



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SICAK FİLAMENT DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE KARBON NANOTÜP YÜZEY MODİFİKASYONU

Demet ÖZYURT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Demet ÖZYURT

Tarih: 23.07.2012

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SICAK FİLAMENT DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE KARBON NANOTÜP YÜZEY MODİFİKASYONU

Demet ÖZYURT

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

2012, 78 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARAMAN
Doç. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ
Doç. Dr. Mahmut KUŞ

Karbon nanotüpler sahip oldukları üstün özelliklerinden dolayı polimer nanokompozit malzeme üretimi için arzu edilen malzemelerdir. Ancak güçlü yığılma eğilimlerinden dolayı nanotüplere herhangi bir işlem uygulamadan düzgün yapıda kompozit malzeme elde etmek oldukça zordur. Karbon nanotüplerin uygun bir çözücüde dağılımını sağlamak için yüzeylerini modifiye etmek gerekir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi yüzey modifikasyonu için ideal bir yöntemdir. Bu tez çalışmasında karbon nanotüp yüzeyleri sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile modifiye edilerek yüzeylerine konformal bir biçimde ve farklı kalınlıklarda poli glisidil metakrilat (PGMA) polimer filmi kaplanmış ve ardından hidroksil gruplarıyla tekrar modifiye edilerek karbon nanotüplerin suda dağılımları sağlanmıştır. PGMA filminin kalınlığı elipsometre ve interferometre sistemleri ile ölçülmüştür. Elde edilen kaplamaların modifikasyon öncesi ve sonrası kimyasal yapıları Fourier Transform Infrared Spektroskopi ve X-Ray Fotoelektron Spektroskopi analizleri ile açığa çıkarılmıştır. Her bir karbon nanotüpün etrafındaki konformal biçimdeki kaplamalar Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) analizleri ile görüntülenmiştir. Bu sayede karbon nanotüpler suda çözünebilen polimerler ile kompozit malzeme oluşturmaya elverişli hale gelmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, kimyasal buhar biriktirme, polimer nanokompozit, yüzey modifikasyonu

ABSTRACT

MS THESIS

SURFACE MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES BY HOT FILAMENT CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Demet ÖZYURT

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Asst. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

2012, 78 Pages

Jury
Asst. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN
Assoc. Prof. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ
Assoc. Prof. Dr. Mahmut KUŞ

Carbon nanotubes are desirable materials for the production of polymer nanocomposite materials because of their unique properties. Because of their strong agglomeration tendency it is difficult to obtain uniform composite materials without modification of their surfaces. It is necessary to modify carbon nanotube surfaces for dispersing in a suitable solvent. Chemical vapor deposition (CVD) is an ideal method for surface modification. In this study, carbon nanotube surfaces were conformally coated with poly glycidyl methacrylate (PGMA) polymer films by hot filament chemical vapor deposition method with different thicknesses. And then they were modified again by hydroxyl groups to make them soluble in water. The thickness of PGMA film was measured by ellipsometry and interferometry systems. The chemical structure of as-deposited film before and after modification was examined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. PGMA coatings around individual nanotubes were identified by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) analyses. At the end, carbonnanotubes became soluble in water and suitable to form nanocomposites with polymers which are also soluble in water.

Keywords: Carbon nanotubes, chemical vapor deposition, polymer nanocomposite, surface modification.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgi birikimi ve tecrübelerini esirgemeyen danışman hocam Sn. Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARAMAN'a , tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Sn. Yrd. Doç. Dr. Özcan KÖYSÜREN'e ve karakterizasyon çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Selçuk Üniversitesi Ar-Ge çalışanlarına;

Katkılarından dolayı TÜBİTAK ve Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne;

Ayrıca çalışmalarım süresince her zaman sıkıntılarımı paylaşarak desteğini benden esirgemeyen aileme ve çalışma arkadaşım Nihat ÇABUK'a teşekkürlerimi sunarım.

Demet ÖZYURT
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1.GİRİŞ **1**

1.1. Polimer Nanokompozit Malzemeler 1
1.1.1. Karbon nanotüpler 2
1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme 10
1.2.1.Sıcak filament destekli CVD yöntemi (HFCVD) 12

2.LİTERATÜR ÇALIŞMASI **19**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **21**

3.1. Kullanılan Kimyasallar 21
3.2. Kullanılan Cihazlar 21
3.3. Deneysel Kurulum 21
3.3.1. Reaktör ve vakum pompası 22
3.3.2. Reaktant besleme sistemi 25
3.3.3. Sıcaklık kontrol sistemi 26
3.3.4. Basınç kontrol sistemi 28
3.3.5. Akış kontrol sistemi 29
3.3.6. Film kalınlığı kontrol sistemi 30
3.4. Deneysel Prosedür 33
3.5. CNT Yüzeyine HFCVD Yöntemi ile PGMA Kaplanması 34
3.6. PGMA Kaplanan CNT'lerin –OH Modifikasyonu 34

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **35**

4.1. Kaplanan Film Kalınlıklarının Ölçümü 36
4.1.1. Lazer interferometre ile kaplanan film kalınlıklarının gerçek zamanlı ölçümü 36
4.1.2. Elipsometre analizi ile kaplanan film kalınlıklarının ölçümü 42
4.2. Kaplanan Filmlerin Kimyasal Analizi 43
4.2.1. FTIR analizi 43
4.2.2. XPS analizi 48
4.3. TGA Analizi 55
4.4. SEM Analizi 58
4.5. TEM Analizi 61
4.6. Dağılma Analizi 68

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 69

5.1 Sonuçlar 69
5.2 Öneriler 70

KAYNAKLAR 71

EKLER 76

ÖZGEÇMİŞ.....78

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C	: Karbon
^{o}C	: Celcius
cm	: Santimetre
d	: Film kalınlığı
F	: Flor
g	: Gram
GPa	: Giga pascal
H	: Hidrojen
HCl	: Hidroklorik asit
HNO_3	: Nitrik asit
H_2SO_4	: Sülfirik asit
K	: Kelvin
m	: Metre
mg	: Miligram
n	: Kırılma indisi
nm	: Nanometre
ml	: Mililitre
mtorr	: Militorr
O	: Oksijen
OH	: Hidroksil
sccm	: cm^3/dk (santimetreküp/dakika)
W	: Watt
θ	: Açı
λ	: Dalga boyu

Kısaltmalar

CNT	: Karbon nanotüp
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
DMAMS	: Dimetil amino metil stiren
EGDA	: Etilen glikol diakrilat
FTIR	: Fourier transform ınfrared spektroskopi
GMA	: Glisidil metakrilat
HEMA	: 2- hidroksi etil metakrilat
HFCVD	: Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme
HNMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopi
I	: Başlatıcı tür
iCVD	: Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme
M	: Monomer türü
MWNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
PFDA	: 1H,1H,2H,2H- perfloro desil akrilat
PGMA	: Poli(glisidil metakrilat)
PID	: Proportional integral derivative
PMMA	: Poli(metilmetakrilat)
PS	: Poli(stiren)
R	: Radikalik tür

SAN	: Polistiren-co-akrilonitril
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SWNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM	: Transmisyon infrared mikroskopi
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetra hidro furan
XPS	: X-Ray fotoelektron spektroskopi

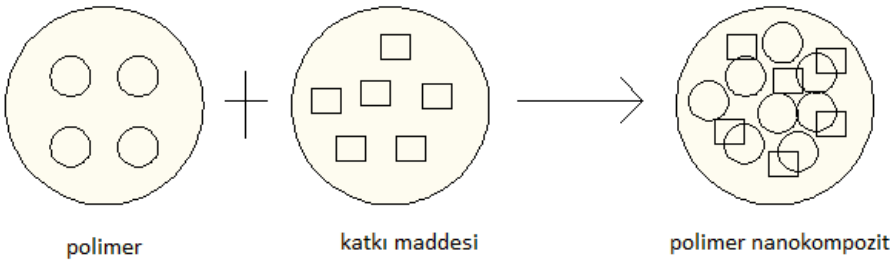
1.GİRİŞ

1.1. Polimer Nanokompozit Malzemeler

Polimerler, günümüzde insan hayatının önemli bir parçası haline gelmişlerdir. Polimer sistemleri kolay üretim, düşük yoğunluk, biçimlendirilebilen yapısı gibi eşsiz özelliklerinden dolayı geniş oranda kullanılmaktadırlar. Yapıların, ulaşım araçlarının ve günlük yaşamda kullanılan birçok malzemenin önemli bileşeni polimerlerdir. Polimerlerin sahip oldukları özelliklerin bazıları ise kullanım alanlarını büyük ölçüde sınırlar. Metal ve seramiklerle karşılaştırıldığında polimerler düşük dayanıma sahiplerdir (Jordan ve ark., 2005). Kullanım alanlarını genişletmek ve polimerleri daha verimli hale getirmek için katkı maddesi ilavesi yapılabilir. Bu sayede polimerlerin tek başlarına sahip oldukları özelliklere istenilen özellikler katılarak gelişmiş özellikte yeni malzemeler elde edilebilmekte ve amaca yönelik üretimler yapılabilmektedir.

Polimer matris içerisinde dağılan partiküllerden oluşan yapılar polimer kompozit olarak adlandırılırlar. Dağılan partiküllerin çapı oldukça önemlidir. Nano yapıda malzemeler katkı maddesi olarak kullanıldığında oluşan yapıya polimer nanokompozit denilmektedir. Polimer nanokompozitler akademik ve endüstriyel çalışmalarda büyük dikkat çekmektedirler (Galgalı, 2003). Bu denli dikkat çekmelerinin nedeni, birçok alanda istenilen özelliklere sahip polimerlerin elde edilebilmesidir. Örneğin, polipropilen gibi ticari olarak kullanılan bir ürüne katkı maddesi ilavesi ile performans seviyesinde üstün özellikler gösteren bir mühendislik ürünü elde edilebilir (Winey ve ark., 2007). Polimer nanokompozitler geleneksel polimerlerin kullanım alanlarını genişletmeleri yanında yeni kombinasyonlarda çok farklı malzemeler de ortaya çıkarabilirler. Ortaya çıkan malzemeler kolaylıkla endüstriyel boyuta adapte edilebilir. Polimer matrislere ilave edilen malzemeler çeşitli fiberler, partiküller, tanecikler olabilir. Karbon nanotüpler de sahip oldukları üstün özelliklerinden dolayı polimer nanokompozit oluşturmaya elverişli malzemelerdir (Hussain ve ark., 2006).

Şekil 1.1'de polimer nanokompozitler şematik olarak gösterilmiş, Şekil 1.2'de ise polimer nanokompozitlerin uygulama alanlarına örnekler verilmiştir.



Şekil 1.1. Polimer nanokompozitler

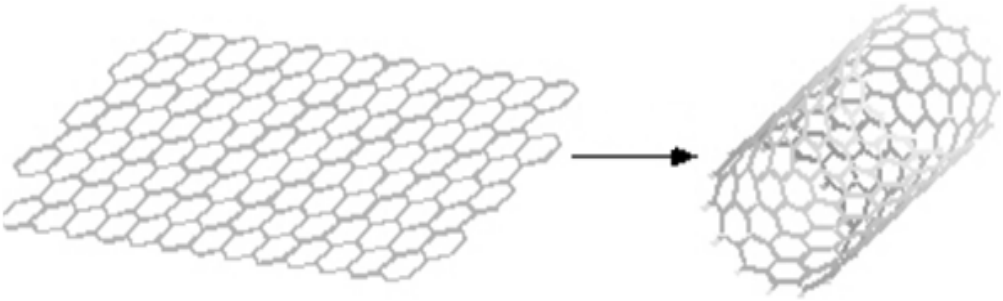


Şekil 1.2. Polimer nanokompozitlerin çeşitli uygulama alanları

1.1.1. Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler (CNT), silindirik yapıdaki karbon atomu allotropu olarak adlandırılırlar. Birbirlerine mekanik olarak çok sağlam olan kovalent bağlarla bağlıdırlar. Karbon nanotüpler sıradışı dayanıklılık, elektriksel özellikler ve çok etkili termal iletim özellikleri gösterirler (Wang ve ark., 2009). Bu yeni özellikler onları nanoteknoloji, elektronik, optik ve malzeme bilimi uygulamalarında uygulanabilir hale getirir (Mintmire ve ark., 1992).

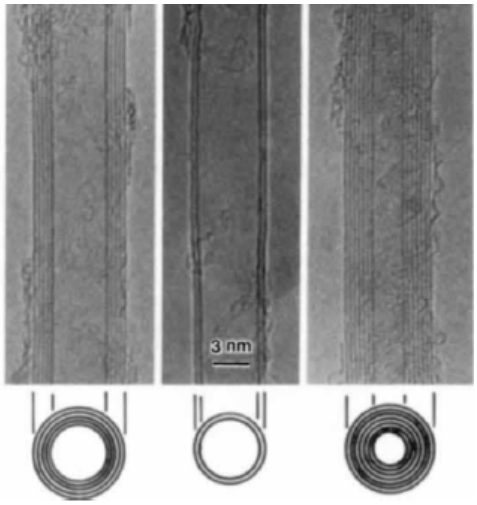
Karbonnanotüpler, grafen yapılardan oluşur. Grafen yapısının rulo halinde sarmalanmasıyla elde edilen yapıya karbon nanotüp adı verilir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Bir grafen yapısından karbon nanotüp oluşumu

Grafen yapısındaki C=C bağları oldukça kuvvetlidir. Bu nedenle grafenin sarmalanmasıyla elde edilen karbon nanotüplerin de bağ yapıları kuvvetlidir denilebilir (Flahaut, 2003).

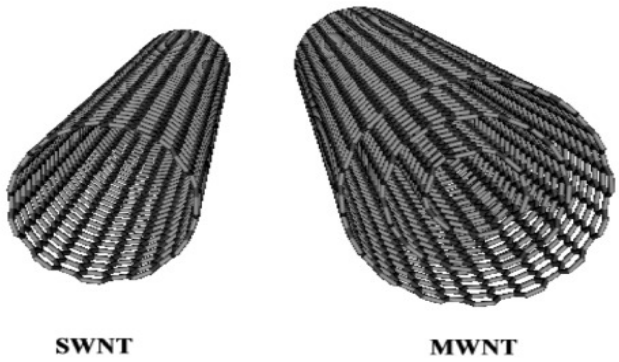
C_{60} formundaki moleküler karbon yapılarının sentezi grafitik yapıdaki karbon tabakalarına olan ilgiyi canlandırmıştır. Karbon nanotüpler ilk defa Iijima tarafından ark buharlaştırma yöntemi kullanılarak 1991 yılında keşfedilmişlerdir. Elde edilen yapıların eş merkezli tüplerden oluştuğunu gösteren elektron mikroskop sonuçları Şekil 1.4'te görüldüğü gibidir.



Şekil 1.4. Grafitik yapıdaki karbon atomlarının elektron mikroskop görüntüleri (Iijima, 1991)

Yapılarına göre karbonnanotüpler tek duvarlı nanotüpler ve çok duvarlı nanotüpler olarak ikiye ayrılırlar (Şekil 1.5). Tek bir grafen tabakasının sarmalanmasıyla elde edilen yapı tek katmanlı karbonnanotüp (SWNT) iken, çok sayıda

grafen tabakasının sarmalanıp iç içe geçmesiyle oluşan yapı ise çok katmanlı karbonnanotüp (MWNT) olarak adlandırılır (Xie ve ark., 2005).



Şekil 1.5. Tek katmanlı ve çok katmanlı karbon nanotüp örnekleri

1.1.1.1. Karbon nanotüplerin özellikleri

1.1.1.1.1. Dayanıklılık ve sertlik özellikleri

Karbon nanotüpler gerilme direnci ve elastik modül sıralamasına göre günümüze kadar keşfedilen en güçlü ve sert malzemelerdir. Ayrıca karbon nanotüplerin polimer matris ile birleşimi potansiyel olarak elastik modül ve dayanıklılıkta önemli ölçüde artışlar sağlar. Karbon nanotüpler delik yapıları ve yüksek uzunluk:çap oranlarından dolayı sıkıştırıcı, eğici, bükücü etkilere karşı gelme eğilimindedirler.

Çizelge 1.1. Karbon nanotüplerin mekanik özelliklerinin çeşitli malzemelerle karşılaştırılması

Malzeme	Yoğunluk(g/cm^3)	Dayanım (GPa)	Kırılma Gerilimi (%)	Erime Noktası (^{o}C)
CNT	1.3 - 2	10 - 60	10	3652-3697
Çelik	7.8	4.1	< 10	1510
Karbon Fiber	1.7 - 2	0.2 – 0.6	0.3 – 2.4	3500
Cam	2.5	2.4 – 4.5	4.8	1450-1600
PMMA	1.17 - 1.2	0.12 – 0.14	-	105
PS	1.04 – 1.05	0.05 – 0.1	-	80 - 98

Çizelge 1.1'e bakıldığında karbon nanotüplerin oldukça hafif malzemeler olduğu, bunun yanında dış etkilere karşı dayanımının çok güçlü olduğu görülmektedir. Erime noktasının da diğer malzemelere oranla oldukça yüksek olması karbon nanotüplerin kullanılabilirliğini önemli ölçüde arttırmaktadır.

1.1.1.1.2. Elektriksel ve termal özellikleri

Grafen, simetrisi ve kendine özgü elektriksel yapısı nedeniyle nanotüpün yapısını ve elektriksel özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Dizilim özelliklerine bağlı olarak metalik, yarı iletken özellik gösterirler (Lu ve Chen, 2005).

Bütün nanotüplerin tüp uzunluğu boyunca çok iyi termal iletken oldukları bilinmektedir. Bakır ve diğer metallerle karşılaştırıldığında termal iletkenlikleri oldukça iyidir (Sinha ve ark., 2005).

Çizelge 1.2. Karbon nanotüplerin elektriksel ve termal özelliklerinin çeşitli malzemelerle karşılaştırılması

Malzeme	Termal İletkenlik (W/m.K)	Elektriksel iletkenlik
CNT	> 3000	10^6-10^7
Bakır	400	$6x10^7$
Karbon Fiber	1000	$2 – 8.5 \times 10^6$
Yüksek yoğunluklu polimer	0.33 – 0.52	10^{-16} - 10^2
Düşük yoğunluklu polimer	0.04 – 0.33	10^{-17} - 10^0

Çizelge 1.2'ye bakıldığında karbon nanotüplerin termal iletkenlik değerinin bakır ve karbon fibere oranla oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Elektriksel iletkenlik değeri ise günümüzde yaygın kullanılan bakırla hemen hemen eş değerdedir.

Bu özelliklerinin yanında karbon nanotüpler iyi optik özelliklere de sahiptirler. Optik özelliklerinden faydalanılarak bulometre ve çeşitli optoelektronik hafıza cihazları yapılabilmektedir (Star, 2004).

1.1.1.2. Karbon nanotüp üretim yöntemleri

Karbon nanotüplerin üç temel üretim yöntemi bulunmaktadır. Bunlar; ark buharlaştırma, kesikli lazer buharlaştırma ve kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) olarak sıralanmaktadırlar.

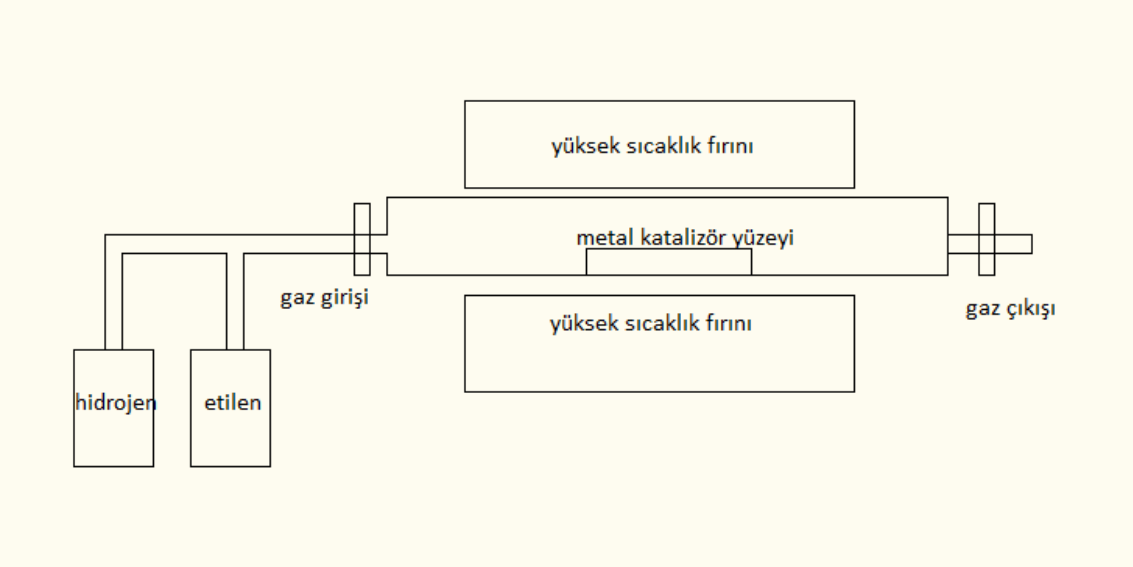
Ark buharlaştırma yönteminde inert gaz ortamında iki karbon elektrot arasına elektirik akımı uygulanarak karbon nanotüp elde edilmektedir (Iijima, 1991). Uygulanan akım elektrotların çapına, aralarındaki uzaklığa ve gaz basıncına göre değişiklik gösterir. İnert gaz olarak helyum ya da argon kullanılmaktadır. Bu yöntemle çok duvarlı karbon nanotüpler elde edilmektedir (Reich ve ark., 2004).

Kesikli lazer buharlaştırma yönteminde inert gazla beslenen yüksek sıcaklıktaki reaktörde grafit tabakasına lazer depolaması ile nanotüp elde edilmektedir (Guo ve ark., 1995). Lazer ışığı, yüksek reaktör sıcaklığında olan grafit hedefine inert maddeler varlığında çarpar. Buharlaşan karbon atomları yoğunlaştıkca nanotüpler soğuyan yüzeyde birikmeye başlar. Nanotüpleri kolay biriktirebilmek için reaktör tabanında su soğutuculu sistem kullanılabilir. Bu metotla yaklaşık %70 verimle kararlaştırılan reaksiyon sıcaklığında kontrol edilebilen çapa sahip olan tek duvarlı karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilir. Ark buharlaştırma yöntemi ve kimyasal buhar biriktirme yöntemine göre oldukça pahalı bir yöntemdir. Bu yöntemde ark buharlaştırma yönteminden farklı olarak tek duvarlı karbon nanotüpler de elde edilebilmektedir. Katalizör kullanımıyla tek duvarlı nanotüpler elde edilirken, katalizör olmadığı durumlarda çok katmanlı nanotüpler elde edilmektedirler (Liu ve ark., 2004).

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde ise katalizör olarak kullanılan metal tanecikleri üzerine yüksek sıcaklıkta karbon nanotüp biriktirilir. Termal kimyasal buhar biriktirme yönteminde metal katalizör taneciklerinden substrat tabakası hazırlanır. Katalizör olarak nikel, kobalt, demir, titanyum ya da bunların çeşitli kombinasyonları kullanılabilir. Metal nanopartiküller, oksit ya da oksit katı parçacıklarının indirgenmesi yoluyla hazırlanabilirler. Metal partiküllerin çaplarına bağlı olarak biriken karbon nanotüp taneciklerinin de çapları değişkenlik gösterir (Ishigami ve ark., 2008; Zheng ve ark., 2000; Öncel ve Yürüm, 2006).

CVD yöntemiyle karbon nanotüp eldesinde substrat yaklaşık olarak 700 ^{o}C'ye ısıtılır. Nanotüplerin oluşumunu başlatmak için proses gazı ve karbon içeren gaz reaktöre beslenir. Proses gazı olarak azot, hidrojen ; karbon içeren gaz olarak ise asetilen, etilen, metan, etanol, toluen gibi gazlar kullanılabilir. Nanotüpler metal katalizör yüzeyinde büyürler. Karbon içeren gaz, katalizör yüzeyindeki tanecikleri kırar ve karbon molekülleri buralara yerleşerek nanotüpleri oluşturur. Metal katalizörün seçimi nanotüp büyüme hızını ve morfolojisini etkiler. Elde edilen nanotüpler amorf karbon, katalizör parçacıkları gibi yüksek miktarda safsızlıklar içerebilir. Üretilen naotüplerden safsızlıkların uzaklaştırılması oldukça önemlidir.

Karbon nanotüp üretim yöntemlerinden termal kimyasal buhar biriktirme yöntemi en ucuz maliyete sahip olan yöntemdir. Yüksek skalada üretime olanak tanır (Öncel ve Yürüm, 2006). Şekil 1.6'da termal CVD yöntemi ile nanotüp eldesi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.6. CVD yöntemi ile CNT üretimi

1.1.1.3.Karbon nanotüplerin uygulama alanları

Yığın halindeki karbon nanotüpler yığın ürünün mekanik, termal ve elektriksel özelliklerini geliştirmek için polimerlerde kompozit fiber olarak kullanılmaktadır. Kompozit endüstrisinde karbon nanotüp uygulamaları oldukça geniş bir yer kaplamaktadır. Örneğin, epoksi kaynaklı malzemelere karbon nanotüp ilavesi ile oluşturulan kompozitlerin mekanik özelliklerinin yanında elektriksel özelliklerinin de geliştiği gözlemlenmiştir. Her bir uygulama için küçük miktarda karbon nanotüp ilavesi yeterlidir.

Karbon nanotüpler proton değiştirici membran, polimerik solar piller, termo iyonik emiciler vb. uygulamalarda kullanılabilmektedirler (Lau ve ark., 2006). Ayrıca atomik kuvvet mikroskoplarında prob ucu olarak, dokuma endüstrisinde yapı iskelesi görevini üstlenerek, kanser tedavisinde tek duvarlı karbon nanotüplerin kanserli hücrelere ilave edilmesiyle etraftaki kanserli hücreleri öldürmesinde kullanılabilmektedir (Spitalsky ve ark., 2010). Güçlü yapılarına bakıldığında çeşitli kıyafetlerde, uzay araçlarında kullanılabilmeleri mümkün görülmektedir. Elektriksel alanda ise en önemli uygulama karbon nanotüp kaynaklı transistörledir. Kağıttan piller, güneş pilleri, kapasitörler gibi uygulama alanları da bulunmaktadır (Hone, 2004).

