

**ELEKTRO-EĞRİLMİŞ BNNS/PMMA
NANOLİF KATKILI VİNİLESTER REÇİNENİN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU
Yüksek Lisans Tezi**

Şükran GÜRÇAN

Eskişehir, 2016

**ELEKTRO-EĞRİLMİŞ BNNS/PMMA NANOLİF KATKILI VİNİLESTER
REÇİNESİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Şükran GÜRCAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. A. Tuğrul SEYHAN

**Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Haziran, 2016**

Bu Tez Çalışması 114M454 nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Şükran GÜRCAN'ın "Elektro-eğrilmiş BNNS/PMMA Nanolif Katkılı Vinilester Reçinenin Üretimi ve Karakterizasyonu." başlıklı tezi 03/06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	Ünvanı-Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. A. Tuğrul SEYHAN
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Erhan AYAS
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Ayşe KALEMTAŞ

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

ELEKTRO-EĞRİLMİŞ BNNS/PMMA NANOLİF KATKILI VİNİLESTER REÇİNENİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Şükran GÜRCAN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2016

Danışman: Doç. Dr. A. Tuğrul SEYHAN

Bu çalışmanın temel amacı elektrospinning parametrelerinin fiberlerin morfolojik yapısına ve camsı geçiş sıcaklığına etkisini görebilmek ve seçilen en iyi parametrelerle elektrospinning yöntemiyle üretilen PMMA ve BNNS/Silan dan oluşmuş fiberlerin vinilester reçine üzerindeki olumlu termal ve mekanik etkilerini gözlemlemektir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak morfolojisi incelenen fiberlerle yapılan çalışma sonuçlarına göre, en iyi nanofiber üretimi %4 PMMA ile hazırlanan aseton çözeltisiyle, 25 kV voltajda, 6 ml/sa akış hızıyla ve 19 cm aralıkla elde edilmiştir. BNNS ve silan katkısının etkisinin en fazla gözlemlendiği oran %1 dir. Ayrıca üretilen fiberlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) differansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile analiz edilmiştir. Daha sonra en iyi parametrelerle üretilen nanofiberler vinil ester reçineye katılmıştır. DSC, termomekanik analiz (TMA) ve dinamik mekanik analiz (DMA) cihazları kullanılarak oluşan kompozit plakanın T_g değerleri tayin edilmiştir ve katkısız vinilester reçine plaka ve granül haldeki katkısız PMMA ile karşılaştırma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, PMMA/BNNS/Silan katkısının vinilester reçinenin T_g değerinde artışa sebep olduğu görülmüştür. Ayrıca oluşturulan kompozitlere çekme testi deneyleri yapılmış ve PMMA/BNNS etkisinin mekanik özelliklerde de olumlu etkisi gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Elektro-eğirme, PMMA, BNNS, Silan, Termal&Mekanik Analiz

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF VINYL ESTER RESIN MODIFIED WITH BNNS/PMMA NANOFIBER

Şükran GÜRCAN

Department of Material Science and Engineering Program

Anadolu University Graduate School of Science, June, 2016

Supervisor: Assoc. Prof. A. Tuğrul SEYHAN

Aim of this study is investigation of process parameters effect on surface morphology of PMMA/BNNS nano fibres and diameter of fibres. Electrospinning process is carried out by different polymeric solution (acetone, chloroform, toluene, DMF/THF) system coupled with different applied voltage, flow rate, molecular weight concentration of PMMA, distance between collector and syringe. Also the effects of Silane and PMMA/BNNS content in the fiber structure and fiber glass transition temperature (T_g) were observed. According to scanning electron microscopy (SEM) results, the acetone solution was prepared with 4 PMMA% production best nanofiber, 25 kV voltage, 6 ml / s flow rate and 19 cm distances was the best parameter to nanofiber morphology. Then the 5 wt% nanofibers produced with the best parameters was added to 100 g of vinyl ester resins and curing is achieved. SEM is used for surface morphology analysis of fibres. Changing on thermal properties associated with BNNS and Silane are analysed by DSC, DMA, TMA devices.

Keywords: Electrospinning, PMMA, BNNS, Silane, Thermal&Mechanical

TEŞEKKÜRLER

Bu çalışmanın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Doç. Dr. A. Tuğrul SEYHAN'a,

Çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen, deneysel süreçte benimle birlikte emek veren arkadaşım İlhan KAHRAMAN'a,

Çalışmalarımda beni destekleyen, yardımcı olan ve her zaman motive eden ofis arkadaşlarım Hande BÜYÜKKEBABÇI ve Selin BAKLACI'ya,

Tüm eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan, aldığım her kararda bana sonsuz güvenen canım anneme, canım babama ve biricik kardeşime,

Çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve her anımda varlığını yanımda hissettiğim hayat arkadaşım Andaç KARADENİZ' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şükran GÜRCAN

Haziran 2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Şükran GÜRCAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
GÖRSELLER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Bor Nitrür	2
1.2. Poli Metil Metakrilat (PMMA)	3
1.3. Elektro Eğirme Yöntemi ile Nano-Fiberlerin Üretimi	4
1.3.1. Elektro-eğirme yöntemine etki eden işlem parametreleri	7
1.4. Tabakalara Ayrılmış Hekzagonal Bor Nitrür (BNNS) Katkılı PMMA Nanofiberlerin-Vinil Ester ile Karışımı	7
2. DENEYSEL YÖNTEM	9
2.1. Nano Tabakalı Hekzagonal Bor Nitrür (BNNS) Sentezi	10
2.1.1. BNNSs yüzeylerinin silanlanması	10
2.1.2. Mikro hekzagonal bor nitrür sentezi	12
2.1.3. Nano tabakalı bor nitrür (BNNS) üretimi	13
2.1.4. BNNS- silan modifikasyonu	17
2.1.5. BNNS slerin karakterizasyonu	21
2.2. Elektro Eğirme Yöntemi ile Nano Tabakalı Hekzagonal Bor Nitrür (BNNSs) Katkılı PMMA Nanofiberlerin Üretimi	21
2.2.1. Nano tabakalı hekzagonal bor nitrür (BNNSs) – PMMA solüsyonunun hazırlanması	21
2.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	34
2.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	34
2.2.4. Reometre	35

2.3. BNNS Katkılı PMMA Nanofiberlerin-Vinil Ester ile Karışımı	35
2.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	37
2.3.2. Dinamik mekanik analiz (DMA)	37
2.3.3. Termomekanik analiz (TMA)	37
2.3.4. Çekme testi deneyleri	37
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
3.1. Elektro Eğirme Yöntemi İle Nano-Fiber Üretimi	40
3.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	40
3.1.1.1. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine çözücü etkisi	40
3.1.1.2. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine konsantrasyon etkisi	41
3.1.1.3. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine akış hızı etkisi	43
3.1.1.4. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine uygulanan voltaj etkisi	44
3.1.1.5. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine aralık etkisi	45
3.1.1.6. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine molekül ağırlığı etkisi	47
3.1.1.7. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine BNNS miktarı etkisi	48
3.1.1.8. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine silan katkısı etkisi	48
3.1.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	51
3.1.2.1. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin Tg değerine pmma'nın molekül ağırlığı etkisi	51
3.1.2.2. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin Tg değerine çözücü cinsi etkisi	54
3.1.2.3. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin Tg değerine Bnns miktarı etkisi (%)	57
3.1.2.4. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin Tg değerine silan miktarı etkisi	58

3.1.2.5. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin Tg değerine pmma konsantrasyonu etkisi	59
3.1.2.3. Reometre	67
3.3. BNNS Katkılı PMMA Nanofiberlerin-Vinil Ester Kompozitlerin Karakterizasyonu	61
3.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	61
3.3.2. Dinamik mekanik analiz (DMA)	64
3.3.3. Termomekanik analiz (TMA)	68
3.3.4. Çekme testi deneyleri	72
4. SONUÇ	75
KAYNAKÇA	76
ÖZGEÇMİŞ	

TABLULAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1.1. Hekzagonal BN'ün Fiziksel Özellikleri	3
Tablo 1.2. 81.000 Molekül Ağırlıklı PMMA / BNNS Elektro Eğirme Yöntemi ile Üretim Çalışmaları	24
Tablo 2.1. 81.000 Molekül Ağırlıklı PMMA / BNNS-Silan Elektro Eğirme Yöntemi ile Üretim Çalışmaları	26
Tablo 2.2. 350.000 Molekül Ağırlıklı PMMA / BNNS-Silan Elektro Eğirme Yöntemi ile Üretim Çalışmaları	27
Tablo 2.3. 81.000 Molekül Ağırlıklı PMMA / BNNS Elektro Eğirme Yöntemi ile Üretim Çalışmaları	28
Tablo 2.4. BNNS Etkisini Görmek İçin Yapılan Çalışmalar (350.000 Molekül Ağırlıklı PMMA)	30
Tablo 2.5. Ek Olarak Yapılan Çalışmalar (81.000 molekül ağırlıklı PMMA)	30
Tablo 2.6. Silan Etkisini Görmek İçin Yapılan Çalışmalar (81.000-350.000 molekül ağırlıklı PMMA)	31
Tablo 2.7. Çözücünün Fiber Morfolojisine Etkisini Gözlemlemek İçin Seçilen Elektro Eğirme Parametreleri	32
Tablo 2.8. İşlem Değişkenlerinin Fiber Morfolojisine Etkisini Gözlemlemek İçin Seçilen Elektro Eğirme Parametreleri	33
Tablo 2.9. Silan Miktarının Fiber Morfolojisine Etkisini Gözlemlemek İçin Seçilen Elektro Eğirme Parametreleri	33
Tablo 2.10. BNNS Miktarının Fiber Morfolojisine Etkisini Gözlemlemek İçin Seçilen Elektro Eğirme Parametreleri	34
Tablo 3.1. 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı Granül PMMA Nın Tg	

Değerleri	53
Tablo 3.2. 350.000 g/mol ve 81.000 g/ mol Molekül Ağırlıklı Elektrosinning Sonucu Oluşan Fiber PMMA nın Tg Değerleri	53
Tablo 3.3. Elektro Eğirme Yöntemi ile Üretilen Aseton, Kloroform, Toluen ve DMF/THF de Çözülmüş PMMA dan Oluşan Fiberlerin Tg Değerleri	56
Tablo 3.4. BNNS Katkı Miktarının Değişimi ile Fiberlerin Tg Değerleri	57
Tablo 3.5. Silan Katkı Miktarının Değişimi ile Fiberlerin Tg Değerleri	58
Tablo 3.6. Değişen PMMA Konsantrasyon Farkı ile Oluşan Fiberlerin Tg Değerleri	60
Tablo 3.7. Katkısız, 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA ile Karıştırılan Vinilester Kompozitin Tg Değerleri	63
Tablo 3.8. 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile Üretilen Fiber ile Karıştırılan Vinilester Kompozitlerin Tg Değerleri	64
Tablo 3.9. Katkısız 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA ile Karıştırılan Vinilester Kompozitin E' ve Tanδ Değerleri	66
Tablo 3.10. 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile Üretilen Fiber ile Karıştırılan Vinilester Kompozitlerin E' ve Tanδ Değerleri	68
Tablo 3.11. Katkısız 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA ile Karıştırılan Vinilester Kompozitin α ve Tg Değerleri	70
Tablo 3.12 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile Üretilen Fiber İle Karıştırılan Vinilester Kompozitin α ve Tg Değerler	

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. PMMA Yapısı	4
Şekil 1.2. Basit bir Elektro-Eğirme Düzeneği	5
Şekil 1.3. Kılcal Boru Ucundaki Damlanın İlerleyerek Artan Voltaj Etkisiyle Taylor Konisi ve Jet Oluşumu. Taylor Konisi Açılarına Göre (a) 110° (b) 107° (c) 104° (d) 100°	6
Şekil 2.1. Deney Akım Şeması	9
Şekil 2.2. Takviye Malzemesine Bağlanmış Olan Siloksanların Polimer ile Kombinasyonu Şematik Olarak Gösterimi	11
Şekil 2.3. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci Çalışma Prensibi	14
Şekil 2.4. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci Tekniği Kullanarak BNNS eldesi	14
Şekil 2.5. Etkileşim Çemberi Geometrik Yapısı	15
Şekil 2.6. Yüksek Kayma Hızlı Sıvı Mikro İşlemci İle Bnns Eldesi Akım Şeması	16
Şekil 2.7. Silanlama Prosesinin Şematik Gösterimi	18
Şekil 2.8. Silanlama Süreci Akım Şeması	19
Şekil 2.9. TEM ve SEM Görüntüleri	20
Şekil 2.10. Temas Açısı Ölçümleri	20
Şekil 2.11. Nano Tabakalı Hekzagonal Bor Nitrür (BNNS) – PMMA Solüsyonunun Hazırlanması Ve Nanofiberlerin Üretim Aşaması	22
Şekil 2.12. ASTM D638-14 tip 5 Numune Ölçümleri	38
Şekil 2.13. 3 farklı Plakadan Elde Edilen ASTM D638-14 Standardında Çekme Numuneleri	38

Şekil 3.1. Uygulanan Voltajın Taylor Konisi Üzerindeki Etkisi	45
Şekil 3.2. 350.000 g/mol Molekül Ağırlıklı Granül PMMA nın DSC Analiz Grafiği ..	51
Şekil 3.3. 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı Granül PMMA nın DSC Analiz Grafiği ...	52
Şekil 3.4. Elektro Eğirme Yöntemi İle Üretilen 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA lı Fiberlerin Karşılaştırmalı DSC Analiz Grafiği	52
Şekil 3.5. Elektro Eğirme Yöntemi İle Üretilen Asetonda Çözülmüş PMMA dan Oluşan Fiberlerin DSC Grafiği	54
Şekil 3.6. Elektro Eğirme Yöntemi İle Üretilen Kloroformda Çözülmüş PMMA dan Oluşan Fiberlerin DSC Grafiği	54
Şekil 3.7. Elektro Eğirme Yöntemi İle Üretilen Toluende Çözülmüş PMMA dan Oluşan Fiberlerin DSC Grafiği	55
Şekil 3.8. Elektro Eğirme Yöntemi İle Üretilen DMF/THF de Çözülmüş PMMA dan Oluşan Fiberlerin DSC Grafiği	55
Şekil 3.9. BNNS Katkı Miktarının Fiberlerin Tg Değerlerine Etkisini Gösteren DSC Grafiği	57
Şekil 3.10. Silan Katkı Miktarının Fiberlerin Tg Değerlerine Etkisini Gösteren DSC Grafiği	58
Şekil 3.11. PMMA Konsantrasyon Farkının Fiberlerin Tg Değerlerine Etkisini Gösteren DSC Grafiği	59
Şekil 3.12. Katkısız, 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA ile Karıştırılan Vinilester Kompozitin DSC Grafiği	62
Şekil 3.13. 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile Üretilen Fiber İle Karıştırılan Vinilester Kompozitlerin DSC Grafiği ...	63
Şekil 3.14. Kurlenmiş, Katkısız Vinilesterin DMA Grafiği	65

Şekil 3.15. 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İle Karıştırılan Vinilester Kompozitin DMA Grafiği	65
Şekil 3.16. 350000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İle Karıştırılan Vinilester Kompozitin DMA Grafiği	66
Şekil 3.17. 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile Üretilen Fiber ile Karıştırılan Vinilester Kompozitin DMA Grafiği	67
Şekil 3.18. 350.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile Üretilen Fiber ile Karıştırılan Vinilester Kompozitin DMA Grafiği	67
Şekil 3.19. Kūrlenmiř, Katkısız Vinilesterin TMA Grafiği	69
Şekil 3.20. 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA ile Karıştırılan Vinilester Kompozitin TMA Grafiği	69
Şekil 3.21. 350000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA ile Karıştırılan Vinilester Kompozitin TMA Grafiği	70
Şekil 3.22. 81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile Üretilen Fiber ile Karıştırılan Vinilester Kompozitin TMA Grafiği	71
Şekil 3.23. 350000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile Üretilen Fiber ile Karıştırılan Vinilester Kompozitin TMA Grafiği	71
Şekil 3.24. Saf Vinilester Epoksi Reçinenin Çekme Uzama Grafiği	73
Şekil 3.25. % 5 PMMA (350.000 g/mol) İçeren Saf Vinilester-Epoksi Reçinenin Çekme Uzama Grafiği	73
Şekil 3.26. % 5 PMMA (81.000 g/mol) İçeren Saf Vinilester-Epoksi Reçinenin Çekme Uzama Grafiği	74

GÖRSELLER DİZİNİ

	Sayfa
Görsel 1.1. Laboratuvar Tipi Elektrospinning Cihazı	5
Görsel 2.1. Elektro Eğirme Deney Düzenegi	23
Görsel 2.2. BNNS Katkılı PMMA nın Vinil Ester ile Karışımı Prosesi	35
Görsel 2.3. PMMA Katkılı Vinilester Kompozitler	36
Görsel 2.4. Plakalardan Kesilen DMA ve Çekme Testi Numuneleri	36
Görsel 3.1. Farklı Çözücülerle Elde Edilen Elektro Eğirme Yöntemiyle Oluşmuş Fiberlerin SEM Görüntüleri (A) Toluen, (B) Kloroform, (C) Aseton, (D) DMF/THF	41
Görsel 3.2. Farklı PMMA Konsantrasyonu İle Elde Edilen Elektro Eğirme Yöntemiyle Oluşmuş Fiberlerin SEM Görüntüleri (A) %2 (81.000 g/mol PMMA), (B) %4 (81.000 g/mol PMMA), (C) %6 (81.000 g/mol PMMA), (D) %2 (350.000 g/mol PMMA), (E) %4 (350.000 g/mol PMMA), (F) %6 (350.000 g/mol PMMA)	42
Görsel 3.3. Farklı Akış Hızı İle Elde Edilen Elektro Eğirme Yöntemiyle Oluşmuş Fiberlerin SEM Görüntüleri (A) 4 ml/h (81.000 g/mol PMMA), (B) 6 ml/h (81.000 g/mol PMMA), (C) 9 ml/h (81.000 g/mol PMMA), (D) 4 ml/h (350.000 g/mol PMMA), (E) 6 ml/h (350.000 g/mol PMMA), (F) 9 ml/h (350.000 g/mol PMMA)	43
Görsel 3.4. Farklı Voltaj Değeri İle Elde Edilen Elektro Eğirme Yöntemiyle Oluşmuş Fiberlerin SEM Görüntüleri (A) 22 kv (81.000 g/mol PMMA), (B) 25 kv (81.000 g/mol PMMA), (C) 28 kv (81.000 g/mol PMMA), (D) 22 kv (350.000 g/mol PMMA), (E) 25 kv (350.000 g/mol PMMA), (F) 28 kv (350.000 g/mol PMMA)	44
Görsel 3.5. Farklı Aralık Değeri İle Elde Edilen Elektro Eğirme Yöntemiyle Oluşmuş Fiberlerin SEM Görüntüleri (A) 13 cm (81.000 g/mol PMMA), (B) 15 cm (81.000 g/mol PMMA), (C) 19 cm (81.000 g/mol PMMA), (D) 13 cm	

(350.000 g/mol PMMA), (E) 15 cm (350.000 g/mol PMMA), (F) 19 cm (350.000 g/mol PMMA)	46
Görsel 3.6. Farklı Molekül Ağırlıklı PMMA İle Elde Edilen Elektro Eğirme Yöntemiyle Oluşmuş Fiberlerin SEM Görüntüleri (A) 81.000 g/mol PMMA, (B) 350.000 g/mol PMMA	47
Görsel 3.7. Farklı BNNS Miktarlarıyla İle Elde Edilen Elektro Eğirme Yöntemiyle Oluşmuş Fiberlerin SEM Görüntüleri (A) %0.5 BNNS (B) %1 BNNS (C) %1.5 BNNS	48
Görsel 3.8. Silan Katkılı ve Silan Katkısız Elde Edilen Elektro Eğirme Yöntemiyle Oluşmuş Fiberlerin SEM Görüntüleri (A) Silan Katkısız (81.000 g/mol PMMA) (B) Silan Katkılı (81.000 g/mol PMMA) (C) Silan Katkısız (350.000 g/mol PMMA) (D) Silan Katkılı (350.000 g/mol PMMA)	49

1. GİRİŞ

Fiber takviyeli tabakalı kompozit malzemeler (FTTKM), otomobil, uzay ve havacılık endüstrilerindeki yapısal tasarımlarda giderek artan oranlarda kullanım alanı bulmaktadır. Hafif olmaları, yüksek özgül dayanımları, yüksek elastik modül katsayıları, korozyon ve mekanik yorulmaya karşı dirençleri ve düşük termal genleşme sabiti gibi özellikleri ile geleneksel mühendislik malzemelerine göre daha avantajlıdır. Üretim yöntemlerinin birçoğunun seri üretim ve otomasyona uygun olmaması; ilk yatırım, süreç ve bileşen malzemeleri (fiber ve matris) giderlerinin de yüksek olması üretim maliyetlerini oldukça artırır. Literatürde FTTKM lerden oluşan son ürünlerin maliyetlerini aşağıya çekmek için, alternatif fiber üretim yöntemleri, farklı matris ve takviye malzemesi araştırma ve geliştirme faaliyetleri, mevcut üretim yöntemlerinin eniyilemesi, olası yeni üretim yöntemlerinin kurgulanması gibi çalışmalar büyük ivme kazanmıştır. Bu sayede geçmişe göre FTTKM üretim maliyetleri hatırı sayılır derecede düşmüş olsa da, metaller ve seramikler gibi geleneksel mühendislik malzemelerine kıyasla FTTKM ler halen yüksek maliyetli malzemeler kategorisi altında sınıflandırılmaktadır. FTTKM çeşitli özellikler bakımından farklılıklar gösteren katmanların bir araya gelmesiyle meydana gelmektedir. Bu farklılık, mukavemet, ısı iletimi, ağırlık, yüzey sertliği, su geçirgenliği gibi çeşitli öğeleri içerebilmektedir. Bu çalışmada matris malzeme olarak nanoboyutlu bor nitrürü nanatabakalı (BNNS) modifiyeli vinil-ester reçine kullanılmıştır. BNNS parçacıklarının vinil-ester reçine içerisinde homojen dağılımı sağlamak ağırlıkça farklı oranlarda için Polimetil metakrilat (PMMA) esaslı nanofiberler elektro-eğirme (electrospinning) tekniği ile üretilmiştir. Elektro-eğirme tekniği, son zamanlarda nano-boyutta lif üretimi için sıkça kullanılmaktadır. Polimer esaslı nanofiberlerin üretimi için en etkin yöntem electrospinning (elektroeğirme) yöntemidir. Nanoliflerin morfolojilerine ve termal özelliklerine odaklanan electrospinning üzerine yapılan yayın sayısı, son on yılda önemli ölçüde artmıştır. Nanoliflerin özelliklerini etkileyen electrospinning yöntemine etki eden 3 temel parametre vardır; çözelti özellikleri (kullanılan polimerin cinsi, molekül ağırlığı, çözeltinin viskozitesi, konsantrasyonu), proses değişkenleri (voltaj, akış hızı, toplayıcı ile besleme ünitesi arasındaki mesafe), çevre koşulları (sıcaklık, nem, basınç, atmosfer cinsi). Yapılacak olan çalışmalarla ilk olarak elektro-eğirme yöntemine etki eden parametrelerin optimizasyonu amaçlanmaktadır daha sonra üretilen PMMA esaslı nanofiberlerden oluşan matlar daha sonra belli oranlarda vinil-ester reçine içerisine

katılarak hem BNNS lerin homojen dağılmasını sağlayacak hem de vinil-esterin mekanik tokluk değerleri ve kürlenme sonrasında oluşan büzülme oranı kontrol edilebilmiştir. Bu matris reçine modifikasyon literatürde bir ilki temsil etmektedir. BNNS lerin seçilme nedeni; Bor Nitrür (BN) eşit sayıda bor ve azot atomlarından oluşan bir bileşiktir. Hekzagonal (hBN) ısı olarak en kararlı ve en yumuşaktır. hBN grafit benzer tabakalı yapıdan oluşur, sert ortamlar için katı yağlayıcı, UV ışın emici veya kompozitlerde ısı iletkenlik artırıcı ajan olarak kullanılabilir. Bu kapsamda ekibimizce daha evvelden başarı ile üretilen ve halen üretilmekte olan BNNSs lerin kullanımını ile hem mekanik mukavemet hem de ısı kararlılığın kullanılacak olan matriks reçinede arttırdığı görülmektedir. Bu çalışmada silan bağlayıcı ajanlar elektroeğirme ile elde edilmiş PMMA ve BNNSs lerin yüzeyini iyileştirmek için ve BNNS lerin PMMA ya daha iyi tutunmasını sağlamak için kullanılmıştır. Silan ajanı olarak vinil trimetoksi (VTS) seçilmiştir. Burada amaç VTS sinin PMMA ile bağ yapması ve daha sonra kullanılacak olan vinilester ile ise 3 boyutlu bir arayüzey (interphase) oluşturulmasına olanak sağlamaktır.

1.1. Bor Nitrür

Bor nitrür (BN) üstün kimyasal, elektriksel ve ısı özelliklerine sahip bir bileşik olup hekzagonal (hBN), würstik (wBN) ve kübik (cBN) bor nitrür polimorfları bulunmaktadır. Bor nitrürün kristal yapısı karbona benzerdir. Bu nedenle hekzagonal bor nitrür genellikle beyaz grafit veya beyaz karbon olarak isimlendirilir. Her bir yapının farklı özellikleri vardır. Doğada bulunmayan yapay bir malzeme olan hekzagonal bor nitrür bor ve azotun bir araya getirilmesiyle üretilmektedir. Hekzagonal bor nitrür sıcaklık ve basınç etkisiyle kübik bor nitrüre dönüştürüldüğünde elmas sertliğine benzer özelliklere sahip olmaktadır. Bor'un (B) molekül ağırlığı 10, 811 g/mol olup, 2075 ile 2175°C arasında ergir. Koyu gri rombohedral kristalleri metalik parlaklığa sahiptir ve yoğunluğu 2,34 – 2,55 gr/cm³ tür [9-14]. Kahve-koyu kahverengi amorf tozların yoğunluğu 2,37- 2,40 gr/cm³ tür. Bor katı yakıt olarak kullanılabilir. Yanma sonucu oluşan enerji karbon için 94 kcal/mol iken bor için 308 kcal/mol 'dür. İnce amorf bor tozları oda sıcaklığında okside olur ve ısıya duyarlıdır, özellikle oksitleyici ortamda oksitlenip nem kapmaktadır. İnce tozlar hava ortamında 800°C 'de tutuşur. Azot ile 1200°C' de karbon ile 1300°C' de reaksiyona girer. Bor p tipi yarı iletken katkı maddesidir. Azot (N), mol ağırlığı 14,007 g/mol'dür, oda sıcaklığında gaz fazında olup – 170 °C' de sıvı fazdadır. Periyodik tabloda karbona komşu olan bor ve

azot elementleri 1:1 bileşik oluşturabilir ve bunlar yapay malzemelerdir. BN bileşikleri karbonun polimorfları ile aynı kristal yapıya sahiptir ve özellikleri hangi kristal yapıda olduğuna bağlıdır. Birçok özellikleri bir arada bulundurması nedeniyle BN kullanımı her geçen gün artmaktadır. Diğer malzemelere göre yoğunluğu çok düşüktür, yüksek sıcaklık kararlılığı (ergime sıcaklığı 2600°C normal ergime davranışı göstermez, 2300°C’de azot atmosferinde süblime olur, kimyasallara karşı dayanım (asitlere ve ergimiş metallerle karşı korozyon direnci), ısı şoklarına karşı kararlı oluşunun yanı sıra kolay işlenebilirliği, mükemmel elektrik yalıtkanlığı ve yüksek ısı iletkenlik özelliği bulunmaktadır. hBN’ün atomsal istiflenmesine ait çok sayıda yayın bulunmaktadır. Hekzagonal BN’ de halkalar c-ekseni boyunca B ve N atomları birbiri üzerine gelecek şekilde (...AAAA...) dizilmişlerdir, c-BN (...ABCABCABC..), w-BN’ de (...ABAB...) şeklinde dizilim vardır. hBN’de çok güçlü düzlemsel bağlar ve zayıf düzlemlerarası bağ uzunluklarından dolayı yüksek anizotropiye sahiptir. Isıl ve elektrik özellikleri a ve c yönlerinde farklıdır [1] .

Tablo 1.1. Hekzagonal BN’ün Fiziksel Özellikleri

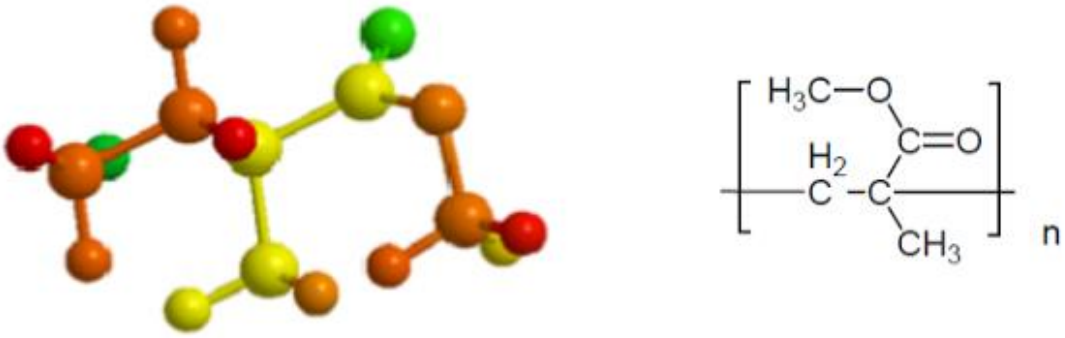
Fiziksel Özellik	a-yönü	c-yönü
Isıl İletkenlik (cal/s.cm ² .°C.cm)	0,15(25- 800 °C)	0,0035 (25 °C) 0,007 (800 °C)
Isıl Genleşme (mm/mm)	5x10 ⁻⁴ (250 °C) 1,1.10 (1100 °C)	4x10 ⁻² (1100 °C)

Kaynak: Ay, 2011

1.2. Poli Metil Metakrilat (PMMA)

PMMA yüksek ışık geçirgenliği, ısıya dayanım, yüksek mekanik dayanım ve boyut sabitliği çizilmeye karşı dayanıklılığı ile öne çıkmaktadır. PMMA güçlü ve hafif bir materyaldir. Özgül ağırlığı 1,17-1,20 gr/cm³ bu değer camın yarısından daha az. (Cam 2,60 gr/cm³). Cam ve polistirenden daha iyi darbe mukavemetine sahip olmasına rağmen bazı mühendislik polimerlerinden ve polikarbonattan daha düşük bir değerdedir. 460 °C da karbürleşir. 3mm kalınlıkta görünür ışığın % 92 sini geçirir ve % 4 oranında yansıtır. 300 nm nin altındaki altındaki UV ışınlarını filtre eder. PMMA birçok organik çözücülere karşı dirençsizdir. Yine de polistiren ve polietilen gibi birçok polimere kıyasla çok iyi çevresel şartlara dayanımı vardır. Bu nedenle dış çevre uygulamalarında

tercih sebebidir. PMMA'nın maksimum su absorpsiyonu ağırlıkça % 0,3 – 0,4 aralığında değişir. Ne kadar ıslaksa o kadar çekme dayanımı düşer. Isıl genleşme katsayısı $(5-10) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ dir. Metil metakrilat monomerinden radikal zincir büyüme polimerizasyonu metodu kullanılarak sentezlenir ancak anyonik polimerizasyon reaksiyonuyla sentezlemek de mümkündür. Ticari PMMA, %70-75'i sindiyotaktik zincirden oluşan doğrusal bir polimerdir. Zincirin büyük bir kısmı sindiyotaktik olmasına rağmen, bütünüyle stereo-regular bir polimer olmadığı için ve metakrilat gruplarının büyüklüğü yüzünden kristalleşemez, yani amorfur. Camsı geçiş sıcaklığı 105°C civarındadır. Amorf olmasının yanı sıra mükemmel bir optik saydamlığa sahiptir ve bu özelliğini dış hava koşullarına karşı dayanımı ile birleştiren, ışık geçirgenliğinin önemli olduğu uygulamalarda PMMA'yı kullanmak mümkündür.



