

Karbon Nanotüp (CNT) Katkılı Polimer Kompozitlerdeki Van der Waals (vdW) Etkileşimlerinin Hamaker Yaklaşımı Kullanılarak Modellenmesi

Mehmet BAYIRLI¹, Aykut ILGAZ^{2*}

^{1,2}Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 10185, Balıkesir

¹<https://orcid.org/0000-0002-7775-0251>

²<https://orcid.org/0000-0002-9632-0281>

*Sorumlu yazar: aykut17ilgaz@gmail.com

Araştırma Makalesi

Makale Tarihçesi:

Geliş tarihi: 09.05.2025

Kabul tarihi: 29.10.2025

Online Yayınlanma: 16.03.2026

Anahtar Kelimeler:

Van der Waals etkileşimleri

Karbon nanotüp (CNT)

Polimer kompozitler

Hamaker sabiti

Arayüzey etkileşimleri

ÖZ

Karbon nanotüplerin (KNT) polimer matris içindeki dağılımı ve arayüzey etkileşimleri, malzemenin atomik ve moleküler özelliklerini doğrudan etkiler. Bu amaçla ağırlıkça %1-%5 aralığındaki farklı KNT konsantrasyonlarına sahip polimer kompozitlerde meydana gelen van der Waals (vdW) etkileşimleri sayısal yöntemlerle incelenmiş ve Lennard-Jones potansiyeli ile Hamaker sabiti kullanılarak modellenmiştir. Bunun yanı sıra Python tabanlı simülasyon yardımıyla atomik ölçekte enerji dağılımları analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre nanotüp konsantrasyonu arttıkça vdW enerjisinin negatif yönde arttığı (daha güçlü etkileşim) ve polimer parçacık boyutunun küçüldüğü gözlenmiştir. Oluşturulan model, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinden (YFT) elde edilen parametreler ($\epsilon = 0,0021$ eV, $\sigma = 0,34$ nm) ile moleküler dinamik (MD) simülasyonlar yardımıyla desteklenmiştir. Elde edilen bulgular, KNT-polimer matris arayüzey etkileşimlerinin malzeme performansını optimize etmedeki kritik rolünü vurgulamaktadır. Özellikle %5 katkılı kompozitlerde vdW enerjisinin -28,91 eV seviyesine ulaştığı ve polimer parçacık boyutunda %5,1'lik bir küçülme gözlemlendiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar, endüstriyel uygulamalar için yüksek performanslı kompozit malzemelerin tasarımına yol gösterici niteliktedir.

Modelling of Van der Waals (vdW) Interactions in Carbon Nanotube (CNT) Doped Polymer Composites Using the Hamaker Approach

Research Article

Article History:

Received: 09.05.2025

Accepted: 29.10.2025

Published online: 16.03.2026

Keywords:

Van der Waals interactions

Carbon nanotube (CNT)

Polymer composites

Hamaker constant

Interfacial interactions

ABSTRACT

The distribution of carbon nanotubes (CNTs) in the polymer matrix and their interfacial interactions directly affect the atomic and molecular properties of the material. For this purpose, van der Waals (vdW) interactions occurring in polymer composites with different CNT concentrations in the range of 1-5% by weight were investigated by numerical methods and modelled using the Lennard-Jones potential and the Hamaker constant. In addition, energy distributions at the atomic scale were analysed with the help of Python-based simulation. According to the results obtained, it was observed that as the nanotube concentration increased, the vdW energy increased negatively (stronger interaction) and the polymer particle size decreased. The created model was supported by the parameters obtained from Density Functional Theory (DFT) ($\epsilon = 0.0021$ eV, $\sigma = 0.34$ nm) and molecular dynamics (MD) simulations. The findings emphasize the critical role of CNT-polymer matrix interfacial interactions in optimizing material performance. It was determined that vdW energy reached -28.91 eV level and a 5.1% reduction in polymer particle size was observed, especially in 5% CNT doped composites. These

results provide guidance for the design of high performance composite materials for industrial applications.

To Cite: Bayırlı M., Ilgaz A. Karbon Nanotüp (CNT) Katkılı Polimer Kompozitlerdeki Van der Waals (vdW) Etkileşimlerinin Hamaker Yaklaşımı Kullanılarak Modellenmesi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2026; 9(2): 1078-1089.