İletken plastikler, yapısal kompozit malzemeler, düz panel ekranlar, gaz depolayıcı, mikro ve nano elektronik, radar absorplama cihazları, teknik tekstiller, ultra

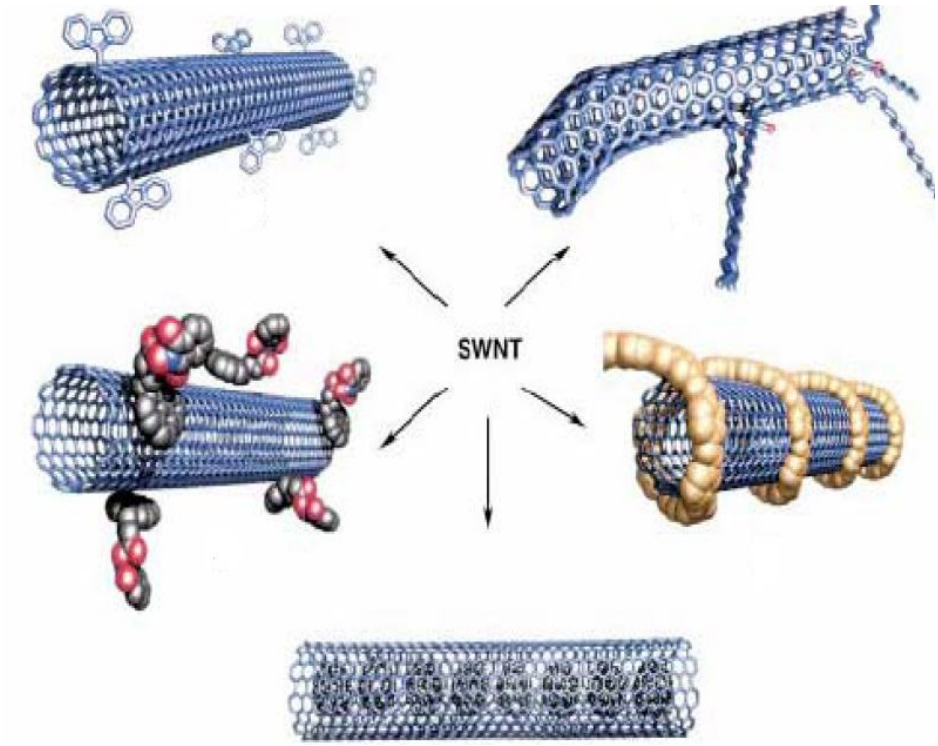
kapasitörler, pil ömrü uzatılmış bataryalar, zararlı gazlar için biyosensörler, ekstra güçlü fiberler karbonnanotüplerin potansiyel kullanım alanlarından bazılarıdır.

1.1.1.4.Karbon nanotüp yüzey modifikasyonlarının önemi

Karbon nanotüplerin gösterdikleri mekanik, elektriksel, manyetik, optik ve termal özelliklerinden dolayı polimer ya da başka matrislere ilave edilerek çeşitli şekillerde kompozit olarak kullanımları mümkündür. Ancak hidrofobik yapılarından dolayı karbon nanotüplerin çeşitli solventlerde veya viskoz polimer eriyiklerinde dağılma eğilimleri zayıftır. Bunun sonucu olarak çöken karbon nanotüpler, oluşan kompozitin mekanik özelliklerini arttırmak yerine azaltıcı etki gösterebilirler. Karbon nanotüplerin yüzeylerini modifiye etme çabaları, hidrofobik özelliği azaltmakta ve polimerlerle arasındaki kimyasal bağlarındaki adezyon kuvvetini geliştirmektedir (Khare ve Bose, 2005). Karbon nanotüpleri modifiye etme (fonksiyonelleştirme) işlemleri genel olarak iki ana gruba ayrılabilir. Bu gruplar karbon nanotüpleri içten fonksiyonelleştirme ve dıştan kimyasal yolla fonksiyonelleştirme olarak sıralanabilir.

İçerden fonksiyonelleştirme karbon nanotüpleri başka nanopartiküllerle doldurarak (endohedral) nanotüplere yeni grupların bağlanmasıdır. Bunun için taşıyıcı sıvı kullanılır ve buharlaştırılarak kolloidal süspansiyonların oluşumu sağlanır. Böylece taşınan madde nanotüp içine nüfuz eder. İkinci bir yol olarak da ıslak işlemler ile kısmi termal ya da kimyasal koşullarda karbon nanotüp içinde nanopartiküller oluşturulur.

Dıştan kimyasal yolla fonksiyonelleştirme (ekzohedral), fonksiyonel türlerin nanotüpün yan duvarlarına bağlanma şekline göre üç alt gruba ayrılır. Bunlar; nanotüplerin uç ya da eksik uçlarına kovalent fonksiyonelleştirme ile fonksiyonel grup bağlama, yan duvarlar boyunca kovalent fonksiyonelleştirme ve kovalent olmayan dıştan fonksiyonelleştirme olarak sıralanabilir. Bu yöntemlere örnek olarak karbon nanotüpleri polimer tabakası ile sarmalamak verilebilir (Korneva, 2008). Şekil 1.7'de karbon nanotüp yüzey modifikasyonları gösterilmiştir.



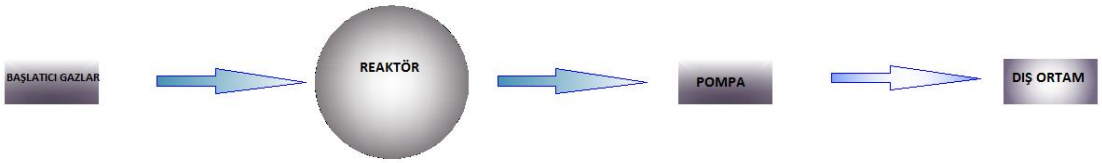
Şekil 1.7. Çeşitli yollarla fonksiyonel gruplar bağlanmış karbon nanotüpler

Literatürde karbon nanotüp katkılı polimer kompozitler, ekstrüder ve benzeri eriyik karıştırma cihazları kullanılarak elde edilmektedir. Ancak güçlü kümeleşme eğilimine sahip karbon nanopartiküllerin polimer matris içerisinde homojen dağılımını sağlamak zordur. Bu çalışmada karbon nanotüplere kimyasal işlem uygulanarak, nanotüplerin polimer matris içerisindeki dağılımı daha homojen hale getirilmeye çalışılacaktır. Matris ile olan etkileşimini arttırmak, partiküllerin kümeleşmesini engellemek ve homojen bir biçimde dağılımlarını sağlamak için karbon nanotüp yüzeyi ince bir polimer tabaka ile kaplanabilir. Bu işlem partikül yüzeyinde polimerizasyon gerçekleştirilerek sağlanmaktadır. Kaplanan polimer tabakasının kalınlığı ve kalitesinin, karbon nanotüp parçacıklarının matris ile olan etkileşimini ve hazırlanan kompozitin özelliklerini etkileyeceği bilinmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi kullanılarak nanotüp yüzeyinde kaliteli ve çok ince polimer film tabakası elde edilebileceği düşünülmektedir.

1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme

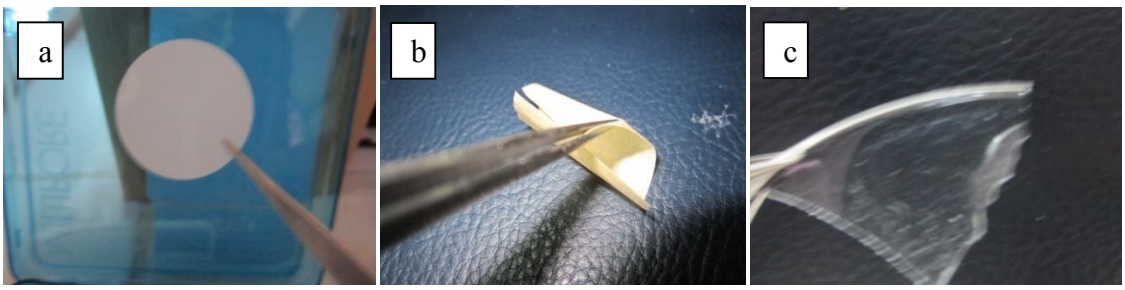
Kimyasal buhar biriktirme bir katının, ısıtılan bir yüzey üzerine buhar fazında kimyasal reaksiyon sonucu kaplanması olarak tanımlanır. Bir buhar fazı transfer prosesidir. Buhar fazındaki kimyasal türler başlatıcı olarak kullanılarak yüzey üzerinde ince ve katı bir film oluşumu sağlanır (Ohring, 1992). Biriktirilen türler atomlar, moleküller ya da bunların karışımı olabilir. CVD prosesi oluşturulan filmin yapısı, kompozisyonu ve yüzey kimyasının kontrol edilebilmesine imkan tanır (Pierson, 1992).

Dayanıklı ince filmlerin CVD ile eldesi geleneksel spin kaplama, çözelti fazı kaplama vs. yöntemlere alternatif olarak geliştirilmiştir. En önemli farkı kuru bir proses olmasıdır (Mao ve ark., 2004). Bu yöntemle ıslak proseslerdeki istenmeyen özelliklerin oluşumunun ve yüksek yüzey geriliminin önüne geçilmiş olur. Elde edilen kaplamanın çözelti fazından ayrılması gibi ekstra işlemlere gerek yoktur. Dolayısıyla CVD yöntemi istenilen malzemenin yüksek saflıkta elde edilebilmesine imkan tanır ve solvent kullanımı içermediğinden dolayı çevre dostu bir prosestir. Şematik olarak Şekil 1.8'de gösterilmiştir.



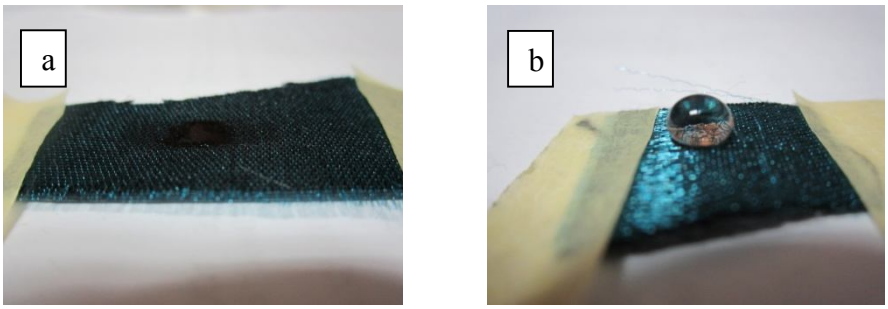
Şekil 1.8.CVD prosesi şematik gösterimi

CVD yöntemi, ıslak bir proses olmaması ve yüzey gerilim etkilerinin olmamasından dolayı elde edilen kaplamalar yüzey geometrisini tekrar edici niteliktedir. Bu özelliğinden dolayı hemen hemen tüm substrat yüzeylerine kolaylıkla CVD kaplaması yapılabilir. Kaplanacak yüzeyler organik, inorganik, rijid, esnek, düzlemsel, sık ya da poröz yapıda olabilir (Asatekin ve ark., 2010). Kağıt, plastik gibi kolay deforme olabilen yapılar, medikal implantlar, membranlar, mikro akışkan cihazlar CVD yöntemi ile kolaylıkla kaplanabilirler (Karaman ve ark., 2008). Şekil 1.9'da CVD yöntemi ile kaplanabilen yüzeylere örnekler verilmiştir.



Şekil 1.9.a. Membran, **b.** Kağıt, **c.** Polimer, CVD yöntemi ile kaplanabilen çeşitli substrat yüzeyleri

Geleneksel olarak CVD prosesi ile inorganik filmler elde edilmektedir. Bunun yanında organik fonksiyonel ince film kaplamaları ve polimerik ince film oluşumuna da olanak tanımaktadır (Baxamusa, 2009). Biriktirilen filmlerin yapısına bağlı olarak antimikrobiyal, hidrofobik vs. özelliklere sahip kaplamalar elde edilebilir (Bakker ve ark., 2007). Şekil 1.10'da bu durum örneklendirilmiştir.



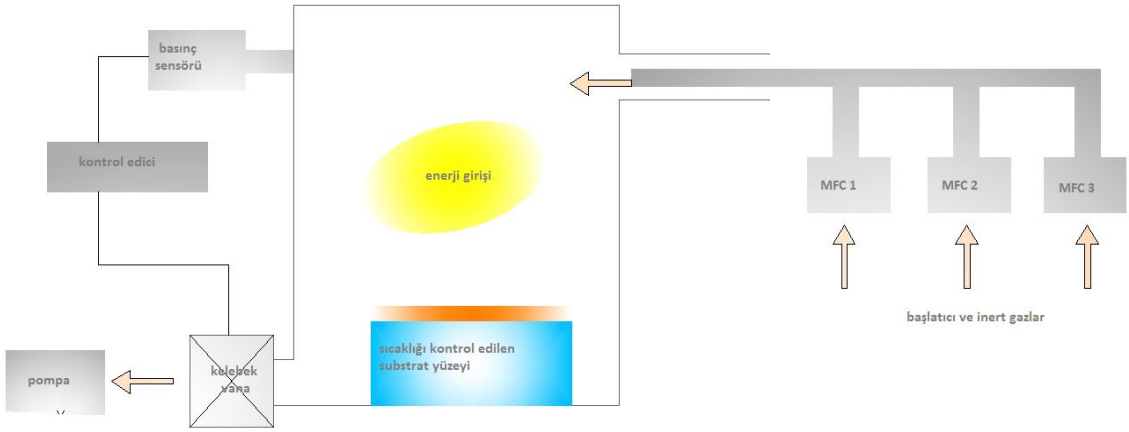
Şekil 1.10.a. Kaplanmamış ve **b.** CVD kaplaması sonucu hidrofobik özellik kazandırılmış kumaş

CVD polimerizasyonunda kullanılan monomer ya da monomerler yüzeye buhar fazında dağıtılır ve ardından eş zamanlı polimerizasyon ile ince film oluşumu gerçekleşir. Bu nedenle kimyasal buhar biriktirme yöntemi polimerizasyon ve kaplama işlemlerinin tek basamakta gerçekleşmesini sağlayan bir prosestir. Çoğu kaplama işlemi düşük vakum ortamında gerçekleştirilir. Düşük vakum ortamı, temiz bir ortamda kaplama yapılmasına izin verir. Dolayısıyla elde edilen ince filmler oldukça saftır (Xu, 2011).

Kullanılan CVD reaktörü uniform film kalınlığı ve gaz akışını sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır (Şekil 1.11). Tipik bir CVD kaplama prosesi reaktör basıncı, substrat sıcaklığı, enerji girdisi ve türlerin akış oranları ile belirtilmektedir. Biriktirilen filmin molekül ağırlığı da sıralanan parametrelerle birlikte değişiklik gösterir. Oluşturulan filmin büyüklüğü substrattan yukarı doğru, ara yüzey işlemleri ve kalınlık

kontrolüne olanak sağlayarak, istenen kompozisyonda film oluşturulacak şekilde ilerler (Mao ve Gleason, 2004).

CVD kimyasal reaksiyonlar içeren bir prosestir. Kimyasal türleri aktive etmek için bir enerji girdisi gereklidir. Kimyasal türleri aktive eden enerji kaynaklarına göre CVD yöntemi çeşitli gruplara ayrılmaktadır. Bir CVD tekniğini diğerinden farklı kılan en önemli parametre sisteme gerekli enerjinin beslenme şeklidir. Sisteme beslenen enerji termal enerji olduğunda termal CVD yöntemi, fotokimyasal enerji olduğunda foto başlatıcılı CVD adını almaktadır (Chan, 2005). Biriktirilen filmlerin kimyasal özellikleri kullanılan enerji kaynağına göre farklılık göstermektedir.



Şekil 1.11. CVD reaktörünün şematik gösterimi

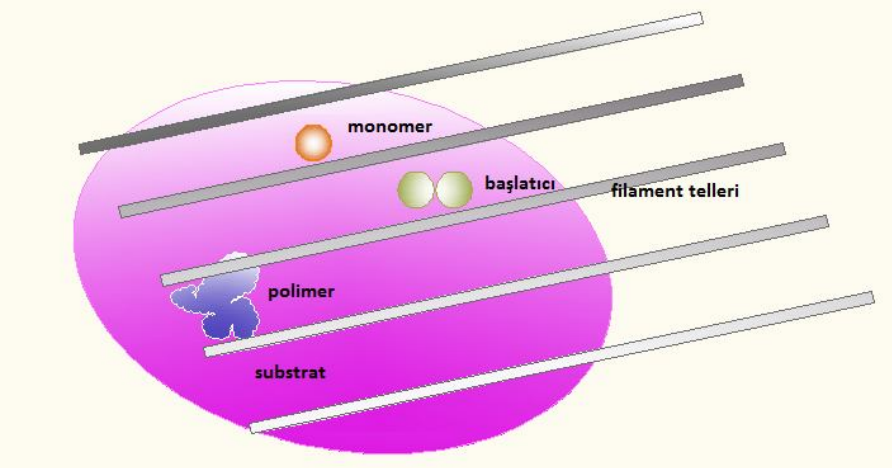
CVD metotları diğer vakum prosesleri ile kolaylıkla entegre edilebilir. Bunun yanında laboratuarlarda gerçekleştirilen CVD uygulamaları ticari uygulamalara kolaylıkla uyarlanabilir (Karaman ve ark., 2006). CVD yöntemini diğer yöntemlere göre üstün kılan bir diğer özellik de endüstriyel skalada ölçeklendirilebilirliğidir.

1.2.1.Sıcak filament destekli CVD yöntemi (HFCVD)

Sıcak filament destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemi yaygın kullanılan CVD modlarından biridir. Reaksiyon için gerekli enerji ısıtılan filament tellerinden sağlanır (Şekil 1.12). Erimeyen metal içeren çeşitli maddeler filament teli olarak kullanılabilir. Tantal ve tungsten, paslanmaz çelik, krom-nikel bunlardan bazılarıdır (Bakker ve ark., 2007). Tellerin sıcaklığı substrat yüzeyini etkilemez. Substrat yüzeyi ayrı bir mekanizma ile istenilen sıcaklık değerinde tutulur. Buhar fazında reaktöre

taşınan türler, tellerle temas ettiğinde gerekli aktivasyon sağlanır ve tepkime gerçekleşerek substrat yüzeyinde birikme başlar. HFCVD yöntemi ile polimer kaplama elde etmek için; reaktöre monomer yanında başlatıcı bir kimyasal tür de beslenebilir. Başlatıcı kullanımıyla reaksiyon için gerekli sıcaklık önemli ölçüde düşürülmüş olur. Düşük sıcaklık da monomerlerin her yerde bozulmadan kalmasını garanti eder. Plazma destekli CVD (PECVD) ile elde edilen polimerlerde fonksiyonel yapının bozulması ve istenmeyen çapraz bağların oluşması gözlenirken, başlatıcılı HFCVD'de bunlara rastlanmaz (Alf ve ark., 2010).

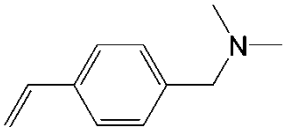
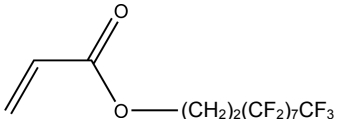
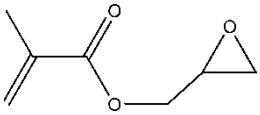
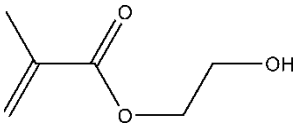
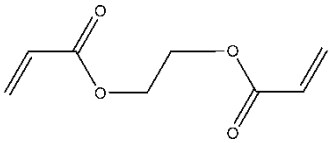
Başlatıcı ortamında gerçekleştirilen kaplamalarda serbest radikal başlatıcı tür kullanılmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan ürünün oluşum hızını önemli ölçüde arttıran bu tür, gerekli enerji miktarını da düşürmektedir. Proses için gerekli sıcaklık başlatıcı kullanımı ile önemli ölçüde düşürüldüğü için istenmeyen yan reaksiyonların gerçekleşme ihtimali de minimum seviyeye getirilmiş olur. Böylece daha yüksek saflıkta ürünler elde edilebilir. Başlatıcı ortamındaki CVD yöntemi ile lineer polimerler, kopolimerler ve fonksiyonel gruplara sahip çapraz bağlı polimerler elde edilmektedir (Chan ve Gleason, 2005).



Şekil 1.12. Genel bir iCVD sisteminde filament tellerinin gösterimi

iCVD metodunun akrilatlar, metakrilatlar, stiren, vinil pirolidon ve maleik anhidritin zincir büyüme polimerleri için çok uygun bir yöntem olduğu yapılan çalışmalar sonucu açığa çıkarılmıştır. Çizelge 1.3'te başlatıcılı HFCVD yöntemi ile kaplanabilen çeşitli kimyasallar gösterilmiş olup, bu kimyasalların kaplandıkları yüzeylere kazandırdıkları özellikler belirtilmiştir (Martin ve ark., 2007).

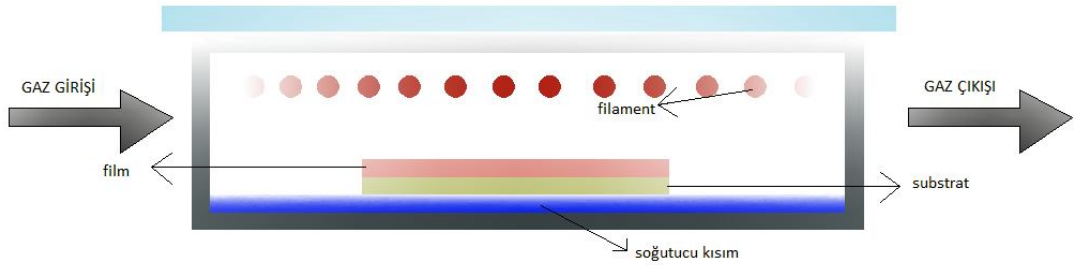
Çizelge 1.3. iCVD yöntemi ile kaplanabilen bazı malzemeler ve kazandırdıkları özellikler

Kaplama Yapısı	Kimyasal Adı	Kullanım Alanı
	Dimetilaminometil stiren (DMAMS)	Antimikrobiyal 
	1H,1H,2H,2H- perfloro desil akrilat (PFDA)	Süperhidrofobik 
	Glisidil metakrilat (GMA)	Yüksek mukavemetli malzemeler 
	2- hidroksi etil metakrilat (HEMA)	Süperhidrofilik 
	Etilen glikol di akrilat (EGDA)	Çapraz bağlayıcı

Bu yöntemde monomer ve başlatıcı türleri buhar fazında reaktöre beslendiği için yüksek buhar basıncına sahip kimyasal türlere ihtiyaç vardır. Bu ihtiyaç da yüksek molekül ağırlığı ve polariteye sahip birçok monomer ve başlatıcı türlerin kullanımını sınırlandırmaktadır. iCVD reaktöründe ısıtılan filament telleri substrat yüzeyinden birkaç cm yukarı yerleştirilirler. Filament tellerinin sıcaklığı serbest radikallerin başlatıcı türden seçici oluşumuna göre belirlenir. Adsorpsiyon ve polimerizasyon basamakları substrat yüzeyinde gerçekleşir (Lau ve ark., 2001).

Başlatıcı ortamında gerçekleşen CVD prosesi üç basamaktan oluşmaktadır. Bu basamaklar; başlatıcı türün buhar fazında primer radikalleri oluşturmak için termal dekompozisyonu, primer radikaller ve monomerin buhar fazından yüzeye difüzyon ve adsorpsiyonu, sürekli büyüyen polimer kaplamasının oluşması için monomerin başlangıç-ilerleme-sonlanma basamaklarını izleyerek yüzey üzerinde polimerleşmesi olarak sıralanmaktadırlar (Lau ve Gleason, 2008).

Prosese bakıldığında, monomer ve başlatıcı türleri aynı anda reaktöre akar. Monomer ısıtılan filament tabakasından geçerek düşük sıcaklıktaki substrat yüzeyinde adsorplanır. Başlatıcı türü ortalama 200-360^{o}C aralığında serbest radikal başlatıcı türünü oluşturur. Substrat yüzeyine difüze olur ve adsorplanan monomerle polimerizasyonu başlatmak için reaksiyona girer. Oluşan polimer tabakası monomer ve başlatıcı türleri reaktöre beslendikçe büyür (Chan ve Gleason, 2005). Şekil 1.13'te bir HFCVD reaktörü gösterilmiştir.



Şekil 1.13. HFCVD düzeneği

1.2.1.1. Reaksiyon mekanizması

Kimyasal buhar biriktirme yönteminde radikal zincir polimerizasyonu gerçekleşmektedir. Radikal zincir polimerizasyonu başlangıç, ilerleme ve sonlanma basamaklarından oluşan bir dizi zincirleme reaksiyonlardan oluşmaktadır. Başlangıç basamağı iki basamaktan oluşur. Birinci basamakta serbest radikal türler (R) meydana gelir.

$$I \longrightarrow 2R^*$$

İkinci basamakta ise serbest hale gelen radikal türü (başlatıcı), monomerle (M) etkileşerek zincir başlatıcı radikali oluşturur.

$$R^* + M \longrightarrow M_1^*$$

İlerleme basamağında zincir başlatıcı radikal türü diğer monomer molekülleri ile etkileşerek çok sayıda radikal monomer türlerini oluşturur.

$$M_1^* + M \longrightarrow M_2^*$$
$$M_2^* + M \longrightarrow M_3^*$$
$$M_3^* + M \longrightarrow M_4^*$$

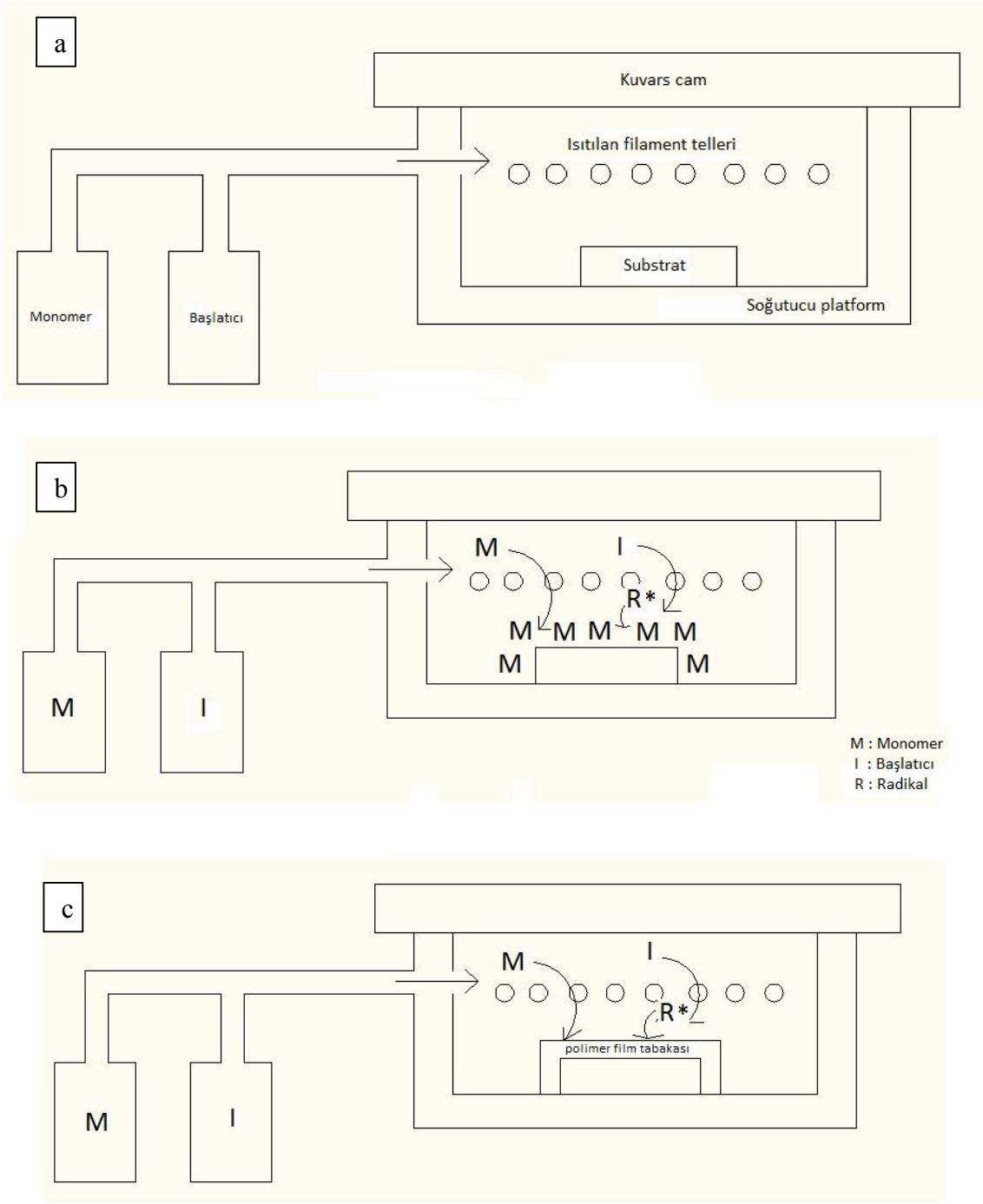
Genel olarak gösterilecek olursa,

$$M_n^* + M \longrightarrow M_{n+1}^*$$

Sonlanma basamağında radikal monomer türleri bir araya gelerek ya da kimyasal tepkimeye girerek polimer madde oluştururlar. Polimere eklenen her radikal monomer türle birlikte polimer zinciri büyür (Odian, 2004).

$$M_n^* + M_m^* \longrightarrow M_{n+m}$$
$$M_n^* + M_m^* \longrightarrow M_n + M_m$$

Başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme işleminde de polimerizasyonun benzer bir mekanizma ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalar bu durumu göstermektedir (Mao ve Gleason, 2004). Şekil 1.14.a.b.c'de serbest radikal polimerleşme basamakları bir CVD reaktörü üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 1.14.a,b,c. Reaksiyon mekanizmasının CVD reaktöründe şematik gösterimi

2.LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Zhang ve grubu 2009 yılında yapmış oldukları çalışmada su ve dimetil sülfoksit karışımından kristalizasyon ile elde edilen çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve polivinil alkolden oluşan kompozitin elektriksel iletkenlik değerlerini ölçmüşlerdir. Kompozit içerisindeki MWCNT, polivinil alkole göre ağırlıkça % 0.3-5 oranlarında hazırlanarak farklı konsantrasyonlarda MWCNT içeren kompozitlerin iletkenlik değerleri ölçülmüş ve artan MWCNT miktarı ile iletkenlik değerinin de artış gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Gao ve arkadaşları 2005 yılında konsantre HNO_3 ve H_2SO_4 asitlerini kullanarak MWCNT yüzeylerinde karboksilik grupları oluşturmuşlardır. Yükseltgenen MWCNT yüzeylerinde serbest başlatıcı türleri oluşturularak atom transfer radikal polimerizasyonu ile gliserol monometakrilat polimerini polimerleştirmişlerdir. Polimerleşme için farklı başlatıcı türleri kullanımının polimer-MWCNT ara yüzeyinde önemli bir etkiye sahip olmadığını görmüşlerdir. Fonksiyonelleştirilen karbonnanotüp yüzeyine kaplanan polimerin varlığı FTIR, HNMR, TGA, SEM, TEM analizleri ile desteklenmiştir.

