



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://www.politeknik.gazi.edu.tr/index.php/PLT/index>

Karbon nanotüp-polimer nanokompozitlerde çok boyutlu modelleme ile arayüz özelliklerinin incelenmesi

Multi-Scale modelling of interface in carbon nanotube-polymer nanocomposites

Yazar(lar) (Author(s)): Elif ÖZDEN YENİGÜN

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz: Özden Yenigün E., “Karbon nanotüp-polimer nanokompozitlerde çok boyutlu modelleme ile arayüz özelliklerinin incelenmesi”, *Politeknik Dergisi*, 20(3): 503-511, (2017).

To cite this article: Özden Yenigün E., “Karbon nanotüp-polimer nanokompozitlerde çok boyutlu modelleme ile arayüz özelliklerinin incelenmesi”, *Journal of Polytechnic*, 20(3): 503-511, (2017).

Erişim linki (To link to this article): <http://www.politeknik.gazi.edu.tr/index.php/PLT/issue/archive>

DOI: [10.2339/politeknik.339159](https://doi.org/10.2339/politeknik.339159)

Karbon Nanotüp-Polimer Nanokompozitlerde Çok Boyutlu Modelleme ile Arayüz Özelliklerinin İncelenmesi

Elif ÖZDEN YENİGÜN^{1,2}

¹Tekstil Mühendisliği, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 34437, Türkiye

²İTÜ Havacılık ve Uzay Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye
(Geliş/Received : 17.02.2017 ; Kabul/Accepted : 21.03.2017)

ÖZ

Bu çalışmada, karbon nanotüp (KNT) takviyeli nanolif üretiminde başarılı sonuçlar veren polistiren-ko-glisidil metakrilat P(St-ko-GMA) ve polivinil bütrol (PVB) gibi iki farklı polimer sisteminde polimer-karbon nanotüp ilişkisi çok boyutlu modelleme ile moleküler düzeyde incelenmiştir. Sıklıkla takviye elemanı olarak kullanılan KNT'lerin iki farklı boyut mertebesinde veri aktarımına izin verecek şekilde, önce dağınık partikül dinamiği (DPD) ardından, geri-haritalama ile sağlanan atom detayı esas alınarak moleküler dinamik (MD) hesaplama yöntemleri ile çok-boyutlu modellenmesi sağlanmıştır. KNT takviyesinin arayüz yapısına, matris mekanik özelliklerine ve camı geçiş sıcaklığına olan etkisi iki farklı polimer sisteminde karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yapısında aromatik grup bulunan P(St-ko-GMA) polimerlerinin KNT ile π - π etkileşimine girebildiği ve bu çekici etkileşiminin camı geçiş sıcaklığı ve mekanik özelliklerin artmasına sebep olduğu görülmüştür. PVB sistemlerinde ise mekanik artış KNT'lerin kendi mukavim yapısı ile sınırlı kalmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çok boyutlu modelleme, karbon nanotüp, polimer nanokompozit, moleküler dinamik, dağınık partikül dinamiği.

Multi-Scale Modelling of Interface in Carbon Nanotube-Polymer Nanocomposites

ABSTRACT

In this study, polyvinyl butyral (PVB) and polystyrene-co-glycidyl methacrylate (PSt-co-GMA), which are experimentally proven good matrices in nanofibers, are simulated to gain a thorough fundamental understanding of polymer-carbon nanotubes (CNTs) interactions. Reverse-mapping (back-mapping) of the coarse-grained models into an atomistic model is implemented for CNTs embedded polymer systems. As a consequence, while achieving long-term atomistic trajectories; atomistic structures from their corresponding coarse-grained representations from dissipative particle dynamics (DPD) is reconstructed and simulated via molecular Dynamics (MD) to explore the effect of CNTs on interface characteristic, mechanical properties and glass transition temperature (T_g). The results suggest that π -stacking interactions between aromatic groups and graphene surfaces of CNTs as in P(St-co-GMA) systems, play an important role to enhance T_g and mechanical properties, whereas in PVB systems the increase in mechanical response is only associated to strong nature of CNTs.

Keywords: Multi-scale modelling, carbon nanotubes, polymer nanocomposite, molecular dynamics, dissipative particle dynamics.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kompozit malzemeler birbirleri içinde çözünmeyen, iki veya daha fazla bileşenden oluşan malzemelerdir. Nanokompozit malzemelerde ise bu bileşenlerin en az bir boyutu 100 nm'den daha küçük olmalıdır. Tutucu eleman matris fazıdır; polimer, seramik, metal olabilir. Takviye elemanlar yine farklı malzeme tipleri olabildiği gibi elyaf, küresel veya silindirik parçacık, nanotüp, ince tabaka/pul şekillerinde bulunabilir. Matris fazı polimer olan polimer nanokompozitler (PNK), yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya

karşı dayanıklılık ve düşük yoğunluk gibi özellikleri ile pek çok avantaj sunarlar. Mikron boyutta parçacıklarla takviye edilen geleneksel kompozit malzemelere (hacimce ~%60) kıyasla nanokompozit malzemelerde hacimce %5'den daha az takviye elemanı kullanılır [1]. Nano boyuttaki dolgu malzemenin oluşturduğu ve yüksek hacim oranına sahip arayüz alanı, nanokompozit malzemenin ana karakteristiğini belirler. Hacimce çok düşük kullanılan nanoparçacıklar, arayüz bölgesinde polimer ve dolgu elemanından tamamen farklı fiziksel özellikler gösterirler ve "arayüz polimeri" olarak farklı bir faz olarak adlandırılırlar. Schandler ve ark. [1] homojen dağıtılmış, 2 nm'lik küresel parçacıkların hacimce % 0,1 daha az polimer dolgusu olarak kullanıldığı durumda, arayüz polimerinin

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta: ozdenyenigun@itu.edu.tr

Digital Object Identifier (DOI) : 10.2339/politeknik.339159

nanokompozitin neredeyse tamamını oluşturduğunu belirtmiştir. Bu noktada, arayüz polimer bölgesini tasarlayan ve manipüle edebilen bir nanokompozit tasarımı, kuşkusuz makro dünyada PNK malzemelerin mekanik, termo-mekanik, elektriksel özelliklerini de kontrol edebilecek nitelikte olacaktır. Literatürde çalışma grubumuzun yayınlarının da aralarında bulunduğu, nanokompozitlerin arayüzünü inceleyen çalışmalar yeni bir araştırma alanı olarak karşımıza çıkmaktadır [2-16]. Nanomalzemelerin sıklıkla kullanıldığı mühendislik uygulamalarında güvenilirliğinin artırılması bakımından bu bölgelerin davranış, karakterizasyon ve özellik tespitinde özen gösterilmesi önem arz etmektedir. Bu hususta, özellikle moleküler etkileşimin büyük rol oynadığı polimer nanokompozit, yüksek performanslı polimerler, karbon nanotüp (KNT) gibi nano yapıların tasarımı için hesaplamalı yöntemlerin kullanılması güncel çalışmaların odak noktası olmuştur [11,17-21].

