<http://www.petkim.com.tr/uretim/dunyadaVeTurkiyedePetrokimya.aspx>

<http://www.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp>

<http://www.thomas-swan.co.uk>

<http://www.turkcdcam.net/rapor/kompozit-malzemeler/index.html>

Journet C., Maser W.K., Bernier P., Loiseau A., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J.E.. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature* Vol 388 21 August, 1997

Journet C. and Bernier P. Production of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A* 67, 1-9., 1998

Kanagaraj, S., Varanda, F. R., Zhiltsova, T. V., Oliveira, M. S. A., Simoes, J. A.O., Mechanical Properties of High Density Polyethylene/Carbon Nanotube Composites, *Composites Science and Technology* 67, 3071–3077, 2007

Kara, M., Düşük Hızlı Darbeye Maruz Tabakalı Kompozitlerin Dinamik Cevabı, Yüksek lisans tezi, Konya, 2006

Kingston C.T. and Simard B. Fabrication of Carbon Nanotubes, *Analytical Letters*, Vol. 36, No. 15, pp. 3119-3145, 2003

Kiselev N.A. and Zakharov D.N.. Electron Microscopy of Carbon Nanotubes, *Crystallography Reports*, Vol. 46, No. 4, pp. 577-585., 2001

Kuchibhatla, S.V.N.T., Karakoti, A.S., Bera, D., Seal S.. One dimensional nanostructured materials, *Progress in Materials Science* 52 699-913, 2007

Kwon, S., Kwang, J. K., Kim, H., Kundu, P. P., Kim, T. J., Lee, Y. K., Lee, B. H., Choe, S., Tensile Property and Interfacial Dewetting in The Calcite Filled HDPE, LDPE, and LLDPE Composites, *Polymer*, 43, 6901-6909, 2002

Le Baron, P.C., Wnag, Z., Pinnavaia, T.J., Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: An Overview, *Applied Clay Science*, 15, 11-29, 1999

Lee, W.D., Im, S.S., Lim, H.M., Kim, K.J., Preparation and Properties of Layered Double Hydroxide/Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites by Direct Melt Compounding, *Polymer*, 47 (4), 1364-1371, 2006

Li, B.G., Hu, Y., Liu, J., Chen, Z.Y., Fan, W.C., Preparation of Poly (methyl methacrylate)/LDH Nanocomposite by Exfoliation-Adsorption Process, *Colloid and Polymer Science*, 281 (10), 998-1001, 2003

Lin, J., Wu, J., Yang, Z., Pu, M., Synthesis and Properties of Poly(acrylic acid)/Mica Superabsorbent Nanocomposite, *Macromolecular Rapid Communications*, 22(6), 422-424, 2002

Loyens, W., Jannasch, P., Maurer, F.H.J., Poly(ethylene oxide)/Laponite Nanocomposites Via Melt-Compounding: Effect of Clay Modification and Matrix Molar Mass, *Polymer*, 46, 915-928, 2005

Manap, İ., Yüksek Yoğunluk Polietilen Malzemesinin Çekme ve Çarpma Deneyleleriyle Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi, Bitirme projesi, İzmir, 2007

Maultzsch J.. Vibrational properties of carbon nanotubes and graphite, Fakultät II -Mathematik und Naturwissenschaften, Technischen Universität Berlin, Germany, Doctor of Philosophy Thesis, 2004

Mauron P.. Growth Mechanism and Structure of Carbon Nanotubes, Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät, Universität Freiburg, Switzerland, Doctor of Philosophy Thesis, 2003

McNally, T., Potschke, P., Halley, P., Murphy, M., Martin, D., Bell, S.E.J., Brennan, G.P., Bein, D., Lemoine, P., Quinn, J.P., Polyethylene Multiwalled Carbon Nanotube Composites, *Polymer*, 46, 8222–8232, 2005

Menceloğlu, Y. Z., Kırca, M. B., Uluslararası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye, TÜSİAD Rekabet Stratejileri Dizisi-11, (Yayın No. TÜSİAD-T/2008-11/474), İstanbul, 2008