Şekil 1.1. PMMA Yapısı

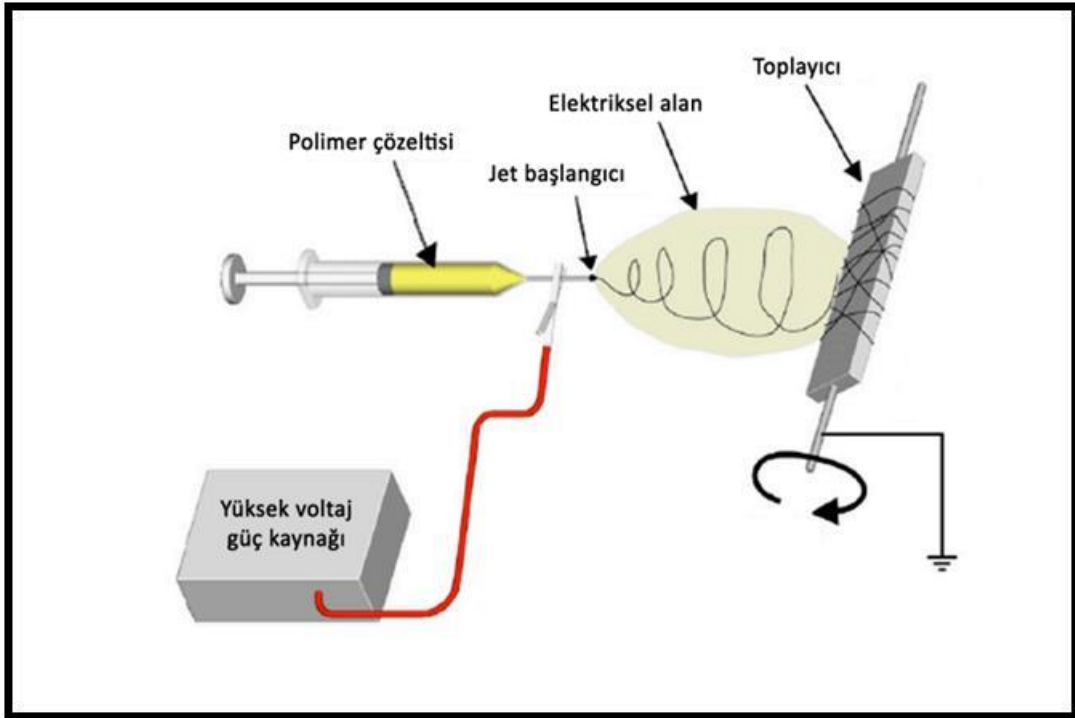
1.3. Elektro- Eğirme Yöntemi ile Nano Fiberlerin Üretimi

Elektro-eğirme (electrospin) tekniği, son zamanlarda nano-boyutta lif üretimi için sıkça kullanılmaktadır. Polimer esaslı nanofiberlerin üretimi için en etkin yöntem electrospinning (elektro-eğirme) yöntemidir. Elektro-eğirme yöntemi ile elde edilen iplik yapılar küçük boyutları, büyük yüzey alanları, eşsiz optik özellikleri ve yüksek mekanik dayanımları sayesinde birçok alanında kullanılabilir [2]. Elektro-eğirme yöntemi ile 100 nm-5 µm yarıçaplı lifler üretilmektedir. Bu yöntemle üretilen lifler klasik yöntemle üretilenlerden yüz kez daha küçük yarıçapta olabilmektedir [3]. Elektro üretim yöntemi için gerekli deney düzeneği temel olarak önemli üç ana parçadan oluşmaktadır; Elektro - eğirme düzeneği Görsel 1.1. de görülmektedir.



Görsel 1.1. Laboratuvar tipi elektrospinning cihazı

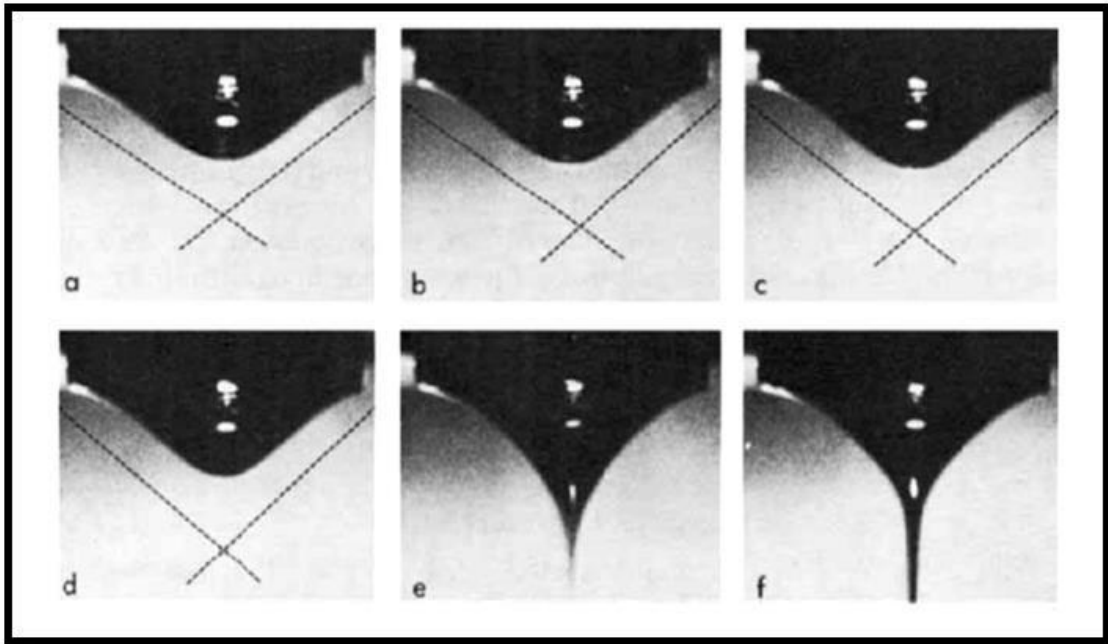
- yüksek voltaj güç kaynağı
- besleme ünitesi (şırınga, metal iğne vb.)
- toplayıcı (iletken plaka, döner silindir vb.)



Şekil 1.2. Basit bir Elektro-eğirme düzenneği

Kaynak: [sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975010000066](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975010000066)

Bu yöntemde, polimer uygun bir çözücüde çözülür veya ısı ile eritilir, ucunda küçük bir delik bulunan cam bir pipetin veya şırınganın içine yerleştirilir. Daha sonra polimer çözeltisi/eriyiği ile pipetin açık ucunun karşısındaki bir toplayıcı levha arasına 5 ve 30 kV arasında gerilim uygulanır. Besleyici ünitedeki iğnenin ucunda asılı durumda duran polimer çözelti damlası kritik bir voltaj değerine kadar, yüzey geriliminin uyguladığı kuvvetlerden dolayı, küresel bir biçimde bulunur. Uygulanan potansiyel fark bir eşik değerine ulaştığı anda, elektrostatik kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenir. Bu noktada polimer damlası şekil değiştirerek koni biçimini alır. Bu koniye Taylor konisi denir.



Şekil 1.3. *Kılcal Boru Ucundaki Damlanın İlerleyerek Artan Voltaj Etkisiyle Taylor Konisi ve Jet oluşumu. Taylor Konisi Açılarına göre (a) 110° (b)107° (c) 104° (d) 100°*

Kaynak: *Uslu, 2010*

Elektrik alanı biraz daha arttırıldığında çözeltinin yüzey gerilimi uygulanan elektrostatik kuvvetlere karşı gelemez ve jet koni şeklini almış damlacıktan toplayıcıya doğru fırlar. Şırınganın ucundan çıkan jette elektrostatik itme kuvvetlerinden dolayı kıvrılma hareketi gözlenir. Bu jet, kıvrılma hareketinin ve jet içindeki çözücünün buharlaşmasıyla inceler ve toplaçta nano boyutta rasgele olarak lifler halinde birikir [5]. Şekil 1.3 te görüldüğü gibi eğer elektrostatik kuvvetler yüzey gerilim kuvvetlerinden fazla ise şırınga ucundaki damlacık nano boyutlarda binlerce damlacığa bölünürken oluşan lifler toplaçta toplanır ve örümcek ağı biçiminde bir örgü oluştururlar [6-7].

Elektro çekim yöntemi ile üretilen nano lifler yaygın olarak aşağıdaki alanlarda kullanılmaktadır.

- İlaçların kapsüllemesi
- İzolasyon
- Membran üretimi
- Kontrollü yapışma ve salınma
- Elektro-magnetik sistemler
- Medikal ürünler

Nano-liflerin özellikleri, kullanılan materyallerin niteliklerine ve üretim parametrelerine göre farklılık göstermektedir. Polimer ve uygun çözücü ile elde edilen çözeltinin sahip olduğu özellikler çözelti değişkenleri, deneyin yapıldığı ortamın koşulları çevresel değişkenler ve üretim sırasında yapılan ayarlamalar da işlem değişkenleri olarak adlandırılmaktadır. Aşağıdaki parametrelerden her birinin elektro çekim yöntemi ile üretilen nano liflerin morfolojisini değiştirdiği belirlenmiştir.[8]

1.3.1. Elektro-eğirme yöntemine etki eden işlem parametreleri

Elektro eğirme metoduyla elde edilen nanoliflerin morfolojisini etkileyen faktörler genel olarak üç başlık altında toplanabilir: [9]

- Çözelti değişkenleri: Kullanılan polimerin cinsi, molekül ağırlığı, çözeltinin viskozitesi, konsantrasyonu, iletkenliği, yüzey gerilimi.
- İşlem değişkenleri: Deney geometrisi, yüksek gerilim voltajı, polimerin akış hızı, toplaç ile düse arasındaki mesafe, toplaç cinsi ve hareketi.
- Çevresel değişkenler: Sıcaklık, bağıl nem, vakum gibi değişkenler.

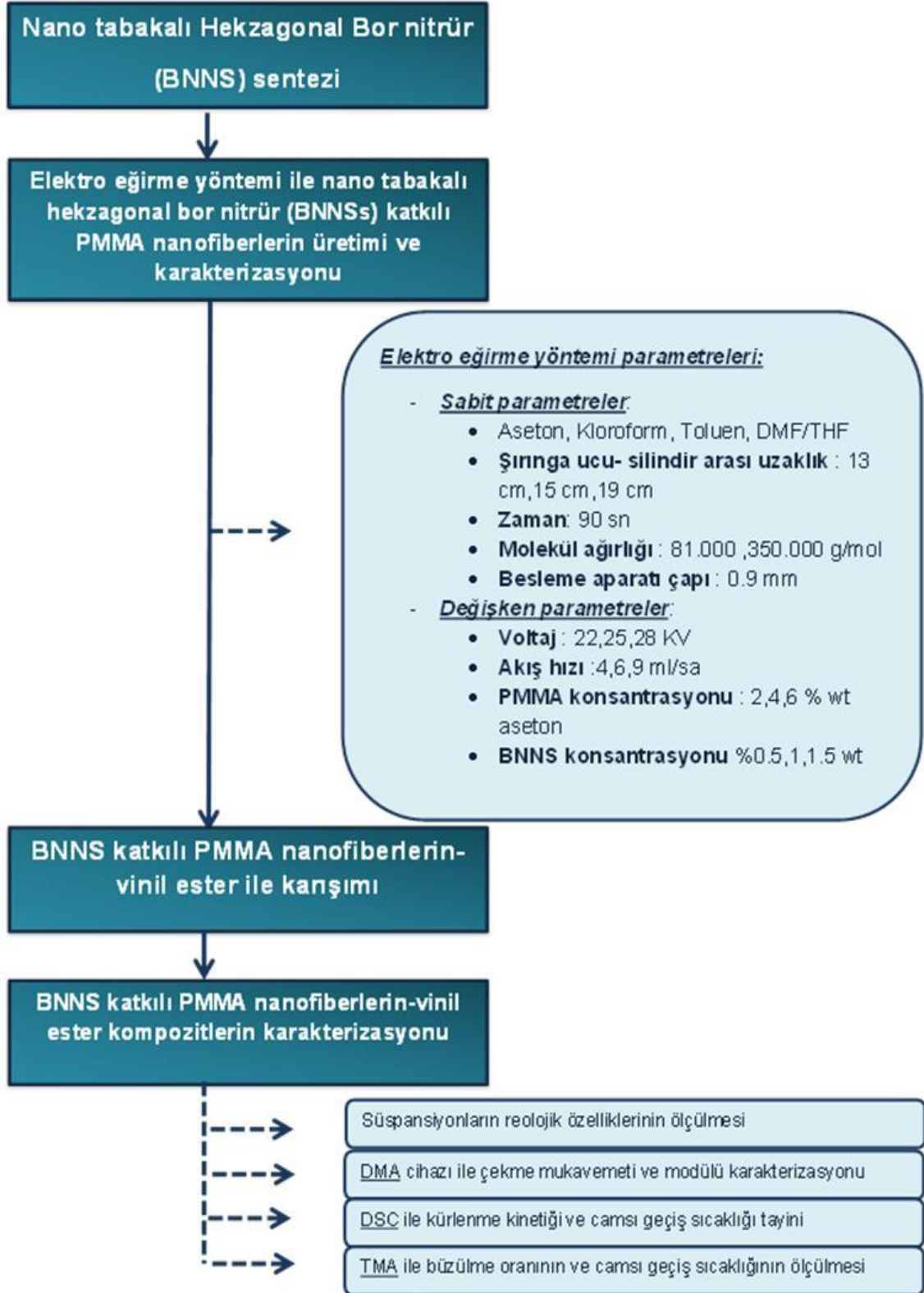
1.4. BNNS Katkılı PMMA Nanofiberlerin- Vinil Ester ile Karışımı

Bu çalışmada POLİYA Polives 701 bisfenol epoksi esaslı vinil-ester termoset reçine kullanılacaktır. Genel olarak bu tür vinil-ester reçineler daha az polar grup içerdiklerinden dolayı, suya ve hidrolitik etkenlere dayanımları yüksektir. Yapılarındaki üstünlük, mükemmel kimyasal dayanım yanında esneme, uzama ve yük

altında eğilme sıcaklığı (HDT) gibi mekanik değerlerinin de çok yüksek olmasını sağlar. Bisfenol epoksi esaslı vinilesterlerin özel yapısı, ester gruplarının hidrolizini engelleyerek, zincirlerin uçlarından tam kürlenebilmesine olanak sağlamaktadır. Bundan dolayı bu tür vinilesterler, asit ve bazlara karşı yüksek direnç göstermektedir. Vinilesterin yapısında bulunan serbest hidroksil uçları, bu reçinelerin sadece cam elyafla sınırlı değil karbon, aramid ve bazalt gibi elyaflarda da takviye edilebilmesine olanak sunar. Sonuç olarak çok yüksek mekanik değerler elde edilebilir. Polives 701 reçinesi % 45 sitiren içermektedir. Çalışmanın temel amacı; BNNS parçacıklarının vinil-ester reçine içerisinde homojen dağılımını sağlamak, ağırlıkça farklı oranlarda için Polimetil metakrilat (PMMA) esaslı nanofiberlerin elektro-lif eğirme tekniği ile üretilmesinin ardından elde edilen ince matların daha sonra belli oranlarda vinil-ester reçine içerisine katılarak hem ısıl kararlılık ve mekanik iyileşme sağlayacak olan BNNS lerin homojen dağılmasını sağlamak hem de vinil-esterin mekanik tokluk değerlerini ve kürlenme sonrasında oluşan büzülme oranı kontrol edilebilmektir. Burada PMMA nın mekanik tokluk değerlerine fayda sağlayacağı öngörülmektedir.

2. DENEYSEL YÖNTEM

Deneyleerde izlenecek olan yöntem aşağıda deney akım şeması halinde verilmiştir.



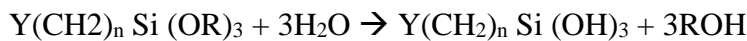
Şekil 2.1. Deney Akım Şeması

2.1. Nano Tabakalı Hekzagonal Bor Nitrür (BNNSs) Sentezi

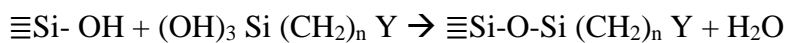
2.1.1. BNNSs yüzeylerinin silanlanması

Polimerler, organik malzemeler ve proses esnasında yüzeylerinin inorganik malzemeler ile kaplanabilmesi zordur. Nihai kompozit üründen beklenen özellikler takviye elemanı olarak kullanılan partiküllerin topaklaşması durumunda sağlanamaz. Yüksek performans yalnızca takviye malzemesinin polimer tarafından başarılı bir şekilde ıslatılması sonucu elde edilir. Bağlayıcı ajanlar birbirlerinden farklıdır. Bağlayıcı ajanlar takviye malzemelerinin yüzey gerilimlerini azaltarak partiküllerin polimer uyumunu geliştirir. Yağ asitleri veya stearik asit ile modifiye edilen partiküller polaritelerinin değişmesi sonucu polimer ile uyumlulukları artırılırken bifonksiyonel molekül olan bağlayıcı ajanlar sahip oldukları organik ve inorganik uçlar ile polimerin ve inorganik takviye malzemesi arasında kimyasal bağ kurar. Bağlayıcı ajanlar organik ve inorganik uçlara sahip bi-fonksiyonel moleküllerdir. Polimer- takviye malzemesi arayüzündeki bağlanmayı kuvvetlendirerek nihai kompozitin kimyasal dayanımını artırır, mekanik özelliklerini iyileştirir. Yaygın olarak kullanılan bağlayıcı ajanlar silan ve titanat gibi sahip oldukları kimyasal kompozisyon sayesinde hem takviye malzemesinin yüzeyi ile hem polimer yüzeyi ile reaksiyona giren bileşiklerdir. Bağlayıcı ajanın kompozitin özelliklerini geliştirmesinde birçok mekanizma etkili olmaktadır. Bu çalışmada silan bağlayıcı ajanlar elektroçirime ile elde edilmiş PMMA ve BNNSs lerin yüzeyini iyileştirmek için kullanılmıştır. Silan bağlayıcı ajanın genel formülü $Y(CH_2)_n Si (OR)_3$ olup burada R genellikle metil, etil veya izopropil alkol olurken Y ise polimer ile etkileşime giren amino, merkaptan veya vinil gibi fonksiyonel gruplardır. Fonksiyonel grupların polimer ile uyumu ve reaktivitesi önemlidir. Modifikasyon reaksiyonu şu şekildedir .

Hidroliz reaksiyonu

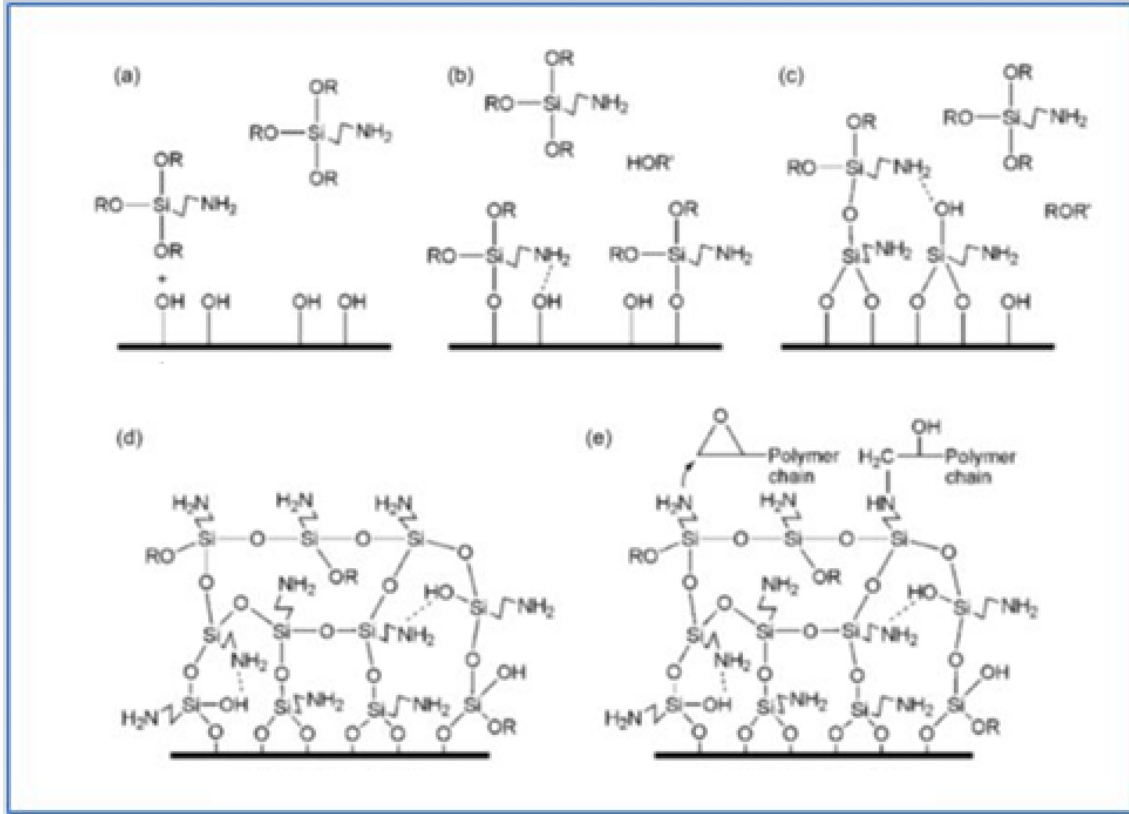


Kondansasyon reaksiyonu



Silan bağlayıcı ajanının hidrolize olan grubu çoğunlukla su ile hidrolize edilirken bazen kataliz olarak sisteme asit veya baz eklenir. Sisteme suyun eklenmesi en önemli parametredir. Su molekülleri hidrolizi sağlar ve silanoller ($\equiv Si-OH$) oluşturur. Sonrasında silanoller kombine olur, 2 silane molekülü arasında siloksan bağları ($\equiv Si-$

O-Si \equiv) yapar. Silanol grupları kondense olup, kurutma şartlarına ve muamele zamanına bağlı olarak siloksan grupları oluşturur. Siloksan gruplarının oluşumu bağlayıcı ajanın takviye malzemesi ile bağ yapmasını sağlar. Bağlayıcı ajanın fonksiyonel grupları kompozit ara-fazını güçlendirmek için fiziksel veya kimyasal olarak bağlanabilir. Şekil de takviye malzemesine bağlanmış olan siloksanların polimer ile kombinasyonu şematik olarak görülmektedir. Bağ oluşum mekanizması birçok etkene bağlıdır. Bunlar; ortamın pH'ı, polimer ve organosilanın termodinamik uyumluluğu, sıcaklığa bağlı olan hidroliz ve kondansasyon tepkimeleri, sıcaklığa bağlı olan polimer zincirlerinin düğümlenmemiş olması (nüfuz etmenin iyileşmesi için) ve polimer ile silan fonksiyonel grupların kovalent bağ ile bağlanması için gerekli aktivasyon enerjisidir.



Şekil 2.2. Takviye malzemesine bağlanmış olan siloksanların polimer ile kombinasyonu şematik olarak gösterimi

Yüzeyi silan ile modifiyeli edilmiş inorganik takviye malzemesi ile organik polimerin ara yüzeyinde bağlanmayı kuvvetlenmesi sonucu; takviye malzemesinin polimer tarafından ıslanması iyileşir, İnorganik takviye malzemesi ve organik polimerin uyumluluğu artar, yüzeyi modifiye edilmiş inorganik takviye malzemesi ile polimer

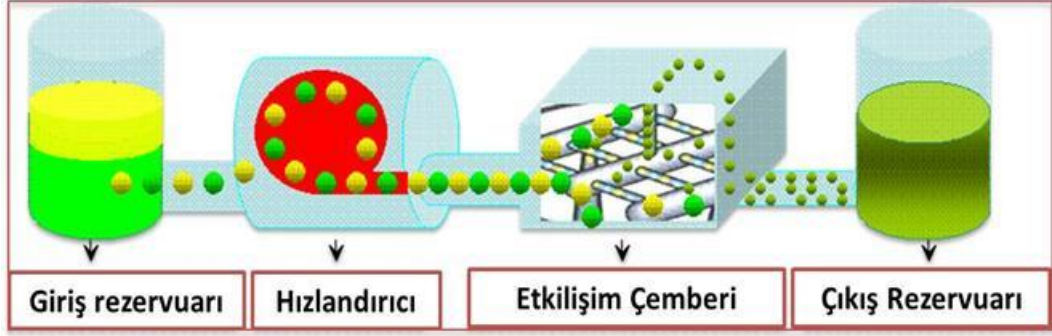
arasında hidrojen bağı oluşur. Yüzeyi modifiye edilmiş inorganik takviye malzemesi ile polimer arasında çift kovalent bağ oluşur. Polimer nanokompozit oluştururken kullanılan takviye malzemesi, farklı bağlayıcı ajanlar ile modifiye edilebilir. Bağlayıcı ajanlar farklı türlere ayrılırlar ve her biri farklı takviye malzemesi ve polimer faz ile uyumludur. Bu çalışmada vinil trimetoksi silan ajanı BNNSs lerin elektroegirme ile elde edilen PMMA ya daha iyi tutunması için kullanılmıştır. Burada amaç VTS silan kimyasalının PMMA ile bağ yapması ve daha sonra kullanılacak olan vinil-ester ile ise 3 boyutlu bir arayüzey (interphase) oluşturulmasına olanak sağlamaktır. PMMA nın vinilester içinde kimyasal olarak oda sıcaklığında (25°C) rahat çözülebilmesi ve camsı geçiş sıcaklığının yaklaşık olarak vinil ester ile aynı olması (105°C) nihai üretilecek fiber takviyeli kardan milinin mekanik tokluk değerine (stress-strain altında kalan alanın hesaplanması), son kompozit ürünün camsı geçiş sıcaklığını düşürmeden olumlu etki yapacağı öngörülmektedir. Bu çalışmada nihai kompozitlerin elde edilmesi sonucu yapılacak mekanik testler kırılma tokluğunun (fracture toughness) kompozit numunelerde nasıl değiştiğini gösterecektir. Bu çalışmada hedef hem mekanik hem de kırılma tokluklarını nihai kompozit üründen beklenen mekanik özellikler ışığında optimize edilecektir.

2.1.2. Mikro hekzagonal bor nitrür sentezi

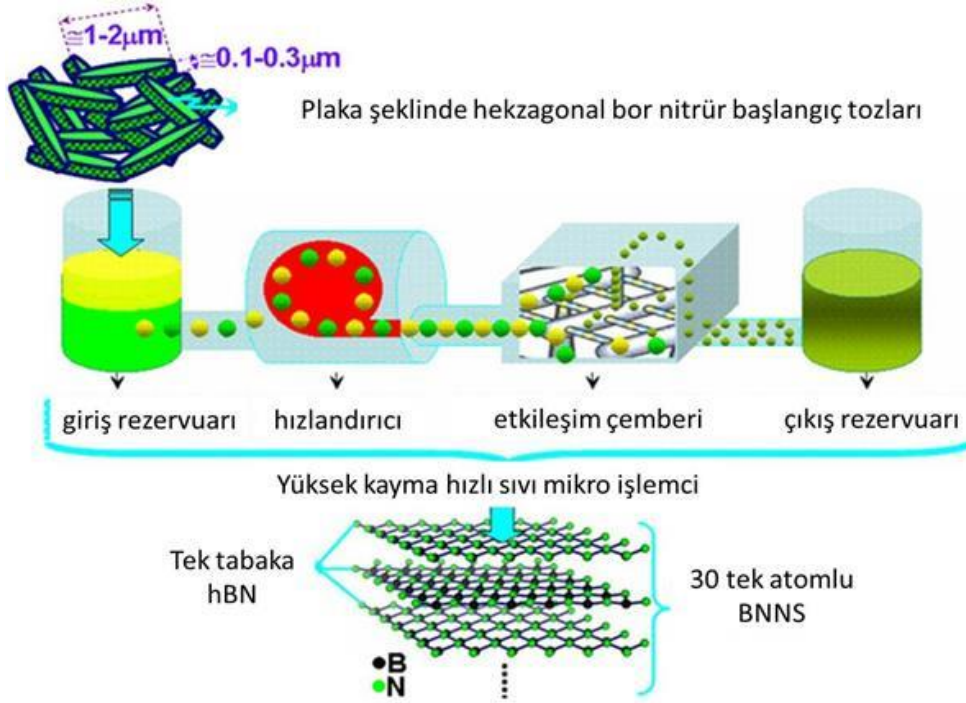
Başlangıç tozu olarak kullanılacak olan mikro hekzagonal bor nitrür tozu BORTEK firması tarafından üretilmiştir. Hekzagonal bor nitrür tozu, bor oksidin nitrülenmesiyle ham bor nitrür olarak elde edilmektedir. Nano tabakalı bor nitrür sentezi için kullanılacak başlangıç mikro bor nitrür tozu eldesi amacıyla, ilk işlem olarak ham bor nitrür tozunun tane boyutunu küçültmek amacı ile öğütme işlemi yapılmaktadır. hBN plakaları kendi içlerinde kuvvetli kovalent bağla bağlı iken plakalar arasında zayıf Van der Waals bağı mevcuttur. Üretim sırasında öğütme işlemi, plakalar arasındaki bağları kopararak birbirinden ayırmak için yapılmaktadır. Bor nitrür tozu içinde bulunan herhangi bir impürite fazının uzaklaştırılması amacıyla liç uygulanmaktadır. Liç işleminde kullanılan sulu asit çözeltisinin ürün içindeki impürite fazlar üzerinde etkili olması beklenmektedir. Liç işlemi sonrası elde edilen tozlar ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Isıtma işlemi sonrası elde edilen hekzagonal bor nitrür tozu, deneylerde kullanılacak nihai tane boyutuna erişmesi için son olarak planetary değirmende öğütülmüştür.

2.1.3. Nano tabakalı bor nitrür (BNNS) üretimi

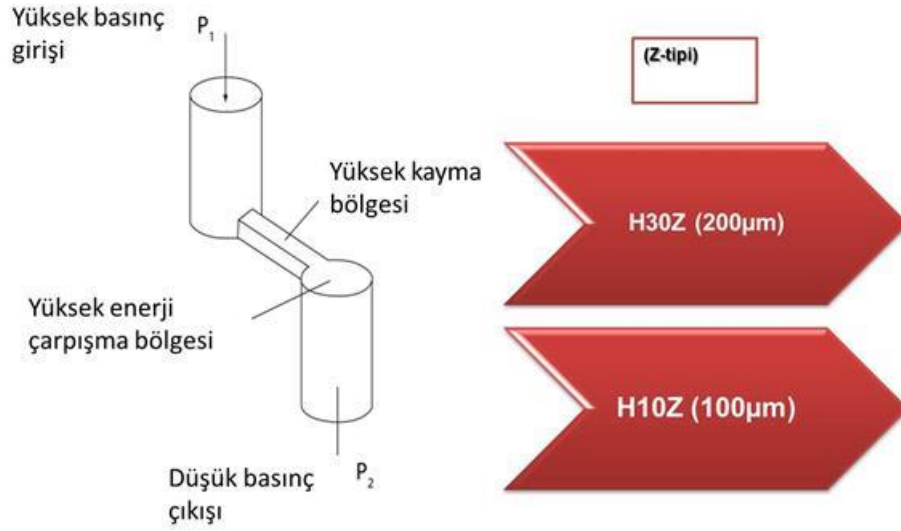
Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci (Microfluidics) devam edebilen proses karakteristiği ile tane deaglomerizasyonu, dağılımı ve boyut küçülmesi için oldukça kullanışlı bir cihazdır. Bu gelişmiş teknik, ilaç ve biyoteknoloji sanayinde, nano parçacıkların bir solüsyon içerisinde çok homojen bir şekilde dağılması, bakteri veya hücrenin parçalanması, ilaç enkapsülasyon işlemleri için son birkaç yıldır başarıyla uygulanmaktadır. Bu çalışmada, bu tekniği bir nano dolgu maddesini polimer veya organik bir çözücü içerisinde dağıtmak için kullanılmaktadır. Şekil 2.3'de yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcinin çalışma prensibi şematığı ve Şekil 2.4'de bu çalışmada kullanılan yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcinin BNNS edesindeki çalışma prensibi verilmiştir. Çoklu faza sahip olan başlangıç ürünü, işlemcinin giriş rezervuarına konulur. Basınç hızlandırıcı pompa, yüksek basınç yaratarak (2069 bara kadar), ürünü etkileşim bölmesine yaklaşık 400 m/s'ye varan bir hız ile ulaştırır. Bu dar bölmenin içerisinde, ürün insan saçı kadar ince olan değişik geometrilerdeki mikro kanallara ayrılarak akışını sürdürür. Daha sonra ise, ürüne tekrar bir araya gelmesi yönünde bir kuvvet uygulanır ki bu kuvvet herhangi bir homojenizatör, sonikatör veya mekanik karıştırıcının uygulayabileceği kuvvete oranla çok daha fazla darbe ve kayma oranı uygulayabilen bir kuvvettir. Son kısımda ise, bitmiş ürün gerekliyse efektif olarak soğutulur ve çıkış rezervuarından toplanır. Bu çalışmada kullanılan yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemcinin etkileşim çemberi Z-tipi bir etkileşim çemberidir. Etkileşim çemberinde yüksek basınç ile çözelti girişinin bulunduğu 200 mikrometrelik ilk giriş bölgesi ve 100 mikrometrelik düşük basınçlı çıkış bölgesi mevcuttur. Çoklu bölme veya mikro bölmeleri paralel şekilde yerleştirerek oluşturulan sistem, tutarlı sonuçlara ulaşabilmek açısından çok daha faydalı olacaktır. Çalışmada kullanılan etkileşim bölmesinin şematik yapısı ve mikro kanal tipi Şekil 2.5'tedir.