Nanokompozitlerin arayüzü efektif bir konsept ile modellenmesi genel anlamda en az iki modelleme yaklaşımını kapsamaktadır. Bu noktada, arayüz bilgisinin nanokompozit modeline katılması ağırlıklı olarak iki analiz metodunun kombinasyonu ile olur. Bunlardan ilki mikromekanik (Moni-Tanaka, Halpin-Tsai vb) elde edilen matris, parçacık ve arayüz için üç farklı materyal parametrelerinin sonlu elemanlar modellerine aktarılmasıdır [22-29]. Diğer bir yaklaşım ise, moleküler düzeyde kurulan moleküler dinamik (MD), moleküler mekanik gibi modellerden elde edilen parametrelerin mezo veya mikromekanik modellere entegrasyonudur [10,30-36]. Bu çok-boyutlu modelleme anlayışı ile kurulan modellerde, nanoparçacık seçimi incelendiğinde, katmanlı mezoskopik morfolojiye sahip nanokillerin öne çıktığı görülmektedir [26,28-29,34-35]. Deneysel çalışmalarda en sık kullanılan destek elemanları karbon nanotüpler olmasına karşın, nanotüplerin kompozit malzemeler içindeki davranışını ve arayüz özelliklerini de dahil ederek inceleyen az sayıda çalışma bulunmaktadır [23-24,27].

Bu çalışma, KNT takviyeli termoset nanokompozitlerin modellenmesi için ilk defa yazar tarafından önerilen çok boyutlu modelleme metodunun [21], nanolif üretiminde başarılı sonuçlar veren polistiren-ko-glisidil metakrilat P(St-ko-GMA) [12] ve polivinil bütral (PVB) [5] sistemlerine uygulanması ve bu PNK sistemlerinde arayüz mekanizmasının incelenmesini içermektedir. Öncelikle, P(St-ko-GMA) ve PVB polimerleri iri taneli olarak temsil edilmiş ve dağınık partikül dinamiği (DPD) ile simüle edilerek iki farklı saf polimer sistemleri elde edilmiştir. Buna ilaveten, KNT yapıları da rijit çubuk temsili ile polimer matrislere katılmıştır. Geri haritalama yöntemi ile uzun dönem koordinatları elde edilen, saf P(St-ko-GMA), P(St-ko-GMA)/KNT ve saf PVB, PVB/KNT sistemlerinde KNT'lerin periyodik yapısı korunarak atom detayı geri taşınmıştır. Bu bilgi kullanılarak atom mertebesinde MD simülasyonları yapılmış karşılaştırmalı olan KNT takviyesinin yapısal ve mekanik özelliklere ve camsı geçiş sıcaklığına olan etkileri incelenmiştir.

2. METOD (METHOD)

2.1 Termoplastik PVB ve P(St-ko-GMA) Polimer Matris Sistemlerinin Kurulumu (Construction of Thermoplastic PVB and P(St-co-GMA) Polymer Matrices)

2.1.1 Sistem bileşenlerinin çözünürlük ve etkileşim parametrelerinin hesaplanması (Calculation of solubility parameters and interaction parameters)

DPD hesaplamalı yönteminde MD metodundan farklı olarak, oluşturulan parçacıklar tek bir atom veya molekülü temsil etmez, bunun yerine atomların grup olarak iri taneli parçacıklar olarak temsili söz konusudur. Bu yüzden atom-atom etkileşimleri yerine parçacık-parçacık (tane-tane) etkileşimlerinden bahsedilir ve sistemin bilgisayar ortamında simüle edilmesi için parçacık-parçacık etkileşimini içeren spesifik kuvvet alanı (forcefield) yaratılması gerekir. Bu noktada, ilk basamakta 100 ps'lık MD simülasyonları ile Hildebrand çözünürlük parametresinin (δ) her sistem bileşeni için bulunmuştur (Denklem 1'de V_m molar hacim; ΔE_v buharlaşma enerjisi ve CED kohezyon enerji yoğunluğu). Ardından, bu parçacıkların etkileşiminden Flory-Huggins, χ , etkileşim parametresi Denklem 2'den (T sıcaklık (K); R Boltzmann sabiti) hesaplanmıştır. Bu parametre, kurulacak olan sistemin karışımın özgül erki (energy of mixing) ile bağlantılıdır ve sistemin bileşenlerinin birbiri içinde çözünürlüğü hakkında deneysel çalışmalar için de fikir vermektedir.

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_v}{V_m} \right)^{1/2} = (CED)^{1/2} \quad (1)$$

$$\chi = \frac{V_m(\delta_i - \delta_j)^2}{RT} \quad (2)$$

Çizelge 1'de PVB (**VB**), P(St-ko-GMA) (**ST, GMA**) ve KNT (**C6**) için etkileşim parametreleri verilmiştir. Hildebrand çözünürlük parametresi (δ), 1ps dengeleme süresi ve 100 ps MD simülasyonundan hesaplanmıştır. Bu parametrenin eldesinde, aynı iri tane (tane) oluşan 10 tane, 1,0 g/c³ yoğunlukta, 298K derecede Materials Studio 8.0® Amorphous Cell ve Forcite modülleri kullanılarak simüle edilmiştir. Simülasyon koşulları olarak cut-off 8,5 Å ve sabit hacim (canonical) ensemble (NVT) tercih edilmiştir. Tanelerin molar hacimleri, ACDLabs/Chemsketch 5.0 programı ile hesaplanmıştır. DPD simülasyonlarda kullanılacak kuvvet alanı değişkenleri Groot ve Warren [37] tarafından önerilen parametrelendirme metoduna göre yapılmıştır. Bu yöntemde, Denklem 2'de hesaplanan χ , 3 DPD ünite sahip yoğunluktaki simülasyon kutusunda, $a_{ii} = 25k_bT$ ve $a_{ij} \approx a_{ii} + 3,27\chi_{ij}$ olarak tanımlanır. Çizelge 1'de dönüştürülmüş etkileşim parametreleri gösterilmiştir. Sadece KNTlerin etkileşiminin tanımında bu nano yapıların rijit yapısı, polimer yapılardan çözünürlük farklılıkları ve kendi türleri ile olan π - π etkileşimleri sebebiyle farklı bir yöntem kullanılmıştır. KNT-polimer etkileşimi itici güç olarak tanımlanmış ($a_{ij}=40,00$), KNT-KNT etkileşimindeki etkileşimi 25,00 olarak belirlenmiştir. Dolayısı ile KNT yapılarının tane

boyutları ve molar hacimleri bu hesaplamaların dışında tutularak, Groot ve Warren yöntemindeki yaklaşımının sadece birbirine yakın veya eşit taneler üzerinde yapılabileceği hususu da sağlanmaktadır.