1. Giriş

Yüksek korozyon direnci, tasarım esnekliği, hafiflik gibi dikkat çekici özellikleri nedeniyle polimer matrisli kompozit malzemeler yakıt hücrelerinde, elektrik ve elektronik endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kuilla ve ark., 2010; Taherian ve Ghorbani, 2017). Son yıllarda kompozit malzemelere farklı oranlarda nano ölçekli takviye ve güçlendirici maddelerin eklenmesi ile de bu tür malzemelerin mekanik, termal ve elektriksel özelliklerinde iyileşme ve gelişmeler görülmüştür. Bu takviye elemanları arasında tek duvarlı karbon nanotüpler, benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle polimer kompozitler için ideal bir güçlendirici madde olarak öne çıkmaktadır (Bayırlı ve ark., 2024). Polimer matris içine eklenen nanotüplerin dağılımı ve matris ile etkileşimleri, kompozit malzemelerin performansını belirleyen kritik faktörlerden biridir. KNT'lerin yüzeyine bazı kimyasal gruplar eklendiğinde farklı kuvvetlerin yanı sıra hidrojen bağları ya da elektrostatik etkileşimler de devreye girebilir. Özellikle van der Waals (vdW) kuvvetleri, nanotüpler ile polimer zincirleri arasındaki başlıca etkileşim mekanizmasını oluşturmakta olup, bu etkileşimlerin anlaşılması ve kontrol edilebilmesi, malzeme özelliklerinin optimize edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır (Chen ve ark., 2018). Geleneksel olarak bu etkileşimler deneysel yöntemlerle karakterize edilmiş olmasına rağmen son yıllarda sayısal modelleme ve simülasyon teknikleri, atomik ölçekteki bu etkileşimlerin anlaşılmasında giderek daha önemli bir rol oynamaya başlamıştır (Drathi ve Ghosh, 2015). Son zamanlarda bilgisayar destekli model ve hesaplamaların deneysel bulgularla desteklenmesi bu tür modellerin geçerliliğini günden güne arttırmaktadır (Cheng ve ark., 2024). KNT'lerin polimer matrislerde dağılılabirliğini artırmak için yüzey modifikasyonları incelenmiştir (Atif ve ark., 2020). KNT'lerin yüzeyel yapılanma ile oluşan kimyasal durumun polimerle olan etkileşimlerde belirleyici bir faktör olduğu da literatürde verilmektedir (Ameen ve ark., 2021). Hamaker teorisinin nanomalzemelerdeki uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar, takviye elemanı ve polimer arasındaki vdW kuvvetlerinin makroskobik ölçekten atomik ölçeğe kadar değişebileceğini ortaya koymuştur (Hamaker, 1937; Hertel ve ark., 1998). Benzer şekilde Lennard-Jones potansiyelinin KNT-polimer sistemlerindeki vdW etkileşimlerini açıklamak için başarılı bir model olduğu birçok çalışmada doğrulanmıştır (Frankland ve ark., 2003).

Bu çalışmanın amacı, malzemede yaşanabilecek olası vdW etkileşimlerini önceden belirleyerek endüstriyel uygulamalar için optimize edilmiş kompozit formülasyonları üretmektir. Çalışmada, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) hesaplamalarından elde edilen Lennard-Jones parametreleri (ϵ , σ) kullanılarak atomik ölçekte doğru etkileşim potansiyelleri tanımlanmış ve bu parametreler moleküler dinamik (MD) simülasyonları ile makro ölçekli davranışın tahmin edilmesinde kullanılmıştır (Liu ve ark., 2023). Bu yaklaşım, literatürdeki çoğu çalışmanın ya sadece atomik ölçeğe ya da sadece makro

ölçeğe odaklanmasının aksine, çok ölçekli bir perspektif sunması açısından önemlidir. Çalışmanın bulguları, özellikle yüksek performanslı kompozit malzemelerin geliştirilmesi sürecinde önemli bir referans noktası oluşturabilir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan analitik metot şöyle anlatılabilir: Bağlı olmayan i ve j konumlu iki atom veya molekülün etkileşiminin potansiyel enerjisi, atomlar veya moleküller arasındaki uzaklıkla ters orantılı olup konumlarını temel alarak Lennard-Jones Potansiyeli $V_{LJ}(r)$ ile belirlenir. Buna göre bu potansiyelin yaygın kullanımı şu şekildedir:

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Burada $V_{LJ}(r)$ iki atom veya molekül arasındaki potansiyel, ϵ potansiyel kuyusunun derinliği ya da bağlama enerjisi, σ iki parçacık arasındaki potansiyelin sıfır olduğu uzaklık ve r ise parçacıklar arasındaki mesafeyi tanımlamaktadır. Bu bağıntıdaki $\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12}$ terimi itme (repulsif) kısmı olup Pauli dışlama ilkesinden kaynaklanan elektron bulutlarının örtüşmesiyle oluşan itmeyi göstermektedir. $\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6$ terimi ise çekme (atraktif) kısmını yani London dispersiyon kuvvetlerinden kaynaklanan geçici dipol etkileşimlerini temsil etmektedir. Dolayısı ile bir iki etkileşimli dengedeki parçacığın yaklaşık kütle merkezinden diğer parçacığın merkezine kadar ölçüm değeri ve $r_m = 2^{1/6}$ değerinde minimum potansiyel $\sigma \approx 1,122\sigma$ iken potansiyel fonksiyonu $-\epsilon$ değerine ulaşır. KNT ve polimer arasındaki etkileşim, Hamaker yaklaşımı kullanılarak ifade edilebilir (Hamaker, 1937). Hamaker yaklaşımında iki paralel yüzey tabaka için vdW enerjisi:

$$E_{vdW} = \frac{A}{12\pi D^2} \quad (2)$$

Burada A , moleküllerden oluşmuş bir yapılanmada Hamaker sabiti olarak tanımlanır ve vdW molekül-molekül etkileşimi için fiziksel bir sabit olup

$$A = \pi^2 C \rho_i \rho_j \quad (3)$$

bağıntısı ile tanımlanır. A değeri, iki parçacık arasındaki ya da bir parçacık ile alt veya üst tabaka arasındaki vdW potansiyeli ile oluşan kuvvetinin büyüklüğü ile orantılıdır. Hamaker yönteminde kullanılan sabit değere, dipol-dipol etkileşimdeki iki yüklü parçacık arasında bulunan ortamın etkisi ihmal edilebilir. Dolayısı ile Van der Waals kuvvetleri yalnızca birkaç yüz angström mertebesine kadar etkilidir. Etkileşimler birbirinden çok uzakta olduğunda, dağılma potansiyeli daha hızlı azalır ve moleküller arası r^{-6} ile orantılıdır. Bu durum gecikmiş rejim olarak isimlendirilir. Denklemden ρ_i ve ρ_j , sırasıyla polimer matris ve karbon nanotüp (KNT) için birim hacimdeki etkin dipol yoğunluklarını