Zhang ve grubu 2006 yılında yaptıkları çalışma ile çözünebilen fonksiyonelleşmiş karbon nanotüp / polivinil alkol kompozitini esterifikasyon reaksiyonları ile elde etmişlerdir. İnce film tekniği ile nanokompozit elektrotlar oluşturmuş ve oluşturulan elektrotları elektrokimyasal olarak karakterize etmişlerdir. Elde edilen nanokompozitin gelişmiş elektriksel özelliklere sahip olduğunu gözlemlemişlerdir ve sonuç olarak biyosensörlerde glikoz algılayıcı olarak kullanımını uygun görmüşlerdir.

Homenick ve grubu 2007 yılında yapmış oldukları çalışmada karbon nanotüpleri polimerlerde homojen bir şekilde dağıtmanın oldukça önemli olduğuna ve birçok çalışmanın kimyasal grafting olayını içerdiğine vurgu yapmışlardır. Karbon nanotüpleri modifiye etmek için kullanılan grafting to, grafting from, atom transfer radikal polimerizasyon ve radikal polimerizasyon işlemlerine değinmişlerdir.

Wang ve grubu 2005 yılında MWCNT üzerine polimetilmetakrilat polimerini graft etmişlerdir. Polistiren-co akrilonitril (SAN) ve MWCNT-PMMA kompozitini tetra hidro furan (THF) ile çözeltide toplama yöntemi ile (solution casting) oluşturmuşlar ve oluşan kompozitin Young modülü ve kopma dayanımı ölçmüşler ve elde edilen kompozitin özelliklerinin daha güçlü olduğunu göstermişlerdir.

Gao ve arkadaşları 2006 yılında karbonnanotüp yüzeylerinde atom transfer radikal polimerizasyonu ile amin fonksiyonelleştirmesi gerçekleştirmişlerdir. Fonksiyonel gruplar bağlanan karbonnanotüplere quantum dot ve manyetik nanoparçacık olarak kullanım alanı geliştirmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Alındığı Firma	Saflık Derecesi
Karbonnanotüp (CNT)	Nanocyl	%98
Glisidil metakrilat (GMA)	Sigma Aldrich	%97
Ter-bütil peroksit (TBPO)	Sigma ALdrich	%98
Hidroklorik asit (HCl)	Merck	%35
Tetrahidrofuran (THF)	Merck	%99
Metanol	Merck	%99.8
Di etil eter	Merck	%100

3.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalar için,

- ✓ HFCVD sistemi (özel yapım)
- ✓ Ultrasonik banyo (Sonorex Digital 10P)
- ✓ Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei Tec)
- ✓ Hassas terazi (Rodwag PS 510/c/1)

Karakterizasyon çalışmaları için,

- ✓ FTIR (Nicolet 380)
- ✓ XPS (Specs EA 300)
- ✓ SEM (Zeiss Evo LS10)
- ✓ TEM (FEI Tecnai G^2 Spirit Bio (TWIN))
- ✓ TGA (Perkin Elmer)
- ✓ Elipsometre (V-Vase) cihazları kullanılmıştır.

3.3. Deneysel Kurulum

HFCVD sistemi genel olarak aşağıdaki ekipmanlardan oluşmaktadır:

- ✓ Reaktör ve vakum pompası
- ✓ Reaktant besleme sistemi
- ✓ Sıcaklık kontrol sistemi
- ✓ Basınç kontrol sistemi
- ✓ Akış kontrol sistemi

- ✓ Kalınlık kontrol sistemi

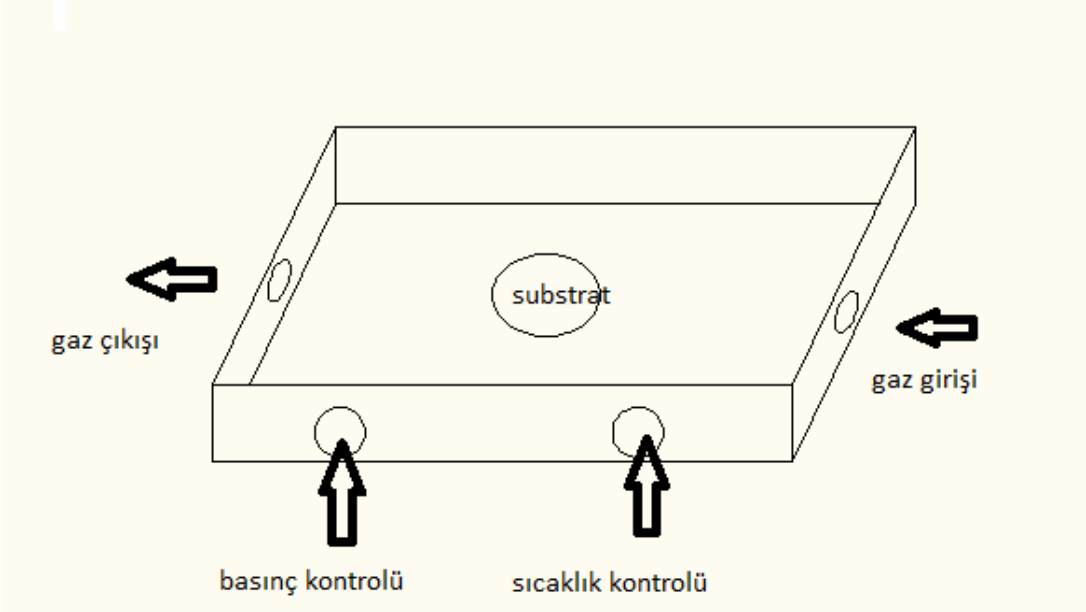
  Şekil 3.1'de tüm sistemler bir arada gösterilmiştir.



Şekil 3.1. HFCVD düzeneği

3.3.1. Reaktör ve vakum pompası

CVD işleminde kullanılan reaktör, vakum reaktörü olarak da adlandırılabilir. Reaktör, yüksek sıcaklıkta çalışmaya olanak sağlayan, vakuma dayanıklı olan ve birçok kimyasala karşı dayanım gösteren paslanmaz çelik malzemeden yapılmıştır. Reaktör tabanı, kaplanacak yüzeylerin istenilen sıcaklık değerinde tutulmasını sağlayacak şekilde dizayn edilmiştir. Vakum reaktörünün yan duvarlarında gaz giriş ve çıkışını, sıcaklık ve basınç kontrollerini sağlayan açıklıklar bulunmaktadır. CVD kaplamaları genellikle düşük basınç altında yapılmaktadır. Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te vakum reaktörü gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Vakum reaktörü şematik gösterimi



Şekil 3.3. Vakum reaktörü

Sistemde düşük basınç ortamını hazırlayan Edwards 8 model vakum pompası bulunmaktadır (Şekil 3.4). Pompa sayesinde düşük basınç ortamı oluşturulmakta ve oldukça saf kaplamalar elde edilmektedir.



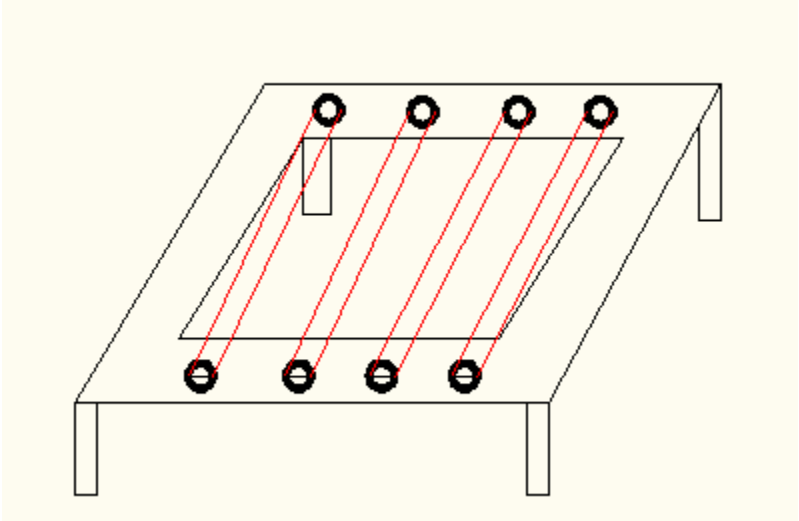
Şekil 3.4. Vakum pompası

Reaktörü vakum altına alabilmek için üzerinde kapak görevi gören kuvars cam kullanılmaktadır (Şekil 3.5). Kuvars cam yüksek sıcaklığa dayanım göstermekte ve düşük basınç ortamı oluşturmak için ideal bir malzemedir.



Şekil 3.5. Kuvars cam

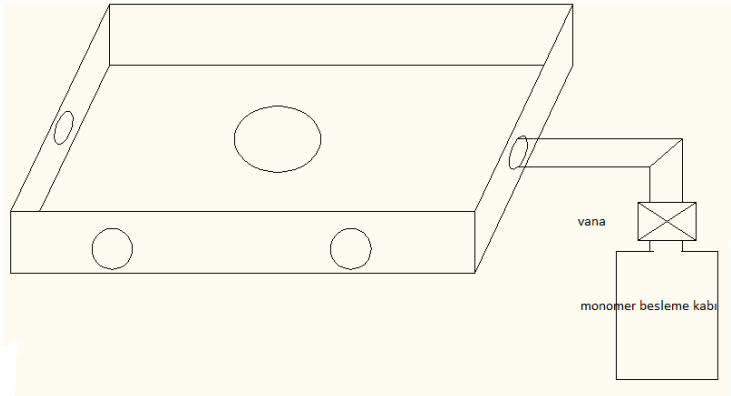
Bunların yanında reaktör içerisinde reaksiyon aktivasyonunu sağlayan filament ızgarası bulunmaktadır (Şekil 3.6). Izgarada bulunan teller kırılma ve kopmalara dayanıklı olan tungsten malzemeden oluşmaktadır.



Şekil 3.6. Filament ızgarası

3.3.2. Reaktant besleme sistemi

Sistemde genellikle reaktant olarak sıvı fazdaki monomer ve başlatıcı türlerindeki kimyasallar kullanılmaktadır. Sıvı fazındaki kimyasallar besleme kaplarında sisteme verilmekte ve reaktöre buhar fazında taşınmaktadır. Kimyasal maddeler ısıtıcı bantlar yardımıyla ısıtılarak buhar fazına getirilip reaktöre girişleri sağlanmaktadır. Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de reaktant besleme sistemi görülmektedir.



Şekil 3.7. Malzeme besleme sistemi şematik gösterimi



Şekil 3.8. Malzeme besleme sistemi

3.3.3. Sıcaklık kontrol sistemi

Reaktör düzeneğinde sisteme beslenen hammaddelerin, besleme hattının, substrat yüzeyinin ve filament tellerinin sıcaklığı sistematik bir şekilde ölçülmektedir.

Monomer ve başlatıcı türlerin sıcaklıkları, PID kontrol düzeneği ile optimum buhar basıncını sağlayacak değerlere ısıtıcı bantlar yardımıyla ısıtılmaktadır. Sıcaklık değerleri, ayarlanan sıcaklık değerinin altında ise sistem kendini otomatik olarak açar ve istenen sıcaklığa gelene kadar monomer ve başlatıcı türüne gerekli ısı enerjisini verir. Aksi durum söz konusu olduğunda da sistem kendini otomatik olarak kapar ve sistemden dışarı gerekli ısı enerjisinin verilmesini (soğumasını) bekler. Bu sayede sisteme belli bir buhar basıncında malzeme beslenmiş olur.

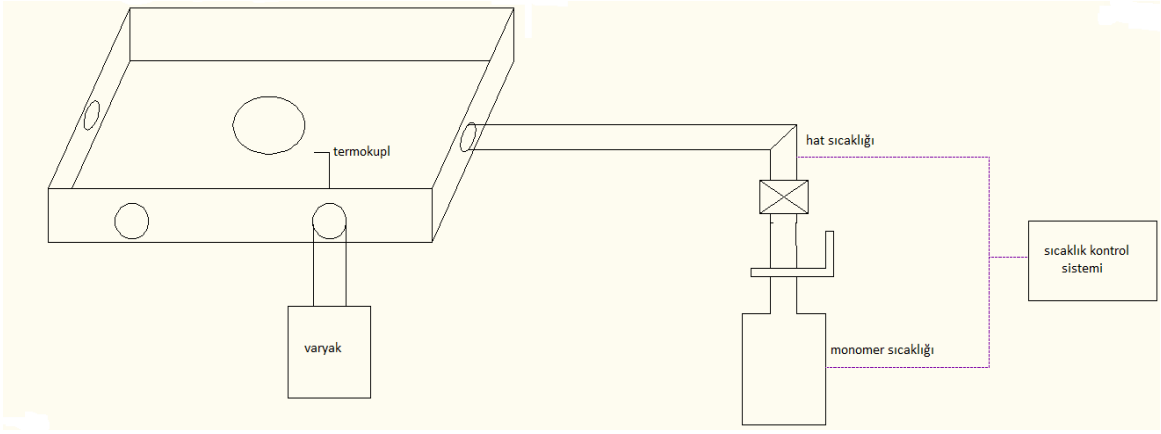
Sisteme beslenen monomer ve başlatıcı türlerinin buhar halinde reaktöre taşınmasını sağlayan bağlantı borularının da belirli sıcaklık değerlerinde olması gerekir. Bağlantı boruları da aynı şekilde PID kontrol sistemi ile istenen değerlere ayarlanmaktadır. Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de sıcaklık kontrol sistemi görülmektedir.

Substrat yüzeylerinde yoğuşma olmaması için yüzey, yeterli sıcaklıkta olmalıdır. Bu sıcaklık reaktör tabanında bulunan soğutucu/ısıtıcı platform düzeneği ile sağlanmaktadır. Çevirmeli soğutucu kullanılarak platform içerisinden su geçirilir. İçerisinden akan akışkan sayesinde reaktör tabanı ve dolayısıyla substrat yüzeyi istenen sıcaklığa ayarlanmaktadır. Şekil 3.9'da kullanılan çevirmeli soğutucu görülmektedir.



Şekil 3.9. Çevirmeli su soğutucu

Reaktöre beslenen monomer ve başlatıcı türlerinin reaksiyona girmesi için gerekli aktivasyon, ısı enerjisi ile sağlanmaktadır. Bu enerji de ısıtılan filament tellerinden sağlanmaktadır. Filament telleri varyak yardımıyla ısıtılmakta ve tellerle temas halinde olan ısıl çift yardımıyla sıcaklık değeri okunmaktadır. Okunan değere göre manuel olarak sıcaklık ayarlanır.



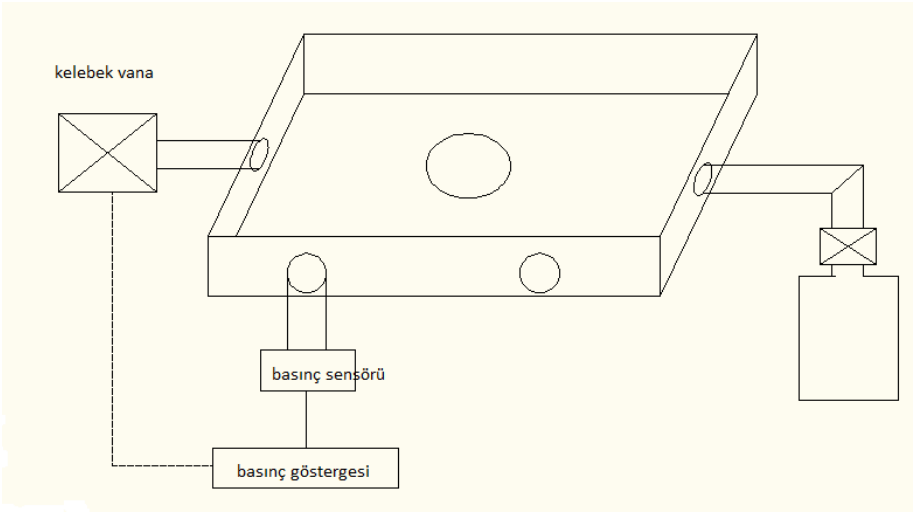
Şekil 3.10. Sıcaklık kontrol sisteminin şematik olarak gösterimi



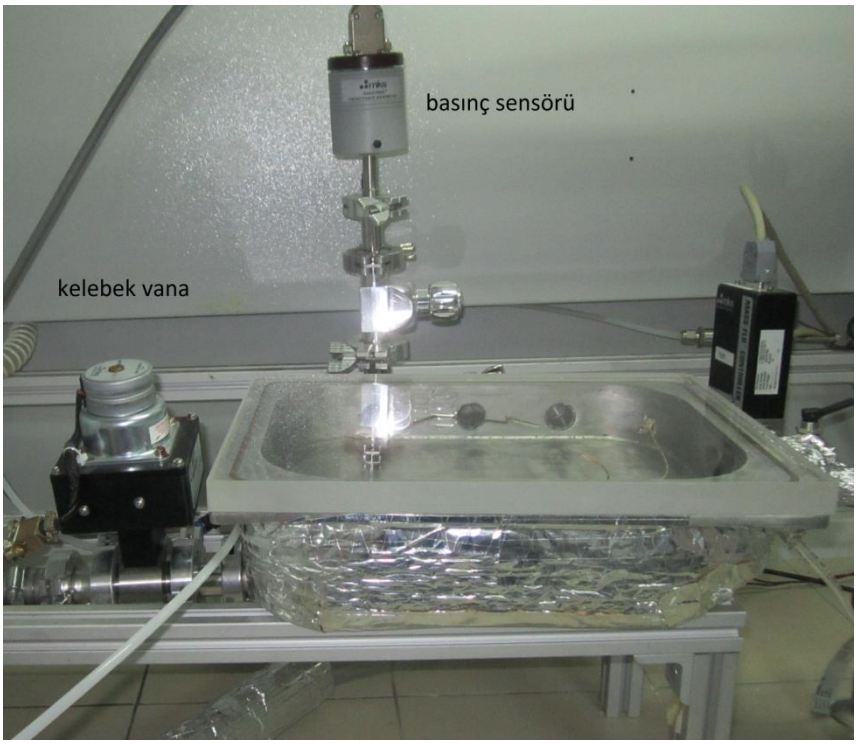
Şekil 3.11. Sıcaklık kontrol sistemi ekipmanları

3.3.4. Basınç kontrol sistemi

Reaktörde basınç ayarı için Baratron basınç sensörü, kelebek vana ve basınç göstergesi bulunmaktadır (Şekil 3.12, 3.13, 3.14). Reaktör basıncı, reaksiyon için gerekli optimum basınç değerine ayarlanır. Sensör yardımıyla okunan basınç değeri ile ayarlanan değer karşılaştırılarak kelebek vananın pozisyonu okunan değere göre otomatik olarak ayarlanarak basınç istenen değerde tutulur.



Şekil 3.12. Basınç kontrol sistemi şematik gösterimi



Şekil 3.13. Basınç kontrol sistemi



Şekil 3.14. Basınç göstergesi ve kontrol ünitesi

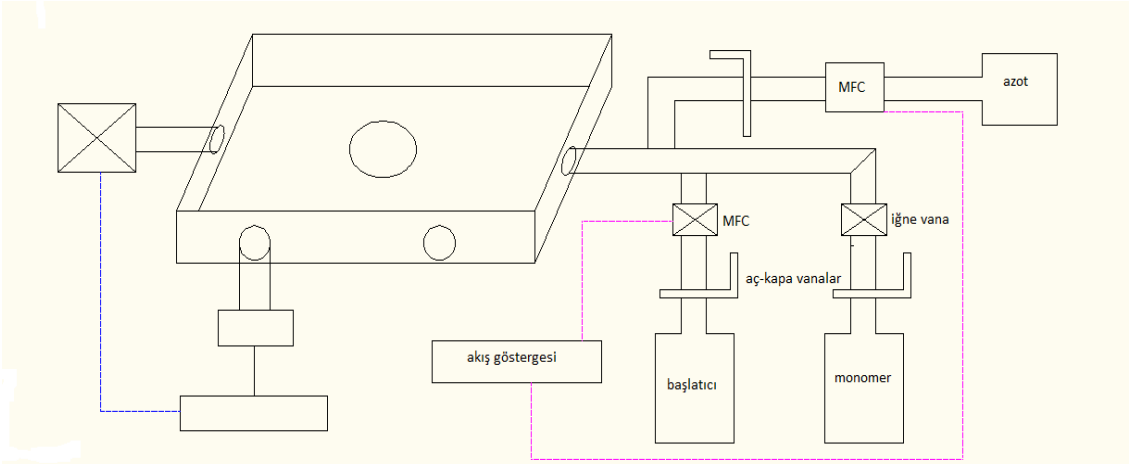
3.3.5. Akış kontrol sistemi

Akış ayarı için aç-kapa vanalar, iğne vanalar ve kütle akış kontrol (MFC) cihazları kullanılmaktadır. Monomer akışı için aç-kapa vana kullanılmakta ve akışı ayarlamak için iğne vana kullanılmaktadır. Başlatıcı akışı için aç-kapa vana ve MFC kullanılmaktadır. Sistem temizliği için kullanılan azot gazı akışı da MFC yardımıyla

ayarlanmaktadır. Şekil 3.15'te akış kontrol sistemi elemanları, Şekil 3.16'da ise akış kontrol sistemi şematik olarak görülmektedir.



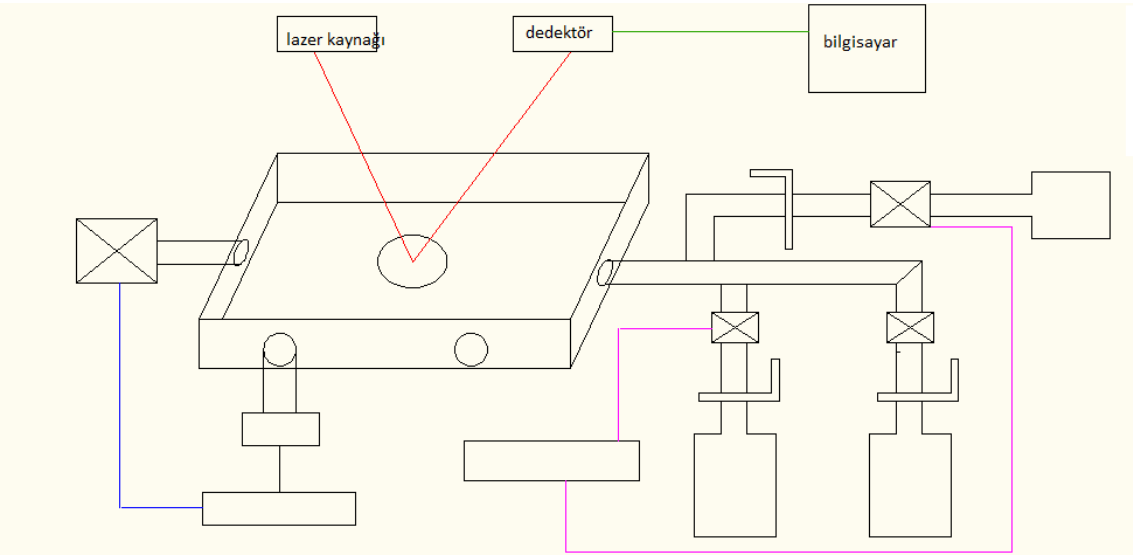
Şekil 3.15. Akış kontrol sistemi elemanları



Şekil 3.16. Akış kontrol sistemi şematik gösterimi

3.3.6. Film kalınlığı kontrol sistemi

Kaplanan filmin kalınlığını eş zamanlı olarak ölçen lazer interferometre sistemi bulunmaktadır. Silikon wafer yüzeyinden yansıyan lazer ışınının şiddeti, dedektör yardımıyla ölçülerek sistemle bağlantılı bilgisayar üzerinden eş zamanlı olarak ölçülmektedir. Ölçülen ışının şiddetindeki değişime bağlı olarak yüzey üzerinde oluşan filmin kalınlığı hakkında bilgi sahibi olunur ve buna bağlı olarak kaplama zamanına karar verilir. Şekil 3.17 ve Şekil 3.18'de kalınlık kontrol sistemi görülmektedir.

