



## Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

<https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed>



Araştırma Makalesi

### Çok Duvarlı Karbon Nanotüp- PVC/PMMA Nanokompozitinin Spektroskopik ve Termal Karakterizasyonu

Afşar ÇELİK, Mustafa Hamdi KARAGÖZ\*

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 65080, Van, Türkiye

Afşar ÇELİK, ORCID No: 0000-0002-5824-8338,

Mustafa Hamdi KARAGÖZ, ORCID No: 0000-0002-6830-7725

\*Sorumlu yazar e-posta: [mhkaragoz@yahoo.com.tr](mailto:mhkaragoz@yahoo.com.tr)

#### Makale Bilgileri

Geliş: 05.10.2024  
Kabul: 15.04.2024  
Online Ağustos 2024

DOI: [10.53433/yyufbed.1088735](https://doi.org/10.53433/yyufbed.1088735)

#### Anahtar Kelimeler

Blend,  
Karbon nanotüp,  
Nanokompozit,  
PMMA,  
PVC

**Öz:** Bu çalışmada farklı oranlarda CNT içeren PVC/PMMA blendleriyle hazırlanan nanokompozit numunelerinin, spektroskopik ve termal analizleri yapıldı. Bu amaçla çözücüye ekleme yöntemiyle PVC/PMMA/CNT kompozitleri hazırlandı. SEM görüntülerinde CNTlerin polimer matrise iyi yerleştikleri ve homojen dağıldıkları gözlemlendi. Nanokompozitin amorf karakterli olduğu XRD analizleriyle görüldü. CNT katkısının, kristallik üzerinde anlamlı bir etkisi olmadığı belirlendi. TGA analizinde bozunmanın 224 °C 'de başladığı, maksimum kütle kaybının 442 °C'de %93'e ulaştığı saptandı. TGA sonuçlarından Coats - Redfern eşitliğiyle aktivasyon enerjileri hesaplandı. DSC analizinde PVC20-0, 0.1, 0.5, 1 numunelerinde sırasıyla 64.86, 61.50, 70.32, 61.80 °C olarak ölçüldü. CNT miktarları ile Tg değerleri arasında bir düzenlilik olmadığı gözlemlendi. CNT katkısının termal bozunmada aktivasyon enerjilerini değiştirmedığı gözlemlendi.

### Spectroscopic and Thermal Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotube - PVC/PMMA Nanocomposite

#### Article Info

Received: 05.10.2023  
Accepted: 15.04.2024  
Online August 2024

DOI: [10.53433/yyufbed.1088735](https://doi.org/10.53433/yyufbed.1088735)

#### Keywords

Blend,  
Carbon nanotube,  
Nanocomposite,  
PMMA,  
PVC

**Abstract:** Spectroscopic and thermal analyses were conducted on nanocomposite samples prepared by blending PVC/PMMA (poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate)) with MWCNTs (multi-walled carbon nanotubes) at different ratios. The PVC/PMMA/CNT composites were prepared using the solution casting method and SEM images showed that the CNTs were homogeneously dispersed. XRD analyses showed that the nanocomposite had an amorphous structure and that the doping of CNTs did not affect the crystallinity. TGA analysis indicated that degradation began at 224 °C and maximum mass loss was reached at 442 °C. The Coats-Redfern equation was used to calculate activation energies from the TGA results. DSC analysis showed Tg (glass transition temperature) values of 64.86 °C, 61.50 °C, 70.32 °C, and 61.80 °C for PVC20-0, 0.1, 0.5, and 1 samples, respectively. It was observed that there was no clear relationship between the amount of CNT and Tg values. Furthermore, the doping of CNTs did not affect the activation energies of thermal degradation.

#### 1. Giriş

Polimer blendleri yapıları birbirinden farklı, moleküler düzeyde karışabilir olan polimerlerin veya kopolimerlerin kovalent bağ taşımayan ve ikincil kuvvetlerin etkileşimiyle oluşmuş fiziksel bir karışımıdır (Sah & Gupta, 2013). Geleneksel polimerlerin değiştirilmesinin bir parçası olarak, polimer

harmanlarının üretimi 2010 yılında üretilen tüm plastiklerin yarısını oluşturmuştur (Thomas ve ark., 2015). Ramesh ve ark. (2002) çalışmalarında, PVC'nin PMMA ve PEO (polietilenoksit) ile hazırlanan blendelerindeki karışabilirliği incelemişlerdir. Çalışmalarında viskozimetri ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri bu iki polimerin karışabilir olduğunu göstermiştir. Sah & Gupta (2013) PMMA ve PVC'nin karışabilir bir blendinin hazırlanmasına yönelik bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında viskozimetrik ölçümlere dayanmışlardır. Araştırmacılar çözücü olarak tetrahidrofur kullanmışlardır. Bu iki polimerin her oranda karışabildiğini, %40/60 oranı dışında sıcaklığın karışımı etkilemediğini görmüşlerdir.