(m^{-3}) temsil etmektedir. Polimer matrisi oluşturan polyester için ρ_p değeri, polyesterin molar kütlesi (≈ 192 g/mol) ve yoğunluğu ($\approx 1,39$ g/cm³) kullanılarak hesaplanmıştır (Kuilla ve ark., 2010). Tek duvarlı karbon nanotüp için ρ_{KNT} ise, nanotübün birim uzunluk başına düşen atom sayısı ve karbon atomlarının yoğunluğu (≈ 1.34 g/cm³) referans alınarak türetilmiştir (Frankland ve ark., 2003). C ise dipol çifti etkileşimlerindeki London katsayısı olup Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) ile elde edilen polarize edilebilirlik (α) ve iyonlaşma enerjisi (I) değerleri kullanılarak $C = \frac{3}{4} \alpha_i \alpha_j \frac{I_i I_j}{I_i + I_j}$ şeklinde modellenmiştir (Israelachvili, 2011). Hesaplamalarda kullanılan α (polarize edilebilirlik) ve I (iyonlaşma enerjisi) değerleri, ilgili literatürdeki değerlerle uyumlu olacak şekilde seçilmiştir. Polyester reçine için $\alpha_p = 1,21 \times 10^{-39} \text{Cm}^2/\text{V}$ ve $I_p = 9,0 \text{ eV}$; KNT için $\alpha_{KNT} = 0,86 \times 10^{-39} \text{Cm}^2/\text{V}$ ve $I_{KNT} = 10,5 \text{ eV}$ olarak alınmıştır (Raju ve ark., 2011; Chen ve ark., 2018). Bu verilere göre Hamaker sabiti değerleri her bir KNT konsantrasyonu için ayrı ayrı hesaplanmış ve simülasyonlarda kullanılmıştır. Ayrıca simülasyonlar, periyodik sınır koşullarına sahip kübik bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Hücresin kenar uzunluğu L , sistemin toplam atom sayısı ve referans yoğunluk değerleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Polimer matris için yoğunluk 1.39 g/cm³ (Kuilla ve ark., 2010) ve tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) için yoğunluk 1.34 g/cm³ (Frankland ve ark., 2003) olarak alınmıştır. Her bir KNT konsantrasyonu için, polimer ve KNT atomlarının toplam sayısına bağlı olarak LL kenar uzunluğu, aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$L = \left(\frac{N_{toplam}}{\rho_{eff}} \right)^{1/3} \quad (4)$$

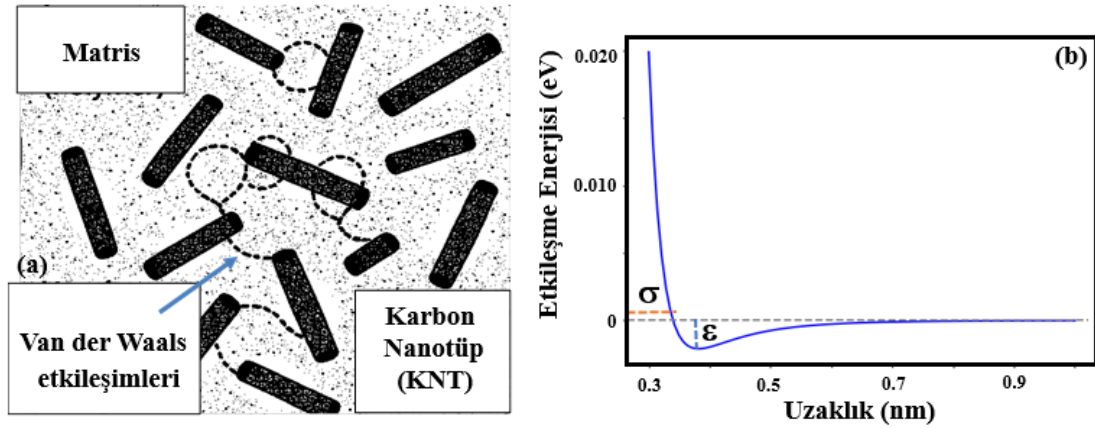
burada N_{toplam} toplam atom sayısını, ρ_{eff} ise polimer ve KNT'nin ağırlıkça ortalaması alınarak hesaplanan efektif yoğunluğu temsil etmektedir. Örneğin, %1 KNT katkılı sistem için $L \approx 10,2 \text{ nm}$ olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, diğer konsantrasyonlar için de L değerleri hesaplanmış ve simülasyonlar bu boyutlara göre yapılandırılmıştır.

Bu çalışmadaki sayısal model ve simülasyonlar, hesaplama verimliliği ile modelin temel fiziksel davranışı yakalama kabiliyetini dengelemek amacıyla belirli varsayımlar çerçevesinde tasarlanmıştır. İncelenen sistem, izole ve kontrollü bir ortam olarak modellenmiş olup, gerçek uygulama koşullarındaki bazı fiziksel ve kimyasal hesaba katılmamıştır. Bu kapsamdaki başlıca sınırlılıklar şunlardır: (1) Lennard-Jones potansiyeli ve Hamaker sabiti için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) ile belirlenen parametreler (ϵ , σ) tüm simülasyonlar boyunca KNT oranına göre modellenmemiştir. (2) Moleküler etkileşimlerin hesaplanmasında, enerji katkısının ihmal edilebilir düzeye indiği bir kesme (cut-off) mesafesi ($2.5\sigma \approx 0.85 \text{ nm}$) kullanılmıştır. Bu yaklaşım, uzun menzilli etkileşimlerin tamamen hesaba katılmaması anlamına gelmekle birlikte, hesaplama süresini makul seviyede tutmak için yaygın bir uygulamadır (Frenkel ve Smit, 2002). (3) Model, oda sıcaklığındaki idealize edilmiş bir durumu temsil etmekte olup; sıcaklık değişimleri, nem veya kimyasal ortamın (örn., çözücü varlığı) nanoyapılar üzerindeki etkileri simülasyonlara dahil edilmemiştir. Literatürde, nemin KNT-polimer arayüzeyinde adsorpsiyon yoluyla vdW etkileşimlerini zayıflatılabileceği ve malzeme özelliklerini önemli ölçüde