Şekil 2.3. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci çalışma prensibi



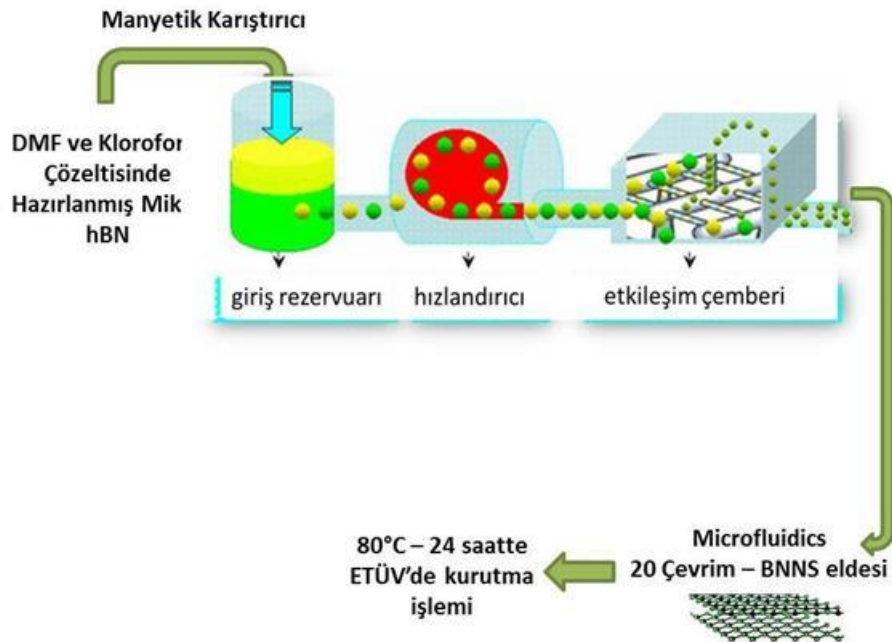
Şekil 2.4. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniği kullanarak BNNS eldesi



Şekil 2.5. Etkileşim çemberi geometrik yapısı

Prosesin optimum parametrelerini belirlemek için, bölme tipi, bölge büyüklüğü, işlem basıncı, malzemeye uygulanan çevrim sayısı olmak üzere toplamda dört temel değişken bulunmaktadır. Bu değişkenler proses sürecinde harcanan toplam enerjiyi, tane boyut küçülmesini, proses süresini belirleyen, prosesin istenilen parametreler doğrultusunda ilerlemesini sağlayan değişkenlerdir. Ayrıca yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden geçirilecek olan hekzagonal bor nitrür içeren süspansiyonların, proses sürecinde, sıcaklıklarının artmaması, herhangi bir aşırı ısınmadan kaynaklanacak bir problemin yaşanmaması için sistem su ile soğutulmakta, sıcaklık artışı devam eden prosesin çevrim aşamalarında engellenmektedir. Özel olarak dizayn edilmiş uyguladığı yüksek basınç sayesinde yüksek kayma oranı uygulayan işlemci (microfluidics) düzgün bir şekilde sıvı süspansiyonları birbirinden ayırmakta ve ortamda aglomere olmuş nanopartiküllerin dağılmasını sağlamaktadır. Bunlara ek olarak tabakalı yapıya sahip nano boyuttaki partiküllerden nanoboyutta tabaka üretimi yapılabilmektedir. Hekzagonal bor nitrür tabakalı bir yapıya sahiptir. B ve N atomları kendi aralarında kovalent bağ ile bağlı olmasına rağmen, plakalar arasındaki bağ zayıf Van der Waals bağıdır. Yüksek kayma oranı uygulayan işlemci (microfluidics) ile plakalar birbirinden ayrılabilir. Uygulanan yüksek basınç ile Van der Waals bağları kırılır. Plakaları birbirinden ayırmak için geleneksel yöntemler olarak sonikatör veya mekanik karıştırıcılar kullanılabilir ancak yüksek kayma oranına sahip bir mikro işlemci kullanıldığında elde edilecek kayma oranı geleneksel yöntemlerden binlerce kat daha fazla olacaktır. Başlangıç tozu olan mikro boyutlu hekzagonal bor nitrür tozu,

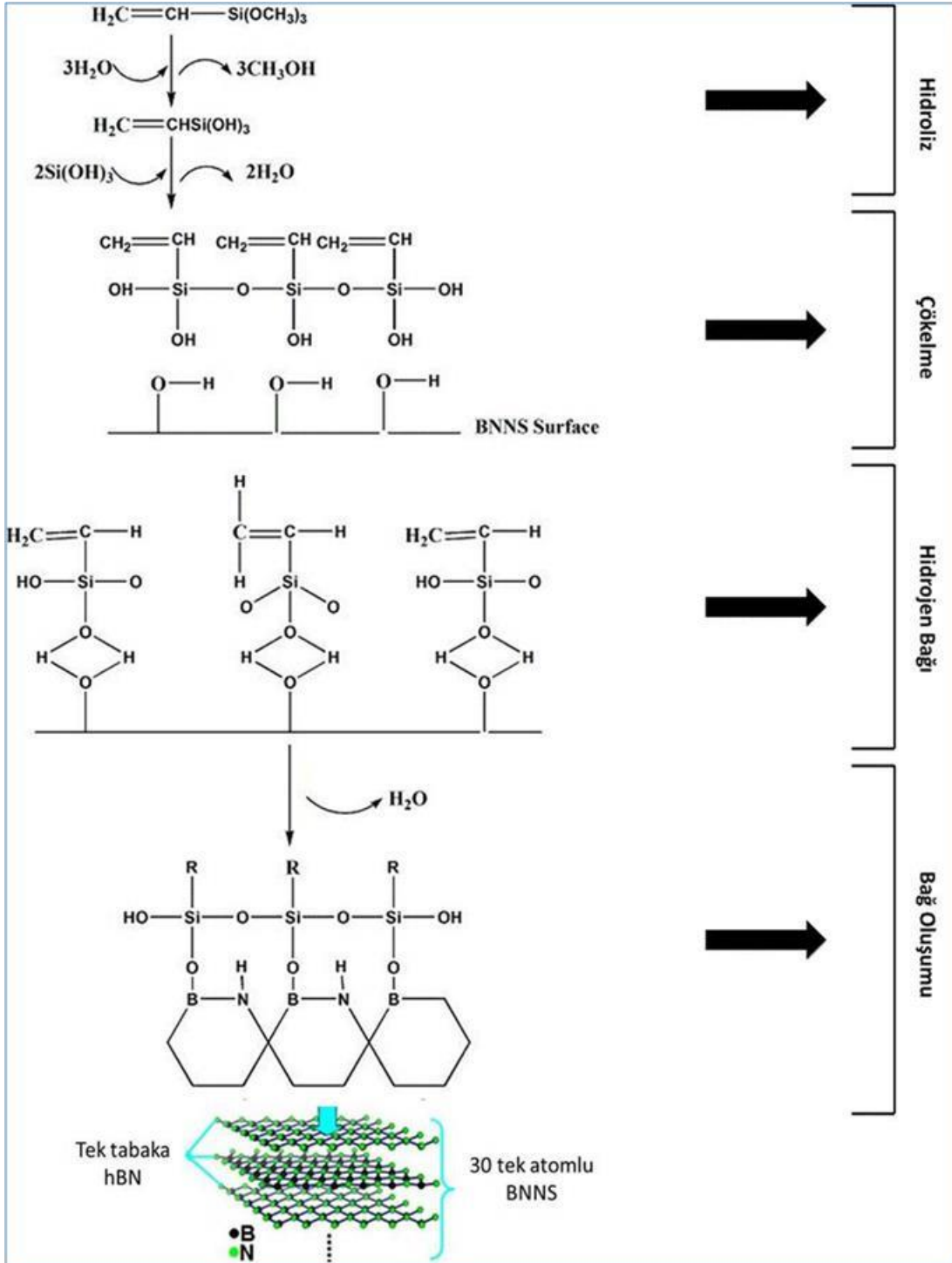
dağıtıcı olarak kullanılan DMF ve kloroform ile (ağırlıkça 6:1) süspansiyon hazırlanmıştır. 300 ile 400 mikro metre arasında olan hekzagonal bor nitrür tozlarının aglomere yapısını açmak, tane boyutunu düşürmek ve hekzagonal bor nitrür plakalarını birbirinden ayırmak ve BNNS elde etmek amacıyla, dağıtıcı olarak dimethylformamide (DMF) ve kloroformdan oluşan bir süspansiyon hazırlanmaktadır. Bu süspansiyonda DMF, kloroform ve hBN, sırasıyla ağırlıkça %94, %1, %5 kullanılmıştır. Hazırlanan süspansiyon yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci cihazından 20 çevrim olmak üzere geçirilmiş, ardından süzülerek, 80°C’de 24 saat bekletilerek DMF ve kloroformun yapıdan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu işleme ait işlem şeması Şekil 2.6’da verilmiştir. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden tabakalarının birbirinden ayrılması için geçirilen hekzagonal bor nitrürün, 20 çevrim sayısının uygun değer çevrim sayısı olduğunu belirlemek amacıyla sırasıyla 10, 20 ve 40 çevrim sayılarında süspansiyondan numuneler alınmış, numunelerin plaka yapıları taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir.



Şekil 2.6. Yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci ile BNNS eldesi akım şeması

2.1.4. Tabakalara ayrılmış hekzagonal bor nitrür (BNNS) silan modifikasyonu

Başlangıç tozu olan hekzagonal bor nitrür (hBN) tozundan tabakalarına ayrılmış bor nitrür (BNNS) elde etmek amacıyla yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci kullanılmıştır. Başlangıç tozu olarak kullanılan hBN'in dağıtılmasının ardından, oldukça ince katmanlı büyük plaka boylarına sahip bor nitrür nano tabakaları elde edilmiştir. BNNS tozlarının silanlanmasının temel amacı, kullanılacak olan polimer matris ile katkı malzemesi olan BNNS'in arasındaki uyumluluğu arttırmak, buna ek olarak da matris-katkı malzemesi arayüzeyini uygun hale getirmektir. Şekil 2.7'de çalışmada izlenen silan yüzey modifikasyon süreci gösterilmektedir. Etanol ve saf su karışımından hazırlanan solüsyon pH değerinin 4 olması amacıyla sülfürik asit kullanılarak hazırlanmıştır.

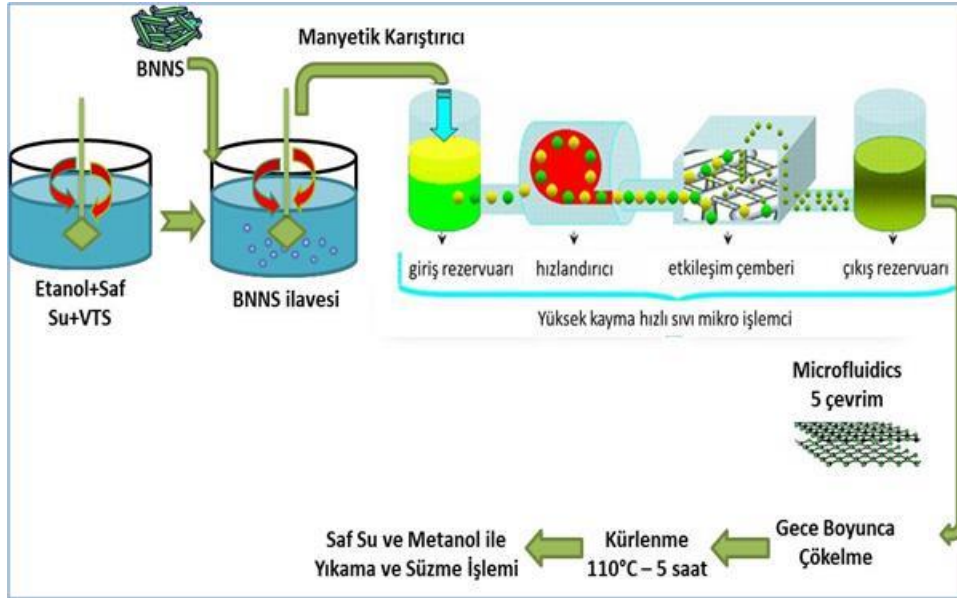


Şekil 2.7. Silanlama prosesinin şematik gösterimi

Kaynak: Seyhan, 2009

Bu aşama sonrasında, süspansiyona eklenecek olan VTS miktarı BNNSs in ağırlıkça %3'ü olarak belirlenmiştir. Süspansiyon manyetik karıştırıcıda 15 dakika boyunca 50°C 'de karıştırılmış, sonra BNNS sisteme ilave edilmiş ve karıştırma işlemi

aynı sıcaklıkta devam ettirilmiştir. Homojen bir karışım elde etmek amacıyla, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden katkı malzemesi silan bağlayıcı ajan karışımı 5 çevrim olmak üzere geçirilmiştir. BNNSs yüzeyi ve silan bağlayıcı ajan arasında hidrojen bağlarının oluşması için, yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemciden alınan süspansiyon bir gece boyunca oda sıcaklığında çökmesi için bekletilmiştir. Çökeltme işleminin ardından, süspansiyonun tamamı filtreden geçirilerek, etüvde 110°C’de 5 saat boyunca uçucuların uzaklaştırılması ve siloksan ağının oluşması için kürlenme işlemine tabii tutulmuştur. Etüvden alınan son ürün, birkaç kez saf su ve metanol ile yıkanmıştır. Metanol, BNNSs yüzeyine kimyasal olarak değil, sadece fiziksel olarak bağlanan silan bağlayıcı ajan moleküllerini ortadan kaldırdığı için kullanılmıştır. Şekil 2.8’de silan modifikasyonu prosesi akım şeması verilmiştir.

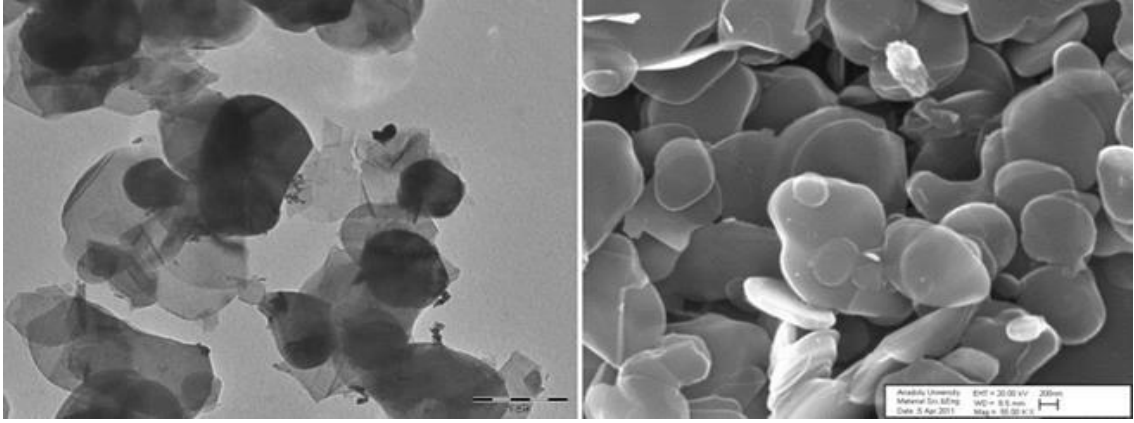


Şekil 2.8. Silanlama süreci akım şeması

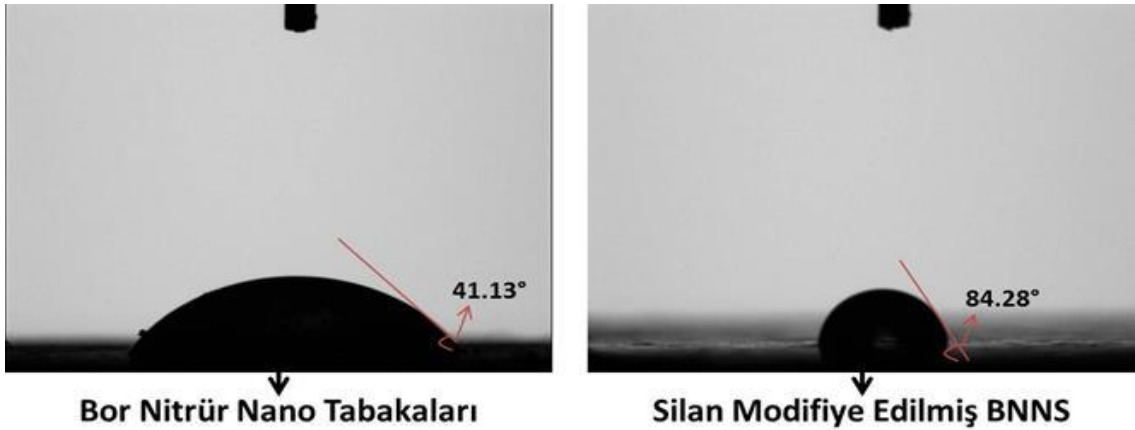
2.1.5. BNNS slerin karakterizasyonu

Başlangıç tozunda aglomere halde olan plakaların yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci kullanılarak dağıtılması işlemi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapılan SEM incelemeleri sonucunda yüksek kayma hızlı sıvı mikro işlemci tekniği ile 20 çevrim yapılarak istenilen plakaların elde edilebileceği belirlenmiştir. SEM incelemesi sonucunda plakaların tabakalarının 1 mikron ve üzerinde olmasına rağmen, kalınlıklarının nano seviyede olduğu belirlenmiştir, detaylı kalınlık analizi için geçirimli

elektron mikroskobu analizi gerçekleştirilmiştir. Bu bulgular Şekil 2.9 da a ve b de sırasıyla TEM ve SEM için verilmiştir.



Şekil 2.9. a ve b TEM ve SEM görüntüleri



Şekil 2.10. Temas açısı ölçümleri

Yapılan temas açısı ölçümleri sonucunda elde edilen grafikler neticesinde beklenildiği üzere silan ile modifiye edilmiş BNNS'lerin hidrofobik özelliklerinden belirgin bir artış meydana gelmiştir. BNNS'lerin ortalama temas açısı $41,13^\circ$ olarak ölçülürken silan modifiyeli BNNS'lerin ortalama temas açısı $84,28^\circ$ 'ye yükselmiştir. Temas açısı ölçümü sırasında alınan 20 saniyelik temas açısı değerlerini barındıran grafik Şekil 2.10'da dir. Temas açısı analizleri sonucunda normal şartlar altında hidrofilik bir yapı gösteren bor nitrid tabakalarının yüzeylerinin silan ajanı ile kaplanmasının ardından hidrofobik bir özellik gösterdikleri gözlemlenmektedir. Elde edilen temas açısı sonuçları ile kimyasal olarak bağlanmış silan ajanlarının hidrofobik yapı oluşturduğu

sonucuna varılmaktadır. BNNT'lerin silan kimyasalı ile modifiye edilmesi ile birlikte hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya geçişin gerçekleştiği açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

2.2. Elektro Eğirme Yöntemi İle Nano Tabakalı Hekzagonal Bor Nitrür (BNNSs) Katkılı PMMA Nanofiberlerin Üretimi

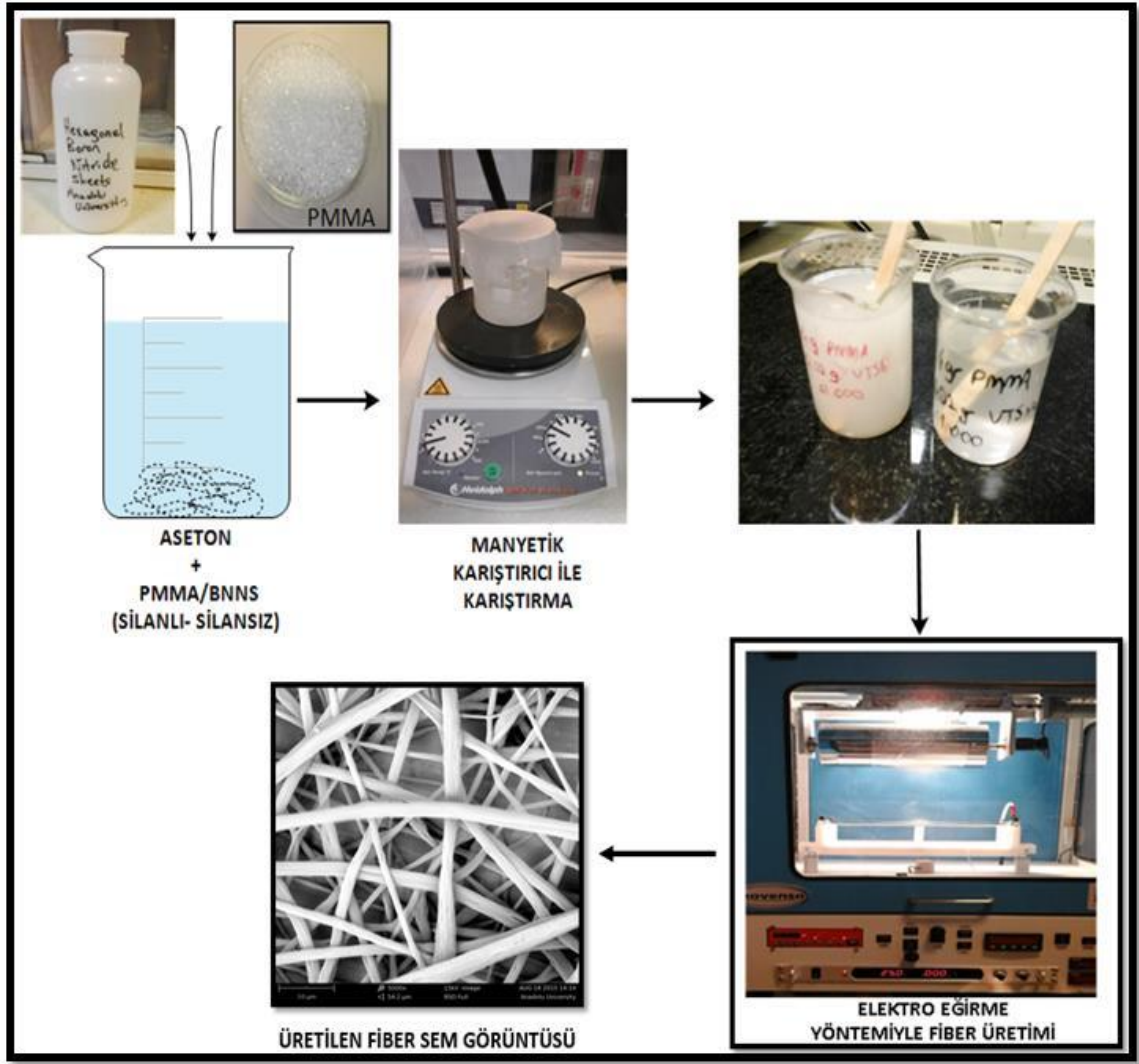
Elektro eğirme metoduyla elde edilen fiberlerin morfolojisini etkileyen faktörler genel olarak üç başlık altında toplanabilir:

- Çözelti değişkenleri: Çözücünün cinsi, kullanılan polimerin cinsi, molekül ağırlığı, çözeltinin viskozitesi, konsantrasyonu, iletkenliği, yüzey gerilimi.
- İşlem değişkenleri: Yüksek gerilim voltajı, polimerin akış hızı, toplayıcı ve enjektör tipi uç arasında gerilimin değeri, toplayıcı ve enjektör tipi uç arasındaki mesafe
- Çevresel değişkenler: Sıcaklık, bağıl nem, vakum gibi değişkenler. [9]

Bu değişkenler baz alınarak solüsyon hazırlama evresine geçilmiştir.

2.2.1. Nano tabakalı hekzagonal bor nitrür (BNNS) – PMMA solüsyonunun hazırlanması ve nanofiberlerin üretim aşaması

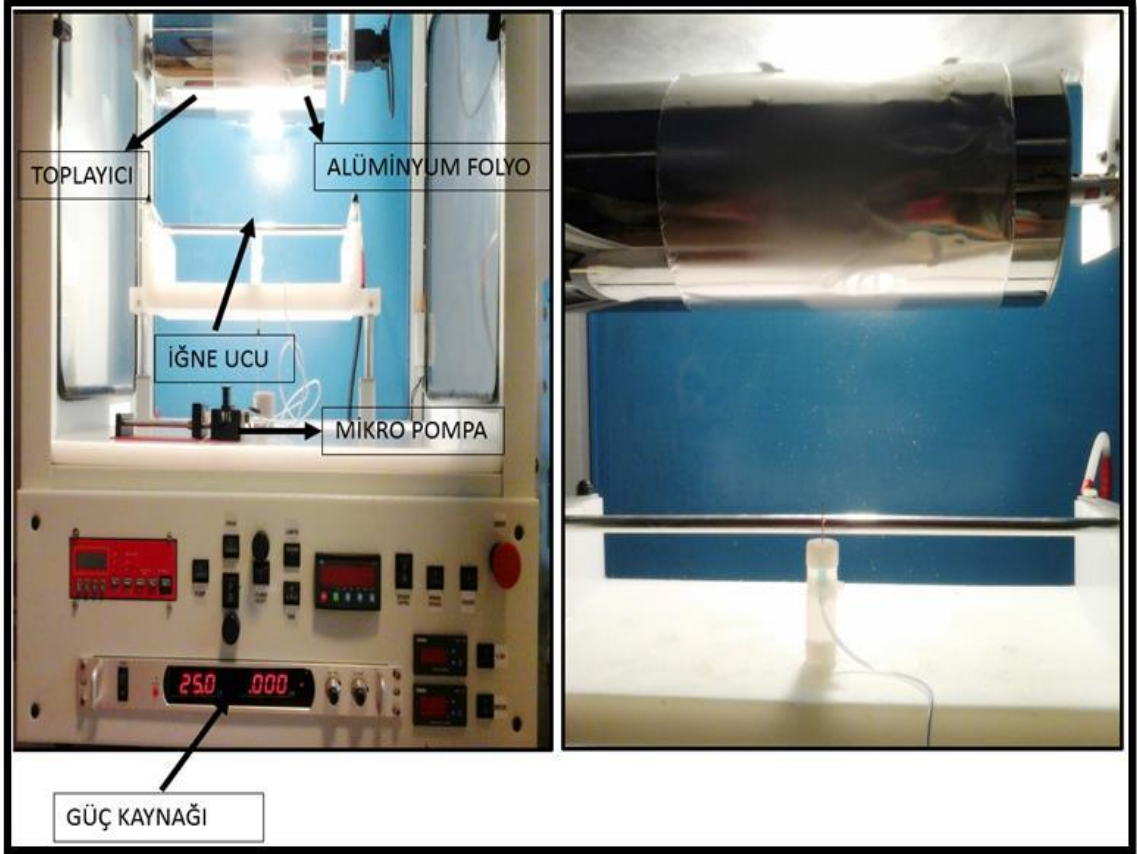
Yukarıda belirtilen elektro eğirme metoduyla elde edilen fiberlerin morfolojisini etkileyen faktörler baz alınarak, ilk olarak nanolif üretiminde çözücü etkisini gözlemlemek için kütlece % 2, 4, 6 oranındaki averaj molekül ağırlığı 81.000 g/mol olan PMMA ve %1 BNNS içeren karışım 100 er ml olmak üzere aseton, kloroform, toluen, dimetilformamid/tetrahidrofur (DMF/THF 2:1) içerisinde manyetik karıştırıcıda 3 saat süre ile 250 rpm hızında ayrı ayrı karıştırılarak farklı çözeltiler hazırlandı. Elektrosinning parametrelerinin üretilen nanoliflerin özelliklerine etkisini gözlemlemek için yapılacak çalışmalarda en iyi çözücünün aseton olduğu belirlendi. Öncelikle konsantrasyon ve moleküler ağırlık etkisini görebilmek için kütlece % 2, 4, 6 oranındaki averaj molekül ağırlığı 81.000 g/mol ve 350.000 g/mol PMMA , %1 oranda BNNS ile manyetik karıştırıcıda 3 saat süre ile 250 rpm hızında karıştırılarak çözelti hazırlandı.



Şekil 2.11. Nano-tabakalı heksagonal bor nitrür (BNNS) – PMMA solüsyonunun hazırlanması ve nanofiberlerin üretim aşaması

BNNS/Silan miktarının oluşan fiberin özelliklerine etkisini gözlemlemek için 4 gr PMMA %0.5, 1 ve 1.5 oranlarında silan katkılı ve katkısız BNNS le birleştirildi ve 100 ml aseton içerisinde manyetik karıştırıcıda 3 saat süre ile 250 rpm hızında karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Nanofiberler oluşturmak için (NS-24, Inovenso) marka elektrospin cihazı kullanıldı. Proses normal çevre koşulları altında (yaklaşık 23°C sıcaklık ve %60 nem) yürütüldü. Hazırlanan çözeltiler 20 ml'lik enjektör yardımıyla alındı. Akış hızının fiberin özelliklerine etkisini görmek için 4, 6, 9 ml/saat akış hızlarıyla enjektör ucuna bağlı elektroda besleme yapıldı. Elektriksel potansiyel farktan yararlanarak toplayıcı ve enjektör tipi uç arasında gerilimin fiberin özelliklerine etkisini görmek için 22, 25, 28 kV gerilim sağlandı. Toplayıcı ve enjektör tipi uç

arasındaki mesafenin fiberin özelliklerine etkisini gözlemlemek için mesafe 13, 15, 19 cm olarak belirlendi. Silindir toplayıcı üzerine sarılan 50x30 mm boyutlarındaki dikdörtgen alüminyum folyo toplayıcı olarak kullanıldı.



Görsel 2.1. *Elektro eğirme deney düzeneği*

Aşağıdaki tablolarda optimum değerleri bulmak için yapılan elektro eğirme yöntemi parametreleri yer almaktadır.