İki veya daha fazla sayıdaki aynı veya farklı türdeki malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya getirmek ya da farklı özellikli yeni bir malzeme ortaya çıkarmak amacıyla, bu malzemelerin makro ölçekte birleştirilmesiyle oluşturulan malzemelere "kompozit malzeme" denir (Şahin, 2000).

Kompozit malzemelerde seramik türevi, metal ve polimerik esaslı matrisler olarak kullanılmaktadır. Kompozit malzemelerin %90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir (Bağcı, 2006).

Polimer matrislikompozit malzemeler, saf polimerlerden daha gelişmiş özellikler taşır. Polimerik nanokompozitlerin özelliklerini genellikle katkılar belirler (Harito ve ark., 2019)

Polimerik nanoompozitler, polimer bir matris içinde boyutları 0.1-100nm aralığında değişen dolgu maddelerinin dağıtılmasıyla elde edilen malzemelerdir. Nanomalzemelerin güçlendiriciliği aynı miktardaki mikro ve makro malzemelere göre çok daha iyidir. Bu özellikleri "nano etkisi" denen, polimer matrisle nanomalzeme arasındaki büyük temas derecesinden kaynaklanır (Crosby & Lee, 2007)

Çeşitli inorganik katkılarla oluşturulan polimerik nanokompozitler kara, hava deniz taşıtlarından, elektronik, uzay araçları, tıp, tekstil, boya, inşaat sektörlerine kadar yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerik nanokompozitleri bu kadar cazip kılan, nano boyutlu katkılarıyla mikroskobik avantajlar sunabilmeleridir (İçli, 2006; Yılmazbayhan, 2006).

Al-Muntaser ve ark. (2020), PVC/PMMA/lityumtitanyumoksit (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) nanokompozit filmlerini çözelti döküm yöntemiyle hazırlamışlardır. Hazırlanan filmlerin yapısal özellikleri XRD, TEM, FTIR, SEM ve UV/Vis spektroskopi teknikleri kullanılarak araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada kullanılan ortalama molekül ağırlığı 15.000 olan Poli metimetakrilat (PMMA), düşük molekül ağırlıklı Polivinilklorür (PVC), 6-13 nm × 2.5-20 µm >%98 çok duvarlı karbon nanotüpler (CNT)ler ve >%99.9 saflıkta tetrahidrofur (THF) Sigma-Aldrich'ten temin edildi. Manyetik karıştırıcı olarak Dathan MS-MP8, ultrasonik banyo olarak Lab Companion Ultrasonic Cleaner kullanıldı.

Polimer blendi çözücüye ekleme yöntemiyle hazırlandı. 1 g'lık PVC/PMMA katı karışımları %20:80, oranında (200 mg PVC/800 mg PMMA) hazırlandı (Yanmaz, 2018). Toplam karışımın %0.1, 0.5 ve 1'i oranında olacak şekilde CNTeklendi. CNT'ler 5'er mL'lik THF içinde, ultrasonik banyoda 24-30°C sıcaklık aralığında yarım saat disperse edildi.

CNT dispersiyonu, polimer blendi çözeltisine dikkatle eklendikten sonra yeni karışım iki saat ultrasonik banyoda homojenize edildi. Ultrasonik banyodan alınan kompozit dispersiyonu bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra hassas şekilde petrilere döküldü.