değiştirebileceği rapor edilmiştir (Atif ve ark., 2020). (4) Polimer zincirlerinin kimyasal heterojenliği (örn., dallanma, fonksiyonel gruplar) ve KNT yüzeyindeki olası kusurlar (dislaksasyonlar) veya modifikasyonlar, modelde sabit etkileşim parametreleri ile temsil edilmiştir. Bu durum, gerçek bir kompozitin kimyasal karmaşıklığını tam olarak yansıtmayabilir. Ancak bu sınırlılıklara rağmen, geliştirilen modelin temel amacı, vdW etkileşimlerinin konsantrasyona bağlı temel eğilimlerini ortaya çıkarmak ve nicel tahminlerde bulunmaktır. Elde edilen sonuçlar, bu idealize edilmiş koşullar altında geçerli olup, daha ileri deneysel ve teorik çalışmalar için bir temel oluşturmayı hedeflemektedir.

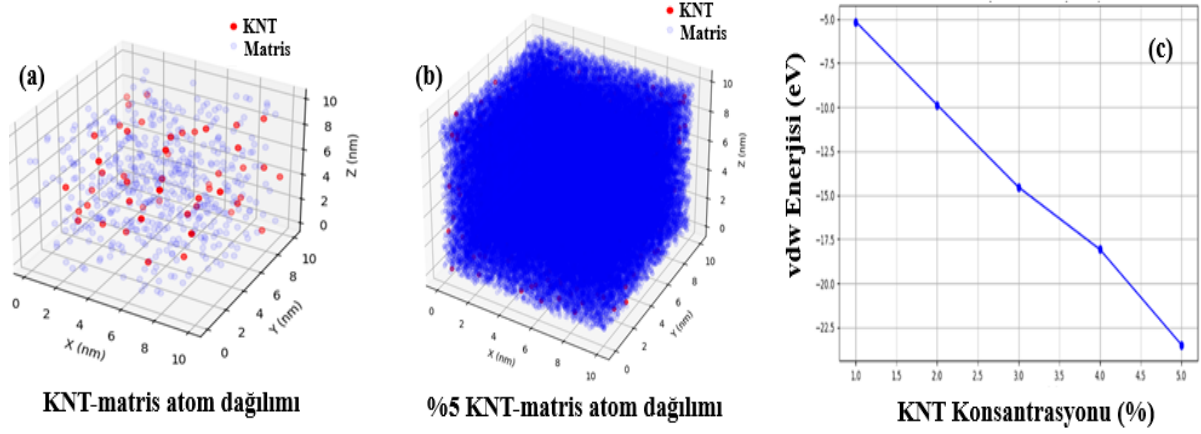
3. Bulgular

Tasarlanan simülasyonda üç boyutlu uzay için L kenar uzunluklu küp örgü içerisine matris ve KNT atomları (yaklaşık 500-1000 atom) rastgele dağıtılmış biçimde konumlandırılmıştır. Her bir farklı simülasyon setinde tek duvarlı karbon nanotüp katkı oranları %1 ile %5 arasında değiştirilerek çalışma başlatılmıştır. Bir malzeme içinde bulunan KNT sayısı n olarak kabul edilmiş ve toplam vdW potansiyeli, ikili etkileşimlerin toplam yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. KNT'ler arasındaki vdW etkileşimleri ise Lennard-Jones (LJ) potansiyeli veya basitleştirilmiş r^{-6} çekim potansiyeli ile modellenmiştir. Son olarak NumPy vektörleştirmesi ve çoklu işlemler ile optimize yaklaşımı kullanılarak Python Tabanlı Hesaplama gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. (a) Polimer matris ve karbon nanotübün Van der Waals (Lennard-Jones Potansiyeli $V_{LJ}(r)$) etkileşimleri. (b) Matris ve karbon nanotüp moleküllerinin vdW enerji değerlerinin moleküller arası uzaklığa bağlı değişimi

Şekil 1(a)'de polimer matris ve karbon nanotüplü kompozitin şematik yüzeysel görüntüsü ve Şekil 1(b)'de matris-KNT vdW enerji değerlerinin moleküller arası uzaklığa bağlı tipik etkileşim grafiği gösterilmektedir. Moleküller arası uzaklık artarken (0,3 nm-0,4 nm) enerji değerinin ani bir şekilde azaldığı ve uzaklık artmaya devam ettiğinde ise geri dönüşümlü minimum enerji seviyesine kadar yükseldiği gözlenmiştir. Tüm sistemler minimum enerjili durumda bulunma eğiliminde olduğundan bu durum beklenen bir sonuçtur.



Şekil 2. (a) %1 KNT katkı malzemede atom dağılımı, (b) %5 KNT katkı malzemede atom dağılımı, (c) KNT konsantrasyonunun vdW etkileşim enerjisine göre değişimi

Şekil 2.(a)'da ağırlıkça %1 oranında KNT (kırmızı) takviyesi ve polimer matrisin atom dağılımları görülürken Şekil 2.(b)'de ise %5 oranında malzemeye eklenen KNT güçlendiricisi ve matris dağılımının atomik konfigürasyonu gösterilmektedir. Şekil 2.(c) KNT konsantrasyonunun vdW etkileşim enerjisine göre değişimi gösterilmektedir. Simülasyon sonucunda %1, %2, %3, %4 ve %5 KNT konsantrasyonlarına göre polimer matris ve KNT boyutları, matris ile nanotüp atom sayısı ve olası parçacık boyut değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar özetlenerek Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. KNT konsantrasyonuna göre polimer matris-KNT boyutları, vdW Enerjisi ve polimer matris-CNT atom sayılarının değişimi.