Tablo 2.1. 81.000 Molekül Ağırlıklı PMMA / BNNS Elektro Eğirme Yöntemi ile Üretim Çalışmaları

ÇÖZÜCÜ	ÇÖZÜNEN KONSANTRASYONU	VOLTAJ (kV)	AKIŞ HIZI (ml/s)	ARALIK (cm)	SONUÇ	KARAKTERİZASYON
Toluene	100 ml.Toluene 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	20	3	15	Fiber Oluşmadı	SEM+DSC
Toluene	100 ml.Toluene 8 gr. PMMA 0.08 BNNS	16	3	19	Fiber Oluşmadı	SEM+DSC
Toluene	100 ml. Toluene 8 gr. PMMA 0.08 BNNS	15	3	9	Fiber Oluşmadı	SEM+DSC
Toluene	100 ml. Toluene 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	6	19	Fiber Oluşmadı	SEM
Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	26	7	19	Fiber Oluşmadı	SEM
Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	5	19	Fiber Oluşmadı	SEM
Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	24	4	19	Fiber Oluşmadı	SEM
Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	23	4	19	Fiber Oluşmadı	SEM
Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	6	19	Fiber Oluşmadı	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 6 gr. PMMA 0.06 BNNS	23	5	19	Fiber Oluşmadı	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 6 gr.PMMA 0.06 BN 0.06 BNNS	25	6	19	Fiber Oluşmadı	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 8 gr. PMMA 0.08 BNNS	25	6	19	Fiber Oluştı	SEM+DSC

Kloroform	100 ml. Kloroform 8 gr. PMMA 0.08 BNNS	25	6	19	Fiber Oluştur	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 10 gr. PMMA 0.10 BNNS	25	6	19	Fiber Oluştur	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 10 gr. PMMA 0.10 BNNS	25	6	19	Fiber Oluştur	SEM
Kloroform	100 ml. Kloroform 15 gr. PMMA 0.15 BNNS	25	6	19	Fiber Oluştur	SEM
Kloroform	100 ml. Kloroform 15 gr. PMMA 0.15 BNNS	25	6	19	Fiber Oluştur	SEM
Kloroform	100 ml. Kloroform 12 gr. PMMA 0.12 BNNS	25	5	19	Fiber Oluştur	SEM
Kloroform	100 ml. Kloroform 12 gr. PMMA 0.12 BNNS	25	6	19	Fiber Oluştur	SEM
Dmf/Thf	66 ml. Dmf 33 ml. Thf 2 gr. PMMA 0.02 BNNS	25	6	19	Fiber oluştur	SEM
Dmf/Thf	66 ml. Dmf 33 ml. Thf 6 gr. PMMA 0.06 BNNS	25	6	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Dmf/Thf	66 ml. Dmf 33 ml. Thf 2 gr. PMMA 0.02 BNNS	25	6	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Dmf/Thf	66 ml. Dmf 33 ml. Thf 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	22	6	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Dmf/Thf	66 ml. Dmf 33 ml. Thf 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	28	6	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
	66 ml. Dmf					

Dmf/Thf	33 ml. Thf 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	6	19	Fiber oluşturdu	SEM+DSC
Dmf/Thf	66 ml. Dmf 33 ml. Thf 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	22	4	19	Fiber oluşturdu	SEM+DSC
Dmf/Thf	66 ml. Dmf 33 ml. Thf 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	22	9	19	Fiber oluşturdu	SEM
Dmf/Thf	66 ml. Dmf 33 ml. Thf 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	6	19	Fiber oluşturdu	SEM
Dmf/Thf	66 ml. Dmf 33 ml. Thf 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	6	15	Fiber oluşturdu	SEM
Dmf/Thf	66 ml. Dmf 33 ml. Thf 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	6	13	Fiber oluşturdu	SEM

Tablo 2.1. 81.000 Molekül Ağırlıklı PMMA / BNNS-SİLAN Elektro Eğirme Yöntemi ile Üretim Çalışmaları

ÇÖZÜCÜ	ÇÖZÜNEN KONSANTRASYONU	VOLTAJ (kV)	AKIŞ HIZI (ml/sa)	ARALIK (cm)	SONUÇ	KARAKTERİZASYON
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 VTS-BNNS	25	6	19	Fiber oluşturdu	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 VTS-BNNS	25	6	19	Fiber Oluşturdu	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 VTS-BNNS	23	4	19	Fiber oluşturdu	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 8 gr. PMMA 0.08 VTS-BNNS	25	6	19	Fiber oluşturdu	SEM+DSC

Kloroform	100 ml. Kloroform 8 gr. PMMA 0.08 VTS-BNNS	25	9	19	Fiber oluşturdu	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 10 gr. PMMA 0.1 VTS-BNNS	25	6	19	Fiber oluşturdu	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 10 gr. PMMA 0.1 VTS-BNNS	25	9	19	Fiber oluşturdu	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 10 gr. PMMA 0.1 VTS-BNNS	25	6	19	Fiber oluşturdu	SEM+DSC

Tablo 2.2. 350.000 Molekül Ağırlıklı PMMA / BNNS-SİLAN Elektro Eğirme Yöntemi ile Üretim Çalışmaları

ÇÖZÜCÜ	ÇÖZÜNEN KONSANTRASYONU	VOLTAJ (kV)	AKIŞ HIZI (ml/s)	ARALIK (cm)	SONUÇ	KARAKTERİZASYON
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 VTS-BNNS	25	6	19	Fiber oluşturdu	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 VTS-BNNS	25	9	19	Fiber Oluşturdu	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 VTS-BNNS	25	6	15	Fiber oluşturdu	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 VTS-BNNS	25	9	15	Fiber oluşturdu	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 6 gr. PMMA 0.06 VTS-BNNS	25	6	15	Fiber oluşturdu	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 6 gr. PMMA 0.06 VTS-BNNS	25	6	15	Fiber oluşturdu	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 2 gr. PMMA 0.02 VTS-BNNS	25	6	19	Fiber oluşturdu	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 2 gr. PMMA	25	9	19	Fiber	SEM+DSC

	0.02 VTS-BNNS				oluştur	
Aseton	100 ml. Aseton 2 gr. PMMA 0.02 VTS-BNNS	25	6	15	Fiber oluştur	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 2 gr. PMMA 0.02 VTS-BNNS	25	9	15	Fiber oluştur	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 VTS-BNNS	25	6	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 VTS-BNNS	25	6	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 VTS-BNNS	25	9	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 6 gr. PMMA 0.06 VTS-BNNS	25	6	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 6 gr. PMMA 0.06 VTS-BNNS	25	9	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 8 gr. PMMA 0.08 VTS-BNNS	25	6	19	Fiber oluştur	SEM+DSC

Tablo 2.3. 81.000 Molekül Ağırlıklı PMMA / BNNS Elektro Eğirme Yöntemi ile Üretim Çalışmaları

ÇÖZÜCÜ	ÇÖZÜNEN KONSANTRASYONU	VOLTAJ (kV)	AKIŞ HIZI (ml/sa)	ARALIK (cm)	SONUÇ	KARAKTERİZASYON
Aseton	100 ml. Aseton 3 gr. PMMA 0.03 -BNNS	25	9	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 3 gr. PMMA 0.03 -BNNS	25	6	19	Fiber Oluştur	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 -BNNS	25	6	19	Fiber Oluştur	SEM+DSC

Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 -BNNS	25	9	19	Fiber Oluştur	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 -BNNS	25	4	19	Fiber Oluştur	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 6 gr. PMMA 0.06 -BNNS	25	9	19	Fiber Oluştur	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 6 gr. PMMA 0.06 -BNNS	25	6	19	Fiber Oluştur	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	6	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	4	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	4	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 6 gr. PMMA 0.06 BNNS	25	6	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 6 gr. PMMA 0.06 BNNS	25	4	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 8 gr. PMMA 0.08 BNNS	25	6	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 8 gr. PMMA 0.08 BNNS	25	9	19	Fiber oluştur	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 8 gr. PMMA 0.08 BNNS	25	6	19	Fiber oluştur	SEM+DSC

Tablo 2.4. BNNS Etkisini Görmek İçin Yapılan Çalışmalar (350.000 Molekül Ağırlıklı PMMA)

ÇÖZÜCÜ	ÇÖZÜNEN KONSANTRASYONU	VOLTAJ (kV)	AKIŞ HIZI (ml/sa)	ARALIK (cm)	SONUÇ	KARAKTERİZASYON
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.02 -BNNS	25	6	19	Fiber oluştu	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.02 -BNNS	25	9	19	Fiber oluştu	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.06 -BNNS	25	9	19	Fiber oluştu	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.06 -BNNS	25	6	19	Fiber oluştu	SEM+DSC

Tablo 2.5. Ek Olarak Yapılan Çalışmalar (81.000 Mw PMMA)

ÇÖZÜCÜ	ÇÖZÜNEN KONSANTRASYONU	VOLTAJ (kV)	AKIŞ HIZI (ml/sa)	ARALIK (cm)	SONUÇ	KARAKTERİZASYON
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 -BNNS	25	9	13	Fiber oluştu	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA 0.04 -BNNS	22	6	19	Fiber oluştu	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 2 gr. PMMA 0.02 BNNS	25	6	19	Fiber oluştu	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	22	6	19	Fiber oluştu	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	28	6	19	Fiber oluştu	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	4	19	Fiber oluştu	SEM+DSC

Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	9	19	Fiber oluştı	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	6	15	Fiber oluştı	SEM+DSC
Kloroform	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	6	13	Fiber oluştı	SEM+DSC
Toluene	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	6	13	Fiber oluşmadı	SEM+DSC
Toluene	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	6	15	Fiber oluşmadı	SEM+DSC
Toluene	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	4	19	Fiber oluşmadı	SEM+DSC
Toluene	100 ml. Kloroform 4 gr. PMMA 0.04 BNNS	25	9	19	Fiber oluşmadı	SEM+DSC

Tablo 2.6. Silan Etkisini Görmek İçin Yapılan Çalışmalar (81.000-350.000 molekül ağırlıklı PMMA)

ÇÖZÜCÜ	ÇÖZÜNEN KONSANTRASYONU	VOLTAJ (kV)	AKIŞ HIZI (ml/sa)	ARALIK (cm)	SONUÇ	KARAKTERİZASYON
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA(81.000) 0.02 – VTSSiz BNNS	25	6	19	Fiber oluştı	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA(81.000) 0.02 – VTSLi BNNS	25	6	19	Fiber oluştı	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA(81.000) 0.04 – VTSSiz BNNS	25	6	19	Fiber oluştı	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA(81.000) 0.04 – VTSLi BNNS	25	6	19	Fiber oluştı	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4 gr. PMMA(81.000)	25	6	19	Fiber	SEM+DSC

	0.06 – VTSSiz BNNS (C-5)				oluştı	
Aseton	100 ml. Aseton 4gr. PMMA(81.000) 0.06 – VTSLi BNNS	25	6	19	Fiber oluştı	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4gr. PMMA(350.000) 0.02 – VTSSiz BNNS	25	6	19	Fiber oluştı	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4gr. PMMA(350.000) 0.02 – VTSLi BNNS	25	6	19	Fiber oluştı	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4gr. PMMA(350.000) 0.06 – VTSSiz BNNS	25	6	19	Fiber oluştı	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4gr. PMMA(350.000) 0.06 – VTSLi BNNS	25	9	19	Fiber oluştı	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4gr. PMMA(350.000) 0.04 – VTSSiz BNNS	25	9	19	Fiber oluştı	SEM+DSC
Aseton	100 ml. Aseton 4gr. PMMA(350.000) 0.02 – VTSLi BNNS	25	9	19	Fiber oluştı	SEM+DSC

Tablo 2.7 . Çözücünün fiber morfolojisine etkisini gözlemek için seçilen elektro eğirme parametreleri

ÇÖZÜCÜ	Konsantrasyon (wt %)	Uygulanan Voltaj (Kv)	Akış Hızı (ml/h)	Aralık (cm)	Molekül Ağırlığı (PMMA) (g/mol)
ASETON Kloroform Toluen DMF/THF	4	25	6	19	81.000

Tablo 2.8. İşlem değişkenlerinin fiber morfolojisine etkisini gözlemek için seçilen elektro eğirme parametreleri

ÇÖZÜCÜ	Konsantrasyon (wt %)	Uygulanan Voltaj (Kv)	Akış Hızı (ml/h)	Aralık (cm)	Molekül Ağırlığı (PMMA) (g/mol)
ASETON KLOOROFORM TOLUEN DMF/THF	0.02	25	6	19	81.000
	0.04				
	0.06				
	4	22	6	19	81.000
		25			
		28			
	4	25	4	19	81.000
			6		
			9		
	4	25	6	13	81.000
15					
19					
4	25	6	19	81.000	
				350.000	

Tablo 2.9. Silan miktarının fiber morfolojisine etkisini gözlemek için seçilen elektro eğirme parametreleri

ÇÖZÜCÜ	Silan Miktarı (wt %)	Uygulanan Voltaj (Kv)	Akış Hızı (ml/h)	Aralık (cm)	Molekül Ağırlığı (PMMA) (g/mol)
ASETON	0.02	25	6	19	81.000
	0.04				
	0.06				

Tablo 2.10. BNNS miktarının fiber morfolojisine etkisini gözlemlemek için seçilen elektro eğirme parametreleri

ÇÖZÜCÜ	BNNS Miktarı (wt %)	Uygulanan Voltaj (Kv)	Akış Hızı (ml/h)	Aralık (cm)	Molekül Ağırlığı (PMMA) (g/mol)
ASETON	0.02 0.04 0.06	25	6	19	81.000

2.2.2. Taramalı elektron mikroskopun (SEM)

Üretimi yapılan nanoliflerin yapısı Zeiss Supra 50 VP taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. 15 kV hızlandırma voltajı ile ikincil elektron görüntüsü alınan numunelere iletkenlik kazandırmak amacıyla numune yüzeyleri inceleme öncesinde AGAR sputter coater kullanılarak 45 saniye boyunca altın kaplanmıştır.

2.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetrede örnek ve referansın sıcaklıkları yine düzenli bir hızla artırılır, ancak her ikisinin sıcaklığının aynı olması için örnek veya referansa dışardan gereken miktarda ısı ilavesi yapılır. İlave edilen ısı (kaydedilir), örnekte oluşan endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar sonucu kaybedilen veya kazanılan ısıyı karşılar. Diferansiyel Taramalı Kalorimetrede ısıtıcılar örnek ve referans kaplarının çok yakınına yerleştirilmiştir. Kefelerde bir sıcaklık farkı algılandığında, örnek ve referanstaki soğuk olanın sıcaklığı diğeri ile aynı seviyeye gelecek miktarda ısı verilir. Isıtma hızı örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir. Ağırlıkları 5 ile 10 miligram arasında hazırlanan, 81.000 g/mol ve 350.000 g/mol molekül ağırlıklı granül haldeki PMMA, elektro-eğirme yöntemiyle üretilen PMMA ve PMMA+BNNS karışımı numuneleri, ergime sıcaklıklarının ve camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenebilmesi için Tzero alüminyum kefelere hava almayacak şekilde preslenip, DSC Q2000 – TA Instrument cihazı kullanılarak, 5°C/dk ile 140 °C ye ısıtılmıştır. Burada 5dak. beklenilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan numune 5°C/dk hızla 250°C ye ısıtılarak malzemenin camsı geçiş sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları tayin edilmiştir.

2.2.4. Reolojik ölçümler

Filament sarma prosesi sırasında uygulanacak olan BNNS katkılı PMMA/VE reçinelerin akış özelliklerini incelemek ve süreç parametrelerin optimizasyonu amacıyla ilk basta BNNS /VE epoksi reçinelerin reolojik özellikler incelenmiştir. Reolojik ölçümler için ThermoScientific HAAKE-MARS-III cihazı kullanılarak yapılmıştır. VE-epoksi reçinesi katkısız ve son üründe (0.3, 0.5 ve % 1 ağı.) olacak şekilde hazırlanmış ve viskozitedeki değişim kayma hızına göre değişimi rotasyonel test ile gerçekleştirilmiştir. Testler konik plaka kullanılarak 10 Hz de 30 ve 40°C gerçekleştirilerek ön ısıtmanın akış üzerinde etkisi olup olmayacağı incelenmiştir. Reolojik karakterizasyon testleri hâlihazırda farklı süspansiyonlar için devam etmektedir. Özellikle reçine jelleşme zamanının BNNS ve PMMA katkısı ile nasıl değiştiğine önem verilmektedir.

2.3. BNNS Katkılı PMMA nın Vinil Ester ile Karışımı

PMMA ve PMMA/BNNS karışımının reçinenin özelliklerine etkisinin gözlemlenmesi için çeşitli karışımlar hazırlandı. Bu çalışmada POLİYA Polives 701 bisfenol epoksi esaslı vinil-ester termoset reçine kullanıldı. İlk olarak katkısız 100 gr vinil-ester reçine (Poliver 701) %0.2 oranda Kobalt naftalin ve %2 oranda Bütönox M60 peroksit ile karıştırıldı. Karışım kalıba dökülüp oda sıcaklığında kürlenmeye bırakıldı. Daha sonra granül halde ki PMMA oranının reçinenin özelliklerine etkisini gözlemlenmek için 100 gr vinilester reçine (Polives 701) ,%0.2 oranda Co ve %2 oranda Bütönox M60 ile karıştırıldı. Bu işlemler Görsel 2.2 de verilmiştir.



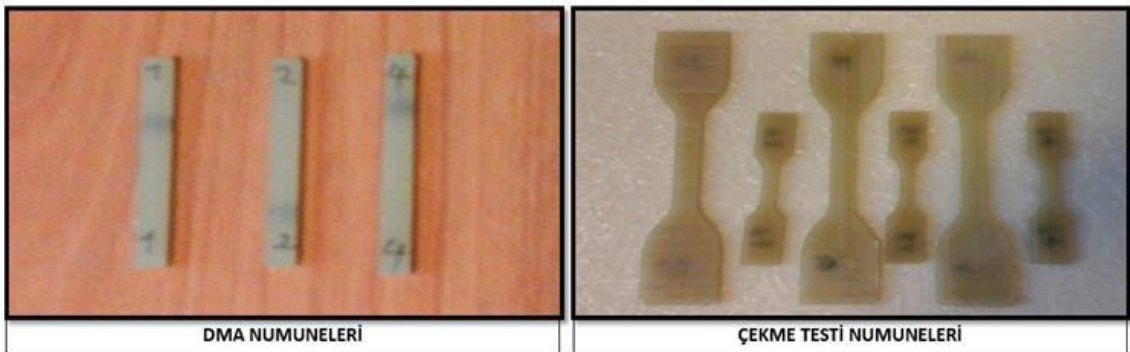
Görsel 2.2. BNNS katkılı PMMA'nın vinil ester ile karışımı prosesi

Vinilester içerisinde ki %45 oranında mevcut olan stirenden bir miktar uçuruldu ve uçan miktar belirlendi. Uçan miktar kadar sitiren içerisine atılan %5 oranlı PMMA (molekül ağırlığı: 81.000 g/mol, 350000 g/mol) nın çeker ocak altında manyetik karıştırıcıda 24 saat süre ile 250 rpm hızında karıştırılarak çözünmesi sağlandı.



Görsel 2.3. PMMA katkılı vinilester kompozitler

Stiren içerisinde çözünen PMMA reçine içerisine eklendi, karıştırıldıktan sonra tekrar kalıba dökme işlemi uygulandı ve karışım 120 °C de 2 saat kürlenmeye bırakıldı. Aynı prosedür elektro eğirme yöntemi ile oluşan fiberlerle de tekrarlandı. Üretilen BNNS+Silan katkılı 81.000 g/mol ve 350000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA dan oluşan nanofiberler vinilester reçine içerisine atıldı ve çözünmesi sağladı. Daha sonra reçine karışımı %0.2 oranda Co ve %2 oranda Bütonox M60 ile karıştırıldı ve kalıba dökülüp kürlenmeye bırakıldı. Elektro eğirme ile elde edilen kompozitlerde sitiren uçurma işlemine gerek kalmadı. Bu çalışmada PMMA nın seçilmesinin bir diğer nedeni oda sıcaklığında sitiren içerisinde rahat bir şekilde erimesidir.



Görsel 2.4. Plakalardan kesilen DMA ve çekme testi numuneleri

2.3.1 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

DSC analizi, DSC Q2000 - TA Instrument cihazı kullanılarak N₂ ortamında gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkları 15 ile 20 miligram arasında hazırlanan, katkısız vinilester, 81.000 g/mol ve 350.000 g/mol molekül ağırlıklı granül PMMA içeren, 81.000 g/mol ve 350.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ve BNNS ile üretilmiş fiber içeren vinilester kompozit numuneleri, ergime sıcaklıklarının ve camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenebilmesi için Tzero alüminyum kefelere hava almayacak şekilde preslenip, DSC Q2000 – TA Instrument cihazı kullanılarak, 5°C/dk ile 140°C ye ısıtılmıştır. Burada 5 dakika beklenilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan numune 5°C/dk hızla 250°C ye ısıtılarak malzemenin camsı geçiş sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları tayin edilmiştir.

2.3.2. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Sıcaklığa bağlı olarak mekanik özelliklerdeki değişimler DMA Q800 – TA Instrument cihazı ile incelenmiştir. Uzunluğu 35 mm, genişliği 3,5 mm ve kalınlığı 2 mm olacak şekilde hazırlanan numuneler 10 Hz frekans ile % 0,1'lik statik gerinme uygulanarak, dakikada 3°C'lik ısıtma hızıyla, -25°C - 180°C arasında test edilmiştir. Depolama modülü (E', storage modülü), kayıp modülü (E'', loss modülü) ve ikisinin oranı olan $\tan \delta$ (E''/E') sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüştür.

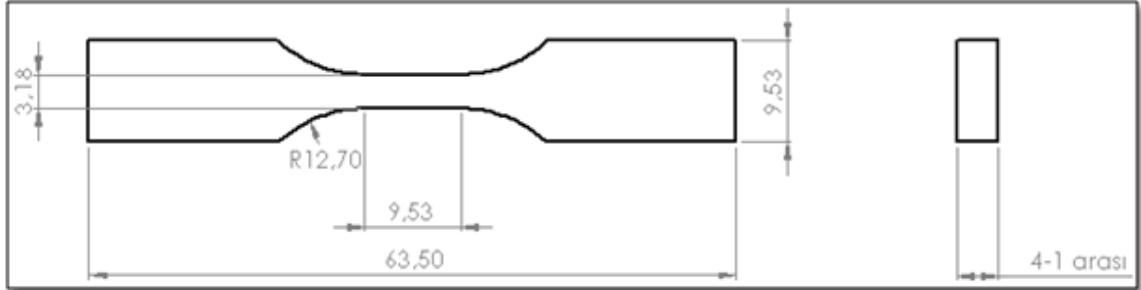
2.3.3. Termomekanik analiz (TMA)

TMA analizi, TMA Q400 – TA Instrument cihazı kullanılarak N₂ ortamında gerçekleştirilmiştir. Analiz genleşme probu ile modulated metod - modül 5°C'lik ısıtma hızıyla, 25°C - 250°C arasında gerçekleştirilmiştir. Analizler dikdörtgen kesit yüzeyi (2mmx3mm) ve kalınlığı 5 mm olarak hazırlanan numunelere uygulanmıştır. Analiz sonrasında kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve ısıl genleşme katsayıları tersinir (reversing) boyut değişim eğriden belirlenmiştir.

2.3.4. Çekme testi deneyleri

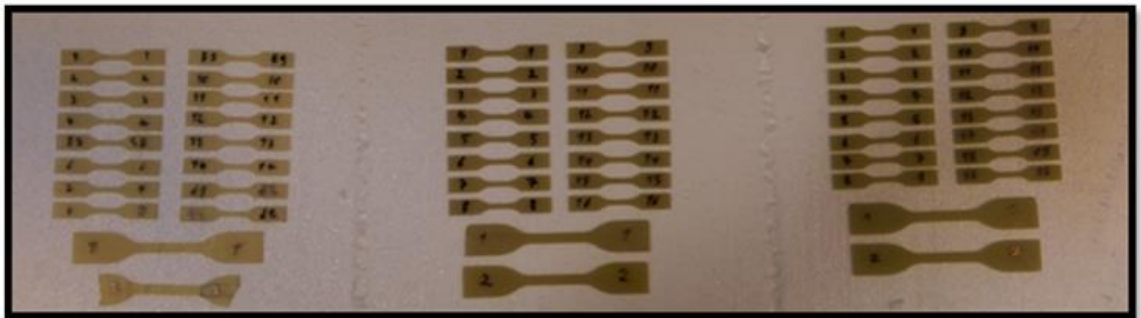
Vinilester reçine içine takviye edilen PMMA polimerinin çekme özelliklerine etkisinin belirlenmesi amacı ile katkısız, molekül ağırlığı 81000 olan PMMA katkılı ve molekül ağırlığı 350000 olan PMMA katkılı polimerlere ASTM D638-14 standardına uygun çekme deneyleri yapılmıştır. Deneylerde, mevcutta sınırlı malzeme

bulduğunda veya sınırlı alandan çok sayıda numune elde edilmek istenildiğinde kullanılması önerilen, aşağıda Şekil 2.12 de genel ölçüleri verilen tip 5 numuneler kullanılmıştır.



Şekil 2.12. ASTM D638-14 tip 5 numune ölçüleri

Kalıba dökülerek elde edilen polimer plakalarının, ön ve arka yüzlerinin düzlenerek paralel hale getirilmesi ve kalınlıklarının standartta geçen değer aralığına indirilmesi amacı ile plakaların ön ve arka yüzlerinden eşit miktarlarda talaş kaldırılmıştır. Standartta göre üç boyutlu çizimleri yapıp, plaka boyutlarına mümkün olan en çok miktarda yerleşecek şekilde istiflenen numuneler, bilgisayar nümerik kontrollü (CNC) freze ile istenilen geometride kesilmiştir. Aşağıda görülen numuneler, yüzeylerindeki olası çatlak, çizik ve kusurlar için incelenmiştir. Numaralarına göre kalınlık ve genişlikleri not edilen numunelerin çekme işlemi Instron 5944 çekme cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.13. 3 farklı plakadan elde edilen ASTM D638-14 standardında çekme numuneleri

Cihazın tutamakları arasındaki mesafe, standartta tip 5 numune için verilen 25.4 mm kadar açılmıştır. Her numune cihazın tutamaklarına, numunelerin boyca eksenleri,

çekme yönüne paralel olacak şekilde hizalanmıştır. Hizalama işlemi için tutamaktaki çentikler görsel olarak referans alınmıştır.

Çekme işlemi esnasında numuneler üzerinde oluşan gerilmelerin gözlenmesi amacı ile de aşağıda görülen Instron marka 2630-102 katalog numaralı ekstansiyometre kullanılmış. Ekstansiyometre tip 5 numuneler için belirlenmiş olan master boyunda (7.62 mm) numune üzerine takılarak deneylere başlanmıştır.

Tutamakların kapanması sırasında numuneler üzerinde oluşan gerilmeler giderilmiş ve bu noktadaki gerinme değeri referans kabul edilerek deneylere başlanmıştır. Deneylerde 1 mm/dk. sabit çekme hızı kullanılmıştır. Çekme sırasında; cihazın çeneleri arasındaki mesafe, yük hücresinde okunan kuvvet değeri, ekstansiyometreden gelen gerinme değerleri ve zaman numune kopana kadar senkronize bir şekilde kaydedilerek gerilme-gerinme grafikleri elde edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Elektro Eğirme Yöntemi İle Nano-Fiber Üretimi

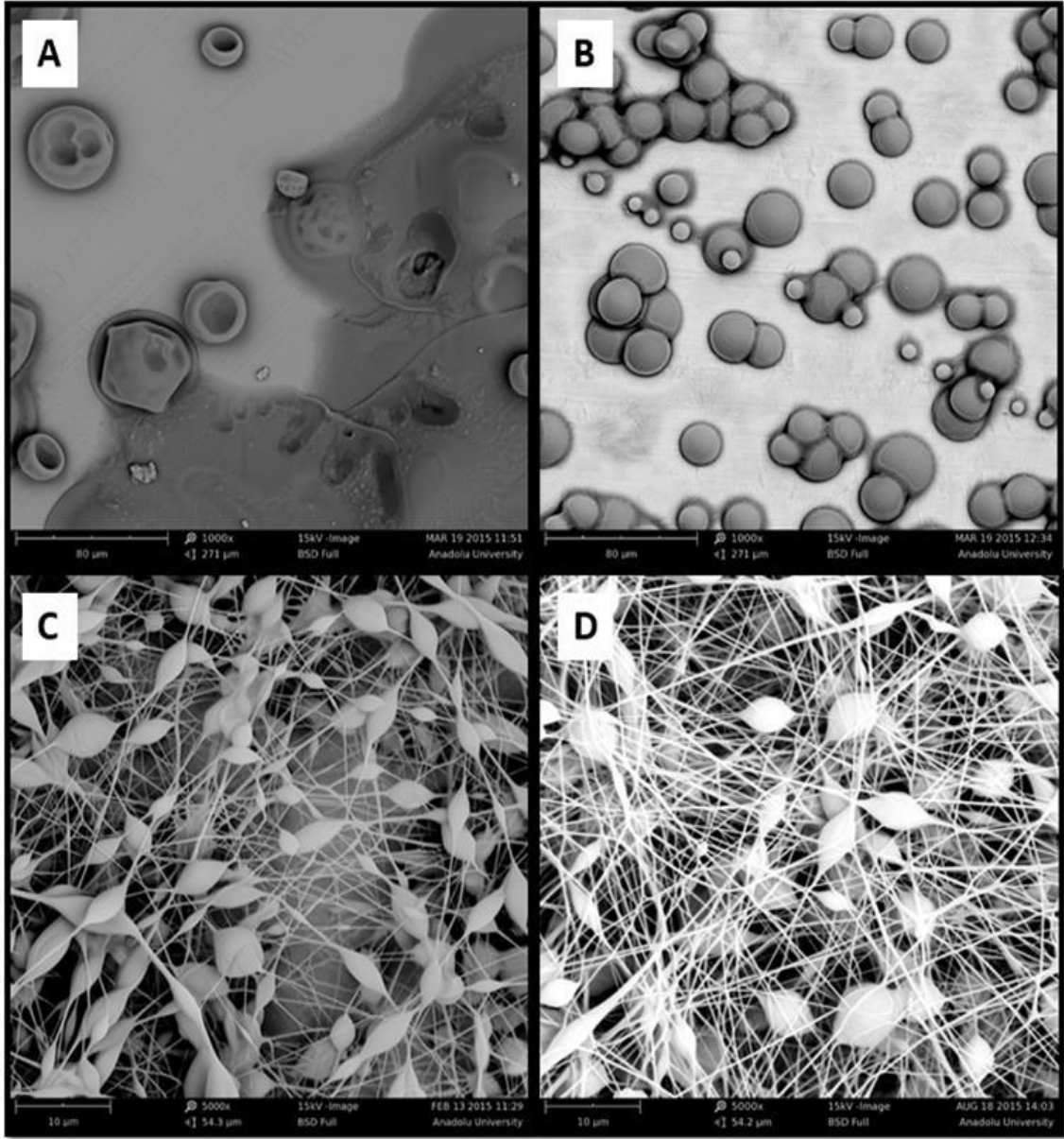
3.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak elektro eğirme yöntemine etki eden çözücü cinsi, polimer konsantrasyonu, akış hızı, uygulanan voltaj, toplayıcı ve enjektör tipi uç arasındaki mesafe, polimerin molekül ağırlığı, çözeltide ki BNNS ve silan yüzdeleri gibi çözelti değişkenlerinin ve işlem değişkenlerinin fiber morfolojisine etkisini gösteren değişkenler incelenmiştir.

3.1.1.1. *Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine çözücü cinsi etkisi*

Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine çözücü cinsi etkisinin gözlemlenebilmesi için aşağıdaki parametreler seçilmiştir.