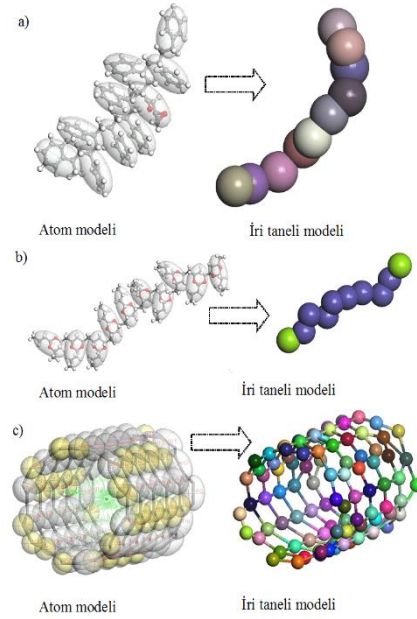
Çizelge 1. Şekil 1’de tanımlanan polimer iri yapı tanelerin özellikleri. Hildebrand çözünürlük parametresi, δ , molar hacim V_m , Flory-Huggins etkileşim parametresi, χ_{ij} , (yukarı diyagonal, koyu renkli) ve DPD etkileşim parametresi, a_{ij} (aşağı diyagonal). (Properties of beads defined in Fig.1. Solubility parameters, δ , molar volumes V_m , Flory-Huggins interaction parameters, χ_{ij} , (upper diagonal, shown in bold) and DPD interaction parameters, a_{ij} (lower diagonal))

	ST	GMA	VB	C6
δ , (cal/cm ³) ^{1/2}	9,89	9,31	8,91	7,03
V_m , (cm ³ /mol)	115,3	129,7	163,8	89,4
ST	0,00	0,07	0,23	4,59
	25,00			
GMA	25,23	0,00	0,04	4,59
		25,00		
VB	25,74	25,13	0,00	4,59
			25,00	
C6				0,00
	40,00	40,00	40,00	40,00

2.1.2 İri taneli polimer ve KNT mezoyapılarının elde edilmesi (Construction of coarse grained polymer and CNTs mesomolecules)

Şekil 1’de gösterilen iri tanelerden yola çıkarak 10 monomerden oluşan P(St-ko-GMA) ve PVB molekülleri iri taneli yapılara dönüştürülmüştür. Her tane için, Materials Studio 8.0® programında bir desen dosyası oluşturulmuş, tane yapının adı, hareket grubu ve ağırlık merkezi bilgisi kullanılarak yapılar iri taneli hale dönüştürülmüş, ve ilk konformasyon korunmuştur. Her bir tanenin hareket grubu adı ve tane adı farklıdır. Burada Materials Studio 8.0® programındaki “Coarse Grain” modülü kullanılmıştır. Şekil 2’de sırasıyla P(St-ko-GMA), PVB moleküllerinin ve KNT nanoparçacığının

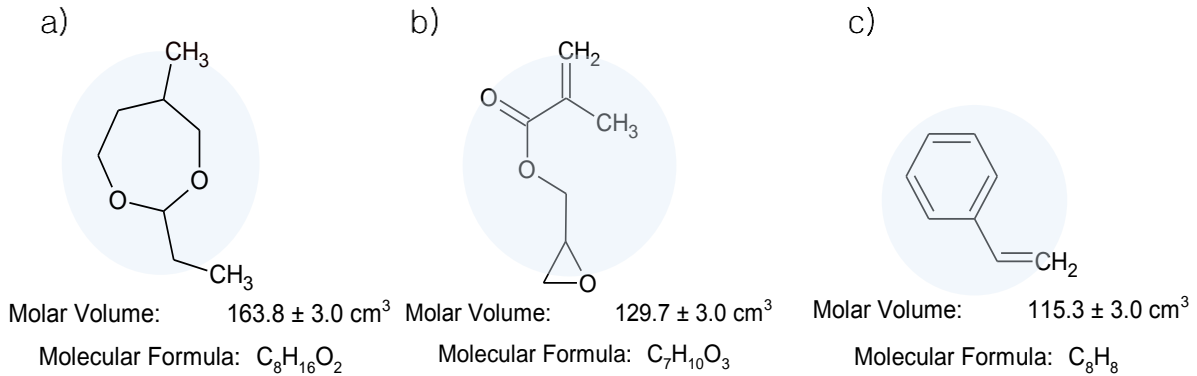
DPD simülasyonunda kullanılacak taneli forma geçişi görülmektedir. Bu çok boyutlu modelin özgün yanlarından biri, KNT gibi periyodik yapılarda da bu bilginin iri tanede korunmasıdır. Bu yöntem, ilk defa yazar tarafından KNT takviyeli termoset nanokompozitlerin modellenmesi için önerilmiştir [21]. Son aşamada, yeni bir desen dökümanını oluşturulmuş ve yaratılan her tanenin adlarının yapıların hareket grubu adları ile eşleştirilmesi yapılmıştır.



Şekil 2. (a) P(St-ko-GMA) (b) PVB moleküllerinin ve (c) SWNT(6,6) moleküllerinin çubuk-top gösteriminde atom modelinden iri taneli görünüme geçişi. (Atomistic ball-stick model and coarse-grained model representations of (a) P(St-ko-GMA) (b) PVB molecules and (c) SWNT(6,6) structures)

2.1.3 DPD simülasyonları (DPD simulations)

Saf PVB, KNT takviyeli PVB ve saf P(St-ko-GMA) ve KNT takviyeli P(St-ko-GMA) mezomoleküllerini içeren



Şekil 1. (a) VB iri tanesi ve (b) ST ve (c) GMA iri tanelerinin DPD simülasyonlarında kullanılacak temsillerinin görünümü ve molar hacimleri (Partitioning of the beads (a) VB, (b) ST, and (c) GMA for coarse-grained DPD simulations and their representative molar volumes)

dört farklı sistemin kurulumu yapılmıştır. Öncelikle, kübik, hücre parametresi 50 Å olan birim hücre yaratılmıştır. (Şekil 3a). İndirgenmiş 3 DPD birim yoğunluğuna sahip olacak şekilde, iki farklı katmandan oluşan birbirine geçen iki tübüler yapı oluşturulmuş ve bu katmanların dolgu tabakaları (Dolgu 1 ve Dolgu 2) olarak belirlenmiştir. Bu yöntemde KNT takviyeli sistemlerde, Dolgu 1 polimer yapı iken içeride Dolgu 2 olarak atanan kısım KNT katkısını içermektedir. Saf PVB ve saf P(St-ko-GMA) sistemleri için Dolgu 1 ve Dolgu 2'ye aynı kompozisyon bilgisi verilmiştir. KNT takviyeli sistemlerde ise göreceli kompozisyon bilgisi atanarak tek bir iri taneli KNT'in çevresini saran polimer nanokompozit modelleri yaratılmıştır (Şekil 3b). Etkileşim yarıçapı 8 Å (≈ 1 DPD unit) ve tanelerin arasındaki kuvvet katsayısını belirleyen yay sabiti 200 DPD ($\approx 1,8497$ kcal/mol/ Å²) ünit olarak belirlenerek, etkileşim parametreleri Çizelge 1'de verildiği kuvvet alanı olarak belirlenmiştir. NVT ensemblede, 298K'de zaman adımı 254.12 fs olmak üzere 100000 adımdan oluşan DPD simülasyonları tamamlanmıştır. Bu yörüngenin son zaman dilimi 2.1.4'de geri haritalama için kullanılmıştır.