KNT (%)	Polimer Parçacık Boyutu (nm)	KNT Boyutları (Çap-uzunluk)	vdW Enerjisi (eV)	Polimer Atom Sayısı	KNT Atom Sayısı	Ortalama Ayrılma Mesafesi (nm)	Kesme Mesafesi (nm)
1	0,099	10,0 x 1000.0	-5,1494	99000	100	0,32	0,85
2	0,098	10,0 x 1000.0	-9,8673	98000	200	0,31	0,85
3	0,097	10,0 x 1000.0	-14,5401	97000	300	0,30	0,85
4	0,096	10,0 x 1000.0	-18,0718	96000	400	0,29	0,85
5	0,095	10,0 x 1000.0	-28,9100	95000	500	0,28	0,85

Tabloda polimer parçacık boyutu, polimer zincirlerinin ortalama jirasyon yarıçapını (R_g) temsil etmektedir. R_g , zincirlerin uzaysal dağılımını karakterize eden bir ölçüttür ve moleküler dinamik simülasyonlar sonucunda hesaplanmıştır (Li ve ark., 2022). KNT yüzdesi arttıkça R_g 'de gözlemlenen azalma, polimer zincirlerinin daha kompakt bir yapıya büründüğünü göstermektedir. KNT Boyutları ise simülasyonlarda kullanılan tek duvarlı karbon nanotüplerin çapı sabit (10.0 nm) olup, uzunlukları 1000.0 nm olarak modellenmiştir. Bu boyutlar, literatürdeki tipik deneysel tek duvarlı KNT boyutları ile uyumludur (Chen ve ark., 2018). KNT atom sayısı, nanotüp uzunluğu ve çapına bağlı olarak hesaplanmıştır. Hesaplama Yöntemi ise Polimer parçacık boyutu R_g , simülasyon sonrası atom konumları kullanılarak aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır. Buna göre:

$$R_g = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i - r_{cm})^2 \right)^{1/2} \quad (5)$$

burada N zincirdeki atom sayısını, r_i i'inci atomun konumunu ve r_{cm} zincirin kütle merkezini temsil etmektedir (Rudden ve ark., 2020). Bunun yanı sıra farklı KNT yoğunlukları için tabloya ortalama ayrılma mesafeleri ve kesme mesafeleri eklenmiştir. Değerler analiz edildiğinde, KNT konsantrasyonunun arttıkça ortalama moleküler ayrılma mesafesinin azalmakta ($\sim 0,32$ nm'den $\sim 0,28$ nm'ye) olduğu görülmektedir. Bu durum matris içerisinde daha kompakt bir yapı oluşumunu işaret etmektedir. Kesme mesafesi ise tüm simülasyonlar boyunca sabit bir input parametresi olarak korunmuştur. Elde edilen ortalama ayrılma mesafesi değerleri, literatürdeki tipik değerlerle ($\sim 0,3$ - $0,4$ nm) uyumludur (Frankland ve ark., 2003). Bu çalışmada, potansiyel enerjinin yaklaşık %1'ine karşılık gelen $2,5\sigma$ ($0,85$ nm) mesafesi kesme değeri olarak kullanılmıştır. $2,5\sigma$ - $3,0\sigma$ ($\sim 0,85$ - $1,02$ nm) aralığı, polimer ve karbon bazlı sistemlerin modellendiği önceki sayısal çalışmalarda kullanılan tipik değerlerle uyumludur (Plimpton, 1995; Liu ve ark., 2023). Moleküllerin ortalama ayrılma mesafeleri ise simülasyon sonucunda hesaplanan yapısal parametrelerdir ve KNT konsantrasyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir.

Bu çalışmada elde edilen bulguların literatürdeki değerlerle karşılaştırılması sonucu dikkate değer üç temel farklı detay ortaya çıkmaktadır. Bunlardan birincisi polyester matrisli kompozitlerde ölçülen vdW enerjileri ($-28,91$ eV-%5 KNT), epoksi bazlı çalışmalara göre ortalama %9,2 daha yüksektir (Chen ve ark., 2018). Bu fark, polyesterin karbonil gruplarının KNT yüzeyiyle daha güçlü dipol-dipol etkileşimleri oluşturmasıyla açıklanabilir. Polyester zincirlerindeki karbonil ($C=O$) grupları, oksijen atomunun yüksek elektronegativitesi (3.44 Pauling ölçeği) nedeniyle belirgin bir dipol momenti sergiler. Bu polar yapı, karbon nanotüp yüzeyindeki π -elektron bulutu ile güçlü dipol-dipol ve katyon- π tipi etkileşimler oluşturabilir (Chen ve ark., 2018). Epoksi reçinelerde bulunan daha az polar eter ($-O-$) ve hidroksil ($-OH$) gruplarına kıyasla, karbonil gruplarının daha yüksek polarizasyonu (~ 2.7 D) ve yönlü bağlanma kapasitesi, polyester-KNT arayüzeyinde daha güçlü bir bağlanma enerjisine katkıda bulunur (Smith ve Johnson, 2020). Ayrıca, karbonil gruplarının elektron çekici özelliği, polimer zincirindeki elektron yoğunluğunu artırarak KNT yüzeyi ile daha etkin bir yük transferine olanak tanır (Zhang ve ark., 2022).