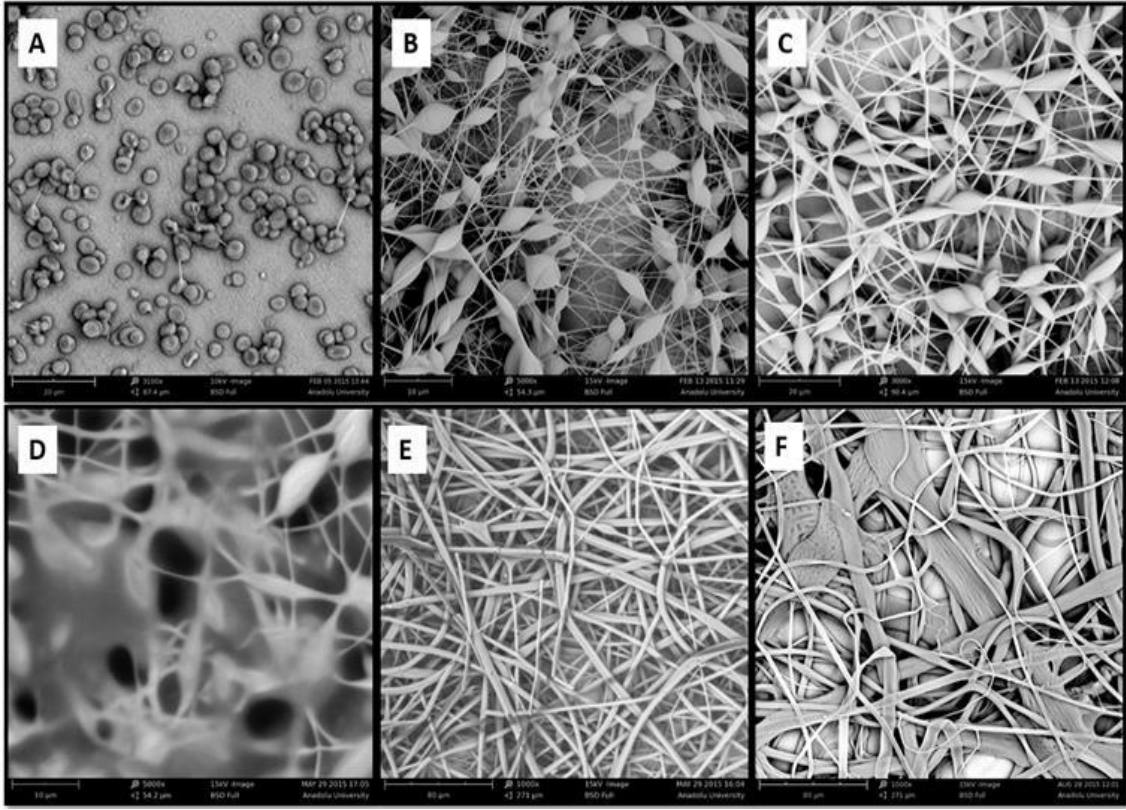
Çözelti değişkenleri olarak en önemli özelliklerden biri çözeltiyi oluşturan çözücünün ve polimerin cinsidir.[10] Çözücü cinsinin üretilen fiber morfolojisine etkisini gözlemek için polimer cinsi olarak PMMA (81.000 g/mol) seçilmiş ve voltaj değeri 25 kv, akış hızı 6 ml/h, aralık 19 cm ve PMMA konsantrasyonu %4 olmak üzere değerler sabit tutulmuştur. Aseton, kloroform, toluen, DMF/THF (2:1) miktarı 100 ml olarak sabit tutulmuş, morfolojik farklılıklar 5000x büyütmede incelenmiştir. Görsel 3.1 de görüldüğü üzere, toluen(A) kloroform(B) kullanılarak hazırlanan çözeltilerde elektro eğirme yöntemi sonucunda film oluşumu gözlenmiştir herhangi bir fiber oluşumuna rastlanmamaktadır. Aseton (C) ve DMF/ THF (D) çözücülerinden hazırlanan çözeltilere uygulanan elektro eğirme yöntemi sonucunda fiber oluşumu gözlenmektedir. Boncuklanmanın sebebi elektro eğirme yöntemi parametrelerinden kaynaklanmaktadır.



Görsel 3.1. Farklı çözücülerle elde edilen elektro eğirme yöntemiyle oluşmuş fiberlerin SEM görüntüleri
(A) Toluene, (B) Kloroform, (C) Aseton, (D) DMF/THF

3.1.1.2. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine konsantrasyon etkisi

Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine konsantrasyon etkisinin gözlemlenebilmesi için aşağıdaki parametreler seçilmiştir.

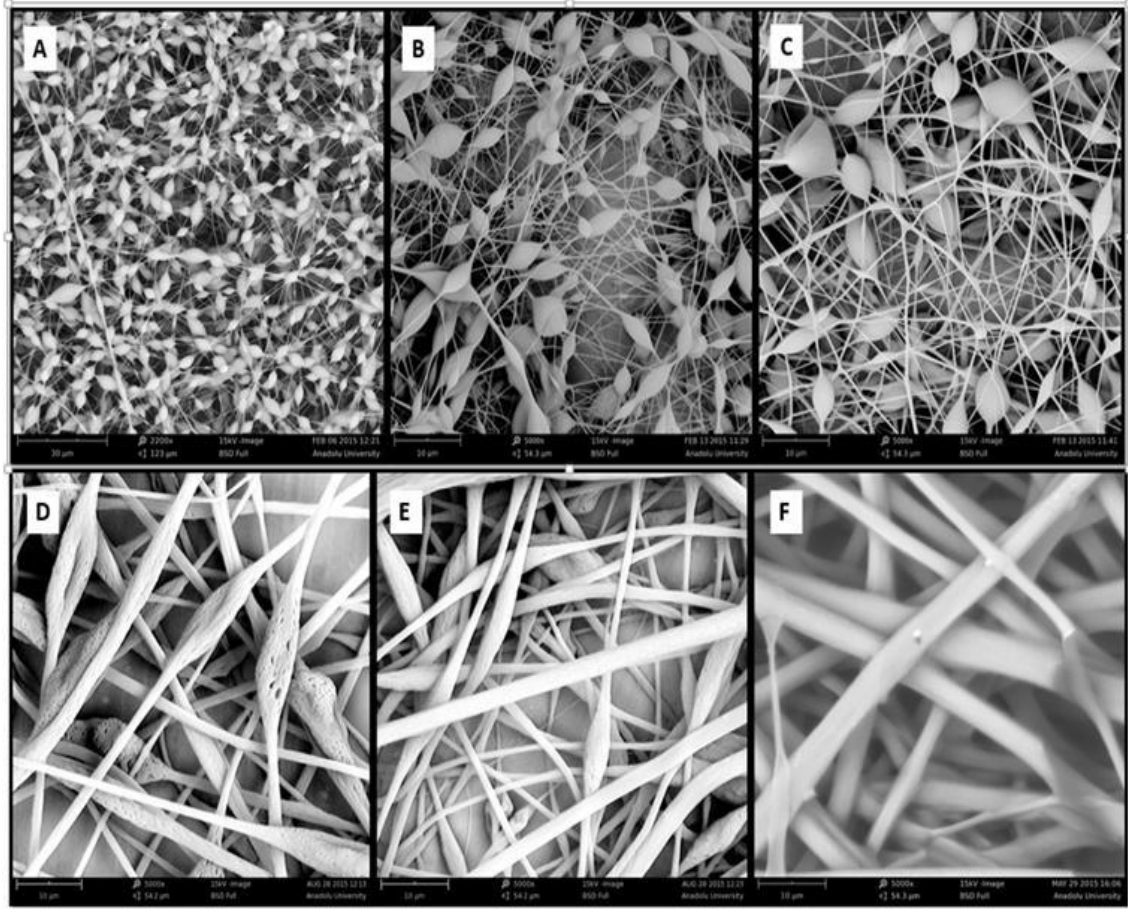


Görsel 3.2. Farklı PMMA konsantrasyonu ile elde edilen elektro eğirme yöntemiyle oluşmuş fiberlerin SEM görüntüleri (A) %2 (81.000 g/mol PMMA), (B) %4 (81.000 g/mol PMMA), (C) %6 (81.000 g/mol PMMA), (D) %2 (350.000 g/mol PMMA), (E) %4 (350.000 g/mol PMMA), (F) %6 (350.000 g/mol PMMA)

Konsantrasyon etkisinin elektro eğirme yöntemiyle oluşturulmuş fiber morfolojisine etkisini gözlemlemek için voltaj değeri 25 kV, akış hızı 6 ml/h, aralık 19 cm sabit tutulmuş ve 81.000 g/mol, 350.000 g/mol molekül ağırlığına sahip olan PMMA lardan üretilen %2, %4 ve %6 konsantrasyonlu fiberlerin sem görüntüleri incelenmiştir. Polimerin konsantrasyonundaki değişim, çözeltiliye eklenen diğer maddeler ve ortamın sıcaklığı, çözeltinin viskozitesini değiştirir. Çözelti viskozitesi fiberin çapını etkilemektedir [11]. Kullanılan çözelti viskozitesi yüksek olduğunda fiber oluşumu zorlaşır veya gerçekleşmez ayrıca besleme ünitesinden polimerin akışı zorlaşır. Viskozitesi düşük olduğunda ise gerekli yüzey gerilimi sağlanamaz ve fiberler üzerinde boncuk oluşumu gözlenir. Görsel 3.2 de görüldüğü gibi konsantrasyonun %2 olması 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA lı üretimde fiberin oluşmamasına 350.000 g/mol lükte de fiberlerde boncukların oluşmasına sebep olurken, %6 konsantrasyonda yapılan üretim lif düzgünsüzlüğü ile, fiber yarıçapında yüksek değerle artışla ve boncuk oluşumu ile sonuçlanmıştır.

3.1.1.3. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine akış hızı etkisi

Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine akış hızı etkisinin gözlemlenebilmesi için aşağıdaki parametreler seçilmiştir.



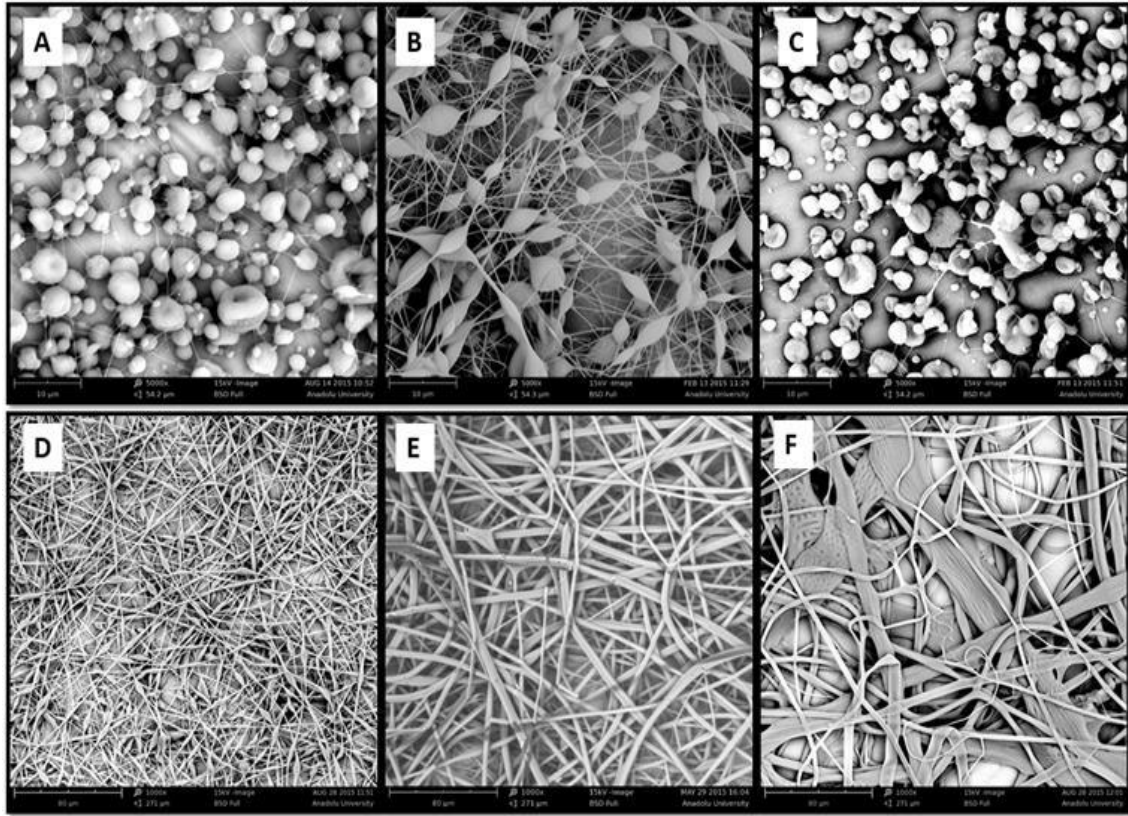
Görsel 3.3. Farklı akış hızı ile elde edilen elektro eğirme yöntemiyle oluşmuş fiberlerin SEM görüntüleri (A) 4 ml/h (81.000 g/mol PMMA), (B) 6 ml/h (81.000 g/mol PMMA), (C) 9 ml/h (81.000 g/mol PMMA), (D) 4 ml/h (350.000 g/mol PMMA), (E) 6 ml/h (350.000 g/mol PMMA), (F) 9 ml/h (350.000 g/mol PMMA)

Elektro eğirme işleminde polimer çözeltisinin akış hızının da fiber yapısının oluşumu üzerinde etkileri vardır [12]. Akış etkisinin elektro eğirme yöntemiyle oluşturulmuş fiber morfolojisine etkisini gözlemlemek için voltaj değeri 25 kV, aralık 19 cm, PMMA molekül ağırlıkları 81.000 g/mol ve 350.000 g/mol olmak üzere sabit tutulmuş, akış hızları 4 ml/h, 6 ml/h ve 9 ml/h olarak değiştirilmiştir. Akış hızı oranı çözeltinin elektrospin işlemindeki oluşumunun miktarını belirler. Verilen bir voltajda eğer stabil bir Taylor konisi sabit tutulduğunda ilgili bir besleme oranı vardır. Görsel 3.3'de

görüldüğü gibi akış hızı arttırıldığında fiber çapının ve fiber üzerindeki boncuklu yapının arttığı gözlenmiştir.

3.1.1.4. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine uygulanan voltaj etkisi

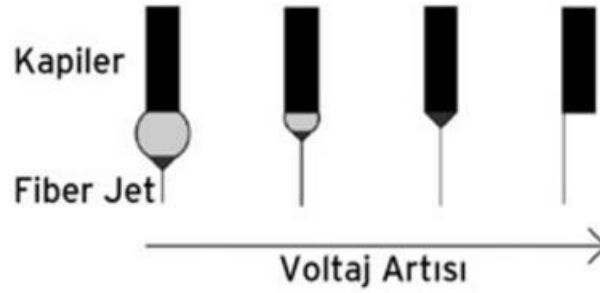
Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine voltaj etkisinin gözlemlenebilmesi için aşağıdaki parametreler seçilmiştir.



Görsel 3.4. Farklı voltaj değeri ile elde edilen elektro eğirme yöntemiyle oluşmuş fiberlerin SEM görüntüleri (A) 22 kv (81.000 g/mol PMMA), (B) 25 kv (81.000 g/mol PMMA), (C) 28 kv (81.000 g/mol PMMA), (D) 22 kv (350.000 g/mol PMMA), (E) 25 kv (350.000 g/mol PMMA), (F) 28 kv (350.000 g/mol PMMA)

Polimer çözeltilerinden sürekli ve düzgün fiberler elde edebilmek için iğne ucundaki damlacığın Taylor konisinin oluşması gerekir [13]. Uygulanan voltaj kritik bir değerin üzerine çıkarsa (polimer çözeltisinin kimyasal oluşumuna bağlı olarak), elektrostatik kuvvet yüzey geriliminin üstesinden gelir ve ince yüklü bir jet (Taylor konisi) oluşur. Genellikle bu minimum voltajda elde edilen fiberlerin yapısında boncuklar bulunmaktadır. Dolayısıyla voltajı belirli bir seviyeye kadar artırarak hem bu boncuk

oluşumu engellenebilir aynı zamanda belirli bir seviyeye kadar da fiberlerin çaplarında düşme gözlemlenir.[14]

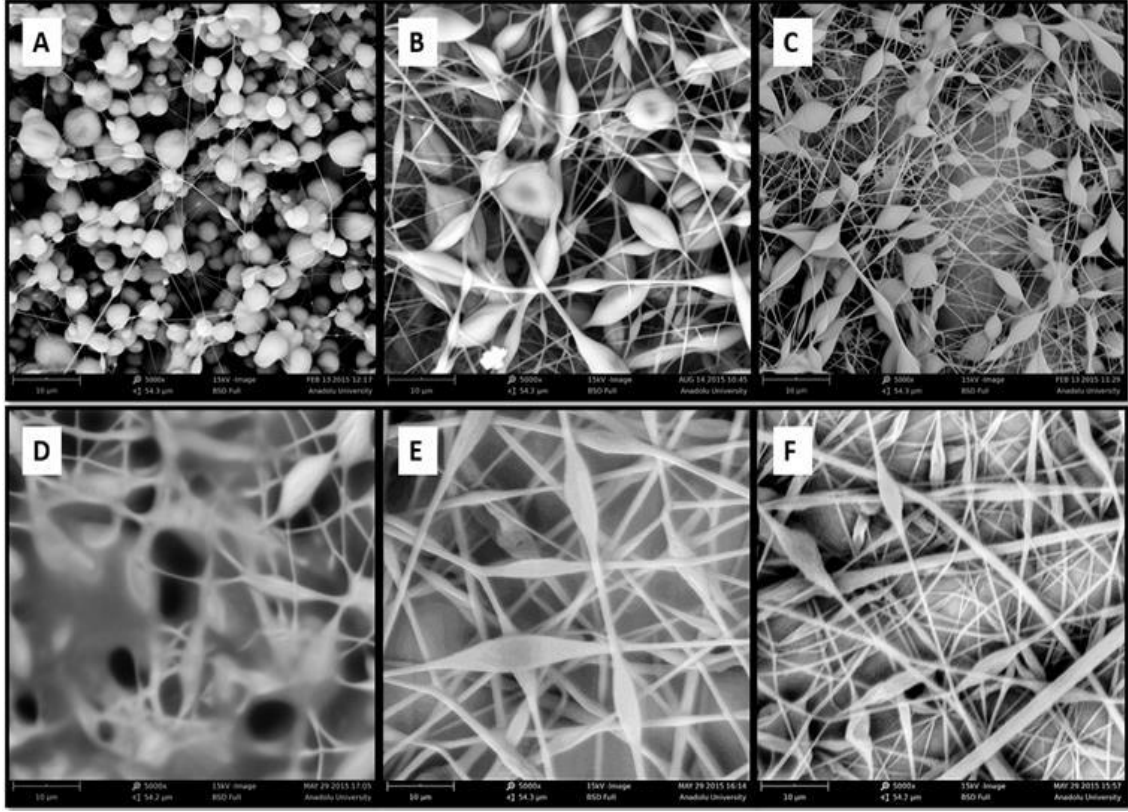


Şekil 3.1. Uygulanan voltajın Taylor konisi üzerindeki etkisi

Uygulanan voltaj etkisinin elektro eğirme yöntemiyle oluşturulmuş fiber morfolojisine etkisini gözlemlemek için, akış hızı 6 ml/h, aralık 19 cm, PMMA konsantrasyonu % 4 ve molekül ağırlıkları 81.000 g/mol ve 350.000 g/mol olmak üzere sabit tutulmuş, voltaj değerleri 22 kV, 25 kV ve 28 kV olarak değiştirilmiştir. Şekil 3.1’de ki SEM görüntülerinden de görüldüğü üzere 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA kullanıldığında 22 kV da fiber yapısı gözlenmemiş, 350.000 g/mol olan yapıda daha fazla boncuk gözlenmiştir. 25 kV ya çıktığımızda fiber oluşmuş ve boncuksuz yapıda azalma gözlenmiştir. 28 kV ya çıktığımızda tekrardan fiber oluşumu kaybolmuştur. Bunun nedeni artan voltajdan dolayı fazla polimer çıkışıdır. Ayrıca belli bir noktadan sonra voltaj artışı fiberler üzerinde boncuk oluşmasına da neden olmuştur.

3.1.1.5. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine aralık etkisi

Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine aralık etkisinin gözlemlenebilmesi için aşağıdaki parametreler seçilmiştir.



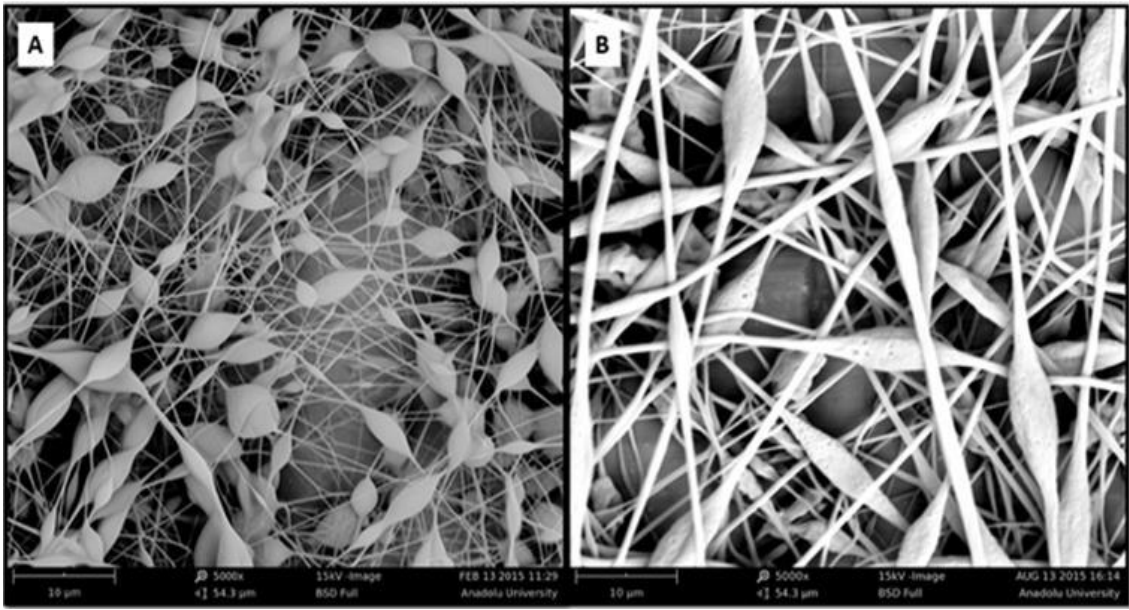
Görsel 3.5. Farklı aralık değeri ile elde edilen elektro eğirme yöntemiyle oluşmuş fiberlerin SEM görüntüleri (A) 13 cm (81.000 g/mol PMMA), (B) 15 cm (81.000 g/mol PMMA), (C) 19 cm (81.000 g/mol PMMA), (D) 13 cm (350.000 g/mol PMMA), (E) 15 cm (350.000 g/mol PMMA), (F) 19 cm (350.000 g/mol PMMA)

Toplayıcı ile besleme ünitesi arasındaki mesafe de elektro eğirme sürecine etki eden faktörler arasındadır [15]. Elektro eğirme işleminde çözeltinin uçuş zamanı elektrik alan kuvveti kadar etkilidir. Toplayıcı ile besleme ünitesi arasındaki değişen mesafe elektrik alan kuvveti ve uçuş zamanı üzerinde direkt etkisi vardır. Bağımsız lifler oluşturmak için elektroselin yönteminde çözücünün uçuşu için zamana ihtiyaç vardır. İğne ucuyla toplayıcı arasındaki mesafe azaltıldığında, jet toplayıcıya ulaşmadan önce daha kısa bir mesafeye sahip olacak. Dahası elektrik alan kuvveti aynı zamanda artacak ve bu da jetin toplayıcıya ivmelenmesini sağlayacaktır. Aralık etkisinin elektro eğirme yöntemiyle oluşturulmuş fiber morfolojisine etkisini gözlemlemek için, akış hızı 6 ml/h, voltaj 25 kV, PMMA konsantrasyonu % 4 ve molekül ağırlıkları 81.000 g/mol ve 350.000 g/mol olmak üzere sabit tutulmuş, aralık değerleri 13cm, 15cm ve 19 cm olarak değiştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda toplayıcı ile besleme ünitesi arasındaki mesafe

artıkça fiber oluşumunun arttığı ve oluşmuş olan fiberlerin çapının azaldığı gözlenmiştir.

3.1.1.6. *Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine molekül ağırlığı etkisi*

Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine molekül ağırlığı etkisinin gözlemlenebilmesi için aşağıdaki parametreler seçilmiştir.

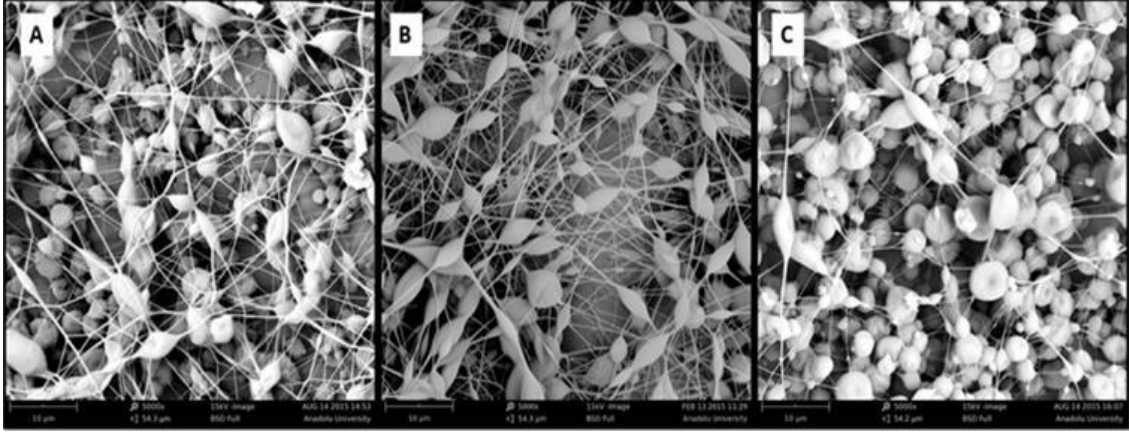


Görsel 3.6. Farklı molekül ağırlıklı PMMA ile elde edilen elektro eğirme yöntemiyle oluşmuş fiberlerin SEM görüntüleri (A) 81.000 g/mol PMMA, (B) 350.000 g/mol PMMA

Kullanılan polimerin moleküler ağırlığı bir diğer önemli faktördür[16]. Çok düşük molekül ağırlığına sahip olan polimerler lif yapısından daha çok boncuksu yapı oluşumuna neden olmaktadır. Yüksek molekül ağırlığına sahip polimelerden yapılan çözeltilerden ise kalın çaplı fiberler elde edilir. Molekül ağırlığı etkisinin elektro eğirme yöntemiyle oluşturulmuş fiber morfolojisine etkisini gözlemlemek için, akış hızı 6 ml/h, voltaj 25 kv, aralık 19 cm, PMMA konsantrasyonu % 4 olmak üzere sabit tutulmuş, molekül ağırlıkları 81.000 g/mol ve 350.000 g/mol olmak üzere değiştirilmiştir. Görsel 3.6 da görülen sonuçlara göre aynı cins polimer için moleküler ağırlığı arttıkça lif çapı büyümekte ve boncuk oluşumu azalmaktadır.

3.1.1.7. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine bnns miktarı etkisi

Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine BNNS miktarı etkisinin gözlemlenebilmesi için aşağıdaki parametreler seçilmiştir.

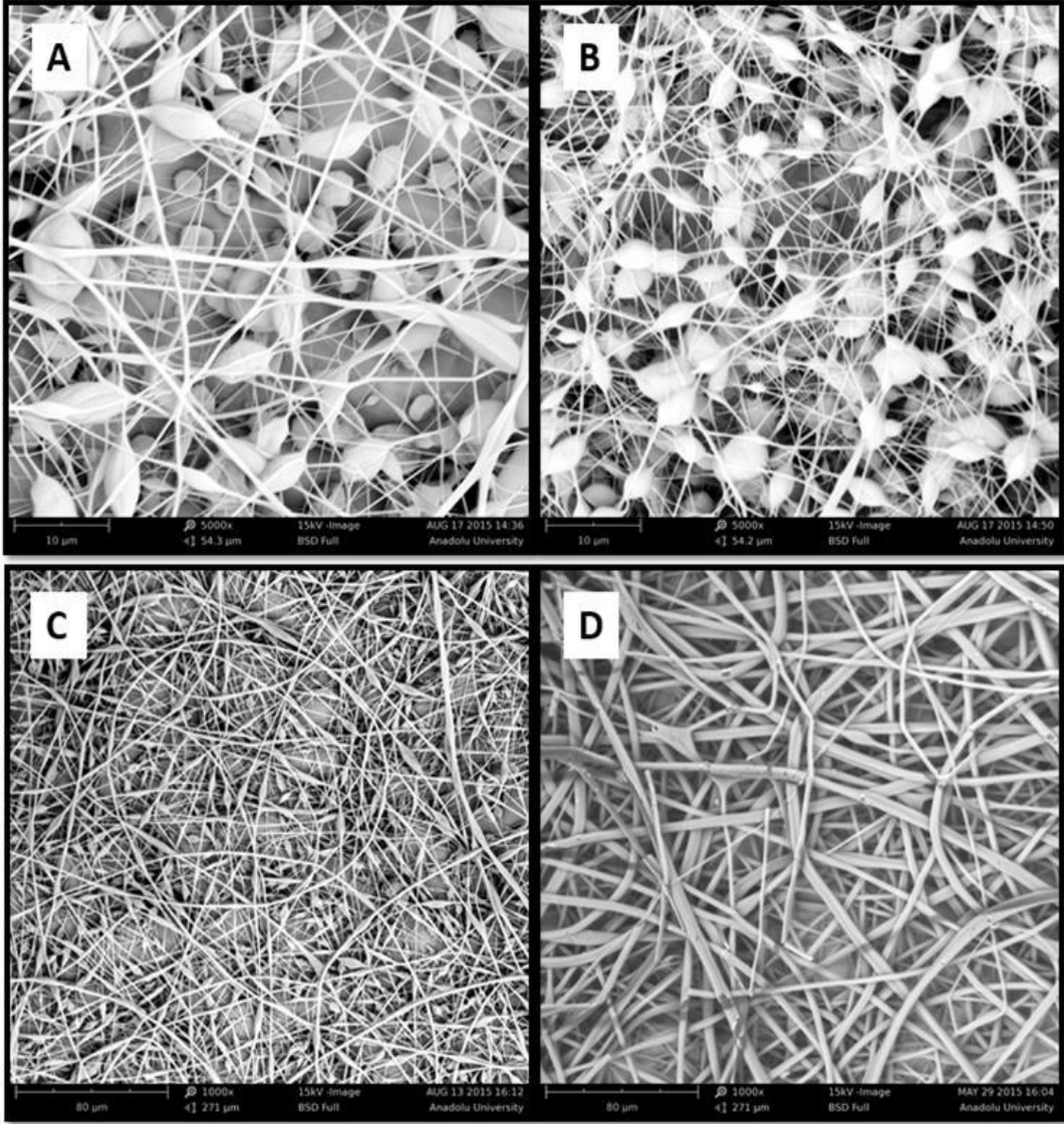


Şekil 3.7. Farklı BNNS miktarlarıyla ile elde edilen elektro eğirme yöntemiyle oluşmuş fiberlerin SEM görüntüleri (A) %0.5 BNNS (B) %1 BNNS (C) %1.5 BNNS

BNNS parçacıklarının vinil-ester reçine içerisinde homojen dağılımını sağlamak için ağırlıkça farklı oranlarda Polimetil metakrilat (PMMA) esaslı nano fiberlerin elektro-lif eğirme tekniği ile akış hızı 6 ml/h, voltaj 25 kv, aralık 19 cm, PMMA konsantrasyonu %4, molekül ağırlıkları 81.000 g/mol olmak üzere sabit tutularak, farklı BNNS miktarları ile üretilmesinin ardından sem görüntüleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre BNNS miktarının artışı ilk olarak fiber oluşumunu arttırmış ve boncuk oluşumunu azaltmıştır. Fakat %1 in üzerine çıktığımızda tam ters etki gösterip fiber oluşumunu azaltmış ve boncuk oluşumunu arttırmıştır.

3.1.1.8. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine silan katkısı etkisi

Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin morfolojisine silan katkısı etkisinin gözlemlenebilmesi için aşağıdaki parametreler seçilmiştir.



Görsel 3.8. Silan katkılı ve Silan katkısız elde edilen elektro eğirme yöntemiyle oluşmuş fiberlerin SEM görüntüleri (A) Silan katkısız (81.000 g/mol PMMA) (B) Silan katkılı (81.000 g/mol PMMA) (C) Silan katkısız (350.000 g/mol PMMA) (D) Silan katkılı (350.000 g/mol PMMA)

Silan katkısının fiberlerin morfolojisine etkisinin gözlenmesi için fiberlerin ile akış hızı 6 ml/h, voltaj 25 kV, aralık 19 cm, PMMA konsantrasyonu % 4, molekül ağırlıkları 81.000 g/mol ve 350.000 g/mol olup sabit tutularak, silan katkılı ve katkısız olmak üzere elektro-lif eğirme tekniği ile üretilmesinin ardından sem görüntüleri alınmıştır. Görüntülerde görüldüğü gibi silan katkısının oluşan fiber miktarında olumlu etkisinin olduğu, boncuksu yapıları azalttığı, fiber yarıçapını arttırdığı görülmüştür.