2.1.4 Nanokompozitlerin uzun dönem koordinatlarının elde edilmesi ve geri haritalamanın yapılması (Reverse-mapping methodology for long-term trajectories of nanocomposites)

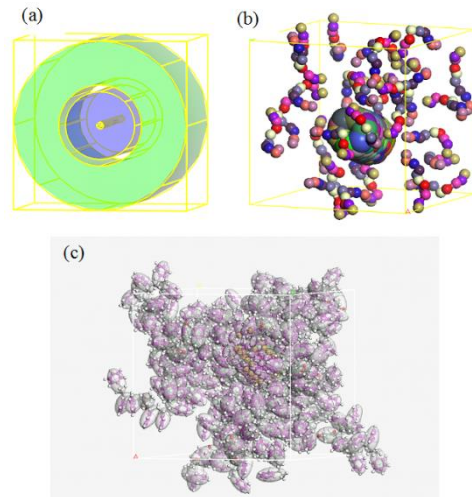
Öncelikli olarak her hareket grubunun kendi ağırlık merkezi ile molekülün ağırlık merkezi arasındaki mesafeler için harmonik engeller (100 kcal/mol/ Å²) tanımlanmıştır. Bu engeller geri-haritalama sonrasında tamamen kaldırılmıştır. Basılı kaynakçada, iri taneli yapıya atom detayının geri kazandırılması için farklı geri haritalama yöntemleri önerilmiştir [38-45]. Bu çalışmada, farklı geometrik şekillerde ve büyüklükte polimer, nanoparçacık sistemlerinin de atom bilgisinin kolaylıkla entegre edilebileceği bir geri-haritalama metodu önerilmiştir [21]. Dolayısıyla, bu alandaki çalışmalar detaylı incelendiğinde, geometri yaklaşımlarını kullanan haritalama metodları [38-46] arasından Marrink ve ark. [46] tarafından farklı polimer ve protein sistemlerinde uygulanabilirliği gösterilen geri-haritalama metodu tercih edilmiştir. İlk olarak, x , y , z koordinatları bilinen iri taneli parçacıkların alan ağırlık merkezleri kullanılarak, düşük enerjili atom modelleri elde edilmiştir. İkinci basamakta, iri taneli parçacıkların alan ağırlık merkezlerinde konumlanmış atomların, enerjilerini düşürmek ve uygun uyuşum yapılarına geçişini hızlandırmak için tavlama benzetimi (simulated annealing) bir algoritma yaratılmıştır. 2.1.4'ün başında atanan harmonik engeller, bu son aşamada yapıdan kaldırılmıştır [46]. Son basamakta, bu engeller üç aşamada kaldırılarak serbest atom sistemlerinin elde edilmesi tamamlanmıştır. İlk aşamada yapı optimize edilmiştir. Ardından 1500K'den 300K'e 100'er derece (K) düşürülerek soğuma döngüsü yapılmıştır. En son basamakta ise harmonik engeller kaldırılmıştır. Geri-haritalama ile elde edilen saf ve KNT takviyeli P(St-ko-GMA) ve PVB modellerine ait uzun dönem koordinatları kullanılarak, klasik MD simülasyonları ile devam edilmiştir.

2.1.5 Camı geçiş sıcaklığının, yapısal ve mekanik özelliklerin hesaplanması (Calculation of glass transition temperature, structural and mechanical properties)

COMPASS kuvvet alanı, sabit basınç NPT ($T=298K$ ve $P=1$ atm) ensemble kullanılarak, fiziksel ve mekanik özelliklerin tayini için 5 ns'a kadar MD simülasyonlar yapılmıştır. Geri haritalama ile edilmiş moleküler modellerde, KNT-polimer etkileşimini incelemek ve arayüzü temsil edilen yapının nasıl geliştiğini takip etmek için radyal dağıtım fonksiyonu (radial distribution function, RDF), polimerlerin yörünge yarıçapı (radius of gyration, R_G) hesaplanmıştır. Dengeye ulaşmış sistemlerin yörüngeleri Materials Studio® Forcite Analysis Modülü kullanılarak analiz edilmiş ve yapısal değişimler incelenmiştir. Saf PVB, KNT takviyeli PVB sistemlerinin ve saf P(St-ko-GMA) ve KNT takviyeli P(St-ko-GMA) atom sistemlerinin hacimsel modülleri (bulk modulus) Denklem 3'de verildiği şekilde hesaplanmıştır. Burada, K , hacimsel modülü, eşsıl basılabilirlik (κ)'in tersi olarak hesaplanır; V hacmi, p basıncı ve T sabit sıcaklığı ifade etmektedir.

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\kappa} \quad (3)$$

Nanoparçacık-polimer etkileşimi lokal segmental hareketliliği değiştirdiğinden, camı geçiş sıcaklığında (T_g), bu etkileşime bağlı olarak artış veya azalmaya sebep verebilmektedir [47]. Camı geçiş sıcaklığını bulmak için 263K'den 503K'e kadar 500ps'lık ilave simülasyonlar yapılmış, son 100ps'lık kısma ait olan yörüngeden sıcaklık değişiminden etkilenen ortalama yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3. KNT takviyeli P(St-ko-GMA) mezosistemlerinde (a) farklı dolgularının atanması (b) kompozisyon bilgisi girilerek DPD simülasyon kutularının ve (c) geri-haritalama ile atom modellerinin oluşturulması. ((a) assigning different fillers in CNTs reinforced P(St-ko-GMA) mesosystems (b) defining stochastic ratio and composition in these fillers (c) reverse-mapped atomistic models)

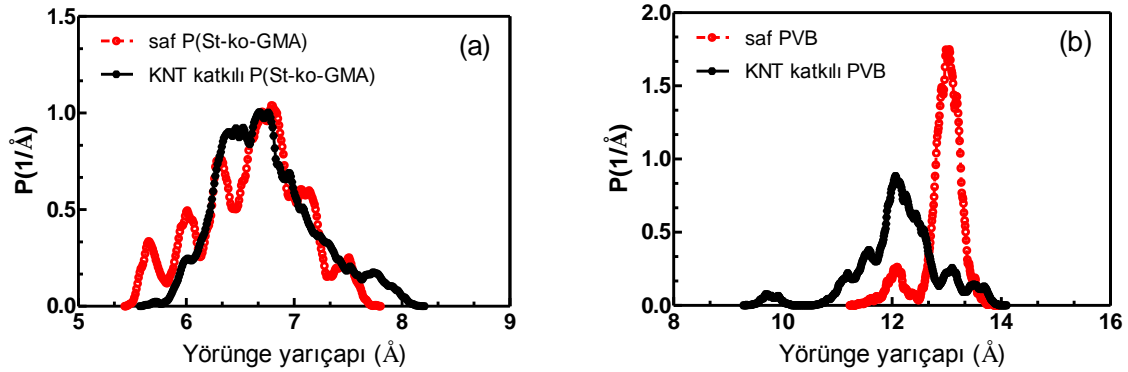
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS & DISCUSSION)

3.1. KNT'lerin PVB ve P(St-ko-GMA) Polimer Matrislerine Etkisinin İncelenmesi (The Effect of CNTs on the Structural Properties of Polymer Matrices)