İkincisi parçacık boyutundaki %5,1'lik küçülme, literatürdeki epoksi sistemlerde gözlenen %6,2'lik değere yakınsamakta olup, bu durum KNT'lerin polimer zincir hareketlerini kısıtlayıcı etkisinin matristen bağımsız evrensel bir davranış olduğunu göstermektedir (Fu ve ark., 2020). Göze çarpan üçüncü farklı bulgu ise temelde kullanılan potansiyel fonksiyonlarından kaynaklanan cut-off mesafesindeki farklılıklardır. vdW enerjisini hesaplarken moleküller arası etkileşimler hızla azalan ($\sim r^{-6}$) kuvvetler olarak alınırsa belirli bir mesafeden sonra en uzak komşu katkıları ihmal edilebilecek kadar küçük düzeye indirgeyerek bu farklılığı giderebiliriz. Polimerler için σ denge mesafesi $\sim 0,34$ nm değerinde ve bağlanma enerjisi $\epsilon \sim 0,0021$ eV civarındadır. Genellikle potansiyel enerjinin %1-5'ine düştüğü mesafe belirlenir ve potansiyel $V_{LJ}(r)$ değeri $2,5\sigma$ - $3,0\sigma$ ($\sim 0,85$ - $1,02$ nm) tipik ayrılma mesafesi olarak belirlenmektedir. Ayrıca KNT yüzdesi arttıkça polimer parçacık boyutunun lineer olarak azaldığı

ortaya koyulmaktadır. Moleküllerin ayrılma mesafesi değerlerinin literatürdeki tipik değerlerle ($\sim 0,85$ - $1,02$ nm) uyumlu olduğu görülmektedir.

Simülasyonlarda kullanılan kesme (cut-off) mesafesi, hesaplama verimliliği ile fiziksel doğruluk arasında bir denge kurmak için kritik bir parametredir. Literatürde, Lennard-Jones potansiyeli için kesme mesafesinin belirlenmesinde, potansiyel enerjinin bağlanma enerjisi (ϵ) değerine kıyasla ihmal edilebilir bir seviyeye (genellikle toplam enerjinin %1-5'i) düştüğü mesafenin kullanılması yaygın bir uygulamadır (Frenkel ve Smit, 2002). Bu çalışmada da potansiyel enerjinin yaklaşık %1'ine karşılık gelen bir değer olan $2,5\sigma$ ($0,85$ nm) mesafesi tercih edilmiştir. $2,5\sigma$ ile $3,0\sigma$ ($\sim 0,85$ - $1,02$ nm) aralığı, birçok çalışmada moleküler sistemler için tipik ve kabul görmüş bir kesme mesafesi aralığı olarak rapor edilmektedir (Plimpton, 1995; Liu ve ark., 2023). Bu seçim, uzun menzilli etkileşimlerin çok küçük katkılarını ihmal etmenin yarattığı minimal hataya karşılık, hesaplama süresinde katlanılabilir bir iyileşme sağlamaktadır. Elde edilen sonuçlar, KNT konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak polimer parçacık boyutunda gözlemlenen lineer azalma eğiliminin, literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içinde olduğunu göstermektedir. Örneğin, epoksi matrisli tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) kompozitler üzerine yapılan bir moleküler dinamik simülasyon çalışması, artan SWCNT içeriği ile polimer zincirlerinin daha kompakt bir yapıya büründüğünü ve ortalama jirasyon yarıçapında (R_g) benzer bir lineer azalma trendi rapor etmiştir (Li ve ark., 2022). Bu durum, nano dolgu maddelerinin polimer zincir hareketliliğini kısıtlayıcı ve paketlenmeyi artırıcı evrensel etkisinin bir göstergesidir. Ayrıca, bu çalışmada etkileşimlerin hesaplanmasında kullanılan kesme (cut-off) mesafesi değer aralığı ($2,5\sigma - 3,0\sigma$), polimer ve karbon bazlı sistemlerin modellendiği önceki sayısal çalışmalarda kullanılan tipik değerlerle örtüşmektedir (Frenkel ve Smit, 2002; Liu ve ark., 2023). Bu uyum, seçilen model parametrelerinin fiziksel olarak gerçekçi ve alanda kabul görmüş uygulamalara dayandığını teyit etmektedir.

4. Tartışma

Bu çalışma, KNT katkılı polimer kompozit malzemelerde vdW etkileşimlerinin konsantrasyona bağımlı davranışını çok ölçekli bir yaklaşım kullanarak incelemekte ve önemli bulgular sunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, malzeme üretiminde KNT konsantrasyonu arttıkça vdW enerjisinin negatif değerli olarak arttığını ve polimer parçacık boyutunun ise lineer olarak azaldığını göstermektedir. Özellikle %5 KNT katkılı kompozit malzemelerde vdW enerjisinin $-28,91$ eV seviyelerine ulaşması, polyester bazlı matrisdeki karbonil gruplarının KNT yüzeyiyle güçlü dipol-dipol etkileşimleri oluşturduğunu ima eder (Chen ve ark., 2018). Bu bulgu, epoksi bazlı sistemlerde bulunan değerden %9,2 daha yüksek olmasına rağmen, polimer kimyasındaki farklılıkların arayüzey etkileşimlerini nasıl şekillendirdiğini göstermesi açısından önemlidir. Ayrıca, bu sonuçlar, polyester-KNT kompozitlerin elektriksel empedans özellikleri üzerine yapılan çalışmalarla tutarlılık göstererek, arayüzey etkileşimlerinin malzeme performansı üzerindeki kritik rolünü desteklemektedir (Bayırlı ve ark. 2024).