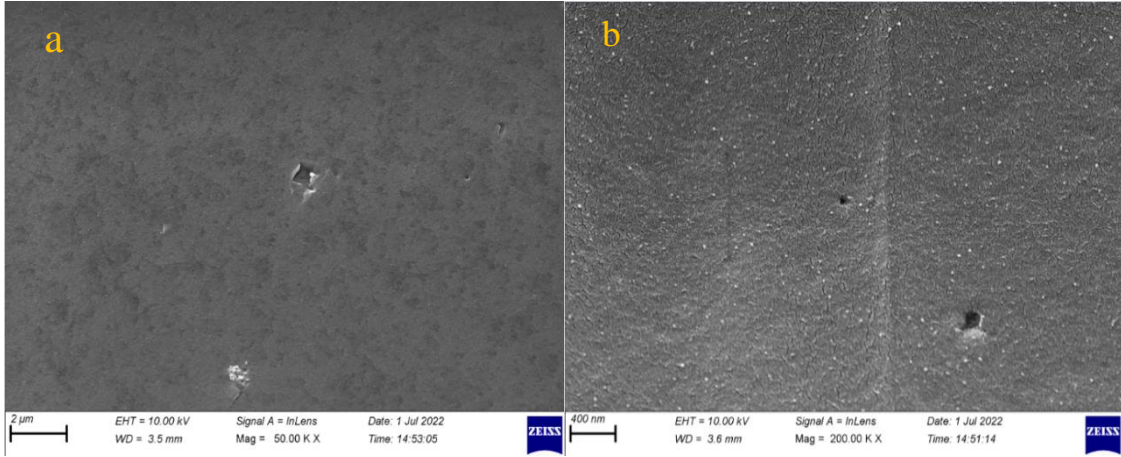
Polimer matrisi, 20:80 PVC/PMMA oranında hazırlandığından, PVC20 olarak kodlanmıştır. Nanokompozitler de polimer matrise eklenen CNT yüzdelere göre PVC20-0, PVC20-0.1, PVC20-0.5 ve PVC20-1olarak tanımlanmıştır

Bu çalışmada, elektron mikroskobu görüntülemesinde Sigma 300 FESEM elektron mikroskobu, XRD analizlerinde RIGAKU ULTIMA IV X-Ray Kırınım Spektrometresi Cihazı, TGA ölçümlerinde Hitachi STA 7300 TGA/DTA Cihazı, DSC ölçümlerinde Perkin ElmerDiamond Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Cihazı kullanılmıştır.

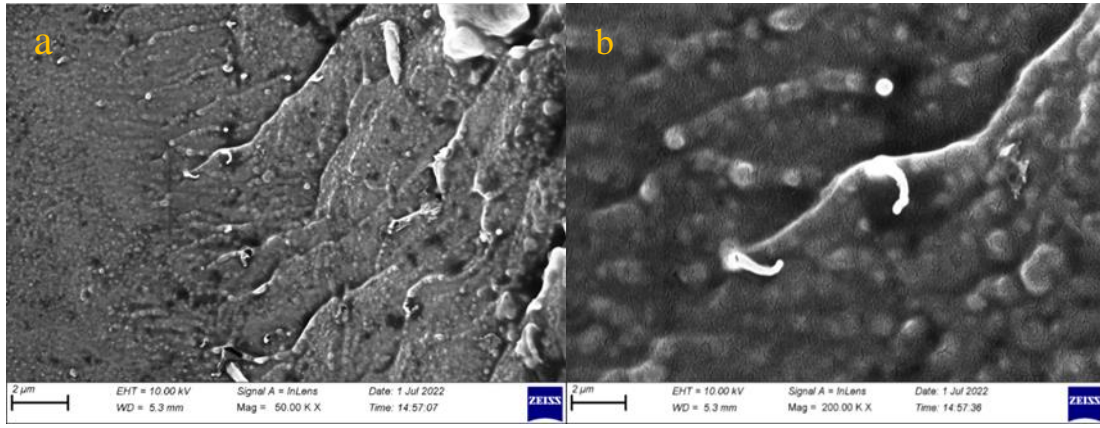
Aktivasyon enerjileri TGA verilerine göre Coats-Redfern eşitliği ile hesaplanmıştır (Alghunaim, 2015).

$$\log \left[ \frac{-\log(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \log \frac{R}{\Delta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{1}{2.303} \frac{E}{RT} \quad (1)$$