Yörünge yarıçapı, R_G , lokal polimer zincirlerinin geometrisi ile ilgili bilgiyi taşır, ve valans ve dihedral açı dağılımı ve lokal etkileşimlere bağlı olarak da polimer zincirlerinin açılıp kapanarak R_G değişimleri takip edilebilir. Şekil 4'de PVB ve P(St-ko-GMA) polimerlerinin tek zincir dinamiğini belirleyen polimerlerin yörünge yarıçaplarının sisteme KNT eklendiğinde nasıl değiştiği gösterilmiştir. KNT(a_{KNT})-polimer ($a_{polimer}$) etkileşimleri polimer-polimer etkileşiminden daha az ya da itici olduğu durumda, polimer zincirleri kapanarak R_G azalır. $a_{KNT} - a_{polimer} > a_{polimer} - a_{polimer}$ ise zincirler açılarak R_G artar. Üçüncü bir durum ise $a_{KNT} - a_{polimer} \approx a_{polimer} - a_{polimer}$ etkileşiminin birbirine hemen hemen eşit olduğu ideal (θ) durumdur, bu durumda polimer uyusumunu değiştirmez. Şekil 4a'da KNT katkısının yörünge çapını önemli ölçüde değiştirmediği görülmektedir ki bu durum ideal (θ) koşullar olarak ifade edilebilir. $a_{KNT} - a_{P(St-ko-GMA)}$ etkileşiminin, $a_{P(St-ko-GMA)} - a_{P(St-ko-GMA)}$ etkileşimi ile hemen hemen benzer olduğu görülmektedir. Aromatik hidrokarbonlar ve KNT yüzeyindeki etkin $\pi-\pi$ etkileşiminin varlığı deneysel [49-50] ve hesaplamaları yöntemler [51] ile ispatlanmıştır. PVB sistemine ise KNT takviyesi yapıldığında

minde ise, dağılım genişleyerek bu değer $12,5\text{\AA}$ seviyelerine gerilemiştir. Bu durum PVB polimerinin maruz kaldığı yapıdaki $a_{KNT} - a_{PVB}$ itici etkileşimi sebebiyle polimer zincirlerinin kapanmasına sebep verdiği düşünülmektedir. Çözücü ortamında çoklu KNT içeren polimer solüsyonlarında $a_{KNT} - a_{PVB}$ etkileşiminin moleküllerde çoklu R_G dağılımlarına sebep verdiği ve zincir boyutundaki bu değişimlerin makro ölçekte büyük morfolojik değişikliklere sebep olabileceği öngörülmüştür [51].

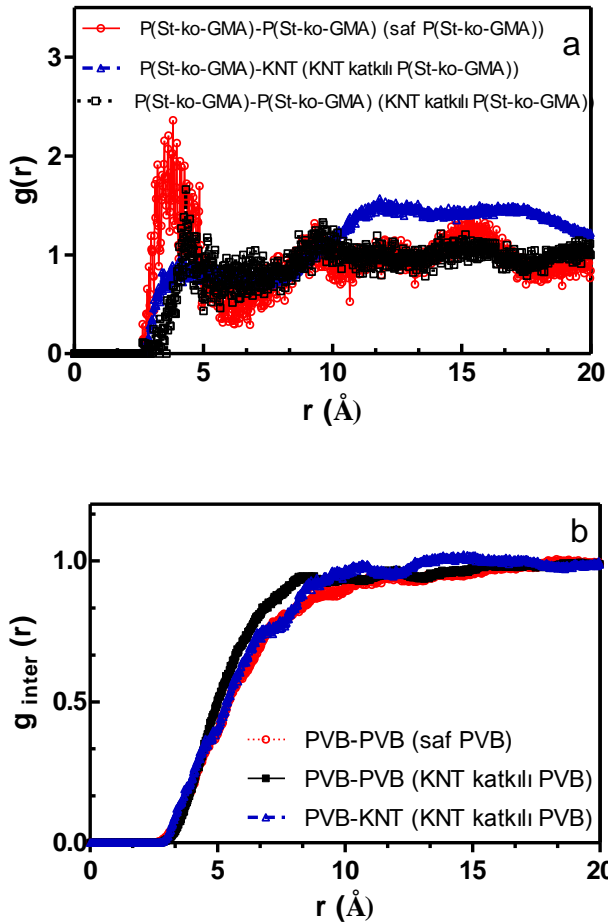
Radyal dağılım fonksiyonu, $g(r)$, polimer-KNT birbirlerine göre konumlarının uzun ve kısa mesafelerde birbirlerine karşı olan komşuluğunu ifade eder. Şekil 5a ve b'de $a_{KNT} - a_{polimer}$ etkileşiminin grupların lokal düzenlerine bir etkisi olup olmadığı incelenmiştir. Saf P(St-ko-GMA) sisteminde ilk komşuluk (coordination shell) olarak görülen mesafenin yaklaşık $3,8\text{\AA}$ olduğu görülmektedir. Sisteme KNT eklendiğinde, P(St-ko-GMA)- P(St-ko-GMA) polimer zinciri için bu mesafenin $4,3\text{\AA}$ olduğu ve KNT- P(St-ko-GMA) polimer etkileşiminin ise 4\AA mesafesinde baskın olduğu görülmektedir. COMPASS notasyonunda $c3a$ olarak adlandırılan KNT'lerin grafen yüzeyinde ve P(St-ko-GMA)'de aromatik gruplarda bulunan C atomlarının etkili olduğu düşünülmektedir. P(St-ko-GMA)/KNT sisteminde KNT, polimer zincirine kendi türünden daha çok yaklaşabilmektedir, bu da etkin arayüz mekanizması için önemli bir kıstastır. Şekil 5b'de $c3a(KNT) - c3a$ (polimer) etkileşimine sahip olmayan PVB sistemlerine ait $g(r)$ analizi verilmiştir. PVB-PVB kısa mesafe (yaklaşık 7\AA) etkileşiminin PVB-KNT etkileşiminden daha yüksek olduğu bu sebeple PVB molekül-



Şekil 4. (a) KNT takviyeli ve saf P(St-ko-GMA) polimer sistemlerinde P(St-ko-GMA) yörünge yarıçapı (R_G) (b) KNT takviyeli ve saf PVB polimer sistemlerinde PVB yörünge yarıçapı (R_G) (Radius of gyration (R_G) of (a) CNTs reinforced and neat P(St-co-GMA) polymer systems (b) CNTs reinforced and neat PVB polymer systems)

ise zincir dinamiğinin değiştiği gözlemlenmiştir. Şekil 4b'de gösterilen saf PVB sistemindeki yörünge yarıçapının daha dar bir dağılıma sahip olup, ortalama $13,3\text{\AA}$ değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu Gaussian dağılım aynı zamanda sistemlerin düşük enerjiye ulaştığını ve dengede olduğunu da ifade eder. KNT katkılı PVB siste-

lerinin ilk komşu olarak yine PVB moleküllerini tercih ettiği görülmektedir. Makro ölçekte, bu etkileşimler baskın olup, faz ayrışmalarına sebep vererek polimer yoğun ve KNT yoğun lokal bölgelerinin oluşmasına neden olabileceği öngörülmektedir.