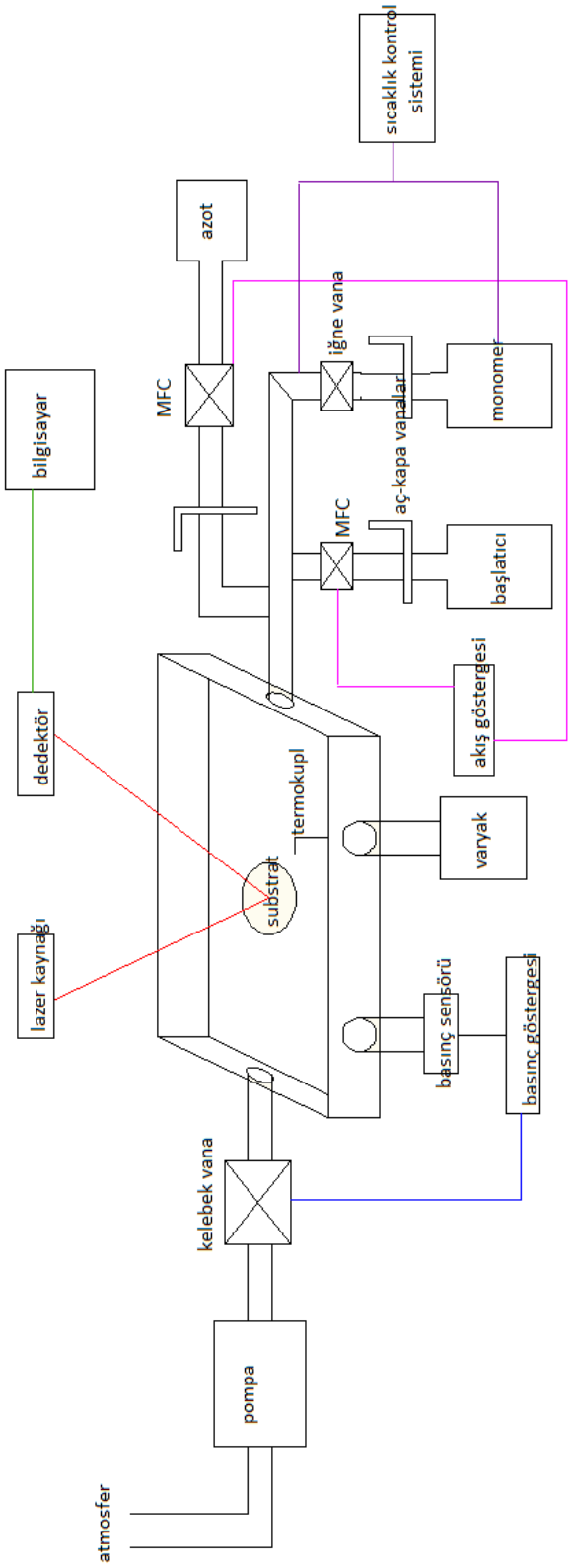


Şekil 3.17. Kalınlık kontrol sistemi şematik gösterimi



Şekil 3.18. Kalınlık kontrol sistemi

Şekil 3.19'da bahsedilen tüm sistemler şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.19. HFCVD sisteminin şematik olarak genel gösterimi

3.4. Deneysel Prosedür

Kaplanacak yüzey (substrat), temizlenmiş reaktör içerisine yerleştirilir. Filament ızgarası substrat ya da substratlar üzerine konarak ısıtma ve sıcaklık ölçüm işlemleri için gerekli bağlantılar yapılır. Reaktör üzeri kuvars cam ile kapatılarak, sistem vakum altına alınır. Lazer ışınının substrat yüzeyine gelerek doğru ölçüm alması sağlanır.

Yapılacak kaplamaya uygun monomer ve başlatıcı türleri besleme kaplarına yeterli miktarda konularak sisteme bağlantıları yapılır. Isıtma işlemine başlamadan önce içerisindeki uçucu safsızlıklardan arınması için vanaları açılarak azot gazı yardımıyla safsızlıkların giderilmesi sağlanır (purge edilir). Ardından vanalar kapanarak besleme kaplarına ısıl çift (termocupl) bağlantısı yapılır ve ısıtıcı bantlar besleme kabı etrafına sarılarak sıcaklık kontrol ünitesi yardımıyla istenen değerlere ısıtma işlemine başlanır.

Hat sıcaklığı buhar taşınımı için optimum sıcaklık değerine ayarlanır. Chiller yardımıyla reaktör tabanı uygun sıcaklık değerine ayarlanır. Ayarlanan değerlerin uniform olması için belirli bir süre beklenir. Beklenen süre içerisinde reaktör içerisinden azot gazı geçirilerek sistemin temizlenmesi sağlanır.

Reaksiyon için uygun koşullar sağlandığında sistemden geçirilen azot gazı kesilerek monomer ve başlatıcı türlerinin akışları hakkında bilgi edinebilmek için akış hızı kalibrasyonları yapılır. Deneyler sırasında yapılan akış hızı kalibrasyonları Ek-1'de verilmiştir. Yapılan kalibrasyonlar sonucu akış hızlarının nasıl olması gerektiğine karar verilir.

Akış hızları da ayarlandıktan sonra reaksiyon için gerekli reaktör basıncı ayarlanır. Sisteme gaz girişleri sağlanarak filament ızgarası varyak yardımıyla ısıtılır. Filament telleri istenilen değere ulaştığında reaksiyon başlar ve eş zamanlı olarak dedektörden algılanan sinyaller bilgisayardan takip edilir. Reaksiyon sırasında sistemde herhangi bir aksaklık olup olmadığı kontrol edilerek istenilen kalınlığa ulaşıldığında sisteme gaz girişi kesilir. Filament telleri soğutulur. Basınç değeri ayarlanan değerden alınır. Sisteme azot gazı verilerek içerisindeki atık gazların uzaklaşması sağlanır. Belirli süre beklendikten sonra pompa kapanarak sistem azot gazı ile doldurulur. Sistemin basıncı dış ortam basıncı ile eşitlendiğinde kuvars cam açılarak kaplanan substrat reaktörden alınır. Aseton, etanol, izopropanol gibi kimyasallar yardımıyla reaktör temizliği yapılarak reaktör tekrar kapatılır. İyice temizlenmesi için sistem gece boyu azot purge akışına bırakılır.

3.5. CNT Yüzeyine HFCVD Yöntemi ile PGMA Kaplanması

Karbonnanotüpler substrat olarak reaktör tabanına yerleştirilir. Film kalınlığını ölçmek için kullanılacak substrat yüzeyinin ışığı yansıtması gerekir. Bu nedenle karbon nanotüp yanında reaktöre lazer ışığını yansıtacak şekilde silikon wafer da yerleştirilir. Kaplanacak monomer glisidil metakrilat ve başlatıcı tür ter-bütil peroksit besleme kaplarına konularak sistem bağlantıları yapılır. 3.4' te anlatılan deneysel prosedür uygulanarak silikon wafer yüzeylerinde 500, 1000, 2000 ve 4000 nm kalınlıklarında olacak şekilde poliglisidil metakrilat (PGMA) polimeri kaplanmıştır. Kaplama için uygulanan deneysel parametreler Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneysel sıcaklık parametreleri

	Sıcaklık (^{o}C)
Monomer (GMA)	65
Başlatıcı (TBPO)	25
Hat	85
Substrat (CNT)	25
Filament telleri	230-240

Çizelge 3.3. Diğer deneysel parametreler

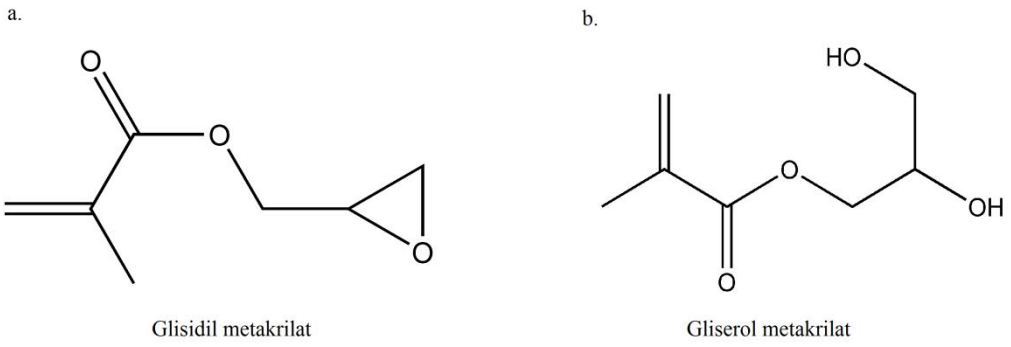
GMA akış hızı (sccm)	0.8
TBPO akış hızı (sccm)	1
Reaktör basıncı (mtorr)	350

3.6. PGMA Kaplanan CNT'lerin –OH Modifikasyonu

PGMA polimerindeki epoksi grupları hidroklorik asit varlığında hidroksil gruplarına dönüştürülebilir. Yüzeyi PGMA filmi ile kaplanan CNT'den 30 mg tartılarak 2 ml THF VE 0.5 ml metanol ilave edilir. Oluşan çözelti manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya başlanır. 6 M HCl çözeltisinden 0.3 ml karışma koşullarında çözeltiye ilave edilir. Reaksiyon devam ederken 1.5 ml metanol çözeltiye ilave edilerek reaksiyonun devam etmesi sağlanır. 3 saatlik reaksiyonun ardından karıştırma durdurulur ve karışım süzülerek karbon nanotüpler çözelti ortamından uzaklaştırılır. İçeriğindeki safsızlıklardan arındırmak için karbon nanotüpler di etil eter ile iki defa yıkanarak oda koşullarında kurumaya bırakılır (Sabatini, 2007).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Glisidil metakrilat, çeşitli fonksiyonel gruplara dönüşebilen epoksi grubu içerdiğinden dolayı kimyasal olarak arzu edilen bir malzemedir. Yüksek transparan özelliğe sahiptir (Mao ve Gleason, 2004). Bu özelliklerinden dolayı karbon nanotüp yüzeyinde glisidil metakrilat monomeri polimerleştirilmiştir. Poliglisidil metakrilat polimeri birçok çözücüde çözünmemektedir. Karbon nanotüp yüzeylerine kaplanan poliglisidil metakrilat polimerinin suda dağılımını sağlamak amacı ile yüzeyde –OH modifikasyonu yapılmıştır. Yapıya bağlanan –OH grubu sayesinde dağılım sağlanmıştır. Şekil 4.1'de kaplanan glisidil metakrilat (GMA) ve modifikasyon sonucu elde edilen gliserol metakrilat yapıları görülmektedir.



Şekil 4.1.a. CNT yüzeyine kaplanan GMA ve **b.** Modifiye edilen GMA yapıları

Glisidil metakrilat monomerinin polimerleşme mekanizması şu şekildedir (Mao ve Gleason, 2004):

Başlatıcı tür: Di tersiyer bütil peroksit, $(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3$

Monomer: Glisidil metakrilat, $H_2C{=}CR_1R_2$

R_1: $C\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2$ (O ve O)

R_2: $-CH_3$

- Başlangıç basamağı;

$(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow 2I^*$

$I^* + H_2C{=}CR_1R_2 \longrightarrow I\text{-}CH_2\text{-}CR_1R_2^*$

- İlerleme basamağı;

$$I\text{-}CH_2\text{-}CR_1R_2^* + (n\text{-}1)\ H_2C{=}CR_1R_2 \longrightarrow I\text{-}(CH_2\text{-}CR_1R_2)_n^*$$

- Sonlanma basamağı;

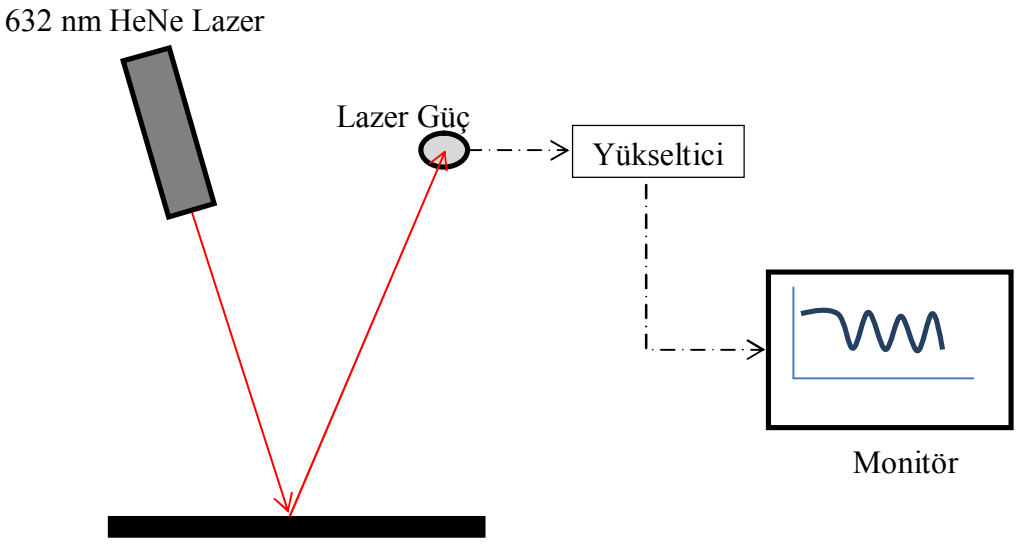
$$I\text{-}(CH_2\text{-}CR_1R_2)_n^* + I\text{-}(CH_2\text{-}CR_1R_2)_m^* \longrightarrow I\text{-}(CH_2\text{-}CR_1R_2)_{m+n}\text{-}I^*$$

$$I\text{-}(CH_2\text{-}CR_1R_2)_n^* + I^* \longrightarrow I\text{-}CH_2\text{-}(CR_1R_2)_n\text{-}I$$

4.1. Kaplanan Film Kalınlıklarının Ölçümü

4.1.1. Lazer interferometre ile kaplanan film kalınlıklarının gerçek zamanlı ölçümü

Gerçek zamanlı film kalınlıkları lazer interferometre sistemi ile ölçülmüştür. Sistem 632 nm dalga boyunda ışın sağlayan bir He-Ne lazer kaynağı, lazer güç ölçer, yükseltici ve bilgisayardan oluşmaktadır. Lazer ışınının reaktöre kırılmadan girmesi için, reaktörün üzeri optik olarak mükemmel temizlikte quartz plaka ile kapatılmıştır. Substrat yüzeyine belirli bir açı (~10^o) ile gönderilen lazer ışını substrattan yansıyarak lazer güç ölçerin dedektörüne düşer. Güç ölçerin algıladığı lazer şiddeti yükselticiden geçerek bilgisayara gönderilir. Tüm bu anlatılanlar Şekil 4.2'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Lazer interferometre sistemi

Bu sistemde film kalınlıklarını belirleyebilmek için Frensel Yansıma denklemleri ve Snell Yasası kullanılarak türetilen aşağıdaki denklem kullanılmıştır (Wolf, 1995):

$$d = \frac{\lambda}{2(n_2^2 - n_1^2 sin^2\theta_1)^{1/2}} \qquad \text{(Denklem 4.1)}$$

Bu denklemde,

λ : Gelen ışığın dalga boyu olup, çalışmamızda 632 nm He-Ne lazer ışığı kullanılmıştır.

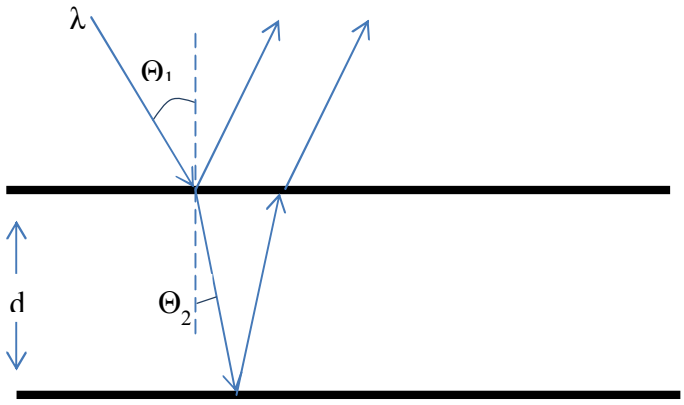
d : Film kalınlığı

θ_1 : Gelen ışığın film yüzey normali ile yaptığı açı

θ_2 : Film içerisinde kırılan ışığın yüzey normali ile yaptığı açı

n_1 : Film üzerindeki ortamın kırılma indisi olup, çalışmamızdaki ortam havadır.

n_2 : Kaplanan filmin kırılma indisi

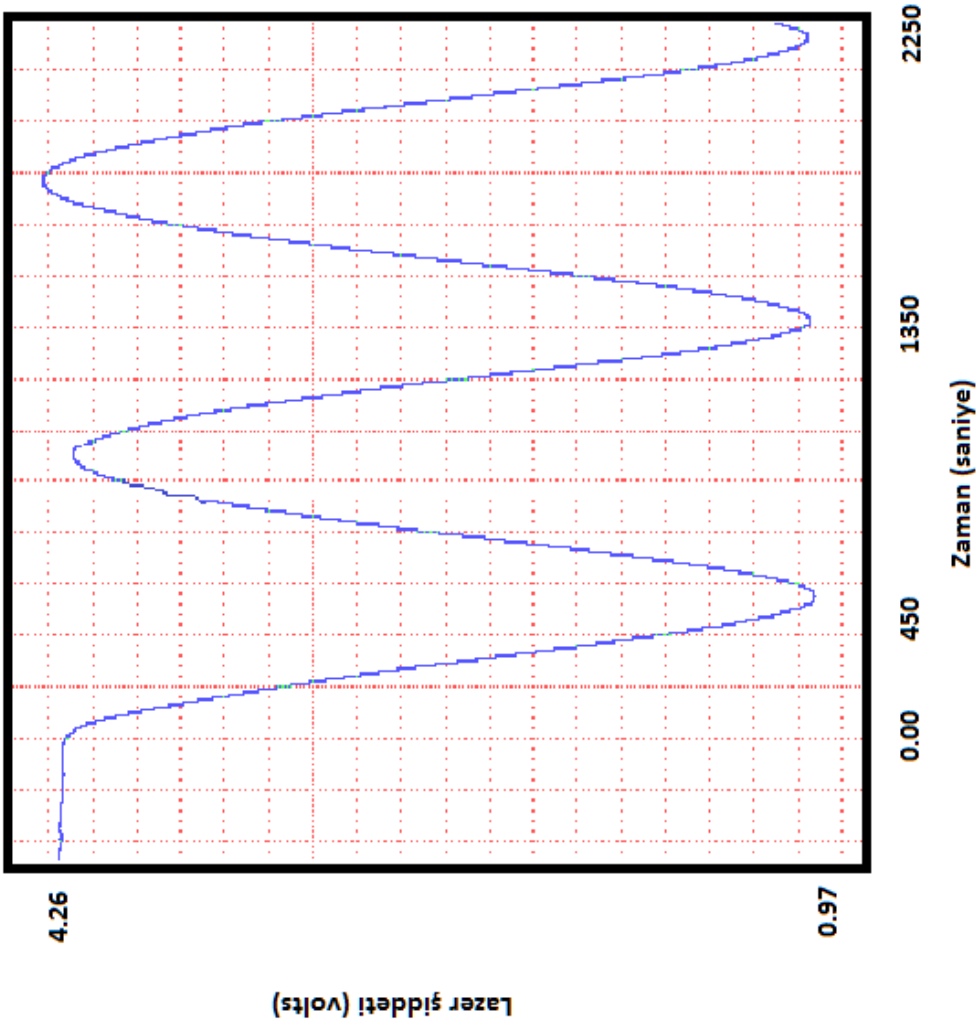


Şekil 4.3. Homojen bir film içerisinde ışığın kırılması ve yansıması

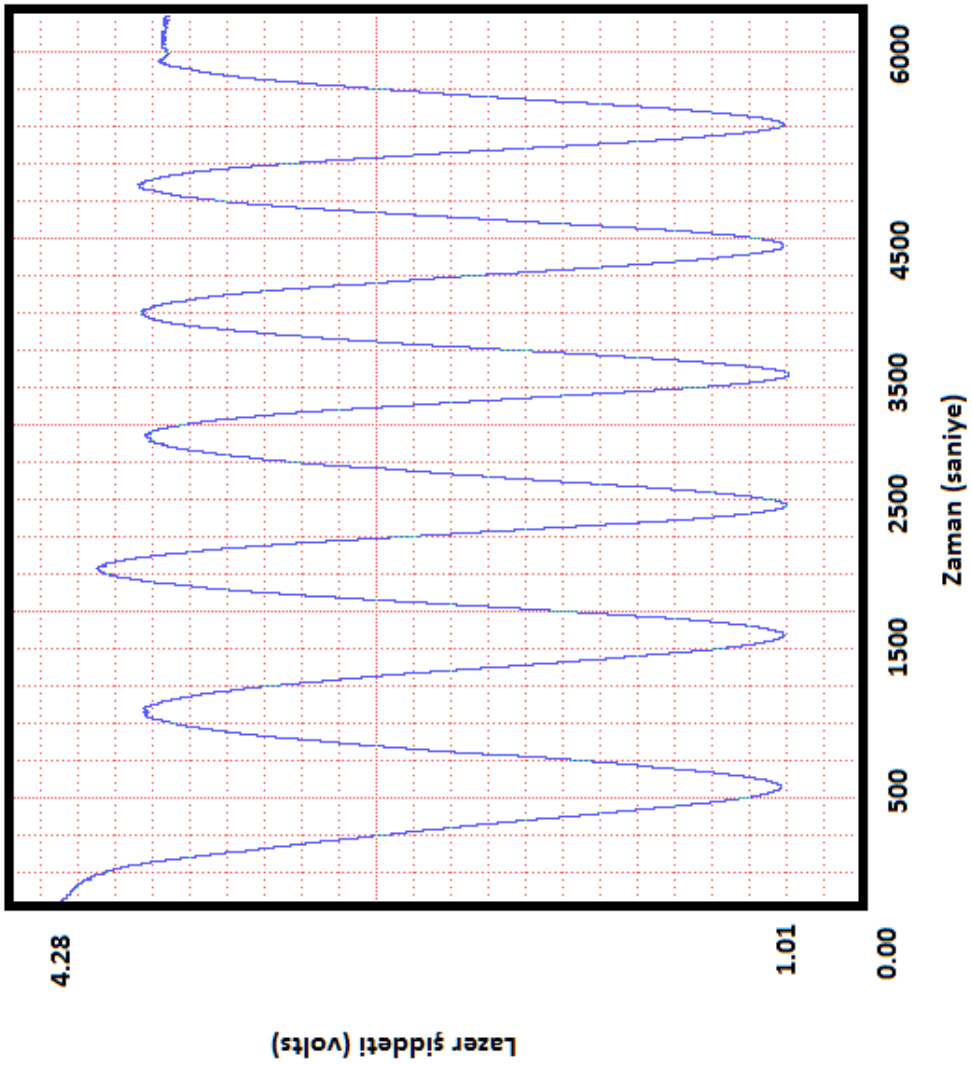
Şekil 4.3'de Denklem 4.1'deki eşitlikte geçen homojen bir film içerisinde ışığın kırılması ve yansıması gösterilmiştir.

İnterferometre sistemi kullanılarak çeşitli kalınlıklarda film büyütülmüştür. Buradaki kalınlık değerleri için bir periyodun 200 nm olduğu varsayımı yapılmıştır. Bu varsayım CVD ile kaplanan polimer filmler için genel olarak kırılma indis değerleri 1.5 alınarak yapılmıştır. Gelen lazer ışığının açısı 10 derece alınır ise, Denklem 4.1'den periyod kalınlığı yaklaşık 200 nm hesaplanır. Tüm bu hesaplanan değerler ışığı yansıtma özelliğine sahip olan silikon wafer substrat yüzeyine göre yapılmıştır.

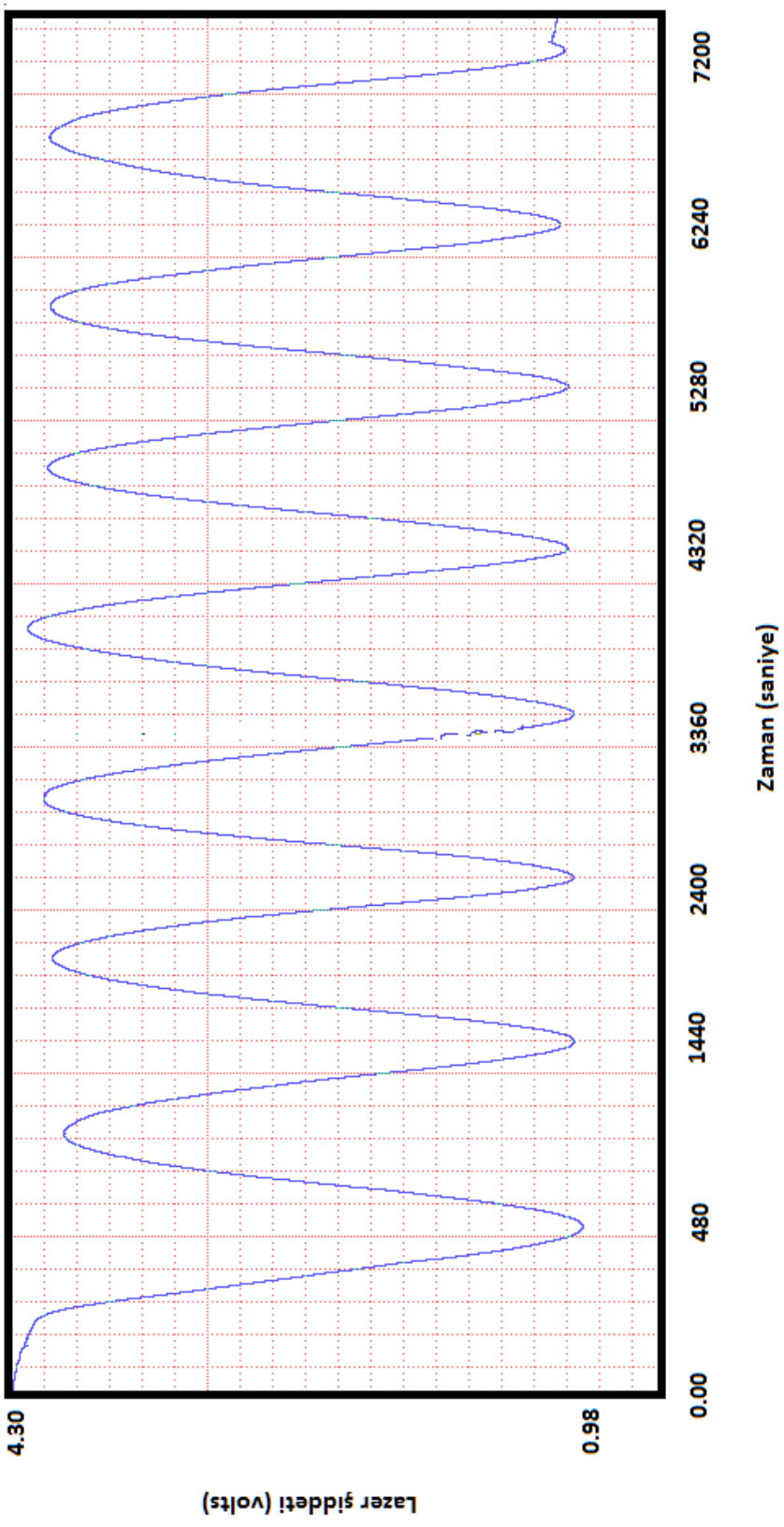
Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da farklı kalınlıklarda kaplanan PGMA filmlerinin lazer şiddeti-zaman grafikleri görülmektedir. Grafiklerden görüldüğü üzere ortalama kaplama hızı yaklaşık olarak 12.5 nm/dk olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. 500 nm PGMA filminin lazer şiddeti-zaman grafiği



Şekil 4.5. 1200 nm PGMA filminin lazer şiddeti-zaman grafiği

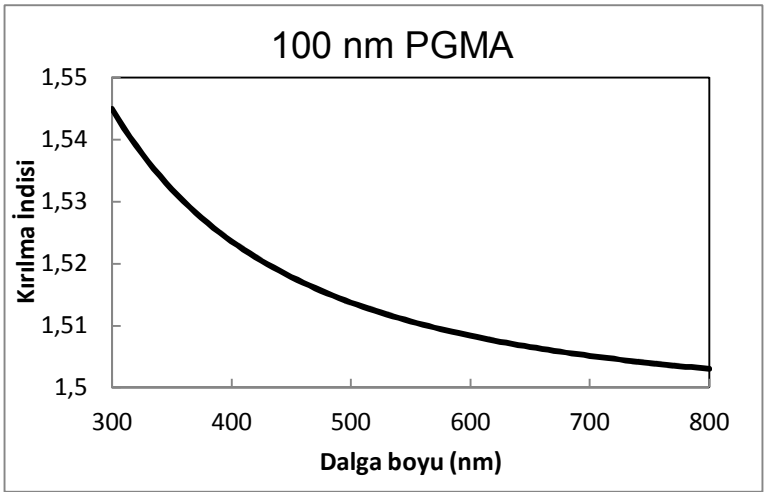


Şekil 4.6. 1500 nm PGMA filminin lazer şiddeti-zaman grafiği

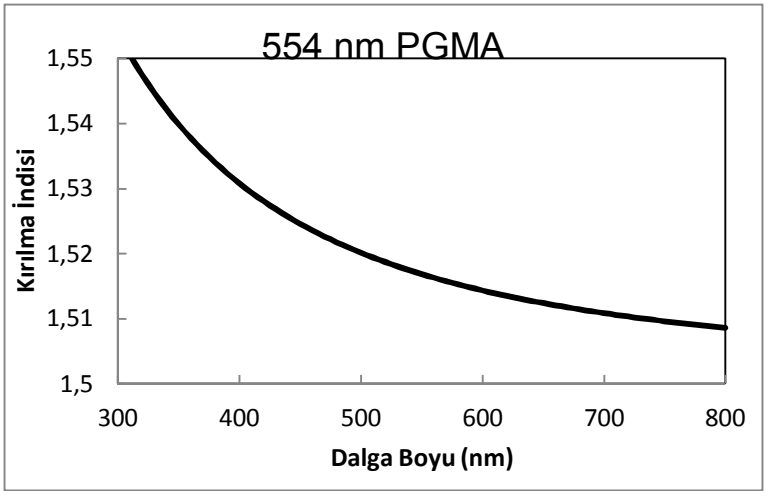
4.1.2. Elipsometre analizi ile kaplanan film kalınlıklarının ölçümü

PGMA filmi için elipsometre analizi sonucunda elde edilen kırılma indis değeri 632 nm de 1.51'dir (Şekil 4.7). Denklem 4.1 kullanılarak, 1.51 kırılma indisine sahip PGMA filmi için, periyot kalınlığı 213 nm olarak hesaplanmıştır. Elipsometre analizinde kullanılan film için yarım periyot kaplama yapılmış olup, bu da 106.5 nm kalınlığa karşılık gelmektedir. Elipsometre analizi sonucunda bulunan kalınlık değeri de 106 nm'dir.