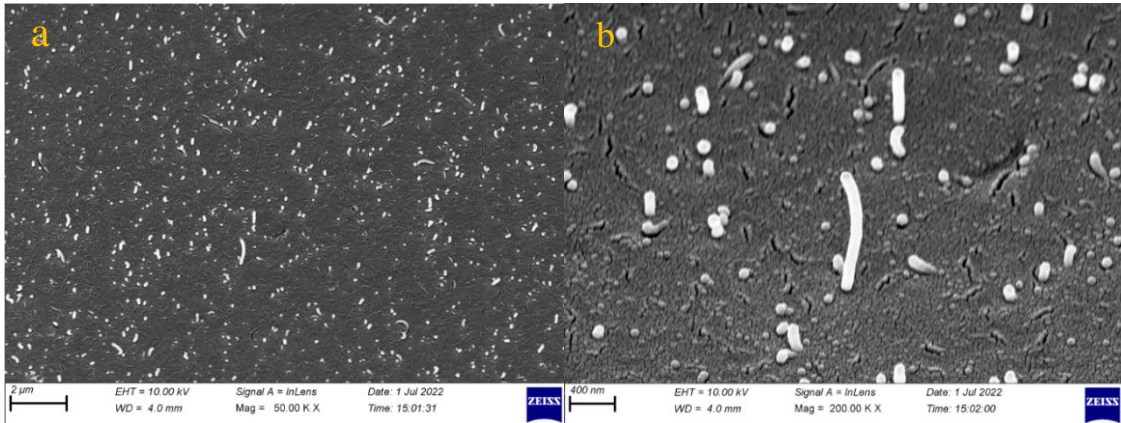
### 3. Bulgular



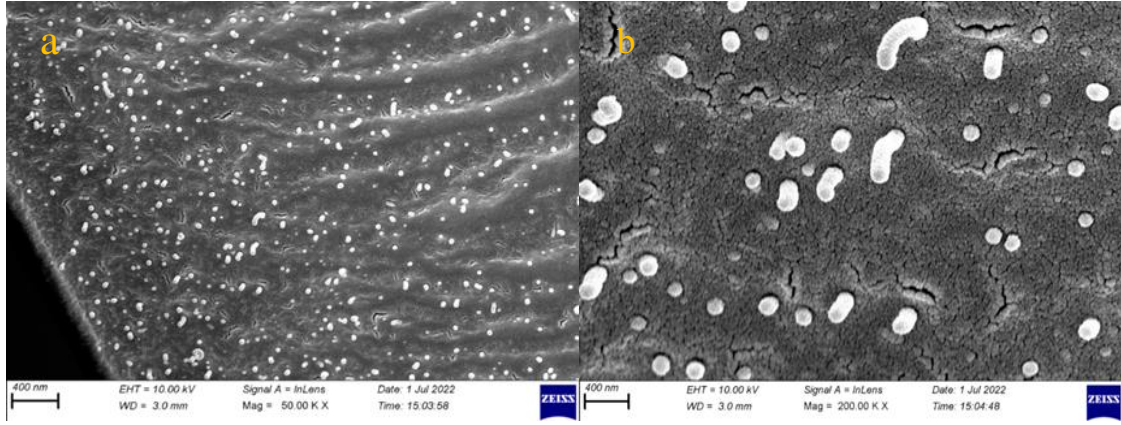
Şekil 1. PVC20-0 numunesi (%20:80:0) PVC/PMMA/CNT 50 X (a) ve 200 X (b) SEM görüntüleri.



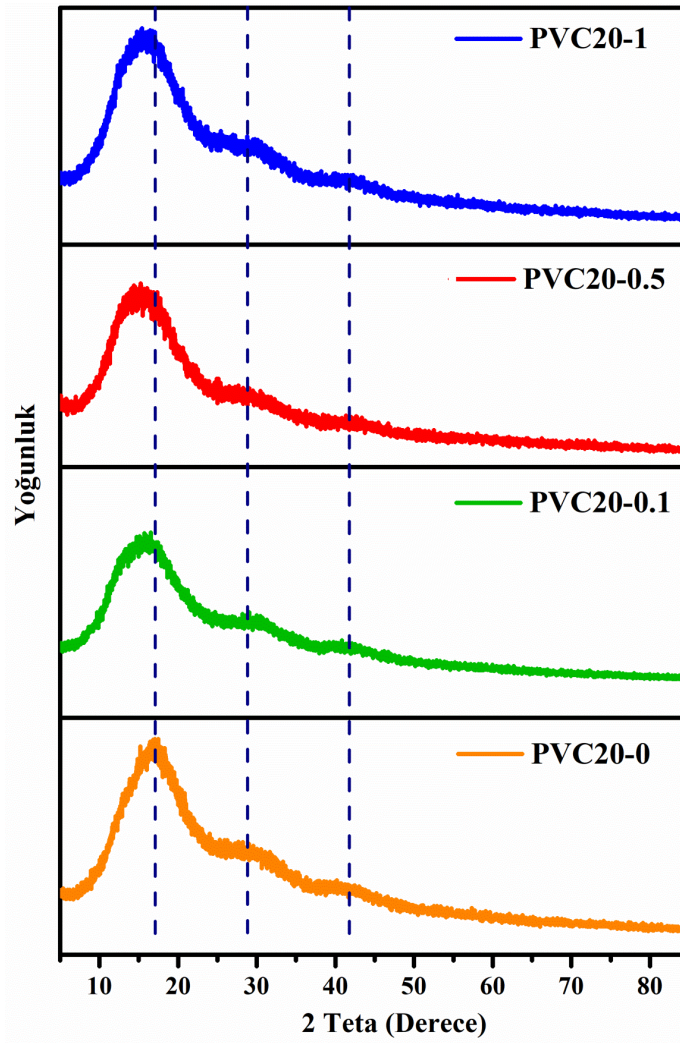
Şekil 2. PVC20-0.1 numunesi (%20:80:0.1) PVC/PMMA/CNT 50 X (a) ve 200 X (b) SEM görüntüleri.