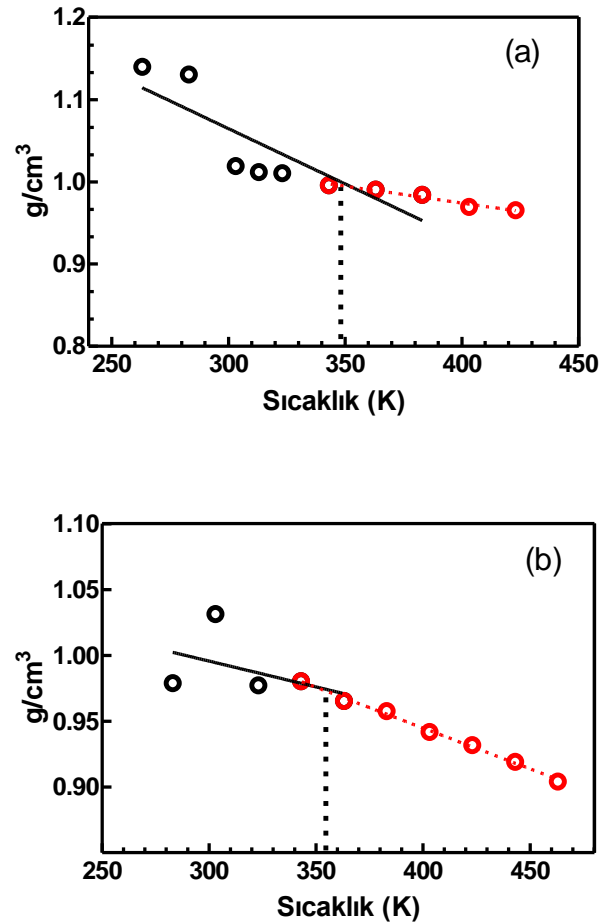


Şekil 5. (a) Saf ve KNT katkılı P(St-ko-GMA) sistemlerde radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$ ve (b) saf ve KNT katkılı PVB sistemlerde farklı moleküler arası etkileşimin radyal dağılım fonksiyonu ((a) Radial distribution function $g(r)$ of neat and CNTs reinforced P(St-co-GMA) polymer systems (b) inter-molecular $g_{inter}(r)$ radial distribution function of neat and CNTs reinforced PVB polymer systems)

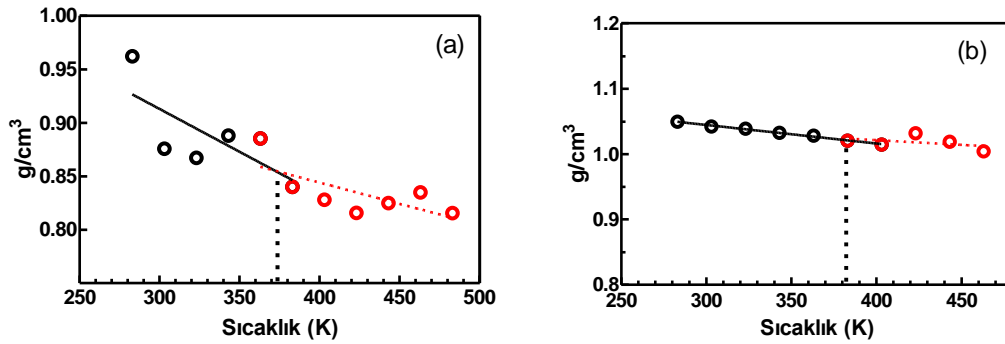
3.2. KNT'lerin PVB ve P(St-ko-GMA) Camısı Geçiş Sıcaklığına Olan Etkisinin İncelenmesi (The Effect of CNTs on Glass Transition Temperature of PVB and P(St-co-GMA))

Rittigsten ve Torkelson [47], nanoparçacık-polimer etkileşiminin T_g üzerindeki etkilerini farklı hacim oranlarında ve farklı boyutlarda küresel nanoparçacıklarla incelemiştir; T_g 'deki en etkili artışın çekici polimer-nanoparçacık etkileşimi ve nanoparçacıkların polimer matris tarafından tamamen ıslanabilmesi ile mümkün olduğunu ifade etmişlerdir. Deneysel çalışmalar, saf PVB nanoliflerin $70,3 \pm 0,4^\circ\text{C}$ ($\approx 343\text{K}$) ve KNT takviyeli PVB nanoliflerin ise $73 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ($\approx 347\text{K}$) T_g 'e sahip olduklarını göstermektedir. Şekil 6'da saf ve KNT takviyeli PVB sistemlerin

ortalama yoğunluğun sıcaklığa bağlı değişimleri verilmektedir. Saf PVB sisteminde camısı geçiş sıcaklığı $349 \pm 3\text{ K}$ civarında olduğu görülmüştür (Şekil 6a). PVB sistemine KNT takviyesi camısı geçiş sıcaklığında yaklaşık 3 K 'lik bir artışa sebep olduğu görülmüştür (Şekil 6b). Aynı analiz, π - π etkileşimine sahip sistem için incelendiğinde, saf P(St-ko-GMA) sisteminde camısı geçiş sıcaklığı $373 \pm 2\text{ K}$ civarında olduğu görülmüştür. P(St-ko-GMA) sistemine KNT takviyesi camısı geçiş sıcaklığında yaklaşık $8-9^\circ\text{C}$ 'lik bir artışa sebep olduğu görülmüştür. Deneysel verilerde ise P(St-ko-GMA) nanoliflerinin camısı geçiş sıcaklığının 373K olduğu [12] ve KNT'lerin T_g katkısının 3°C artış ile sınırlı kaldığı görülmüştür [13]. Bu noktada, deneysel yapıda KNTlerin polimer tarafından ıslanamadığı veya KNT'lerin iyi dağılmadığı bölgelerin T_g 'deki bu farka sebep olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 6. Sıcaklığa bağlı olarak ortalama yoğunluk değerleri (a) saf PVB (b) KNT takviyeli PVB (Density average as a function of temperature of (a) neat PVB and (b) CNTs reinforced PVB systems)



Şekil 7. Sıcaklığa bağlı olarak ortalama yoğunluk değerleri (a) saf P(St-ko-GMA) (b) KNT takviyeli P(St-ko-GMA) (Density average as a function of temperature of (a) neat P(St-co-GMA) and (b) CNTs reinforced P(St-co-GMA) systems)

3.3. KNT'lerin PVB ve P(St-ko-GMA) mekanik performansa olan etkisinin incelenmesi (The Effect of CNTs on Mechanical Properties of PVB and P(St-co-GMA))

Yüksek elastik modüle sahip (yaklaşık 1 TPa [52]), rijit KNT nano yapılarının mekanik performansa etkisinde arayüz bölgesinin de modülü önemlidir [1]. Bu noktada, saf PVB, KNT takviyeli PVB sistemlerinin ve saf P(St-ko-GMA) ve KNT takviyeli P(St-ko-GMA) polimer sistemlerinin hacimsel modülleri (bulk modulus) Denklem 3'de verildiği şekilde hesaplanmıştır. Burada hedeflenen, KNT'lerin kendi mukavim yapısına ek olarak farklı arayüz etkileşimine sahip olduğu bilinen farklı polimerde mekanik performansa olan etkisini belirlemektir. 303K'de hesaplanan hacimsel modülleri saf PVB ve KNT takviyeli PVB sistemleri için sırasıyla 3,47 GPa ve 3,90 GPa'dır. Saf P(St-ko-GMA) ve KNT takviyeli P(St-ko-GMA) polimer sistemlerinin hacimsel modülleri ise 3,36 GPa ve 3,83 GPa'dır. KNT takviyesi PVB sisteminin hacimsel modülünde yaklaşık %12'lik bir artışa sebep verirken bu oran P(St-ko-GMA)'da yaklaşık %14'dür. Bu %2'lik farkın çekici arayüz etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Yapılan çalışmada P(St-ko-GMA) ve PVB polimerlerinde KNT takviyesinin arayüze olan etkisi çok boyutlu modelleme kullanılarak incelenmiştir. Önerilen KNT'lerin periyodik yapısını korumasına izin veren yazar tarafından literatüre kazandırılan bu çok boyutlu modelleme yöntemi termoplastik sisteme ilk defa uygulanmıştır. KNT ile olan arayüz etkileşimi karşılaştırılmalı incelenen PVB ve P(St-ko-GMA) polimer sistemlerinde şu sonuçlara ulaşılmıştır:

- Yapısında aromatik grup bulunan P(St-ko-GMA) polimerlerinin KNT ile π - π etkileşimine $c3a-c3a$ atomlarının vasıtasıyla girebildiği ve bu $a_{KNT-a_{P(St-ko-GMA)}}$ etkileşiminin polimer zincirinin yörünge yarıçapında değişime sebep vermediği görülmüştür. $a_{P(St-ko-GMA)-a_{P(St-ko-GMA)}}$ etkileşimi ve $a_{KNT-a_{P(St-ko-GMA)}}$ etkileşiminin aynı oranda etkin olduğu gözlemlenmiştir.