Her iki yöntem ile elde edilen sonuçların eşit çıkması, film kalınlığı; dolayısı ile kaplama hızı belirlemede kullanılan interferometre sisteminin güvenilirliğini kanıtlamıştır.



Şekil 4.7. 100 nm PGMA filminin elipsometre sonucu elde edilen kırılma indisi-dalga boyu grafiği



Şekil 4.8. 500 nm PGMA filminin elipsometre sonucu elde edilen kırılma indisi-dalga boyu grafiği

Çizelge 4.1. İnterferometre ve elipsometre ölçümlerinin karşılaştırılması

Kaplanan Film	İnterferometre Kalınlığı (nm)	Elipsometre Kalınlığı (nm)
PGMA	100	106
PGMA	500	554

Çizelge 4.1'e bakıldığında interferometre ve elipsometre sonuçlarının yaklaşık %7'lik bir hata payı ile birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

4.2. Kaplanan Filmlerin Kimyasal Analizi

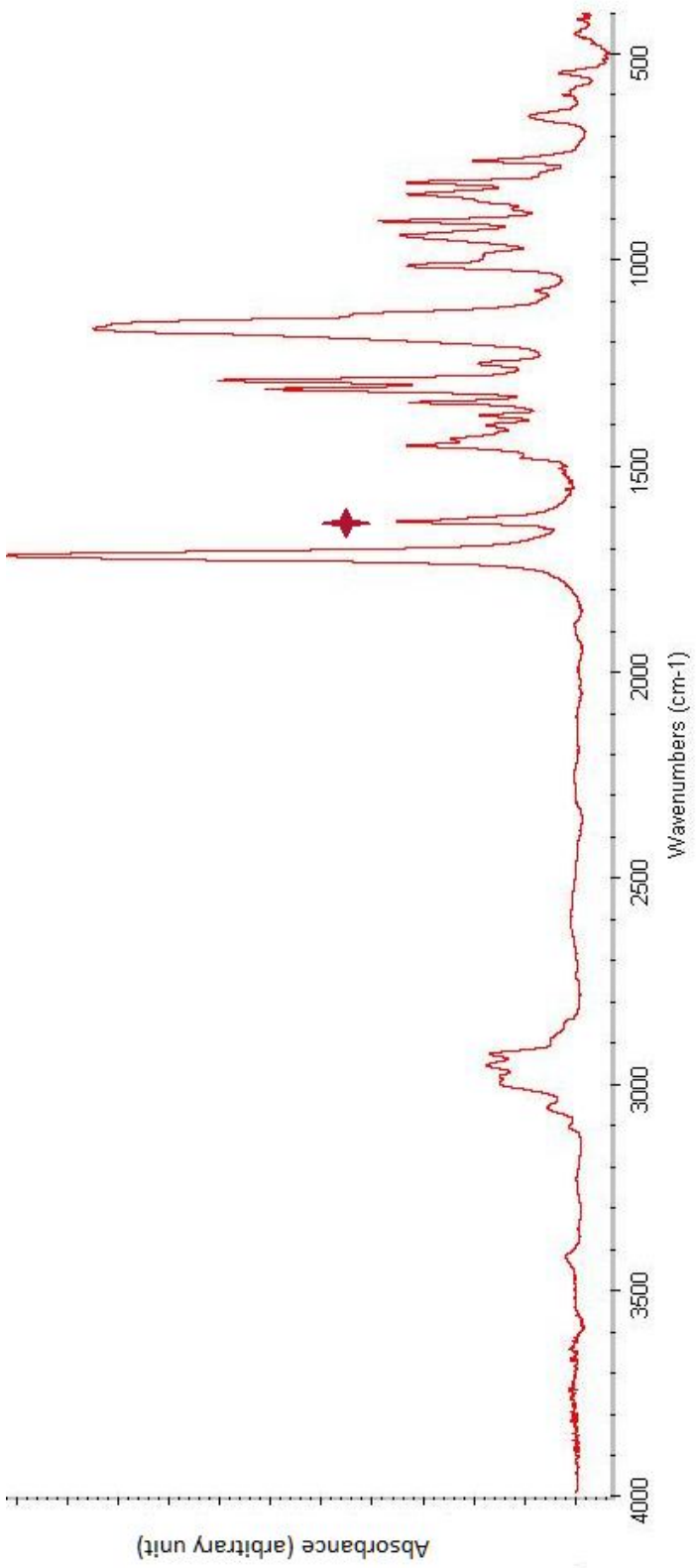
4.2.1. FTIR analizi

Kaplanan filmlerin kimyasal yapısı FTIR spektrofotometre (Nicolet 380) ile açığa çıkarılmıştır. FTIR analizleri için silikon wafer ve karbon nanotüp yatağı üzerine 1 mikrometre (Si wafer üzerindeki kalınlık) PGMA film kaplanmıştır. Bu kalınlıkta film oluşumu için, Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'deki deney koşulları kullanılarak, yaklaşık 80 dakika boyunca kaplama yapılmıştır. Karbon nanotüp kaplaması için de aynı koşullar uygulanmıştır. Silikon wafer üzerindeki PGMA FTIR analizi için, wafer doğrudan örnek haznesine konmuş ve transmisyon modunda analiz yapılmıştır. Karbon nanotüp üzerindeki PGMA için ise, FTIR spektrofotometresinin ATR donanımı kullanılmıştır.

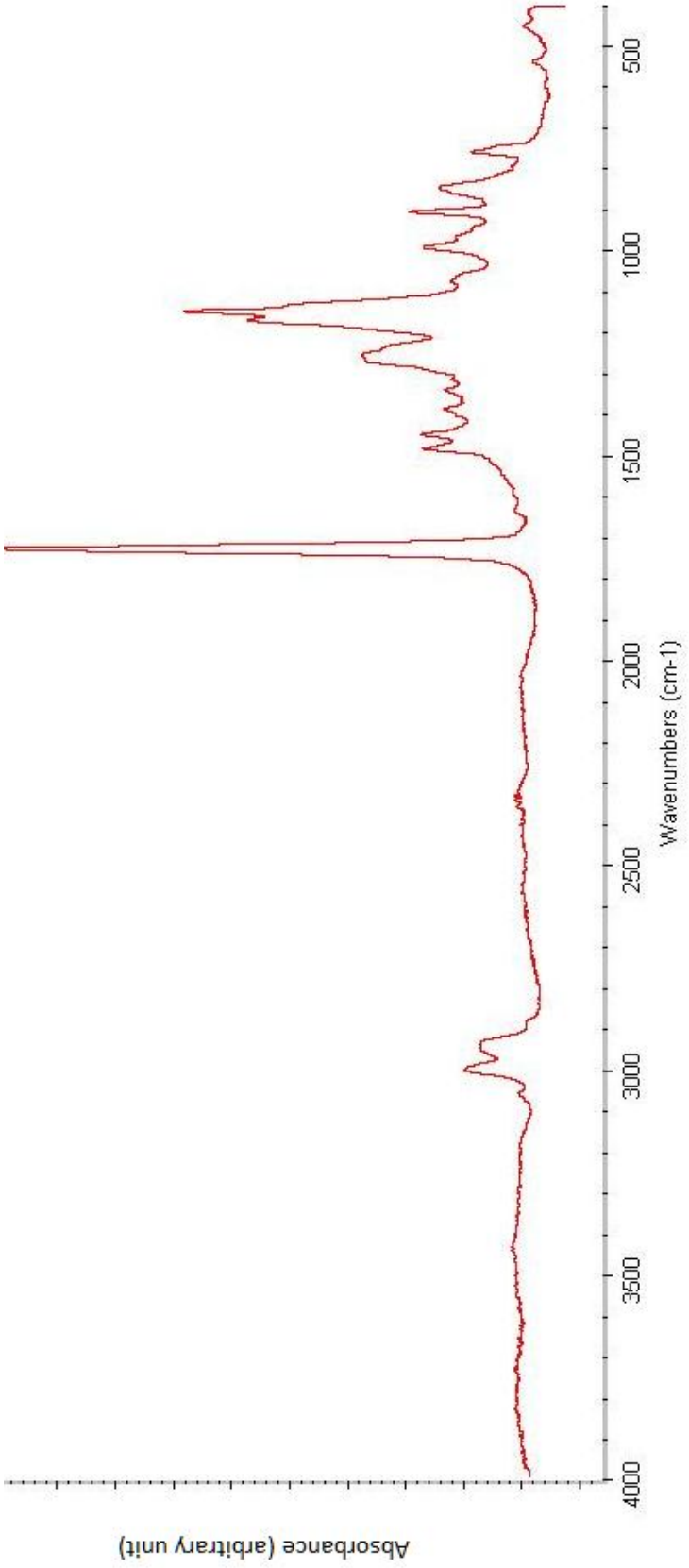
Şekil 4.9'da GMA monomerinin, Şekil 4.10'da de kaplanan PGMA filminin FTIR spektrumları verilmiştir. Epoksi grubuna ait olan pikler 907, 848, 760 cm^{-1} şeklinde olup monomer ve polimer film spektrumlarında bulunmaktadırlar. 1730 cm^{-1}'deki C=O piki beklendiği üzere monomer ve polimer spektrumlarında gözlemlenmiştir. 1500-1350 cm^{-1} aralığındaki pikler C-H bağına ait olup her iki spektrumda da gözlemlenmektedir. Ancak monomer spektrumunda işaretlenen 1640 cm^{-1}'deki pik C=C bağına ait olup yalnız monomerde gözlemlenmiştir (Mao ve Gleason, 2004). Bu pikin yalnız monomer spektrumunda görülmesi elde edilen filmin bünyesinde monomer bulunmadığını ve polimerleşmenin C=C bağı üzerinden serbest radikalleşme ile gerçekleştiğini gösterir niteliktedir.

PGMA filmine uygulanan –OH modifikasyonu sonucu elde edilen FTIR spektrumu Şekil 4.11'de gösterilmiştir. İşaretli olan 3480 cm^{-1}'deki pik polimerdeki –OH varlığını göstermektedir. Polimere ait olan diğer tüm piklerin bozulmadan kalmış olması başarılı bir modifikasyon işleminin yapıldığını göstermektedir.

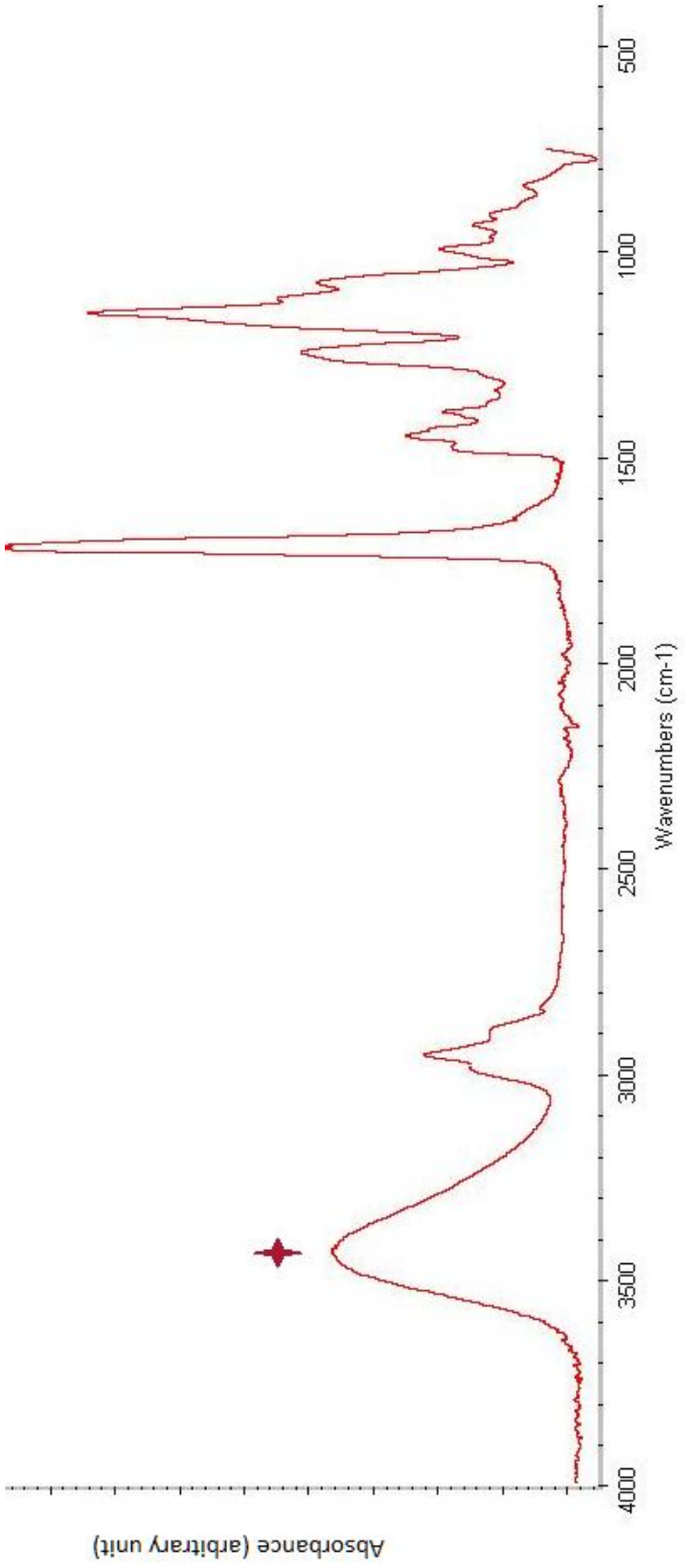
Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de gösterilen FTIR spektrumları silikon wafer yüzeylerinden alınmışlardır. Karbon nanotüp yüzeylerindeki filmler oldukça ince olduğu için yapılan FTIR analizleri sonucu sağlıklı veriler elde edilememiştir. Bu nedenle CNT yüzeyindeki çalışmalar XPS analizi ile ortaya çıkarılmışlardır.



Şekil 4.9. GMA monomerinin FTIR spektrumu



Şekil 4.10. Silikon wafer yüzeyindeki PGMA polimerinin FTIR spektrumu

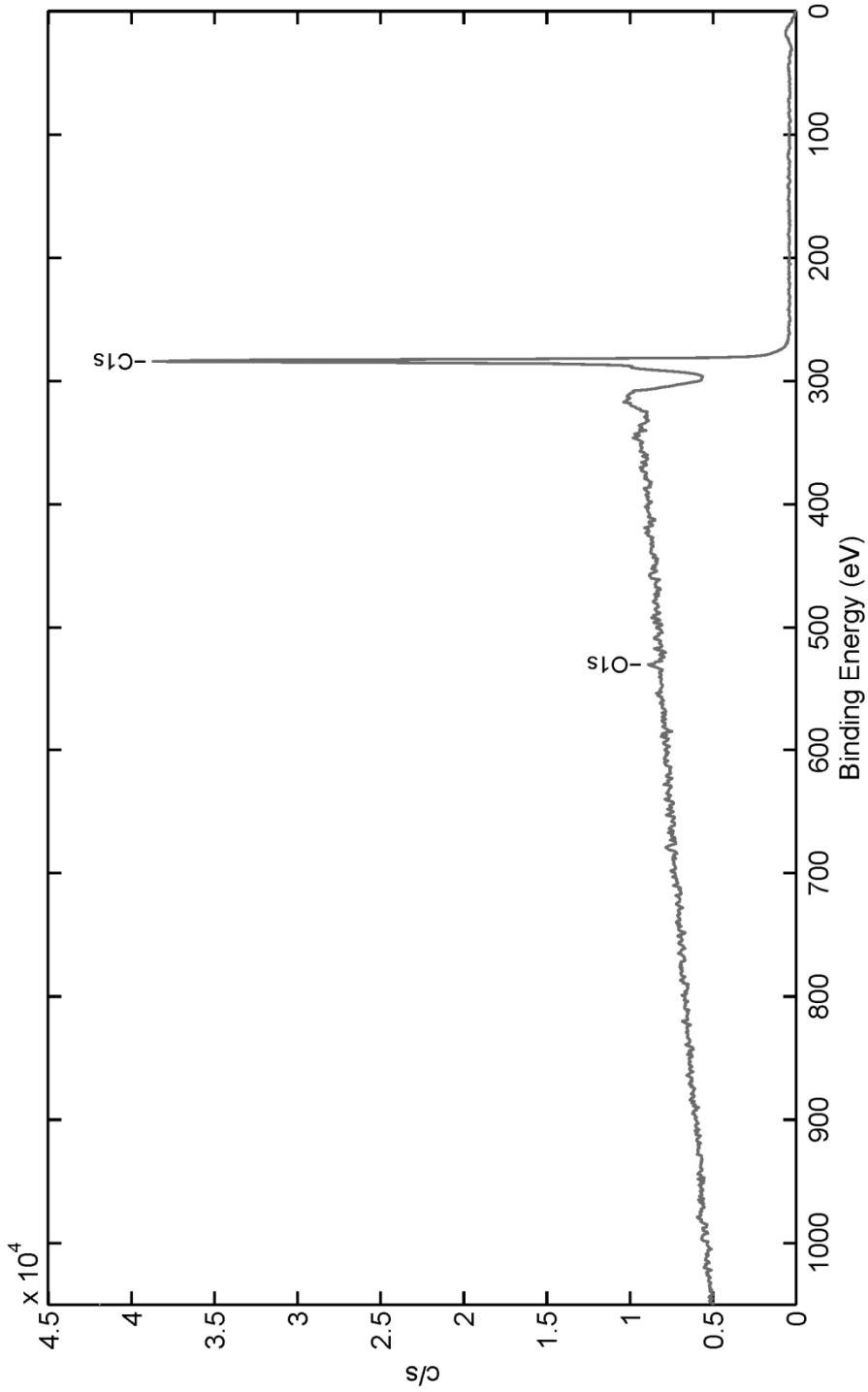


Şekil 4.11. –OH modifikasyonu yapılan PGMA filminin FTIR spektrumu

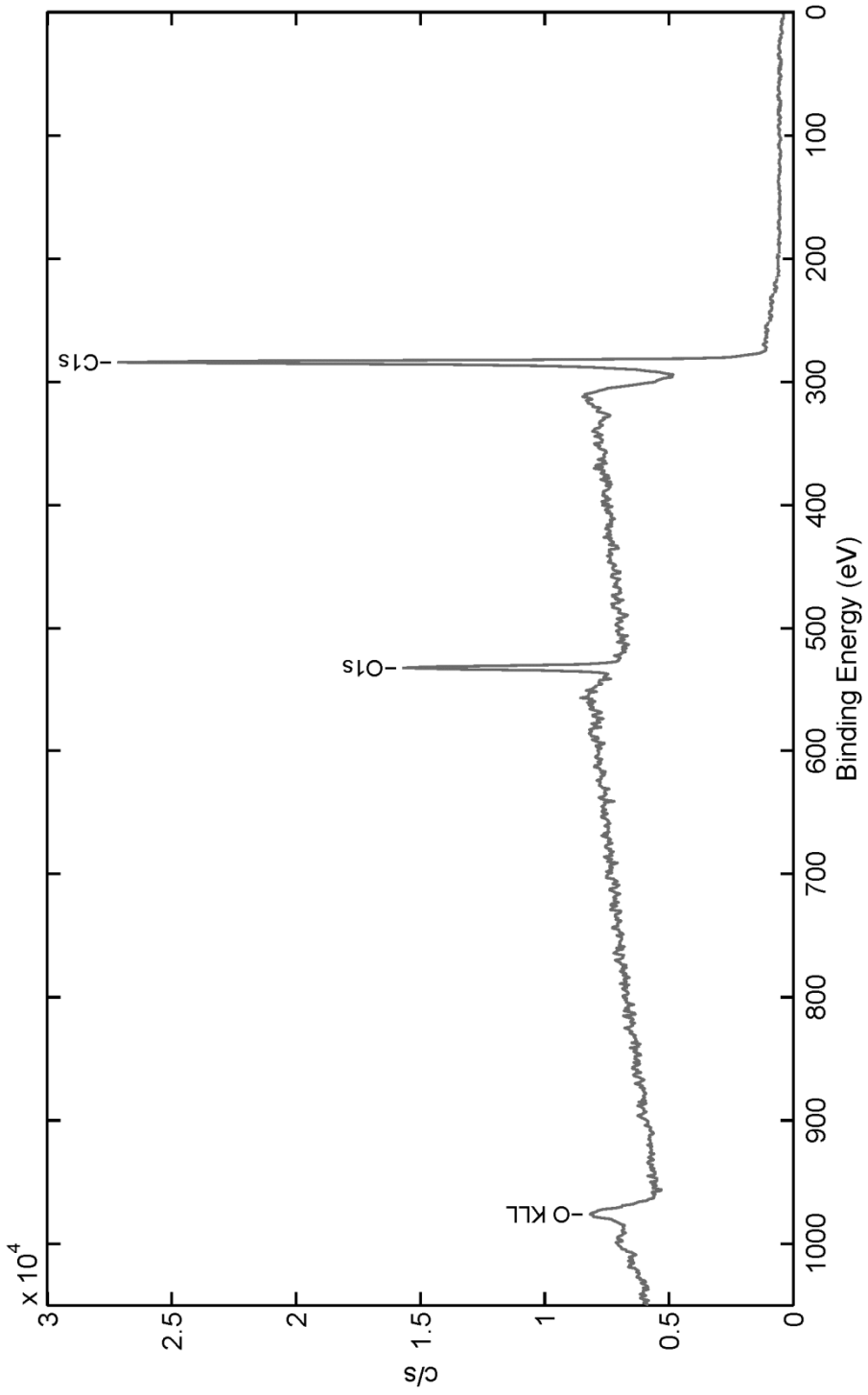
4.2.2. XPS analizi

CNT yüzeyine kaplanan filmlerin ve yapılan modifikasyonların kimyasal yapısı XPS spektrum SPECS EA 300 ile açığa çıkarılmıştır. Yapılan analizler sonucunda malzemeyi oluşturan atomların birbirlerine oranlarını veren genel tarama grafikleri ve kimyasal bağlanma enerji grafiklerini veren ham datalar elde edilmiştir.

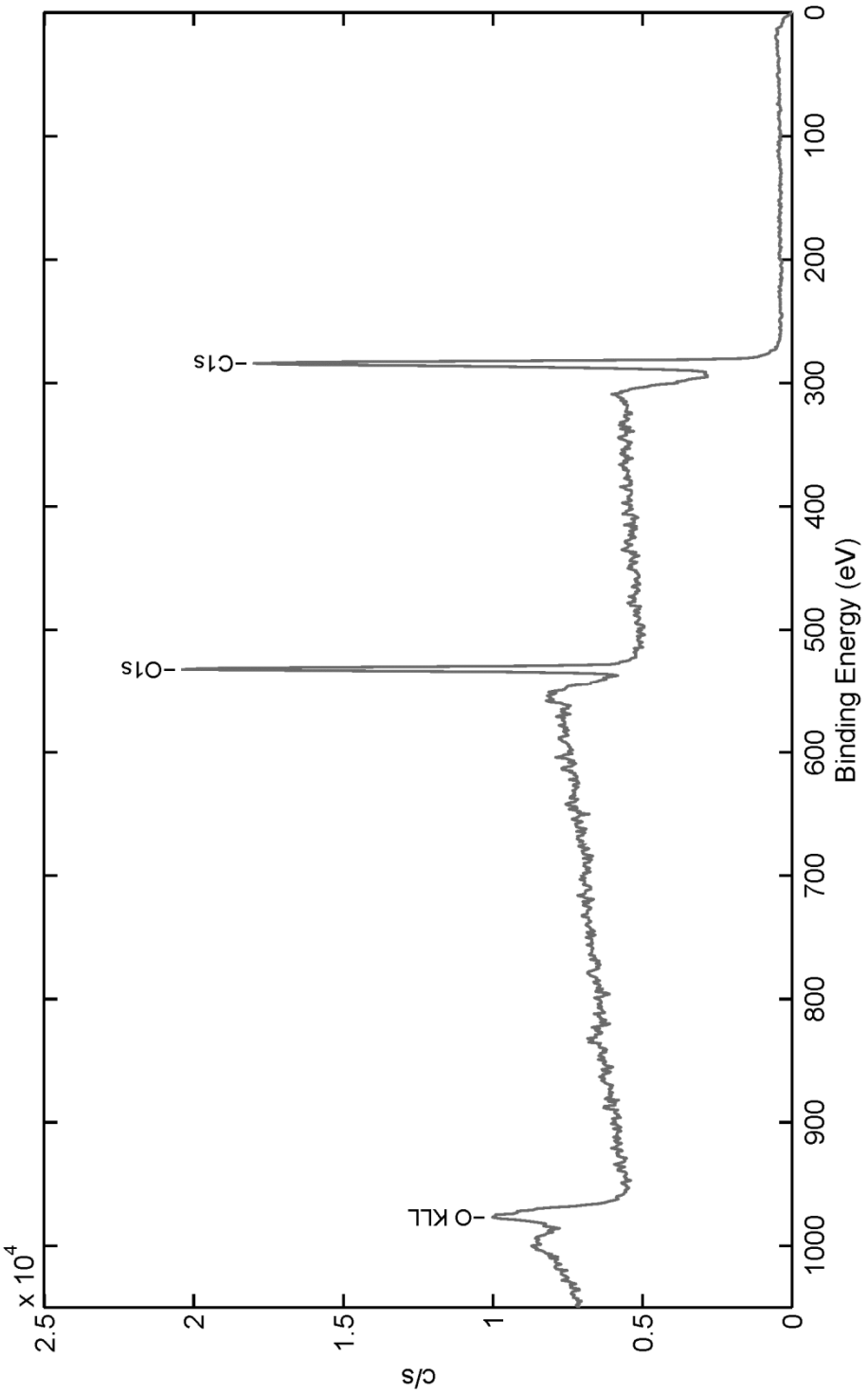
Şekil 4.12'de saf haldeki karbon nanotüplerin genel tarama spektrumu görülmektedir. Genel taramada beklendiği üzere karbon atomu açığa çıkmıştır. Az bir miktarda görülen oksijen elementinin yüzey oksitlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.13'de yüzeyi PGMA ile kaplanan karbon nanotüplerin ve Şekil 4.14'de ise modifiye edilmiş PGMA kaplı karbon nanotüplerin genel taramaları görülmektedir. Beklendiği üzere karbon ve oksijen elementlerine rastlanmaktadır. Görülen pikler malzemenin doğru bir şekilde kaplandığını ve modifiye edildiğini kanıtlar niteliktedir.