Şekil 3. PVC20-0.5 numunesi (%20:80:0.5) PVC/PMMA/CNT 50 X (a) ve 200 X (b) SEM görüntüleri.



Şekil 4. PVC20-1 numunesi (%20:80:1) PVC/PMMA/CNT 50 X (a) ve 200 X (b) SEM görüntüleri.



Şekil 5. XRD desenleri; PVC20-(0-1) numuneleri.

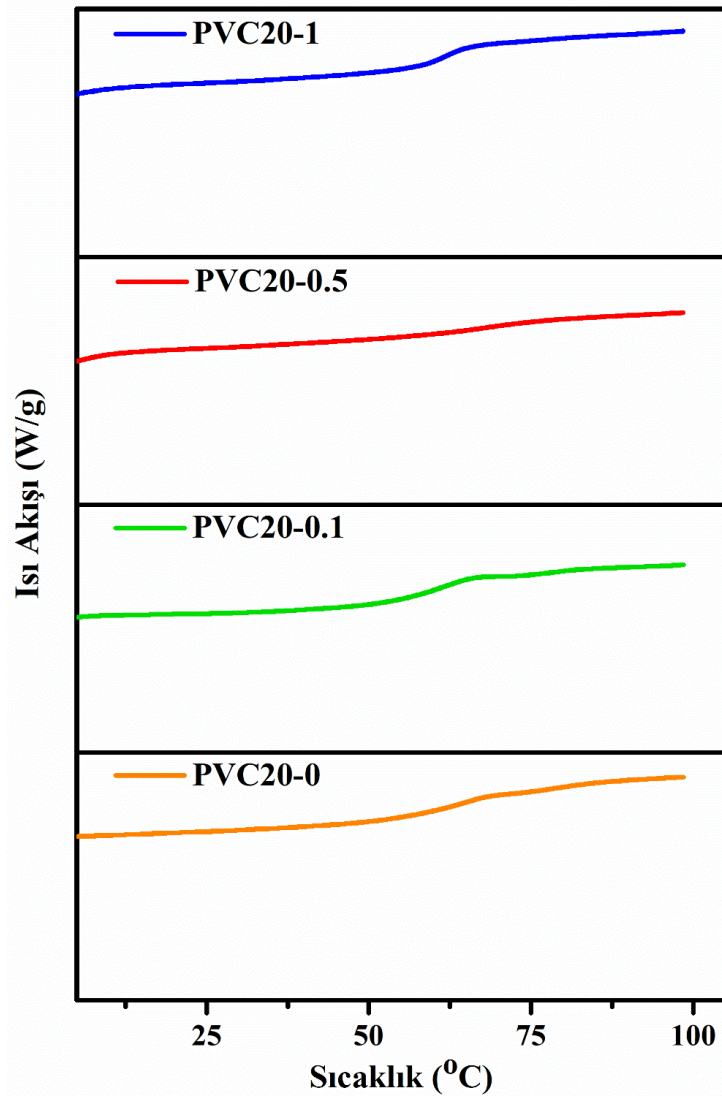
XRD'ye dayalı kristallik:

$$X_c (\%) \text{ (Kristallik \%)} = \left( \frac{\text{Toplam Kristal Bölge}}{\text{Kristal bölge} + \text{Amorf bölge}} \right) \times 100 \quad (2)$$

formülüne göre bulunabilir. Bu formüle göre üç 2  $\theta$  pikinin eğri altı alanı, Origin Lab 8.5 programında belirlenmiş ve toplam eğri altı alanına bölünerek kristallik oranı hesaplanmıştır.