- $a_{KNT-a_{PVB}}$ etkileşiminin ise $a_{PVB-a_{PVB}}$ etkileşimine kıyasla itici bulunduğu dolayısıyla polimer zincirinin kapanarak, yörünge yarıçapını düşürdüğü gözlemlenmiştir.
- Moleküler arası etkileşimin radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$, KNT çevresinde P(St-ko-GMA) moleküllerinin bulunma olasılığının PVB moleküllerine kıyasla daha yüksek olduğunu işaret etmektedir.
- Saf PVB sisteminde camsı geçiş sıcaklığı 349 ± 3 K civarında olduğu görülmüştür, bu basılı kaynaklardaki deneysel verilerle örtüşmektedir. PVB sistemine KNT takviyesi camsı geçiş sıcaklığında yaklaşık $3C^\circ$ 'lik bir artışa sebep olduğu görülmüştür.
- Saf P(St-ko-GMA) sisteminde camsı geçiş sıcaklığı 373 ± 2 K civarında olduğu görülmüştür, bu değer de öncül deneysel sonuçlarımızla paralellik göstermektedir. Fakat mevcut hesaplamalı yöntemle, P(St-ko-GMA) sistemine KNT takviyesi camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık $8-9 C^\circ$ 'lik bir artışa sebep olduğu görülmüştür. Deneysel verilerde yaklaşık $3 C^\circ$ 'lik bir artış gözlemlenmiştir.
- KNT takviyesi PVB sisteminin hacimsel modülünde yaklaşık %12'lik bir artışa sebep verirken bu oran P(St-ko-GMA)'da yaklaşık %14'dür. Bu %2'lik farkın çekici arayüz etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma TUBITAK 3001 projeleri tarafından desteklenen 213M618 no'lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Bu metodolojinin termoset sistemlerde oluşturulmasındaki yardımlarından dolayı Sabancı Üniversitesi'nden Prof Dr Canan Atılğan'a ve Cambridge Üniversitesi'nden Dr James Elliott'a teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Schandler L. S., Brinson L. C. and Sawyer W. G., "Polymer nanocomposites: a small part of the story", *JOM*, 59(3): 53-60, (2007).
- Beese A. M., Sarkar S., Nair A., Naraghi M., An Z., Moravsky A., Loutfy R. O., Buehler M. J., Nguyen S. T. and Espinosa H. D., "Bio-Inspired carbon nanotube-polymer composite yarns with hydrogen bond-mediated lateral interactions", *ACS Nano*, 7(4): 3434-3446, (2013).
- Es'haghi Z., Golsefidi M. A., Saify A., Tanha A. A., Rezaeifar Z. and Alian-Nezhadi Z., "Carbon nanotube reinforced hollow fiber solid/liquid phase microextraction: a novel extraction technique for the measurement of caffeic acid in echinacea purpurea herbal extracts combined with high-performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1217(17): 2768-2775, (2010).
- Fu S.-Y., Feng X.-Q., Lauke B. and Mai Y.-W., "Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites", *Composites Part B-Engineering*, 39(6): 933-961, (2008).
- Imaizumi S., Matsumoto H., Konosu Y., Tsuboi K., Minagawa M., Tanioka A., Koziol K. and Windle A., "Top-down process based on electrospinning, twisting, and heating for producing one-dimensional carbon nanotube assembly", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(2): 469-475, (2011).
- Liu Y. J., Nishimura N., Qian D., Adachi N., Otani Y. and Mokashi V., "A boundary element method for the analysis of cnt/polymer composites with a cohesive interface model based on molecular dynamics", *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 32(4): 299-308, (2008).
- Lu P. and Hsieh Y.-L., "Multiwalled carbon nanotube (mwcnt) reinforced cellulose fibers by electrospinning", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(8): 2413-2420, (2010).
- Ma W., Liu L., Zhang Z., Yang R., Liu G., Zhang T., An X., Yi X., Ren Y., Niu Z., Li J., Dong H., Zhou W., Ajayan P. M. and Xie S., "High-Strength composite fibers: realizing true potential of carbon nanotubes in polymer matrix through continuous reticulate architecture and molecular level couplings", *Nano Letters*, 9(8): 2855-2861, (2009).
- Mottaghtalab V., Spinks G. M. and Wallace G. G., "The influence of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyaniline fibers", *Synthetic Metals*, 152(1-3): 77-80, (2005).
- Odegard G. M., Clancy T. C. and Gates T. S., "Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites", *Polymer*, 46(2): 553-562, (2005).
- Odegard G. M., Gates T. S., Wise K. E., Park C. and Siochi E. J., "Constitutive modeling of nanotube-reinforced polymer composites", *Composites Science and Technology*, 63(11): 1671-1687, (2003).
- Ozden-Yenigun E., Menciloglu Y. Z. ve Papila M., "MWCNT/P(St-co-GMA) composite nanofibers of engineered interface chemistry for epoxy matrix nanocomposites", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(2): 777-784, (2012).
- Ozden E., Menciloglu Y. Z. and Papila M., "Engineering chemistry of electrospun nanofibers and interfaces in nanocomposites for superior mechanical properties", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(7): 1788-1793, (2010).
- Tan H., Jiang L. Y., Huang Y., Liu B. and Hwang K. C., "The effect of van der Waals-based interface cohesive law on carbon nanotube-reinforced composite materials", *Composites Science and Technology*, 67(14): 1941-1946, (2007).
- Wong M., Paramsothy M., Xu X. J., Ren Y., Li S. and Liao K., "Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface", *Polymer*, 44(25): 7757-7764, (2003).
- Wu X.-F. and Yarin A. L., "Recent progress in interfacial toughening and damage self-healing of polymer composites based on electrospun and solution-blown nanofibers: an overview", *Journal of Applied Polymer Science*, 130(4): 2225-2237, (2013).
- Bhuiyan M. A., Pucha R. V., Worthy J., Karevan M. and Kalaitzidou K., "Understanding the effect of cnt characteristics on the tensile modulus of cnt reinforced polypropylene using finite element analysis", *Computational Materials Science*, 79: 368-376, (2013).
- Bobaru F. and Silling S. A., "Peridynamic 3D models of nanofiber networks and carbon nanotube-reinforced composites", *American Institute of Physics Conference Proceedings*, 712: 1565, (2004).
- Gates T. S., Odegard G. M., Frankland S. J. V. and Clancy T. C., "Computational materials: multi-scale modeling and simulation of nanostructured materials", *Composites Science and Technology*, 65(15-16): 2416-2434, (2005).
- Valavala P. K. and Odegard G. M., "Modeling techniques for determination of mechanical properties of polymer nanocomposites", *Reviews on Advanced Materials Science*, 9(1): 34-44, (2005).
- Ozden-Yenigun E., Atilgan C. and Elliott J.A., "Multi-scale modelling of carbon nanotube reinforced crosslinked interfaces", *Computational Materials Science*, 129: 279-289, (2017).
- Fermeglia M., Maly M., Posocco P. and Priol S., "Multiscale molecular modeling of hybrid organic-inorganic nanocomposites of type I and II", *Advances in Science and Technology*, 54: 265-269, (2008).
- Li C. Y. and Chou T. W., "Multiscale modeling of carbon nanotube reinforced polymer composites", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3(5): 423-430, (2003).
- Li P. J., Wang Q. Z. and Shi S. F., "Differential scheme for the effective elastic properties of nano-particle composites with interface effect", *Computational Materials Science*, 50(11): 3230-3237, (2011).
- Parashar A. and Mertiny P., "Multiscale model to study of fracture toughening in graphene/polymer nanocomposite", *International Journal of Fracture*, 179(1-2): 221-228, (2013).
- Scocchi G., Posocco P., Danani A., Priol S. and Fermeglia M., "To the nanoscale, and beyond multiscale molecular modeling of polymer-clay nanocomposites", *Fluid Phase Equilibria*, 261(1-2): 366-374, (2007).
- Takeda T., Shindo Y., Narita F. and Mito Y., "Tensile characterization of carbon nanotube-reinforced polymer composites at cryogenic temperatures: experiments and multiscale simulations", *Materials Transactions*, 50(3): 436-445, (2009).
- Wang H. W., Zhou H. W., Peng R. D. and Mishnaevsky L., "Nanoreinforced polymer composites: 3D fem modeling