Şekil 4.12. CNT genel taraması



Şekil 4.13. CNT-PGMA genel taraması



Şekil 4.14. CNT-PGMA-OH genel taraması

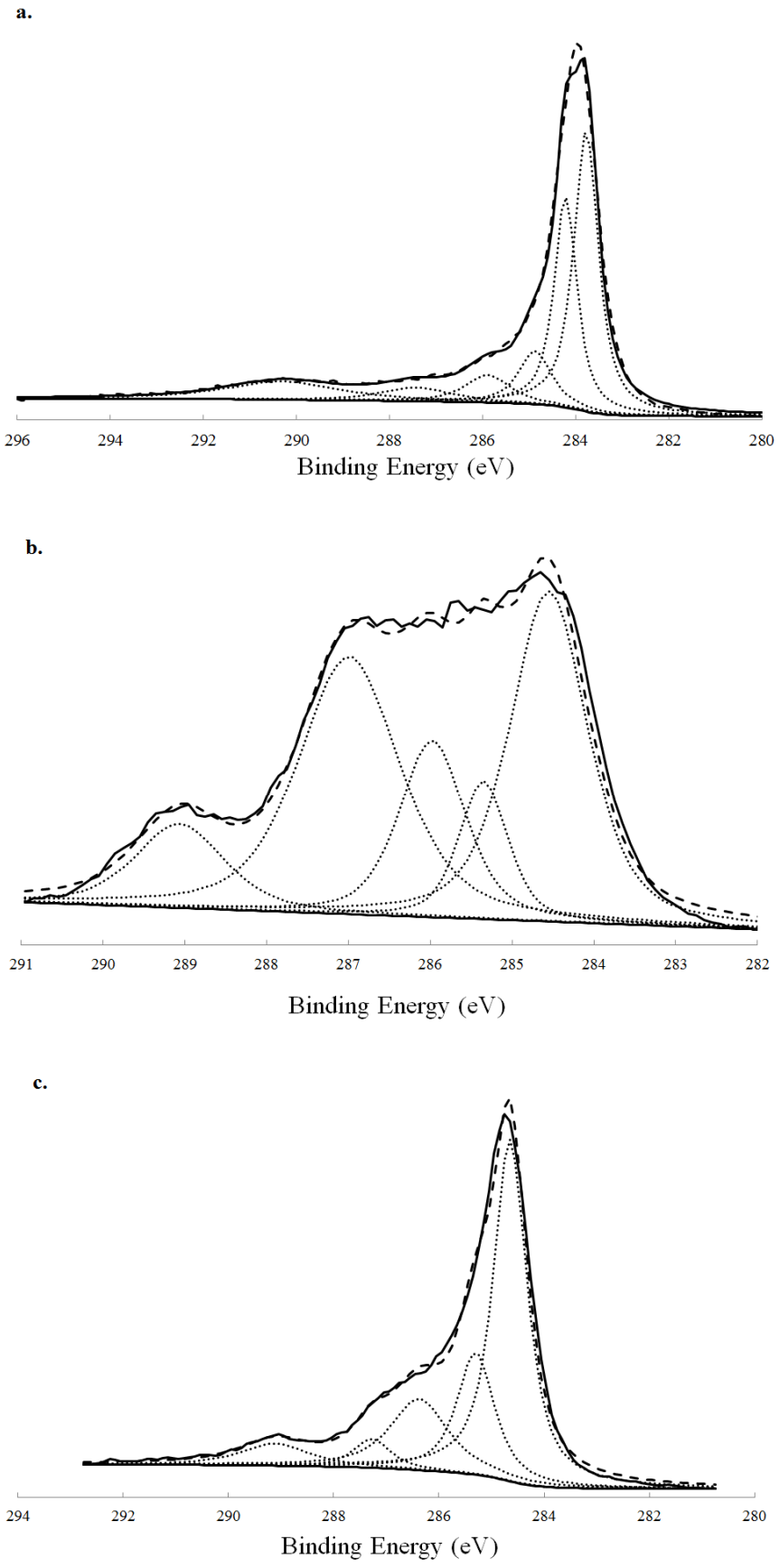
4.2.2.1. Yüksek çözünürlüklü C1s spektrum çözümlemesi (dekonvolisyonu)

Yüksek çözünürlüklü XPS C1s tarama sonuçları Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Numuneler XPS çemberinde bir gece boyunca vakum altında tutularak safsızlıklarından arındırılmıştır. Her bir numune için ayrı ayrı ham XPS verileri elde edilmiş ve elde edilen veriler sonucu deneysel verileri en iyi karşılayan bağlanma enerjisi değerleri XPS PEAK 4.1 programı yardımıyla bulunmuştur (Morton, 2001).

Şekil 4.15.a'da herhangi bir işlem yapılmamış karbon nanotüplere ait bağlanma enerjisi pikleri görülmektedir. 284.1 eV'de C-C bağına ait olan ve karbon nanotüp için olması beklenen pik görülmektedir. 285 eV'de yine C-C bağına ait olan ancak sp^3 hibritleşmesine ait olan pik görülmektedir. Bu iki pik beklendiği üzere şiddetlidir. Diğer pikler karbon nanotüpün üretim esnasında oluşmuş ya da atmosferik ortam ile etkileşim sonucu oluşmuş kimyasal bağlara ait olan piklerdir. 285.4 eV pikinin C-N bağına, 287 eV ve 291 eV'deki piklerin ise C-O bağına ait pikler olduğu düşünülmektedir (Barron, 2011).

Şekil 4.15.b'de PGMA polimeri ile yüzeyi kaplanmış karbon nanotüplere ait bağlanma enerjisi pikleri görülmektedir. HFCVD yöntemi ile elde edilen PGMA polimeri beş farklı türde karbon türü içermektedir. 284.8 eV'de -CH_3-C-CH_2-C- grubuna ait, 285.4 eV'de –C(CH_3)-CO-'ya ait, 286 eV'de –O-CH_2-'ye ait, 287.2 eV'de epoksi grubuna ait ve son olarak 289 eV'de –C=O bağına ait pik görülmektedir. Elde edilen değerler literatür değerleriyle uyumlu olup yapılan kaplamanın doğruluğunu göstermektedir (Briggs, 1992; Powel, 2003).

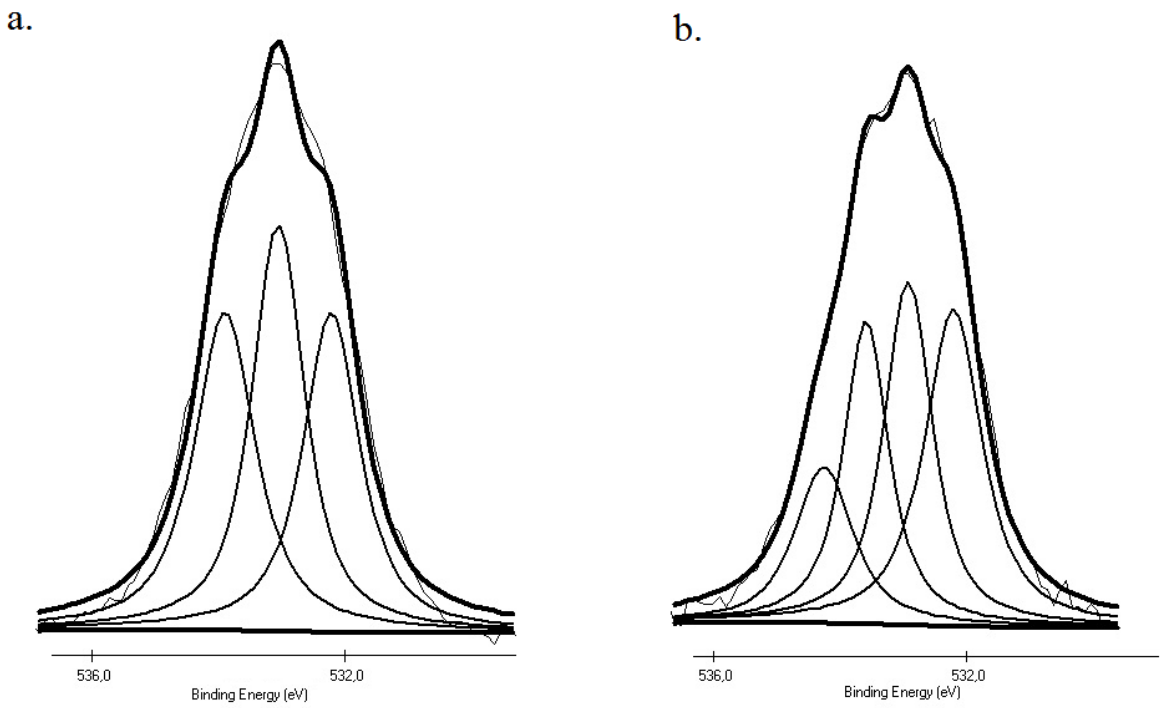
Şekil 4.15.c'de hidroksil grubu ile modifiye edilen PGMA kaplı karbon nanotüplere ait karbon atomlarının bağlanma enerjileri görülmektedir. Elde edilen değerler PGMA filminin değerlerine oldukça yakın olması, modifikasyon işleminin polimerin kimyasal yapısını bozmadan gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir. Epoksi grubu ve –C=O- bağına ait piklerde bir azalma görülmektedir. Bu da modifikasyon işleminin epoksi grubunun açılmasıyla gerçekleştiğini gösterir.



Şekil 4.15.a. CNT, **b.** PGMA kaplı CNT, **c.** –OH modifiyeli PGMA kaplı CNT'ye ait C1s spektrumları

4.2.2.2. Yüksek çözünürlüklü O1s spektrum çözümlemesi

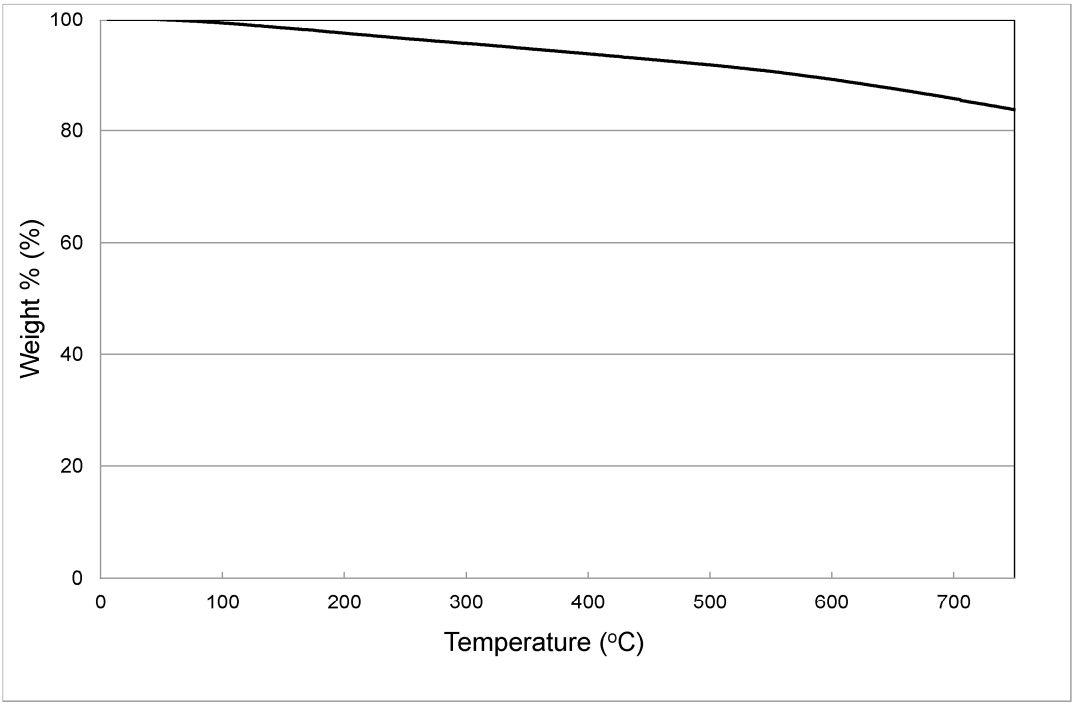
Şekil 4.16.a'da PGMA kaplı karbon nanotüplere ait O1s spektrumu verilmiştir. 532.1 eV'de –C=O- bağına ait pik, 533 eV'de epoksi grubuna ait pik ve son olarak 534 eV'de –CO-O-CH_2- bağına ait pik görülmektedir. PGMA filminde üç farklı türde oksijen pikleri görülmüş olup literatür ile uyum içerisindedir (Mao ve Gleason, 2004). Şekil 4.16.b'de ise hidroksil grubu ile modifiye edilen nanotüplere ait bağlanma enerjileri görülmektedir. Görülen pikler PGMA filmine ait piklerin tümünü içermekte ancak epoksi grubuna ait pikin şiddeti azalmıştır. Bunun yanında fazladan bir pik daha gözlemlenmektedir ki bu da modifikasyon sonucu yapıya bağlanan hidroksil gruplarını göstermektedir.



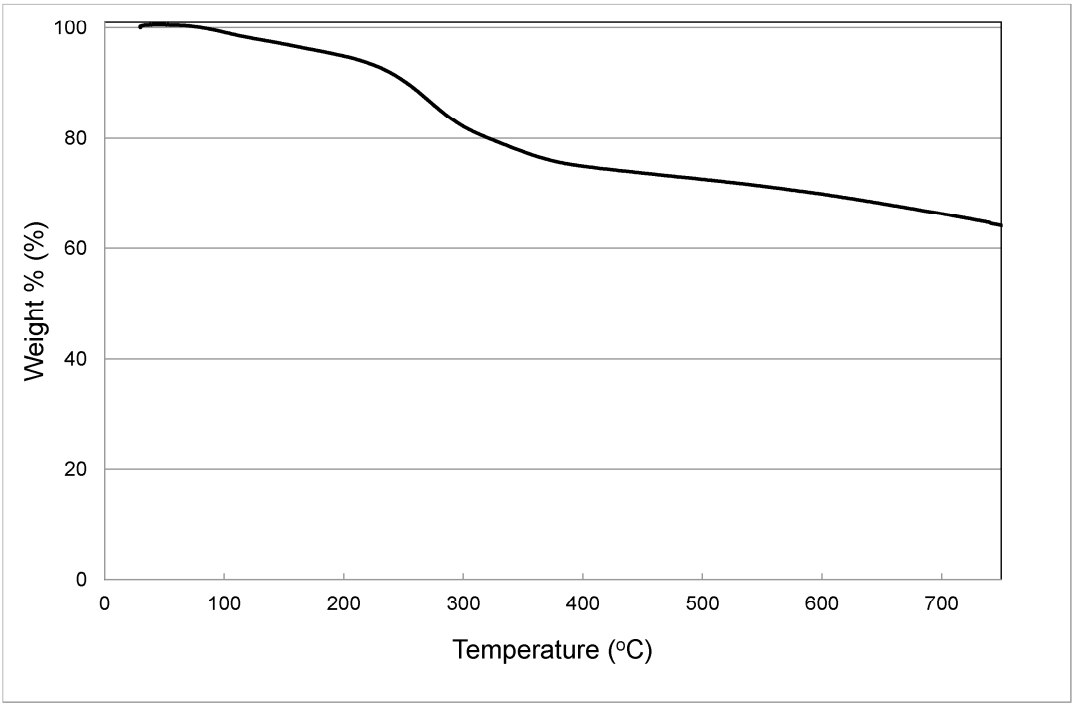
Şekil 4.16.a. PGMA kaplı CNT, **b.** –OH modifiyeli PGMA kaplı CNT'ye ait O1s spektrumları

4.3. TGA Analizi

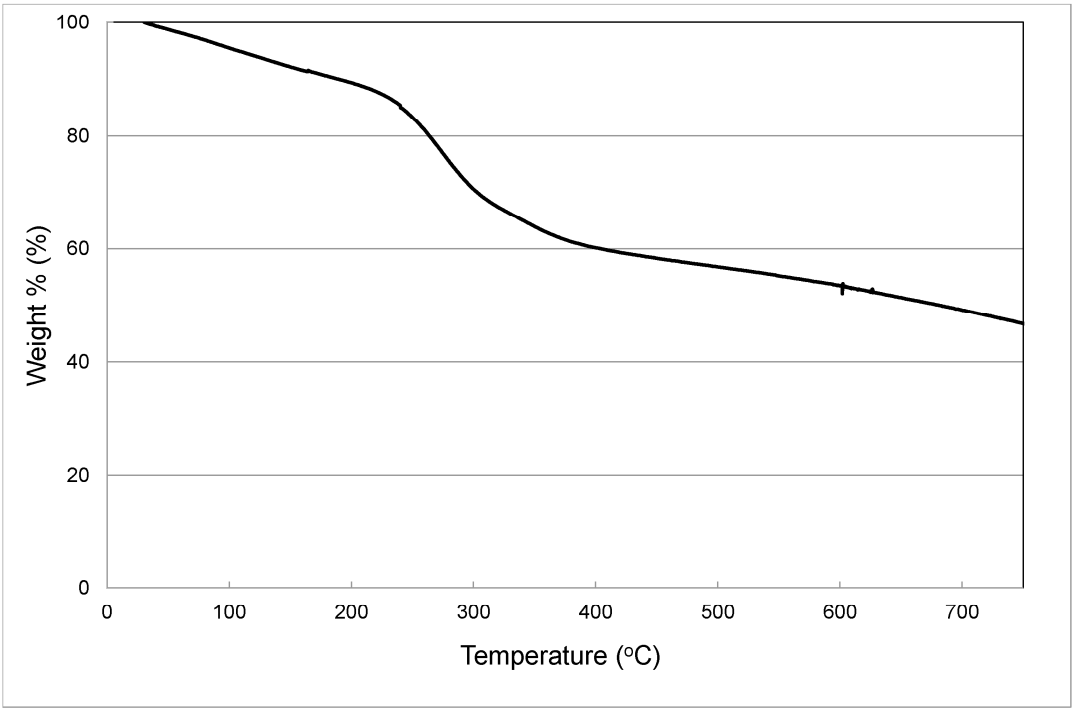
Yüzeyleri farklı kalınlıklarda polimer film tabakası ile kaplanan karbon nanotüplerin termal özellikleri TGA (Perkin Elmer) analizi ile incelenmiştir. Numuneler 30-750 ^{o}C sıcaklık aralığında 5 ^{o}C / dk ısıtma hızında ve azot ortamında analiz edilmiştir. Boş karbonnanotüplere ve 500 nm, 1000 nm, 2000 nm ve 4000 nm PGMA polimeri ile kaplı karbon nanotüplere ait ağırlıkça yüzde kayıp-sıcaklık grafikleri sırasıyla Şekil 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, ve 4.21'de verilmiştir.



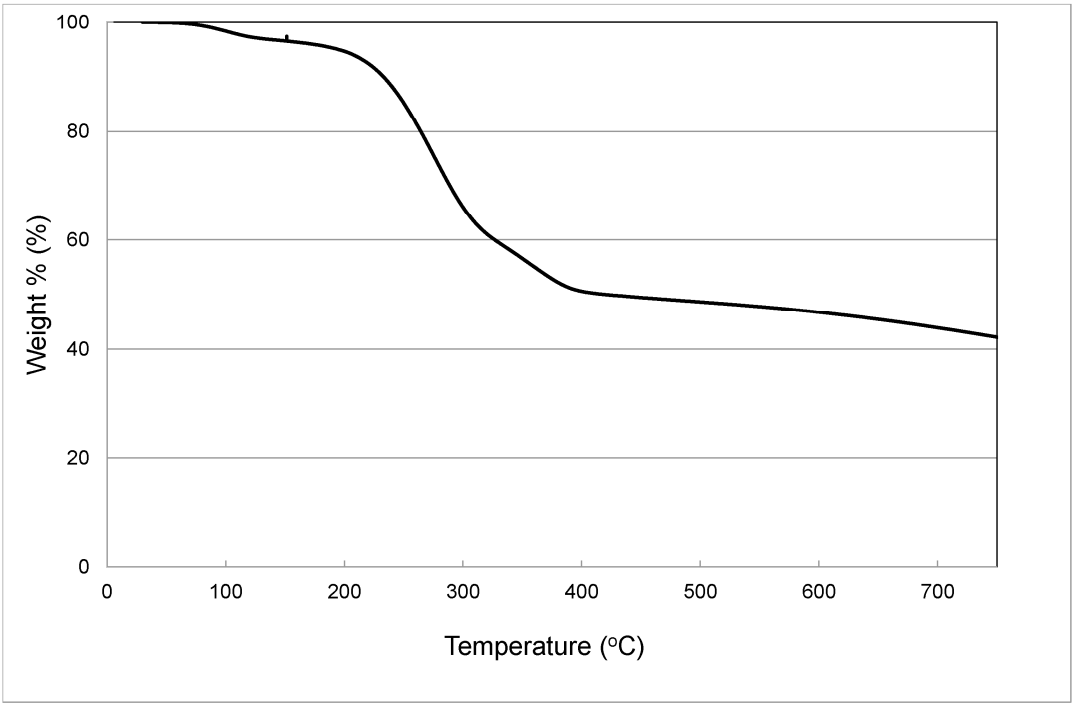
Şekil 4.17. Boş CNT'ye ait TGA eğrisi



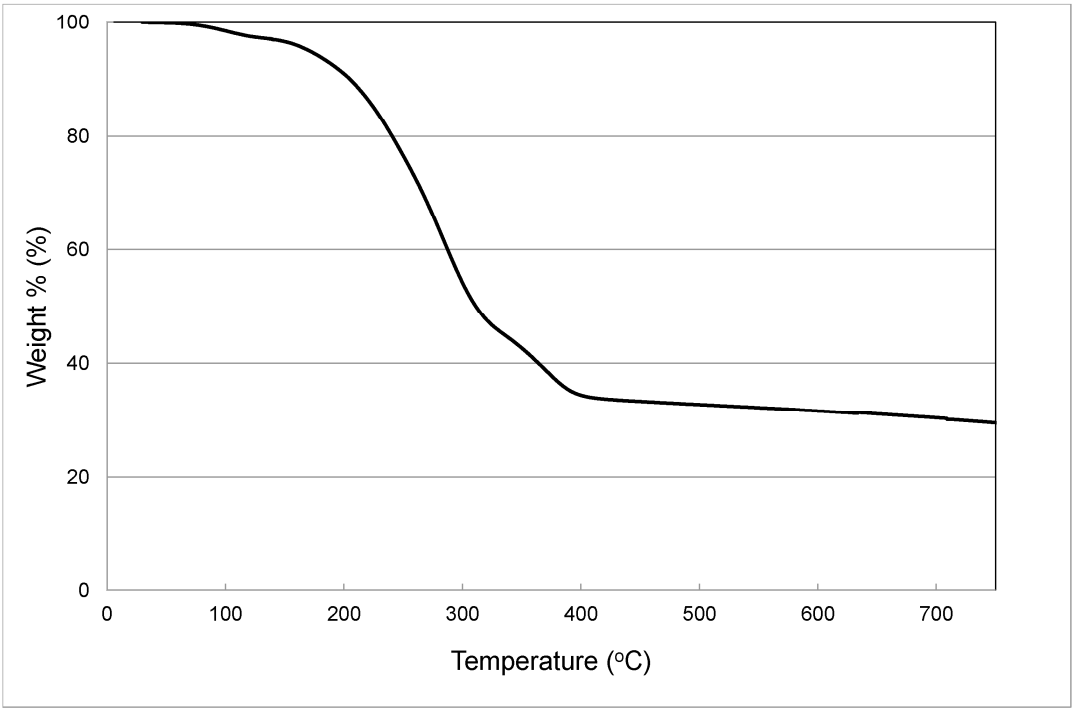
Şekil 4.18. 500 nm PGMA kaplı CNT'ye ait TGA eğrisi



Şekil 4.19. 1000 nm PGMA kaplı CNT'ye ait TGA eğrisi



Şekil 4.20. 2000 nm PGMA kaplı CNT'ye ait TGA eğrisi



Şekil 4.21. 4000 nm PGMA kaplı CNT'ye ait TGA eğrisi

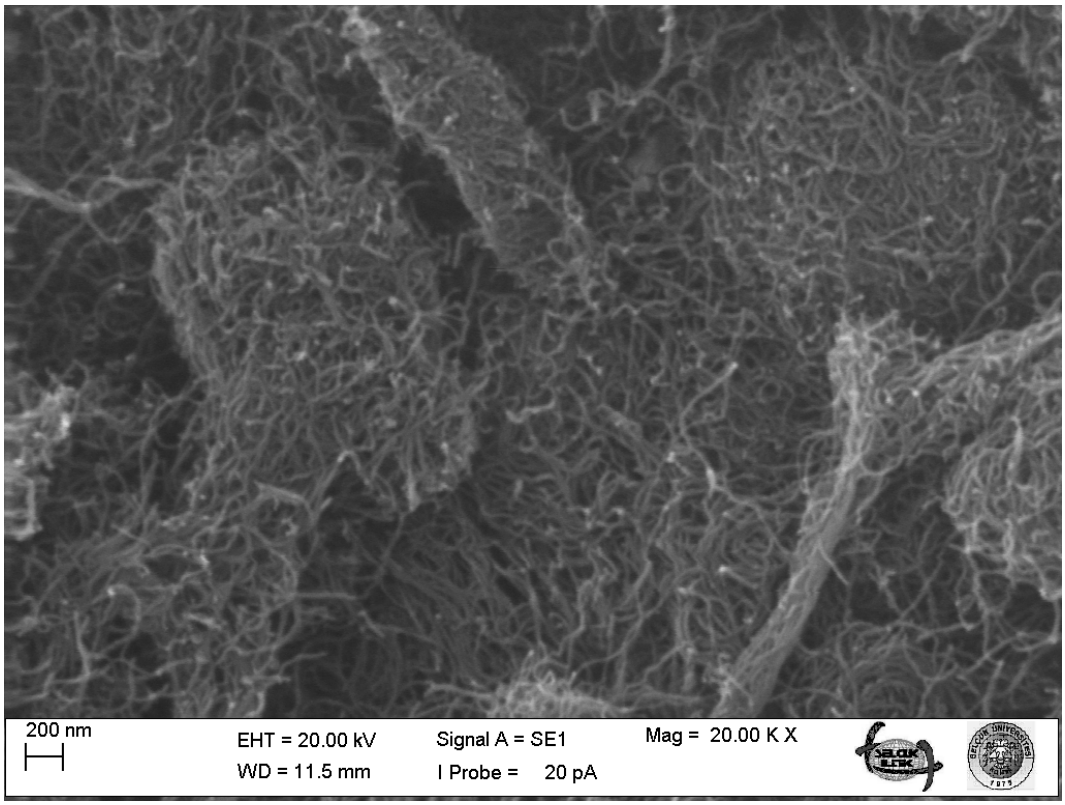
Çizelge 4.2'de her bir numune için TGA analizi sonucunda açığa çıkan polimer ve CNT yüzdeleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. TGA analizine göre kaplama kalınlığı arttıkça yüzeye biriken polimerin ağırlıkça yüzde oranı artmaktadır. Bu çıkarım SEM ve TEM görüntüleriyle desteklenmektedir. Kaplama yapılmayan nanotüplerin TGA analizine göre, 750^{o}C'de kalan CNT yüzdesi analiz sonucunda % 85 olarak çıkmıştır. Sıcaklık arttıkça kaybedilen % 15'lik kısmın safsızlıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. PGMA kaplamaların TGA eğrileri literatürdeki TGA eğrileri ile uyum içerisindedir (Chan, 2005).