Çizelge 1. XRD ölçümlerine dayalı kristallik oranları

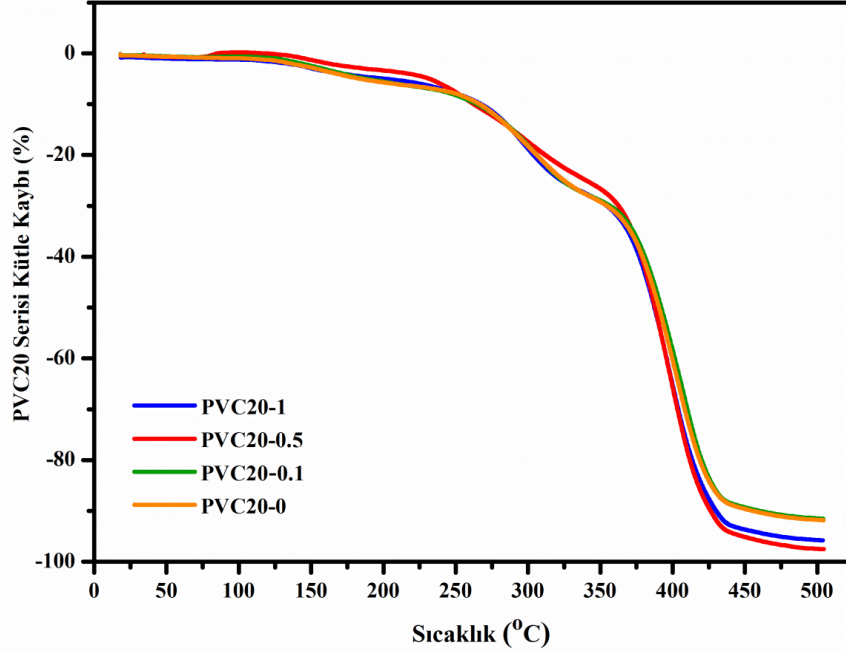
Numune Kodu	2 $\theta$ (°)	Kristallik %
PVC20-0	17.04	15.39
	24.44	
	39.88	
PVC20-0.1	16.92	14.55
	24.68	
	38.98	
PVC20-0.5	16.68	14.49
	23.96	
	41.58	
PVC20-1	17.18	15.04
	23.22	
	40.34	
<b>Ortalama Kristallik%</b>		<b>14.87</b>



Şekil 6. DSC grafikleri; PVC20-(0-1) numuneleri.

Çizelge 2. Camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ )

Numune Kodu	$T_g$ (°C)
PVC20-0	64.86
PVC20-0.1	61.50
PVC20-0.5	70.32
PVC20-1	61.80



Şekil 7. TGA grafikleri PVC20-(0-1) numuneleri.

Çizelge 3. TGA verileri PVC20-(0-1) numuneleri

Numune	PVC20-0		PVC20-0.1		PVC20-0.5		PVC20-1		
	(°C)	%Kütle Kaybı	(°C)	%Kütle Kaybı	(°C)	%Kütle Kaybı	(°C)	%Kütle Kaybı	
Başlangıç	104.49	1.00	104.43	0.65	106.81	0.17	104.51	1.24	
Bitiş	193.73	5.4	193.72	5.24	195.04	3.22	193.75	4.79	
Tb1 Kütle Kaybı (%)		4.45		4.59		3.39		3.55	3.99
Başlangıç	224.34	6.52	224.40	6.60	225.43	4.45	224.30	5.92	
Bitiş	349.07	29.03	349.00	28.80	349.59	26.55	348.91	28.94	
Tb2 Kütle Kaybı (%)		22.51		22.18		22.10		23.02	22.46
Başlangıç	380.0	40.62	380.01	39.45	380.57	42.01	380.09	42.61	
Bitiş	442.57	89.00	442.56	88.72	442.94	94.53	442.43	93.08	91.33
Tb3 Kütle Kaybı (%)		48.38		49.26		52.52		50.47	50.16
Maks. (%)	473.35	91.00	473.27	90.71	473.61	96.61	473.11	94.98	93.33