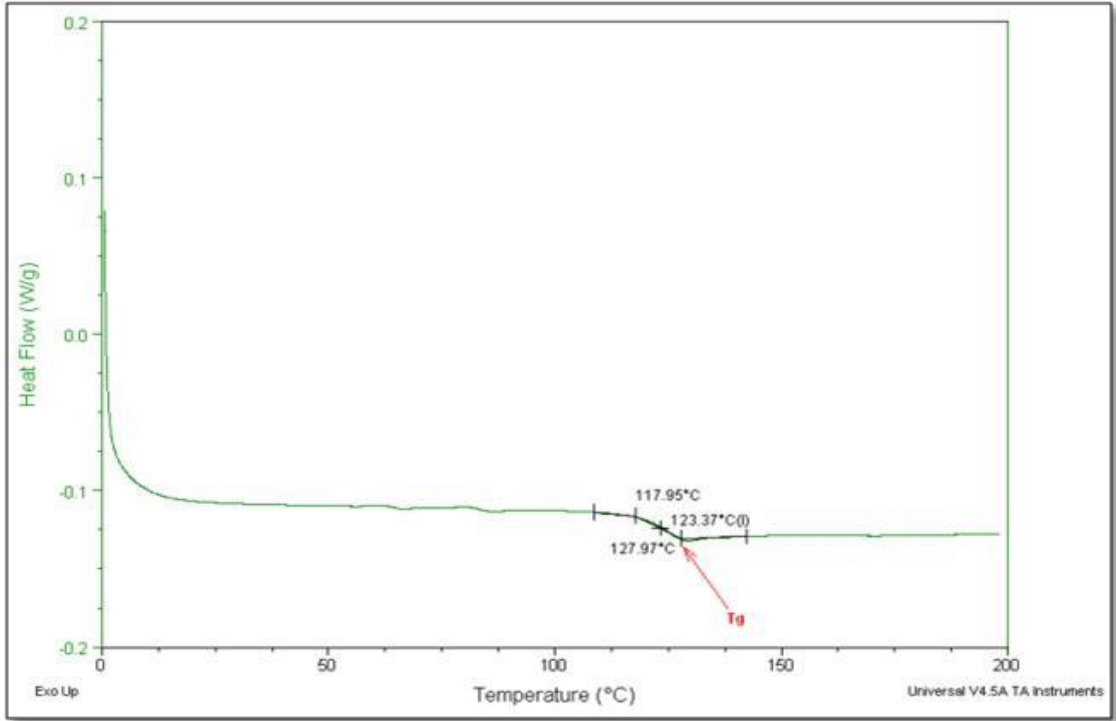
Yapılan deneyler sonucunda aseton çözeltisi için saptanan optimum değerler aşağıda verilmiştir;

- Konsantrasyon: %4 PMMA + %0.01 BNNS+Silan
- Voltaj değeri: 25 kV
- Aralık: 19 cm
- Akış hızı: 6 ml\h

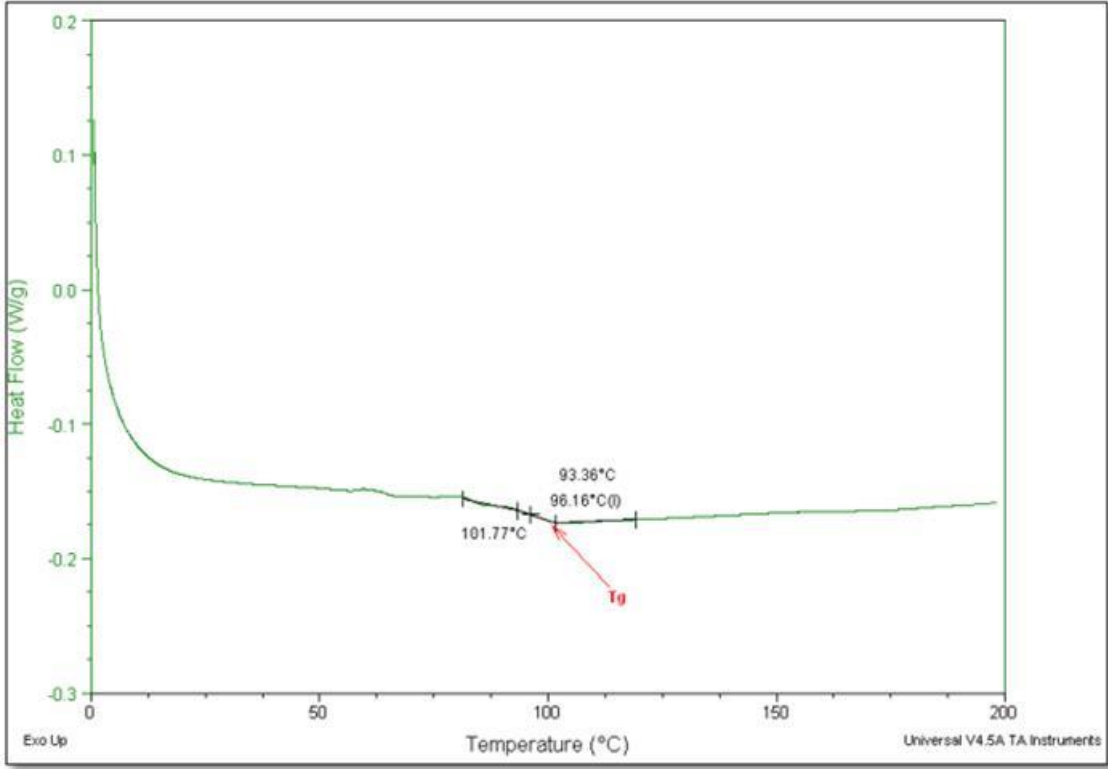
3.2.2. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Aşağıdaki şekillerde sıcaklığa bağlı akış hızını gösteren DSC grafiklerinde elektrospinning sonucu PMMA/BNNS karışımı ile üretilen fiberlerin PMMA molekül ağırlığı, çözücü cinsi, BNNS miktarı, Silan miktarı, PMMA konsantrasyonu farklarına göre camsı geçiş sıcaklığı değişimi tayin edilmiştir.

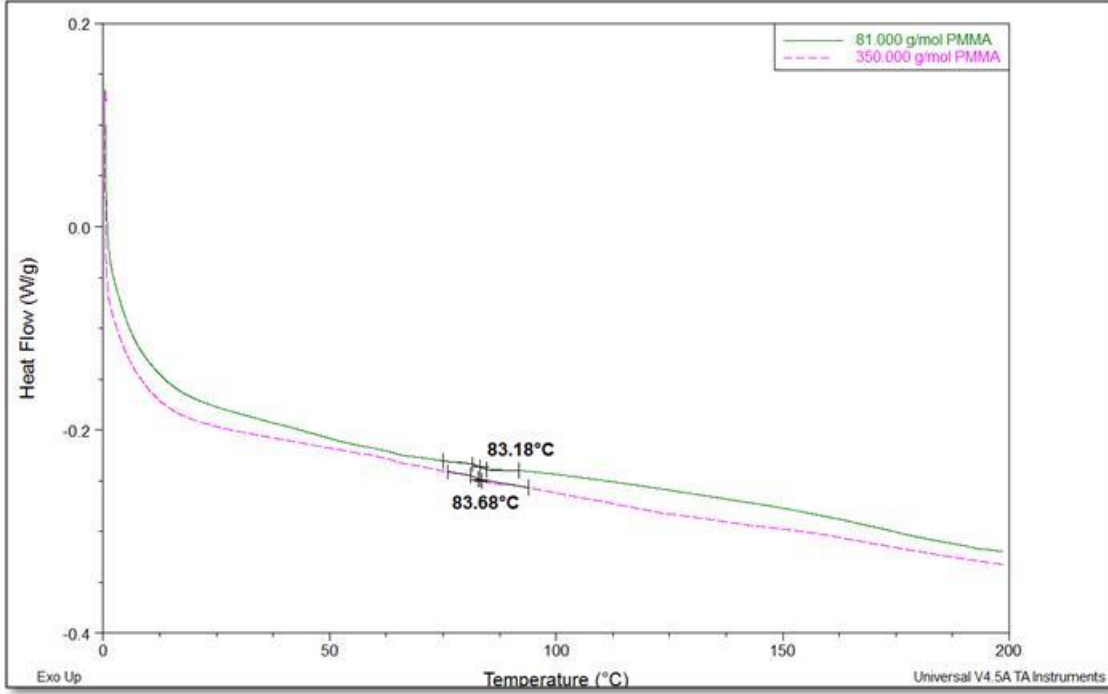
3.2.2.1. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin T_g değerine PMMA nun molekül ağırlığı etkisi etkisi



Şekil 3.2. 350.000 g/mol molekül ağırlıklı granül PMMA nın DSC analiz grafiği



Şekil 3.3. 81.000 g/mol molekül ağırlıklı granül PMMA nın DSC analiz grafiği



Şekil 3.4. Elektro eğirme yöntemi ile üretilen 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA lı fiberlerin karşılaştırmalı DSC analiz grafiği

Elektro eğirme yöntemi öncesinde farklı molekül ağırlıklı (81.000 g/mol, 350.000 g/mol) granül haldeki PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığı (Tg) analiz edilmiştir. Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 den alınan sonuçlar göre 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA'nın Tg değerinin 96°C, 350.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA'nın Tg değerinin 124°C olarak bulunmuştur. Şekil 3.4'de aseton içerisinde çözülmüş farklı molekül ağırlıklı PMMA ile elektro eğirme yöntemiyle üretilmiş fiberlerin DSC analizi sonrası grafikleri görülmektedir. Her bir deney aynı numune için 3 kez tekrarlanmıştır ve ortalama değer alınmıştır. Sonuçlar incelendiğinde 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA'nın Tg değeri 83°C, 350.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA'nın Tg değeri 84°C'dir. Moleküllerin koordineli hareketi polimerin molekül ağırlığına bağlı gerçekleşir. Yüksek molekül ağırlığındaki polimer zincirlerinin birbiri üstünden akışı daha zor olacaktır. Çünkü uzun polimer zincirlerini harekete geçirmek daha yüksek enerji ister. Bu yüzden polimerlerde belirli bir sınıra kadar molekül ağırlığı artışıyla birlikte Tg değerinde artış gözlemlenir. Yapılan analizler sonucunda artan molekül ağırlığıyla birlikte Tg değerinin de Tablo 3.1 ve 3.2 de görüldüğü gibi arttığı gözlemlenmiştir.

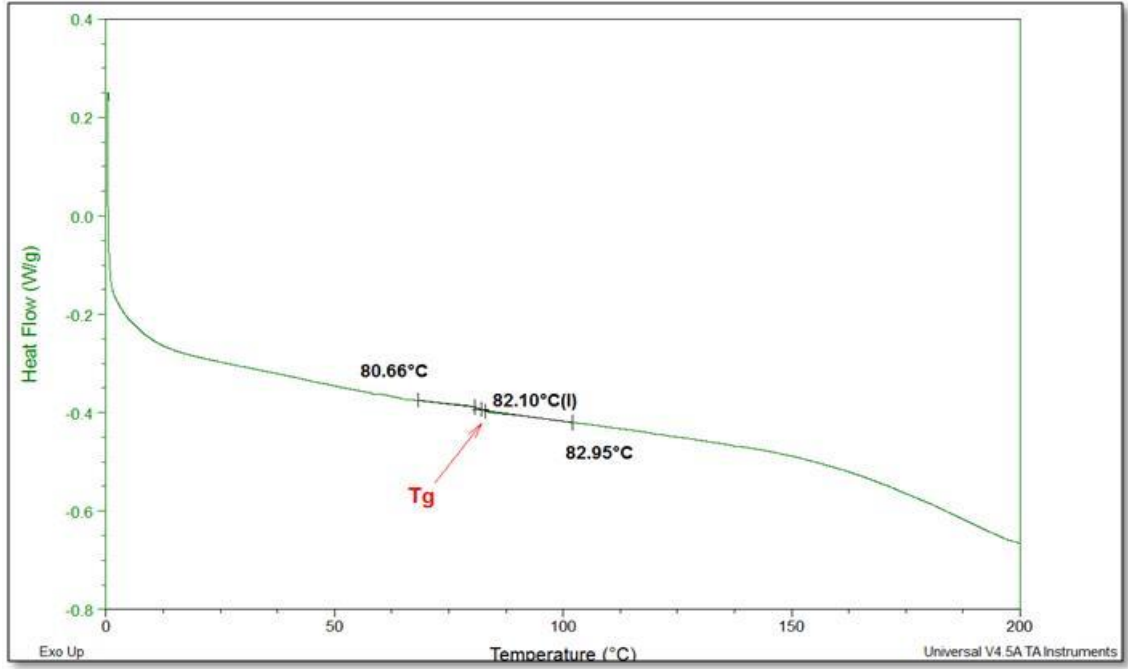
Tablo 3.1. 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol molekül ağırlıklı granül PMMA'nın Tg değerleri

PMMA MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	Tg (°C)
81.000	96
350.000	124

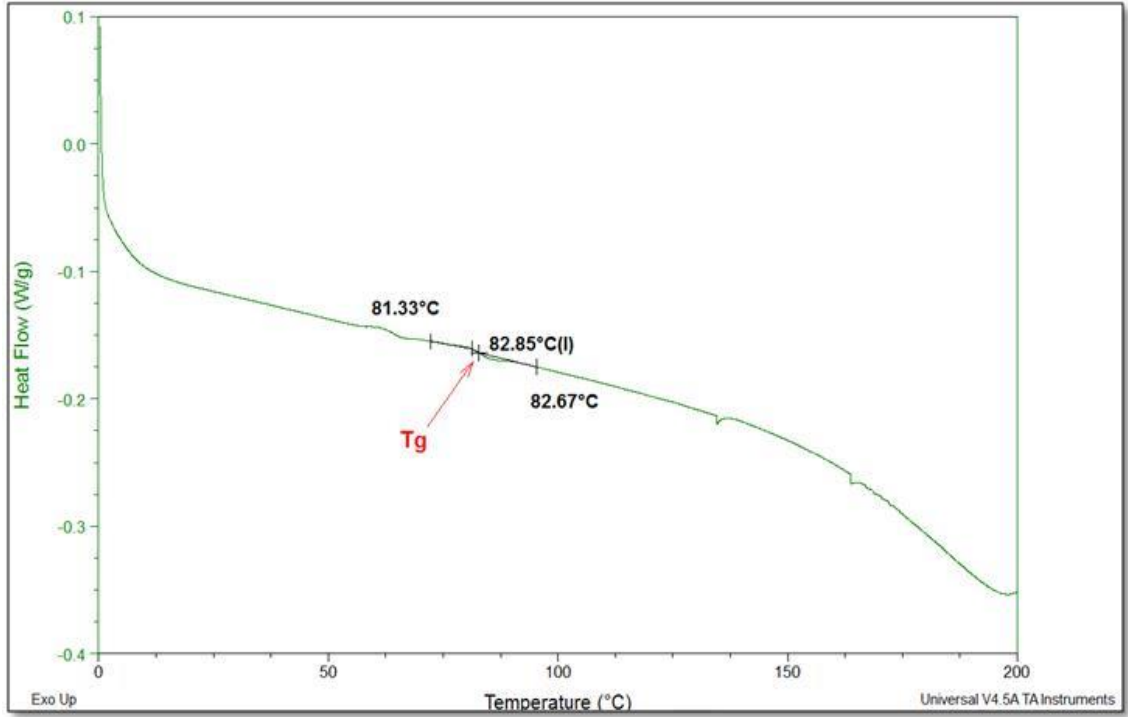
Tablo 3.2. 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol molekül ağırlıklı elektrospinning sonucu oluşan fiber PMMA'nın Tg değerleri

PMMA MOLEKÜL AĞIRLIĞI (g/mol)	Tg (°C)
81.000	83
350.000	84

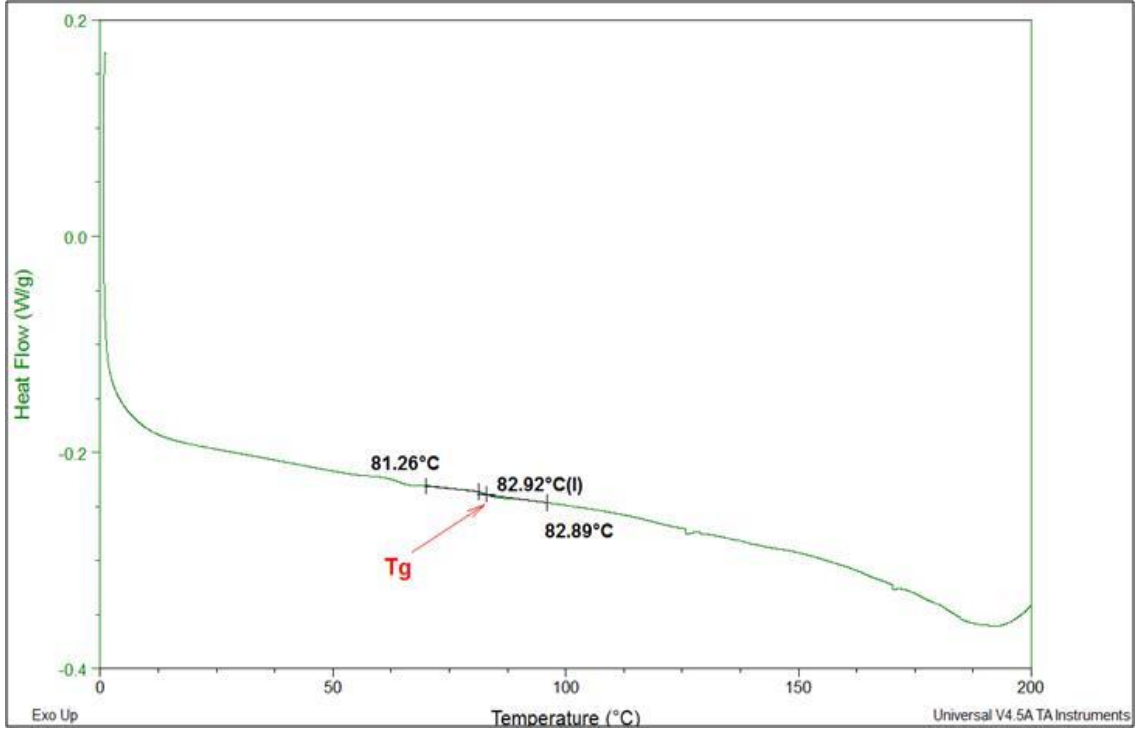
3.2.2.2. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin Tg değerine çözücü cinsi etkisi



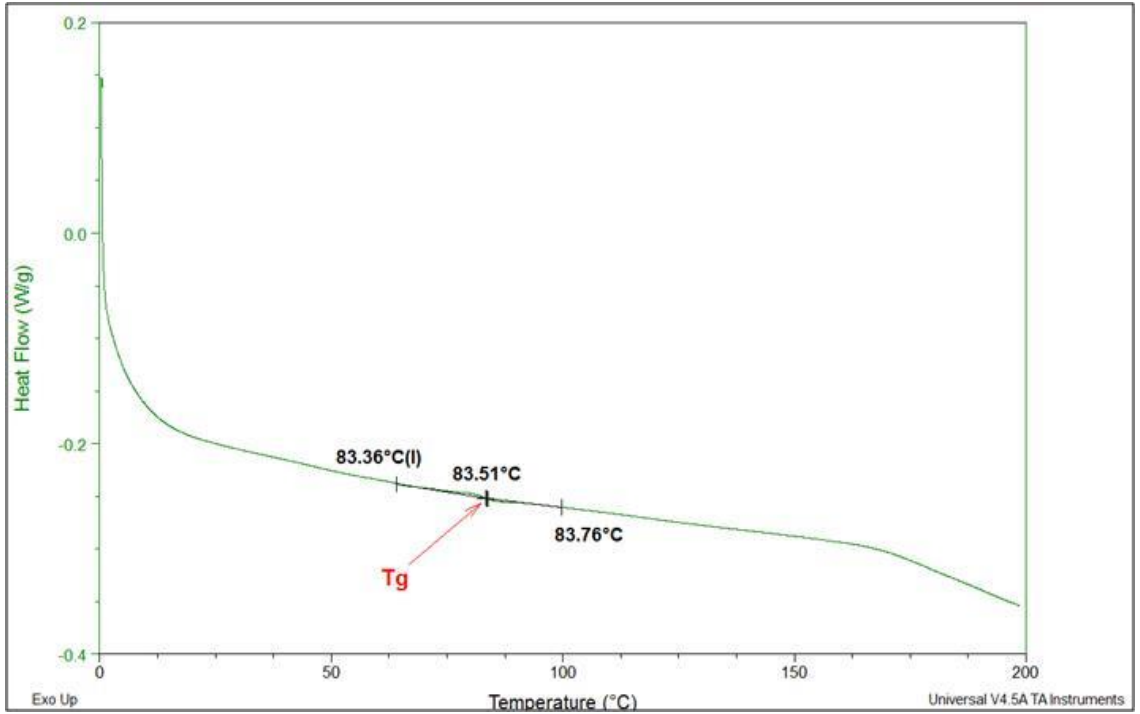
Şekil 3.5. Elektro eğirme yöntemi ile üretilen asetonda çözülmüş PMMA dan oluşan fiberlerin DSC grafiği



Şekil 3.6. Elektro eğirme yöntemi ile üretilen kloroformda çözülmüş PMMA dan oluşan fiberlerin DSC grafiği



Şekil 3.7. Elektro eğirme yöntemi ile üretilen toluende çözülmüş PMMA dan oluşan fiberlerin DSC grafiği



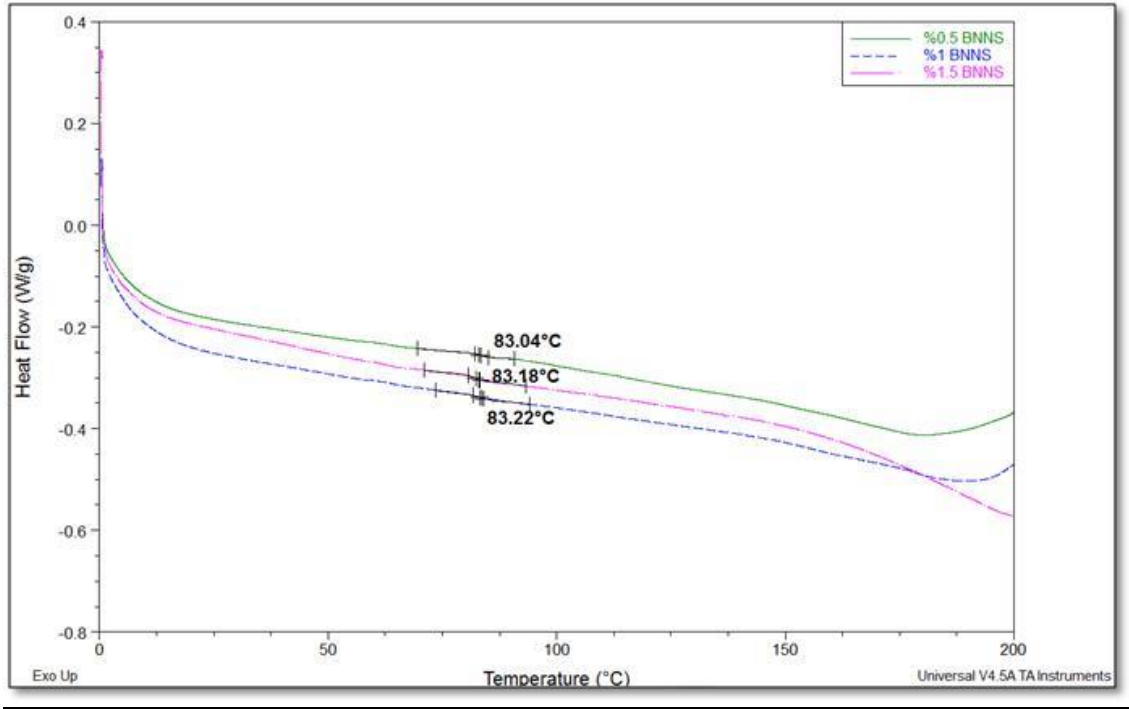
Şekil 3.8. Elektro eğirme yöntemi ile üretilen DMF/THF de çözülmüş PMMA dan oluşan fiberlerin DSC grafiği

Tablo 3.3. *Elektro eğirme yöntemi ile üretilen aseton, kloroform, toluen ve DMF/THF de çözülmüş PMMA dan oluşan fiberlerin Tg değerleri*

ÇÖZÜCÜ CİNSİ	Tg (°C)
Aseton	82
Kloroform	83
Toluen	83
DMF/THF	84

Kütlece %4 oranındaki averaj molekül ağırlığı 81.000 g/mol olan PMMA ve %1 BNNS içeren karışım 100 er ml olmak üzere aseton, kloroform, tolüen, dimetilformamid/tetrahidrofuran (DMF/THF 2:1) farklı çözücülerde çözünmesinden sonra, oluşan çözeltilerden elektro eğirme yöntemiyle üretilen fiberlerin DSC analizleri yapılmıştır. Şekil 3.5 te aseton, Şekil 3.6 da kloroform, Şekil 3.7 de toluen, Şekil 3.7 de DMF/THF ten oluşan fiberlerin DSC analiz sonuçları görülmektedir. Tablo 3.3 te de görüldüğü üzere sonuçlar Tg miktarının en yüksek olduğu çözücü cinsinin DMF/THF, en düşük olduğu çözücü cinsinin aseton olduğunu göstermektedir

3.2.2.3. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin Tg değerine BNNS miktarı etkisi (%)



Şekil 3.9. BNNS katkı miktarının fiberlerin Tg değerlerine etkisini gösteren DSC grafiği

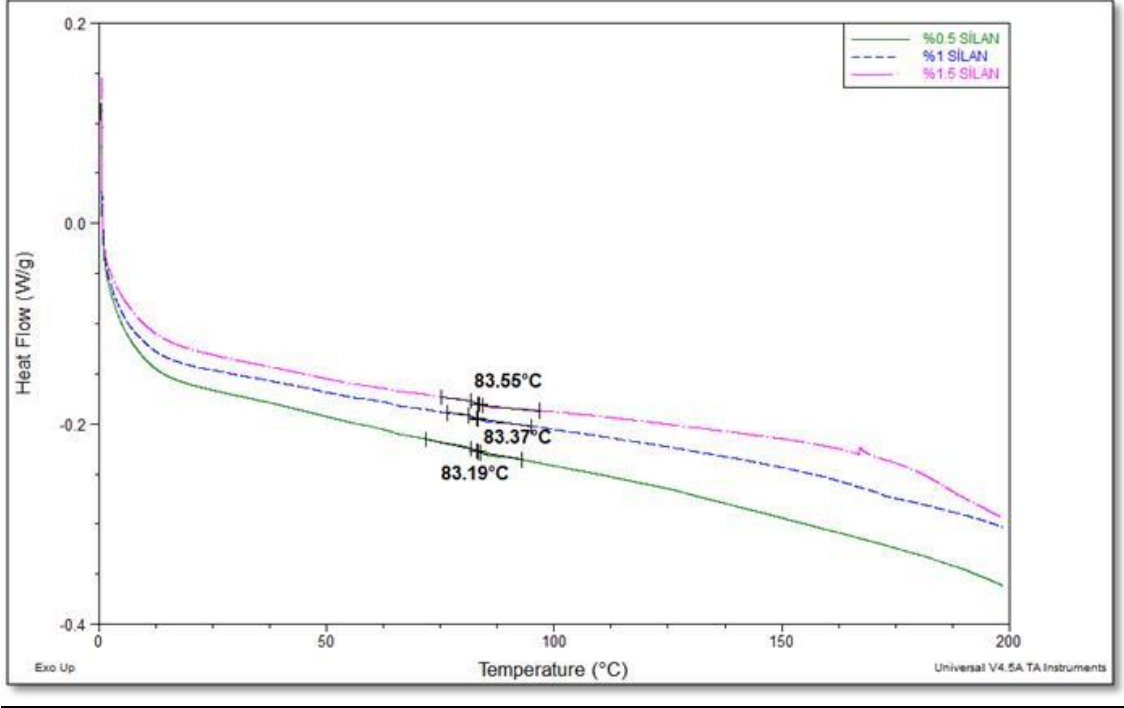
Tablo 3.4. BNNS katkı miktarının değişimi ile fiberlerin Tg değerleri

BNNS MİKTARI (%)	Tg (°C)
0.5	83
1	83.5
1.5	84

Şekil 3.9 da ki grafikte, yapılan analizler sonucunda elektro eğirme yönteminde kullanılmak için hazırlanan karışımda PMMA ya eklenen BNNS miktarının Tg ye etkisi karşılaştırılmıştır. Her numune için üç ayrı ölçüm yapılmış ve ortalama Tg değeri alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre BNNS yüzde miktarı arttıkça Tg nin arttığı görülmektedir. Tg de ki artışın sebebi, PMMA ve BNNS ara yüzeylerinin güçlü etkileşimleri nedeniyle polimer zincirlerinin termal hareketliliklerinden güçlük

olmasıdır. PMMA zincir hareketi düşük bir dinamik sergiler bu nedenle Tg nin artmasını destekler. Bu sebepten dolayı Tablo 3.4 te görüldüğü gibi BNNS miktarında ki artış Tg nin artmasına neden olur.

3.2.2.4. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin Tg değerine silan miktarı etkisi



Şekil 3.10. Silan katkı miktarının fiberlerin Tg değerlerine etkisini gösteren DSC grafiği

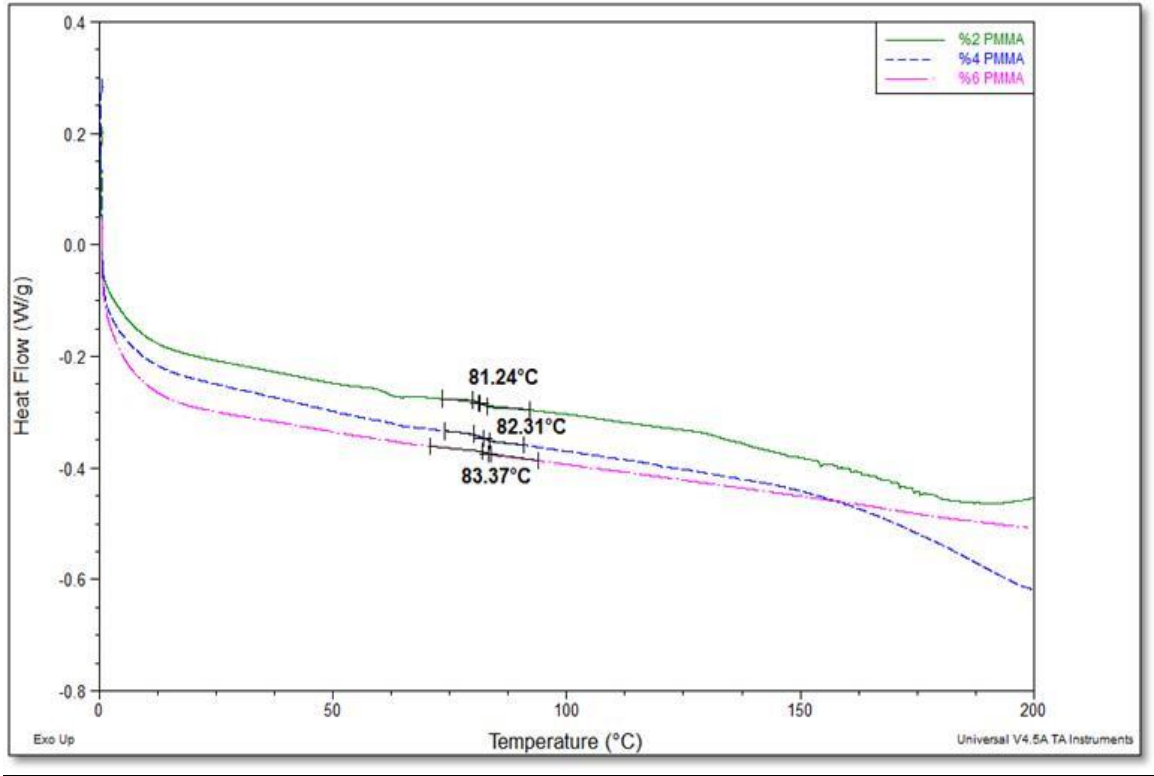
Tablo 3.5. Silan katkı miktarının değişimi ile fiberlerin Tg değerleri

SİLAN MİKTARI (%)	Tg (°C)
0.5	83
1	84
1.5	84.5

Yapılan DSC analizleri sonucunda Şekil 3.10 da Silan miktarının Tg ye etkisi karşılaştırılmıştır. Her numune için üç ayrı ölçüm yapılmış ve ortalama Tg değeri alınmıştır %0.5 silan içeren elektro eğirme sonucu üretilen fiberin Tg değeri 83°C iken,

%1 silan içeren fiber de 84°C dir ve %1.5 e yükseldiğinde Tg değeri de 84.5°C yükselmiştir. Tg nin artmasının sebebinin polimer ve partiküler yüzeyler arası etkileşimin artmasına bağlanmaktadır. Ayrıca silan, BNNS PMMA içerisinde iyi çözünmüştür ve arayüze yakın segment hareketleri kısıtlanmıştır bu sebeple Tg de artış gözlenmektedir.