Çizelge 4.2. TGA analizine göre polimer ve CNT yüzdeleri

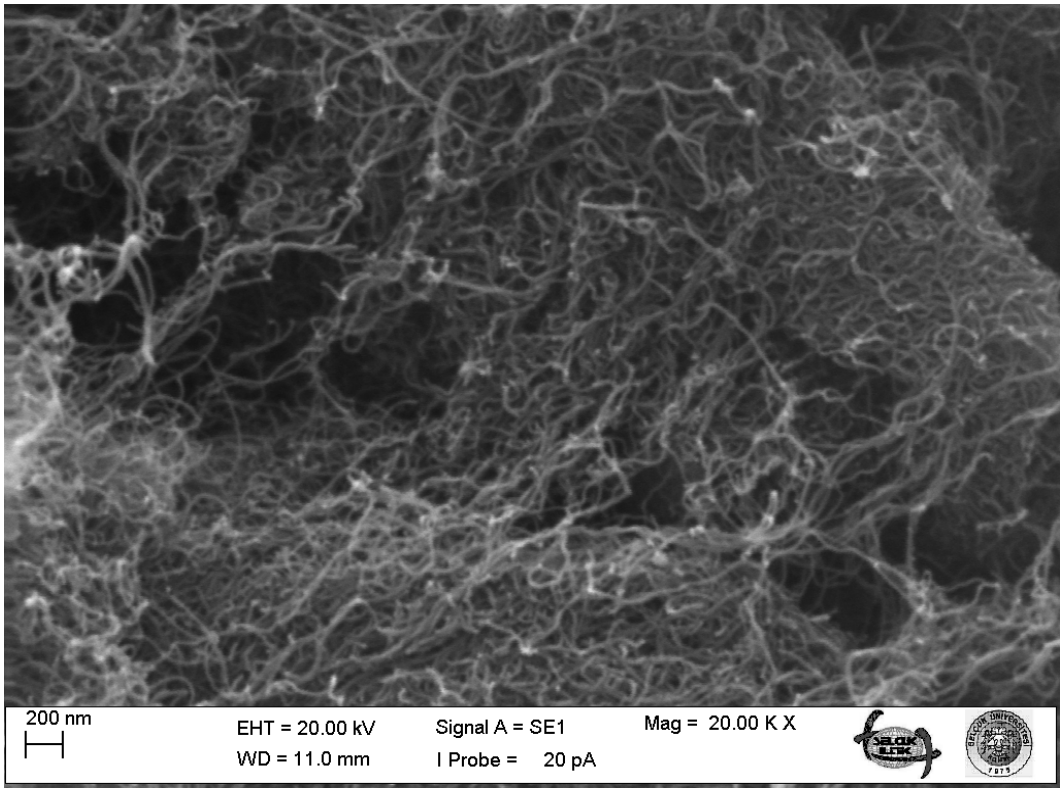
	Polimer Yüzdesi (%)	**CNT Yüzdesi (%)**
Saf CNT	-	85
500 nm PGMA-CNT	35	65
1000 nm PGMA-CNT	52	48
2000 nm PGMA-CNT	58	42
4000 nm PGMA-CNT	70	30

4.4. SEM Analizi

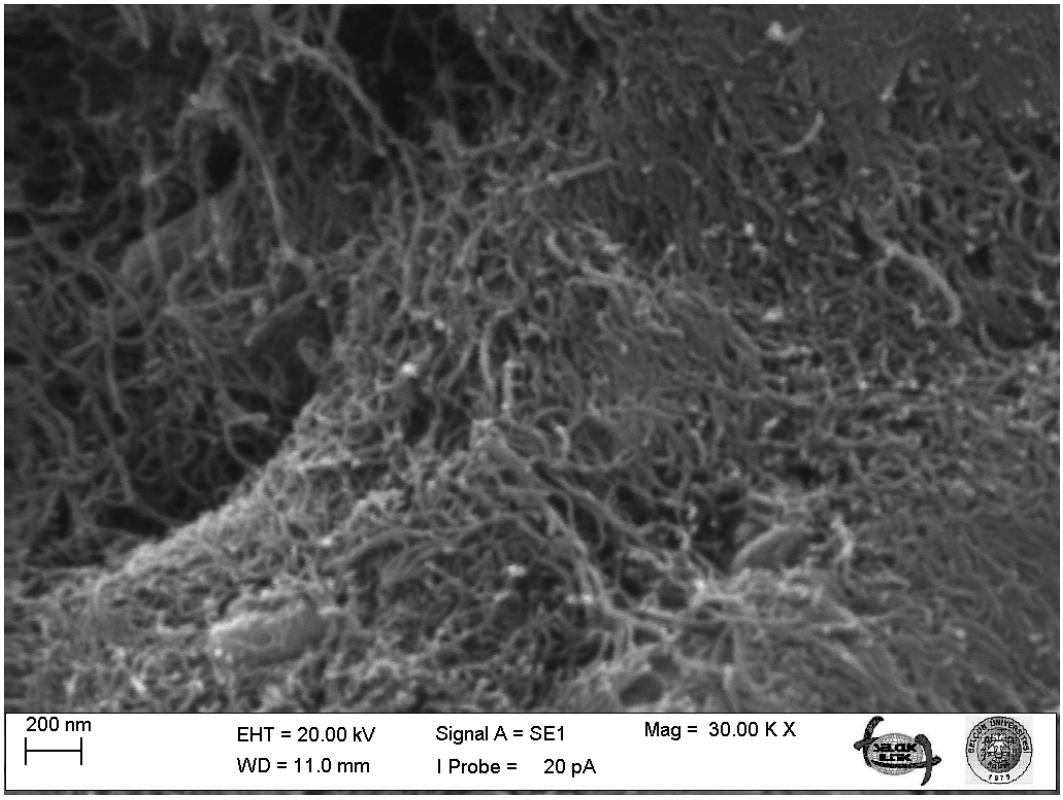
Kaplanan karbon nanotüp yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Evo LS10) ile görüntülenmiştir. Görüntü eldesi için her numune yaklaşık 8 nm'lik altın tabaka ile kaplanmıştır. PGMA kaplanan karbon nanotüp yüzey görüntülerinde gözle görülür bir fark görülmemektedir. Bu da kaplamanın konformal ve yüzey geometrisini tekrar edici nitelikte olduğunu gösterir. Kaplamalar gözle görülür şekilde olmamasına rağmen varlıkları XPS analizi ile kanıtlanmıştır. Her bir numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir. Kaplama kalınlıkları silikon wafer yüzeylerinden alınmış olup karbon nanotüp yüzeylerinde daha az olduğu düşünülmektedir.



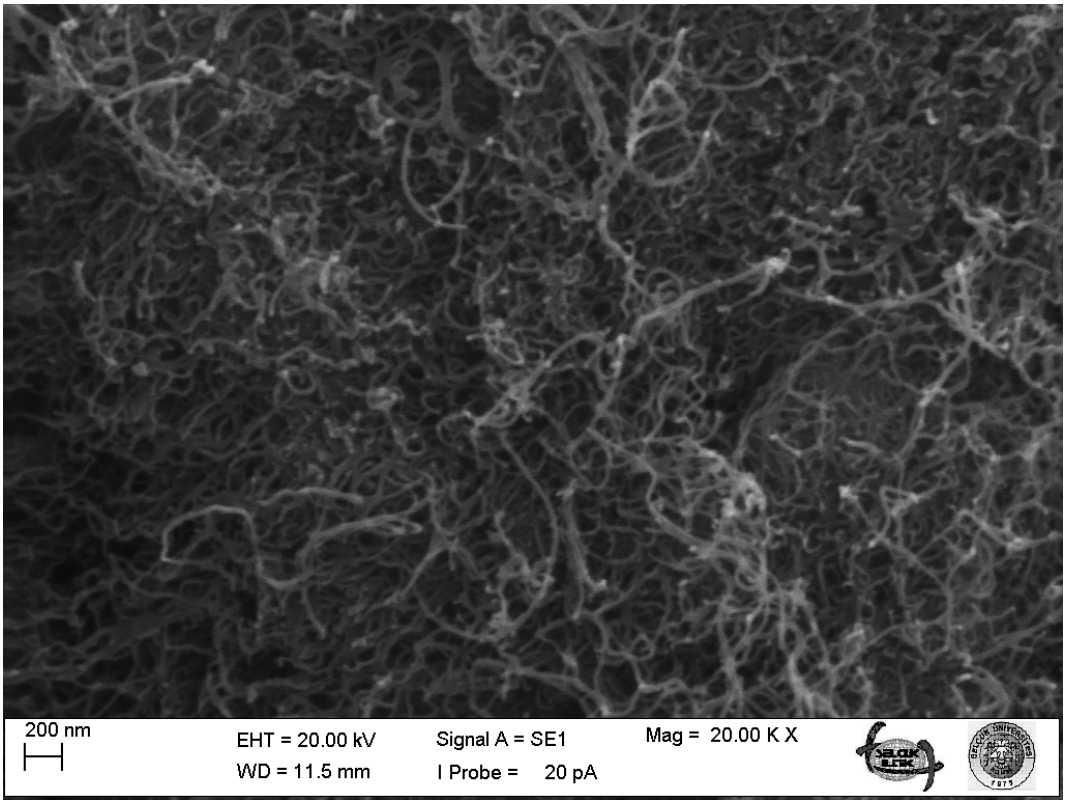
Şekil 4.22. Saf CNT'ye ait SEM görüntüsü



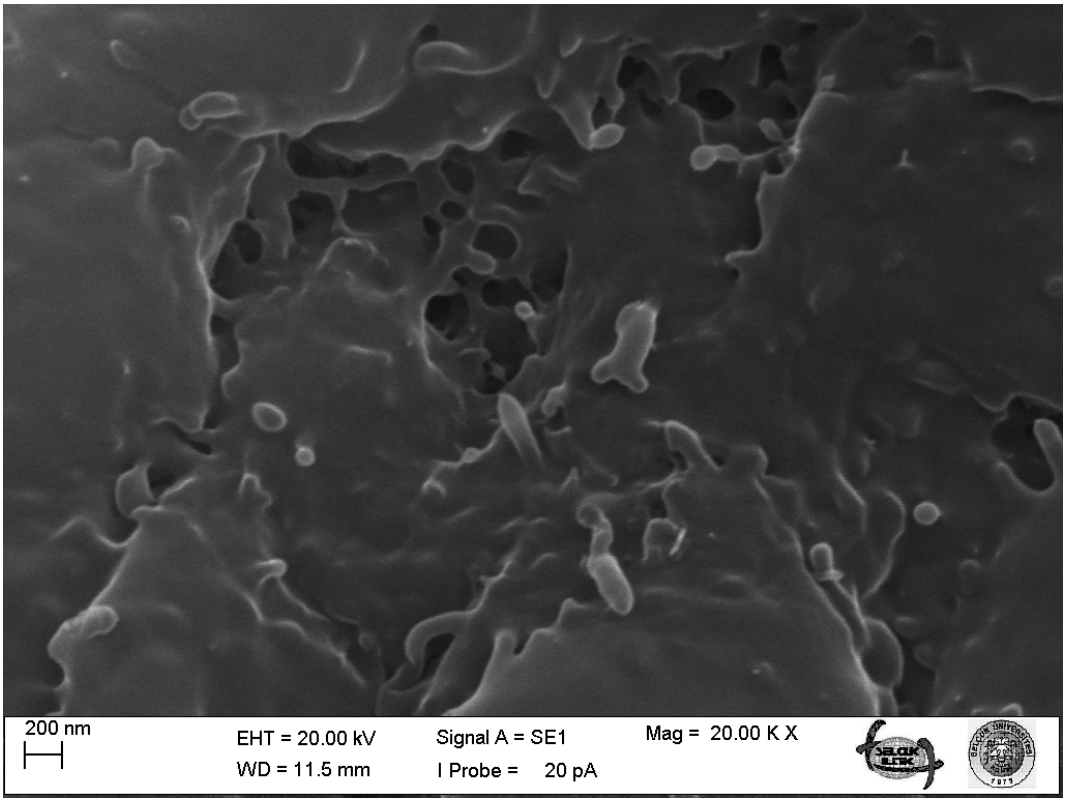
Şekil 4.23. 500 nm PGMA kaplı CNT'ye ait SEM görüntüsü



Şekil 4.24. 1000 nm PGMA kaplı CNT'ye ait SEM görüntüsü



Şekil 4.25. 2000 nm PGMA kaplı CNT'ye ait SEM görüntüsü



Şekil 4.26. 4000 nm PGMA kaplı CNT'ye ait SEM görüntüsü

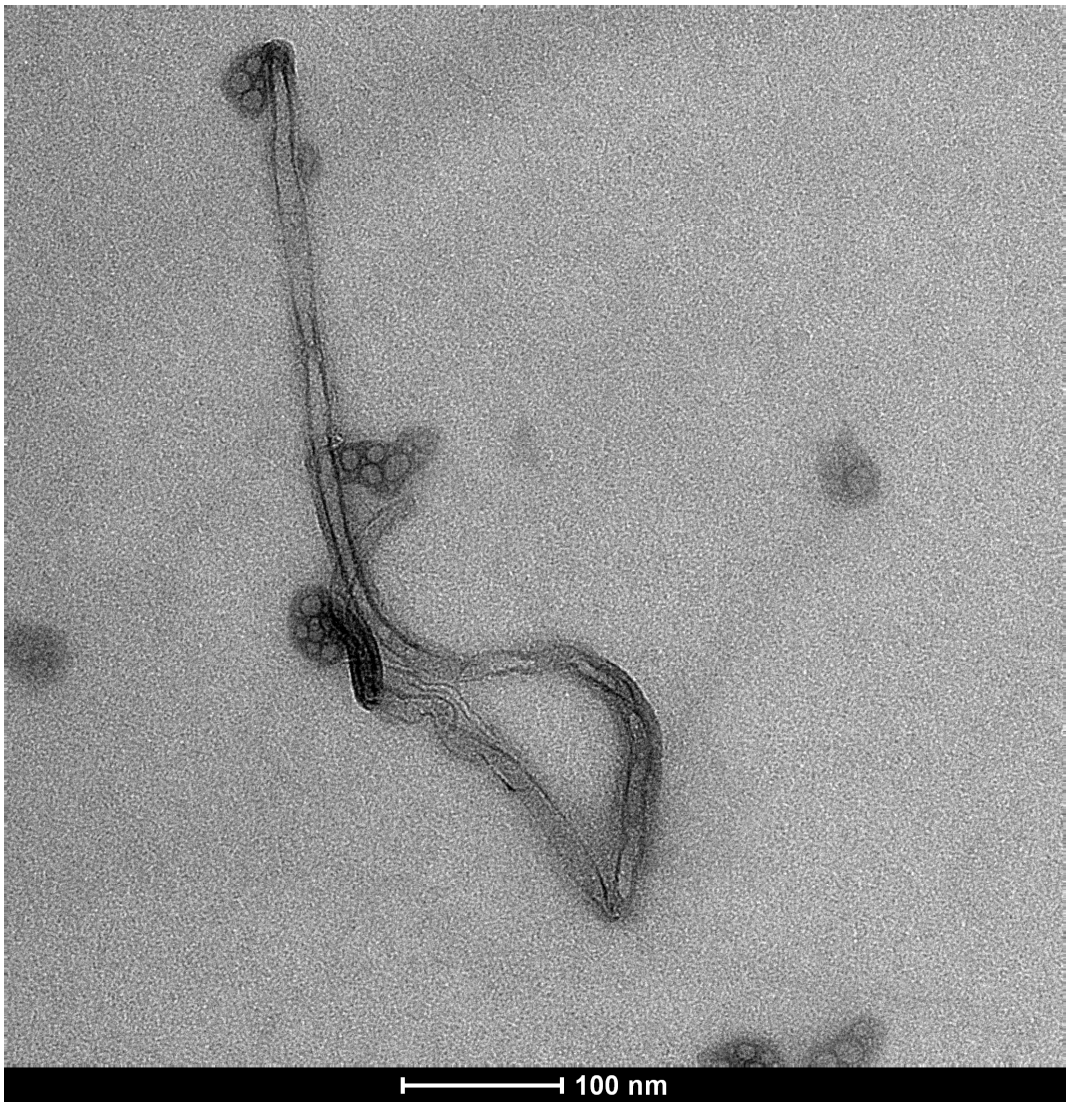
1000 nm'lik kaplamadan itibaren alınan görüntülerde kaplamanın varlığı görülmektedir. Alınan görüntüler sonucunda 2000 nm'lik kaplamanın en iyi kaplama kalınlığı olduğuna karar verilmiştir. 4000 nm'lik kaplama ise nanotüp yüzeylerini tamamen örtmüş ve istenilmeyen bir durum ortaya çıkmıştır. Aşırı kaplanma sonucu nanotüp yüzeyleri polimer film tabakası ile örtülmüş ve dağılımı engelleyici bir durum oluşmuştur. Kaplama görüntüleri SEM analizi yanında TEM analizi ile de açığa çıkarılmıştır.

4.5. TEM Analizi

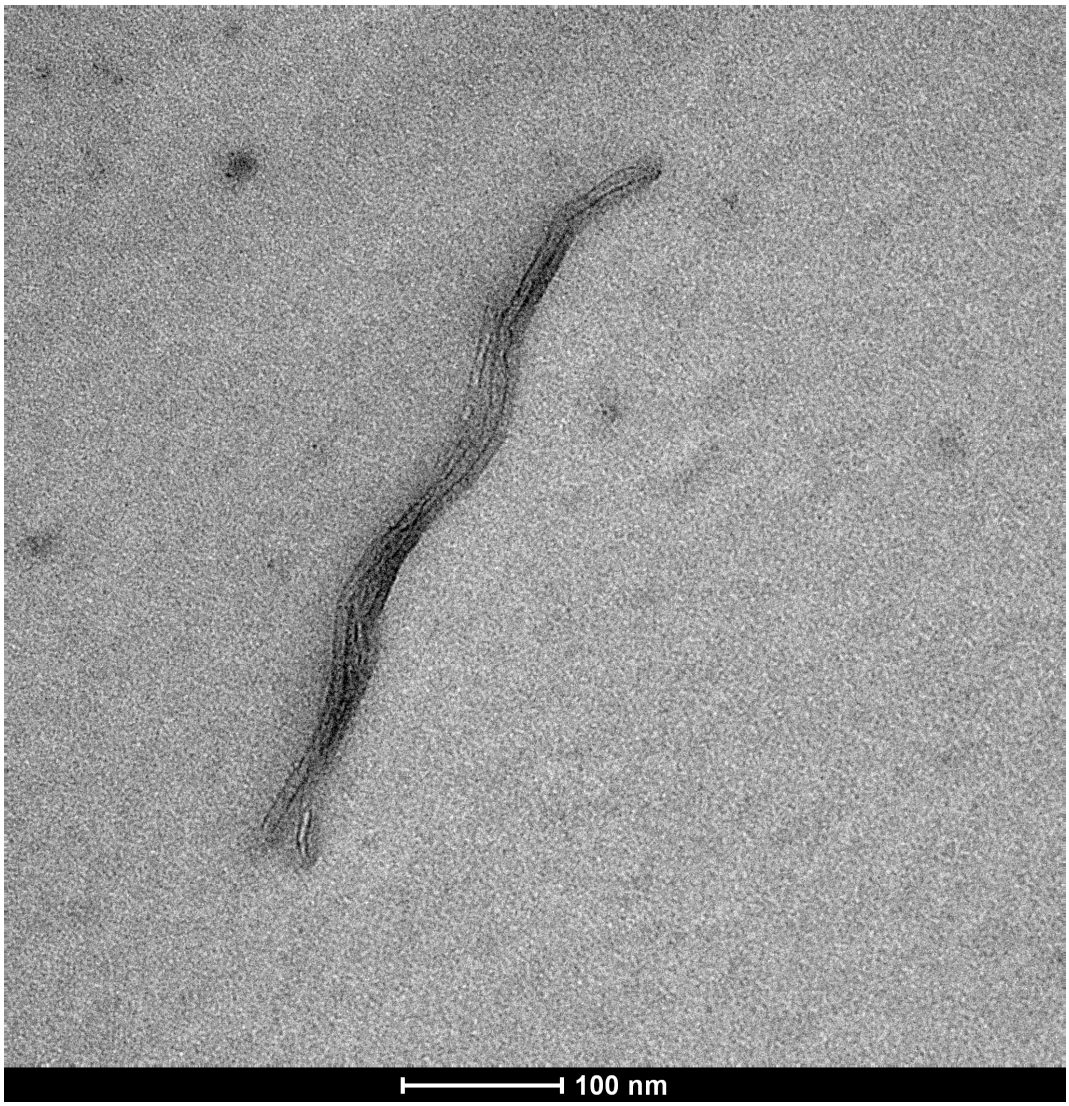
TEM aydınlık alan görüntüleme yöntemi ile her bir numunenin görüntüleri elde edilmiştir. Analiz için FEI Tecnai G^2 Spirit Bio (TWIN) yüksek kontrastlı transmisyon elektron mikroskobu kullanılmıştır. Etanol içinde seyreltilen her bir numune on dakika süreyle ultrasonik temizleyicide karıştırılmayı takiben ızgara üzerine beşer mikrolitre damlatılarak en az bir gece süreyle kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan numunelerden

TEM görüntüleri elde edilmiştir. Elde edilen TEM görüntüleri Şekil 4.27, 4.28, 4.29, 4.30 ve 4.31'de verilmiştir.

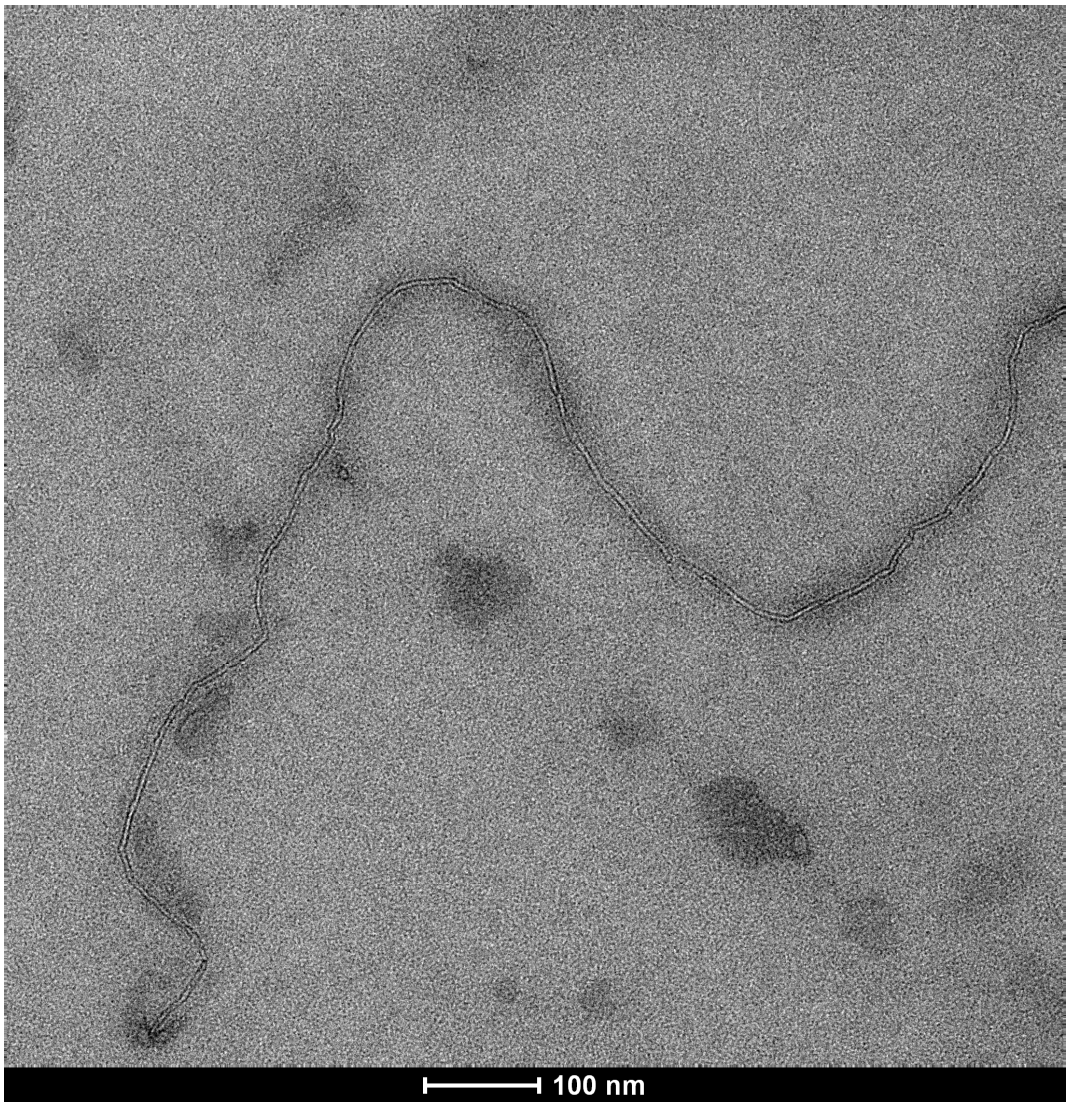
Görüntülere bakıldığında en iyi kaplama kalınlığının 2000 nm olduğu bir defa daha ortaya çıkmıştır. 500 ve 1000 nm'de gözle görülür bir kaplama gözlenmezken 2000nm'de kaplama kalınlığı SEM analizinde de olduğu gibi görülmüştür. 4000 nm'lik kaplamada ise polimer film tabakası karbon nanotüp yüzeylerini tamamen kaplayarak bir örtü görevi görmüştür. Bu da istenmeyen bir durum olduğu için bu kalınlıktaki kaplama çok fazla bulunmuştur.