Çizelge 4. Aktivasyon enerjileri: PVC20-(0-1) numuneleri

Numune Kodu	Aktivasyon Enerjisi $E_a$ (kJ/mol)		
	1. Tb.	2. Tb.	3. Tb.
PVC20-0	132.33	121.92	105.14
PVC20-0.1	132.64	121.94	105.12
PVC20-0.5	137.39	123.40	105.10
PVC20-1	133.82	122.36	104.92

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Yapılan çalışmada numunelerde belirgin kırılma gözlemlendi. Artan CNT miktarına bağlı olarak kırılmanın azaldığı görüldü. Buna karşılık PMMA miktarının PVC ikincil bağlarını zayıflatmasıyla açıklanabilecek kırılma davranışı üzerinde, CNT katkılı yüksek PMMA oranlı blendlerimizde nanotüplerin olumlu etkisinden bahsedilebilir. Bu etkinin açıklanmasında, Luna & Filippone (2016) çalışmalarındaki “*polimer-polimer ara yüzünde biriken nanopartiküllerin, kısmen karışan polimer karışımlarının mikro yapısını iyileştirmede özellikle etkili olduğuna*” dair gözlemleri destekleyicidir.

PMMA'nın varlığı, SEM görüntülerinde açık renkli iri kabarcıklar (droplet) halinde ortaya çıkmaktadır. CNTler polimer matrise iyi yerleşmiş ve genelde homojen dağılmışlardır. Ayrıca CNTlerin ara yüzeyde yerleşmeye eğilimli oldukları görülmüştür. Bu durum Bose ve ark. (2010)'nın bulgularıyla benzerdir.

XRD analizlerinde yapının genel anlamda amorf olduğu görülmüştür. Bu gözlem Sangawar & Moharil (2012) ve El-Gamal & ElSayed (2020) ile desteklenmektedir. CNT katkısının genel olarak %0.1 ve %0.5 oranlarında sırayla azalan bir kristallik ortaya koyduğu ve %1'lik serilerde ise kristallığın tekrar arttığı gözlemlendi. Budurum, CNT ve polimer matris arasında kimyasal bağ olmadığında, (Çalışmada kullanılan CNT'ler fonksiyonlandırılmamış olduğundan, bu olasılık ihmal edilebilir) bunların arasındaki elektrostatik etkileşim ve van der Waals kuvvetlerine veya mikromekanik kilitlemeye bağlanabilir (Swain & Jena, 2010). SEM sonuçlarında CNT'lerin polimer matrisle iyi etkileştikleri gözlemi, bu varsayımı desteklemektedir.

TGA analizinde üç basamaklı bir kütle kaybı gözlemlenmiştir.

Birinci basamak kütle kaybı 104-195 °C arasında gerçekleşmiştir. Birinci basamakta ortalama kütle kaybı %4 civarındadır. Bu basamakta kütle kaybının yapıda kalan çözücülerden kaynaklandığı düşünülebilir. İkinci basamak 224-349 °C arasında gerçekleşmiştir. Bu basamakta kütle kaybı PVC'deki dehidroklorinasyondan kaynaklanmaktadır. İkinci basamak ortalama kütle kaybı %22,5 civarındadır. İkinci basamak gözlemimiz Naim ve ark. (2020) ile desteklenebilir. Üçüncü basamak ortalama kütle kaybı yaklaşık %50'dir. Üçüncü basamakta kütle kaybının 442°C'de maksimuma ulaştığı görülmektedir. Bu basamak polimer matrisin dimerler, trimerler ve oligomerler halinde dağıldığı aşama olarak kabul edilmektedir. Maksimum kütle kaybı, ortalama %93'tür.

TGA ölçümlerine dayalı olarak yapılan Coats- Redfern aktivasyon enerjisi hesaplamalarında, CNT katkısının aktivasyon enerjisini neredeyse değiştirmedeği söylenebilir.

DSC analizlerinde bütün numunelerde tek bir endotermik Tg eğrisi elde edilmiştir. Bu da karışabilir bir blend elde edildiğini göstermektedir. Buna karşılık CNT miktarıyla Tg arasında anlamlı bir ilişki gözlemlenmedi. CNT miktarının en fazla olduğu PVC20-. 0.5 numunesinde en yüksek Tg gözlemlendi. DSC analizinde PVC20-0, 0.1, 0.5, 1 numunelerinde sırasıyla 64.86, 61.50, 70.32, 61.80 °C olarak ölçüldü.