MikiYoshida M., Elechiguerra J.L., Antúnez FloresW., AguilarElguezabal A., JoséYacamán M. Atomic Resolution of MultiWalled Carbon Nanotubes, *Microsc Microanal* 10(Suppl 2), 2004

Murray, H.H., Overview-Clay Mineral Applications, *Applied Clay Science*, 5, 379-395, 1991

Mutlay, İ., Sürekli Karbon Nanotüp Üretimi, Yüksek lisans tezi, Ankara, 2007

Müller, A., Zur Lage der Westeuropäischen Kunststoffindustrie, *Kunststoffe*, vol 85, no 10, 1504-1512, 1995

Okada, A., Kawasumi, M., Kurauchi, T., Kamigaito, O., *O.Poly.Prep.*, ACS Div. Polym. Chem., 28 (2), 447-450, 1987

Osman, M. A., Atallah, A., Suter, U. W., Influence of Excessive Filler Coating on The Tensile Properties of LDPE-Calcium Carbonate Composites, *Polymer*, 45, 1177-1183, 2004

Petilen YY F00556 Film İşleme Şartları ve Film Özellikleri, PETKİM Petrokimya Holding A.Ş., Kalite Kontrol ve Teknik Servis Müdürlüğü Yayın No:1, İzmir, 2004

PETKİM, Petrokimya Holding AŞ. Müşteri Eğitim sunuları KKTSM YYPE, İzmir, 2009

Potschke, P., Fornes T.D., Paul, D.R., Rheological Behavior of Multiwalled Carbon Nanotube/Polycarbonate Composites, *Polymer*, 43, 3247–3255, 2002

Qin L.-C., Zhao X., Hirahara K., Miyamoto Y., Ando Y., Iijima S. The smallest carbon nanotube, *Nature*, Vol 408, 2 November, 2000

Reinhart, T. J., Clements L. L., Introduction to Composites, 27-34, Dostal C.A., Composites, Engineered Materials Handbook, Vol.1,8, 1989

Sandi, G., Kızılel, R., Carrado, K.A., Fernandez-Saavedra, R., Castagnola, N., Effect of the Silica Precursor on the Conductivity of Hectorite-Derived Polymer Nanocomposites, *Electrochimica Acta*, 50 (19), 3891- 3896, 2005

Seguela, R., “Critical Review of the Molecular Topology of Semicrystalline Polymers: The Origin and Assessment of Intercrystalline Tie Molecules and Chain Entanglements”, *Journal of Polymer Science PartB: Polymer. Physics*, 43:1729-1748, 2005

Sharifzadeh, M., Nanotechnology Sector Report, Cronus Capital Markets, 1st Quarter, 2006

Shen, L., Lin, Y., Du, Q., Zhong, W., Yang, Y., Preparation and Rheology of Polyamide-6/Attapulgit Nanocomposites and Studies on Their Percolated Structure, *Polymer*, 46, 5758-5766, 2005

Shepherd J. E., McDowell D. L. ve Jacob K. I., Modeling Morphology Evolution and Mechanical Behavior During Thermo-Mechanical Processing of Semi-crystalline Polymers, *Journal of Mechanics and Physics Solids*, 54:467-489, 2006

Shi Z., Lian Y., Zhou X., Gu Z., Zhang Y., Iijima S., Zhou L, Yue K.T., Zhang S. Mass-Production of Single-Wall Carbon Nanotubes by Arc Discharge Method, *Carbon* 37 1449–1453, 1999

Sinnot S.B. and Andrews R.. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*; 26(3): 145-249, 2001

Sun X., Kiang C.-H., Endo M., Takeuchi K., Furuta T., Dresselhaus M. S. 1996. Stacking characteristics of graphene shells in Carbon Nanotubes, *Physical Review B*, Volume 54, Number 18, 1 November, 1996