3.2.2.5. Elektro eğirme yöntemiyle oluşan fiberlerin Tg değerine PMMA konsantrasyonu etkisi



Şekil 3.11. PMMA konsantrasyon farkının fiberlerin Tg değerlerine etkisini gösteren DSC grafiği

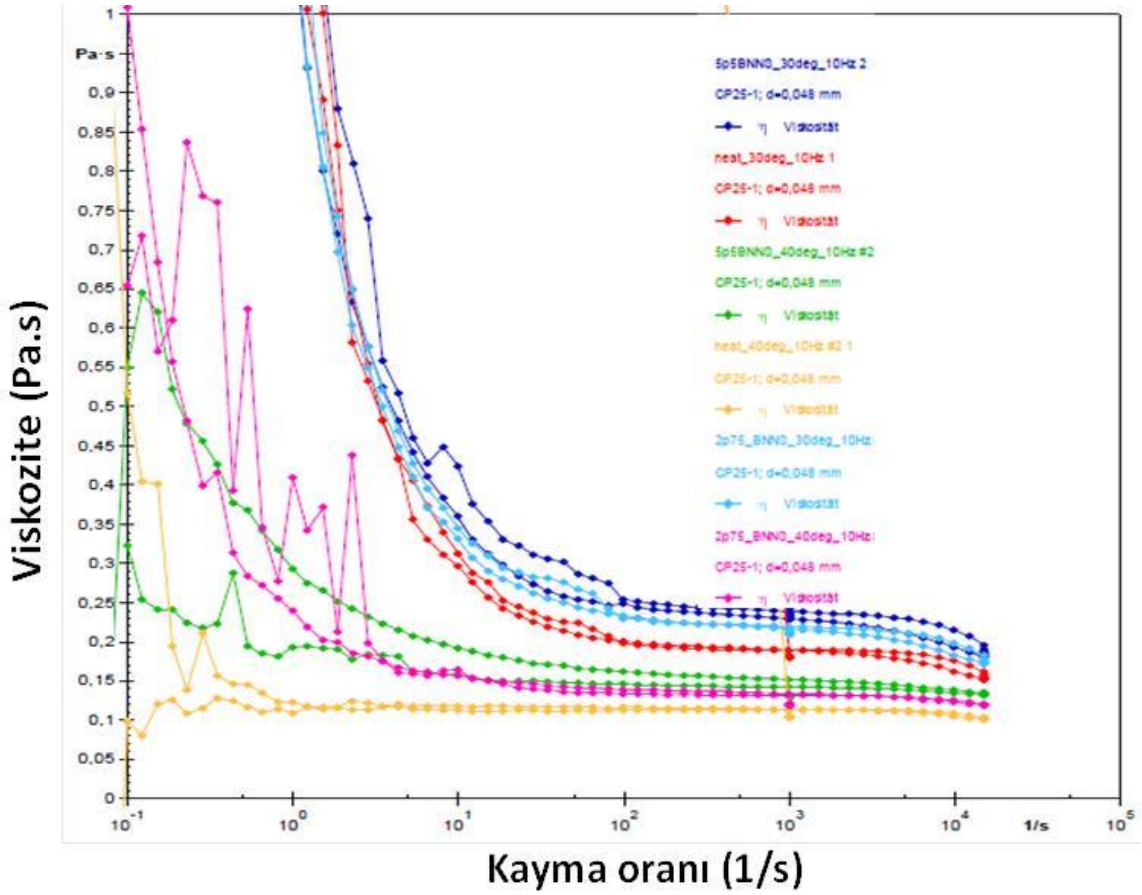
Tablo 3.6. Değişen PMMA konsantrasyon farkı ile oluşan fiberlerin T_g değerleri

PMMA KONSANTRASYONU (%)	T_g (°C)
2	81
4	82
6	83

PMMA konsantrasyonunun elektro eğirme yöntemi sonucunda oluşturulan fiberin T_g değerine etkisi Şekil 3.1 de görülmektedir. PMMA konsantrasyonun artması T_g değerinde de artışa sebep olmuştur. T_g değeri polimer zincirlerinin hareketliliği kısıtlanmalardan ve polimer yüzey etkileşim kuvvetinden önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu etkilenme sonuçları T_g ye yansımaktadır. PMMA konsantrasyonu arttıkça polimer yüzey etkileşimi artmıştır bu yüzden T_g de artış gözlenmiştir.

3.2.3. Reolojik ölçümler

Şekil de 10 Hz frekansta VE epoksi ve farklı oranlarda (0.5 ve 1 % ağırlıkta) BNNS içeren reçine süspansiyonlarının cone and plate 25/1° sensör kullanılarak 2 farklı sıcaklıkla (30 ve 40°C) alınan viskozite kayma oranları görülmektedir. Şekilde görüldüğü üzere 10°C lik fark yaratan ön ısıtmanın dahi viskozite değerlerini saf ve katkılı reçine süspansiyonları için değiştirdiği görülmektedir. Sıcaklık ve BNNS katkı miktarından bağımsız olarak shear thinning (kayma oranı arttıkça viskozitenin düşmesi) davranışı hem saf hem de katkılı süspansiyonlar için gözlemlenmiştir.



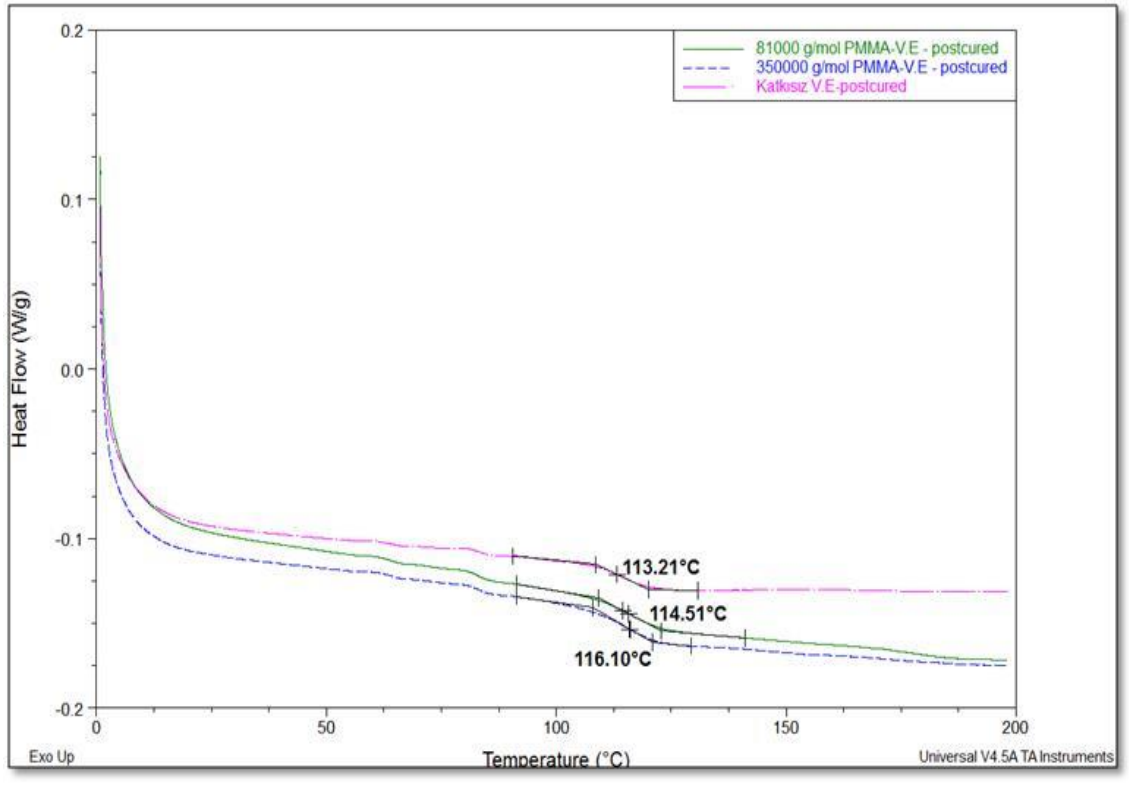
Reolojik ölçüm çalışmaları devam etmektedir.

3.3. BNNS Katkılı PMMA Nanofiberlerin-Vinil Ester Kompozitlerin Karakterizasyonu

3.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

81.000 g/mol ve 350.000 g/mol molekül ağırlıklı granül halde ki PMMA nın vinil ester reçinenin Tg değerine etkisini gözlemlemek için DSC analizi yapılmıştır. Şekil 3.12 de görüldüğü üzere neat halde, 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA katkılı ve 350.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA katkılı vinil ester reçine 120 °C de 2 saat kürlendikten sonra Tg değerleri karşılaştırılmıştır. Her numune için üç ayrı ölçüm yapılmış ve ortalama Tg değeri alınmıştır. Tabloda da görüldüğü gibi kürlenme sonrasında katkısız vinil ester reçinenin Tg değerinin ± 113 °C, 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA katkılı vinilesterin ± 115 °C ve 350.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA katkılı vinilesterin ± 116 °C dir. Şekil 3.13 te elektro eğirme sonucu oluşan

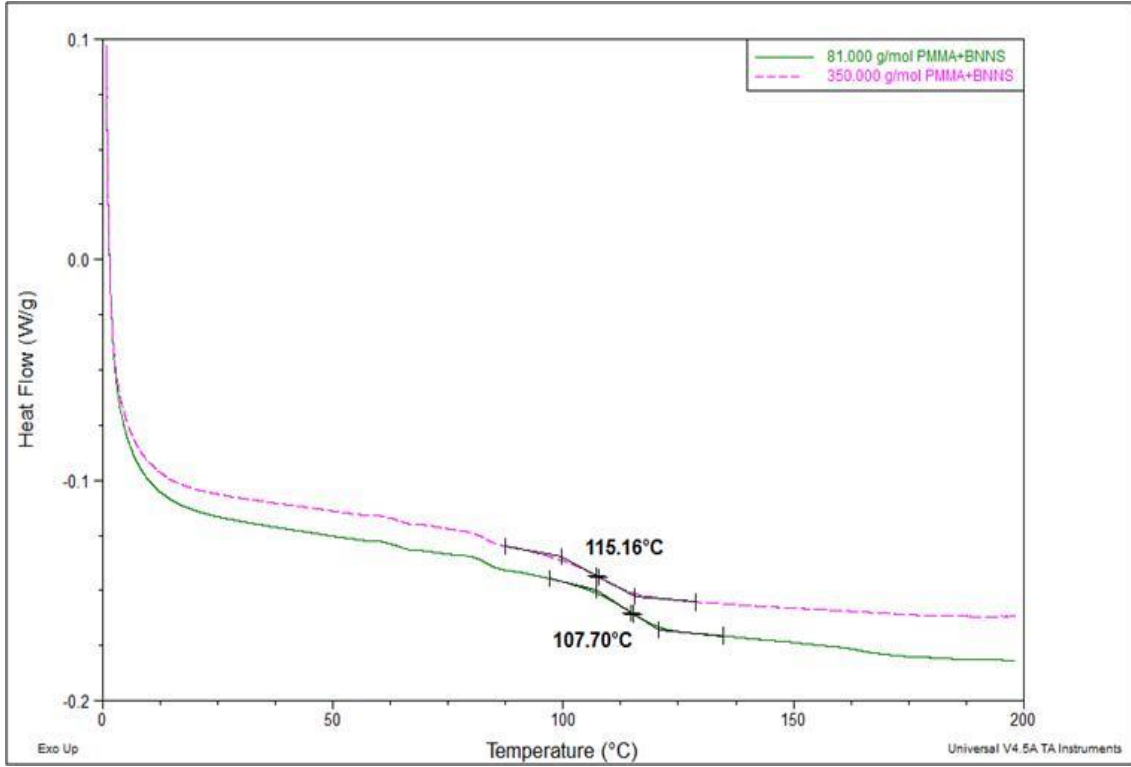
PMMA/BNNS+Silan içeren fiberlerin vinilesterle karışımı sonucunda üretilen kompozitlerin DSC grafiği görülmektedir. 81.000 g/mol molekül ağırlıklı ve 350.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ile üretilen fiberlerden oluşan plakaların Tg değeri karşılaştırılmıştır. Molekül ağırlığının etkisi bu analiz sonucunda da gözlenmiştir. Moleküllerin koordineli hareketi polimerin molekül ağırlığına bağlı gerçekleşir. Yüksek molekül ağırlığındaki polimer zincirlerinin birbiri üstünden akışı daha zor olacaktır. Çünkü uzun polimer zincirlerini harekete geçirmek daha yüksek enerji ister. Bu sebeple molekül ağırlığı arttıkça Tg nin artışı görülmüştür.



Şekil 3.12. Katkısız, 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ile karıştırılan vinilester kompozitlerin DSC grafiği

Tablo 3.7. Katkısız, 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ile karıştırılan vinilester kompozitlerin Tg değerleri

NUMUNE ADI	Tg (°C)
Katkısız Vinil Ester	113
81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İçeren Vinil Ester	115
350.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İçeren Vinil Ester	116



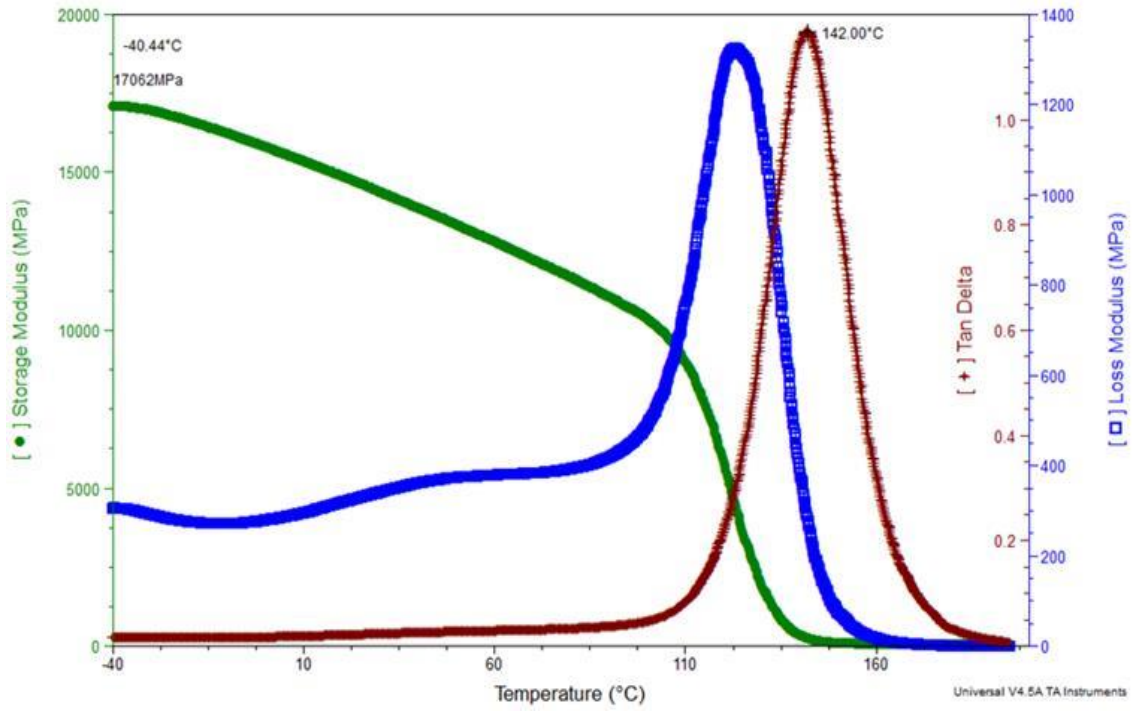
Şekil 3.13. 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile üretilen fiber ile karıştırılan vinilester kompozitlerin DSC grafiği

Tablo 3.8. 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile üretilen fiber ile karıştırılan vinilester kompozitlerin Tg değerleri

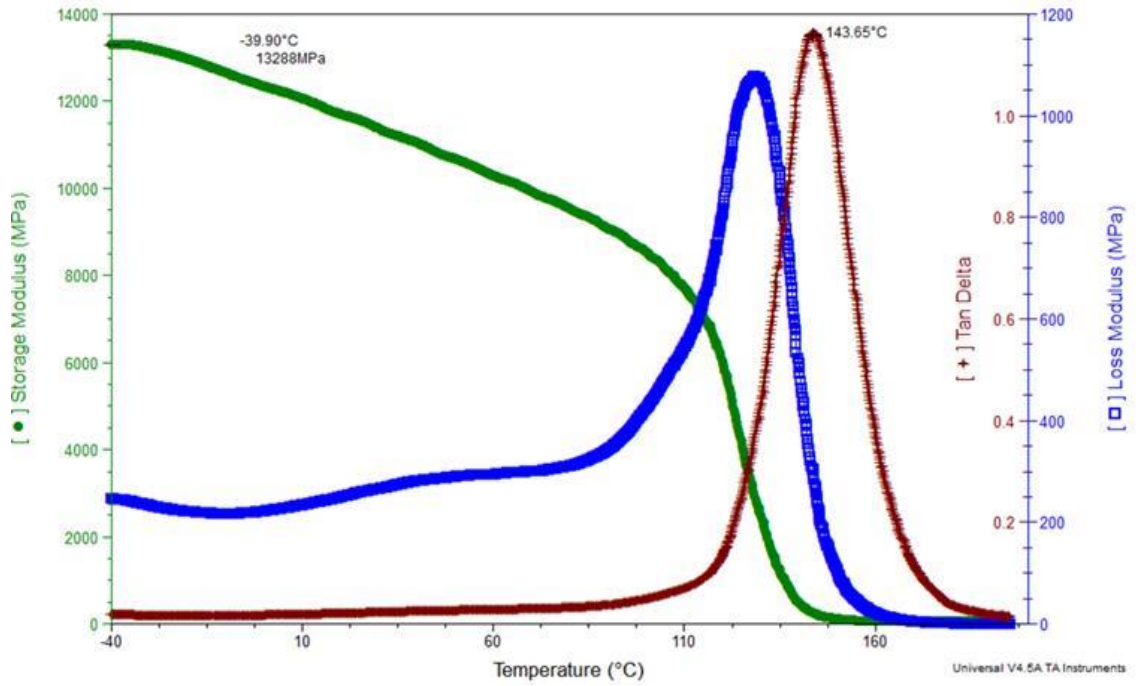
NUMUNE ADI	Tg (°C)
81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İçeren Vinil Ester Kompozit	108
350.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İçeren Vinil Ester Kompozit	115

3.3.2. Dinamik mekanik analiz (DMA)

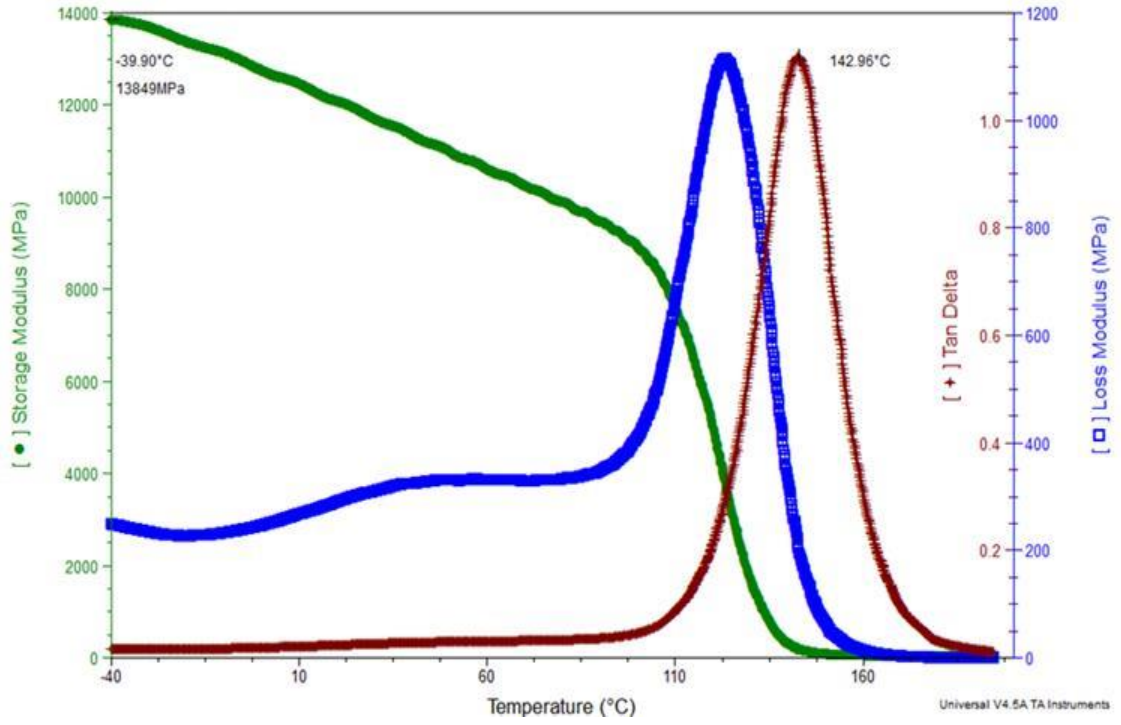
Dinamik mekanik analiz (DMA), değişen sıcaklıklarda numune üzerine çevrimsel olarak küçük deformasyonlar uygulayan bir tekniktir. Malzemenin mekanik özelliklerinin, uygulanan gerilme, sıcaklık ve frekansa göre değişimi incelenir. Viskoelastik polimer esaslı malzemenin elastik karakterini bir göstergesi olan depolama modülü (storage modülü), viskoz karakterinin bir göstergesi olan kayıp modülü (loss modülü) ve darbe faktörü olarak adlandırılan, malzemenin sıcaklık değişimi sırasında harcanan enerjinin bir göstergesi olan $\tan\delta$ özellikleri ölçülür. Sıcaklığa bağlı olarak malzeme içerisinde meydana gelen dönüşümlerle modül değerleri değişkenlik gösterir. Bu da malzemenin sıcaklık değişimine bağlı olarak geçirdiği dönüşümlerin belirlenmesine olanak sağlar. Camsı geçiş sıcaklığı kayıp modülünün pik verdiği maksimum değer noktası olarak kabul edilir, camsı geçişin bir sıcaklık noktası olarak değil, aralık olarak düşünüldüğünde, depolama modülünün düşmeye başladığı sıcaklık ve $\tan\delta$ eğrisinin pik verdiği maksimum değer noktası arasında kalan sıcaklık bölgesinde camsı geçiş gerçekleşmektedir. Yapılan testler sonucunda $\tan\delta$ eğrisinin pik verdiği sıcaklıklar karşılaştırıldığında, camsı geçiş sıcaklığının PMMA miktarıyla ve PMMA'nın molekül ağırlığının artışıyla birlikte artmıştır. 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA içeren kurlemiş vinil ester reçinenin Tg değeri 143 °C iken 350.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA içeren kurlemiş vinil ester reçinenin Tg değeri 144 °C dir. Depolama modül değerleri de artan molekül ağırlığıyla birlikte arttığı gözlenmiştir.



Şekil 3.14. Kürlenmiş, katkısız vinilesterin DMA grafiği



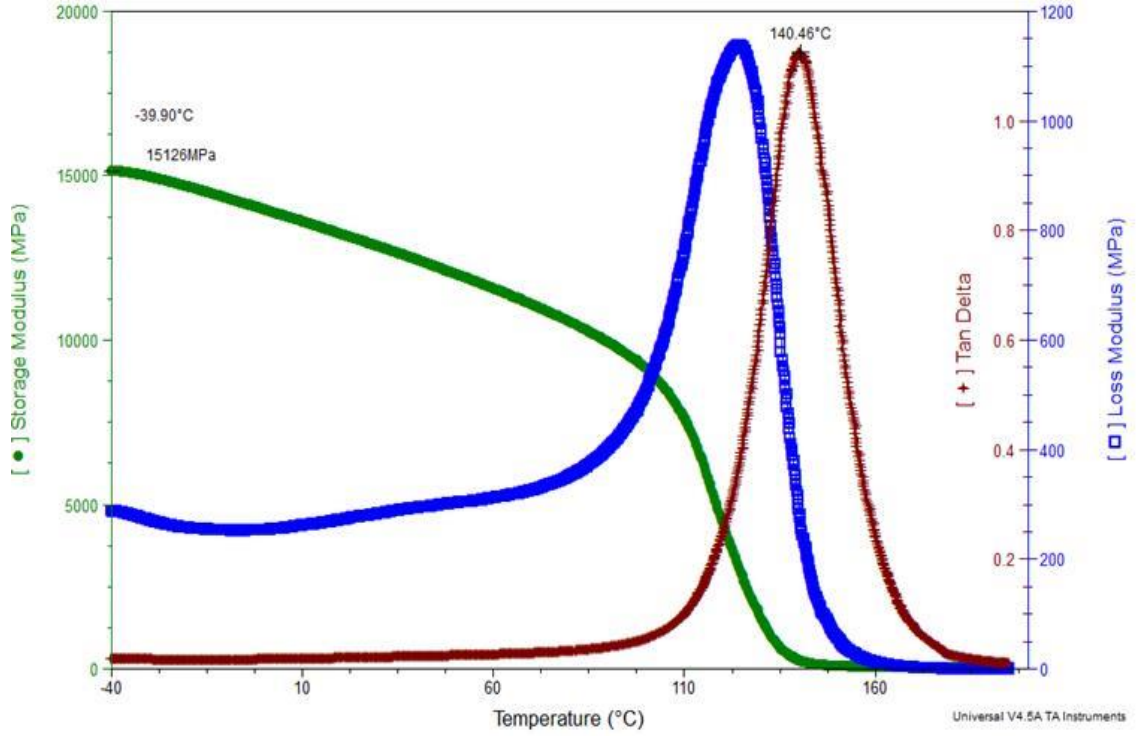
Şekil 3.15. 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ile karıştırılan vinilester kompozitin DMA grafiği



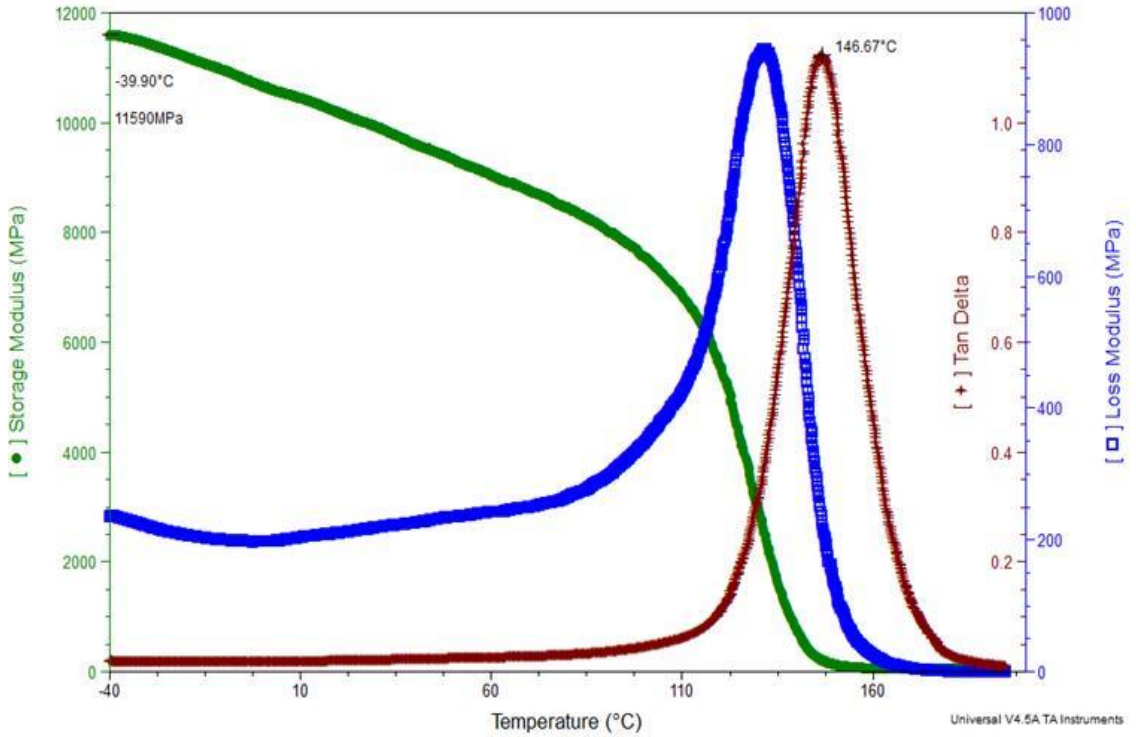
Şekil 3.16. 350.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ile karıştırılan vinilester kompozitin DMA grafiği

Tablo 3.9. Katkısız, 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ile karıştırılan vinilester kompozitlerin E' ve $Tan\delta$ değerleri

NUMUNE ADI	E' ~-40 °C' de (MPa)	Tan δ Pik Sıcaklığı (°C)
Katkısız Vinil Ester	17062	142
81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İçeren Vinil Ester	13288	143
350.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İçeren Vinil Ester	13849	144



Şekil 3.17. 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile üretilen fiber ile karıştırılan vinilester kompozitin DMA grafiği



Şekil 3.18. 350.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile üretilen fiber ile karıştırılan vinilester kompozitin DMA grafiği

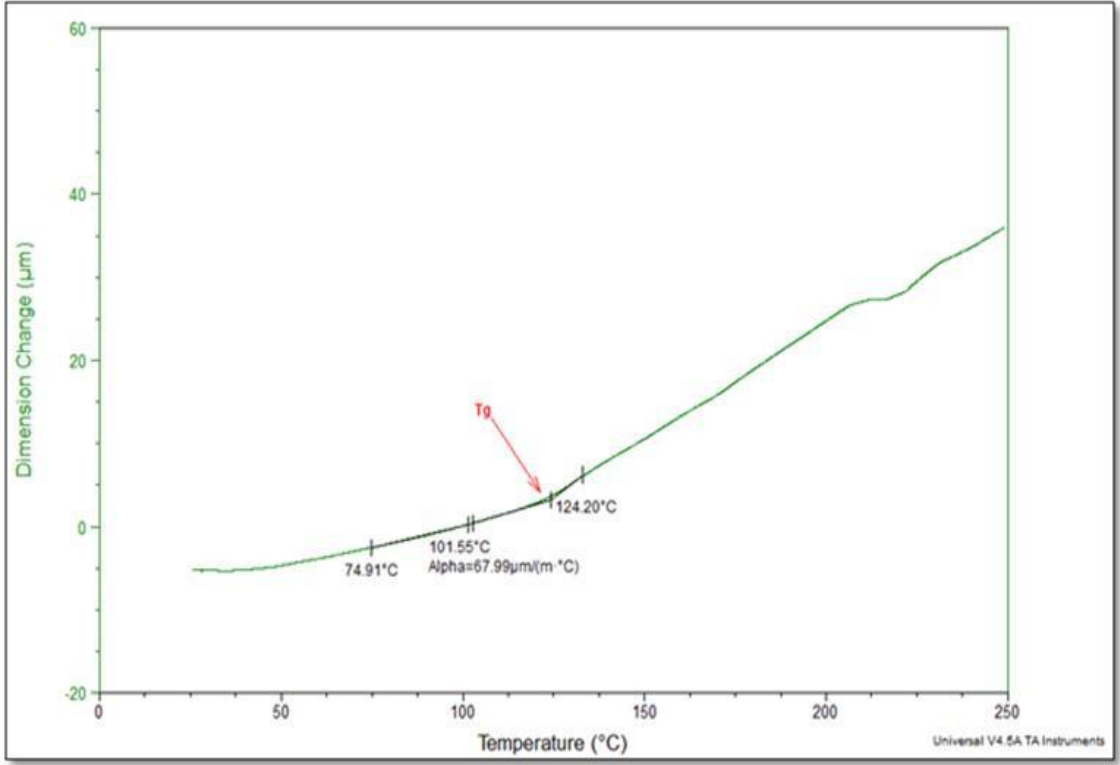
Şekil 3.17 ve şekil 3.18 de 81.000 g/mol ve 350.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile üretilen fiber ile karıştırılan vinilester kompozitin DMA grafiği görülmektedir. Tg değerleri karşılaştırıldığında 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA içeren kompozitin Tg değeri 141°C 350.000 molekül ağırlıklı PMMA içeren kompozitin Tg değeri 147°C dir. Yapılan testler sonucunda Tan δ eğrisinin pik verdiği sıcaklıklar karşılaştırıldığında, camsı geçiş sıcaklığının PMMA'nın molekül ağırlığının artışıyla birlikte arttığı gözlenmiştir.