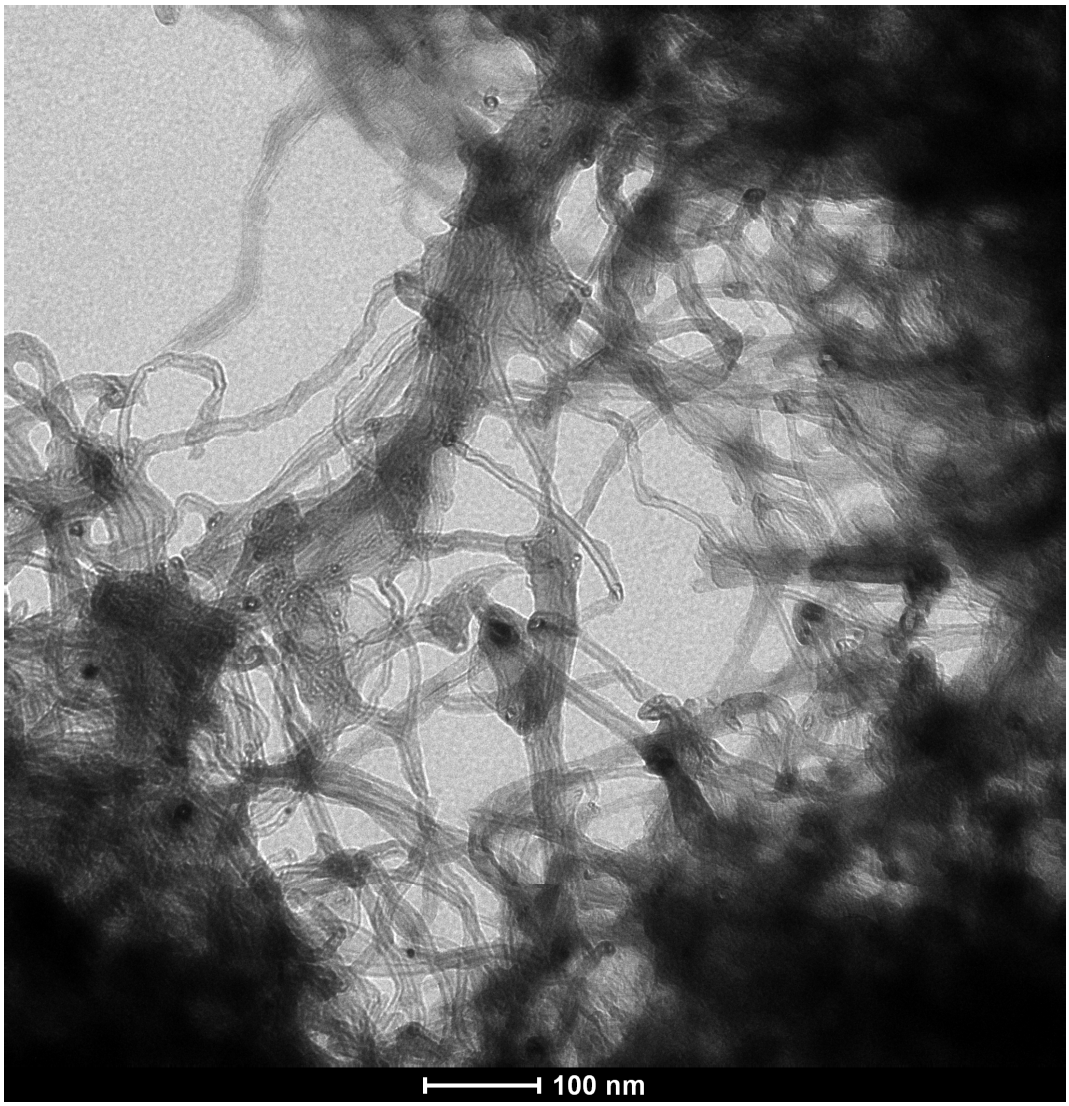
Şekil 4.27. Saf CNT'ye ait TEM görüntüsü



Şekil 4.28. 500 nm PGMA kaplı CNT'ye ait TEM görüntüsü



Şekil 4.29. 1000 nm PGMA kaplı CNT'ye ait TEM görüntüsü



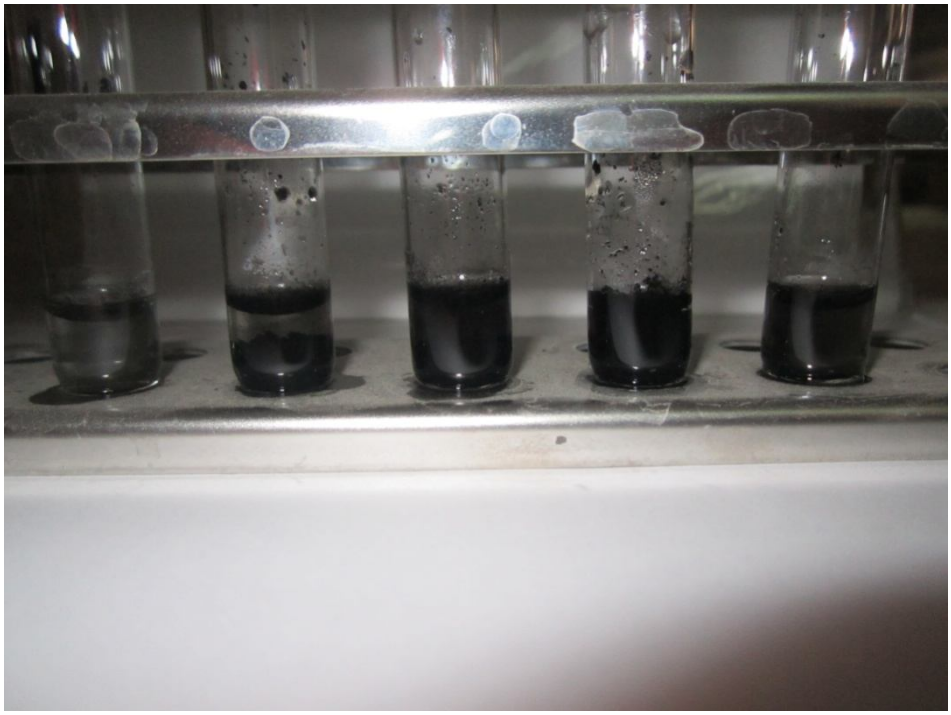
Şekil 4.30. 2000 nm PGMA kaplı CNT'ye ait TEM görüntüsü



Şekil 4.31. 4000 nm PGMA kaplı CNT'ye ait TEM görüntüsü

4.6. Dağılma Analizi

Farklı kalınlıklarda PGMA ile kaplanan karbon nanotüplerin her biri asitle modifiye edilerek epoksi halkası bozulmuş ve yapıya –OH grubu bağlanmıştır. –OH grubu ile suda dağılımın sağlanacağı düşünülmüş ve her numunenin suda dağılım testi yapılmıştır. Yaklaşık 1 ml suya karbon nanotüpler ilave edilerek ultrasonik banyoda sürekli karıştırılmş ve ardından elde edilen çözeltilerin fotoğrafları çekilmiştir (Şekil 4.32).



Şekil 4.32. Boş, 500nm, 1000nm, 2000nm ve 4000nm kaplı CNT'nin suda dağılımı (soldan sağa)

Herhangi bir polimer tabakası ile kaplanmamış karbon nanotüp suda dağılmazken yüzeyleri PGMA ile kaplanan karbon nanotüplerde suda dağılım gözlenmiştir. 500 nm'lik kaplama suda çok iyi dağılım göstermezken, kalınlık arttıkça dağılımın daha iyi olduğu gözlenmiş ancak 4000nm'lik kaplamada ise dağılımın yanında dipte büyük miktarda çökme gözlemlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Karbon nanotüplere HFCVD yöntemi ile ince bir film halinde PGMA filmi kaplanmış, ardından çeşitli çözücülerde dağılımı sağlaması için yapıya modifikasyon ile –OH grubu bağlanmıştır.

Karbon nanotüp yüzeyine yapılan kaplamanın kalınlığı silikon wafer yüzeyi referans alınarak lazer interferometre sistemi ile ölçülmüş ve farklı kalınlıklarda polimer filmin yapılan çalışmalarda etkisi gözlemlenmiştir. Lazer interferometre sisteminin doğruluğu elipsometre analizi ile desteklenmiştir.

Nanotüp yüzeyine kaplanan polimer film ve yapılan modifikasyonun varlığı FTIR ve XPS analizleri ile açığa çıkarılmıştır.

CVD yöntemi ile kaplanan polimer filmin karbon nanotüpe oranını veren TGA çalışması yapılmıştır. Artan film kalınlığı ile birlikte CNT-PGMA oranlarının da düzenli bir değişim gösterdiği gözlemlenmiştir.

CNT yüzeyine kaplanan filmlerin görüntüleri SEM ve TEM analizleri ile açığa çıkarılmıştır. Görüntüler, yapılan kaplamanın nanotüp yüzeyini tekrar edici nitelikte olduğunu göstermiştir. Alınan görüntüler sonucunda en iyi kaplama kalınlığının 2000 nm olduğuna karar verilmiştir.

Yüzeyleri PGMA ile kaplanan, ardından yüzeye modifikasyon ile –OH grubu eklenen CNT'lerin suda dağılımı sağlanmıştır. Film kalınlığı arttıkça dağılımda da artış görülmüş fakat 4000 nm'lik kaplamada çökelti halinde çok fazla miktarda nanotüp birikmiştir. Bu birikimin nanotüp yüzeyini örtü gibi kaplayan PGMA filminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Nanotüplerin üzerini örten polimer film tabakası dağılımı engelleyici özellik göstermektedir.

Suda dağılabilir hale gelen CNT'ler kompozit malzeme oluşumuna elverişli hale gelmişlerdir.

5.2 Öneriler

Yapılan çalışmalar sonucunda CNT'lerin suda dağılımları sağlanmıştır. Suda çözünebilen bir polimerle birleştirildiğinde uygun kompozit çözeltiler hazırlanabilir. Oluşan kompozit malzeme ise çeşitli şekillerde kullanılabilir.

Karbon nanotüpler HFCVD yöntemiyle kaplanırken reaktörde kaplama esnasında nanotüplerin tüm yüzeylerinin eşit seviyede kaplanmasını sağlayacak şekilde bir mekanizma geliştirilebilir.

CNT'lere –OH modifikasyonu yanında farklı modifikasyonlar yapılarak daha farklı gruplar bağlanabilir. Bu sayede CNT'ler farklı birçok çözücüde dağılabilir hale gelebilir.

Nanotüp yüzeylerine PGMA filmi yanında daha farklı özelliklerde polimer filmler de kaplanabilir.

KAYNAKLAR

Alf, M.E., Asatekin, A., Barr, M.C., Baxamusa, S.H., Chelawat, H., Ozaydın-Ince, G., Petruczok, C.D., Sreenivasan, R., Tenhaeff, W.E., Trujillo, N.J., Vaddiraju, S., Xu, J., Gleason, K.K., 2010, Chemical vapor deposition of conformal, functional and responsive polymer films, *Advanced Materials*, 22, 1993-2027.

Asatekin, A., Barr, M.C., Baxamusa, S.H., Lau, K.K.S., Tenhaeff, W., Xu, J., Gleason, K.K., 2010, Designing polymer surfaces via vapor deposition, *Materials Today*, 13(5), 26-33.

Bakker, R., Verlaan, V., Werf, C.H.M., Rath, J.K., Gleason, K.K., Schropp, R.E.I., 2007, Initiated chemical vapour deposition (iCVD) of thermally stable poly-glycidyl methacrylate, *Surface and Coatings Technology*, 201, 9422-9425.

Baxamusa, S.H., 2009, Photoinitiated chemical vapor deposition: mechanism and applications, Doctor of Philosophy Thesis, *Massachusetts Institute of Technology*, Berkeley, 15-48.

Barron, A.R., 2011, XPS of Carbon Nanomaterials, CNX, Houston, http://cnx.org/content/m34549/latest/ [Ziyaret Tarihi: 30.06.2012].

Briggs, D., 1992, High resolution XPS of organic polymer, *John Wiley and Sons*, Chichester, England, 25-60.

Chan, K., 2005, Initiated chemical vapor deposition of polymeric thin films: mechanism and applications, Doctor of Philosophy Thesis, *Massachusetts Institute of Technology*, Chambridge, 17-30.

Chan, K. and Gleason, K.K., 2005, Initiated CVD poly(methyl methacrylate) thin films, *Chemical Vapor Deposition*, 11, 437-443.

Chan, K. and Gleason, K.K., 2005, Initiated chemical vapor deposition of linear and cross-linked poly(2-hydroxyethyl methacrylate) for use as thin-film hydrogels, *Langmuir*, 21(19), 8930-8939.

Flahaut, F., 2003, Gram scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes, *Chemical Communications*, 12 (12), 1442-1443.

Galgalı, G., 2003, Synthesis-structure-processing-property relationships in polymer nanocomposites, Doktora tezi, *Pune University Chemistry Department*, Pune-India, 1-57.

Gao, C., Vo, C.D., Jin, Y.Z., Li, W. ve Armes, S.P., 2005, Multihidroxy polymer-functionalized carbon nanotubes: synthesis, derivatization and metal loading, *Macromolecules*, 38, 8634-8648.

Gao, C., Li, W., Qian, H., Ren, J. ve Yan, D., 2006, Multiamino-functionalized carbon nanotubes and their applications in loading quantum dots and magnetic nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry*, 16, 1852-1859.

Guo, T., Nikolaev, P., Rinzler, A.G., Tomanek, D., Colbert, D.T. and Richard, E.S., 1995, Self assembly of tubular fullerenes, *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (27), 10694-10697.

Homenick, C.M., Lawson, G., Adronov, A., 2007, Polymer grafting of carbon nanotubes using living free-radical polymerization, *Polymer Reviews*, 47, 265-290.

Hone, J., 2004, Carbon nanotubes thermal properties, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 603-610.

Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M. and Gorga, E., 2006, Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview, *Journal of Composite Materials*, 40, 1511-1575.

Iijima, S., 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, *Letters To Nature*, vol. 354, 56-58.

Ishigami, N., Ago, H., Imamoto, K., Tsuji, M., Iakoubovskii, K. and Minami, N., 2008, Crystal plane dependent growth of aligned single-walled carbon nanotubes on sapphire, *Journal of American Society*, 130 (30), 9918-9924.

Jordan, J., Jacob, K.I., Tannenbaum, R., Sharaf, M.A., Jasiuk, I., 2005, Experimentel trends in polymer nanocomposites-a review, *Material Science and Engineering*, A 393, 1-11.

Karaman, M., Sezgi, N.A., Doğu, T., Özbelge, Ö., 2006, Kinetic investigation of chemical vapor deposition of B4C on tungsten substrate, *Reactors Kinetics and Catalysis*, 52(12), 4161-4166.

Karaman, M., Kooi, S.E., Gleason, K.K., 2008, Dielectric bragg mirrors having rapid and reversible tunable optical reflectance, *Chemistry of Materials*, 20(6), 2262-2267.

Khare, R. and Bose, S., 2005, Carbon nanotube based nanocomposites-a review, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol.4 no. 1, 31-46.

Korneva, G., 2008, Functionalization of carbon nanotubes, Doctor of Philosophy Thesis, *Drexel University*, Drexel, 8-26.

Lau, K.K.S., Pryce Lewis, H.G., Limb, S.J., Kwan, M.C., Gleason, K.K., 2001, Hot-wire chemical vapor deposition (HWCVD) of fluorocarbon and organosilicon thin films, *Thin Solid Films*, 395, 288-291.

Lau, K., Gu, C. and Hui, D., 2006, Acritical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials, *Composites*, Part B 37, 425-436.

Lau, K.K.S., Gleason, K.K., 2008, Applying HWCVD to nanoparticle coatings and modeling the deposition mechanism, *Thin Solid Films*, 516, 674-677.

Liu, J., Fan, S. and Dai, H., 2004, Recent advances in methods of forming carbon nanotubes, *MRS Bulletin*, Cambridge-America, 244-250.

Lu, X., Chen, Z., 2005, Curved pi-conjugation,aromaticity and the related chemistry of small fullerenes(C_{60}) and single-walled carbon nanotubes, *Chemical Reviews*, 105 (10), 3643-3696.

Mao, Y. and Gleason, K.K., 2004, Hot filament chemical vapor deposition of poly(glycidyl methacrylate) thin films using tert-butyl peroxide as an initiator, *Langmuir*, 20, 2484-2488.

Mao, Y., Felix, N.M., Nguyen, P.T., Ober, C.K., Gleason, K.K., 2004, Towards all-dry lithography: electron beam patternable poly(glycidyl methacrylate) thin films from hot filament chemical vapor deposition, *American Vacuum Society*, B 22(5), 2473-2478.

Martin, T.P., Lau, K.K.S., Chan, K., Mao, Y., Gupta, M., O'Shaughnessy, A.S., Gleason, K.K., 2007, Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of polymeric nanocoatings, *Surface and Coatings Technology*, 201, (22-23), 9400-9405.

Mintmire, J.W., Dunlap, B.I., White, C.T., 1992, Are fullerene tubules metallic?, *Physical Review Letters*, 68 (5), 631-634.

Morton S., 2001, UK Surface Analysis Forum[online], Database of Empirically Derived Atomic Sensitivity Factors for XPS, Aston University, http://www.uksaf.org/data/sfactors.html [Ziyaret Tarihi: 14.5.2012]

Odian, G., 2004, Principles of polymerization,Fourth edition, *Wiley Interscience*, New York, 198-216.

Ohring, M., 1992, The materials science of thin films, *Academic Press*, London, 147-187.

Öncel, Ç. and Yürüm, Y., 2006, Carbon nanotube synthesis via catalytic CVD method: a review on the effect of reaction parameters, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 17-37.

Pierson, H.O., 1992, Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications, *Noyes Publications*, New York, 1-16.

Powel J. C., 2003, XPS Database-SRData at NIST [online], U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America, National Institute of Standards and Technology (NIST), http://srdata.nist.gov/xps/DataDefinition.aspx, [Ziyaret Tarihi: 15.6.1012].

Reich, S., Thomsen, C. and Maulthzsch, J., 2004, Carbon nanotubes basic concepts and physical properties, *Wiley-VCH*, Berlin, 3-114.

Ruoff, R.S., Qian, D., Liu, W.K., 2003, Mechanical properties of carbon nanotubes : theoritical predictions and experimental measurements, *C.R. Physique*, (4), 993-1008.

Sabatini, D.M., 2007, Leadiing Edege Nanotechnology Research Developments, 978-1-60021-900-9, *Nova Publishers*, New York, 200-220.

Sinha, S., Barjami, S., Iannacchione, G., Schwab, A., Muench, G., 2005, Off-axis thermal properties of carbon nanotube films, *Journal of Nanoparticle Research*, 7 (6), 651-657.

Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K. and Galiotis, C., 2010, Carbon nanotube-polymer composites:chemistry,processing,mechanical and electrical properties, *Progress in Polymer Science*, 35, 357-401.

Star, A., 2004, Nanotube optoelectronic memory devices, *Nano Letters*, 4 (9), 1587-1591.

Wang, M., Pramoda, K.P., Goh, S.H., 2005, Enhancement of the mechanical properties of poly(styrene-co-acrylonitrile) with poly(methyl methacrylate)-grafted multiwalled carbon nanotubes, *Polymer*, 46, 11510-11516.

Wang, X., 2009, Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates, *Nano Letters*, 9 (9), 3137-3141.

Winey, K.I. and Vaia, R.A., 2007, Polymer nanocomposites, *MRS Bulletin 2009*, Volume 32, 314-322.

Wolf, K.B., 1995, Geometry and dynamics in refracting systems, *Europian Journal of Physics*, 16, 14-20.

Xie, X.L., Mai, Y.W., Zhou, X.P., 2005, Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review, *Materials Science and Engineering*, R49, 89-112.

Xu, J., 2011, Amine functionalization by initiated chemical vapor deposition (iCVD) for interfacial adhesion and film cohesion, Doctor of Philosophy Thesis, *Massachusetts Institute of Technology*, Chambridge, 15-30.

Zhang, N., Xie, J. and Varadan, V.K., 2006, Soluble functionalized carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) nanocomposite as the electode for glucose sensing, *Smart Materials and Structures*, 15, 123-128.

Zhang, J., Mine, M., Zhu, D. and Matsuo, M., 2009, Electrical and dielectric behaviors and their origins in the three-dimensional polyvinyl alcohol/MWCNT composites with low percolation threshold, *Carbon*, 47 (2009), 1311-1320.

Zheng, B., Su, M. and Liu, J., 2000, A scalable CVD method fort he synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity, *Chem. Phys. Lett.*, 3221-322.

EKLER

EK-1 Kalibrasyon Prosedürü

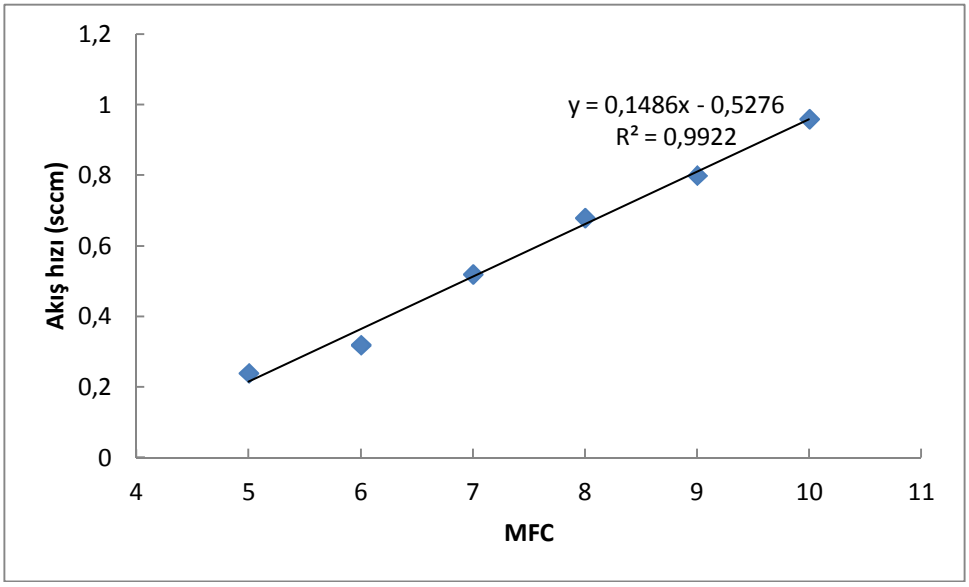
İstenilen akış hızlarında deney yapabilmek için CVD sisteminde kullanılan her kimyasal için ayrı ayrı kalibrasyonlar yapılmıştır. Kalibrasyon yapmak için öncelikle kalibrasyonu yapılacak olan kimyasal tür uygun sıcaklığa ısıtılır. Akış ölçerler (iğne vana ya da MFC) istenilen değere ayarlanarak akış sağlanır. Reaktörde vakum pompası kapalı konuma getirilerek reaktör içinin kalibrasyonu yapılan gazla dolması sağlanır. Belli aralıklarla basınç değeri okunarak kaydedilir. Elde edilen zaman ve basınç değerleri kullanılarak zamana karşı basınç grafiği çizilir. Bu grafiğin eğimi uygun formüllerde (Denklem Ek-1.1) kullanılarak akış değeri sccm (cm^3/s) cinsinden hesaplanır.

$$Fr = (dP/dT) \times V \times (To/T) \times (1/Po) \qquad \text{(Denklem Ek-1.1)}$$

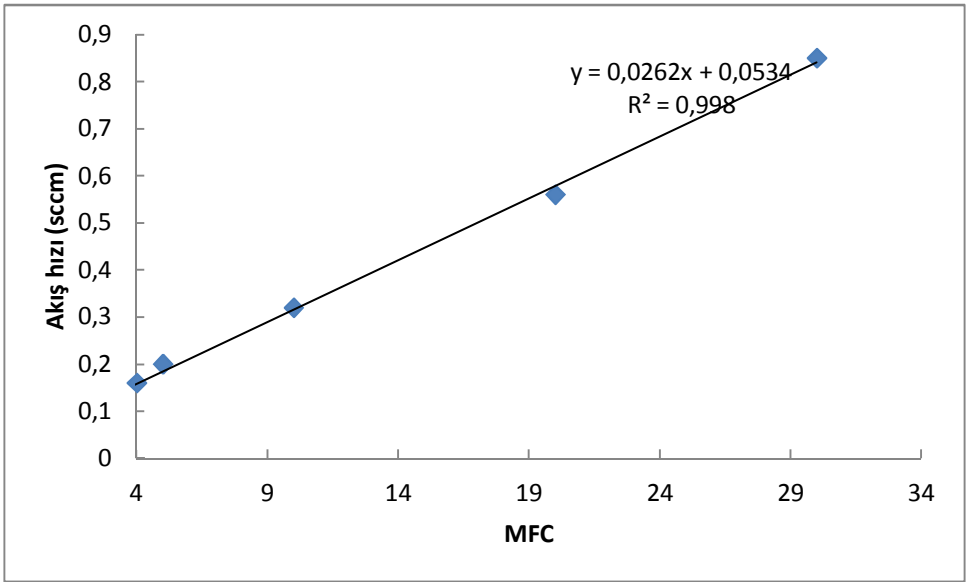
Bu denklemde;

Fr : Akış hızı
dP/dT : Basınç-zaman grafiğinin eğimi
V : Reaktör hacmi
To/T : Mutlak sıcaklığın ortam sıcaklığına oranı
Po : Mutlak basınç

Deney sırasında monomer olarak kullanılan GMA, başlatıcı TBPO ve purge gazı azot için kalibrasyonlar yapılmıştır. Akış hızını ayarlamada azot ve başlatıcı için MFC, monomer için iğne vana kullanılmıştır. Aşağıdaki grafiklerde azot ve TBPO için örnek kalibrasyonlar verilmiştir. GMA için de aynı prosedür uygulanmıştır. Farklı açıklıklara karşılık gelen akış hızları Şekil Ek 1.1 ve Şekil Ek 1.2'de verilmiştir.



Şekil Ek 1.1. Azot için akış hızı-MFC grafiği



Şekil Ek 1.2. TBPO için akış hızı-MFC grafiği

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Demet Özyurt
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul - 16.03.1987
Telefon : 0555 695 62 96
Faks : -
e-mail : demet.ozyurt@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise :	**Salih Zeki (YDA) Lisesi, Merkez, Eskişehir**	**2005**
Üniversite :	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	**2010**
Yüksek Lisans :	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	**-**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-	-	-

UZMANLIK ALANI

İnce film kaplamalar

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

-

YAYINLAR

Koysuren, O., Karaman, M., Ozyurt, D., 2012, 'Effect of Noncovalent Chemical Modification on the Electrical Conductivity and Tensile Properties of Poly(methyl methacrylate)/Carbon Nanotube Composites', ***Journal of Applied Polymer Science*****, DOI: 10.1002/app.38062 (in press).**