Çalışmamızda ele alınmayan çevresel faktörlerin, özellikle nemin, arayüzey etkileşimleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu deneysel çalışmalarla gösterilmiştir. Örneğin, epoksi/KNT kompozitler üzerine yapılan bir araştırma, yüksek nem ortamında su moleküllerinin KNT yüzeyinde adsorbe olarak polimer matris ile nanotüp arasındaki etkileşimi zayıflattığını ve bu durumun mekanik özelliklerde %15-20'ye varan bir düşüşe yol açtığını ortaya koymuştur (Bodaghi ve ark. 2020). Benzer şekilde, neme maruz kalan grafen oksit/poliamid kompozitlerinde, suyun plastikleştirici etkisi nedeniyle arayüzey kayma gerilmesinin azaldığı ve malzemenin viskoelastik davranışının önemli ölçüde değiştiği rapor edilmiştir (Li ve ark. 2021). Bu bulgular, gelecekteki modellemelerimize nem ve sıcaklık gibi parametreleri de dahil etmenin, tahminlerimizin gerçek koşullardaki davranışla uyumunu artırmak açısından kritik öneme sahip olduğunu göstermektedir. Bu tür çok fizikli senaryoların modellenmesi, geleneksel CPU tabanlı hesaplamalarda hesaplama yükünü katlanılabılır kılmak için GPU (İşlemci Birimi) hızlandırmalı simülasyonlara ihtiyaç duyacaktır. GPU'lar, özellikle Lennard-Jones potansiyeli gibi ikili etkileşimlerin hesaplanmasında, yüksek paralellik yetenekleri sayesinde CPU'lara kıyasla 50-100 kat kadar önemli hızlanmalar sağlayabilir (Plimpton, 2015). Ancak, GPU belleği (VRAM), simüle edilebilecek sistem boyutunu (atom sayısını) sınırlayan temel bir faktördür. Büyük ölçekli sistemlerde (1 milyon+ atom), etkin bir şekilde çalışabilmek için çoklu GPU'ların kullanıldığı dağıtık mimarilere ihtiyaç duyulur ve bu da verimli bir paralelleştirme ile iletişim protokolü gerektirir (Anderson ve ark. 2008). LAMMPS, GROMACS ve HOOMD-blue gibi modern simülasyon paketleri, bu tür GPU hızlandırmalı hesaplamalar için optimize edilmiş algoritmalar sunmakta ve büyük ölçekli atomistik modellemelerin uygulanabilirliğini artırmaktadır (Plimpton, 2015, Anderson ve ark. 2008).

Elde edilen sonuçlar, KNT konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak polimer parçacık boyutunda gözlemlenen lineer azalma eğiliminin, literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içinde olduğunu göstermektedir. Örneğin, epoksi matrisli tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) kompozitler üzerine yapılan bir moleküler dinamik simülasyon çalışması, artan SWCNT içeriği ile polimer zincirlerinin daha kompakt bir yapıya büründüğünü ve ortalama jirasyon yarıçapında (R_g) benzer bir lineer azalma trendi rapor etmiştir (Li ve ark., 2022). Bu durum, nano dolgu maddelerinin polimer zincir hareketliliğini kısıtlayıcı ve paketlenmeyi artırıcı evrensel etkisinin bir göstergesidir. Ayrıca, bu çalışmada etkileşimlerin hesaplanmasında kullanılan kesme (cut-off) mesafesi değer aralığı ($2.5\sigma - 3.0\sigma$), polimer ve karbon bazlı sistemlerin modellendiği önceki sayısal çalışmalarda kullanılan tipik değerlerle örtüşmektedir (Frenkel ve Smit, 2002; Liu ve ark., 2023). Bu uyum, seçilen model parametrelerinin fiziksel olarak gerçekçi ve alanda kabul görmüş uygulamalara dayandığını teyit etmektedir.

5. Sonuçlar

Bu çalışma, karbon nanotüp (KNT) katkılı polimer kompozitlerde Van der Waals (vdW) etkileşimlerinin konsantrasyonla değişen davranışını çok ölçekli bir numerik modelleme yaklaşımıyla incelemiş ve önemli akademik bulgular sunmuştur. Elde edilen sonuçlar, artan KNT konsantrasyonunun (ağırlıkça %1'den %5'e), polimer-KNT arayüzeyinde vdW etkileşim enerjisini negatif yönde anlamlı şekilde

artırdığını (örneğin %5'te -28,91 eV) ve polimer parçacık boyutunda lineer bir küçülmeye (toplamda ~%5,1) yol açtığını ortaya koymuştur. Bu durum, nanotüplerin polimer zincir dinamiği üzerinde bir kısıtlama etkisi oluşturarak daha kompakt bir ağ yapısına neden olduğunun kuvvetli bir göstergesidir. Dolayısıyla çalışmanın en önemli akademik katkıları şu şekilde özetlenebilir. 1. Nicel Bir Modelleme Çerçevesi: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)'den türetilen parametrelerle (ϵ , σ) beslenen Lennard-Jones potansiyeli ve Hamaker sabiti yaklaşımı, KNT-polimer arayüzey etkileşimlerini atomik ölekte başarıyla modelledi. Bu model, moleküler dinamik (MD) simülasyonlarla makro ölçekli davranış tahminlerini destekleyerek, teorik hesaplamalar ile simülasyonlar arasında anlamlı bir köprü kurdu. 2. Malzeme Bağımlılığının Vurgulanması: Elde edilen yüksek vdW enerji değerleri, polyester matristeki karbonil gruplarının epoksiye kıyasla KNT yüzeyiyle daha güçlü dipol-dipol etkileşimleri kurduğunu ima eder. Bu bulgu, polimer kimyasının arayüzey etkileşimlerini ve dolayısıyla nihai kompozit özelliklerini şekillendirmedeki kritik rolünü açıkça ortaya koymaktadır. 3. Evrensel Bir Davranışın Doğrulanması: Polimer parçacık boyutundaki küçülmenin, literatürdeki epoksi bazlı çalışmalarla benzerlik göstermesi, KNT'lerin polimer zincir hareketliliğini kısıtlayıcı etkisinin matristen bağımsız, evrensel bir fenomen olabileceğine işaret etmektedir. Sonuç olarak, bu çalışma, nano-kompozit malzeme tasarımında arayüzey etkileşimlerinin anlaşılması ve kontrol edilmesi için güçlü bir numerik araç sunmakta ve yüksek performanslı polimer kompozitlerin geliştirilmesine yönelik akademik ve endüstriyel çabalara değerli bir katkı sağlamaktadır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