Tablo 3.10. 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA BNNS+Silan ile üretilen fiber ile karıştırılan vinilester kompozitlerin E' ve Tan δ değerleri

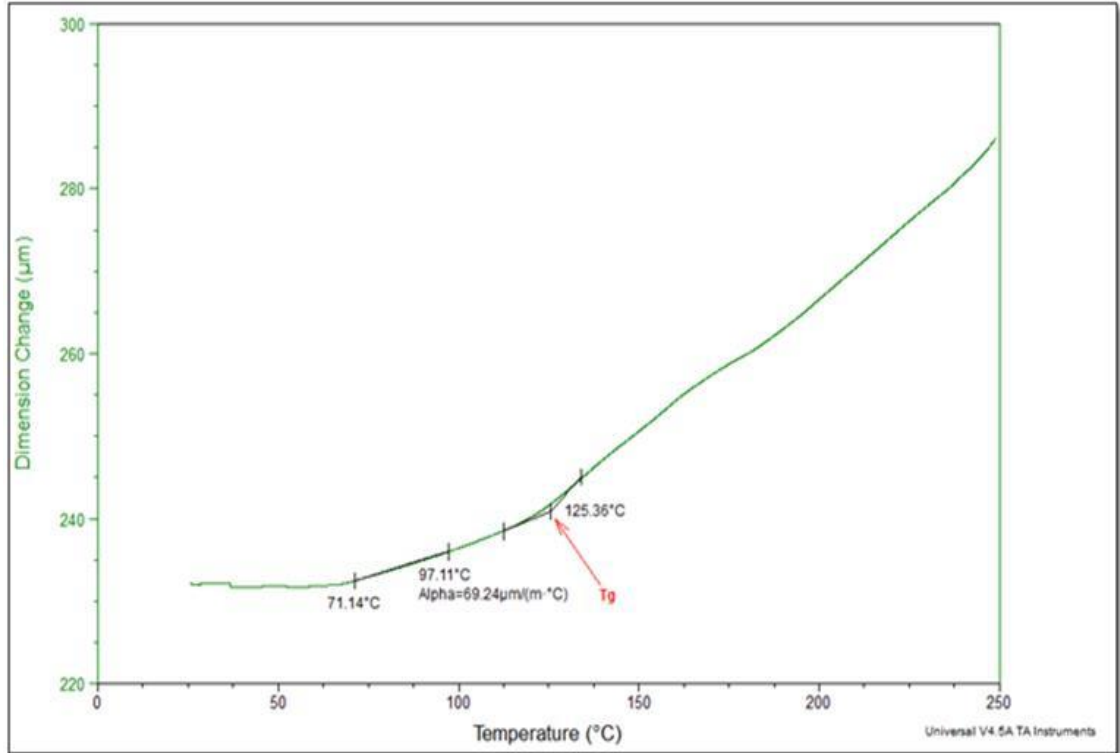
NUMUNE ADI	E'~40 °C' de (MPa)	Tan δ Pik Sıcaklığı (%C)
81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İçeren Vinil Ester Kompozit	15130	141
350.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İçeren Vinil Ester Kompozit	11600	147

3.3.3. Termomekanik analiz (TMA)

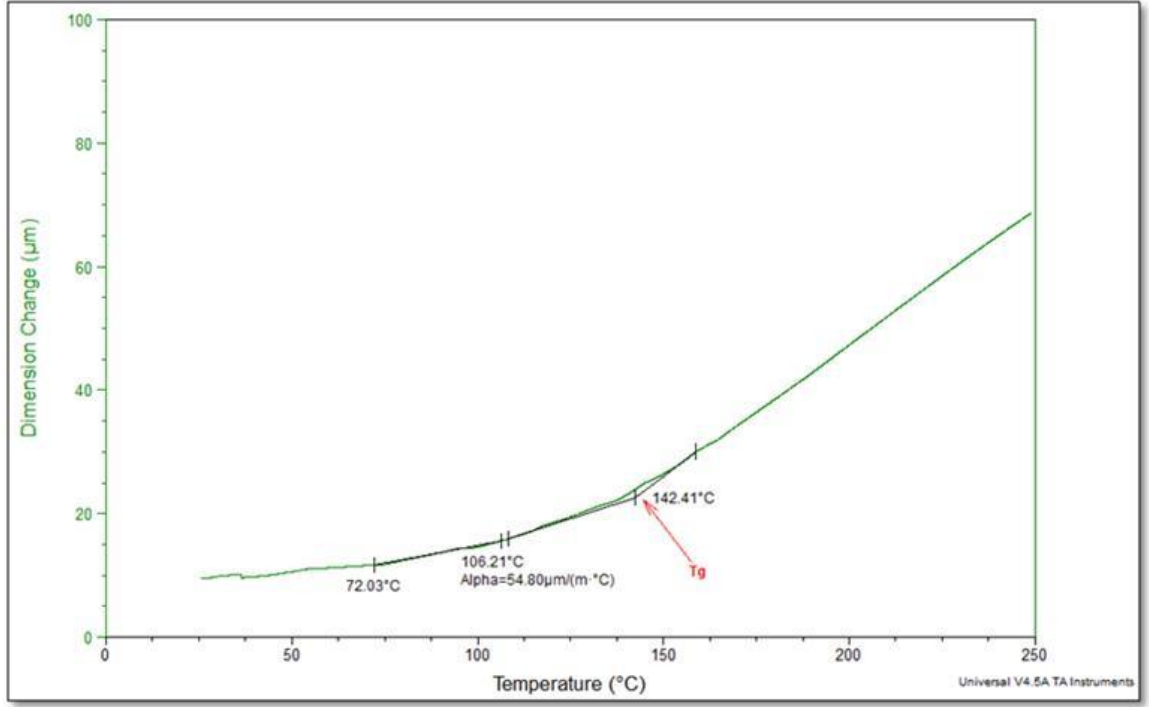
TMA'da ısıtma-soğutma-ısıtma çevrimleri sayesinde, malzemede camsı geçiş sıcaklığı bölgesinde eş zamanlı yaşanan büzüşme ve genişleme olaylarının sırasıyla ilk ısıtma boyutsal değişim eğrisi ve ikinci ısıtma boyutsal değişim eğrisinde gözlemlenmesini sağlamaktadır. Malzemelerde, camsı geçiş sıcaklığı sırasında yaşanan entalpi rahatlama, boyutsal büzüşmeye yol açmakta ve bu fiziksel değişim malzemenin ilk ısıtma eğrisinde gözlemlenmektedir. Malzemenin camsı geçiş sıcaklığı, lineer genişmesi ve ısıl genişleme katsayısı ise ikinci ısıtma eğrisinde gözlemlenmektedir. Vinilester reçineler Tg bölgesinde genişleme hızlarında artış gösterdiklerinden, sıcaklık artışına bağlı boyutsal değişim grafiklerinde Tg bölgesine gelindiğinde boyun vermektedir. TMA, çapraz bağlı ve dolgulu polimer malzemelerde Tg karakterizasyonu için DSC' ye göre daha hassas bir metot olarak kabul edilmektedir.



Şekil 3.19. Kürlenmiş, katkısız, neat vinilesterin TMA grafiği



Şekil 3.20. 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ile karıştırılan vinilester kompozitin TMA grafiği

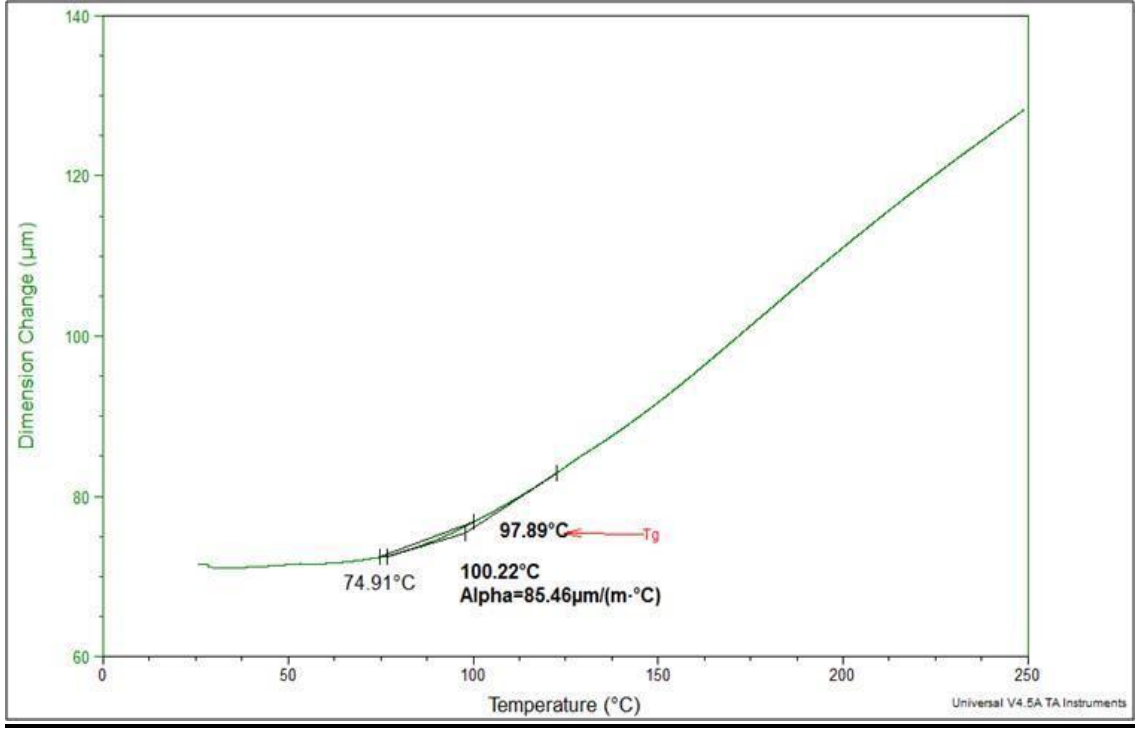


Şekil 3.21. 350000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ile karıştırılan vinilester kompozitin TMA grafiği

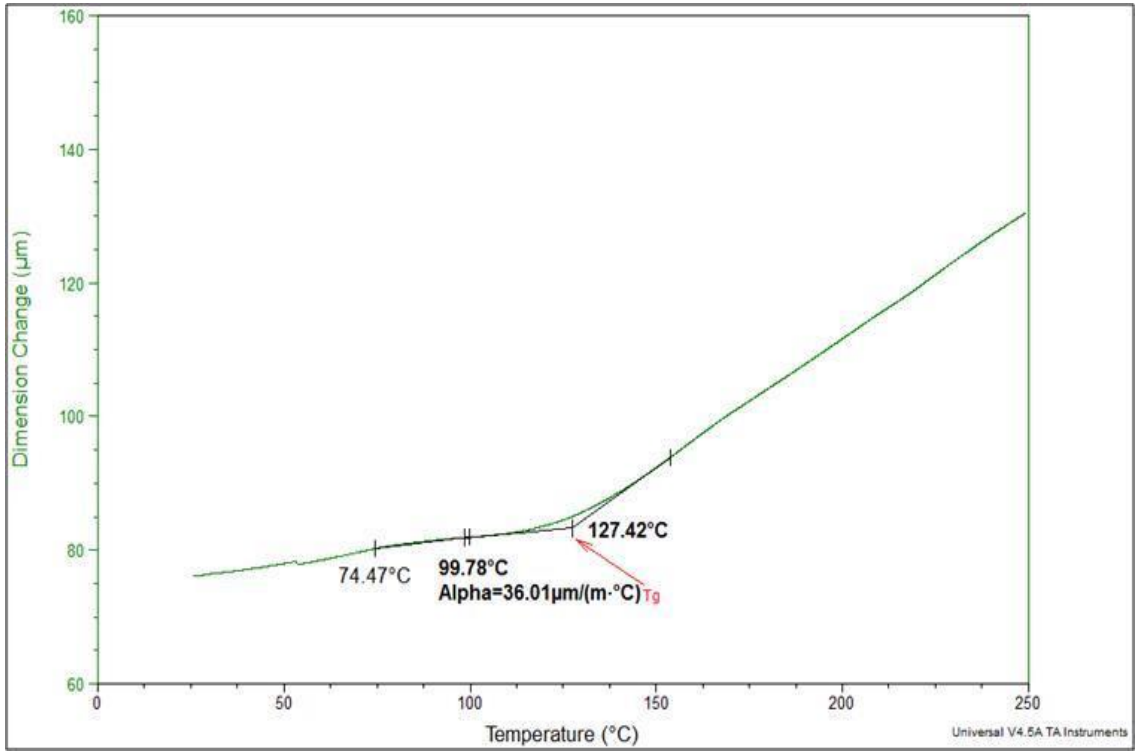
Tablo 3.11. Katkısız, 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ile karıştırılan vinilester kompozitin α ve Tg değerleri

NUMUNE ADI	α ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)	Tg($^\circ\text{C}$)
Katkısız Vinil Ester	67.99	124
81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İçeren Vinil Ester	69.24	126
350.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İçeren Vinil Ester	58.80	143

Katkılı kompozitlerde, polimer molekül zincirleri arasında oluşan çapraz kovalent bağlanma sırasında oluşan iç gerilmenin delaminasyona sebep olmaması için ısı genleşme katsayısının mümkün olduğunca düşük değerde olması büyük önem taşımaktadır. Genel olarak, vinilester ağlarının PMMA ilavesi ile kürlenme sırasındaki moleküler hareketinin kısıtlanmasından dolayı Tg sinin artması, ısı genleşme katsayısının düşmesi beklenmektedir.



Şekil 3.22. 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile üretilen fiber ile karıştırılan vinilester kompozitin TMA grafiği



Şekil 3.23. 350000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile üretilen fiber ile karıştırılan vinilester kompozitin TMA grafiği.

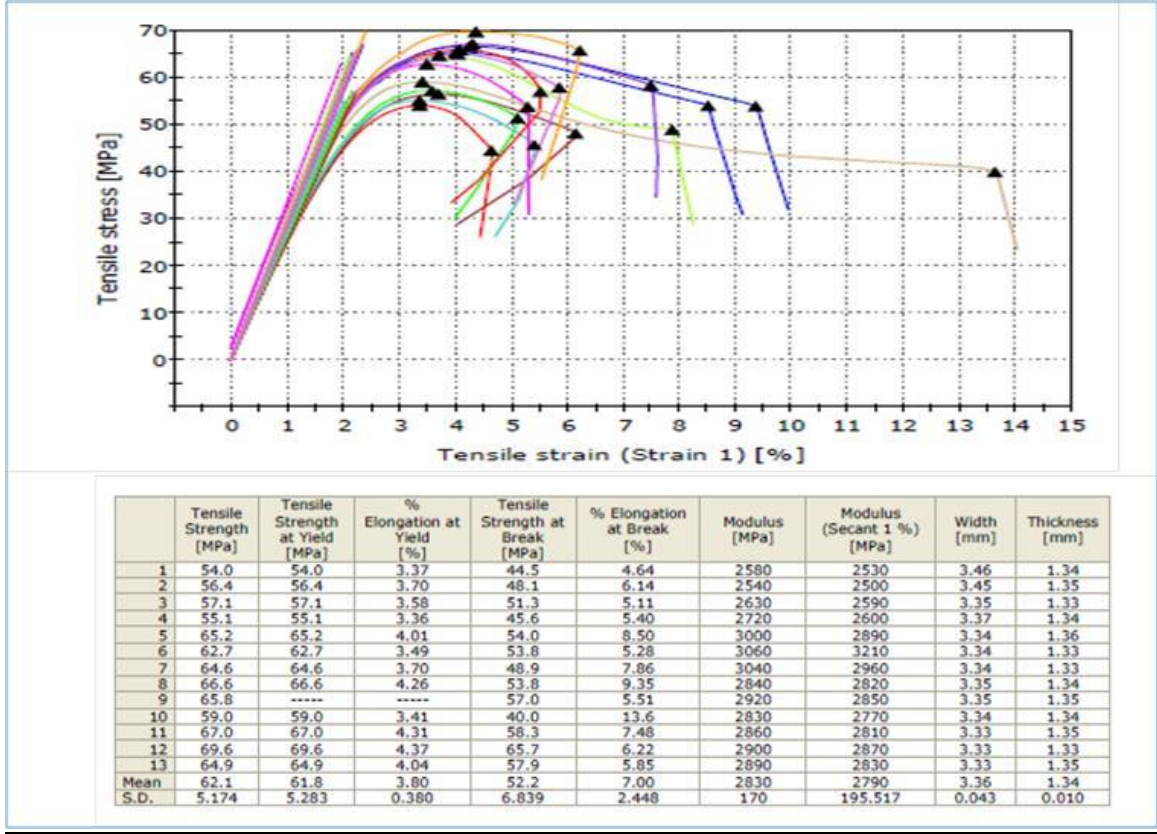
Tablo 3.12. 350.000 g/mol ve 81.000 g/mol molekül ağırlıklı PMMA ve BNNS+Silan ile üretilen fiber ile karıştırılan vinilester kompozitin α ve Tg değerleri

NUMUNE ADI	α ($\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)	Tg($^\circ\text{C}$)
81.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İçeren Vinil Ester Kompozit	85	98
350.000 g/mol Molekül Ağırlıklı PMMA İçeren Vinil Ester Kompozit	36	128

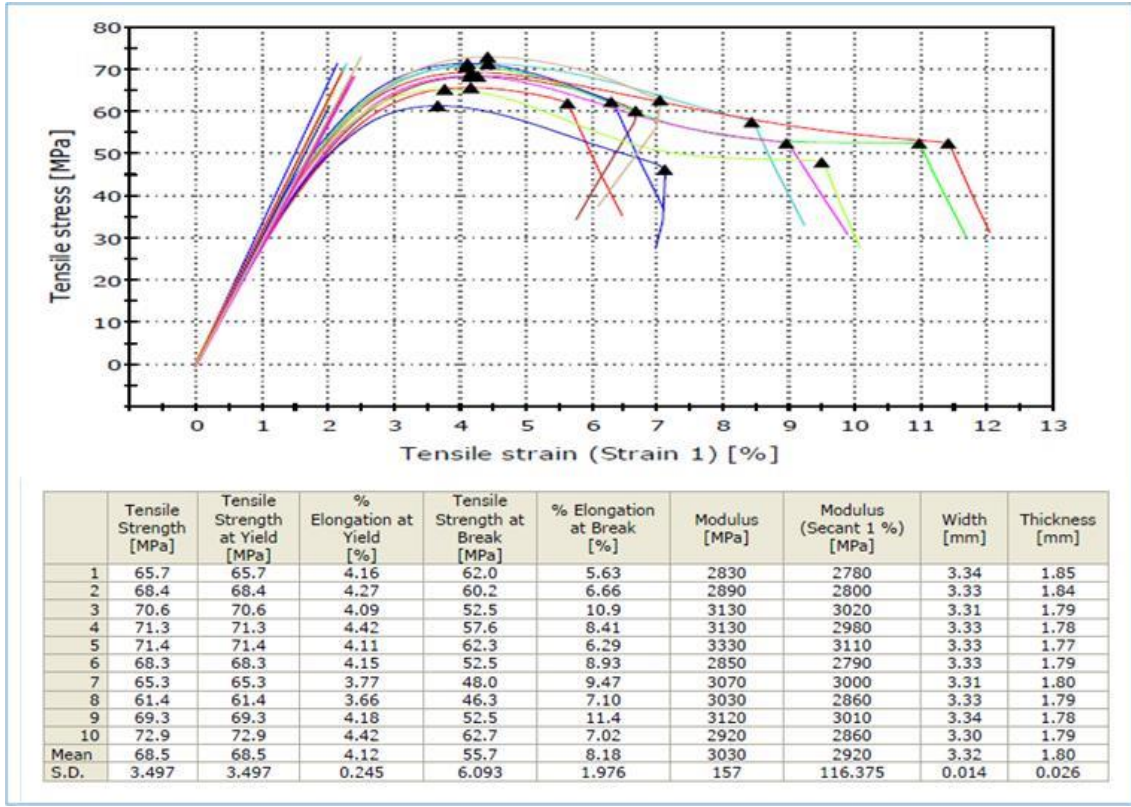
Üretilen kompozit malzemelerin ısıl genleşme katsayısı ve camsı geçiş sıcaklığı değerleri yapılan analizler sonucu grafiklerden belirlenmiştir. Yukarıda ki şekillerde görüldüğü gibi PMMA ların molekül ağırlıkları arttıkça Tg değerinin arttığı görülmüştür.

3.3.4. Çekme testi deneyleri

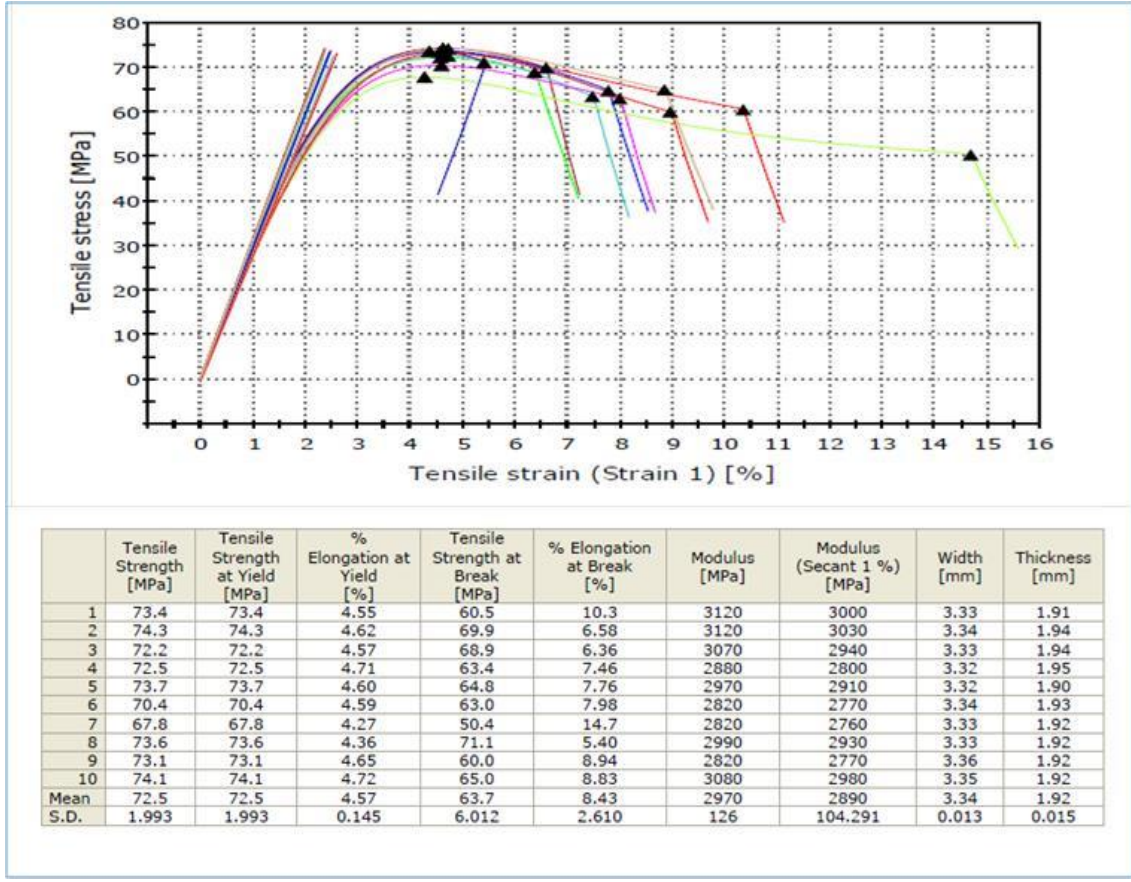
Çekme testi sonuçları şekil 3.24, 3.25 ve 3.26 da verilmiştir. Şekillerde görüldüğü üzere %5 PMMA katkısının mekanik çekme değerlerini düşürmeden uzama değerlerini artırdığı sonuç olarak mekanik tokluk değerlerini (çekme strain eğrisi altında kalan alan) artırdığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak saf reçinenin ortalama çekme mukavemeti 52 ± 7 ve ortalama kırılma anındaki deplasmanı 7 ± 2.4 civarında iken, 350.000 g/mol PMMA takviyeli VE epoksi reçinenin aynı değerleri sırasıyla 56 ± 6 v 8 ± 2 olarak değişmiştir. Aynı değerler, 81.000 g/mol PMMA takviyeli VE epoksi reçine için 63 ± 6 ve 9 ± 3 olarak değişmiştir. Sonuçlar ele alındığında, çalışma başında hedeflenen tokluk değerlerini camsı geçiş sıcaklığını ve mekanik çekme mukavemetini düşürmeden artırma ilkesine ulaşılmıştır. İlerleyen çalışmalarda reolojik özellikler ışığında mekanik test sonuçları daha detaylı irdelenecektir.



Şekil 3.24. Saf vinilester epoksi reçinenin çekme uzama grafiği



Şekil 3.25. % 5 PMMA (350.000 g/mol) içeren saf vinilester-epoksi reçinenin çekme uzama grafiği



Şekil 3.26. % 5 PMMA (81.000 g/mol) içeren saf vinilester-epoksi reçinenin çekme uzama grafiği

4. SONUÇ

Yapılan deneyler sonucunda SEM kullanılarak morfolojisi incelenen fiberlerle yapılan çalışma sonuçlarına göre, en iyi nanofiber üretimi %4 PMMA ile hazırlanan aseton çözeltisiyle, 25 kv voltajda, 6 ml/sa akış hızıyla ve 19 cm aralıkla elde edilmiştir. BNNS ve silan katkısının etkisinin en fazla gözlendiği oran %1 dir. Daha sonra en iyi parametrelerle üretilen nanofiberler %5 kütle oranıyla 100 gr vinil ester reçineye katılmıştır ve kürlenmesi sağlanmıştır. Differansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termomekanik analiz (TMA) ve dinamik mekanik analiz (DMA) cihazları kullanılarak oluşan kompozit plakanın Tg değerleri tayin edilmiştir ve katkısız vinilester reçine plaka ve granül haldeki katkısız PMMA ile karşılaştırma yapılmıştır. Yapılan karşılaştırmalarda PMMA/BNNS/Silan katkısının vinilester reçinenin Tg değerinde artışa sebep olduğu görülmüştür. Daha sonra yapılan çekme deneylerini sonuçlarına göre vinilester reçineye yapılan PMMA/BNNS nanofiber katkısının mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H., Koombhongse, S., Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning, *J. Appl. Phys.* 2002, 87, 4531.
- [2] D.H. Reneker^a, A.L. Yarin^{b,c}, E. Zussman^b and H. Xu^{a,d}, Electrospinning of Nanofibers from Polymer Solutions and Melts, 2001, 101.
- [3] Li X, Su Y, He C, Wang H, Fong H, Mo X, Sorbitan, Monooleate and poly(L-lactide-co-caprolactone) electrospun nanofibers for endothelial cell interactions, *J Biomed Mater Res*, , 2009, 91- 878- 885.
- [4] Su Y, Li X, Tan L, Huang C, Mo X, Poly(L-lactide-co- 3-caprolactone) electrospun nanofibers for encapsulating and sustained releasing proteins, *Polymer*, 2009, 50, 4212-4219.
- [5] Buchko, C. J.; Chen, L. C.; Shen, Y.; Martin, D. C. ,*Polymer* 1999, 40, 7397.
- [6] Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Beck Tan, N. C. *Polymer* 2001, 42, 261.
- [7] Z.H. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Comp. Sci. Tech.* 63, 2003 2223.
- [8] H. Fong, I. Chun, D.H. Reneker, *Polymer* ,1999, 4585.
- [9] Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Beck Tan, N.C., The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles, *Polymer*, 2001 42, 261.
- [10] M.M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Erman, *Polymer* 43, 2002, 3303.
- [11] Koski A, Yim K, Shivkumar S, Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. *Mater Lett*, 2004, 58 (3–4):493–497.
- [12] Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P., and Rutledge, G.C. Electrospinning: a whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 78, 1149.
- [13] Thandavamoorthy Subbiah, G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran, S. S. Ramkumar , *Electrospinning of Nanofibers*, Wiley InterScience , 2004.

- [14] He, J. H., Wu, Y., Zuo, W. W. Critical length of straight jet in electrospinning, *Polymer*. 2005, 46, 12647-12640.
- [15] Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W-E., Lim, T-C., Ma, Z., An introduction to Electrospinning and Nanofibers, World Scientific Publishing Co., 2005.
- [16] Larrondo, L., Manley, J., Electrostatic Fiber Spinning From Polymer Melts. I. Experimental Observations On Fiber Formation and Properties, *Journal of Polymer Science*, 1981, 19, 909.
- [17] Geier, B., Piening, M., Zimmermann, R. “On the influence of laminate stacking on buckling of composite cylindrical shells subjected uniaxial compression”, *Composite Structures*, 2002, 55, 467-74.
- [18] Seyhan, A.T., Tayfur, G., Karakurt, M., Tanoglu, M. “Artificial neural network (ANN) prediction of compressive strength of VARTM processed polymer composites” *Computational Materials Science*, 2005, 34, 99-105.
- [19] Kolakowski, Z. “On some aspects of the modified TSAI-WU criterion in thin-walled composite structures”, *Thin walled Structures*, 2003, 41, 357-74.
- [20] Gurdal, Z.. *Design and Optimization of Laminated Composite Materials*. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [21] Ashby, M. *Materials Selection in Mechanical Design* Boston: Elsevier, 2011.
- [22] Chowdhuri, M.A.K., Hossain, R.A. “Design Analysis of an Automotive Composite Drive Shaft”, *International Journal of Engineering and Technology*, 2010, 2(2), 45-8.
- [23] Khoshravan, R., Paykani, A. ve Akbarzadeh, A. “Design and Modal Analysis of Composite Drive Shaft For Automotive Application”, *IJEST*, 2011, 3(4), 2543-49.
- [24] Rangaswamy, T. Vijayarangan, S., Chandrashekar, R., Venkatesh, T., Anantharaman, K. “Optimal Design And Analysis Of Automotive Composite Drive Shaft”, *ISRS*, 2004.
- [25] Autar, A.K.. *Mechanics of Composite Materials* ,Miami: Taylor & Francis Group, 2006.

- [26] Talib, A.R.A., Ali, A., Badie, M.A., Lah, N.A.C., Golestaneh, A.F.. “Developing a hybrid, carbon/glass fiber-reinforced, epoxy composite automotive drive shaft”, *Materials and Design*, 2010, 31, 514-21.
- [27] Badie, M.A., Mahdi, E., Hamouda, A.M.S. “An investigation into hybrid carbon/glass fiber reinforced epoxy composite automotive drive shaft”, *Materials and Design*, 2011, 32, 1485-1500.