Tang, W., Santare, M. H., Advani, S. G., Melt Processing and Mechanical Property Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotube High Density Polyethylene (MWNT/HDPE) Composite Films, *Carbon* 41, 2779–2785, 2003

Tarakçıoğlu, N., Yüzey Çatlaklı ve Çatlaksız Filaman Sarma Cam-Epoksi Borularda Sarım Açısının Malzeme Özelliklerine Etkisi, Doktora tezi, Konya, 1992

Terrones M.. Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes, *Annu. Rev. Mater.Res.* 33:419-501, 2003

Tjong, S.C., Meng, Y.Z., Preparation and Characterization of Melt-Compounded Polyethylene/Vermiculite Nanocomposites, *Journal of Polymer Science, Part B: Polym Phys.*, 41, 1476–1484, 2003

Tunney, J.J., Detellier, C., Aluminosilicate Nanocomposite Materials, Poly(ethylene glycol)-Kaolinite Intercalates, Chemistry of Materials, 8 (4), 927-935, 1996

Turhan, M., CTP'lerin Mekanik Özelliklerine Elyaf Hacim Oranlarının Etkisinin Araştırılması, Yüksek lisans tezi, Sakarya, 2007

TÜBİTAK Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri, Vizyon 2023 Projesi Nanoteknoloji Strateji Grubu, Ankara, 2004

Walls, H.J., Riley, M.W., Singhal, R.R., Spontak, R.J., Fedkiw, P.S., Khan, S.A., Nanocomposite Electrolytes with Fumed Silica and Hectorite Clay Networks: Passive Versus Active Fillers, Advanced Functional Materials, 13 (9), 710-717, 2003

Wang Y., Zhang Z., Liu H., Xu X., Pan G., Guo Z., Liu Y., Han X., Lan G. The Effect Of Catalyst Concentration On The Synthesis Of Single-Wall Carbon Nanotubes, Spectrochimica Acta Part A 58 2089-2095, 2002

William, D., Callister, Jr., Materials Science and Engineering an Introduction, John Wiley & Sons, New York, 2003

Wright, R. E., Reinforcet Plastics and Compozites Chartes 2, Harper C.A., Modern Plastic Handbook, 2000

Xiao, K.Q., Zhang, L.C., Zarudi, I. Mechanical and Rheological Properties of Carbon Nanotube- Reinforced Polyethylene Composites, Composites Science and Technology 67 (2007) 177–182, 2006

Xue, Y., Wu, W., Jacobs, O., Schadel, B., Tribological Behaviour of UHMWPE/HDPE Blends Reinforced with Multi-Wall Carbon Nanotubes, Polymer Testing 25, 221–229, 2006

Yüce, İ., Dairesel Kompozit Tabakalarda Düşük Hızlı Darbe Hasarının İncelenmesi, Yüksek lisans tezi, Konya, 2007

Zhang, C., Nonlinear Mechanical Response of High Density Polyethylene in Gravity Flow Pipes, Ph.D. Thesis, The University of Western Ontario , Ontario, 1996

Zhang H., Wang D., Xue X., Chen B., Peng S. The effect of helium gas pressure on the formation and yield of nanotubes in arc discharge, J. Phys. D: Appl. Phys. 30 L1–L4, 1997

Zhang, Q., Rastogi, S., Chen, D., Lippits, D., Lemstra, P. J., Low Percolation Threshold in Single-Walled Carbon Nanotube High Density Polyethylene Composites Prepared By Melt Processing Technique. Carbon 44:778–785, 2006

Zhao, Y., Schiraldi, D.A., Thermal and Mechanical Properties of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)/Polycarbonate Composites, Polymer, 46, 11640–11647, 2005

Zheng, L., Farris, R.J., Coughlin, E.B., Novel Polyolefin Nanocomposites: Synthesis and Characterizations of Metallocene-Catalyzed Polyolefin Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers, Macromolecules, 34 (23), 8034-8039, 2001

Zou, Y., Feng, Y., Wang, L., Liu, X., Processing and Properties of MWNT/HDPE Composites, Carbon 42, 271–277, 2004