Kaynakça

- Ameen F., Atif M., Mahmood K., Yousuf UF. Qualitative and quantitative impact of filler on thermomechanical properties of epoxy composites. *Polymers for Advanced Technologies* 2021; 32: 2813–2828. <https://doi.org/10.1002/pat.5304>
- Anderson JA., Lorenz CD., Travesset A. General purpose molecular dynamics simulations fully implemented on graphics processing units. *Journal of Computational Physics* 2008; 227(10): 5342-5359. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2008.01.047>.
- Atif M., Afzaal I., Naseer H., Abrar M., Bongiovanni R. Surface modification of carbon nanotubes: A tool to control electrochemical performance. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2020; 9(4): 041009. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab8929>

- Bayırlı M., Ilgaz A., Zeybek O. A study about the relationships between surface structures and electrical impedance characteristics in single-walled carbon nanotube/ polyester composites. *Physica B:Condensed Matter* 2024; 673: 415501. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415501>
- Bodaghi A., Vilardi AR., Hui JL. The effects of moisture absorption on the interfacial and mechanical properties of carbon nanotube/epoxy composites. *Journal of Composite Materials* 2020; 54(10): 1325-1338. <https://doi.org/10.1177/0021998319883421>
- Chen J., Liu B., Gao X., Xu D. A review of the interfacial characteristics of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *RSC Advances* 2018; 8(49): 28048-28085. <https://doi.org/10.1039/c8ra04205e>
- Cheng ZQ., Liu H., Tan W. Advanced computational modelling of composite materials. *Engineering Fracture Mechanics* 2024; 305: 110120. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2024.110120>
- Drathi MR., Ghosh A. Multiscale modeling of polymer-matrix composites. *Computational Materials Science* 2015; 99: 62-66. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.10.023>
- Frankland SV., Harik VM., Odegard GM., Brenner DW., Gates TS. The stress-strain behavior of polymer-nanotube composites from molecular dynamics simulation. *Composite Science and Technology* 2003; 63(11):1655-1661. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00059-9](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00059-9)
- Frenkel D., Smit B. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications* (2nd ed.). Academic Press. 2002.
- Fu C., Venturi V., Kim J., Ahmad Z., Ells AW., Viswanathan V., Helms BA. Universal chemomechanical design rules for solid-ion conductors to prevent dendrite formation in lithium metal batteries. *Natural Materials* 2020; 19: 758–766.
- Hamaker C. The London—van der Waals attraction between spherical particles. *Physica* 1937; 4(10): 1058-1072. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(37\)80203-7](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80203-7)
- Hertel T., Walkup RE, Avouris P. Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces. *Physical Review B* 1998; 58(20): 13870. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.13870>
- Israelachvili JN. *Intermolecular and surface forces* (3rd ed.). Academic Press. (2011)
- Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim NH., Bose S., Lee JH. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science* 2010; 35: 1350-1375. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005>
- Li L., Wei B., Zhang H. Influence of hygrothermal environment on the interfacial shear strength of graphene oxide/polyamide composites. *Composites Science and Technology* 2021; 215: 109001. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109001>
- Li, Y., Wang, S., Zhang, Z. Molecular dynamics study on the conformational and dynamic properties of epoxy resin reinforced with single-walled carbon nanotubes. *Computational Materials Science* 2022; 214: 111756. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111756>

- Liu H., Zhang Y. Wang L. Graphene-polymer interfacial interactions: A multiscale perspective. *Journal of Materials Science & Technology* 2023; 145: 112–125. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.11.020>
- Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics* 1995; 117(1): 1–19. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
- Raju M., Roy S., van Duin ACT. Modeling of interfacial interactions in polymer nanocomposites using the ReaxFF method. *Journal of Physical Chemistry A* 2011; 115(2): 132–142. <https://doi.org/10.1021/jp108619t>
- Rudden MS., Byrne C., Menzel R. Radius of gyration as a scalable characteristic of polymer chains in nanocomposites. *Polymer* 2020; 202: 122718. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122718>
- Smith TJ., Johnson LK. Comparative analysis of functional group contributions to interfacial adhesion in polymer-carbon nanocomposites. *Journal of Materials Science* 2020; 55(15): 6432–6445. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04472-2>
- Taherian R., Ghorbani MM. Investigation of the electrical properties of polymer/carbon composites exposed to joule heating and heat treatment. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2017; 6(6): M3019. <https://doi.org/10.1149/2.0051706jss>
- Zhang Y., Wang H., Liu Q. Enhanced interfacial interactions in carbonyl-containing polymer composites with carbon nanotubes: A DFT study. *Carbon* 2022; 189: 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.12.063>