CNT gibi güncel bir nano malzemenin, PVC ve PMMA gibi sık kullanılan iki endüstriyel polimerin blendlerindeki etkisi, polimerik nanokompozitlerin hazırlanmasına ve karakterizasyonuna bir katkı sağlayabilir.

#### Teşekkür

Bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FDK-2020-8776 No'lu proje olarak desteklenmiştir. Makalemize katkılarından dolayı Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederiz.

#### Kaynakça

- Al-Muntaser, A. A., Abdelghany, A. M., Abdelrazek, E. M., & Elshahawy, A. G. (2020). Enhancement of optical and electrical properties of PVC/PMMA blend films doped with Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(1), 789-797. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.019>
- Alghunaim, N. S. (2015). Spectroscopic analysis of PMMA/PVC blends containing CoCl<sub>2</sub>. *Results in Physics*, 5, 331-336. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2015.11.003>

- Bağcı, İ. (2006). *Epoksi reçinesi ile nanokompozit sentezi*. (Yüksek lisans tezi), Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Bose, S., Özdilek, C., Leys, J., Seo, J. W., Wübbenhorst, M., Vermant, J., & Moldenaers, P. (2010). Phase separation as a tool to control dispersion of multiwall carbon nanotubes in polymeric blends. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(3), 800-807. <https://doi.org/10.1021/am9008067>
- Crosby, A. J., & Lee, J. (2007). Polymer nanocomposites: The “Nano” effect on mechanical properties. *Polymer Reviews*, 47(2), 217-229. <https://doi.org/10.1080/15583720701271278>
- El-Gamal, S. & Elsayed, M. (2020). Synthesis, structural, thermal, mechanical, and nano-scale free volume properties of novel PbO/PVC/PMMA nanocomposites. *Polymer*, 206(29), 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122911>
- Harito, C., Bavykin, D. V., Yuliarto, B., Dipojono, H. K., & Walsh, F. C. (2019). Polymer nanocomposites having a high filler content: Synthesis, structures, properties, and applications. *Nanoscale*, 110, 118-125. <https://doi.org/10.1039/C9NR00117D>
- İçli, S. (2006, Kasım). *Polimerik kompozitler: Geleceğin teknolojileri*. I. Polimerik Kompozitler Sempozyumu ve Sergisi, İzmir, Türkiye.
- Luna, M. S., & Filippone, G. (2016). Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends – Challenges and opportunities. *European Polymer Journal*, 79, 198-218. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.02.023>
- Naim, A. F. A., AlFannakh, H., Arafat, S., & Ibrahim, S. S. (2020). Characterization of PVC/MWCNTs Nanocomposite: Solvent blend. *Science and Engineering of Composite Materials*, 27(1), 55-64. <https://doi.org/10.1515/secm-2020-0003>
- Ramesh, S., Yahaya, A. H., & Arof, A. K. (2002). Miscibility studies of PVC blends (PVC/PMMA an PVC/PEO) based polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 148(3-4), 483-486. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00091-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00091-7)
- Sah, G. K., & Gupta A. K. (2013). Miscibility studies of PVC/PMMA blends in tetrahydrofuran by viscosity, density, refractive index, and ultrasonic velocity method. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 4(2), 288-293.
- Sangawar, V. S. A., & Moharil, A. N. (2012). Study of electrical, thermal, and optical behavior of polypyrrole filled PVC: PMMA thin film thermoelectrics. *Chemical Science Transactions*, 1(2), 447-455.
- Swain, S. K., & Jena, I. (2010). Polymer/carbon nanotube nanocomposites: A novel material. *Asian Journal of Chemistry*, 22(1), 1-15.
- Şahin, Y. (2000). *Kompozit malzemelere giriş* (1. Baskı). Gazi Üniversitesi Kitapevi.
- Thomas, S., Grohens, Y., & Jyotishkumar, P. (2015). *Characterization of polymer blends: Miscibility, morphology, and interfaces*, (First Edition). Wiley-VCH VerlagGmbH&Co. KGaA.
- Yanmaz, E. (2018). *Vinil grubu içeren bazı polimer / modifiye tek duvarlı karbon nanotüp nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. (Doktora tezi), Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye.
- Yılmazbayhan, A. (2006). *Maleik anhidritle graflanmış oligomerlerin ve i-pp/silikat nanokompozitlerin tepkimeli ekstrüzyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu*. (Yüksek lisans tezi), Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.