- with effective interface concept", *Composites Science and Technology*, 71(7): 980-988, (2011).
29. Zeng Q. H., Yu A. B. and Lu G. Q., "Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites", *Progress in Polymer Science*, 33(2): 191-269, (2008).
 30. Ionita M., Ciupina V. and Vasile E., "Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of polyaniline nanocomposite - multiscale molecular modeling", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 13(7-8): 769-775, (2011).
 31. Liu W., Zhang S., Hao L., Yang F., Jiao W., Li X. and Wang R., "Fabrication of carbon nanotubes/carbon fiber hybrid fiber in industrial scale by sizing process", *Applied Surface Science*, 284: 914-920, (2013).
 32. Porter D., "Pragmatic multiscale modelling of bone as a natural hybrid nanocomposite", *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 365(1-2): 38-45, (2004).
 33. Pricl S., Posocco P., Fermeglia M., Scocchi G., Danani A., Handgraaf J. W. and Fraaije H. G. E. M., "The dark side of the moon: a multiscale approach to self-assembly of dendrimers for cancer therapy", *Molecular Cancer Therapeutics*, 6(11): C102, (2007).
 34. Scocchi G., Posocco P., Fermeglia M. and Pricl S., "Polymer-clay nanocomposites: a multiscale molecular modeling approach", *Journal of Physical Chemistry B*, 111(9): 2143-2151, (2007).
 35. Sheng N., Boyce M. C., Parks D. M., Rutledge G. C., Abes J. I. and Cohen R. E., "Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle", *Polymer*, 45(2): 487-506, (2004).
 36. Zappalorto M., Salviato M. and Quaresimin M., "A multiscale model to describe nanocomposite fracture toughness enhancement by the plastic yielding of nanovoids", *Composites Science and Technology*, 72(14): 1683-1691, (2012).
 37. Groot R. D. and Warren P. B., "Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation", *Journal of Chemical Physics*, 107(11): 4423-4435, (1997).
 38. Doruker P. and Mattice W. L., "Reverse mapping of coarse-grained polyethylene chains from the second nearest neighbor diamond lattice to an atomistic model in continuous space", *Macromolecules*, 30(18): 5520-5526, (1997).
 39. Ghanbari A., Bohm M. C. and Muller-Plathe F., "A simple reverse mapping procedure for coarse-grained polymer models with rigid side groups", *Macromolecules*, 44(13): 5520-5526, (2011).
 40. Harmandaris V. A., Adhikari N. P., van der Vegt N. F. A. and Kremer K., "Hierarchical modeling of polystyrene: from atomistic to coarse-grained simulations" *Macromolecules*, 39(19): 6708-6719, (2006).
 41. Kacar G., Atilgan C. and Ozen A. S., "Mapping and reverse-mapping of the morphologies for a molecular understanding of the self-assembly of fluorinated block copolymers", *Journal of Physical Chemistry C*, 114(1): 370-382, (2010).
 42. Peter C., Delle Site L. and Kremer K., "Classical simulations from the atomistic to the mesoscale and back: coarse graining an azobenzene liquid crystal", *Soft Matter*, 4(4): 859-869, (2008).
 43. Peter C. and Kremer K., "Multiscale simulation of soft matter systems – from the atomistic to the coarse-grained level and back", *Soft Matter*, 5: 4357, (2009).
 44. Santangelo G., Di Matteo A., Muller-Plathe F. and Milano G., "From mesoscale back to atomistic models: a fast reverse-mapping procedure for vinyl polymer chains", *Journal of Physical Chemistry B*, 111(11): 2765-2773, (2007).
 45. Spyriouni T., Tzoumanekas C., Theodorou D., Muller-Plathe F. and Milano G., "Coarse-grained and reverse-mapped united-atom simulations of long-chain atactic polystyrene melts: structure, thermodynamic properties, chain conformation, and entanglements", *Macromolecules*, 40(10): 3876-3885, (2007).
 46. Rzepiela A. J., Schafer L. V., Goga N., Risselada H. J., De Vries A. H. and Marrink S. J., "Software news and update reconstruction of atomistic details from coarse-grained structures", *Journal of Computational Chemistry*, 31(6): 1333-1343, (2010).
 47. Rittigstein P. and Torkelson J. M., "Polymer-nanoparticle interfacial interactions in polymer nanocomposites: confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging", *J Polym Sci Pol Phys*, 44: 2935-2943, (2006).
 48. Ozden-Yenigun E., Simsek E., Menciloglu Y.Z. and Atilgan, C., "Molecular basis for solvent dependent morphologies observed on electrosprayed surfaces", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15: 17862-17872, (2013).
 49. Gotovac S., Honda H., Hattori Y., Takahashi K., Kanoh H. and Kaneko K., "Effect of nanoscale curvature of single-walled carbon nanotubes on adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons", *Nano Letters*, 7: 583-587, (2007).
 50. Zhao J., Lu J.P., Han J. and Yang C-K., "Noncovalent functionalization of carbon nanotubes by aromatic organic molecules", *Appl Phys Lett.*, 82: 3746-3748, (2003).
 51. Jahangiri S. and Ozden-Yenigun E. "The stability and dispersion of carbon nanotube-polymer solutions: a molecular dynamics study", *Journal of Industrial Textiles* (basimda), DOI: 10.1177/1528083717702006, (2017).
 52. Lu J. P., "Elastic properties of single and multilayered nanotubes", *J Phys Chem Solids*, 58: 1649-1652, (1997).